

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*

*Janova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si*



Univerzitetni študij vodarstva in
komunalnega inženirstva

Kandidat:

Miha Melink

Termofilni anaerobni procesi

Diplomska naloga št.: 135

Mentor:

izr. prof. dr. Jože Panjan

Somentor:

dr. Darko Drev

Ljubljana, 2010

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani Miha Melink izjavljam, da sem avtor diplomske naloge z naslovom:

» **Termofilni anaerobni procesi** «

Izjavljam, da se odpovedujem vsem materialnim pravicam iz dela za potrebe elektronske separatoteke FGG.

Ljubljana, _____ 2010

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

| | |
|-------------------------|--|
| UDK: | 628.35(043.2) |
| Avtor: | Miha Melink |
| Mentor: | izr. prof. dr. Jože Panjan |
| Somentor: | doc. dr. Darko Drev |
| Naslov: | Termofilni anaerobni procesi |
| Obseg in oprema: | 101 str., 11 pregl., 19 sl., 14 en., 2 pril. |
| Ključne besede: | termofilni anaerobni procesi, presnovališče, metan, amoniak, vodik, blato, odpadna voda |

Izveček

Na čistilnih napravah, ki obdelujejo odpadno vodo, nastaja odpadno blato, ki ga je treba nadalje obdelati. Kot stroškovno učinkovita metoda za stabilizacijo odpadkov in obdelavo odpadnih vod ter zaradi produkcije energije, se zato od konca 19. stoletja uporablja anaerobna presnova. Prednost pred aerobnimi procesi je manjša produkcija visoko stabiliziranega biološkega blata, manjša potreba po nutrientih, manjši potrebni volumni reaktorjev ter produkcija metana, ki je potencialni vir energije.

V diplomski nalogi so termofilni anaerobni procesi predstavljeni kot kompleksen sistem, v katerem delujejo različne mikrobne združbe, ki s pomočjo različnih biokemičnih reakcij preoblikujejo organske komponente v končna produkta metan in ogljikov dioksid. Predstavljeni pa so tudi številni dejavniki, ki vplivajo na potek reakcij, ter toplotne in energijske potrebe termofilne anaerobne obdelave blata.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 628.35(043.2)
Author: Miha Melink
Supervisor: assoc. prof. dr. Jože Panjan
Cosupervisor: assist. prof. dr. Darko Drev
Title: Thermophilic anaerobic processes
Notes: 101 p., 11 tab., 19 fig., 14 eq., 2 ann.
Key words: thermophilic anaerobic processes, digester, methane, ammonia, hydrogen, sludge, wastewater

Abstract

Waste water treatment plants produce residual sludge, which must be further processed. Anaerobic digestion is in use from the end of the 19th century as a cost-effective method for stabilization of waste and wastewater treatment and production of energy. The advantage of anaerobic process comparing to aerobic process is lower production of highly stabilized biological sludge, lower need for nutrients, lower necessary volumes of digestors and production of methane, which is a potential source of energy.

In graduate thesis thermophilic anaerobic processes are presented as a complex system of various microbial communities, which through different biochemical reactions convert organic components in the final product of methane and carbon dioxide. Numerous factors that influence reaction paths and heat and energy needs of thermophilic anaerobic treatment of sludge are also presented in this graduate thesis.

KAZALO VSEBINE

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | UVOD..... | 1 |
| 2 | ANAEROBNI PROCESI | 2 |
| 3 | UPORABA ANAEROBNE PRESNOVE V PRETEKLOSTI | 4 |
| 4 | MIKROBIOLOGIJA ANAEROBNE RAZGRADNJE | 7 |
| 4.1 | HIDROLIZA | 9 |
| 4.2 | ACIDOGENEZA IN ACETOGENEZA | 9 |
| 4.3 | METANOGENEZA | 10 |
| 4.3.1 | ACETOKLASTIČNE METANOGENE BAKTERIJE | 11 |
| 4.3.2 | METANOGENE BAKTERIJE, KI UPORABLJAJO VODIK | 11 |
| 4.4 | STEHIOMETRIJA ANAEROBNE PRESNOVE..... | 12 |
| 5 | OKOLJSKI DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA ANAEROBNO RAZGRADNJO .. | 16 |
| 5.1 | TEMPERATURA..... | 16 |
| 5.2 | ZADRŽEVALNI ČAS | 19 |
| 5.3 | NUTRIENTI..... | 20 |
| 5.4 | pH | 23 |
| 5.5 | MEŠANJE | 24 |
| 5.6 | TOKSIČNOST IN INHIBICIJA | 25 |
| 5.6.1 | KOVINE..... | 26 |
| 5.6.2 | LAHKOHLAPNE MAŠČOBNE KISLINE..... | 27 |
| 5.6.3 | KISIK | 28 |
| 5.6.4 | SULFID | 28 |
| 5.6.5 | AMONIAK IN PROCES ANAEROBNE PRESNOVE | 30 |
| 5.6.5.1 | PREDSTAVITEV VPLIVA AMONIAKA | 30 |
| 5.6.5.2 | POZITIVNI UČINEK PRISOTNOSTI AMONIAKA | 32 |
| 5.6.5.3 | NEGATIVNI UČINKI AMONIAKA (TJ. INHIBICIJA/TOKSIČNOST) | 35 |
| 5.6.5.4 | PRILAGODITEV MIKROFLORE..... | 39 |
| 5.6.5.5 | MEHANIZMI INHIBICIJE AMONIAKA | 43 |
| 5.6.5.6 | UBLAŽITEV AMONIAKA..... | 49 |
| 5.6.5.7 | DODATNO ČIŠČENJE | 52 |

| | | |
|---|---|----|
| 5.7 | PRODUKCIJA VODIKA | 52 |
| 5.8 | NADZOR PATOGENOV Z ANAEROBNO PRESNOVO | 55 |
| 6 | TOPLOTNE IN ENERGIJSKE POTREBE TERMOFILNE ANAEROBNE PRESNOVE BLATA | 59 |
| 7 | NADGRADNJA MEZOFILNEGA GNILIŠČA V TERMOFILNEGA | 68 |
| 7.1 | IZHODIŠČE | 68 |
| 7.2 | KAPACITETA PRESNOVALIŠČA | 70 |
| 8 | ZAKLJUČEK | 74 |
| VIRI | | 76 |
| 1 | UPORABLJENI VIRI | 76 |
| 2 | OSTALI VIRI | 80 |
| PRILOGE | | 81 |
| PRILOGA A: PRIMER PRESNOVALIŠČA BLATA $V = 400 \text{ m}^3$ | | 82 |
| PRILOGA B: PRIMER PRESNOVALIŠČA BLATA $V = 1.500 \text{ m}^3$ | | 83 |

KAZALO PREGLEDNIC

| | |
|---|----|
| Preglednica 1: Parametri, ki vplivajo na neto proizvodnjo energije (npr. Hawkes, 1980, Fischer et al., 1986, Zeeman, 1991, cit. po El-Mashad, 2003)..... | 3 |
| Preglednica 2: Tipična elementarna sestava [mg/l] metanogenih bakterij (Scherer et al., 1983, cit. po Mara in Horan, 2003). | 22 |
| Preglednica 3: Učinek mikronutrientov na nekatere fiziološke in delovne procese anaerobnega presnovališča (Kasapgil, 1994, cit. po Mara in Horan, 2003). | 22 |
| Preglednica 4: Koncentracije težkih kovin [mg/l], ki povzročijo 50 % redukcijo v produkciji plina v laboratorijskem presnovališču (Mosey, 1976, cit. po Mara in Horan, 2003). | 26 |
| Preglednica 5: Ovirajoče koncentracije alkalij in alkalnih zemeljskih kationov (McCarty, 1964, cit. po Mara in Horan, 2003). | 27 |
| Preglednica 6: Lahkohlapne maščobne kisline (VFA), ki so na splošno prisotne v procesu anaerobne presnove (Stafford, 1981, cit. po Mara in Horan, 2003). | 28 |
| Preglednica 7: Količina različnih bakterijskih vrst, proizvedenih iz različnih substratov (El-Mashad, 2003). | 32 |
| Preglednica 8: Ocenjene formule sestave odpadkov in izračunani produkciji CH ₄ in NH ₄ ⁺ -N med anaerobno presnovo različnih odpadkov (Cobb in Hill, 1990, cit. po El-Mashad, 2003). | 33 |
| Preglednica 9: Čas v dnevih, potreben za zmanjšanje aktivnosti patogenov za 90 % (T ₉₀) pri različnih temperaturah v anaerobnem presnovališču (Bendixen, 1995, cit. po Svoboda, 2003). | 58 |
| Preglednica 10: Potrebni volumni presnovališč za blato brez predzgoščanja pri donosu blata 50 m ³ /dan za 10.000 PE..... | 71 |
| Preglednica 11: Potrebni volumni presnovališč za blato s predzgoščanjem pri donosu blata 20 m ³ /dan za 10.000 PE..... | 71 |

KAZALO SLIK

| | |
|---|----|
| Slika 1: Tok ogljika do metana v anaerobnem presnovališču z mikroorganizmi, odgovornimi za posamezen korak. Prilagojeno po Gujer in Zehnder, 1983 (Mara in Horan, 2003). | 8 |
| Slika 2: Odvisnost časa presnove od temperature (Imhoff in Imhoff, 1993, Panjan, 2001). | 17 |
| Slika 3: Donos plina iz blata komunalnih čistilnih naprav (KČN) v odvisnosti od hidravličnega zadrževalnega časa (HZČ) in temperature (Wellinger, 1999). | 17 |
| Slika 4: Zveza med koncentracijami lahkohlapnih maščobnih kislin (VFA) in koncentracijami celotnega amoniaka (El-Mashad, 2003). | 38 |
| Slika 5: Zveza med koncentracijami lahkohlapnih maščobnih kislin (VFA) in koncentracijami prostega amoniaka (El-Mashad, 2003). | 39 |
| Slika 6: Predlagana shema za inhibitorno aktivnost amoniaka v termofilni presnovi kravje gnojevke. Horizontalne puščice: inhibitorne reakcije; vertikalne puščice: inhibitorne akcije. Morebitne inhibitorne akcije so pikčaste (Wiegant in Zeeman, 1986, cit. po El-Mashad, 2003). | 46 |
| Slika 7: Zveza med koncentracijami prostega amoniaka in trajanjem faze prilagajanja ter maksimalno specifično stopnjo rasti (Poggi-Varaldo et al., 1991, cit. po El-Mashad, 2003). | 48 |
| Slika 8: Potencial tvorbe toplote, proizvedene iz bioplina v enoti CHP v odvisnosti od hidravličnega zadrževalnega časa (HZČ) in števila PE (Zupančič in Roš, 2003). | 61 |
| Slika 9: Potencial tvorbe energije (elektrika), proizvedene iz bioplina v enoti CHP (Zupančič in Roš, 2003). | 61 |
| Slika 10: Toplotne izgube presnovališča kot funkcija hidravličnega zadrževalnega časa in velikosti čistilne naprave (v kW) za minimalne temperature (v januarju) (Zupančič in Roš, 2003). | 62 |
| Slika 11: Zahteve za ogrevanje blata (v kW) kot funkcija velikosti čistilne naprave in temperature blata (Zupančič in Roš, 2003). | 63 |
| Slika 12: Toplotne izgube presnovališča kot funkcija minimalnih mesečnih temperatur (Zupančič in Roš, 2003). | 63 |
| Slika 13: Primerjava toplotnih izgub presnovališča (hidravlični zadrževalni čas 10 dni, januarske temperature) in potreb za ogrevanje blata (decembrske temperature) za 500.000 PE (Zupančič in Roš, 2003). | 64 |

| | |
|--|----|
| Slika 14: Količina potrebne toplote za vzdrževanje procesa termofilne presnove (v kW) (Zupančič in Roš, 2003). | 66 |
| Slika 15: Potrebne temperature predogretega blata v °C (Zupančič in Roš, 2003)..... | 67 |
| Slika 16: Shema toplotne regeneracije (Zupančič et al., 2005)..... | 69 |
| Slika 17: Shema spiralnega toplotnega izmenjevalca za ogrevanje blata (Metcalf in Eddy, 2003)..... | 70 |
| Slika 18: Velikost presnovališča za 10.000 PE v odvisnosti od časa presnove..... | 72 |
| Slika 19: Primerjava velikosti volumnov mezofilnega (1.500 m ³ , HZČ = 30 dni) in termofilnega presnovališča (400 m ³ , HZČ = 8 dni)..... | 72 |

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

ADP – adenzin difosfat

ATP – adenzin trifosfat

BBO – bentonite-bound oil

BPK – biološka poraba kisika v odpadnih vodah

CoM – koencim M

HRT – hydraulic retention time = HZČ – hidravlični zadrževalni čas

KPK – kemijska poraba kisika v odpadnih vodah

MPN – najbolj verjetno število (most probable number)

OHPA – obligatni vodikotvorni acetogeni (obligate hydrogen-producing acetogens)

SMA – specifična metanogena aktivnost

SRB – sulfat reducirajoče bakterije (sulphate-reducing bacteria)

SRT – zadrževalni čas delcev (solid retention time)

SS – suspendirane trdne snovi (suspended solids)

TKN – celokupni Kjeldahlov dušik (total Kjeldahl nitrogen)

TSS – celotna količina suspendiranih trdnih snovi (total suspended solids)

UASB – upflow anaerobic sludge blanket

VFA – lahkoahlapne maščobne kisline (volatile fatty acid)

VSS – lahkoahlapne suspendirane trdne snovi (volatile suspended solids)

SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

Aerobna presnova – razkroj suspendiranih in raztopljenih organskih snovi v prisotnosti raztopljenega kisika.

Afinitéta – **1.** nagnjenost h kemičnemu spajanju: - za barvila **2.** *imunol.* jakost vezanja protitelesa z monovalentnim antigenom. Čim večja je afiniteta, tem manjša je disociacija kompleksa v komponenti.

Aktivno blato – biološka masa (kosmi), ki se proizvede med čiščenjem odpadne vode z rastjo mikroorganizmov v aerobnih ali anoksičnih pogojih.

Amoniak, amonij – urea in proteini se v odpadni vodi razgradijo v raztopljen amoniak (NH_3) in amonijev ion (NH_4^+) oziroma amonij. Razmerje med amoniakom in amonijevim ionom v odpadni vodi je odvisno od vrednosti pH.

Amonijev dušik ($\text{NH}_4\text{-N}$) – množina elementarnega dušika, prisotnega v obliki NH_3 oziroma NH_4^+ .

Anabolizem – graditev celičnih sestavin.

Anaeroben – razmere, pri katerih ni na razpolago prostega ali raztopljenega kisika.

Anaerobna razgradnja – biorazgradnja s pomočjo mikroorganizmov pri anaerobnih pogojih.

Anoksičen – razmere, pri katerih je na voljo kisik v vezani obliki; v takih razmerah ni prostega kisika; običajno so to oksidirane dušikove spojine (NO_3^- ali NO_2^-).

Avtotrofni organizmi – organizmi, vključno z nitrifikacijskimi bakterijami in algami, ki za sintezo celic uporabljajo kot vir ogljika ogljikov dioksid; lahko porabljajo tudi raztopljene nitratre in amonijeve soli.

Biofilm – plast mikroorganizmov, ki se tvori na površini nosilnega materiala.

Biološki proces – **1.** Proces, kjer metabolična aktivnost bakterij in ostalih mikroorganizmov razgradi kompleksne organske snovi v enostavne, bolj stabilne snovi; od teh procesov so odvisni: samočiščenje onesnaženih vodotokov, presnova blata in t. i. sekundarno čiščenje odpadnih vod; **2.** Proces, ki ga povzročajo živi organizmi in njihova življenjska aktivnost; ta proces imenujemo tudi biokemijski proces.

Bioplin – mešanica plinov, ki nastanejo pri anaerobnem gnitju, v glavnem sta to metan (CH_4) in ogljikov dioksid (CO_2).

Biorazgradnja, biokemijska razgradnja – 1. molekularna razgradnja odpadne vode ali blata zaradi aktivnosti živih organizmov; 2. razpad organske snovi s pomočjo mikroorganizmov v naravnih vodnih telesih ali čistilnih napravah za odpadne vode.

Blatenica – tekočina, izločena iz blata.

Blato – mešanica vode in trdnih delcev, ki se z naravnimi ali tehničnimi postopki izločijo iz različnih vrst odpadne vode.

Blato za cepljenje – pri biološkem čiščenju cepljenje procesne enote z biološko aktivnim blatom, katerega rezultat je pospeševanje začetne stopnje procesa.

Celotna trdna snov, TS – masna koncentracija vsote raztopljenih, suspendiranih in plavajočih snovi.

Celotni dušik – vsota masnih koncentracij dušika po Kjeldahlu, nitritnega in nitratnega dušika.

Čas razkroja (gnitja) – razmerje med aktivnim volumnom presnovališča in dnevnim volumnom vnesenega blata; če je pregnita voda odstranjena iz presnovališča, je čas razkroja krajši od starosti blata.

Delci – običajno ločene suspendirane trdne snovi v vodi ali odpadni vodi, ki se lahko v veliki meri razlikujejo po velikosti, obliki, gostoti in naboju.

Dezinfekcija – postopek obdelave odpadne vode ali blata za zmanjšanje patogene aktivnosti pod predpisano vrednostjo.

Fakultativen – neobvezen, priložnosten: -i anaerobi, paraziti.

Fakultativne bakterije – bakterije, ki lahko rastejo in metabolizirajo v prisotnosti, in tudi v odsotnosti raztopljenega kisika.

Gnilišče, presnovališče – rezervoar oziroma reaktor za shranjevanje ter anaerobni ali aerobni razkroj organske snovi, ki je prisotna v blatu.

Hlapne kisline (VFA) – maščobne kisline, ki vsebujejo šest ali manj ogljikovih atomov; so topne v vodi in lahko destilirajo z vodno paro pri atmosferskem tlaku; imajo oster vonj in se pogosto proizvajajo med anaerobnim razkrojem.

Hlapne suspendirane trdne snovi (VSS) – frakcija suspendiranih trdnih snovi, vključno z organskimi snovmi in hlapnimi anorganskimi solmi, ki se bodo sežgale (zažgale), ko jih bomo vstavili v električno sušilno celico (v peč) pri 550 °C za 60 minut.

Inhibicija – zaviranje, zavrtje: - bakterijske rasti, encimske aktivnosti.

Kémoavtotróf – mikroorganizem, ki pri sintezi celičnih sestavin uporablja ogljikov dioksid z energijo, ki jo dobiva iz anorganskih spojin.

Kémolitotróf – kemoavtotrof.

Komunalna odpadna voda – odpadna voda s poseljenih površin, ki vsebuje pretežno gospodinjsko odpadno vodo; vsebuje lahko tudi padavinsko, tujo in v omejenih količinah tehnološko odpadno vodo.

Metabolizem – 1. biokemijski proces z živimi organizmi, pri katerih se porablja hrana in tvorijo odpadne snovi; 2. vse biokemijske reakcije, vključene pri sintezi celic in rasti.

Metanogene bakterije – specializirana skupina bakterij, ki razgrajuje organske snovi in tvori metan.

Mikroorganizmi – zelo majhni organizmi, živali ali rastline, nevidne ali komaj vidne z očesom; primer so alge, bakterije, glive, praživali in virusi.

Obligaten – obvezen: -aerob, anaerob, parazit, saprofit; -o kemotrofne, avtotrofne, anaerobne bakterije.

Patogeni organizmi – patogeni ali organizmi, ki povzročajo bolezen.

Pufer – snov, ki preprečuje spremembo pH.

Razgradnja – fizikalni, kemijski ali biokemijski proces, pri katerem se razgrajujejo sestavni deli odpadne vode ali blata.

Razkroj – 1. biološki razpad organskih snovi v blatu, ki je rezultat utekočinjenja, mineralizacije in zmanjšanja volumna; 2. proces, ki poteka v presnovališču.

Sinergija – sodelovanje, medsebojno dopolnjevanje dveh ali več snovi, organov ali telesnih sestavov.

Sintrofizem – prehranski vzorec dveh ali več mikrobov, ki s kombinacijo presnovnih sposobnosti presnavljajo snov, ki jih posamezni organizmi ne morejo izrabljati za rast, npr. presnavljanje arginina do putrescina v kokulturi bakterij *S. faecalis* in *E. coli*; gl. tudi *Syntrophobacter* in *Syntrophomonas*.

Stabilizacija – postopek, pri katerem se organske snovi (raztopljene in trdne) pretvorijo v snovi, ki so zelo počasi razgradljive.

Stabilizirano blato – blato, katerega biološka razgradljivost je s stabilizacijo zmanjšana pod določeno vrednost.

Stehiometrija – opis kemijskih reakcij s kemijskimi formulami v kemijskih enačbah kot reakcij med posameznimi atomi oziroma molekulami; s tem postopkom lahko izračunamo

mase reaktantov in produktov, pri plinskih reakcijah pa z molskim volumnom utežne ali prostorninske odnose med njimi.

Strikten – obvezen, strog, dosleden, obligaten: -i **anaerob** mikrob, ki raste le ob popolni odsotnosti kisika; -a **anaerobiza** okolje s popolno odsotnostjo kisika.

Strupena snov – snov, ki v nizkih koncentracijah zavira biološke procese.

Substrat – 1. snovi v odpadni vodi, ki jih uporabljajo organizmi; 2. tekočina, v kateri se obdržijo aktivno blato ali druge snovi v suspenziji.

Supernatant – tekočina v bazenu nad usedlinami.

Suspendirane snovi, neraztopljene snovi – masna koncentracija trdnih snovi v tekočini, navadno izločenih s filtracijo ali centrifugiranjem in nato določenih s sušenjem pod določenimi pogoji.

Ubikviteta – knjiž. dejstvo, da kaj je, se nahaja povsod, povsodnost: načelo ubikvitete.

Zadrževalni čas – teoretični čas, v katerem se zadržuje tekočina v določenem bazenu ali sistemu, izračunan kot količnik med prostornino in pretokom na vtoku, brez povratnih tokov.

Zadrževalni čas trdnih delcev (SRT) – srednji čas zadrževanja suspendiranih snovi v sistemu biološkega čiščenja odplak, enak celotni teži suspendiranih snovi, ki zapuščajo sistem, na enoto časa.

1 UVOD

Biološko čiščenje odpadne vode je le del izboljševanja okolja zaradi onesnaževanja, ki nastaja v urbanem okolju (komunalna odpadna voda), v kmetijstvu ali industriji. S čiščenjem vode se izognemo oziroma zmanjšamo degradacijo okolja ali poslabšanje zdravja. Komunalna odpadna voda vsebuje vrsto odpadnih vod, ki običajno vsebuje 99,9 odstotkov vode in približno 0,1 odstotek trdnih snovi. Osnovi cilj delovanja biološke čistilne naprave je zadovoljiva zaščita podtalnice in površinskih voda. Sočasno mora delovanje čistilne naprave zagotoviti varnost in zdravje zaposlenih ter neposredne okolice.

Volumen, fizikalne, kemijske in biološke lastnosti iztoka iz čistilne naprave se neprestano spreminjajo. Nekatere spremembe so zaradi sezonskih, mesečnih, tedenskih ali dnevnih sprememb v kakovosti in sestavi odpadnih vod kratkotrajne. Druge spremembe so dolgotrajne, naraščajo zaradi sprememb števila prebivalstva, socialnih razmer, ekonomije in industrijske proizvodnje. Kakovost sprejemnikov (rek, jezer ali morja), zdravje in blaginja prizadetih ljudi so odvisni od vrste čistilne naprave in njenega pravilnega delovanja. Za to pa je treba poznati in obvladovati procese, ki potekajo med obdelavo odpadnih vod.

Na vseh bioloških čistilnih napravah se »proizvaja« odpadno blato, ki ga je treba nadalje obdelati. Na večini čistilnih naprav se blato najprej zgošča (odstrani se del vode in s tem zmanjša volumen blata), nato pa se prenese v stabilizacijski proces za nadaljnjo obdelavo blata. Stabilizirane snovi ali »biosnovi« se nato pošljejo na končno odlaganje ali v uporabo.

Namen diplomske naloge je predstaviti enega izmed procesov stabilizacije blata, tj. anaerobnega proces pri povišanih temperaturah ter opisati potek mikrobioloških in kemijskih procesov ter okoljske dejavnike, ki vplivajo na sam potek procesov.

2 ANAEROBNI PROCESI

Anaerobni proces je proces biološke razgradnje organske snovi v odsotnosti kisika, ki tvori bioplin, mešanico metana, ogljikovega dioksida in drugih plinov (v sledovih). V večini primerov je anaerobno gnitje metanogeno, tj. večina ogljikovih atomov iz odpadkov se reducira v metan, končni produkt biološkega metabolizma v anaerobnem okolju. Anaerobna presnova je široko uporabljena za obdelavo odpadnih voda in kmetijskih odpadkov z »relativno« visoko vsebnostjo vlage. V prid tej tehnologiji ravnanja z odpadnimi vodami govori tudi ekonomska vrednost proizvedenega metana, ki omogoča prihranek pri električni energiji, energiji za ogrevanje prostorov in navsezadnje pri energiji za ogrevanje odpadne vode v presnovališčih. Čeprav se lahko anaerobni razkroj organskih snovi doseže tudi brez tvorbe metana, tj. ko denitrifikacijske in sulfat reducirajoče bakterije, kot končni prejemnik elektronov, uporabijo nitrat in žveplo, se tîrmin anaerobni proces v glavnem nanaša na metanogene procese, v katerem je končni prejemnik ogljikov dioksid.

Glavni cilji presnove organskih odpadkov pa so sledeči (Zeeman, 1991, Tafdrup, 1995, Lettinga, 2001, cit. po El-Mashad, 2003):

1. Produkcija energije in redukcija emisij CO₂ z nadomestilom energije iz fosilnih goriv. Anaerobna presnovališča so atraktivna kot sistem trajnostne pretvorbe energije. To je tudi glavni cilj za uporabo anaerobne presnove živalske gnojevke na kmetijah (Zeeman, 1991, cit. po El-Mashad, 2003). Neto proizvedena energija iz procesa anaerobne presnove je odvisna od številnih faktorjev, ki so povzeti v preglednici 1.
2. Redukcija tvorbe smrdljivih sestavin (Van Velsen, 1981, cit. po El-Mashad, 2003).
3. Redukcija emisij toplogrednih plinov z redukcijo produkcije CH₄ in emisij med shranjevanjem gnoja.
4. Izboljšanje gnojilne vrednosti gnoja (tj. pretvorba velikega deleža organskega dušika v amoniak), s čimer se zmanjša poraba kemičnih gnojil.
5. Redukcija patogenov in semen plevelov v iztoku. Obseg odstranitve patogenov je odvisen od temperature presnove.
6. Redukcija emisij NH₃ v primeru uporabe kombinirane presnove in sistema shranjevanja (tj. akumulacijski sistem).

7. Izboljšanje nadaljnje obdelave gnojevke. Na primer, odstranjevanje vode je lažje iz presnovljene gnojevke kot iz nepresnovljene.

Preglednica 1: Parametri, ki vplivajo na neto proizvodnjo energije (npr. Hawkes, 1980, Fischer et al., 1986, Zeeman, 1991, cit. po El-Mashad, 2003).

| Parametri | Vpleten predmet |
|--------------------------------------|--|
| Karakteristike vtočnega polproizvoda | Tip vira Vsebnost celotnih trdnih snovi Vsebnost lahko hlapnih trdnih snovi Biorazgradljivost substrata Konstanta prvega reda hidrolize Koncentracija amoniaka Viskoznost in specifična toplota Temperatura vtoka |
| Konstrukcija reaktorja | Volumen reaktorja Tip reaktorja (šaržni, akumulacijski...) Oblika reaktorja Tip in debelina izolacije Sistem ogrevanja in njegova učinkovitost Sistem ravnanja z vtokom (npr. ločevanje trdnih snovi pred presnovo) |
| Pogoji delovanja | Presnova ali čas polnjenja v primeru šaržnega ali akumulacijskega sistema Delovna temperatura (psihrofilna, mezofilna ali termofilna) Stopnja obremenitve Temperatura okolja |

3 UPORABA ANAEROBNE PRESNOVE V PRETEKLOSTI

Anekdotni dokazi nakazujejo, da je bil bioplin uporabljen za ogrevanje vode že v Asiriji v 10. stoletju pred Kristusom in nato v Perziji v 16. stoletju (Lusk, 1998, Wellinger, 1999).

Znanost anaerobne presnove pa je stara kot je staro znanstveno raziskovanje in vključuje imena najbolj znanih svetovnih raziskovalcev. V 17. stoletju je Jan Babtist van Helmont odkril, da se pri gnitju organskih snovi tvorijo vnetljivi plini. Benjamin Franklin je že leta 1764 opisal, da je lahko prižgal veliko površino plitvega blatnega jezera v New Jerseyju. O tem eksperimentu je poročal v pismu Josephu Priestlyju v Anglijo, ki je leta 1790 objavil svoj lastni eksperiment z vnetljivim zrakom (Titjen, 1975, cit. po Wellinger, 1999).

Alexander Volta je bil prvi raziskovalec, ki je znanstveno opisal tvorbo vnetljivih plinov v sedimentih močvirij in jezer. Njegova pisma o nastajanju »Aria inflammabile nativa delle Paludi« so bila objavljena v Italiji leta 1776. Pomembnost teh odkritij je znanstvena skupnost prepoznala, kar se kaže z dejstvom, da so bila njegova pisma prevedena v nemščino samo dve leti po njihovi izdaji (Volta, 1778). Leta 1804 je John Dalton že podal pravo kemijsko formulo za metan (Wellinger, 1999), leta 1808 pa je Sir Humphrey Davy dognal, da je ta prisoten v plinih, proizvedenih iz govejega gnoja. Najstarejšo publikacijo o vplivu temperature na tvorbo metana je napisal L. Popoff (1875). Odkril je, da lahko rečni sedimenti tvorijo bioplin pri temperaturah do 6 °C. S poviševanjem temperature do 50 °C je bila produkcija plina stimulirana. Prav tako je opazil, da se sestava tvorjenega plina s temperaturo ni spreminjala (Wellinger, 1999).

Prvo anaerobno gnilišče je zgradila kolonija gobavcev v Bombaju v Indiji leta 1859. Gayon, Pasteurjev učenec, je zabeležil uspeh pri svojih eksperimentih z živalskim gnojem v letih 1883-84 (Titjen, 1975, cit. po Wellinger, 1999). Volumen zbranega plina pri 35 °C je bil tako velik, da je Louis Pasteur zaključil, da bi pod posebnimi pogoji anaerobna fermentacija gnoja lahko zagotavljala plin za ogrevanje in razsvetljavo. Toda predlog, za izboljšanje osvetlitve cest Pariza s fermentacijo gnoja številnih konj taksistov in javnih delavcev, ki ga je v šali napravil časopis »Le Figaro«, ni bil izvršen (Wellinger, 1999).

Anaerobna tehnologija se je nato leta 1895 preselila v Anglijo, kjer se je bioplin pridobival na čistilni napravi odpadne vode in se je uporabljal kot gorivo za ulične svetilke v Exeterju, Devonu (McCabe, 1957, Cruazon, 2007).

Na osnovi odkritij, da višja temperatura stimulira tvorbo bioplina, so bili razviti ogrevalni sistemi za povišanje temperature presnovališča. Zlasti Karl Imhoff in Heinrich Blunk sta med leti 1914 in 1921 patentirala številne postopke, kot so notranji, dvostenski toplotni izmenjevalnik, dodajanje vroče vode svežemu blatu, dodajanje pare vsebini presnovališča ali injeciranje vroče biomase. Kakorkoli, znatni tehnični problemi so preprečevali uporabo njihovih izumov v praksi: notranji toplotni izmenjevalniki (zlasti tisti narejeni iz bakra) so takoj korodirali, dodajanje vode ali pare pa je vodilo k nezaželenemu redčenju blata. Zatorej je Imhoffov usedalnik deloval pri ambientalni temperaturi, kar je še vedno dajalo najboljše rezultate. Vendar pa, začetek prvega kontinuirano ogrevanega presnovališča leta 1926 v Essenu (Roediger, 1955) nakazuje na preboj visokotemperaturnih industrijskih presnovališč (mezofilna ali termofilna) (Wellinger, 1999).

V tridesetih letih 20. stoletja so tako ljudje začeli spoznavati anaerobno presnovo kot znanost in raziskave so vodile k odkritju anaerobnih bakterij, to pa je vodilo k dodatnim raziskavam potrebnih pogojev za rast metanogenih bakterij.

Eno najbolj pomembnih znanstvenih odkritij v agrikulturnem bioplinu je bilo, ko je Buswell napravil svoj osnovni eksperiment s presnovo gnoja v kombinaciji z najbolj verjetnimi tipi organskih odpadkov. Buswell je tako postal oče sopresnove (Wellinger, 1999).

Prva inštalacija v celotnem obsegu (čeprav majhna, približno 10 m³) za pridobivanje agrikulturnega bioplina, ki sta jo razvita leta 1938 Isman in Ducellier v Alžiriji (van Brakel, 1980, cit. po Wellinger, 1999), je delovala na trdne odpadke. Nadaljnji razvoj sistema za trdne odpadke je bil prekinjen med drugo svetovno vojno (Wellinger, 1999).

Proti koncu druge svetovne vojne, ko je bilo gorivo omejeno, je anaerobna presnova tekočega gnoja in kanalizacijskih odpadnih voda postala ponovno dokaj popularna. V Franciji je obratovalo več kot 40 pomanjšanih, večinoma šaržnih presnovališč. Število se je v petdesetih

letih povzpelo na 800 (van Brakel, 1980, cit. po Wellinger, 1999). V Nemčiji je bilo zagnanih okoli 48 objektov, precej velikih in z visokimi tehničnimi standardi, v glavnem na kanalizacijskem omrežju (Titjen, 1975, cit. po Wellinger, 1999). Polovica plina je bila uporabljenega za pogon vozil (Wellinger, 1999).

Interesi uporabe procesa so kot rezultat padca cen konvencionalnih energijskih virov medtem upadli, po energetske krizi leta 1973 pa se je zanimanje za anaerobno presnovo zopet povečalo in Univerza Cornell (Ithaca, New York, ZDA) je že leta 1978 zgradila prvo presnovališče s čepastim tokom, ki je bilo sposobno presnoviti gnoj šestdesetih krav.

V svetu tehnologije anaerobne presnove so najbolj pogosti objekti v sklopu farm. Samo na Kitajskem je štiri do šest milijonov družinskih, nizko tehnoloških presnovališč v uporabi za zagotavljanje bioplina za kuhanje in razsvetljava ter za dezinfekcijo gnoja in iztrebkov (Wellinger, 1999).

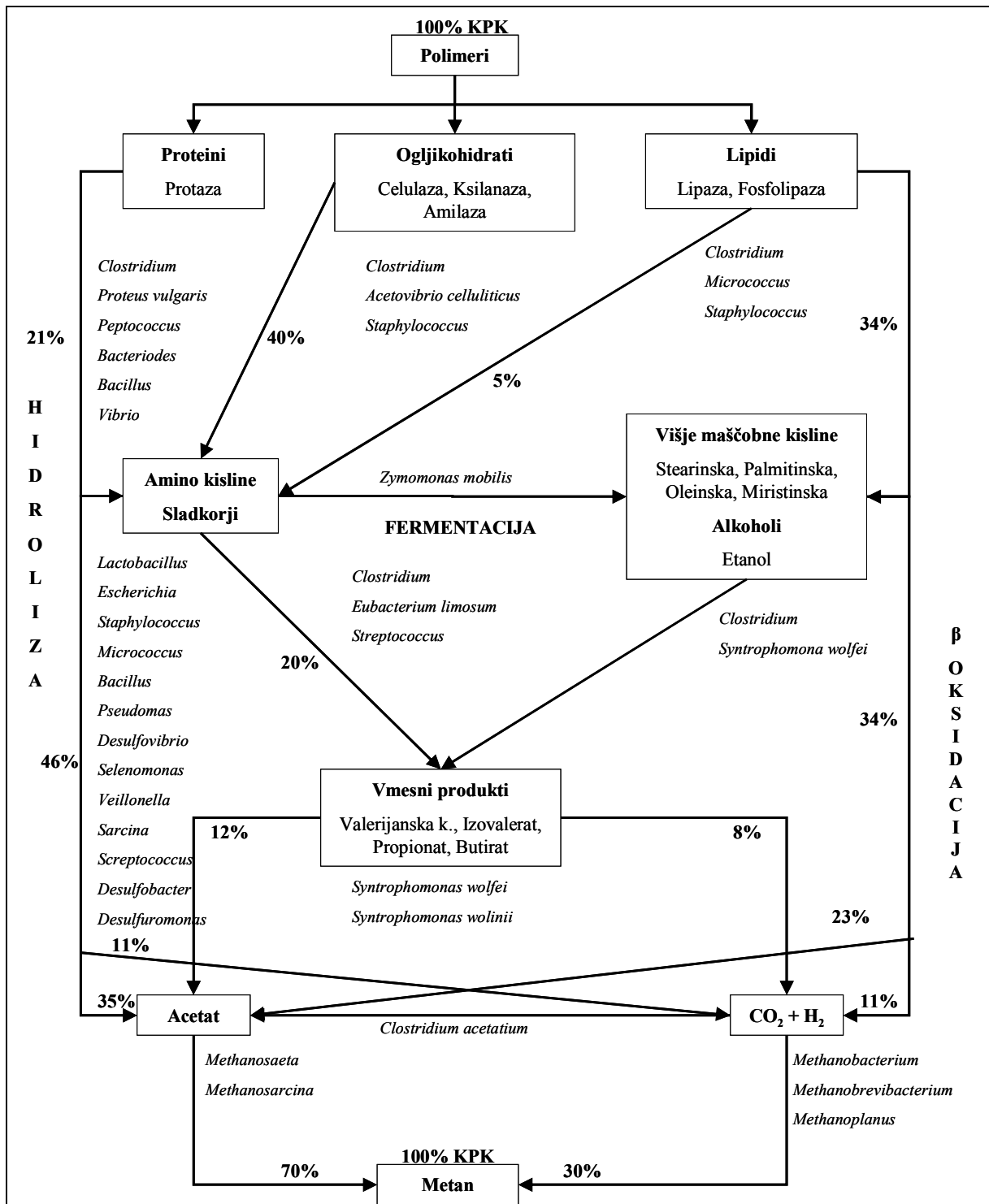
Danes je proizvodnja bioplina postala standardna tehnologija v obdelavi odpadnih voda in nadgrajuje bioodpadke iz gospodinjstev in agrikulture. Razvoj zadnjih 20 let dovoljuje ne samo poceni produkcijo plina, temveč jo tudi nadgrajuje in učinkovito izrablja v plinskih motorjih za proizvodnjo elektrike in za goriva vozil (Wellinger in Lindberg, 1999, po Wellinger, 1999).

4 MIKROBIOLOGIJA ANAEROBNE RAZGRADNJE

Anaerobni procesi so kompleksni ekosistemi, v katerih so vključene raznolike mikrobnе združbe, ki delujejo v usklajenih načinih, da preoblikujejo organske komponente v metan in ogljikov dioksid. Avtorji zgodnejših konceptov anaerobne razgradnje so spoznali, da transformacijski proces vključuje vsaj dve stopnji, in sicer začetno kisanje kompleksnih organskih snovi, ki jima sledi tvorba plina iz enostavnejših vmesnih produktov. Z boljšim razumevanjem razvoja procesa pa so nastale nove alternativne sheme, kjer sta izčrпно predstavljene obe stopnji: pretvorba substrata ter potek spremembe organske snovi v metan in ogljikov dioksid. Shema je prikazana na sliki 1 in v skladu z njo se lahko identificira šest jasnih procesov znotraj anaerobnega presnovališča:

1. Hidroliza biopolimerov
 - a) hidroliza proteinov
 - b) hidroliza ogljikovih hidratov
 - c) hidroliza lipidov
2. Fermentacija aminokislin in sladkorjev
3. Anaerobna oksidacija dolgoverižnih maščobnih kislin in alkoholov
4. Anaerobna oksidacija vmesnih produktov, kot so lahkohlapne kisline (razen acetata)
5. Pretvorba acetata v metan
6. Pretvorba vodika v metan

Ker se noben od zgornjih korakov ne zgodi s spontano kemično reakcijo do pomembnejše stopnje, posamezne skupine mikroorganizmov, ki imajo svoje specifične vloge znotraj celotnega procesa, katalizirajo posamezne korake. Takšen mikrobiološki konzorcij vpliva na popolno razčlenbo kompleksnega organskega substrata z vrsto metabolizmov. Proces vključuje zaporeden tok substratov in produktov od ene mikrobiološke združbe do druge. Naslednja klasifikacija predstavlja bakterijske združbe anaerobne razgradnje in poudarja odnose med vsako skupino vpletenih bakterij.



Slika 1: Tok ogljika do metana v anaerobnem presnovališču z mikroorganizmi, odgovornimi za posamezen korak. Prilagojeno po Gujer in Zehnder, 1983 (Mara in Horan, 2003).

4.1 HIDROLIZA

Prva skupina je sestavljena iz hidrolitičnih bakterij. Hidroliza je prvi pomembni korak v anaerobnem razkroju kompleksnih biopolimerov. Številne zunajcelične hidrolizne encime, ki so sposobni začetni napad na ta kompleksni substrat, morajo znotraj anaerobnega presnovališča proizvesti hidrolizni rodovi, kot so *Clostridium*, *Peptococcus*, *Vibrio*, *Micrococcus* in *Bacillus*. Ti vključujejo protazo, lipazo, celulazo, pektinazo, amilazo, hitinazo itd., njihova relativna sestava in aktivnost pa odražata razširjenost njihovega individualnega substrata v hranilu presnovališča. Ker so encimi zunajcelični, so sposobni pristopiti k velikim molekulam substrata, ki zaradi velikosti niso sposobne prehoda skozi celično membrano. Anaerobna presnovališča vsebujejo med 10^8 in 10^9 hidrolitičnih bakterij na mililiter blata in vsebujejo fakultativne in obligatne anaerobe (Mara in Horan, 2003).

4.2 ACIDOGENEZA IN ACETOGENEZA

Druga skupina, označena kot bakterije, ki tvorijo kisline, je sestavljena iz kislinotvornih (tvorba organskih kislin) in acetogenih (tvorba acetata) bakterij. Monomeri, ki jih proizvajajo hidrolitične bakterije med prvo stopnjo procesa razgradnje (kratkoverižne maščobne kisline, glicerol, peptidi, amino kisline, oligosaharidi, sladkorji), se fermentirajo med drugo, kislinotvorno stopnjo in se pretvorijo v različne vmesne produkte, kot so acetat, propionat, butirrat in vodik. Vsak kislinski končni produkt vsebuje karboksilno kislino skupino, ki je bila vpeljana med fermentacijo, in zato se mikroorganizmi, odgovorni za to fermentacijo, skupaj imenujejo kislinotvorne bakterije. Te pa se delijo na kislinke bakterije in acetogene bakterije (Mara in Horan, 2003).

Kislinke bakterije zagotavljajo pomembne substrate za acetogene in metanogene bakterije, saj presnavljajo aminokisline in sladkorje v vmesne produkte, acetat, vodik in ogljikov dioksid. Acidogena stopnja vključuje mnoge različne fermentativne rodove in vrste, kot so *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Eubacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus* in *Escherichia*. Tipično število celic kislinških bakterij v anaerobnem presnovališču je reda 10^6 – 10^8 na mililiter blata (Mara in Horan, 2003).

Glavna funkcija acetogenih bakterij v anaerobnem presnovališču je produkcija acetata, ogljikovega dioksida in vodika, ker so ti edini substrati, ki ga v končni fazi anaerobne presnove metanogene bakterije lahko učinkovito presnovijo. Na osnovi metabolizma pa se ločita dve različni skupini acetogenih bakterij.

Prva skupina acetogenih bakterij so obligatne bakterije, ki proizvajajo vodik (OHPA), imenujejo pa jih tudi acetogene bakterije, ki reducirajo protone. Te tvorijo očetno kislino, ogljikov dioksid in vodik iz večjih vmesnih maščobnih kislin (propionat in butirrat), alkoholov in ostalih višjih maščobnih kislin (valerat, izovalat stearat, palminat in miristat, pridobljen z β -oksidacijo). OHPA vrste so zlasti pomembne v β -oksidaciji dolgoverižnih maščobnih kislin, nastalih iz hidrolize lipidov, in so tudi vključene v anaerobni razkroj aromatskih spojin (Mara in Horan, 2003).

Druga skupina acetogenih bakterij so homoacetogene bakterije, ki so striktno anaerobni mikroorganizmi, ki katalizirajo sestavo acetatov iz vodika in ogljikovega dioksida. Homoacetogene bakterije so znane v rodovih *Acerobacterium*, *Acetoanaerobium*, *Acetogenium*, *Butribacterium*, *Clostridium* in *Pelobacter*.

4.3 METANOGENEZA

Metanogene bakterije so tretja, zadnja, skupina v bakterijski združbi anaerobne razgradnje in so striktni anaerobi, ki tvorijo plin metan kot končni produkt njihovega metabolizma. So različne od tipičnih bakterij (*Eubacteria*) in so klasificirane v ločeno kraljestvo, v Archaea. So tudi ključni organizmi v pridobivanju metana iz acetata, vodika in ogljikovega dioksida. Brez njih se dokončna razgradnja organske snovi ne bi izvršila zaradi akumulacije končnih produktov bakterij, ki proizvajajo kisline. Metanogeni so najbolj aktivni v pH območju med 6,5 in 8 ter so občutljivi proti kisanju v okoljih z revno pufersko kapaciteto, ki jo povzročajo produkti kislinitvornih in acetogenih bakterij. Izrabijo lahko omejen obseg substratov, najpomembnejši pa so acetat, vodik in ogljikov dioksid. Glede na specifičnost substrata se metanogeni delijo v dve skupini: acetoklastične metanogene bakterije in metanogene bakterije, ki porabljajo vodik. Populacija metanogenih bakterij v anaerobnem presnovališču je tipično prisotna v količini od 10^6 do 10^8 na mililiter blata (Mara in Horan, 2003).

4.3.1 ACETOKLASTIČNE METANOGENE BAKTERIJE

Med različnimi končnimi produkti, ki jih tvorijo bakterije, ki proizvajajo kisline, se acetat smatra kot najpomembnejši predhodnik produkcije metana in vir več kot 70 odstotkov metana, nastalega v presnovališču. Kljub temu dejstvu samo dva rodova bakterij vsebujeta vrste, ki so sposobne koristno uporabiti acetat (acetoklastične), in to sta *Methanosaeta* (prej znan kot *Methanothrix*) in *Methanosarcina*. Poleg acetoklastične aktivnosti so *Methanosarcina spp.* prav tako sposobne uporabiti metanol, metilamine in včasih H₂ in CO₂ kot rasni substrat, medtem ko so *Methanosaeta spp.* omejene, da rastejo samo na acetatu (Mara in Horan, 2003).

Methanosarcina spp. kažejo večjo maksimalno specifično stopnjo rasti (krajši čas podvajanja) na acetatu kot *Methanosaeta spp.*, ti pa imajo višjo substratno afiniteto do acetata. Zato je *Methanosaeta* dominantna acetoklastična vrsta pri koncentracijah acetata pod 1 mM, medtem ko je višja koncentracija acetata prednost za *Methanosarcina* zaradi njene hitrejše rasti. Z acetatom kot rasnim substratom je podvojitveni čas *Methanosarcina spp.* 24 ur, *Methanosaeta spp.* pa 3,5 do 9 dni. Poleg tega ta dva rodova izkazujeta različni rasni fiziologiji: *Methanosaeta* so vlaknasti organizmi, medtem ko *Methanosarcina* navadno rastejo v skupkih, sestavljenih iz velikega števila individualnih celic, vsako pa obdaja tanka celična stena (Mara in Horan, 2003).

4.3.2 METANOGENE BAKTERIJE, KI UPORABLJAJO VODIK

Pomembno količino proizvedenega metana znotraj anaerobnega presnovališča, več kot 30 odstotkov od celote, tvorijo metanogene bakterije, ki uporabljajo vodik. Ti metanogeni reducirajo ogljikov dioksid, format¹, metanol in metilamine z uporabo vodika, ki so ga v zgodnejšem procesu razgradnje s fermentacijo tvorile hidrolitične bakterije in bakterije, ki proizvajajo kisline (Mara in Horan, 2003).

Kadar se izkoriščata samo vodik in ogljikov dioksid, metanogene bakterije rastejo kot kemolitotrofni avtotrofi, ker pridobivajo energijo in celični ogljik iz anorganskih kemikalij.

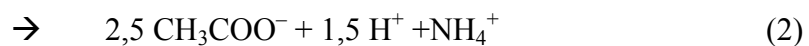
¹ Ester ali sol, pridobljena iz mravljinčne kisline, se imenuje format (HCOO⁻).

Zanimivo je, da tak energijski metabolizem ne vsebuje običajnih citokromov za transport elektronov. Namesto tega se je razvil kompleksen sedemstopenjski proces s kofaktorji, kot je koencim M (CoM), ki je unikaten za metanogene bakterije. CoM je najmanjši znani koencim in je izjemen zaradi visoke vsebnosti žvepla in kislosti. Druga posledica uporabe samo ogljikovega dioksida ali drugega enoogljčnega substrata za rast je potreba po tvorbi dvoogljčnih gradbenih blokov za anabolne procese. Metanogene bakterije dosežejo to z načinom, podobnim homoacetogenim bakterijam (Mara in Horan, 2003).

4.4 STEHIOMETRIJA ANAEROBNE PRESNOVE

Obstajata dva pomembna vidika, povezana s stehiometrijo anaerobne presnove: (1) učinek presnove na alkalnost in posledično na pH ter (2) potencialna proizvodnja bioplina oziroma natančneje metana. Če se domneva, da je strukturna formula $C_5H_7O_2N$ reprezentativna za sekundarno blato, se lahko acido- in metanogeno fermentacijo izrazi kot (van Haandel in van der Lubbe, 2007):

(a) Acidogeneza



(b) Metanogena fermentacija



Na splošno lahko anaerobno presnovo povzamemo kot:



Enačba (1) kaže, da presnova 1 mola biološkega blata (113 g) proizvede 2,5 mola očetne kisline in 1 mol amoniaka. Po disociaciji očetne kisline (ki je skoraj popolna pri nevtralnem pH) in reakciji vodikovega iona z amoniakom, je neto proizvodnja 1,5 mola H^+ na mol blata ali enakovredno, je poraba $1,5 \times 50 = 75$ g $CaCO_3$ na 113 g acidificiranega blata (van Haandel in van der Lubbe, 2007).

Med metanogeno fermentacijo se H^+ porablja, tj. produkcija alkalnosti. S pomočjo enačbe (2) je proizvodnja alkalnosti izračunana kot $2,5 \times 50 = 125$ g $CaCO_3$ na mol presnovljenega blata. Zato je v celotnem procesu (acido- in metanogena fermentacija) proizvodnja alkalnosti 50 g $CaCO_3$ na 113 g presnovljenega blata ali $50/113 = 0,44$ g $CaCO_3$ na gram presnovljenega blata. To povečanje je mogoče pripisati predvsem mineralizaciji organskega dušika v NH_4^+ in je več kot dovolj za ohranitev pH v območju, primernem za metanogenezo (van Haandel, 1994, van Haandel in van der Lubbe, 2007).

Znano je, da je vsebnost dušika v primarnem blatu nižja kot v biološkem blatu. Verjetno boljši približek sestave primarnega blata je, da se smatra kot mešanico proteinov, ogljikovih hidratov in maščob s povprečno strukturno formulo $(CH_2O)_n$. Zapišemo lahko naslednje enačbe reakcij (van Haandel in van der Lubbe, 2007):

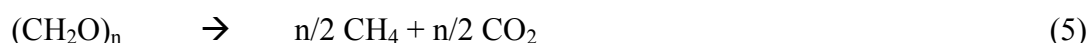
(a) Acidogeneza



(b) Metanogena fermentacija



Za celotni proces anaerobne presnove:



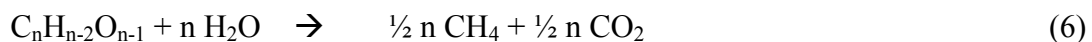
Enačbi (5a in 5b) kažeta, da bo med anaerobno presnovo primarnega blata poraba 1 mola (50 g $CaCO_3$) alkalnosti na mol primarnega blata (60 gramov) ali $50/60 = 0,83$ g $CaCO_3$ g^{-1} VSS. Med metanogeno fermentacijo bo porabljena alkalnost povrnjena in skupni učinek popolne anaerobne presnove primarnega blata je, da alkalnost ostaja nespremenjena. V večini primerov, ko se primarno blato presnavlja skupaj z biološkim presežnim blatom, vedno obstaja produkcija alkalnosti med anaerobno stabilizacijo blata. Numerična vrednost povečanja alkalnosti bo odvisna od razmerja TKN/VSS v mešanem blatu, vendar se lahko dokaže, da je za odplake proizvodnje alkalnosti vedno več kot dovolj za vzdrževanje optimalne pH vrednosti v presnovališču (van Haandel, 1994). Vendar pa pri nižjih razmerjih TKN/VSS, bosta tako produkcija alkalnosti kot puferska kapaciteta v presnovališču majhni,

tako da pride lažje do kislosti. Tudi v primeru povsem proteinske vsebnosti je kisanje mogoče, če je iz nekega razloga metanogena fermentacija zmanjšana (van Haandel in van der Lubbe, 2007).

Potencial proizvodnje metana v presnovališču je lahko izračunan iz stehiometrije z zavedanjem, da bo 1 gram CH_4 (z vsebnostjo 4 gramov KPK) ustvarjen s presnovo 4 gramov organske snovi, izražene kot KPK. Tako je masa proizvedenega metana izračunana iz skupne presnove presežnega proizvodnje blata in sestave glede na maso frakcij primarnega in sekundarnega blata (van Haandel in van der Lubbe, 2007).

Pod pogoji, ki prevladujejo v presnovališču (atmosferski tlak, temperatura $30\text{ }^\circ\text{C}$), volumen 1 mola metana (16 gramov) je približno 25 litrov ali $25/16 = 1,6\text{ l/g CH}_4$. Enačbi (4 in 5) kažeta, da se tako za primarno kot sekundarno blato proizvaja enako število molov CO_2 in CH_4 . Vendar pa, ker je CO_2 bolj topen v vodi, kjer tvori bikarbonat, je sproščeni bioplin vedno bolj bogat z metanom (van Haandel in van der Lubbe, 2007).

Proizvodnja bioplina iz organskih substratov vključuje notranje redoks reakcije, ki pretvarjajo organske molekule v metan in ogljikov dioksid, delež teh plinov pa narekuje sestava in biorazgradljivost substratov. Preprost primer, pri pretvorbi ogljikovih hidratov, kot so sladkorji (npr. glukoza, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) in škrobu ali celulozi ($\text{C}_n\text{H}_{n-2}\text{O}_{n-1}$), je proizvedena enaka količina metana in ogljikovega dioksida (razmerje 50:50) (Marsh, 2005):

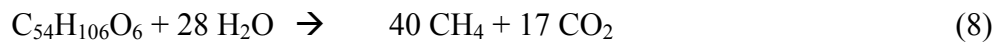


V primeru, da odpadki vsebujejo beljakovine in maščobe, je proizvedena večja količina metana, stehiometrično iz popolne razgradnje substrata. Za proteine je proces sledeč:



To daje $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ razmerje 55:45; natančna sestava bioplina je odvisna od posameznega proteina substrata (Marsh, 2005).

Za maščobe in rastlinska olja (trigliceridi) je tipično CH₄:CO₂ razmerje 70:30:



Ti poenostavljeni primeri se lahko spremenijo glede na vplive več dejavnikov (Marsh, 2005):

- Reakcije so pogosto nepopolne (navadno je polovica celuloze odporna na mikrobiološko anaerobno razgradnjo, lignin pa je popolnoma inerten).
- Proizvedeni so stranski proizvodi, ki so izločeni v odtok presnovališča (npr. očetna, propionska in druge maščobne kisline ter metaboliti).
- Bakterije uporabljajo te reakcije, da tvorijo več bakterij; zato je tudi nekaj biomase proizvedene kot del teh metabolnih procesov.

Zadnja dva dejavnika v primerjavi s proizvodnjo ogljikovega dioksida nekoliko bolj zmanjšujeta metan, ker so stranski proizvodi in bakterijske celice na splošno bolj reducirani kot substrat. Vendar pa so te korekcije relativno majhne, saj je večina presnovljenega substrata dejansko pretvorjena v metan in ogljikov dioksid, ker so donosi bakterijske biomase v anaerobni fermentaciji precej nizki, običajno se manj kot 5 odstotkov ogljika (C) v substratu pretvori v bakterijsko biomaso (sestava približno C₅H₈NO₂). Nepopolna presnova tudi ne vpliva občutno na sestavo plina. Za prvi približek se zato tri zgoraj navedene dejavnike lahko upošteva za prilagoditev pričakovanega CH₄:CO₂ razmerja (Marsh, 2005).

V praksi je delež metana v presnovališču v razponu od 55 do 70 odstotkov (van Haandel in van der Lubbe, 2007).

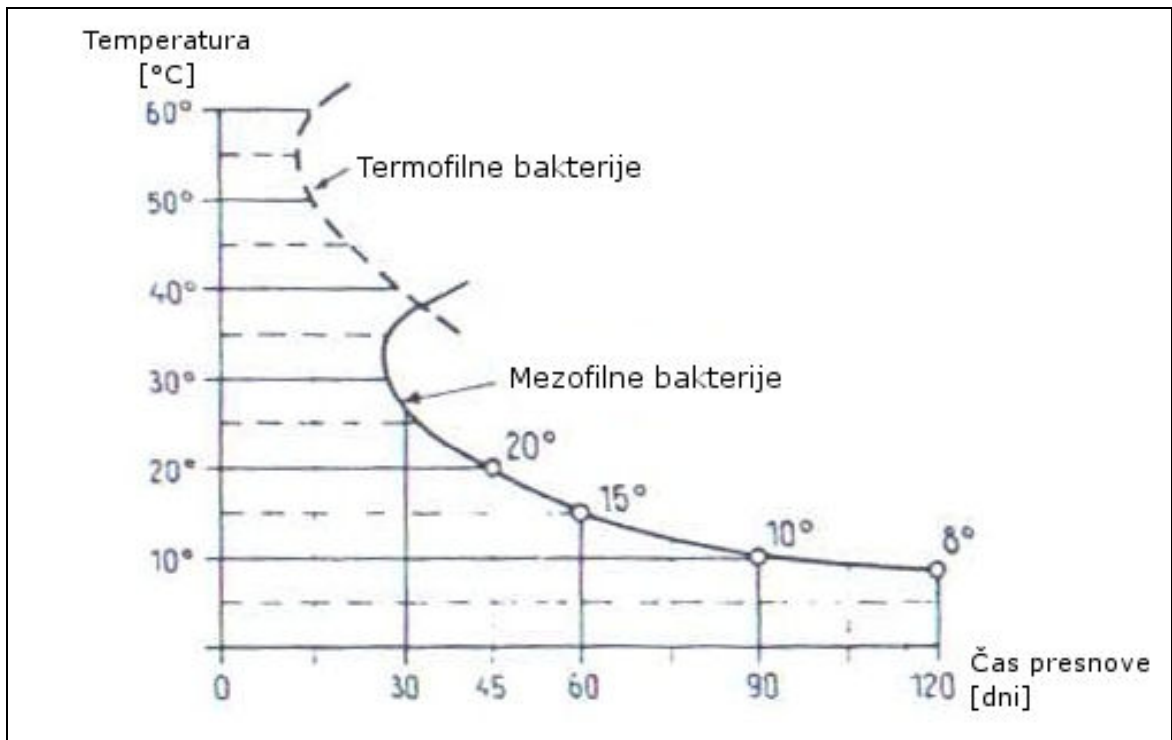
5 OKOLJSKI DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA ANAEROBNO RAZGRADNJO

Učinkovita anaerobna razgradnja organskih snovi zahteva zdravo populacijo ustreznih bakterijskih skupin, ki delujejo v sinergiji. To pomeni, da v vseh procesih biološke obdelave odpadnih voda učinkovito odstranjevanje polutantov in kontaminantov ni odvisno samo od metabolnega potenciala mikroorganizmov, temveč tudi od obstoja primernih okoljskih pogojev, da podpirajo te aktivnosti. V procesu anaerobne obdelave, v glavnem kot rezultat nevarne narave sintrofičnega odnosa, okoljski pogoji zahtevajo strog nadzor in kontrolo, da se izognemo morebitnim procesnim neuspehom. Zato je potrebno temeljito poznati vpliv faktorjev, kot so temperatura, nutrientne zmesi, pH, mešanje, strupenost in zadrževanje, na anaerobno presnovo.

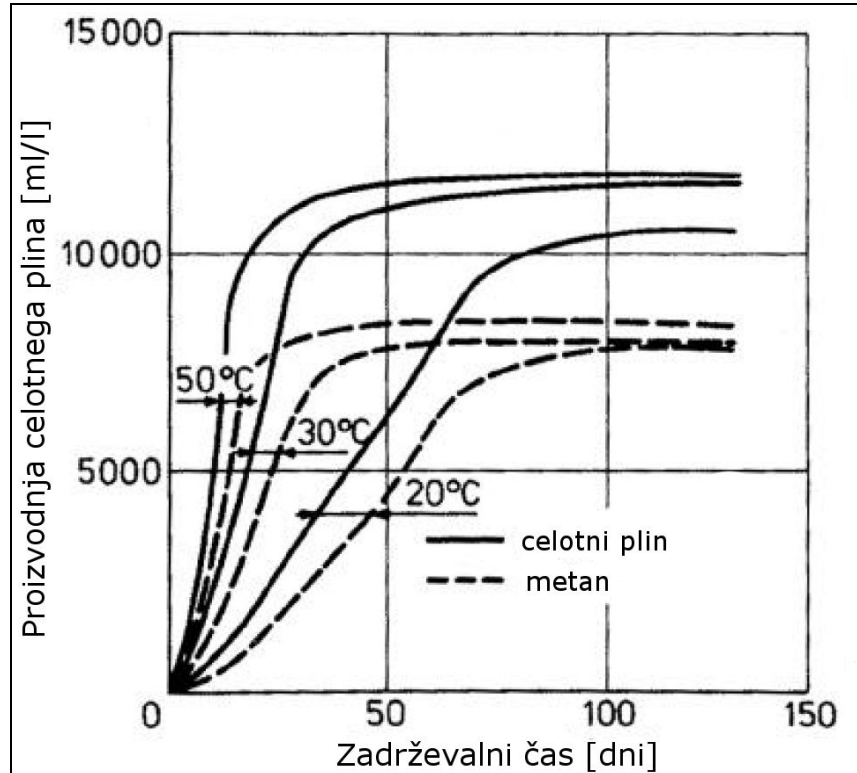
5.1 TEMPERATURA

Temperatura je eden od najbolj vplivnih okoljskih faktorjev, ker nadzoruje aktivnost vseh mikroorganizmov z dvema kontrastnima učinkoma. Na splošno: dvig temperature vodi k povišanju stopnje biokemičnih in encimskih reakcij znotraj celic, kar povzroči povečanje stopnje rasti. Vendar nad določeno temperaturo, ki je značilna za vsako vrsto, dá ta fenomen pot eni izmed inhibicij in nato smrtnosti, ko proteini in strukturne komponente celic postanejo ireverzibilno denaturirane (Mara in Horan, 2003).

Proizvodnja metana je biološko možna pri vseh temperaturah med 0 °C in 100 °C, vendar sta z anaerobno razgradnjo povezana le tri posebna temperaturna območja. Prvi dve sta definirani kot mezofilno območje, s temperaturnim optimumom pri 30–37 °C, in termofilno območje, z optimumom pri 55–60 °C. Tretje območje, ugodno za psihrofilne organizme, ima temperaturni optimum pri 15–20 °C (ambient). Čeprav ni tako učinkovito kot visoko učinkovita mezofilna in termofilna razgradnja, ima lahko še vedno primerno ekonomsko vrednost za anaerobno obdelavo odpadnih vod v zmernih klimah (Mara in Horan, 2003).



Slika 2: Odvisnost časa presnove od temperature (Imhoff in Imhoff, 1993, Panjan, 2001).



Slika 3: Donos plina iz blata komunalnih čistilnih naprav (KČN) v odvisnosti od hidravličnega zadrževalnega časa (HZČ) in temperature (Wellinger, 1999).

Presnova pod termofilnimi pogoji ima mnogo prednosti in slabosti, kar so proučili mnogi avtorji (npr. Buhr in Andrews, 1977, Van Lier, 1995, Duran in Speece, 1997, cit. po El-Mashad, 2003).

Prednosti vključujejo:

1. Povišana stopnja reakcije kot rezultat višje stopnje rasti termofilnih mikroorganizmov. Toda ti mikroorganizmi imajo nižji rastni donos. Uporaben čas bivanja se lahko približa eni tretjini tistega pod mezofilnimi pogoji (Ahring et al., 1995, cit. po El-Mashad, 2003).
2. Izboljšano ločevanje trdnih snovi od tekočine. Mehansko odvajanje vode iz termofilno presnovljenega blata čistilnih naprav je učinkovitejše kot pri mezofilno presnovljenem (npr. Hobson et al., 1981, Van Velsen in Lattinga, 1980, cit. po El-Mashad, 2003). Avtorji pa poročajo tudi nasprotno. Maibaum in Kuehn (1999) omenjata, da je osuševanje odtoka iz termofilne presnove (55 °C) mešanice gošče odpadkov perutnine in organskega deleža komunalnih trdnih odpadkov, precej slabše od tistega iz mezofilne presnove (35 °C) (El-Mashad, 2003).
3. Povečana destrukcija patogenih organizmov. Skladno z navedbami Bendixna (1994) lahko mnogo patogenov v gnoju in gošči preživi daljši čas pod mezofilnimi pogoji. Pri termofilnih pogojih (tj. 50–55 °C) je mnogo patogenov eliminiranih v nekaj urah (El-Mashad, 2003).

Na splošno velja, da so termofilni reaktorji bolj učinkoviti kot mezofilni reaktorji, in laboratorijski poskusi so pokazali, da je proizvodnja metana v termofilnih reaktorjih dvakrat večja kot v mezofilnem reaktorju. Termofilni reaktorji lahko tudi sprejmejo višje stopnje organske obremenitve in proizvajajo manjše količine blata.

Možne slabosti termofilnega procesa (El-Mashad, 2003):

1. Višje energijske potrebe za delovanje sistema kot pri mezofilnih pogojih.
2. Slaba kakovost odtoka. Odtok ima visoke koncentracije raztopljenih snovi (Buhr in Andrews, 1977), vendar Ahring (1994) omenja, da ni razlike v koncentracijah lahkohlapnih maščobnih kislin v odtoku mezofilnih in termofilnih presnovališč.

3. Nižji donos rasti termofilnih mikroorganizmov rezultira v daljših zagonskih časih, proces pa je lahko bolj dovzeten za strupe in spremembe temperature ali drugih okoljskih pogojev.
4. Slaba stabilnost procesa, zlasti v prisotnosti visokih koncentracij amoniaka.

Vseeno pa je termofilna anaerobna razgradnja privlačna možnost za obdelavo toplih industrijskih odpadnih vod in blata z relativno konstantno sestavo.

V primerjavi z mnogimi aerobnimi procesi, ki so relativno robustni za temperaturna nihanja, je anaerobna razgradnja zelo občutljiva na nenadne temperaturne fluktuacije: majhna sprememba za 1–2 °C ima škodljiv vpliv na procesni učinek, zlasti kadar se spremembe pojavljajo hitro (manj kot 2 uri). Če so bakterije podvržene škodljivemu vplivu temperaturnega nihanja v presnovališču, so potrebni dnevi ali celo tedni za obnovo nove zdrave populacije (Mara in Horan, 2003).

5.2 ZADRŽEVALNI ČAS

Zadrževalni čas je eden izmed najpomembnejših dimenzijskih parametrov, ki določa ekonomiko presnovališča. Na splošno velja: medtem ko stopnja produkcije metana ($l [CH_4]/(l [reaktorja] \times dan)$) iz istega substrata pada s hidravličnim zadrževalnim časom, donos metana ($l [CH_4]/l [substrata]$) raste (npr. Varel et al., 1980, Zeeman, 1991, cit. po El-Mashad, 2003). Sklicujoč na Van Velsna in Lettinga (1980) je kritični zadrževalni čas odvisen od kemičnih in fizičnih značilnosti odpadkov. Rezultati Zemmanove (1991), pridobljeni pri presnovi govejega gnoja, kažejo, da pri daljšem zadrževalnem času znaten del plina izvira iz suspendirane organske snovi. Za redukcijo hidravličnega zadrževalnega časa so bili predlagani različni pristopi, kot so povišanje temperature presnovališča in zadrževanje trdnih snovi biomase v reaktorju, da je zadrževalni čas delcev daljši od hidravličnega zadrževalnega časa (Dugba in Zhang, 1999, El-Mashad, 2003).

5.3 NUTRIENTI

Dušik

Nutrientne potrebe anaerobnih bakterij so na prvem mestu potreb, ker nutrienti zastopajo osnovno celično gradivo za rast in zagotavljajo, da je celica sposobna sintetizirati encime in kofaktorje, ki vodijo biokemične in metabolne reakcije. Nutriente lahko razdelimo v dve skupini, na makronutriente in mikronutriente, in sicer glede na relativno količino, ki jo celica potrebuje. Za oba tipa nutrientov je bistveno, da sta prisotna v uporabni obliki v ravnem okolju, da dovolita učinkovito uporabo. Idealno bi bilo, da bi bil nivo nutrientov večji od optimalne potrebne koncentracije, ker lahko anaerobne bakterije resno ovira celo rahlo pomanjkanje nutrientov. Vendar lahko mnogo esencialnih nutrientov postane toksičnih, če so prisotni v visokih koncentracijah, to pa je dejstvo, ki izključi prekomerno uporabo dodatkov. Groba ocena teoretične količine makronutrientov, dušika (N), fosforja (P) in žvepla (S), ki so potrebni v presnovališču, je lahko izpeljana iz elementarne sestave bakterijskih celic v anaerobnem blatu (Mara in Horan, 2003).

Kot alternativo je Speece (1996) predlagal empirično formulo za biomaso $C_5H_7O_2N$, kjer bi bila potreba po dušiku 3–6 kg N/1000 kg porabljenega KPK ali 0,5–10 kg N/60 m³ proizvedenega metana. Nekateri avtorji navajajo optimalno razmerje C:N = 30:1, drugi pa so dodali prednost dodatnemu razlikovanju dušikovih potreb presnovališča glede na to, ali je sistem močno ali lahko obremenjen s KPK. Henze in Harremoes (1983) priporočata, da je za močno obremenjene sisteme potrebno razmerje KPK:N = 350:7, za lahko obremenjene pa je to razmerje 1.000:7. Najbolj pogosto priporočeno in prakticirano KPK:N razmerje v anaerobnih presnovališčih pa je 100:2,5. Zgornja razmerja so z napovedano nizko potrebo po dušiku za anaerobno razgradnjo bolj skladna kakor tista, ki so po navadi uporabljena v anaerobnih procesih (KPK:N od 20 do 30:1). Opomniti pa je treba, da prava dušikova ravnotežja v obeh, aerobnih in anaerobnih sistemih obdelave, niso fiksna razmerja in variirajo glede na operativno stanje (organska obremenitev, temperatura, zadrževalni čas delcev itd.) (Mara in Horan, 2003).

Dušik se lahko pojavi v mnogih variantah anorganskih oblik, najbolj pogoste pa so amoniak (NH₃), nitrat (NO₃⁻) in dušik kot plin (N₂). Amoniak je najlažje uporabljiva anorganska oblika

dušika, obstoječ v reduciranem stanju, ki je potreben za anabolne metabolizme, in v nenabitem stanju, ki pospešuje celično uporabo.

Fosfor

Na osnovi množice eksperimentov s čistimi kulturami in z ocenjevanjem vrednosti iz empiričnih formul za biomaso so bile navedene različne vrednosti za potrebe fosforja. Čeprav večina od teh ocen napoveduje razmerje N:P = 7:1, nekateri predlogi razmerja KPK:P variirajo od 80:1 do 200:1. Običajne oblike, ki jih zavzame fosfor v vodnih raztopinah, vključujejo ortofosfate, polifosfate in organske fosfate. Ortofosfati, na primer PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , so takoj dosegljivi za biološki metabolizem brez nadaljnje modifikacije, organske fosfate pa morajo običajno celice hidrolizirati, da pred uporabo sprostijo anorganske fosfate (Mara in Horan, 2003).

Žveplo

Poleg dveh glavnih makronutrientov (N in P) mora biti zagotovljena tudi potreba anaerobnih bakterij po žveplu (S), ta pa se lahko dobavi kot žveplo, sulfid, sulfid, tiosulfat, sulfat ali aminokislina (cistein in metionin). Optimalna koncentracija žvepla v presnovališču naj bi bila med 0,001 in 1 mg/l (Mara in Horan, 2003).

Drugi mikroelementi

Glede na mikronutrientne anaerobne bakterije potrebujejo vrsto elementov v sledih za metabolizem in rast. Te potrebe so lahko povzete iz elementarne kompozicije anaerobnih bakterij (preglednica 2). Poleg tega so v preglednici 3 naštetih fiziološki učinki in delovne koncentracije posameznih mikronutrientov, za katere je znano, da izboljšajo procesni učinek (Mara in Horan, 2003).

Preglednica 2: Tipična elementarna sestava [mg/l] metanogenih bakterij (Scherer et al., 1983, cit. po Mara in Horan, 2003).

| Nutrient | Vrednost [mg/l] |
|----------|-------------------|
| C | 370.000 - 440.000 |
| H | 55.000 - 65.000 |
| N | 95.000 - 128.000 |
| Na | 3.000 - 40.000 |
| K | 1.300 - 50.000 |
| S | 5.600 - 12.000 |
| P | 5.000 - 28.000 |
| Ca | 85 - 4.500 |
| Mg | 900 - 5.300 |
| Fe | 700 - 2.800 |
| Ni | 65 - 180 |
| Co | 10 - 120 |
| Mo | 10 - 70 |
| Zn | 50 - 630 |
| Cu | < 10 - 160 |
| Mn | < 5 - 25 |

Preglednica 3: Učinek mikronutrientov na nekatere fiziološke in delovne procese anaerobnega presnovališča (Kasapgil, 1994, cit. po Mara in Horan, 2003).

| Nutrient | Potrebna koncentracija [mg/l] | Učinki na presnovo |
|-----------------|-------------------------------|---|
| Ca | 100 – 200 | Granulacija in povečanje aktivnosti |
| Mg | 75 – 150 | Granulacija in povečanje aktivnosti |
| Na | 100 – 200 | Povečanje aktivnosti |
| Fe | 20 – 100 | Povečanje aktivnosti in precipitacija sulfida |
| K | 200 – 400 | Povečanje aktivnosti |
| Ba | 0,01 – 0,1 | Učinek bivalentnega kationa, zato dobra granulacija |
| Co | 20 | Odvisen od vitamina B ₁₂ |
| W | - | Format dehidrogenaza |
| Se | 0,8 | Odvisen od format dehidrogenaze, glicin reduktaze, hidrosilaze in dehidrogenaze |
| SO ₄ | 0,1 – 10 | Vir žvepla celične sinteze |

5.4 pH

Anaerobne bakterije, zlasti metanogene, izkazujejo značilno občutljivost na ekstremske pH. Zato mora biti vzdrževanje ustreznega in stabilnega pH znotraj presnovališča ena glavnih prioritet za zagotavljanje učinkovite metanogene razgradnje. To je zato, ker ima koncentracija vodikovega iona nevaren vpliv na mikroorganizme, odgovorne za anaerobno razgradnjo, biokemijo razgradnje, pufersko uravnavanje alkalnosti in nekaj drugih kemičnih reakcij, ki vplivajo na topljivost in uporabnost raztopljenih ionov. Najprimernejše pH območje se izkaže okoli nevtralnega, medtem ko območje med 6,5 in 7,8 na splošno velja za optimalno. Vendar obstajajo izjeme, za katere ni zadovoljive razlage. Ustrezna anaerobna razgradnja se pojavi tudi pod pogoji, nižjimi od pH 3 in višjimi od pH 9,7 (Mara in Horan, 2003).

Obstajajo štiri glavni tipi kemičnih in biokemičnih reakcij, ki vplivajo na pH presnovališča. Te reakcije so:

1. poraba in sproščanje amoniaka,
2. tvorba in poraba lahkih maščobnih kislin,
3. sproščanje sulfida z disimilatorno redukcijo sulfata ali sulfita,
4. pretvorba nevtralnega ogljikovega dioksida v metan in ogljikov dioksid.

V učinkovito delujočem presnovališču je lahko pH redukcija odvrnjena z naravnimi procesi, kot je bikarbonatna alkalnost in poraba lahkih maščobnih kislin zaradi metanogenih bakterij. Poraba je odvisna od ravnovesja med kislinskimi in metanogenimi bakterijami, in to je lahko odvisno od spremembe v operativnih ali okoljskih razmerah. Če se to zgodi, sta dve možnosti, da se situacija uredi. Prvi ukrep je, da se ustavi »hranjenje« reaktorja, metanogenom se da dovolj časa, da porabijo presežek maščobnih kislin in dvignejo vrednost pH na sprejemljivo raven. Druga možnost je, da doziramo reaktor z alkalijami, na primer NaOH ali Na₂CO₃, zato da dvignemo pH ali zagotovimo dodatno pufersko kapaciteto. V nekaterih primerih sta lahko obe možnosti uporabljene istočasno (Mara in Horan, 2003).

Če naj bo ravnotežje pH ohranjeno, mora biti pridobljena ocena bikarbonatne alkalnosti in njena zveza z biokemijo anaerobnega razkroja. Alkalnost v vodi lahko pripišemo predvsem solem šibkih kislin in močnih baz (na primer bikarbonatni ioni). Take substance delujejo kot

pufer, ko je pH okolja približno enak njihovi vrednosti pK_a , in se upirajo spremembam v koncentraciji vodikovega iona, ki je rezultat tvorbe ali porabe kisline. Čeprav je količina potrebne alkalnosti za prilagoditev povečanja lahkih maščobnih kislin v reaktorju odvisna od številnih dejavnikov, dobro vpeljeni anaerobni reaktorji, ki tretirajo tipične organske obremenitve, verjetno vsebujejo alkalnost v območju od 2.000 do 3.000 mg/l kot $CaCO_3$. Ta nivo alkalnosti prinese izboljšano odpornost proti acidifikaciji, ki jo povzročajo kratkoročne fluktuacije v hranilni zmesi (Mara in Horan, 2003).

5.5 MEŠANJE

Mešanje je eden od parametrov, ki vplivajo na lastnosti in potek procesa. Pomembno je, da je celotna masa v presnovališču čim bolj homogena. Grady in Lim (1980) omenjata, da primerno mešanje preprečuje razvoj neugodnega okolja za metanogeno populacijo (npr. predeli z nizkim pH). Mešanje tudi vzdržuje enotno temperaturo v presnovališču in lahko pomaga pri izpostavljanju večje površine substrata biološkemu napadu kot rezultat lomljenja delcev substrata. Poleg tega mešanje preprečuje tvorbo plasti gošče (pene). Hobson et al. (1981) omenjajo, da če presnovališče ni pravilno mešano, se pojavijo sloji. Pod takimi pogoji bi se lahko pojavil niz kultur, ki bi rasle pod različnimi pogoji na različnih višinah reaktorja. Pravilno mešanje presnovališča je močno odvisno od oblike reaktorja (Metcalf in Eddy, 2003). Na primer, kvadratni bazeni imajo večje težave pri mešanju v primerjavi s cilindričnimi ali jajčastimi reaktorji (El-Mashad, 2003).

Metanogena anaerobna razgradnja vsebuje naravno mešanje, ki izhaja iz nenehnega dviga mehurčkov metana znotraj reaktorja, vendar se to naravno mešanje ponavadi smatra kot omejevalni korak za učinkovit masni prenos. Zato se stik med organsko snovjo in mikroorganizmi izboljša s povečanjem mešanja, kar vodi k povišanju učinka reaktorja. Stopnja in tip mešanja prav tako vplivata na stopnjo rasti in razporeditev mikroorganizmov v blatu, razpoložljivost substrata in stopnjo izkoriščanja, tvorbe granul in tvorbo plina.

Najpogosteje uporabljeni sistemi za mešanje vsebine presnovališč so (Verhoff et al., 1974, Hobson et al., 1981, cit. po El-Mashad, 2003):

1. mehanične naprave (lopatice, turbine in propelerji),
2. hidravlične strižne sile (recikel blata),
3. plinsko mešanje (recirkulacija plina).

Na izbiro sistema mešanja vpliva gostota substrata (tj. koncentracija trdnih snovi). Po Metcalfu in Eddyju (2003) je lahko vnos moči, na katero vpliva uporabljen sistem mešanja, na enoto volumna tekočine uporabljen kot grobo merilo učinkovitosti mešanja.

Stafford (1981) poroča, da dokler ni bilo doseženo primerno mešanje, je metoda mešanja k višji stopnji razgradnje prinesla malo. Smith et al. (1996) so potrdili, da čeprav stanje cevnega toka omogoča, da hranilne snovi ostanejo v reaktorju za en celoten hidravlični zadrževalni čas, kar da maksimalni teoretični kontaktni čas (potencialno visoka koncentracija substrata in njihovi fermentacijski produkti, ki se lahko pojavijo na vhodu reaktorja), lahko ovirajo biomaso. Po drugi strani pa, čeprav prekomerno mešanje blaži ta problem, lahko rezultira v kratkem stiku reaktorja, kar vodi k pojavu nespremenjenega substrata v iztoku reaktorja. V praksi pa se pojavi vmesna stopnja mešanja, ki dá najboljšo pretvorbo substrata. S tem napravi bilanco med tema nasprotnima učinkoma. Razmerje med učinkom in mešanjem lahko izmerimo z uporabo konic sledi litija v reaktorskem hranilu, ki prikaže učinkovitost mešanja (Mara in Horan, 2003).

5.6 TOKSIČNOST IN INHIBICIJA

Definicijo toksičnosti in inhibicije v kontekstu anaerobne razgradnje je podal Speece (1996): »Toksičnost je škodljiv učinek (ne nujno smrten) na bakterijski metabolizem, medtem ko je inhibicija oslabitev bakterijskih funkcij. Tu so številne potencialne snovi, ki so lahko prisotne bodisi kot sestavine v hranilih reaktorja ali kot stranski proizvod anaerobnega metabolizma, ki lahko zmanjša stopnjo razgradnje (toksičnost) ali povzroči procesni neuspeh (inhibicija).« Primeri vključujejo težke kovine, alkalije in alkalične zemeljske kovine, lahkohlapne maščobne kisline, kisik, amoniak in sulfid (Mara in Horan, 2003).

5.6.1 KOVINE

Za funkcioniranje določenih encimov in koencimov so potrebni kovinski ioni v sledovih, vendar prekomerna količina lahko rezultira v toksičnost ali zaviralnost. Domneva se, da se toksičnost težkih kovin dogaja prek sestavnega razkroja encimov in proteinskih molekul v celicah. Toksični učinki številnih kovinskih ionov, prikazan kot koncentracija, potrebna za 50-odstotno redukcijo v stopnji tvorbe plina, so prikazani v preglednici 4 (Mara in Horan, 2003).

Preglednica 4: Koncentracije težkih kovin [mg/l], ki povzročijo 50 % redukcijo v produkciji plina v laboratorijskem presnovališču (Mosey, 1976, cit. po Mara in Horan, 2003).

| Element | Vsebnost [mg/l] |
|---------|-----------------|
| Cink | 163,0 |
| Kadmij | 180,0 |
| Baker | 170,0 |
| Nikelj | 0,6 |
| Svinec | 2,0 |

Različni avtorji so proučevali učinek toksičnosti kovinskih ionov. McCarty (1964) trdi, da železo in aluminij nista posebno strupena zaradi njunih nizkih topnosti pri operativnih vrednostih pH. Mehrota et al. (1987) so odkrili, da se relativna strupenost cinka (Zn), svinca (Pb) in kroma (Cr) manjša po vrsti $Zn > Pb > Cr$, medtem ko Hickey et al. (1989) poročajo, da se relativna strupenost bakra (Cu), kadmija (Cd) in cinka (Zn) manjša po vrsti $Cu > Cd > Zn$. Poleg učinka akutne strupenosti obstaja tudi možnost, da se utegnejo težke kovine akumulirati na pomembnih nivojih znotraj blata presnovališča s pomočjo usedanja, tudi če so koncentracije hranil relativno nizke. Usedline so, medtem ko so v reducirnem okolju presnovališča, zelo inertne (nedosegljive), njihov potencialni učinek pa se mora upoštevati, ko je blato dokončno odstranjeno v oksidativno okolje (na primer zemlja) (Mara in Horan, 2003).

Alkalijske in alkalne zemeljske kovine, na primer natrij (Na), kalij (K), magnezij (Mg) in kalcij (Ca), so stimulatивne za anaerobne bakterije, vendar ne smejo biti prisotne v prekomernih

koncentracijah. Toksičnost soli teh kovin je bolj povezana s kationi kot anioni, prilagoditev presnovališča s kationi pa lahko pogosto poveča toksični prag. Za neprilagojena presnovališča McCarty (1964) našteva zmerno in močno zaviralne koncentracije teh kationov (preglednica 5) (Mara in Horan, 2003).

Preglednica 5: Ovirajoče koncentracije alkalij in alkalnih zemeljskih kationov (McCarty, 1964, cit. po Mara in Horan, 2003).

| Kation | Koncentracija [mg/l] | |
|----------|----------------------|-----------------|
| | Zmerno ovirajoče | Močno ovirajoče |
| Natrij | 3.500 – 5.500 | 8.000 |
| Kalij | 2.500 – 4.500 | 12.000 |
| Kalcij | 2.500 – 4.500 | 8.000 |
| Magnezij | 1.000 – 1.500 | 3.000 |

5.6.2 LAHKOHLAPNE MAŠČOBNE KISLINE

Visoke koncentracije lahkohlapnih maščobnih kislin (angleško volatile fatty acid, v nadaljevanju VFA) so pogosto povezane z učinkom toksičnosti ali zaviranja. Lahkohlapne maščobne kisline, ki so prisotne v procesu anaerobne razgradnje, so našteje v preglednici 6. Domneva se, da je VFA oviranje povzročeno zaradi njihove akumulacije in posledično redukcije vrednosti pH. Vendar je nekaj eksperimentov pokazalo, da so lahkohlapne maščobne kisline same toksične. Primer: v odvisnosti od pH koncentracije propionske kisline reda gram na liter je lahko tolerirana z minimalno stopnjo strupenosti. Vendar se pri nizki vrednosti pH veliko več propionske kisline nahaja v nedisocirani HPr obliki, ki je veliko bolj toksična kot propionatni ion, Pr⁻, zaradi njegove večje membranske prepustnosti. V dobro delujočem presnovališču, ki deluje z lahko obremenjeno vodo, je koncentracija lahkohlapnih maščobnih kislin tipično manjša od 100 mg/l (Mara in Horan, 2003).

Preglednica 6: Lahkohlapne maščobne kisline (VFA), ki so na splošno prisotne v procesu anaerobne presnove (Stafford, 1981, cit. po Mara in Horan, 2003).

| | |
|--------------------------------|--|
| Formična (mravljinčna) kislina | HCOOH |
| Ocetna kislina | CH ₃ COOH |
| Propionska kislina | CH ₃ CH ₂ COOH |
| Maslena kislina | CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Valerianska kislina | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Heksanojska kislina | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Heptanojska kislina | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |
| Oktanojska kislina | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH |

5.6.3 KISIK

Striktne anaerobe so zelo občutljivi na izpostavljanje kisiku. Kisik lahko povzroči ireverzibilni razpad nekaterih encimov in kofaktorjev, kot je F₄₂₀. Drugi škodljivi učinek kisika izhaja iz njegove sposobnosti, da poviša standardni redoks potencial (E_h). Optimalna produkcija metana se zgodi z redoks potencialom med -520 in -530 mV z mejno vrednostjo okoli -359 mV. Zato bi morali vztrajati pri visoko reduciranem okolju (odsotnost kisika), ki podpira obligatne anaerobne bakterije. Vendar pa je produkcija metana možna celo v prisotnosti kisika, ker so mnoge od fermentativnih bakterij, vpletenih v začetnih stopnjah, fakultativne in porabljajo kisik, ki bi bil lahko prisoten v hrani reaktorja. Nadalje, anaerobne bakterije pogosto obstajajo v strukturiranih skupnostih (na primer granule, biofilm in floki), kjer so zunanji sloji celic odgovorni za ustvarjanje anoksičnega ali anaerobnega jedra, mikrokolja, primerne za občutljive metanogene (Mara in Horan, 2003).

5.6.4 SULFID

Anorganske oblike žvepla, v glavnem sulfat, prisotnega v hrani reaktorja, sulfat reducirajoče bakterije (SRB) hitro pretvorijo v reducirane oblike, sulfid (S_2^-) in vodikov sulfid (H_2S), ki sta uvrščena kot pomembna inhibitorja anaerobne razgradnje. Sulfidi v anaerobni obdelavi lahko izhajajo iz drugih žveplo-vsebujočih sestavin v hrani in se bodo razširili med anaerobno degradacijo proteinov. Mišljeno je, da sulfidno (S_2^-) oviranje anaerobne razgradnje izhaja iz:

1. tekmovalne potrošnje metanogenih substratov, acetata in vodika, ko sulfat reducirajoče bakterije reducirajo sulfat v sulfid, nižajo produkcijo metana;
2. njene toksičnosti, celo smrtonosnosti, učinek na anaerobne mikroorganizme (kemično reagira z njihovimi citokromi in drugimi železo-vsebujočimi sestavinami);
3. sedimentacije esencialnih kovin v sledovih (mikronutrienti) kot netopljivi kovinski sulfidi.

Stopnja oviranja sulfida je v veliki meri odvisna od pH, temperature, koncentracije kovinskih ionov in tipa postopka. Kakorkoli, oviranje metanogenov, ki uporabljajo acetat, je bilo opazovano pri koncentraciji 250 mg (S)/l. Maillacheruvu in Parkin (1996) sta pokazala, da je toksičnost H₂S do metanogenov, ki uporabljajo vodik, relativno šibkejša kakor druge mikrobne skupine, kar razloži, zakaj se metanogeneza iz kompleksnih substratov lahko pojavi celo pri visokih koncentracijah sulfida (Mara in Horan, 2003).

Oviranje vodikovega sulfida je lahko ublaženo s poviševanjem pH (H₂S se pretvori v manj toksično obliko HS⁻), kemičnim čiščenjem in reciklažo plina iz reaktorja ali pa z dodatkom kovin (na primer železo [Fe] obori sulfid v železov sulfid, molibden [Mo] ovira sulfat reducirajoče bakterije, ki tvorijo H₂S) (Mara in Horan, 2003).

Poleg zgoraj omenjenih kemičnih in organskih zmesi je Oremland (1988) naštel še nekaj drugih, ki lahko povzročijo oviranje v anaerobnem reaktorju, na primer klorirani metani, 2-bromoetansulfonska kislina, jodopropan, menozin, nenasičene vezi med atomi ogljika, halogenirane aromatske spojine in nekatere aromatične kemikalije (Mara in Horan, 2003).

V kontroli toksičnosti je pomembno, da najprej diagnosticiramo oviranje in potem ustrezno ukrepamo. To zahteva natančen nadzor procesa. Monitoring bi moral biti izvršen bodisi v tekoči/blatni fazi ali v plinasti fazi. Prva faza bi morala vključevati merjenje pH, celotne in posamezne laskohlapne maščobne kisline, alkaličnost, KPK, BPK in trdne snovi. Druga faza ponavadi vključuje merjenje stopnje produkcije plina in sestavo plina (metan in ogljikov dioksid). Razen teh kemičnih analiz so bile privzete tudi mikrobiološke analize (preštevanje anaerobnih bakterij z mikroskopiranjem, štetje kolonij na agarški plošči in MPN) in

biokemične analize (ATP, koencim F₄₂₀, specifična metanogena aktivnost [SMA]), da dajejo zgodnje namige o metaboličnem zaviranju (Mara in Horan, 2003).

Gunnerson in Struckey (1986) sta predlagala naslednja merila za kontrolo toksičnosti reaktorja:

1. odstranitev toksičnih substanc iz hranila,
2. razredčitev hranila, da prinese nivo pod vrednostjo toksičnega praga,
3. dodatek kemikalij, da se tvori netoksična kompleksna ali netopljiva oborina,
4. dodatek nasprotnih substanc.

Uporaba enega ali več od teh meril lahko oslabi navidezno toksičnost industrijske odpadne vode in jo naredi bolj voljno za anaerobno obdelavo (Mara in Horan, 2003).

5.6.5 AMONIAK IN PROCES ANAEROBNE PRESNOVE

Amoniak igra ključno vlogo v učinkovitosti in stabilnosti anaerobnega reaktorja, ki deluje na surovine z visoko vsebnostjo proteinskih in neproteinskih dušikovih spojin. Mnogi raziskovalci so proučevali učinek amoniaka na učinkovitost presnovališča, ki obdelujejo kmetijske in industrijske odpadke. Proučili so tudi mehanizme inhibicije amoniaka ter prag inhibicije. Za uspešno izvršitev presnove pri visokih koncentracijah amoniaka so bile predlagane mnoge metode (El-Mashad, 2003).

5.6.5.1 PREDSTAVITEV VPLIVA AMONIAKA

Anaerobna presnova je mikrobiološki proces presnove organske snovi v odsotnosti kisika, ki se že nekaj desetletij uporablja kot ključna metoda za stabilizacijo odpadkov, kot so blato iz čistilnih naprav ter industrijski in kmetijski odpadki. Na učinkovitost in stabilnost procesa anaerobne presnove vplivajo mnogi dejavniki, kamor sodijo tudi sestava hranil, še zlasti pa koncentracija amoniaka. Visoke koncentracije amoniaka ne vplivajo samo na anaerobno mikrofloro (Van Velsen in Lattinga, 1980, cit. po El-Mashad, 2003), temveč vpliva tudi na rast celic sesalcev (McQueen in Bailey, 1991, cit. po El-Mashad, 2003). Amoniak se pogosto smatra kot primarni vzrok za izpad delovanja presnovališča zaradi neposredne inhibicije

mikrobiološke aktivnosti. Rick et al. (1997) so odkrili, da naj bi bil amoniak, prisoten v stelji perutnine, pomemben inhibitorski element, ki pomaga prekiniti cikel prenašanja *Salmonellae* iz stelje na ptice. Začetna inhibicija rasti salmonel zaradi amoniaka je odvisna od zunajcelične pH in tipa aniona, ki tvori amonijevo sol (El-Mashad, 2003).

Visoka koncentracija amoniaka lahko povzroči inhibicijo, in tudi popolno ustavitev mikrobiološkega procesa presnove (tj. toksičnost). To je odvisno od številnih dejavnikov, kot so uporabljena koncentracija amoniaka, delovni pogoji (npr. zadrževalni čas delcev, temperatura itd.) in najbolj pomembno, od stopnje adaptacije mikroflore na uporabljeno koncentracijo amoniaka. Po Yangu in Speecu (1985) je pomembno, da se določi za dano toksično substanco pri specifičnem koncentracijskem območju njene reverzibilne in nereverzibilne toksične karakteristike. V primeru, da je toksičnost nereverzibilna, bi bile škodljive delovne posledice relativno pomembne za mikrobní proces z značilnostmi nizke sinteze celic, kot je metanogeneza. Za aerobne mikroorganizme z značilnostmi sorazmerno visoke sinteze celic bi bil učinek manj dramatičen. Ponovna rast biomase bi bila nedopustno dolga z majhnim mikrobiološkim procesom celične sinteze. Kakorkoli, če je toksičnost reverzibilna, potem ponovna rast ne bi bila pomembnejši dejavnik. Prisotnost visoke koncentracije toksične komponente očitno povzroči padec produkcije metana (Benjamin et al., 1984). Če je komponenta ekstremno toksična, lahko vodi k zatrtju vseh organizmov za najmanj en korak v metabolnem nizu. V tem primeru se metanogeneza ne more nadaljevati. Če toksična komponenta ni odstranjena ali razstrupljena iz odpadne vode, npr. z razredčitvijo ali z reakcijami, ki nižajo njeno aktivnost v vodni fazi, kot je absorpcija, proces presnove ne more biti izvršen. Če komponenta metabolizma ne inhibira popolnoma, nekatere bakterijske aktivnosti ostanejo odvisne od zadrževalnega časa delcev. Kultura se lahko celo sčasoma aklimatizira na sestavino, kar vodi do podobne specifične metabolne stopnje, kot je pri odsotnosti strupene snovi. Metanogeneza se lahko nadaljuje pri nižji specifični stopnji kot pri odsotnosti strupene snovi (El-Mashad, 2003).

5.6.5.2 POZITIVNI UČINEK PRISOTNOSTI AMONIAKA

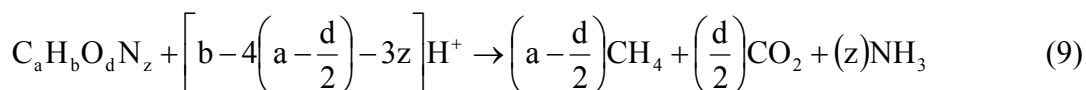
a) Pomembnost amoniaka za metabolizem organizmov

Bakterije dušik, potreben za rast, dobijo neposredno iz $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ali z aktivnostjo proteoličnih in deaminativnih bakterij v sistemu presnovališča in s prisotnostjo proteinskih in ne-proteinskih dušikovih sestavin v hranilu. Te sestavine se najprej razgradijo v amino kisline, nato so deaminirane v amoniak oziroma ko se tvori sečnina, kot metabolni končni produkt, je amoniak posledica neposredne pretvorbe te sestavine. Vsi bakterijski koraki potrebujejo amonijev dušik kot vir dušika za sintezo celične mase. Fermentativne bakterije lahko običajno uporabijo oba, amino kisline in amoniak, toda metanogene bakterije za sintezo bakterijskih celic uporabljajo samo amoniak (Hobson in Shaw, 1971, Hobson in Richardson, 1983, cit. po El-Mashad, 2003). Koncentracija celotnega amonijevega dušika (TAN) približno 200 mg/l se smatra kot ugodna za anaerobni proces (Sung in Liu, 2001, cit. po El-Mashad, 2003). To je odvisno od koncentracije substrata in donosa. Za odtok iz anaerobne presnove prašičjega gnoja, se amoniak ocenjuje na več kot 70 odstotkov dušika v odtoku presnovališča in samo 43 odstotkov v vtoku (Fischer et al., 1979, cit. po El-Mashad, 2003). Te količine amoniaka so v bistvu odvisne od substrata. Večina od izvornega vtočnega organskega dušika se pretvori v $\text{HN}_4^+\text{-N}$, majhen delež (6,5 %) pa je uporabljen v produkciji celic (Hulshoff Pol, 2000, cit. po El-Mashad, 2003). Za obseg bakterijskega dušika se računa, da je $0,124 \text{ g [N] g}^{-1}$ [bakterij], skladno z empirično formulo ($\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$), kot jo je vpeljal Loehr (1977) in uporabila Hill in Cobb (1996). Na osnovi stehiometrije, ki sta jo priporočila Hill (1982) in Husain (1998), je količina bakterij na mol za različne tipe substrata prikazana v preglednici 7 (El-Mashad, 2003).

Preglednica 7: Količina različnih bakterijskih vrst, proizvedenih iz različnih substratov (El-Mashad, 2003).

| Število molov substrata (s) | Tip bakterije | Molov bakterij |
|---|--------------------------------|----------------|
| 1 mol glukoze | <i>Acedogenesis</i> | 0,1115 |
| 1 mol propionata | <i>Hydrogenogenesis</i> | 0,0458 |
| 1 mol butirata | <i>Hydrogenogenesis</i> | 0,0545 |
| 2,073 mol vodika + 1 mol ogljikovega dioksida | <i>Homoacetogenesis</i> | 0,0487 |
| 3,813 mol vodika + 1 mol ogljikovega dioksida | <i>Hydrogen methanogenesis</i> | 0,0022 |
| 1 mol acetata | <i>Acetogenesis</i> | 0,0220 |

Na osnovi sestave biorazgradljivih delov substrata je lahko izračunana teoretična količina amoniaka, proizvedenega pod anaerobnimi pogoji. Če privzamemo popolno pretvorbo (100 % biorazgradljivost), je količina proizvedenega metana, ogljikovega dioksida in amoniaka lahko izračunana skladno s Cobbom in Hillom (1990):



Reakcija kaže, da je »z« molov NH₃, proizvedenih na vsak mol organskega substrata. Sobotka et al. (1983) je določil molekularne formule frakcij organske snovi (VS) za številne odpadke, Cobb in Hill (1990) pa sta uporabila te formule za izračun teoretične produkcije metana.

El-Mashad (2003) je podobno izračunal teoretično produkcijo NH₃. Molekularne formule odpadkov v skladu s Sobotko et al. (1983) in izračunane količine metana, ogljikovega dioksida in amoniaka skladno s Cobbom in Hillom (1990) so predstavljene v preglednici 8.

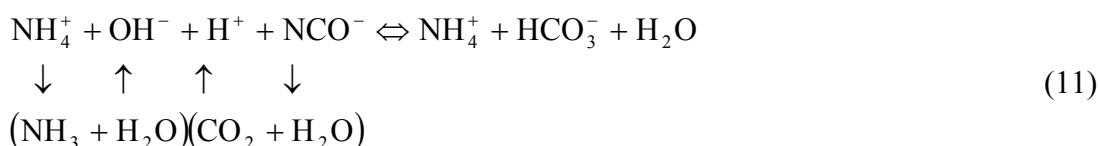
Preglednica 8: Ocenjene formule sestave odpadkov in izračunani produkciji CH₄ in NH₄⁺-N med anaerobno presnovo različnih odpadkov (Cobb in Hill, 1990, cit. po El-Mashad, 2003).

| Tip odpadka | Molekularna formula/1 C | Teoretični CH ₄ proizveden (l/g [VS] presnovljen) | Teoretični CO ₂ proizveden (l/g [VS] presnovljen) | CH ₄ (%) | Teoretični NH ₃ proizveden (l/g [VS] presnovljen) |
|-------------------|--|--|--|---------------------|--|
| Krave molznice | CH _{1,733} O _{0,83} N _{0,056} | 0,471 | 0,334 | 58,5 | 34,23 |
| Krave mesnice | CH _{1,82} O _{0,88} N _{0,042} | 0,44 | 0,346 | 56,0 | 25,09 |
| Svinjina | CH _{1,655} O _{0,767} N _{0,0334} | 0,515 | 0,320 | 61,7 | 40,23 |
| Perutnina | CH _{1,864} O _{0,909} N _{0,113} | 0,407 | 0,339 | 54,6 | 64,11 |
| Komunalni odpadki | CH _{1,59} O _{0,567} N _{0,024} | 0,698 | 0,276 | 71,7 | 17,76 |

Iz preglednice 8 je razvidno, da dá presnova perutninskih odpadkov najvišjo vsebnost amoniaka, komunalni odpadki pa najnižjo. Ne glede na razlike v sestavi živalskega gnoja od dežele do dežele daje znanje potencialno zmožnost računanja pričakovane količine proizvedenega amoniaka v anaerobni presnovi posameznega odpadka (privzeta 100 % biorazgradljivost) (El-Mashad, 2003).

b) Amoniak in puferska sposobnost sistema

Eden od najpomembnejših parametrov, ki vplivajo na stabilnost presnovališča, je povezan s pufersko sposobnostjo sistema (Georgacakis et al., 1982, cit. po El-Mashad, 2003). Puferska kapaciteta raztopine je določena iz koncentracije vsakega prisotnega pufra, njihovih pK^2 vrednosti in pH raztopine (Butler, 1964, cit. po El-Mashad, 2003). Kot rezultat ekstremno visokih koncentracij amonijevega dušika, prevladujočega v premešani tekočini presnovališča, ima sistem visoko pufersko kapaciteto in zato se dramatičen padec pH pod določeno kritično vrednostjo, na primer okoli 6, težko zgodi (Van Velsen in Lettinga, 1980, cit. po El-Mashad, 2003). Tvorba lahkohlapnih maščobnih kislin lahko zniža pufersko kapaciteto sistema, skladno z enačbo 10, toda tvorba NH_3 , ki poteka ob istem času, povišuje koncentracijo bikarbonata, skladno z enačbo 11 (npr. Georgacakis, 1982) (El-Mashad, 2003):



V primeru, da bi NH_4^+ -N zrasel do previsokih vrednosti (Albertson, 1961, cit. po El-Mashad, 2003), bi se pojavil pomemben dvig pH, tj. prek normalnega optimalnega območja za metanske bakterije, bakterijska aktivnost bi padla, kar bi rezultiralo v akumulaciji lahkohlapnih maščobnih kislin. Te akumulirane lahkohlapne maščobne kisline težijo k znižanju pH, kar daje bakterijam čas za obnovo in za vpeljavo nove stabilnosti pri nižjem nivoju produkcije plina. Za odpadke z nizko vsebnostjo dušika je glavni vir procesne

² Logaritemsko merilo disociativne konstante kisline ali baze (kislost/bazičnost).

stabilnosti izvorna bikarbonatna alkalnost odpadkov, tj. da prepreči padec pH zaradi akumulacije laskohlapnih maščobnih kislin. Koncentraciji amonijevih ionov in prostega amoniaka sta medsebojno vezani prek pH premešane tekočine presnovališča, skladno s sledečo enačbo (Kroeker et al., 1979, cit. po El-Mashad, 2003):



Ko pH pada, se ravnovesje pomakne proti desni. Ker topnost plinastih sestavin kot so H₂S, H₂, CH₄ in CO₂ pada z višanjem temperature, se bodo plini z lahkoto izločili iz raztopine in posledično so njihove koncentracije v odtoku termofilnega reaktorja nižje kot v odtoku mezofilnega presnovališča. Znižana topnost CO₂ pomeni primerljivo višji pH reaktorja pod termofilnimi pogoji (Van Lier, 1995, cit. po El-Mashad, 2003). Kakorkoli, znatno izločanje NH₃ je lahko doseženo samo pri pomembno višjih vrednostih pH (Liao et al., 1995, cit. po El-Mashad, 2003).

5.6.5.3 NEGATIVNI UČINKI AMONIAKA (TJ. INHIBICIJA/TOKSIČNOST)

Čeprav je prisotnost amoniaka pomembna za bakterijsko rast, lahko visoke koncentracije amoniaka povzročijo resne motnje v učinkovitosti procesa, tj. povzročijo razločen upad mikrobne aktivnosti (Sung in Liu, 2001, cit. po El-Mashad, 2003), prav tako kot lahko višje koncentracije alkalnih soli zemeljskih kovin, težkih kovin in sulfidov vodijo k težavam toksičnosti ali inhibicije (Kroeker, 1979, cit. po El-Mashad, 2003). Inhibicija se običajno pokaže s padcem ustaljene stopnje produkcije metana in povišanjem koncentracij laskohlapnih maščobnih kislin, medtem ko se toksičnost kaže kot popolna prekinitev metanogene aktivnosti. Anaerobno presnovališče je dokaj primerljivo z vampom živali. Zdi se, da se v prežvekovalcih z absorpcijo amoniaka skozi stene vampa prepreči pojav inhibitornih koncentracij (Zeeman, 1991, cit. po El-Mashad, 2003).

Stabilnost procesa v anaerobnem presnovališču je odvisna od vzdrževanja delikatnega biokemičnega ravnovesja med acidogenimi in metanogenimi organizmi. Procesno nestabilnost običajno manifestirajo naglo povečane koncentracije laskohlapnih kislin s sočasnim padcem produkcije metana. Takšna nestabilna situacija se lahko zgodi kot rezultat

nivoja amoniaka do 3.200 mg/l, pri kateri se še vedno lahko tvori metan (Robertson et al., 1975, cit. po El-Mashad, 2003). Močan inhibitorni učinek $\text{NH}_4^+\text{-N}$ je bil jasno demonstriran s študijami Kosterja (1989) v šaržnih poskusih, hranjenimi z lahkohlapnimi maščobnimi kislinami pri različnih koncentracijah amoniaka (0,68–2,60 g/l) in izveden z granuliranim blatom, ki je izhajalo iz industrijskega UASB reaktorja, ki je obdelovalo odpadne vode iz tovarne pesnega sladkorja (El-Mashad, 2003).

Krylova et al. (1997) so opazovali pomemben padec števila protolitičnih in metanogenih bakterij, ko so v presnovališču, ki obdeluje gnoj perutnine, prisotne koncentracije $\text{NH}_4^+\text{-N}$, ki presegajo 7.800 mg/l. Chamy et al. (1998) so demonstrirali, da visoka vsebnost proteinov v odpadni vodi iz industrije lososov vodi k razločnemu omejevanju anaerobne presnove te odpadne vode pri 37 °C v glavnem zaradi akumulacije amoniaka v mediju. Odkrita je bila tudi negativna korelacija med biorazgradljivostjo in celotno vsebnostjo trdnih snovi. Pri koncentracijah, ki presegajo 3.500 mg/l, ni bilo mogoče povečati celotnih trdnih snovi, da bi dosegli enako biorazgradljivost kot pri nižji koncentraciji amoniaka (El-Mashad, 2003).

a) Dejavniki, ki vplivajo na inhibicijo oziroma toksičnost amoniaka

Temperatura je eden izmed dejavnikov, ki vplivajo na prag inhibitornosti oz. toksičnosti amoniaka. Prav tako na ta prag vpliva pH. Tu je konstantna zveza med povišanjem koncentracije prostega amoniaka ter temperature in pH. Sklicujoč na McCartyja in McKinneyja (1961) ter McCartyja (1964), koncentracije amonijevega dušika v območju 200–1.500 mg $[\text{NH}_4^+\text{-N}]/\text{l}$ nimajo jasnega škodljivega učinka na metanogenezo, medtem ko so koncentracije v območju 1.500–3.000 mg $[\text{NH}_4^+\text{-N}]/\text{l}$ inhibitorne pri pH, ki presega 7,4. Koncentracije amoniaka, ki presegajo 3.000 mg $[\text{NH}_4^+\text{-N}]/\text{l}$, se smatrajo za toksične ne glede na pH. Koncentracije prostega amoniaka, ki presegajo 150 mg $[\text{N}]/\text{l}$, so zelo toksične. Kljub visoki alkalnosti je končni pH odvisen od delovnih pogojev in je nižji takrat, ko hidravlični zadrževalni čas pada zaradi nižje koncentracije amoniaka (Guerrero et al., 1999). Kakorkoli, učinek hidravličnega zadrževalnega časa ne more biti ločen od učinka temperature (El-Mashad, 2003).

b) Primerjava termofilnih pogojev z mezofilnimi glede na amoniak

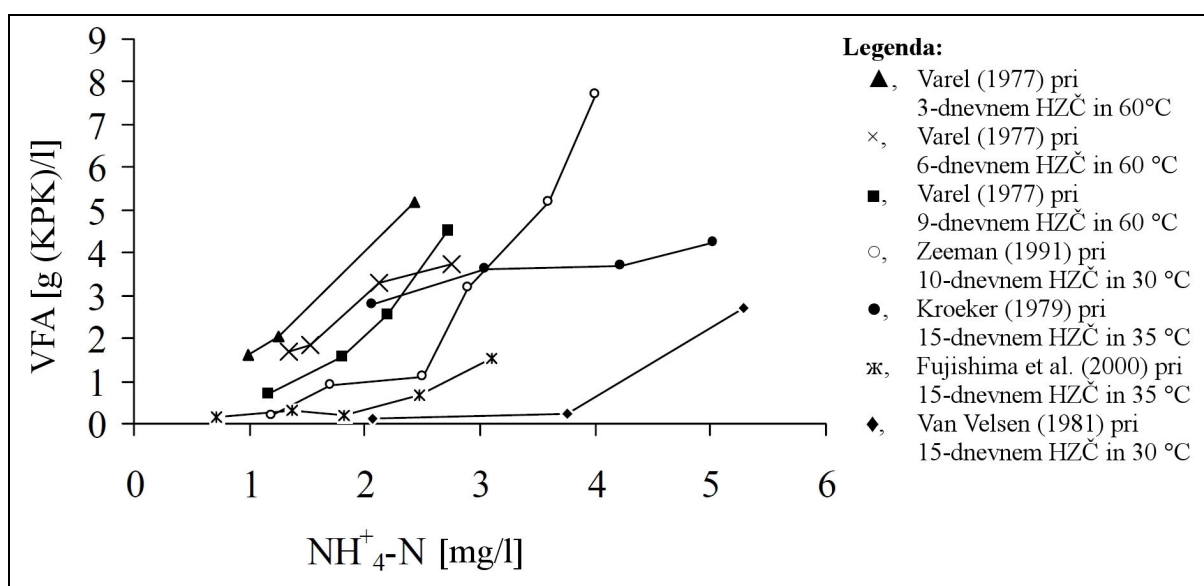
Številni raziskovalci so proučevali učinek koncentracij amoniaka na učinkovitost termofilne anaerobne presnove različnih substratov.

V termofilni (60 °C) anaerobni presnovi odpadkov goveda so Varel et al. (1977) odkrili, da pri visokih stopnjah obremenitve (zadrževalni čas delcev 3 dni) učinkovitost sistema pada. To so pripisali inhibiciji, ki jo povzroči splošno preobilje topljencev, kot so amoniak in maščobne kisline. Fermentacija gnoja prašičev pri 55 °C (Van Velsen, 1979, cit. po El-Mashad, 2003) in 40 °C (Stevens in Schulte, 1979, cit. po El-Mashad, 2003) je rezultirala v nižji produkciji plina kot fermentacija pri 35 °C. Nižja produkcija plina je bila pripisana inhibiciji prostega amoniaka. Sánchez et al. (2000) so opazovali padec produkcije metana, ko je bila temperatura povišana s 35 °C na 60 °C med šaržno presnovo gnoja goveda pri času presnove 33 dni. Takšno obnašanje je zaradi višje stopnje razgradnje organskega dušika v amonijev dušik opaženo pri 60 °C. Angelidaki in Ahring (1994) sta proučevala učinek temperature v območju 40–64 °C na anaerobno presnovo gnoja goveda pri dveh koncentracijah amoniaka (2.500 in 6.000 mg [N]/l) v kontinuirano hranjenem laboratorijskem reaktorju s 15-dnevnim hidravličnim zadrževalnim časom. Rezultati so prikazali višjo občutljivost na povišano temperaturo pri višji obremenitvi z amoniakom. Slaba učinkovitost (naglo povišanje koncentracije lahkih maščobnih kislin) je bila opažena pri koncentracijah prostega amoniaka, ki presegajo približno 700 mg [N]/l (El-Mashad, 2003).

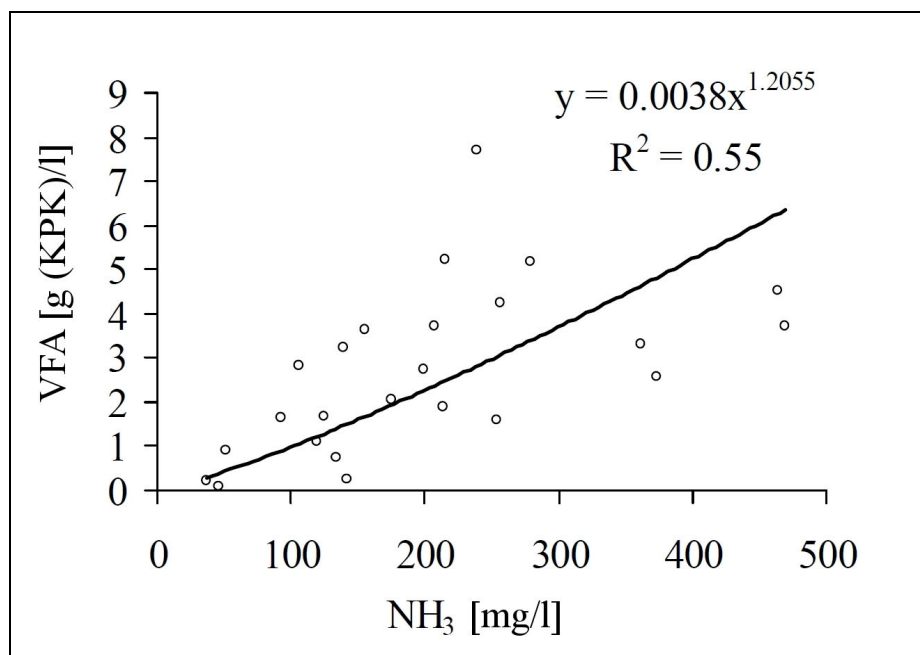
V presnovi ločeno zbranih bioodpadkov pri 37 °C in 55 °C sta Gallert in Winter (1997) izpostavila, da je imel odtok iz termofilnega reaktorja višjo koncentracijo v primerjavi z mezofilnim, kar bi lahko pripisali razgradnji proteinov. V mezofilnih in termofilnih reaktorjih so bile izračunane koncentracije prostega amoniaka 30 mg/l oziroma 126 mg/l. Te koncentracije prostega amoniaka so prenizke, da bi pomembno vplivale na metanogenez. Po drugi strani pa je Kayhanian (1994) proučeval delovne in inhibitorne meje koncentracij amoniaka v anaerobnih presnovališčih biorazgradljivih organskih delov trdnih komunalnih odpadkov z veliko trdnih snovi pri 54–60 °C. Opazil je, da koncentracija celotnega amoniaka 1.000 mg/l (preračunano 40 mg prostega amoniaka/l) ali višja neugodno vpliva na učinkovitost procesa anaerobne presnove z visokim deležem trdnih snovi. Medtem ko je

optimalna koncentracija celotnega amoniaka 600–800 mg/l (preračunano 22–24 mg [N]/l), se pri 2.500 mg/l pojavi propad procesa (El-Mashad, 2003).

Slika 5 prikazuje zvezo med odtočnimi lahkohlapnimi maščobnimi kislinami in koncentracijami celotnega amoniaka za različne substrate pod različnimi eksperimentalnimi pogoji. Čeprav je jasen trend med obema parametroma za vsako individualno študijo, ne smeta biti prezrta učinek temperature in pH pod vsakimi eksperimentalnimi pogoji. Zato so bile koncentracije lahkohlapnih maščobnih kislin grafično prikazane (slika 5) proti preračunanim koncentracijam prostega amoniaka za enake eksperimentalne pogoje, kot so prikazane na sliki 4. Kot je vidno s slike 5, je velika korelacija ($r = 0,74$) med obema parametroma (El-Mashad, 2003).



Slika 4: Zveza med koncentracijami lahkohlapnih maščobnih kislin (VFA) in koncentracijami celotnega amoniaka (El-Mashad, 2003).



Slika 5: Zveza med koncentracijami lahkih maščobnih kislin (VFA) in koncentracijami prostega amoniaka (El-Mashad, 2003).

Zaključimo lahko, da so si objavljeni rezultati precej nasprotujoči, če upoštevamo inhibicijo celotnega amoniaka. Omeniti pa je treba, da je glavna inhibitorna sestavina za metanogenezo prosti amoniak in ne celotni amoniak. To je zaradi dejstva, da je celična stena bakterij veliko bolj prepustna za nerazkrojene/nedisocirane molekule kot za ione (Van Velsen in Lettinga, 1980, cit. po El-Mashad, 2003).

Iz zgornjih rezultatov vidimo, da za razliko od pomembnosti prisotnosti amoniaka za uspešno anaerobno presnovo prisotnost previsokih koncentracij amoniaka/koncentracij prostega amoniaka neugodno vplivajo na učinkovitost procesa. Toda obseg škodljivega učinka je močno odvisen od dejavnikov, kot je prilagodljivost mikroflore (El-Mashad, 2003).

5.6.5.4 PRILAGODITEV MIKROFLORE

a) Pomembnost prilagoditve na amoniak

Čeprav veliko poročil govori o pomembnosti aklimatizacije bakterij, jih večina ne pokaže, ali je prilagoditev rezultat metabolnih sprememb že prisotne mikroflore ali je rezultat rasti nove kulture, prilagojene različnim koncentracijam amoniaka. Rezultati Zeemanove et al. (1985),

pridobljeni med presnovo govejega gnoja, jasno kažejo na prilagoditev visokim koncentracijam amoniaka (3.000 mg $[\text{NH}_4^+\text{-N}]/\text{l}$ pri 50 °C). Ali je prilagoditev rezultat notranjih sprememb v prevladujočih vrstah metanogenih bakterij ali pa sprememba v metanogeni populaciji, ni bilo jasno. Po Kosterju (1986) prilagoditev metanogene populacije visokim koncentracijam amoniaka ne more biti pripisana rasti novega tipa bakterij, temveč počasni prilagoditvi izvirne populacije med obdobjem mirovanja produkcije metana, ki je pri njegovem poskusu trajalo približno 6 mesecev (El-Mashad, 2003).

Amonijev dušik postane toksičen ali inhibitoren v presnovališču nad mejnim pragom od 1.700 do 1.800 mg/l, ko stopnja njegove tvorbe preseže stopnjo aklimatizacije metanotvornih organizmov (Van Velsen, 1981, cit. po El-Mashad, 2003). Po Melbingerju in Donnellom (1971) koncentracija amoniaka 2.700 mg/l ne vpliva na produkcijo plina v aklimatiziranem visokoobremenjenem presnovališču. Možnost metanske fermentacije za obdelavo odpadkov je v veliki meri odvisna od sposobnosti metanogenih bakterij, da se aklimatizirajo na neugodne okoljske dejavnike. Van Velsen (1981) ter Van Velsen in Lettinga (1980) sta odkrila jasen dokaz za to v dnevno hranjenih poskusih s presnovljenim blatom odplak, izpeljanem pri koncentracijah amonijevega dušika, ki so presegale 1.700 mg/l. Inhibicija je bila očitna, toda ta je bila samo začasna, saj je bil vzet zadosten čas, da se je bakterijam omogočilo aklimatizacijo. Ta aklimatizacija pojasnjuje uspešno presnovo, osnovano pri koncentracijah amoniaka, ki presegajo 1.500 mg/l pri 30 °C in pH, ki presega 7,5 (Van Velsen, 1979, cit. po El-Mashad, 2003), ter celo pri koncentracijah amoniaka 1.900–2.000 mg/l, kot je odkril Koster (1986). Van Velsen (1981) je proučeval tudi vpliv koncentracij amonijevega dušika v območju 2.070–5.290 mg/l v poskusu s kontinuirano presnovo prašičjih odpadkov pri 30 °C. Populacija presnovališča je bila že prilagojena na 1.900 mg $[\text{NH}_4^+]/\text{l}$. Pridobljeni rezultati kažejo, da je produkcija plina, ustvarjena pri 2.070 mg $[\text{NH}_4^+]/\text{l}$, za 33 odstotkov višja kot tista pri 5.290 mg $[\text{NH}_4^+]/\text{l}$. Koster in Lettinga (1988) sta proučevala učinek ekstremnih koncentracij amoniaka v šaržni presnovi krompirjevega soka pri 30 °C. Odkrila sta, da se metanogeneza še vedno dogaja pri 11,8 g $[\text{NH}_4^+]/\text{l}$, toda pri 16 g $[\text{NH}_4^+]/\text{l}$ je ostalo malo ali skoraj nič metanogene aktivnosti. Opazila sta, da je po procesu prilagoditve v obdobju 117 dni, med katerim je bilo blatu omogočeno, da se prilagodi različnim koncentracijam amoniaka, ki so presegale nivo začetnega praga 1,9 g/l, lahko sprejeta 6,2-krat višja koncentracija $\text{NH}_4^+\text{-N}$ od začetnega nivoja toksičnega praga. Celó pri ekstremno visokih

koncentracijah amoniaka je toksičnost v veliki meri obrnljiva. Po drugi strani pa rezultat Kosterja in Lettinga (1988) tudi kaže, da maksimalna specifična metanogena aktivnost (SMA_{max}) prilagojenega granuliranega blata (2,315 g/l) na krompirjevem soku pada, ko koncentracija celotnega amoniaka raste (El-Mashad, 2003).

Hashimotovi rezultati (1986), pridobljeni v kontinuirano »hranjenem« presnovališču z govejim gnojem, kažejo, da se inhibicija amoniaka začne pri približno 2.500 mg/l, in sicer v blatu, ki poprej ni bilo aklimatizirano z visokimi koncentracijami amoniaka pod termofilnimi (55 °C) oziroma mezofilnimi (35–37 °C) pogoji. V blatu termofilnega bioreaktorja, ki je bilo prej aklimatizirano s koncentracijami amoniaka med 1.400 in 3.300 mg/l, se inhibicija začne pri okoli 4.000 mg/l. Webb in Hawkes (1985) sta proučevala variiranje donosa metana med presnovo gnoja perutnine pri različnih vtočnih koncentracijah in nivojih amonijevega dušika pri 35 °C. Dodatek NH_4Cl za dvig koncentracije amoniaka na 3.744 mg/l je dal 81-odstotno inhibicijo produkcije plina pri uporabi cepiva blata, prilagojenega na približno 960 mg $[NH_4^+ - N]/l$, medtem ko se ni pokazala nikakršna inhibicija pri uporabi cepiva blata, prilagojenega na približno 3.390 mg $[NH_4^+ - N]/l$. Pri presnovi prašičjega gnoja pri 35 °C in zadrževalnem času 20 dni je bilo stabilno delovanje doseženo pri koncentracijah prostega amoniaka 663 mg/l (Georgacakis et al., 1982, cit. po El-Mashad, 2003). Stabilnost pri tako visokih koncentracijah prostega amoniaka je bila pripisana aklimatizaciji bakterij na visok nivo dušika in visoki bikarbonatni alkalnosti. Proučen je bil sistem v stanju mirovanja, medtem ko so produkcija bioplina, pH in amoniak ostali nespremenjeni vsaj 35 dni med obdobjem aklimatizacije, ki je trajalo 70 dni. Lay et al. (1997) so proučevali učinek amoniaka v območju 1.670–6.600 mg/l na produkcijo metana iz organskih odpadkov z veliko trdnih snovi (4–10 % TS) pri 37 °C in 20-dnevnem hidravličnem zadrževalnem času. Namesto koncentracij prostega amoniaka so bile odkrite visoke koncentracije amonija kot bolj pomembnega faktorja, ki vpliva na metanogeno aktivnost dobro aklimatiziranega bakterijskega sistema. Prosti amoniak je bolj vplivna sestavina, ko se uporabljajo neaklimatizirane kulture bakterij. Sung in Liu (2001) sta proučevala učinek celotnega amonijevega dušika na acetoklastično metanogeno aktivnost pri presnovi raztopljenega nemastnega suhega mleka pri 55 °C in hidravličnem zadrževalnem času 7 dni. Koncentracije celotnega amoniaka (TAN) v reaktorju so bile 400, 1.200 in 3.050 mg/l. Rezultati kažejo, da biomasa, aklimatizirana na višjo koncentracijo celotnega amoniaka lahko blaži inhibitorni učinek visoke koncentracije amoniaka. Smrtna koncentracija celotnega

amoniaka je bila okoli 10.000 mg/l, ne glede na aklimatizacijsko koncentracijo. Za odtoke iz ribjih tovarn, ki vsebujejo koncentracije amoniaka do 4 g/l, Soto et al. (1991) smatrajo anaerobno presnovo po prilagoditvenem obdobju za edino možno (El-Mashad, 2003).

b) Potrebni čas za prilagoditev

Čas, potreben za popolno aklimatizacijo, se povečuje s koncentracijo amoniaka (Robbins et al., 1989, cit. po El-Mashad, 2003). Primerna aklimatizacija lahko vzame dva meseca ali celo več. Prilagoditev bakterij na povišane nivoje amoniaka je v veliki meri odvisna od stopnje tvorjenja amoniaka, ki je določena s stopnjo obremenitve in hidravličnim zadrževalnim časom. V neprilagojenih kulturah nivo prostega amoniaka približno 150 mg/l že povzroči inhibicijo rasti, metanogene kulture, ki so prestale obdobje postopne prilagoditve, pa se lahko prilagodijo veliko višjim koncentracijam. Stabilno delovanje mezofilne anaerobne fermentacije pri koncentracijah amoniaka, ki presegajo 2.000 mg/l, se lahko pripiše aklimatizaciji metanogenov visokim koncentracijam amoniaka. Po Van Velsnu (1981) lahko presnovališče, ki obdeluje tekoči prašičji gnoj in je cepljeno z blatom iz komunalne čistilne naprave, uspešno zagnano pri obremenitvi z blatom do 0,126 kg [KPK]/kg [VS]/dan. Presnovališče bi moralo biti hranjeno s to stopnjo obremenitve vsaj 2,5 meseca, da se blatu dopusti prilagoditev (El-Mashad, 2003).

Van Velsen (1979) je v šaržnem eksperimentu pri $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ proučeval učinek koncentracije amoniaka do 5.000 mg/l na presnovljeno blato odplak (aklimatizirano na 815 mg $[\text{NH}_4^+]/\text{l}$) in presnovljene odpadke prašičev (aklimatizirane na 2.420 mg $[\text{NH}_4^+]/\text{l}$). Substrat je bil sestavljen iz mešanice očetne, propionske in butanojske kisline. Ko se je uporabilo presnovljeno blato odplak, je metanogeneza še vedno potekala pri koncentracijah amoniaka, višjih od 5.000 mg/l, čeprav je faza prilagajanja trajala do 50 dni. Ko se je tvorba metana enkrat začela, so bile sočasno eliminirane laskohlapne maščobne kisline, razen propionske kisline. Propionska kislina ni bila odstranjena v celoti celo po 90-dnevni inkubaciji. S presnovljenim prašičjim gnojem se je produkcija metana začela takoj po inkubaciji pri koncentraciji amonijevega dušika v območju 605–2.075 mg/l. Kakorkoli, odkrito je bilo, da maksimalna stopnja produkcije plina počasi pada s povečevanjem amonijevega dušika, medtem ko se je faza prilagajanja izkazala z eliminacijo propionske kisline. Očetna kislina in butanojska kislina sta bili odstranjeni istočasno, medtem ko se je

izločitev propionske kisline začela samo po 18 dnevih inkubacije. Zaradi razlik v mejah aklimatizacije za vsak tip blata ni mogoče zaključiti ali je razlog za razlike tip blata ali meja aklimatizacije (El-Mashad, 2003).

Poskusi pod termofilnimi pogoji (55 °C) s prašičjim gnojem (62,5 g [VS]/l in koncentracijo prostega amoniaka 410 mg/l) so bili izvedeni s 25-dnevnim hidravličnim zadrževalnim časom (Hashimoto, 1983, cit. po El-Mashad, 2003). Stabilnih pogojev ni bilo mogoče doseči niti po prilagoditvenem času več kot 170 dni. Metanogena aktivnost je skoraj nič pri koncentraciji 6.000 mg $[\text{NH}_4^+\text{-N}]/\text{l}$, ponovno se prične po 38 dnevih (Soto et al., 1991, cit. po El-Mashad, 2003). Stabilna produkcija metana pri presnovi govejega gnoja pri 15-dnevnem hidravličnem zadrževalnem času in 55 °C je lahko vzdrževana pri koncentracijah amoniaka do 6.000 mg $[\text{N}]/\text{l}$ po šestih mesecih delovanja (Angelidaki in Ahring, 1993). V UASB reaktorju, ki obdeluje gnoj goveda pri 55 °C, Borja et al. (1996) prikazujejo, da lahko koncentracije amoniaka 5.000 mg $[\text{N}]/\text{l}$ ovirajo proces, vendar je stabilna presnova lahko vzdrževana s koncentracijami amoniaka do 7.000 mg $[\text{N}]/\text{l}$ po šestih mesecih delovanja (El-Mashad, 2003).

Iz opisanega je jasno, da ima prilagoditev velik pomen pri doseganju uspešne presnove pri visokih koncentracijah amoniaka (1.700 mg/l in višje). Prilagoditveni čas je odvisen od uporabljene koncentracije amoniaka in stopnje organske obremenitve (El-Mashad, 2003).

5.6.5.5 MEHANIZMI INHIBICIJE AMONIAKA

a) Mehanizmi na hidrolizo in acidogenezo

Zeemanova (1991) poroča, da je pri višjih koncentracijah amoniaka poleg metanogeneze ovirana tudi hidroliza. To je opazila pri poskusih presnove govejega gnoja v kontinuirano mešanem reaktorju (CSTR) pri 30 °C. Tudi iz rezultatov Van Velsna (1981), pridobljenih pri presnovi tekočega prašičjega gnoja, je bolj ali manj viden linearen padec hidrolize v zvezi s koncentracijami celotnega in prostega amoniaka. Rezultati El-Mashada (2003) v šaržnem presnovališču gnoja krav molznic pri 20-dnevnem zadrževalnem času delcev prikazujejo močno negativno linearno zvezo med hidrolizno konstanto ter koncentracijama celotnega in prostega amoniaka. Rezultati so tudi pokazali, da je acidogeneza očitno omejevalni korak pri

koncentracijah prostega amoniaka $\leq 0,25$ g/l. Čeprav rezultati niso razkrili mehanizma učinka amoniaka na hidrolizo, je Zeemanova (1991) razložila možne učinke amoniaka na hidrolizo:

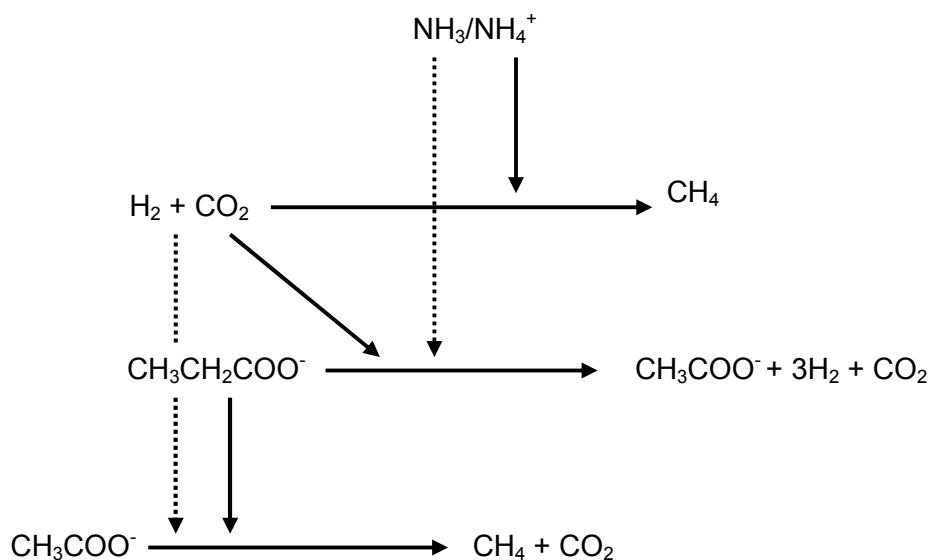
1. NH_4^+ -N inhibicija.
2. Inhibicija zaradi akumulacije vmesnih produktov, kot so lahkohlapne maščobne kisline in H_2 .
3. Simultana prisotnost višjih koncentracij NH_4^+ -N in akumuliranih vmesnih produktov povzročijo inhibicijo hidrolize.
4. Inhibicija zaradi specifičnih organskih sestavin, prisotnih v seču, namesto zaradi NH_4^+ -N.

Na osnovi modelne študije Vavilina et al. (1996), se zdi, da je koncentracija NH_3 990,5 mg/l inhibitorna za hidrolizni korak govejega gnoja. Inhibicijo encimske aktivnosti in redukcijo števila metanogenih bakterij (določeno preko najbolj verjetnega števila na cm^3) so Krylova et al. (1997) opazovali med presnovo gnoja perutnine. Avtorji niso omenili tipov encimov, ki so bili prizadeti z visokimi koncentracijami amoniaka. Iz rezultatov El-Mashada (2003) lahko sklepamo, da zaradi visoke koncentracije NH_3 ni prizadeta aktivnost encimov, temveč njihova produkcija. Kakorkoli, mehanizem inhibicije hidrolize ni jasen. Rollonovi (1999) rezultati iz anaerobne presnove odpadkov od predelave rib so pokazali, da povečanje koncentracij NH_4^+ -N (600–1.500 mg/l) rezultira v počasnem padcu stopnje metanogeneze. Hidroliza proteinov postane inhibirana pri koncentraciji 600 mg/l. Fujishima et al. (2000) omenjajo, da povišanje koncentracije amonijevega dušika iz 740 na 3.500 mg [N]/l v presnovi blata odplak z uporabo šaržnih poskusov pri 35 °C, rezultira v pomembnem padcu stopnje degradacije glukoze. To so pripisali inhibitornemu učinku na glikolitično pot, preko katere je glukoza nakisana. Degradacija glukoze je nekoliko bolj inhibirana pri 55 °C kot pri 35 °C pri koncentracijah amoniaka 3–3,7 g/l (Gallert in Winter, 1997, cit. po El-Mashad, 2003). Po Koster in Lettingi (1988), osnovano na šaržnem testu pri 30 °C, nasprotno metanogenezi, je bila acidogena populacija v granuliranem blatu komaj prizadeta z visoko koncentracijo amoniaka v območju 4.051–5.734 mg [N]/l, medtem ko je metanogena populacija izgubila 56,5 odstotkov svoje aktivnosti pod temi pogoji. Guerrero et al. (1999) so proučevali anaerobno hidrolizo in acidogenezo odpadnih vod iz ribje tovarne v kontinuirano premešanem reaktorju pri 37 °C in 55 °C ter hidravličnem zadrževalnem času v območju od 6 do 48 ur. Rezultati so pokazali, da je bila večina proteinov pretvorjenih v lahkohlapne maščobne kisline in amoniak celo pri

najnižjem hidravličnem zadrževalnem času. Posledično je vsebnost celotnega amoniaka v teh reaktorjih dosegla ekstremno visoke vrednosti v obeh primerih (15–17 g/l), kar ustreza koncentracijam prostega amoniaka do 0,66 g/l pri 37 °C in 1,64 g/l pri 55 °C. Čeprav je bilo bolj učinkovito delovanje obeh, hidrolize in acidogeneze, doseženo pri 55 °C, avtorji priporočajo mezofilni sistem, če je dvo-fazni sistem smatran za celovito obdelavo teh voda, ker bi toksični učinki amoniaka ovirali stabilno delovanje v metanogenem reaktorju pri termofilnih pogojih (El-Mashad, 2003).

b) Mehanizmi na metanogenezo

Iz raziskav izhajata dva mehanizma za škodljiv učinek visoke koncentracije amoniaka na metanogenezo. Visoka koncentracija amoniaka lahko bodisi vpliva na bakterije, ki porabljajo acetat, ali na bakterije, ki porabljajo vodik. V skladu z Zeemanovo (1991) je mehanizem NH_4^+ -N inhibicije bolj zapleten kot zveza med rezidualnimi koncentracijami lahkohlapnih maščobnih kislin in koncentracijami NH_4^+ -N. Wiegant in Zeeman (1986) sta predložila shemo (slika 5) za NH_4^+ -N (100–4500 mg/l) inhibicijo v termofilni presnovi kravjega gnoja. Ta shema ilustrira inhibicijo metanogenov, ki porabljajo vodik, z NH_4^+ -N, medtem ko bakterije, ki porabljajo acetat, niso neposredno inhibirane z NH_4^+ -N. Propionat, akumuliran prek amoniak-spodbujajočo inhibicijo bakterij, ki uporabljajo vodik, utegne igrati pomembno vlogo v akumulaciji acetata v preobremenjenih presnovališčih. Skladno z njimi je energija propionske razčlenitve močno odvisna od delnega tlaka vodika. Akumulacija propionske kisline inhibira termofilne metanogene, ki uporabljajo acetat. Ko sta prisotna oba, propionska kislina in NH_4^+ -N, je razčlenitev očetne kisline celo bolj inhibirana. Odpornost bakterij, ki uporabljajo acetat, so pripisali prilagoditvi cepiva na amonijeve koncentracije 3.000 mg [N]/l. Slika 5 prikazuje predlagano shemo Wieganta in Zeemanove (1986) (El-Mashad, 2003).

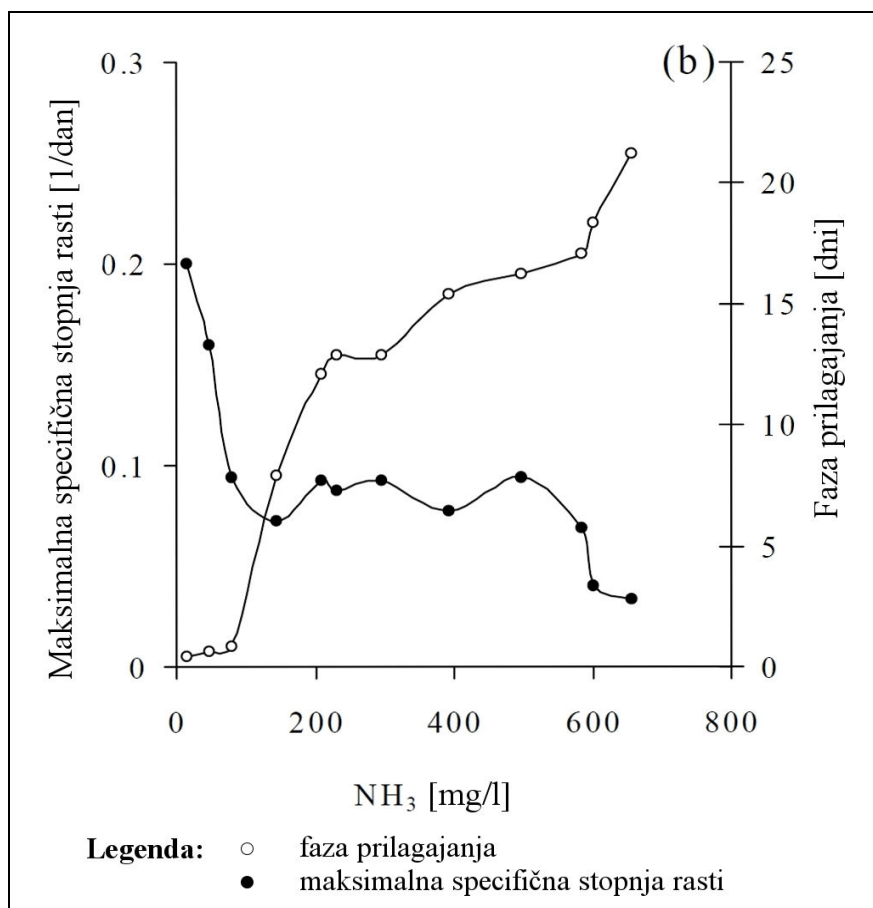


Slika 6: Predlagana shema za inhibitorno aktivnost amoniaka v termofilni presnovi kravje gnojevke. Horizontalne puščice: inhibitorne reakcije; vertikalne puščice: inhibitorne akcije. Morebitne inhibitorne akcije so pikčaste (Wiegant in Zeeman, 1986, cit. po El-Mashad, 2003).

Hobson in Shaw (1976) sta preiskovala učinek NH_4Cl na čiste kulture *Methanobacterium Formicicum* pri $38\text{ }^\circ\text{C}$, izoliranih iz odpadkov svinjakov. Rezultati so pokazali, da je pri koncentracijah amonijevega dušika 2.471 mg/l delno inhibirana rast *M. Formicicum* in produkcija plina pri pH 7,1; medtem ko koncentracije amonijevega dušika 3.294 mg/l popolnoma inhibirajo bakterije. Hobson in Shaw nista razlikovala med koncentracijami amonijevega iona in prostega amoniaka. Iz raziskav Koster in Lettinga (1984) na metanogene bakterije, ki porabljajo acetat, močnejše vpliva amonijev dušik kot na metanogene bakterije, ki porabljajo vodik pri $30\text{ }^\circ\text{C}$ nad mejno vrednostjo okoli 1.700 mg/l . Na osnovi opazovanj sta zaključila, da se acetat akumulira med šaržno presnovo mešanice oetne, propionske in butanojske kisline. Avtorja sta uporabila granulirano blato, pridobljeno iz industrijskega UASB reaktorja, ki je obdeloval odpadne vode sladkorne pese. Koster in Koomen (1988) omenjata, da se pri temperaturi $37\text{ }^\circ\text{C}$, pH 7,8 in koncentraciji amoniaka $4,9\text{ g/l}$ odplavljanje hidrogenotrofičnih metanogenov iz presnovališča, ki obdeluje blato v sistemu s kontinuirano mešanim reaktorjem, ne bo pojavilo. Avtorja to pripisujeta višjemu hidravličnemu zadrževalnemu času takega sistema (20–30 dni) v primerjavi z minimalnim potrebnim celičnim zadrževalnim časom (tj. 30,1 h). Robbins et al. (1989) so proučevali učinek dodajanja amoniaka (pri koncentracijah 0,8, 1,3, 2,4, 3,2 in 4,8 g/l) na učinkovitost anaerobne

presnove gnoja goveda pri 37 °C in hidravličnim zadrževalnim časom 16 dni. Rezultati jasno kažejo, da je bila metanogena aktivnost koriščenja acetata najbolj ogrožena s spremembo v celotnem amoniaku. Rezultati prav tako kažejo, da je bilo po vsaki spremembi v nivoju amoniaka v presnovališču koriščenje acetata inhibirano, toda po aklimatizaciji vrnjeno na normalno vrednost. Maksimalna stopnja rasti neaklimatiziranih mezofilnih acetoklastičnih metanogenov je bila reducirana s koncentracijami prostega amoniaka v tristopenjskem vzorcu (Poggi-Varaldo et al., 1991, cit. po El-Mashad, 2003). Avtorji so izračunali maksimalno stopnjo rasti iz akumulativne produkcije bioplina po fazi prilagajanja. Dolžina takega obdobja je odvisna od koncentracij prostega amoniaka (slika 8). Slika 8 kaže tri stopnje: hitro inhibicijo (0–113 mg/l), plató (114–540 mg/l) in nadaljnjo hitro inhibicijo (541–700 mg/l). Faza vzorca inhibicije kaže, da več kot en mehanizem zbiranja prostega amoniaka vpliva na mešane kulture. Na prvi stopnji je lahko kationska izmenjava/izkrivljanje, povzročena z amoniakom, smatrana kot verjeten vzrok za inhibicijo metanotvornih bakterij. Inhibicija na tretji stopnji bi bila lahko povezana z osmotskim učinkom amonijeve soli ali z mehanizmom inhibicije z amonijevim ionom na strani membrane bakterije, kjer se sinteza metana dogaja. Skladno z avtorjem bi druga interpretacija zahtevala nadaljnje raziskave. Hunik et al. (1990) so merili maksimalno stopnjo rasti acetoklastičnih metanogenov pri ekstremno visokih koncentracijah $\text{NH}_4^+\text{-N}$ v območju med 7.700 in 10.400 mg/l ter pH med 7,8 in 7,93. Uporabili so cepivo iz laboratorijskega presnovališča gnoja perutnine. Cepiva je bilo okoli 10.000 mg/l. Rezultati so podprli hipotezo amonijevo-pospešeno H^+ toksičnost (Sprott in Patel, 1986, cit. po El-Mashad, 2003). Povišanje celičnega pH so pripisali povišanju koncentracij amoniaka. Skladno z Angelidakom in Ahringom (1993) je maksimalna specifična metanogena aktivnost metanogenov, ki koristijo acetat, pri 55 °C, prisotnim v laboratorijskem kontinuirano mešanem reaktorju, ki obdeluje gnoj goveda, padel pri koncentracijah amoniaka 6 g [N]/l bolj kot hidrogenotrofična populacija. Hansen et al. (1998) so odkrili, da pri koncentracijah prostega amoniaka 1,1 g [N]/l ali več acetat predstavlja glavni del lahkohlavnih maščobnih kislin med presnovo prašičjega gnoja v kontinuirano premešanem presnovališču pri različnih temperaturah (37, 45, 55 in 60 °C). To naznanja, da so metanogene bakterije, ki uporabljajo acetat, prve inhibirane. Metanogeni, ki uporabljajo H_2 , so imeli mnogo višjo navidezno specifično rast kot metanogeni, ki uporabljajo acetat. Navidezna specifična stopnja rasti je bila izračunana iz stopnje produkcije metana s predpostavko, da je stopnja produkcije metana proporcionalna z rastjo metanogenih bakterij.

Rezultati kažejo, da se metanogeni, ki koristijo acetat, lahko smatrajo kot omejevalni med anaerobno presnovo svinjskega gnoja z visoko vsebnostjo amoniaka. Test toksičnosti amoniaka na populacije, ki koristijo acetat in vodik, so izvedeli Borja et al. (1996) z uporabo presnovljenega govejega gnoja pri 55 °C. Rezultati kažejo višjo občutljivost acetoklastičnih metanogenov v primerjavi s hidrogenotrofičnimi metanogeni. Specifična stopnja rasti za acetoklastične metanogene je bila prepolovljena pri koncentraciji amoniaka 4.000 mg [N]/l (tj. NH₃ 280 mg/l), v primerjavi s 7.500 mg [N]/l (t.j. NH₃ 520 mg/l) za hidrogenotrofične metanogene. Omeniti je še treba, da so glavne razlike med eksperimenti Borja et al. (1996) in eksperimenti Wieganta in Zeemanove (1986), količine in tip uporabljenega cepiva in koncentracijami amoniaka v cepivu (El-Mashad, 2003).



Slika 7: Zveza med koncentracijami prostega amoniaka in trajanjem faze prilagajanja ter maksimalno specifično stopnjo rasti (Poggi-Varaldo et al., 1991, cit. po El-Mashad, 2003).

5.6.5.6 UBLAŽITEV AMONIAKA

Čeprav se visoke koncentracije amoniaka smatrajo kot inhibitorne ali celo toksične za mikrofloro anaerobnega presnovališča, se je mnogo raziskovalcev posvetilo iskanju načina za izboljšanje učinkovitosti presnovališč za obdelavo odpadkov, ki so izpostavljeni visokim koncentracijam amoniaka. Ti načini lahko sestojijo bodisi iz prilagoditve sestave vtoka bodisi iz delovnih pogojev in/ali z uporabo nekaterih dodatkov (tj. kemikalij) (El-Mashad, 2003).

a) Nadzor delovnih pogojev

Težave, povezane z amoniakovo inhibicijo v procesih anaerobne presnove z veliko trdnimi snovmi, so lahko zmanjšane z eno ali več sledečimi metodami (Kayhanian, 1994, cit. po El-Mashad, 2003):

1. Redčenje vsebine presnovališča, da se zmanjša koncentracija amoniaka v tekoči fazi.
2. Prilagajanje razmerja C/N surovine.
3. Uporaba nekakšnega zunanega procesa absorpcije amoniaka.

Stopnja tvorbe amoniakove inhibitorne meje je morda lahko nadzorovana z uporabo pravilnega režima hranjenja presnovališča, npr. z uporabo razmerja (lahkohlapne kisline/alkalnost) kot ključnega parametra (Melbinger in Donnellon, 1971, cit. po El-Mashad, 2003). V šaržnem in kontinuiranem eksperimentu s prašičjim gnojem, vodenim pri 37 °C, so Braun et al. (1981) pokazali, da je lahko s pomočjo pH-nadzorovanimi operacijami in primerno izbiro temperature inhibicija NH_4^+ -N preprečena. Posledično lahko na ta način potrebo po redčenju substrata z visoko vsebnostjo amoniaka preprečimo. Za presnovo prašičjega gnoja z nizko koncentracijo trdnih snovi pri 35 °C sta Hill in Bolte (2000) odkrila, da NH_4^+ -N nikoli ne preseže 700 mg/l, tj. koncentracija, ki ne povzroči nikakršnega inhibitornega učinka na proces. Čeprav so avtorji lahko določili biološke in tehnične kriterije uporabe razredčenih odpadkov, niso pa dali ekonomske izvedljivosti sistema. Dodajanje razredčene vode lahko izboljša donos plina, toda to tudi poveča potrebno velikost presnovališča za obdelavo fiksne količine odpadkov in količino zahtevane energije za ogrevanje te količine odpadkov na delovno temperaturo. Namesto premagovanja težav z redčenjem se lahko poveša hidravlični zadrževalni čas. Za optimizacijo delovanja presnovališča je pomembno biti sposoben oceniti, kako je obseg donosa plina lahko zatrt pri

dani koncentraciji $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Webb in Hawkes, 1985, cit. po El-Mashad, 2003). Chamy et al. (1998) omenjajo alternativne rešitve za odstranitev težav z inhibicijo amoniaka, namreč nadzor pH medija tako, da zmanjša učinek prostega amoniaka; izvajanje procesa nitrifikacije-denitrifikacije ali izločitev amoniaka. Angelidaki in Ahring (1994) omenjata, da je nižanje temperature procesa lahko dobra možnost za premagovanje inhibicije amoniaka (El-Mashad, 2003).

V laboratorijskem poskusu so Cintoli et al. (1995) proučevali ionsko izmenjavo predobdelave predhodno prefiltrirane odpadne vode prašičev, ki ji je sledila anaerobna obdelava v UASB in UASB-AF reaktorjih. Zaključil je, da kombinacija izmenjave ionov z zeoliti³ in anaerobna presnova v UASB ali UASB-AF reaktorju predstavlja rešitev za doseganje znatne redukcije onesnaženosti odpadne vode iz svinjakov. Ta kombinacija lahko doseže zmanjšanje koncentracije amonija iz 1.500 mg/l na 400–500 mg/l ter odstranitev organskih snovi do 80 odstotkov pri hidravličnem zadrževalnem času 2 dni (El-Mashad, 2003).

Proučevana (Hanaki et al., 1994, cit. po El-Mashad, 2003) je bila možnost varovanja metanogenih bakterij pred inhibitornimi dejanji organskih snovi (npr. fenol, dolgoveržne maščobne kisline) in anorganskimi sestavinami (npr. težke kovine, sulfid in amoniak) z imobilizacijo celic z uporabo polivinil alkohol polnil (PVA). Pridobljeni rezultati kažejo, da medtem ko je inhibitorni učinek nekaterih sestavin lahko zmanjšan z imobilizacijo bakterij, inhibitorno delovanje amoniaka ne more biti zmanjšano, ker visok pH znotraj polnil ne more olajšati inhibitornega učinka, povzročene s prostim amoniakom. Hansen et al. (1999) so odkrili, da dodatek granul iz termofilnega UASB, ki obdeluje lahkohlapne maščobne kisline, ali povišanje hidravličnega zadrževalnega časa iz 15 dni na 30 dni pozitivno vpliva na donos metana iz prašičjega gnoja pri 55 °C. To lahko pripišemo tudi povišanemu zadrževalnemu času delcev. Zato lahko zaključimo, da povišanje zadrževalnega časa delcev predstavlja možnost ublažitve negativnega učinka visokih koncentracij amoniaka (El-Mashad, 2003).

³ Zeoliti so alumosilikati, ki imajo v svojih tridimenzionalnih strukturah dolge kanale, v katerih so razvrščeni kovinski ioni, istočasno pa se po njih lahko premikajo vodne molekule. Zeoliti so trdni ionski izmenjevalci, zato lahko kovinske ione v kanalih (npr. Na^+ , K^+ ipd.) zamenjamo z drugimi kovinskimi ioni in jih na ta način odstranimo iz raztopine.

Drugi pristop je koncept sopresnove. V seriji študij na sopresnovi govejega blata s perutninskim gnojem so Callaghan et al. (1999) odkrili, da sopresnova govejega blata z gnojem perutnine (7,5 in 15 % celotnih trdnih snovi) daje višjo skupno produkcijo metana, medtem ko sistemi z nižjo koncentracijo gnoja perutnine dajo višji specifični donos metana v primerjavi s samim govejim blatom. To je bilo mišljeno da je zaradi visoke koncentracije prostega amoniaka. Natančna koncentracija neioniziranega amoniaka, pri kateri se pojavi inhibicija, je odprta za debato. Z mešanico perutninskega gnoja in blata goveda s 7,5 odstotkov celotnih trdnih snovi je bila koncentracija $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 3.250 mg/l in koncentracija NH_3 263,5 mg/l, medtem ko so bile v mešanici perutninskega gnoja in blata goveda s 15 odstotkov celotnih trdnih snovi te vrednosti 8.800 oz. 1.087 mg/l (El-Mashad, 2003).

b) Uporaba dodatkov

Kot uporabna sredstva za ublažitev inhibitornega/toksičnega učinka amoniaka so bili predlagani različni dodatki. Angelidaki in Ahring (1993b) sta proučevala učinek dodatka minerala glin bentonit in BBO na termofilno anaerobno presnovo (55 °C) živalskega gnoja pri različnih koncentracijah amoniaka (2.500 do 5.000 mg/l). Opazila sta pozitiven učinek dodatka bentonita in BBO; tj. dodatek teh sestavin je rezultiral v hitrejšem okrevanju procesa. Ko je bil amoniak povišan neposredno iz 2.500 na 6.000 mg/l, niti bentonit niti BBO nista imela pozitivnega učinka na blažitev amoniakove inhibicije. Kakorkoli, raziskovalci niso prišli do razlage učinka bentonita na inhibicijo amoniaka. Učinek bentonita so pripisali prisotnosti kationov, kot so Ca^{2+} in Na^+ , ker se zdi, da ti ioni nevtralizirajo inhibitorni učinek amoniaka (McCarty in McKinney, 1961, Sprott in Patel, 1986, cit. po El-Mashad, 2003). V anaerobni presnovi perutninskega gnoja so Krylova et al. (1997) odkrili, da dodatek 10 odstotkov (masa/volumen) fosforita v prahu (kamnina z visoko koncentracijo fosfatov) poviša produkcijo bioplina in metana pri 7,8 g/l. Hansen et al. (1999) so proučevali nekaj metod za izboljšanje donosa metana iz gnoja prašičev pri 55 °C pri visokih koncentracijah amoniaka (6.000 mg [N]/l). Prvič, dodatek 1,5-odstotnega (masni delež) aktivnega oglja, drugič, dodatek 10-odstotnega (masni delež) glavkonita (zelenkast železov silikat) in končno, dodatek 1,5-odstotnega (masni delež) aktivnega oglja in 10-odstotnega (masni delež) glavkonita. Rezultati so kazali povišanje donosa metana za okoli 1,88-, 1,34- oz. 2,91- kratnik vrednosti brez kakršnihkoli dodatkov (El-Mashad, 2003).

5.6.5.7 DODATNO ČIŠČENJE

Za zmanjševanje odtočnih koncentracij amoniaka obstaja mnogo metod. Siegrist (1996) omenja izvedljive kemične in biološke procese za reciklažo ali eliminacijo amonija iz supernatanta presnovališča:

- Sedimentacija amonija kot $MgNH_4PO_4$ z dodajanjem fosforjevega in magnezijevega oksida. Ta metoda je izvedljiva, toda dražja zaradi zahtevanih kemikalij, kot tudi sušenja usedline. Toda usedlina (struvit) je uporaben produkt.
- Delno odstranjevanje amoniaka je lahko doseženo z izluščevanjem amoniaka, ki mu sledi biološki proces poliranja.
- Nitrifikacija amonija v biološkem koraku čistilne naprave in denitrifikacija nitrata v terciarni filtraciji z dodatkom lahko razgradljivih sestavin. Denitrifikacija z metanolom je z današnjimi cenami metanola najcenejša rešitev.
- Ločena prekinjajoča nitrifikacija/denitrifikacija supernatanta presnovališča. To metodo uporabljamo, če supernatant presnovališča močno inhibira nitrifikacijo ali če je anoksična cona premajhna za dodatek organskega ogljika.
- Kombinacija nitrifikacije in drugega procesa, ki se imenuje ANAMMOX (anaerobna oksidacija amonija), je uporabljena za odstranjevanje amonija iz odpadnih vod, ki imajo visoke koncentracije amoniaka (Jetten et al., 1999).

5.7 PRODUKCIJA VODIKA

V anaerobni obdelavi se organski polutanti najprej preoblikujejo v vodik, skupaj z lahkohlavnimi maščobnimi kislinami in alkoholi. Vmesne metabolite metanogeni nadalje razgradijo in se preoblikujejo v metan z redukcijo kemijske potrebe po kisiku (KPK). Za anaerobna presnovališča je bilo mišljeno, da tvorijo plin vodik v majhnih količinah, ker metanogeni hitro uporabljajo vodik za tvorbo metana (Archer et al., 1986, Huang et al., 2000, Kidby in Nedwell, 1991, Voolapalli in Stuckey, 2001, cit. po Cheong in Hansen, 2006). Sistem dvofazne anaerobne razgradnje sta najprej predlagala Pohland in Ghosh (1971). Sistem kaže na razvoj edinstvenih kislinotvornih in metanotvornih populacij v dveh ločenih reaktorjih (Azbar in Speece, 2001, Demirel in Yenigun, 2002, Fox in Pohland, 1994, cit. po Cheong in Hansen, 2006). V takem sistemu najdemo samo počasi rastoče acidogene v prvi

fazi, ki obsegajo tvorbo lahkih maščobnih kislin, medtem ko počasno rastoče acetogene in metanogene najdemo v drugi fazi, kjer se lahke maščobne kisline pretvorijo v glavnem v metan in ogljikov dioksid. Acidogena faza lahko tudi tvori vodik kot stranski produkt. Nekaj študij se je med procesom anaerobne pretvorbe osredotočilo na pridobivanje večinoma plina vodika namesto metana (Cheong in Hansen, 2006).

Plin vodik je idealen vir goriva in ne tvori toplogrednih plinov. Izgorevanje vodika v avtomobilih je 50 odstotkov bolj učinkovito kot bencin, ker se vodik lahko sežiga zelo čist, bencin pa se mora zanesti na stehiometrične mešanice in katalitične kontrole izpušnih plinov za nadzor emisij (Mizuno et al., 2000, Swain et al., 1983, Van Ginkel et al., 2001, cit. po Cheong in Hansen, 2006). Poleg tega ima vodik sposobnost, da se shrani v trdnem stanju kot metalni hidrid, voda pa je edini stranski proizvod zgorevanja (Billings, 1991, Lay, 2001, cit. po Cheong in Hansen, 2006). Mnogi verjamejo, da uporaba vodika kot alternativnega vira energije lahko nadomesti fosilna goriva. Vodik se lahko proizvaja z elektrolizo in termično dekompozicijo vode z nefosilnimi viri goriv, toda ti procesi so dražji v primerjavi z metodami, ki izkoriščajo fosilna goriva (Hart, 1997, Kapdan in Kargi, 2006, cit. po Cheong in Hansen, 2006).

Produkcija vodika z uporabo mikroorganizmov je zanimivo področje izvedljive tehnologije (Levin et al., 2004, Zajic et al., 1987, cit. po Cheong in Hansen, 2006.). Fermentativni anaerobni mikroorganizmi, kot so vrste *Clostridium*, so znani po tem, da so primerni za tvorbo vodika iz ogljikovih hidratov (Kataoka et al., 1997, Nandi in Sengupta, 1998, Reimann et al., 1996, Taguchi et al., 1996, cit. po Cheong in Hansen, 2006). Kisli pH, izsušitev, kemikalije, vročina ali radiacija lahko odvrnejo metanogene, ki uporabljajo vodik, z zmanjšanjem aktivnosti dehidrogenaze, medtem ko vodikotvorna sporotvorna *Clostridia* ostane živa v mešanici bakterijskih populacij (Chen et al., 2001, Cheon in Hansen, 2006, Sparling et al., 1997). Skoraj vse te študije so bile izvedene tako, da se je vodik tvoril iz odpadnih vod, bogatih z ogljikovimi hidrati, znotraj konvencionalnih mezofilnih temperaturnih območij (Angenent et al., 2004, Kapdan in Kargi, 2006, Mizuno et al., 2000). Kakorkoli, proces termofilne fermentacije ima običajno visoko stopnjo produkcije in bi lahko bil zanimiv za industrijsko uporabo, ker je mnogo industrijskih odpadnih vod, kot so tiste iz predelave hrane, izpuščenih pri visokih temperaturah. Pogosto je bolj zaželeno, da se

obdelujejo pod termofilnimi pogoji, ki so domnevno bolj učinkoviti pri uničevanju patogenov in razkroju organskih snovi ter so bolj odporni proti onesnaženju (Mackie in Bryant, 1995, Talabard et al., 2000, Wiegant et al., 1986, Yu in Fang, 2000, Zabranska et al., 2000, cit. po Cheong in Hansen, 2006). Dugba in Zhang (1999) sta proučevala sistem temperaturno-fazne anaerobne presnove za obdelavo odpadnih vod iz mlekarn in poročata, da je termofilno-mezofilna obdelava boljša od mezofilne-mezofilne, če se primerja odstranjevanje trdnih snovi, tvorbo bioplina in uničenja koliformnih bakterij. Nekatere termofilne vrste *Clostridium* in *Thermoanaerobacterium* lahko tvorijo vodik iz organskega substrata pri termofilnih temperaturah (Collet et al., 2003, Lamed et al., 1988, Liu et al., 1996, Lovitt et al., 1988, Ueno et al., 1996, 2001, Wiegel et al., 1989, cit. po Cheong in Hansen, 2006).

Cheong in Hansen (2006) sta raziskovala primernost obogatitve in gojitvene parametre za vodikotvorne bakterijske skupnosti, ki bi lahko rezultirale v najvišji stopnji tvorbe vodika, z uporabo mešanega anaerobnega blata iz sintetične odpadne vode pri termofilni temperaturi 55 °C. Pri tem sta prišla do ugotovitev, da je povečana produkcija vodika lahko dosežena pri pravilnem nivoju pH kultur z obogatitvijo vodikotvornih sporotvornih bakterij z organskimi snovmi, bogatimi z ogljikovimi hidrati pod termofilnimi pogoji (55 °C). Pogoji toplotne obdelave in obogatitev so bili glavni obdelovalni vplivi, ki so bili pomembni za produkcijo vodika. S kislinsko obogatitvijo s pH 3, je gojenje pri pH 7 pozitivno prispevalo na donos produkcije vodika, toplotna obdelava cepiva pa po kislinski obogatitvi s pH 5 v primerjavi z blatom, ki ni toplotno obdelano, rezultira v povečani produkciji vodika. Ni pa bilo pomembnih razlik v produkciji vodika, ki je slonela izključno na dveh nivojih dušika skozi celotne šaržne termofilne eksperimente. Bioplin je vseboval do 53–64 odstotkov vodika, medtem ko so pogoji pH kultur kazali maksimalno vodikovo evolucijo. Pod termofilnimi temperaturami je bil dosežen maksimalni potencial produkcije vodika 134 ml s stopnjo specifične produkcije vodika 25 ml H₂/h/g celic pri pH kultur 5 (po toplotni obdelavi in obogatitvi pri pH 5). V termofilnih šaržnih eksperimentih so bili glavni vmesni metaboliti acetat, n-butirat in etanol. Tvorba propionata je bila popolnoma zadušena med fermentacijo. Donosi proizvedenega vodika so bili povezani s povečanimi koncentracijami n-butirata, prisotne količine etanola pa so pomembne v šaržah, ki so tvorile nižje donose vodika. Ti rezultati nakazujejo, da je termofilna acidogeneza, ki povečuje produkcijo vodika, dosledna z biokemično potjo fermentacije butirata (Cheong in Hansen, 2006).

5.8 NADZOR PATOGENOV Z ANAEROBNO PRESNOVO

Blato živine in blato iz čistilnih naprav se lahko obdeluje z anaerobno presnovo pri mezofilnih ali termofilnih temperaturah. Zaradi stabilnosti in nižje porabe energije mezofilno anaerobno presnovo uporabljamo pogosteje kot termofilno presnovo. Čeprav je zmanjšanje koncentracije patogenov doseženo v obeh sistemih, je učinek inaktivacije patogenov nižji v mezofilni presnovi. Bendixen (1999) je analiziral gnilišča na Danskem. Število patogenov v toku odpadne vode je bilo zmanjšano za 1–2 log₁₀ enot med mezofilno presnovo in za 4 log₁₀ enot med termofilno presnovo. Kumar et al. (1999) so proučevali preživetje nekaterih patogenih bakterij v anaerobnih šaržnih presnovališčih pri 18–25 °C in 35 °C v laboratorijskih pogojih. *E. coli* in *Salmonella typhi* sta pri sobni temperaturi preživel do 20 dni, vendar je bil pri 35 °C čas preživetja skrajšan na 10 dni. *Shigella dysenteriae* je bil temperaturno bolj občutljiv organizem, ki je pri sobni temperaturi preživel le 10 dni in 5 dni pri 35 °C. *Streptococcus faecalis* je preživel najdaljše obdobje do 35 dni pri sobni temperaturi in 15 dni pri 35 °C. Preiskava preživetja *Giardia* (Hu et al., 1996) pri mezofilni anaerobni presnovi blata odplak je pokazala, da je bila koncentracija cist okoli 900.000/kg mokre teže blata po anaerobni presnovi, toda kužnost cist ni bila določena (Svoboda, 2003).

Termofilna anaerobna presnova je bolj obetaven postopek za inaktivacijo patogenov (Bohm et al., 1999, cit. po Svoboda, 2003). Na mezofilnem anaerobnem presnovališču Harrogate South Sewage Treatment Works je bilo število enterobakterij zmanjšano za 90 odstotkov in enterovirusov za 99 odstotkov, vendar ni bilo opaziti vpliva na jajčne celice *Ascaris*. Termofilna naprava je preseгла dezinfekcijske sposobnosti mezofilne naprave in število enterobakterij, temperaturno odpornih koliformnih bakterij in fekalnih streptokokov je bilo zmanjšano pod 10⁴ na liter. Citopatski virusi so bili nezaznavni in jajčne celice *Acsaris suum* so izgubile svojo sposobnost preživetja v 4 urah. Plachy (1997) je prav tako pokazal, da je mezofilna anaerobna presnova s 30-dnevnim zadrževalnim časom imela majhen učinek na jajčeca *Ascaris suum*, 76,2 odstotkov jih je bilo še vedno viabilnih, medtem ko je termofilna anaerobna presnova pri 54 °C uničila vsa jajčeca v 10 minutah. Olsen in Larsenova (1987) raziskava termofilne presnove (53 °C) je ponudila podatke o času decimiranja (T₉₀ ali 90 % odstranitev) za različne bakterije. *Streptococcus faecalis* je imel T₉₀ 1 uro, *Salmonella*

typhimurium 0,7 ure, *Salmonella Dublin* 0,6 ure, *Staphylococcus aureus* 0,5 ure in *E. coli* 0,4 ure. Druga študija od Martensa et al. (1998) je pokazala, da je bila potrebna 30-urna obdelava za inaktivacijo *Salmonella*, fekalne streptokoke in večino virusov, ki so povezani z živino s termofilno anaerobno presnovo gnojnice goveda (Svoboda, 2003).

Virusi živalskih bolezni, ki jih je potrebno prijaviti (virus klasične prašičje kuge, virus bolezni Aujeszkega ter virus slinavke in parkljevke) je težje proučevati na velikih napravah. Razpoložljivi podatki so zato redkejši. Vendar pa se s primerjavo kinetike inaktivacije nekaterih indikatorskih bakterij in virusov lahko dokaže, da kinetika inaktivacije *Salmonellae* skoraj ustreza virusom iz družine pikornavirusov⁴. Za viruse iz te skupine je znano, da so razmeroma stabilni v okolju, še posebej pred kemikalijami. Virus ECBO, na primer, je organizem, uporabljen za test virucidnega učinka za razkužila v skladu s predpisi nemškega veterinarskega združenja (DVG, 1988). Zatorej študije inaktivacije z uporabo *Salmonellae* v anaerobnih čistilnih napravah (zahteva po zakonu v Nemčiji) kažejo inaktivacijo pikornavirusov ali drugih okoljsko manj stabilnih virusnih povzročiteljev bolezni, ki se lahko pojavijo v gnojnici (Svoboda, 2003).

Za viruse, ki se naravno pojavljajo v surovem blatu, se zdi, da so s procesi presnove inaktivirani počasneje kot laboratorijski sevi, zasajeni v blato. Tesno združenje naravno prisotnih virusov z organsko snovjo v blatu je lahko razlog za težjo inaktivacijo (Goddard et al., 1981, cit. po Svoboda, 2003). Ti rezultati tudi kažejo, da lahko obstaja splošna težava s poskusom ekstrapoliranja podatkov, pridobljenih z uporabo blata, zasajenim z virusom, s tistimi, pridobljenimi z naravno prisotnimi organizmi. Ward in Ashley (1976) sta proučevala učinek anaerobno presnovljenega blata na polioviruse pri 4 in 28 °C in ugotovila, da se je inaktivacija virusa povečala s časom in temperaturo. Stopnja inaktivacije, verjetno zaradi poškodbe RNA, je bila v razponu od 10-kratnega znižanja (ali več) na dan pri 28 °C do približno 10-kratnega vsakih 5 dni pri 4 °C. Monteith et al. (1986) so zasejali goveje enteroviruse in parvoviruse v tekoč živalski gnoj in ugotovil, da sta bila oba hitro inaktivirana

⁴ Pikornavirus (picornavirus; *Picornavirus*) so majhni (20–30 nm) virusi RNK brez ovojnice. Pomembna predstavnika sta pri ljudeh polio virus in virus hepatitisa A-HAV. Polio virusi povzročajo slinavko in parkljevko pri govedu.

s procesom anaerobne presnove pod termofilnimi (55 °C) pogoji, po 30 minutah pa ni bil odkrit noben virus. Pod mezofilnimi pogoji so preživel 13 oziroma 8 dni (Svoboda, 2003).

Proces anaerobne presnove je lahko kombiniran z aerobno avtotermalno predobdelavo ali toplotno predobdelavo. Ti kombinirani procesi imajo mnogo večjo zmogljivost za odpravo patogenov (Ward et al., 1998, cit. po Svoboda, 2003). Za avtotermalno predobdelavo je bilo dokazano, da lahko naredi delovanje anaerobnega presnovališča bolj stabilno v primerjavi s samo anaerobno presnovo. Avtotermalna predobdelava je dosledno zmanjševala fekalne koliformne bakterije pod mejo zaznavanja, ki so ostale na nizki ravni skozi celoten proces presnove (Svoboda, 2003).

Naprave s sopresnovo obdelujejo živalsko gnojevko z drugimi organskimi odpadki, zlasti iz predelave hrane, ki bi lahko bili kontaminirani s patogeni, vključno s tistimi, katerih bolezn je treba prijaviti. Da bi zagotovili, da je obravnavani material brez teh patogenov, je potreben dodaten korak pri obdelavi, ki vključuje segrevanje polproizvoda na 70 °C za 1 uro. Ta kombinirana obdelava inaktivira testne mikroorganizme *Faecal Streptococci*, rhinovirus kopitarjev, enterovirus goveda, *Salmonella senftenberg* za 4 do 7 log₁₀ enot, medtem ko je bil paravirus goveda zmanjšan samo za 3 do 3,5 log₁₀ enot (Svoboda, 2003).

Odstranjevanje patogenov je lahko opisano z enačbo prvega reda (Dohanyos et al., 1998):

$$\frac{dN}{dt} = -K_b N, \quad (13)$$

kjer je N število celic in K_b stopnja razgradnje biomase. Ker se K_b povečuje z naraščajočo temperaturo, bi bil čas, potreben za inaktivacijo večine patogenov, nekaj tednov pri 20 °C, nekaj dni pri 35 °C in nekaj ur pri 55 °C. Bendixen (1995) je opisal vpliv temperature presnovališča na 90-odstotno (T_{90}) zmanjšanje patogenov v mešanici blata živine (preglednica 9) (Svoboda, 2003).

Preglednica 9: Čas v dnevih, potreben za zmanjšanje aktivnosti patogenov za 90 % (T_{90}) pri različnih temperaturah v anaerobnem presnovališču (Bendixen, 1995, cit. po Svoboda, 2003).

| | Temperatura presnovališča (°C) | | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------|----|-------|-----|------|------|------|
| | 5 | 20 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
| Bakterija | | | | | | | |
| Salmonella sp. | | 14 | 2,4 | | | | |
| <i>E. coli</i> | | 14 | 1,8 | | | | |
| <i>Faecal Streptococci</i> | | | 2 | | | | |
| Virusi | | | | | | | |
| Slinavka in parkljevka | >98 | 14 | 1 | 0,5 | 0,2 | 0,05 | 0,05 |
| Aujeszky | 98 | 14 | 0,2 | 0,1 | 0,04 | 0,01 | 0,01 |
| Paraziti | | | | | | | |
| Jajčeca Nematod | | | 21-35 | | | | 0,2 |

Študije Haas et al. (1995) in Pesaro et al. (1995) pa so pokazale, da temperatura ni edina komponenta, ki inaktivira patogene med anaerobno presnovo. Kombinacija drugih dejavnikov, kot so pH in koncentracija prostega amoniaka, prav tako prispevajo k stopnji inaktivacije (Svoboda, 2003).

6 TOPLOTNE IN ENERGIJSKE POTREBE TERMOFILNE ANAEROBNE PRESNOVE BLATA

Glavna težava pri termofilni presnovi blata v primerjavi z mezofilno presnovo je velika potreba po toploti za vzdrževanje sistema. Temperatura je za okoli 20 °C višja in to zahteva dodatne toplotne vire.

Toplotne potrebe za presnovo blata na splošno sestojijo iz treh delov: prvi del, potreben za dvig temperature vtočnega blata za presnovo; drugi, za kompenziranje toplotnih izgub skozi stene presnovališč in tretji, za kompenzacijo izgub, ki bi se lahko pojavile v cevovodih med virom toplote in presnovališčem. Z ustrežno konstrukcijo se lahko toplotne izgube v cevovodu (tretji del) minimizira do točke, kjer se takšne izgube lahko zanemari.

Energijske potrebe anaerobne presnove blata sestojijo iz mešanja in črpanja. Te energijske potrebe so v glavnem enake kot v mezofilnem procesu.

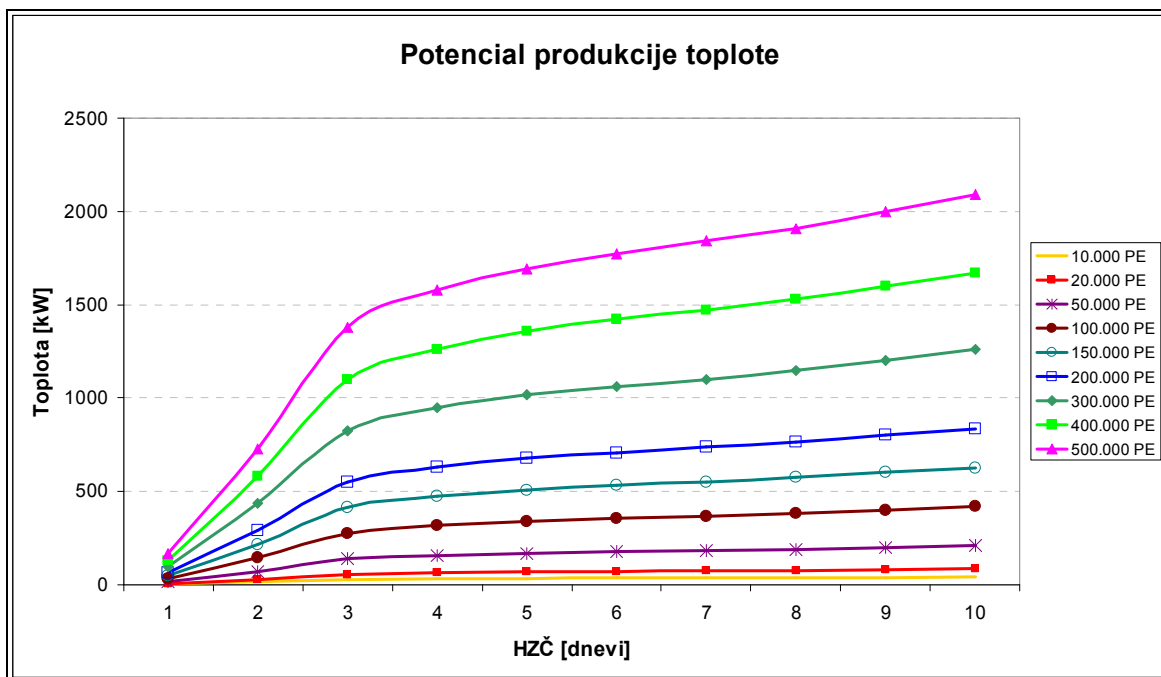
Glavni vir energije v vseh procesih anaerobne presnove je bioplin, proizveden v samem procesu. Običajno je bioplin uporabljen v kogeneracijskih motorjih z notranjim zgorevanjem, imenovanim tudi CHP (Combined Heat and Power) enota za proizvodnjo energije (elektrike). Odpadna toplota iz delovanja enote CHP je uporabljena kot glavni vir toplote za proces presnove. Standardna CHP enota skrbno izkoristi odpadno toploto v nizu treh toplotnih izmenjevalcev, ustvarjajoč standardni toplotni krog 70/90 °C, z uporabo vode kot toplotnega medija.

Za izvedbo toplotne analize morajo biti določene stopnje produkcije bioplina. Ker se bioplin koristi v enoti CHP, mora biti določena stopnja transformacije energije, da se ugotovi toplotni potencial proizvedenega bioplina. Na koncu se določijo toplotne zahteve presnovališča in blata ter se nato primerjajo s toplotnim potencialom, da se vidi, ali je toplotni potencial zadosten za uspešno termofilno presnovo blata (Zupančič in Roš, 2003).

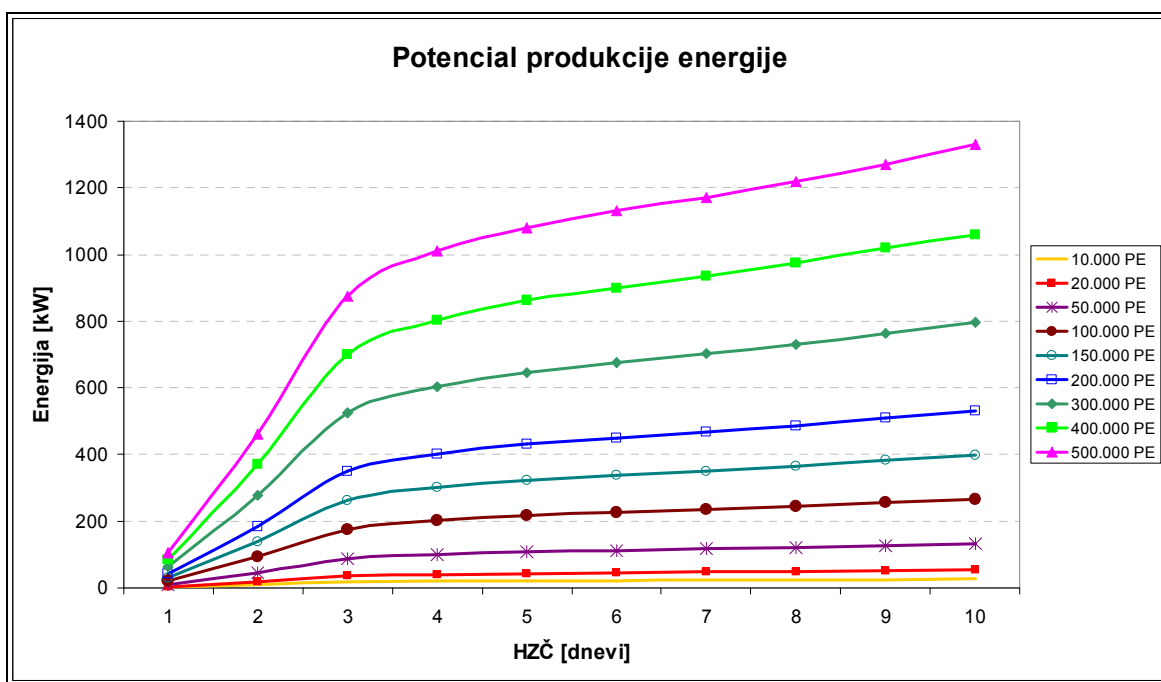
Za določitev energijskega in toplotnega potenciala proizvedenega bioplina mora biti določeno razmerje ali stopnja energijske transformacije iz kemijske energije goriva v toploto in moč. Običajno so ti podatki kot transformacijski količniki predstavljeni s specifičnim tipom enote CHP, ki jih zagotovi proizvajalec motorja.

V enoti CHP se okoli 35 odstotkov energije goriva pretvori v električno energijo, toplotne izgube so okoli 10 odstotkov, delež toplote, ki se lahko koristno uporabi, pa je 55 odstotkov. Teh 55 odstotkov toplote je dosegljivih pri različnih temperaturah, kar je odvisno od proizvajalca motorja. Najpogosteje je uporabljen standardni sistem 70/90 °C, kar pomeni, da je ogrevalna voda iz enote CHP sproščena pri 90 °C, sistem uporabe (za ogrevanje blata in presnovališča) pa mora biti skonstruiran tako, da se ogrevalna voda vrne s 70 °C.

Za določitev toplotnega potenciala bioplina mora biti določena kemična energija goriva (toplotna kapaciteta metana). Obstajata dve toplotni kapaciteti metana: zgornja toplotna kapaciteta ($H_S = 391.700 \text{ kJ/m}^3$) in spodnja toplotna kapaciteta ($H_I = 35.700 \text{ kJ/m}^3$) pri STP (standardna temperatura in tlak). Razlika v kapaciteti se pojavi, ko se para v izpušnih plinih ohladi pod 100 °C in kondenzira. Na splošno izpušni plini zaradi korozije niso nikoli ohlajeni pod 120 °C, zato je za izračun uporabljena spodnja toplotna kapaciteta. Ob upoštevanju vrednosti toplotne kapacitete proizvedenega metana in stopnje transformacije energije (35 % za elektriko in 55 % za toploto) so na sliki 8 predstavljeni toplotni potenciali kot funkcija hidravličnega zadrževalnega časa in velikosti čistilne naprave (PE) (Zupančič in Roš, 2003).

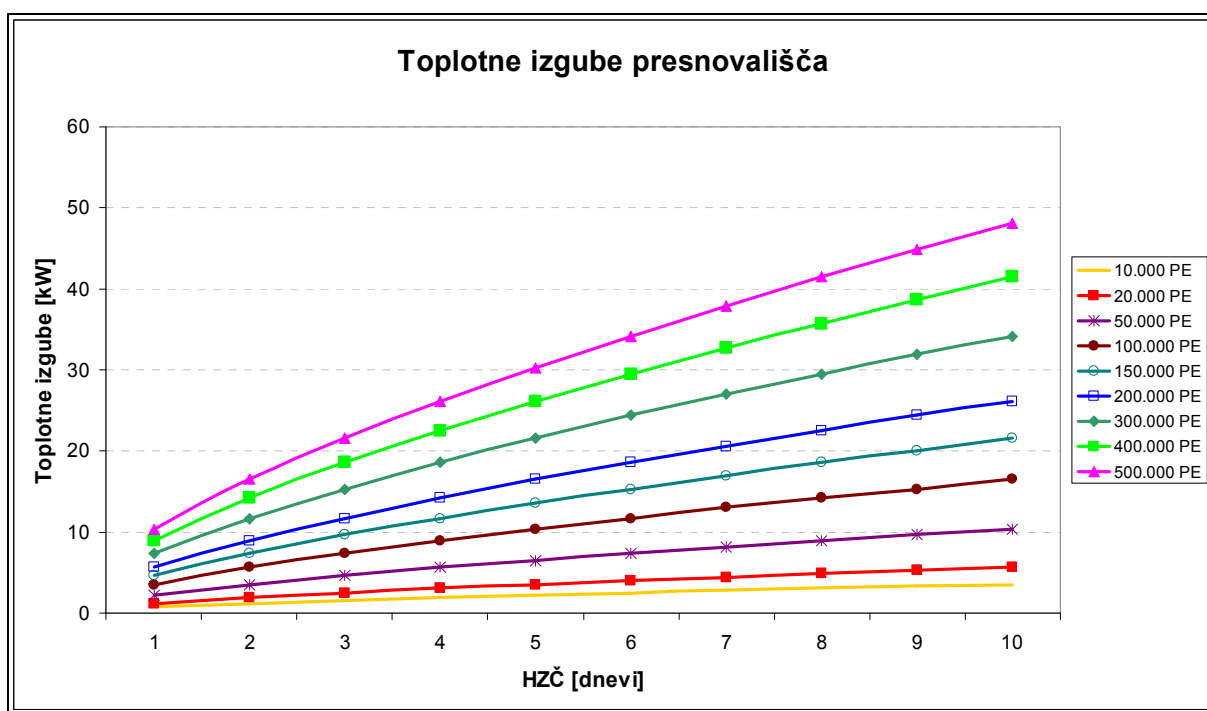


Slika 8: Potencial tvorbe toplote, proizvedene iz bioplina v enoti CHP v odvisnosti od hidravličnega zadrževalnega časa (HZČ) in števila PE (Zupančič in Roš, 2003).

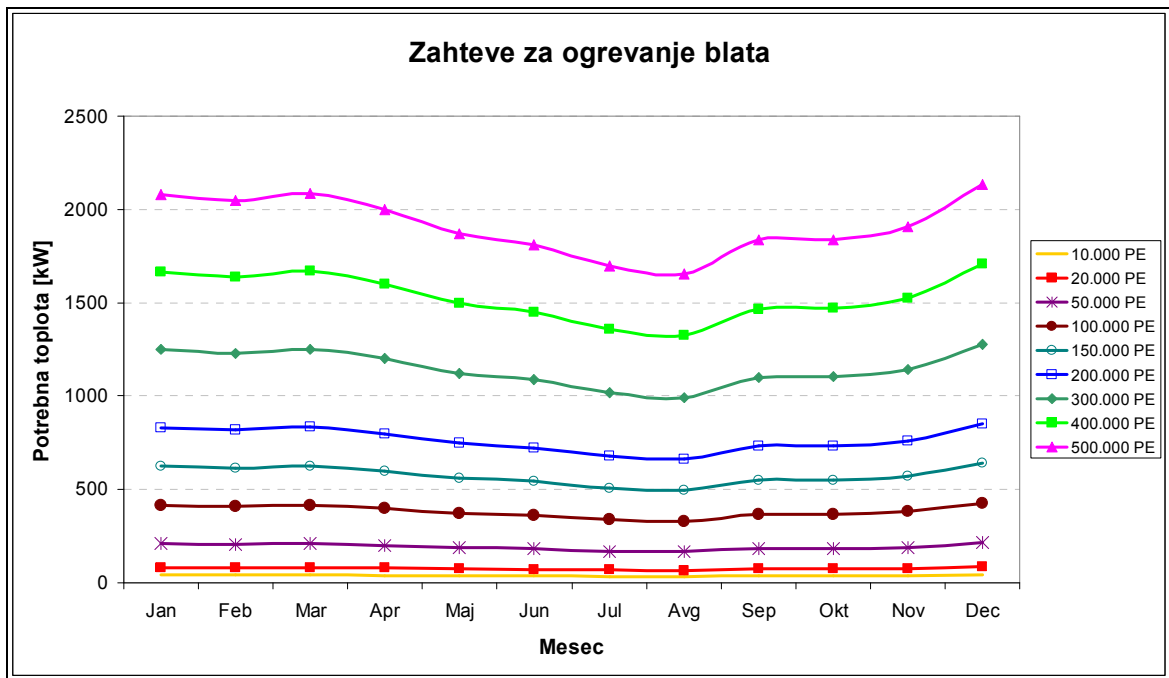


Slika 9: Potencial tvorbe energije (elektrika), proizvedene iz bioplina v enoti CHP (Zupančič in Roš, 2003).

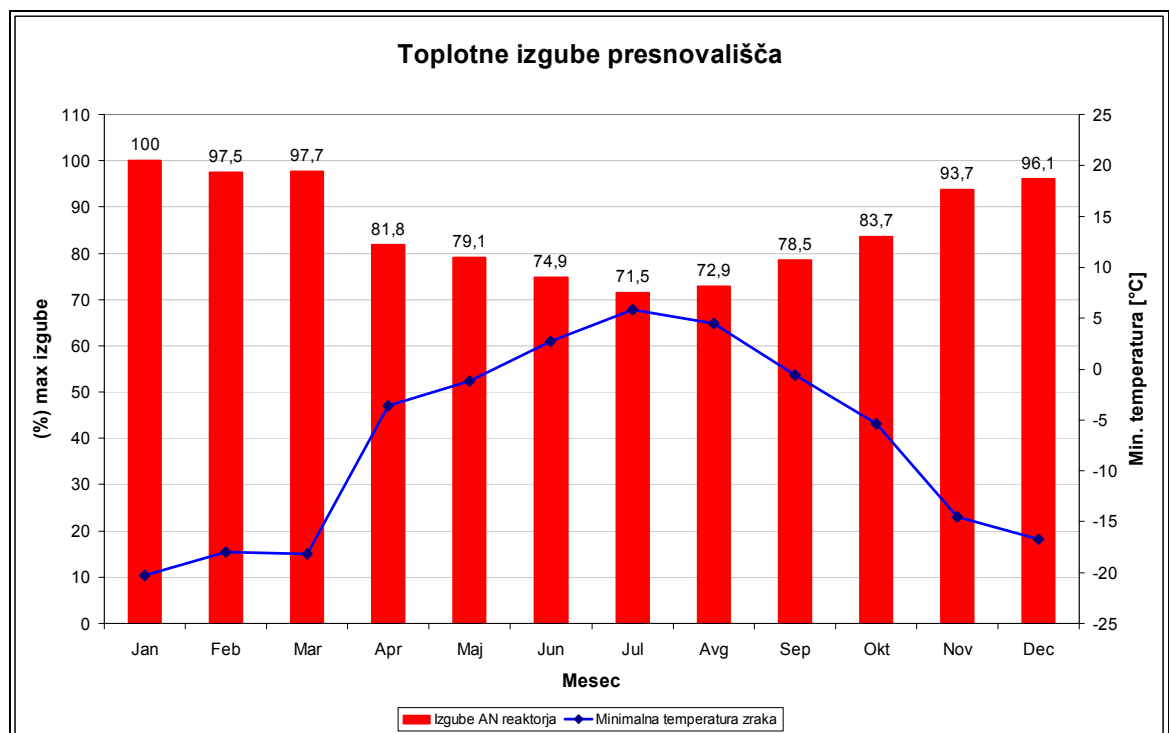
Toplotne izgube presnovališča so odvisne od zunanjih temperatur in površine, ker je konstrukcija standardna in zato malo spremenjena. Površina presnovališča je odvisna od njegovega volumna; volumen presnovališča je sorazmeren s hidravličnim zadrževalnim časom. Toplotne izgube presnovališča so linearno odvisne od velikosti čistilne naprave, ker je tok blata sorazmerno povečan v večji čistilni napravi. Zato se večje toplotne izgube pojavijo, ko je zunanja temperatura najnižja in je volumen presnovališča največji. Toplotne izgube so predstavljene v sliki 10. Učinek zunanje temperature je predstavljen na sliki 12. Toplotna potreba za ogrevanje blata je odvisna samo od vtočne temperature in masnega toka blata. Masni tok blata pa je odvisen od velikosti čistilne naprave. Volumen presnovališča ne vpliva na toplotne zahteve blata. Toplotne zahteve blata so predstavljene na sliki 11 (Zupančič in Roš, 2003).



Slika 10: Toplotne izgube presnovališča kot funkcija hidravličnega zadrževalnega časa in velikosti čistilne naprave (v kW) za minimalne temperature (v januarju) (Zupančič in Roš, 2003).

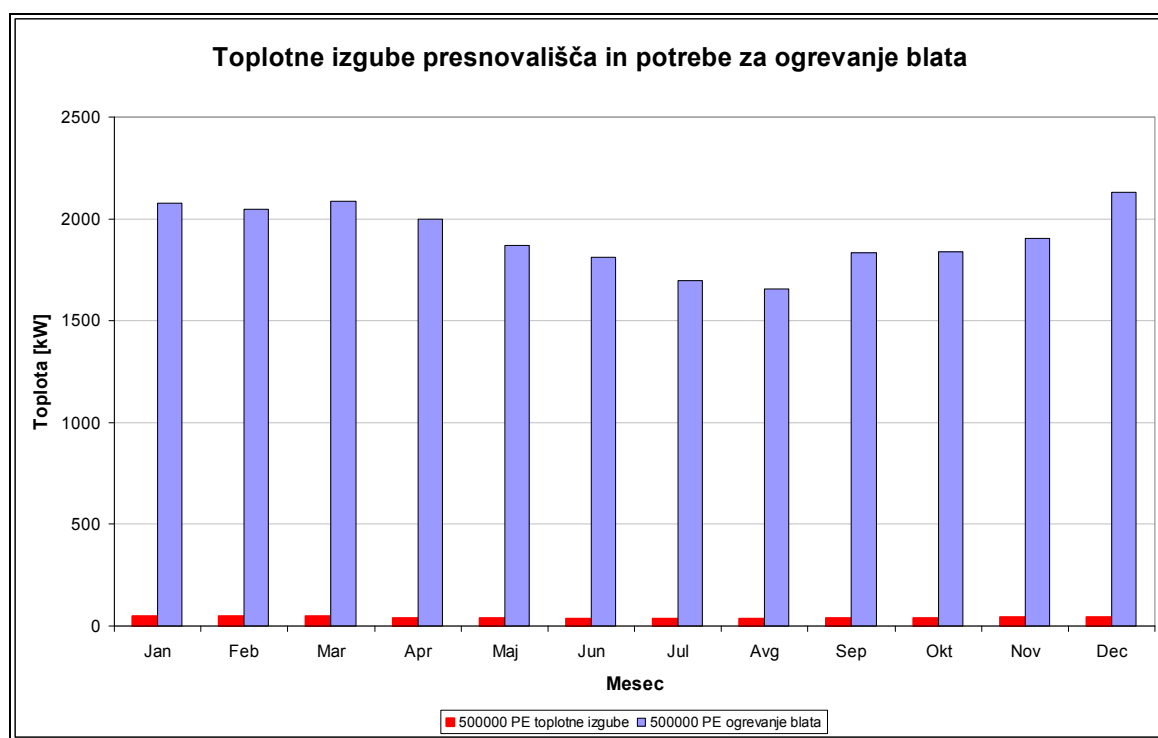


Slika 11: Zahteve za ogrevanje blata (v kW) kot funkcija velikosti čistilne naprave in temperature blata (Zupančič in Roš, 2003).



Slika 12: Toplotne izgube presnovališča kot funkcija minimalnih mesečnih temperatur (Zupančič in Roš, 2003).

Iz vrednotenja in primerjave rezultatov za različne toplotne potrebe je razvidno, da toplotne izgube presnovališča predstavljajo zelo majhen delež celotnih toplotnih zahtev in da večino toplotnih zahtev predstavljajo toplotne zahteve blata. Primerjava toplotnih izgub presnovališča in toplotnih zahtev blata je prikazana na sliki 13. Delež toplotnih izgub presnovališča (v primerjavi s toplotnimi zahtevami blata) se zmanjšuje z velikostjo čistilne naprave (slika 12). Na večji čistilni napravi imajo toplotne izgube presnovališča celo manjši vpliv na celotne toplotne zahteve presnove blata.



Slika 13: Primerjava toplotnih izgub presnovališča (hidravlični zadrževalni čas 10 dni, januarske temperature) in potreb za ogrevanje blata (decembrske temperature) za 500.000 PE (Zupančič in Roš, 2003).

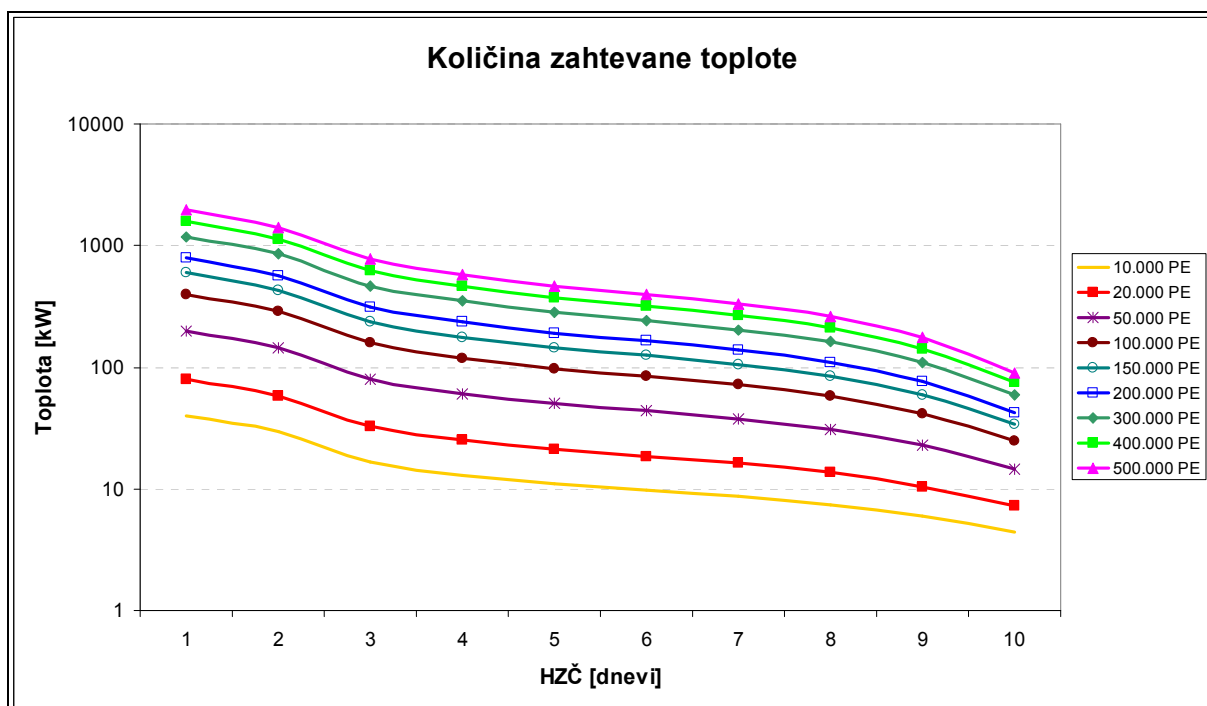
Iz rezultatov je vidno, da toplotne izgube presnovališča zelo malo vplivajo na toplotne zahteve. Pri določeni velikosti presnovališča toplotne izgube predstavljajo le majhen delež toplotnih potreb, in sicer 2–8,5 odstotka (pri debelini toplotne izolacije 10 cm). V praktičnem smislu to pomeni, da je za večjo čistilno napravo smiselno, da ima večje presnovališče. Z večjim presnovališčem se lahko doseže višja stopnja odstranitve hlapnih suspendiranih snovi, prav tako pa je višja tudi specifična produkcija bioplina (v primerjavi 3-dnevnega in 10-

dnevnega hidravličnega zadrževalnega časa je produkcija bioplina višja več kot 40 %), toplotne potrebe pa pri tem niso mnogo višje (v primerjavi 3-dnevnega in 10-dnevnega hidravličnega zadrževalnega časa manj kot 4,5 %). Te ugotovitve so tudi uporabljene za proces presnove, ki se izvaja v dveh ali več stopnjah. Ker je ogrevanje blata največja toplotna potreba, dodajanje več stopenj (ali več presnovališč) k procesu presnove relativno malo poveča celotne toplotne potrebe. Pokrite morajo biti samo toplotne izgube dodatnih presnovališč (blato je že ogreto), te pa predstavljajo samo majhen delež celotnih toplotnih potreb.

V primerjavi celotnih toplotnih potreb (sliki 10 in 11) s toplotnim potencialom enote CHP je vidno (slika 8), da toplota, proizvedena v enoti CHP, ni zadostna za uspešno termofilno presnovo blata. Rešitev problema je regeneracija toplote. Temperatura iztočnega blata je 55 °C. Z uporabo konvencionalnega protitočnega toplotnega izmenjevalnika se lahko nekaj te toplote iz iztočnega blata prenese na vtočnega, ki ima temperaturo 11,14 °C. Vtočno blato je lahko predogreto na temperaturo, od katere je toplota, proizvedena v enoti CHP, zadostna, da vzdržuje proces.

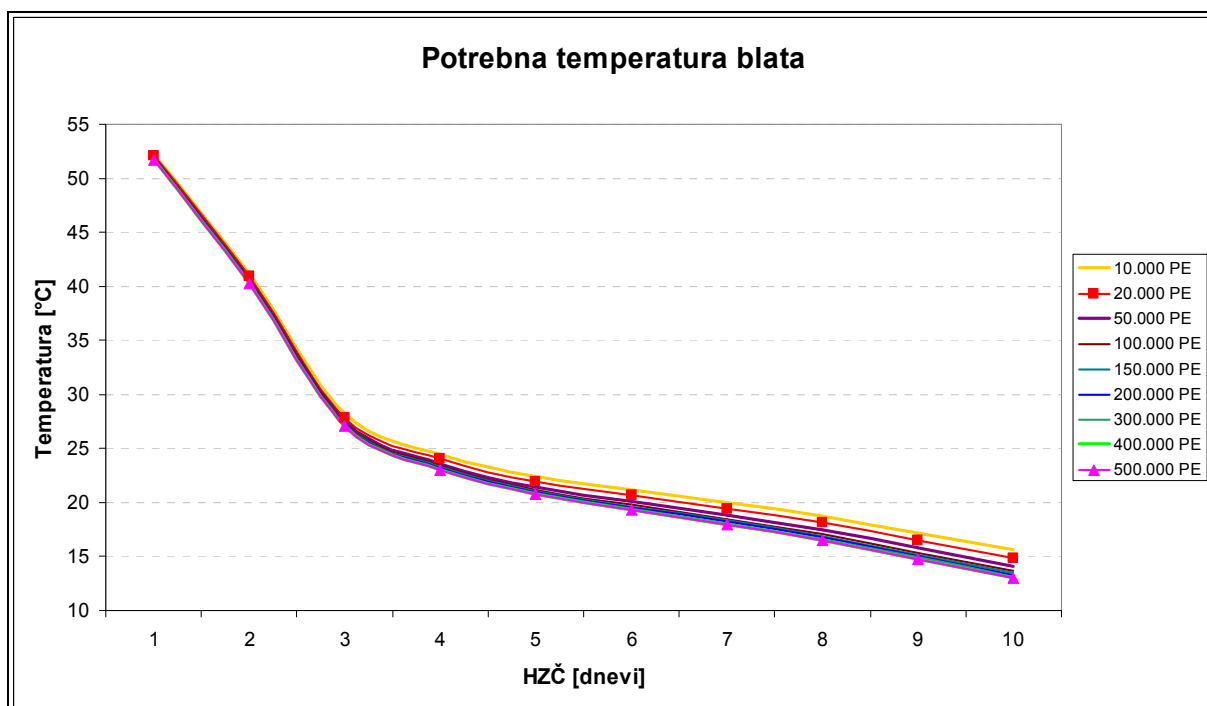
Slika 14 prikazuje količino toplote, ki je potrebna za uspešno delovanje. Slika 15 prikazuje temperaturo, na katero mora biti blato predogreto, da lahko toplota iz enote CHP uspešno pokrije vse toplotne potrebe. Ko je regeneracija toplote uporabljena, mora toplotni izmenjevalnik med iztočnim in vtočnim blatom tega predogreti na temperaturo, potrebno za uspešno delovanje (Zupančič in Roš, 2003).

Toplotni izmenjevalec vzame toploto iz iztočnega blata (50–55 °C) in jo prenese na vtočno blato (11,14 °C), zato se vtočno blato ogreje na vsaj 32 °C. S to temperaturo vtočnega blata so skoraj vsi pomembni primeri toplotnih potreb pokriti. Ob tem pa je lahko presežna toplota uporabljena v drugih prostorih čistilne naprave. Samo v primeru hidravličnega zadrževalnega časa 1 in 2 dni je, zaradi slabe proizvodnje bioplina, ker je cel anaerobni proces še vedno v acidogeni fazi (metanotvorne bakterije nimajo dovolj časa za razvoj in je zato na voljo malo bioplina), takšna rešitev nezadostna. Kakorkoli, v teh dveh primerih je odstranitev hlapnih suspendiranih snovi zelo slaba in zato se ta dva primera niti ne štejeta za uporabna v enostopenjski termofilni presnovi blata.



Slika 14: Količina potrebne toplote za vzdrževanje procesa termofilne presnove (v kW) (Zupančič in Roš, 2003).

V primerjavi termofilne anaerobne presnove blata z mezofilno je očitno, da je termofilna mnogo hitrejša. Pri hidravličnem zadrževalnem času manj kot 10 dni je lahko dosežen enak nivo odstranitve hlapnih suspendiranih snovi kot pri hidravličnem zadrževalnem času 30–40 dni mezofilnega procesa. Iz perspektive toplote je termofilna presnova blata dosti bolj zahtevna, toda z ustrezno uporabo regeneracijskega toplotnega izmenjevalca je zahteva po toploti spuščena na enak nivo. Za mezofilno presnovo blata mora biti to ogreto z okoli 11 na 35 °C ali za razliko 24 °C. V termofilni presnovi blata z uporabo toplotne regeneracije mora biti blato ogreti z okoli 32 na 55 °C. Razlika 23 °C je približno enaka kot pri mezofilni presnovi, upoštevati pa moramo dejstvo, da v termofilni presnovi, čeprav je razlika enaka, proces poteka pri višji temperaturi. Zato se mora ogrevanje zgoditi pri višji temperaturi. Kakorkoli, standardna enota CHP deluje s standardnim toplotnim krogom 70/90 °C z vodo kot ogrevalnim medijem. S pravilnim dizajnom ogrevalne opreme ne bi smelo biti težav z uporabo ogrevalnega kroga CHP za termofilne pogoje.



Slika 15: Potrebne temperature predogretega blata v °C (Zupančič in Roš, 2003).

Korist termofilne presnove blata je hitrejša presnova na enak ali celo boljši nivo odstranitve VSS z zadrževalnimi časi, ki so mnogo krajši kot pri mezofilni presnovi. Posledica tega je manjše presnovališče (termofilno presnovališče dosega samo 30 % velikosti mezofilnega za enako učinkovitost). To pa pomeni manjše stroške konstrukcije, saj so konstrukcijski materiali enaki v mezofilnih in termofilnih presnovališčih. Edini dodatni strošek je strošek konstruiranja regeneracijskega toplotnega izmenjevalnika. Ta dodatni strošek je ponavadi manjši od zneska prihranjenega na račun manjšega presnovališča. Ob upoštevanju manjših stroškov presnovališča in vseh ostalih ugodnosti termofilne presnove je izboljšanje precejšnje (Zupančič in Roš, 2003).

7 NADGRADNJA MEZOFILNEGA GNILIŠČA V TERMOFILNEGA

Obstoječi čistilni napravi (obstoječa mezofilna presnovališča) lahko povečamo kapaciteto in učinkovitost obdelave blata brez večjih posegov, in sicer z načrtovano obnovo dotrajanih delov in vgradnjo regeneracijskega menjalnika. Tako lahko obstoječa mezofilna presnovališča spremenimo v termofilna in pri enakem učinku se kapaciteta poveča 4-krat, oz. pri enaki kapaciteti se učinkovitost poveča za 50 odstotkov. Dodatna prednost je tudi higienizirano blato, saj termofilna obdelava 30 minut pri 70 °C ali 4 ure pri 55 °C uniči nad 99,9 odstotkov patogenih organizmov.

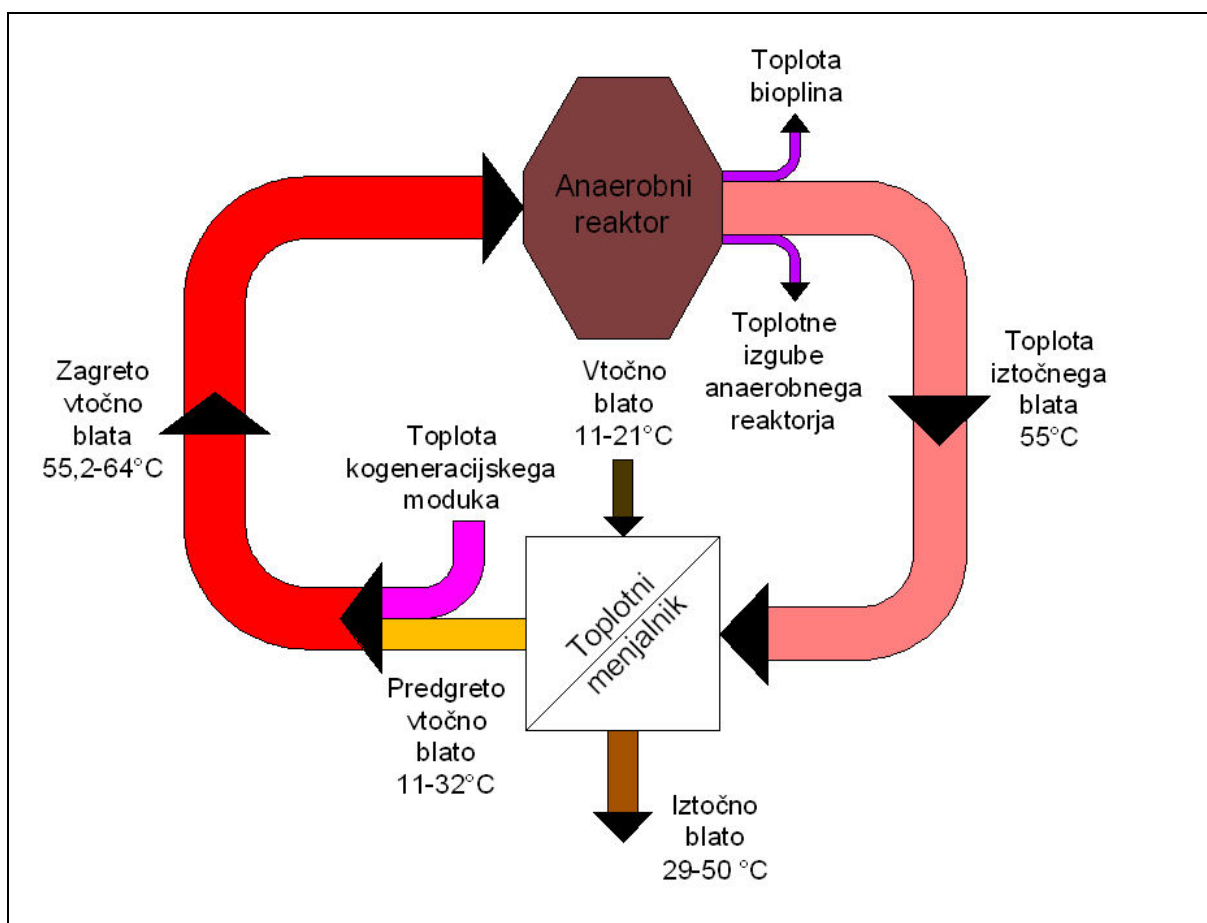
Dodatna možnost je dograditev tretjega aerobnega presnovališča. Njegova funkcija je dodatna razgradnja blata, uničenje neprijetnega vonja blata, dodatna higienizacija in predvsem zmanjšanje sekundarnega izvora amonija, ki nastaja v anaerobnih gniliščih in se z blatnenico vrača na vtok čistilne naprave (Zupančič et al., 2005).

7.1 IZHODIŠČE

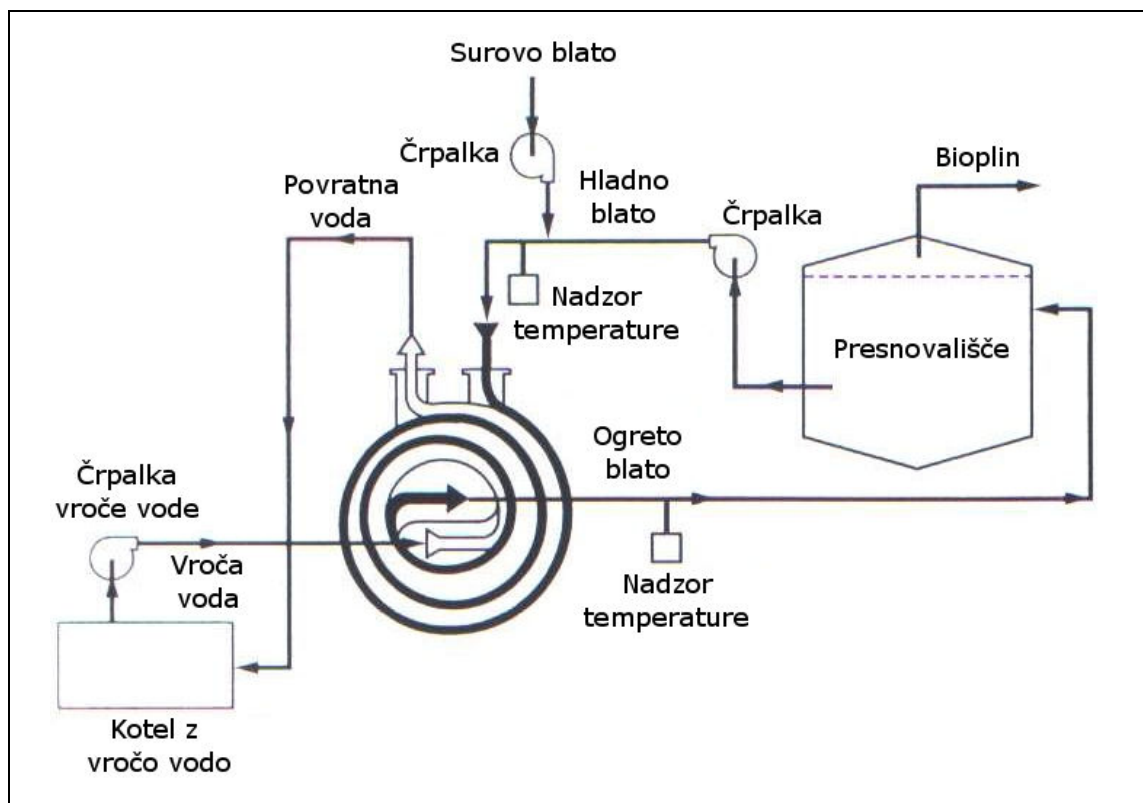
Prepričanje, da je za vzdrževanje termofilne temperature potrebno preveč energije, je razlog, da se termofilne presnove ni nikoli prav rado uporabljalo. Zato so na Kemijskem inštitutu v Ljubljani razvili in patentirali postopek (Roš in Zupančič, 2004, cit. po Zupančič et al., 2005), kako z regeneracijo toplote to potrebno energijo zmanjšati celo do mere, ko je proces ugodnejši od mezofilnega. Ugotovili so, da je toplotne izgube anaerobnih presnovališč le 2–8 odstotkov od deleža celotne toplotne potrebe anaerobnega procesa, ostalo (92–98 %) je toplotna potreba po gretju blata na delovno temperaturo (Zupančič in Roš, 2003). To pa je rezervoar toplote, ki se pri običajnem procesu zavrže in ne izkoristi, je pa idealen za regeneracijo toplote (Zupančič et al., 2005).

Vso potrebno energijo za obratovanje procesa se pridobi iz bioplina, ki nastane pri anaerobni razgradnji. Pri mezofilni presnovi se običajno sprosti cca. 400 l/kg hlapnih suspendiranih snovi (vstavljenе organske mase) bioplina pri zadrževalnem času 20–40 dni. Ta količina se

pri termofilni presnovi sprostijo že pri 3–4 dnevem zadrževalnem času. Pri zadrževalnem času 10 dni pa je cca. 560 l/kg bioplina (Roš in Zupančič, 2003). Bioplin se običajno pokuri v kogeneracijskem modulu (elektrika + toplota) ali pa ga dodatno pokurijo v kotlu za segrevanje procesne vode. Če se ves plin porabi za proizvodnjo elektrike, kar je tudi najbolj smiselno, se v kogeneracijskem modulu proizvede dovolj toplote za gretje v mezofilnem procesu. Za termofilni proces pa proizvedena toplota ne zadostuje, zato je običajno potrebno del plina porabiti v kotlu in zagotoviti dovolj toplote za nemoten proces. Prav tako je količina proizvedenega bioplina v mezofilnem procesu s kogeneracijo toplote in elektrike zadostna za popolno energijsko samozadostnost procesa, kar pa za termofilni proces ne velja, saj je v tem primeru poraba toplote tako velika, da je potrebno energijo v proces dovajati. To je tudi botrovalo majhni popularnosti termofilnih procesov. Z uvedbo regeneracije toplote (slika 16 in 17) je mogoče za 50 odstotkov zmanjšati toplotne potrebe termofilnega procesa in ga tako narediti ekonomsko zelo privlačnega (Zupančič et al., 2005).



Slika 16: Shema toplotne regeneracije (Zupančič et al., 2005).



Slika 17: Shema spiralnega toplotnega izmenjevalca za ogrevanje blata (Metcalf in Eddy, 2003).

7.2 KAPACITETA PRESNOVALIŠČA

Osnovni konstrukcijski kriterij je zagotavljanje zadostne kapacitete, da se zagotovi zadostni zadrževalni čas blata. Navadno je praksa, da se uporabi 25–30 dni kot konstrukcijski zadrževalni čas, da se dovoli dnevno nihanje obremenitve z blatom. Kapaciteta presnovališča je lahko izračunana iz populacijskih ekvivalentov (PE), za katerega lahko privzamemo, da je donos blata (B_D) na prebivalca odvisna od vsebnosti suhe snovi (Gray, 1999).

$$V_p = \frac{B_D \times t \times PE}{1000} m^3 \quad (14)$$

Kot osnovo za komunalne odpadne vode lahko vzamemo iz izkušen pridobljen podatek o donosu presežnega blata 1,0 kg/kg razgrajene BPK₅. Z normalno presnovo organskih snovi na čistilni napravi je donos blata (ATV 126):

- brez predzgoščanja (cca. 1,0 % suhe snovi) cca. 5 l/(PE×dan),
- s predzgoščanjem (cca. 2,5 % suhe snovi) cca. 2 l/(PE×dan).

Preglednica 10: Potrebni volumni presnovališč za blato brez predzgoščanja pri donosu blata 50 m³/dan za 10.000 PE.

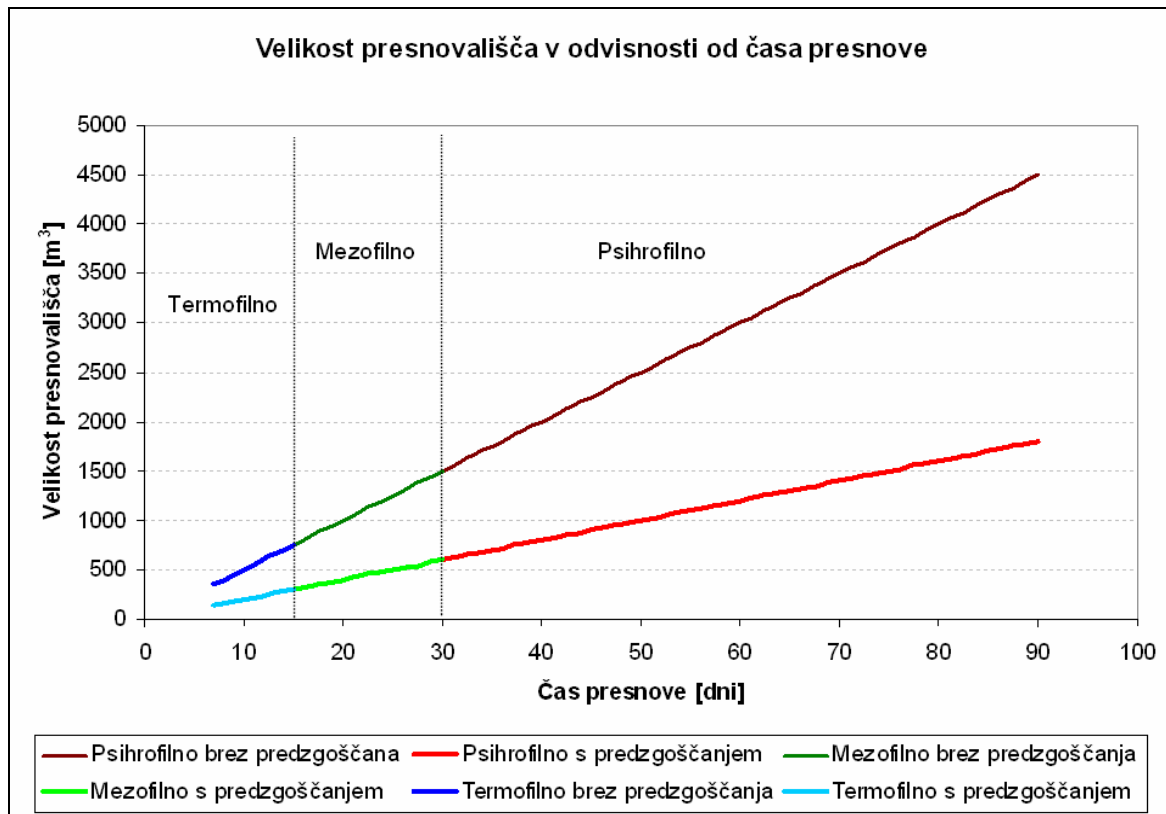
| Vrsta presnove | HZČ [dni] | V [m ³] |
|--------------------------|-----------|---------------------|
| Pokrite lagune | 30 - 90 | 1500 – 4500 |
| Mezofilna presnovališča | 15 - 30 | 750 – 1500 |
| Termofilna presnovališča | 7 - 15 | 350 – 750 |

Preglednica 11: Potrebni volumni presnovališč za blato s predzgoščanjem pri donosu blata 20 m³/dan za 10.000 PE.

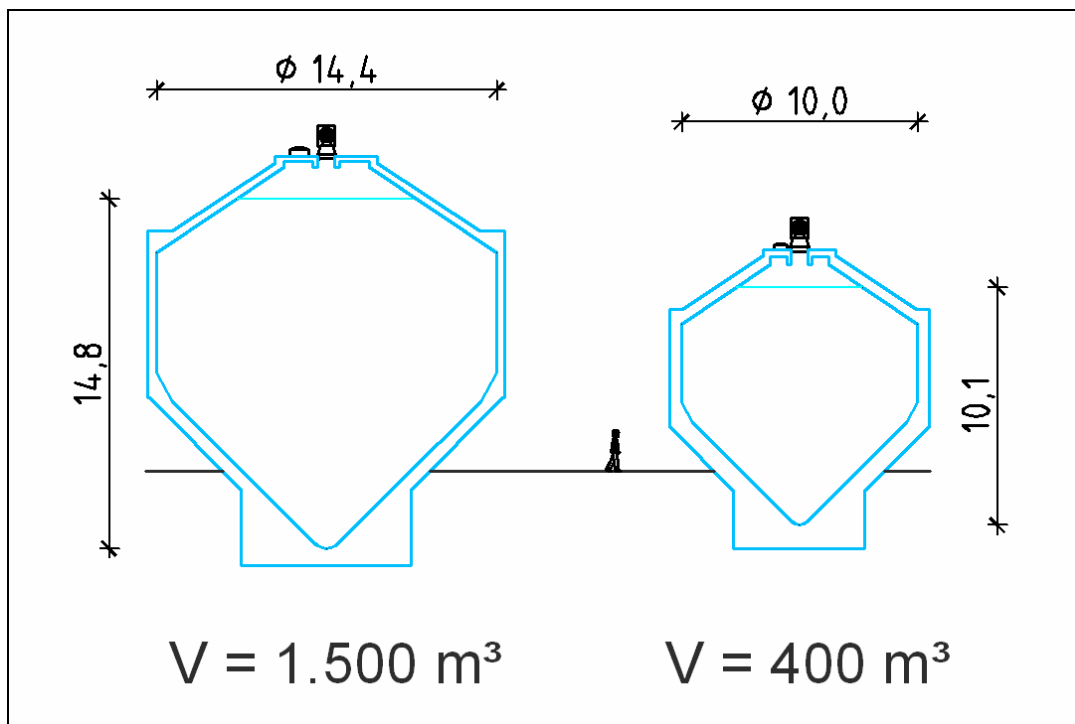
| Vrsta presnove | HZČ [dni] | V [m ³] |
|--------------------------|-----------|---------------------|
| Pokrite lagune | 30 - 90 | 600 - 1800 |
| Mezofilna presnovališča | 15 - 30 | 300 – 600 |
| Termofilna presnovališča | 7 - 15 | 140 – 300 |

Na sliki 19 je prikazana primerjava velikosti mezofilnega in termofilnega presnovališča. Za obe presnovališči je privzet donos blata 50 m³/dan za 10.000 PE. Čas presnove v mezofilnem presnovališču je 30 dni, v termofilnem pa 8 dni. Zaradi hitrejše presnove blata je volumen termofilnega presnovališča manjši, s tem pa so lahko manjši tudi stroški gradbenega materiala in strojnih inštalacij.

V dodatku A je primer presnovališča z volumnom 400 m³. Presnovališče ima vijačno mešalo z elektromotorjem, blato pa se ogreva prek toplotnega izmenjevalca. Pri donosu blata 5 l/(PE×dan) bi bil za 10.000 PE hidravlični zadrževalni čas 8 dni.



Slika 18: Velikost presnovališča za 10.000 PE v odvisnosti od časa presnove.

Slika 19: Primerjava velikosti volumnov mezofilnega (1.500 m^3 , HZČ = 30 dni) in termofilnega presnovališča (400 m^3 , HZČ = 8 dni).

V dodatku B je primer presnovališča z volumnom 1.500 m^3 . Pri donosu blata $5 \text{ l}/(\text{PE} \times \text{dan})$ bi volumen zadoščal za 10.000 PE pri mezofilni presnovi s 30 dnevi HZČ oziroma za 37.500 PE pri termofilni presnovi z 8-dnevnim HZČ. Pri donosu blata $2 \text{ l}/(\text{PE} \times \text{dan})$ pa bi volumen zadoščal za 25.000 PE pri mezofilni presnovi s 30-dnevnim HZČ oziroma za 93.750 PE pri termofilni presnovi z 8-dnevnim HZČ. Pri preureditvi mezofilnega presnovališča v termofilnega je to sposobno sprejeti večje količine blata. Če ni mogoče povečati dotoka svežega blata iz procesa čiščenja odpadne vode, je potrebno bakterijskim skupnostim v presnovališču priskrbeti druge vire hrane. V tem primeru lahko v termofilno presnovališče dodajamo tudi organske odpadke iz gostinstva, vrtnarstva ipd.

Sekundarna presnovališča so ponavadi uporabljena za shranjevanje in ločevanje, čeprav so lahko uporabljena tudi za nadaljnjo presnovo in zbiranje plina. Blato se iz primarnega presnovališča v nepokrit bazen spušča tako pogosto kot je le mogoče. Tam se ohladi, tekočina se loči od trdnih snovi, oboje pa se odvede ločeno. Temperaturne razlike med hladnim in toplim blatom lahko povzročijo konvekcijske tokove znotraj presnovališča, ki ovirajo usedanje, kot tudi produkcijo plina, zato je težko pridobiti tekočino brez trdnih snovi. Da se temu izognemo, so sekundarna presnovališča relativno plitva z maksimalno globino 3,5 m. Kapacitete starejših bazenov so bile med 50 in 70 odstotkov primarnega presnovališča in so zagotavljale zadrževalni čas 15–20 dni. Novejša presnovališča so približno enake velikosti kot primarna, kar zagotavlja podobne zadrževalne čase za blato (Gray, 1999).

8 ZAKLJUČEK

Ravnaje z blatom čistilne naprave predstavlja 30–50 odstotkov investicije in obratovalnih stroškov čistilne naprave. Zato je treba vprašanju izbire procesa obdelave odpadne vode posvetiti veliko pozornosti.

Anaerobni procesi so zanimiva alternativa aerobnim procesom, saj jih pri močno obremenjenih industrijskih in kmetijskih vodah v marsičem prekašajo. V prednost se jim prav gotovo šteje manjša produkcija biološkega blata, ki je visoko stabilizirano, manjša potreba po nutrientih zaradi nižje stopnje rasti bakterij, manjši potrebni volumni reaktorjev ter produkcija metana, ki je potencialni vir energije.

Anaerobni procesi so kompleksen sistem, v katerem delujejo različne mikrobne združbe, ki s pomočjo zaporedja različnih biokemičnih reakcij preoblikujejo organske komponente v končna produkta metan in ogljikov dioksid. Da pa pridemo do metana, moramo poznati številne dejavnike, ki vplivajo na potek reakcij, ter z njimi upravljati. Šele ko poznamo mikrobiološko združbo in smo jo sposobni vzdrževati z nadzorom temperature, pH, mešanja, nutrientov in ostalih snovi, ki lahko inhibirajo ali celo ustavijo potek reakcij, lahko te procese uspešno uporabimo pri obdelavi močno obremenjenih odpadnih vod.

Anaerobni proces je relativno lahko moten in metanogene bakterije so precej občutljive na toksične in inhibitorne sestavine, kot je amoniak. Mnogo raziskovalcev je izčrpno proučevalo vlogo amoniaka; inhibitorni mehanizem in učinek amoniaka na kinetiko procesa. Večina od teh raziskovalcev se je osredotočila na metanogeni korak. Raziskave so bile usmerjene k razvoju metod za blažitev inhibicije ali toksičnega učinka visokih koncentracij amoniaka s ciljem, da se pridobi boljša učinkovitost in stabilnost procesov. Prav tako je mnenje, da je hidroliza omejevalni korak v anaerobni presnovi kompleksnih odpadkov in odpadnih voda, toda do sedaj je bilo objavljenih samo nekaj poročil, ki zadevajo učinek amoniaka na korak hidrolize. Zato so potrebne nadaljnje raziskave, da se pridobi več informacij o učinku amoniaka na različne vrste encimov, vpletenih v korak hidrolize za različne odpadke.

Od konca 19. stoletja dalje so anaerobno presnovo uporabljali v umetnih okoljih za produkcijo energije in kot stroškovno učinkovito metodo za stabilizacijo odpadkov in obdelavo odpadnih vod. V večini primerov je šlo za metanogena presnovališča, saj se je za termofilna smatralo, da so energetsko preveč potratna. Raziskovalci pa so s študijami ekonomske smiselnosti obdelave blata na čistilnih napravah prišli do več ugotovitev, ki govorijo v prid termofilni anaerobni presnovi blata. Med drugim so ugotovili, da je termofilna stabilizacija blata pri 55 °C ekonomična, ker ne potrebuje gradnje dodatnih presnovališč, z obstoječimi in obnovljenimi (mezofilnimi) presnovališči pa lahko pridobimo proces, ki ima višji učinek in proizvede več bioplina, saj se z enakim zadrževalnim časom (17–22 dni) doseže štirikrat večjo kapaciteto. Če vgradimo regenerativni menjalnik toplote, pa se toplotne potrebe povsem izenačijo s tistimi pri mezofilni stabilizaciji (pri 35 °C).

Uspešnost vzdrževanja termofilne anaerobne mikrobne združbe je v veliki meri odvisna tudi od same izbire procesa, ta pa odvisen predvsem od karakteristik odpadne vode, zadrževalnega časa, pričakovane produkcije metana in potrebnega učinka obdelave ter navsezadnje tudi od denarja.

VIRI

1 UPORABLJENI VIRI

- Ahring, B.K. 1994. Status on science application of thermophilic anaerobic digestion. *Wat. Sci. Technol.* 30, 12: 241-250.
- Ahring, B.K., Ibrahim, A.A. in Mladenovska, Z. 2001. Effect of temperature increase from 55 to 65 °C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. *Wat. Res.* 35, 10: 2446-2452.
- Angenent, L.T., Karim, K., Al-Dahhan, M.H., Wrenn, B.A., Domiguez-Epinosa, R. 2004. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends Biotechnol.* 22, 9: 477–485.
- Bendixen, H.J. 1994. Safeguards against pathogens in Danish biogas plants. *Wat. Sci. Technol.* 30, 12: 171-180.
- Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K. in Forster, C.F. 1999. Co-digestion of waste organic solids: batch studies. *Biores. Technol.* 67: 117-122.
- Cheong, Dae-Yeol, Hansen, Conly L. 2006. Feasibility of hydrogen production in thermophilic mixed fermentation by natural anaerobes. *Biores. Technol.* 98, 11: 2229-2239.
- Chamy, R., Poirrier, P., Schiappacasse M.C., Alkalay, D. in Guerrero, L. 1998. Effect of ammonia content in the biodegradability of the salmon industry wastes. *Bioproc. Engin.* 19, 1: 1-5.
- Chen, C.C., Lin, C.Y., Chang, C.Y. 2001. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57: 56–64.
- Dugba, P.N. in Zhang, R. 1999. Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems- thermophilic versus mesophilic operations. *Biores. Technol.* 68: 225-233.

- El-Mashad, Hamed El-Mouafly Hamed. 2003. Solar Thermophilic Anaerobic Reactor (STAR) for Renewable Energy Production. Ph.D. Thesis, Wageningen, Wageningen University: 238 str.
- Grady, C.P.L. in Lim, H.C. 1980. Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications. New York, Marcel Dekker: 963 str.
- Gray N.F. 1999. Water technology. London, Sydney, Auckland: Arnold, New York, Toronto: J. Wiley & Sons: 548 str.
- Guerrero, L., Omil, F., Mèndez, R. In Lema, J.M. 1999. Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Wast. Res.* 33, 15: 3281-3290.
- Gunnerson, C.G. in Stuckey, D.C. 1986. Anaerobic digestion: principles and practices for biogas system. Washington DC, The World Bank Technical Paper Number 49: 154 str.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I. in Ahring, B.K. 1998. Anaerobic digestion of swine manure inhibition by ammonia. *Wat. Res.* 23, 1: 5-12.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I. in Ahring, B.K. 1999. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Wat. Res.* 33, 8: 1805-1810.
- Hill, D.T. in Bolte, J.P. 2000. Methane production from low solid concentration liquid swine waste using conventional anaerobic fermentation. *Biores. Technol.* 74: 241-247.
- Hu, C.J., Gibbs, R.A., Mort, N.R., Hofstede, H.T., Ho, G.E. in Unkovich, I. 1996. Giardia and its implications for sludge disposal. *J. Water Sci. Technol.*, 34, 7-8: 179-186.
- Husain, A. 1998. Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion- a selected review. *Biom. Bioen.* 14, 5/6: 561-571.
- Imhoff, K.R. 1993. Taschenbuch der Stadtentwässerung: mit 124 Abbildungen und 10 Tafeln. München, Wien, Oldenbourg: 442 str.
- Jetten, M.S.M., Strous, M., Pas-Schoonen, K.T.Van de, Schalk, J., Dongen, U.G.J.M. Van, Graff, A.A. Van de, Logemann, S., Muyzer, G., Loosdrecht, M.C.M. Van, Kuenen, G.J. 1999. The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* 22: 421-437.
- Kapdan, I.K., Kargi, F. 2006. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microb. Technol.* 38: 569–582.
- Lamed, R.J., Lobos, J.H., Su, T.M. 1988. Effect of stirring and hydrogen on fermentation products of *Clostridium thermocellum*. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 1216–1220.

- Levin, D., Pitt, L., Love, M. 2004. Biohydrogen production: prospectus and limitations to practical application. *Int. J. Hydrogen Energy* 29: 173–185.
- Liao, P.H., Chen, A. In Lo, K.V. 1995. Removal of nitrogen from swine manure wastewater by ammonia stripping. *Biores. Technol.* 54: 17-20.
- Liu, S.Y., Rainey, F.A., Morgan, H.W., Mayer, F., Wiegel, J. 1996. *Thermoanaerobacterium aotearoense* sp. nov., a slightly acidophilic, anaerobic thermophile isolated from various hot springs in New Zealand, and emendation of the genus *Thermoanaerobacterium*. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 46, 2: 388–396.
- Lovitt, R.W., Shen, G.J., Zeikus, J.G. 1988. Ethanol production by thermophilic bacteria: biochemical basis for ethanol and hydrogen tolerance in *Clostridium thermohydrosulfuricum*. *J. Bacteriol.* 170, 6: 2809–2815.
- Lusk, P. 1998. Methane recovery from animal manures. The current opportunities casebook. NREL, Golden, Colorado: 150 str.
- Mara D. in Horan N. 2003. Handbook of water and wastewater microbiology. Amsterdam: Academic Press: 819 str.
- Marsh, Michael (ur.). 2005. Biomethane from dairy waste: A sourcebook for the production and use of renewable natural gas in California. Western United Dairymen: 282. str.
- Martens, W., Fink, A., Philipp, W., Weber, A., Winter, D. in Bohm, R. 1998. Inactivation of viral and bacterial pathogens in large scale slurry treatment plants. In: RAMIRAN, 8th International Conference on management strategies for organic waste use in agriculture: 529-539.
- McCabe, J., Eckenfelder, W.W. (Eds.) 1957. Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes. Two volumes. New York, Reinhold Publishing: 330 str.
- McCarty, P.L. in McKinney, R.E. 1961. Salt toxicity in anaerobic digestion. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.* 33: 399-415.
- Metcalf in Eddy, Inc. 2003. Wastewater Engineering, Treatment and Reuse. New York, MC Graw Hill: 1819 str.
- Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Noike, T. 2000. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging. *Bioresour. Technol.* 73: 59–65.

- Panjan J., 2000. Osnove čiščenja odpadnih voda. Ljubljana: 172 str.
- Panjan J., 2001. Čiščenje odpadnih voda. Ljubljana: 169 str.
- Rick, S.C., Nisbet, D.J. in Maciorowski, K.G. 1997. Batch culture growth responses of poultry *Salmonella Typhimurium* isolate to ammonium salts. *Biores. Technol.* 60: 107-111.
- Roš, Milenko. 2001. Biološko čiščenje odpadne vode. Ljubljana: 243 str.
- Smith, L.C., Elliot, D.J. in James, A. 1996. Mixing in upflow anaerobic filters and its influence on performance and scale-up. *Water Research* 30, 12: 3061-3073.
- Sparling, R., Risbey, D., Poggi-Varaldo, H.M. 1997. Hydrogen production from inhibited anaerobic composters. *Int. J. Hydrogen Energy* 22: 563–566.
- Svoboda, Ivo F. (ur.). 2003. Anaerobic digestion, storage, oligolysis, lime, heat and aerobic treatment of livestock manures, Final report. FEC Services Ltd: 110 str.
- Tafrup, S. 1995. Viable energy production and waste recycling from anaerobic digestion of manure and other biomass materials. *Biom. Bioen.* 9, 1-5: 303-314.
- Talabardon, M., Schwitzguebel, J.P., Peringer, P. 2000. Anaerobic thermophilic fermentation for acetic acid production from milk permeate. *J. Biotechnol.* 76: 83–92.
- Van Haandel, Adrianus, van der Lubbe, Jeroen. 2007. Handbook Biological Waste Water Treatment, Design and Optimisation of Activated Sludge Systems. Leodschendam, Quist Publishing: 570 str.
- Varel, V.H., Hashimoto, A.G. in Chen, Y.R. 1980. Effect of temperature and retention time on methane production from beef cattle waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 40, 2: 217-222.
- Varel, V.H., Isaacson, H.R. in Bryant, M.P. 1977. Thermophilic methane production from cattle waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 33, 2: 298-307.
- Voolapalli, R.K., Stuckey, D. 2001. Hydrogen production in anaerobic reactors during shock loads—Influence of formate production and H₂ kinetics. *Water Res.* 35, 7: 1831–1841.
- Ward, R.L. in Ashley, C.S. 1976. Inactivation of poliovirus in digested sludge. *Appl. Env. Microb.*, 31, 6: 921-930.
- Wellinger, Arthur. 1999. Process design of agricultural digesters. Ettenhausen: 28 str.

- Wellinger, A. and Lindberg, A. 1999. Biogas upgrading and utilisation. IEA Bioenergy. Task 24: 18 str.
- Yu, H.Q., Fang, H.H.P. 2003. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Res.* 37: 55–66.
- Zupančič, Gregor Drago, Roš, Milenko. 2003. Thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge. *Acta Chim. Slov.*, 50: 359-374.
- Zupančič, G.D. in Roš, M. 2003. Heat and energy requirements in thermophilic anaerobic sludge digestion. *Renew. energy.* 28, 14: 2255-2267.
- Zupančič, Gregor Drago, Roš, Milenko, Uranjek Ževart, Nataša, Pražnikar, Štefan. 2005. Ekonomska smiselnost rešitve obdelave blata za ČN 50000 PE: 12 str.

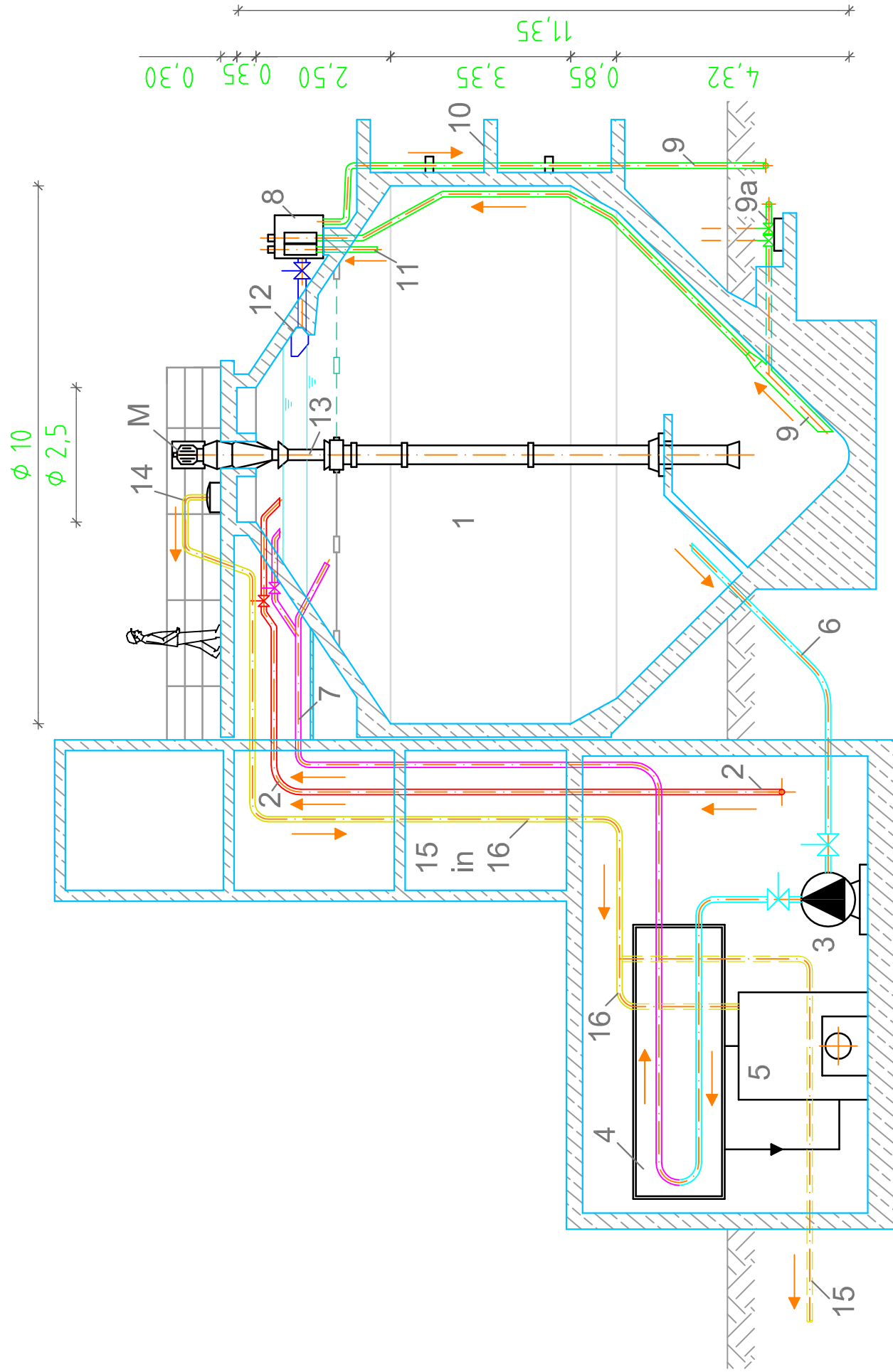
2 OSTALI VIRI

- Anaerobic digestion.
www.anaerobic-digestion.com (14. 5.2009).
- Cruazon, B. 2007. History of anaerobic digestion.
web.pdx.edu (14. 5.2009).
- Dular M., Roš M., Trontelj A., Kompare B., Tišler T. 1997. Izrazje s področja voda. Ljubljana, Slovensko društvo za zaščito voda: 107 str.
- Kemijski slovarček.
www.kii.ntf.uni-lj.si/db/glossary/frame.htm (14. 5. 2009).
- Lah, Avguštín. 2002. Okoljski pojavi in pojmi: okoljsko izrazje v slovenskem in tujih jezikih z vsebinskimi pojasnili. Ljubljana, Svet za varstvo okolja Republike Slovenije: 208 str.
- Mikrobiološki slovarček.
www.bfro.uni-lj.si/gost/smd/mikroslo/frame.htm (14. 5. 2009).
- Večjezična terminološka zbirka.
www.gov.si/evroterm/index.php (14. 5. 2009)

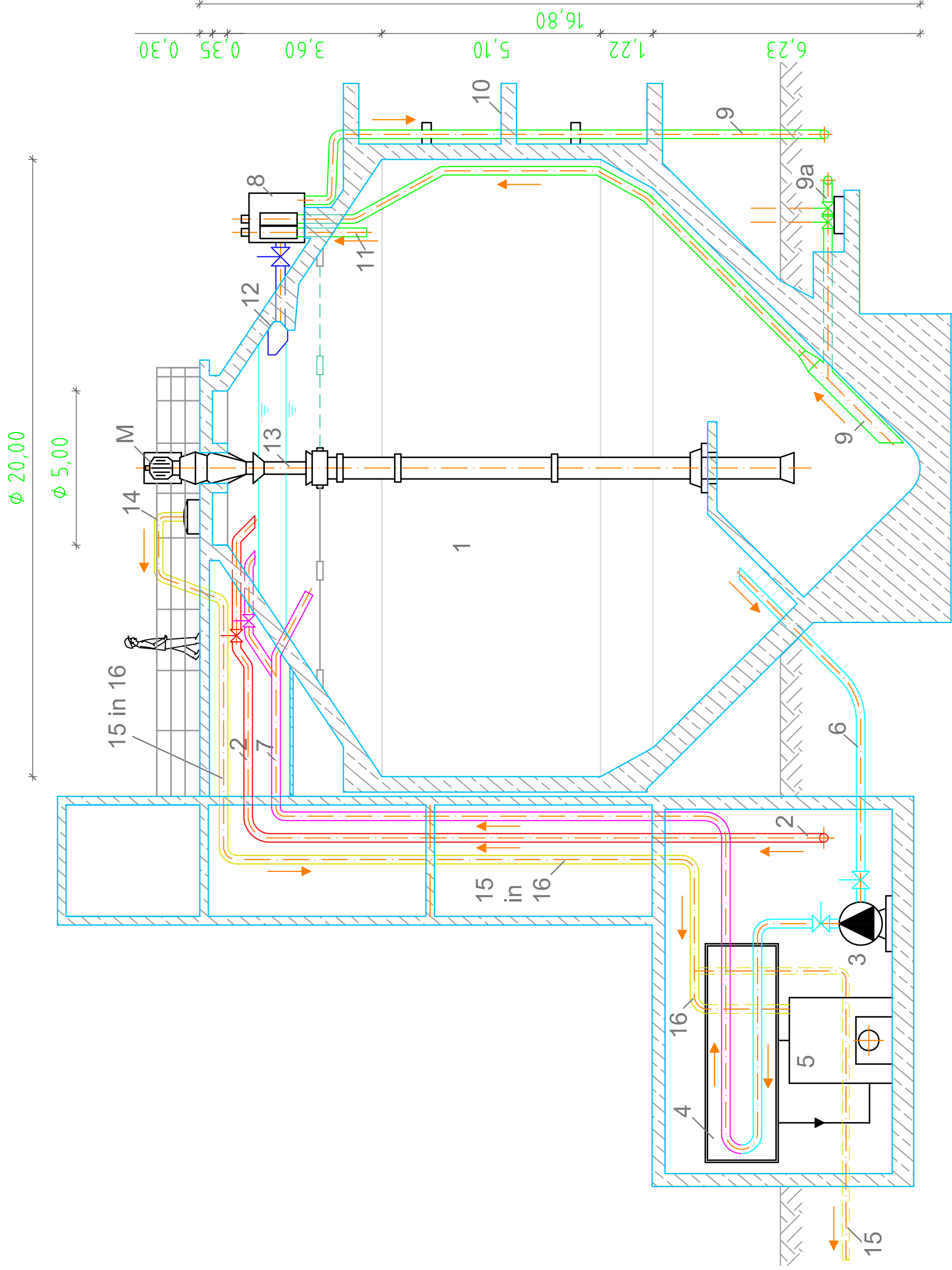
PRILOGE

Presnovališče blata
 $V = 400 \text{ m}^3$

- 1 Presnovališče
- 2 Vtok svežega blata
- 3 Črpalna povratnega blata
- 4 Toplotni izmenjevalnik
- 5 Kotel
- 6 Odvzem povratnega blata
- 7 Izpust povratnega blata
- 8 Opazovalna posoda
- 9 Odvzem stabiliziranega blata
- 9a Izpust stabiliziranega blata
- 10 Stopnišče
- 11 Odvzem blatnenice
- 12 Odvzem plavajočega blata
- 13 Vijajčno mešalo z elektro motorjem
- 14 Odvzem plina
- 15 Plin za plinohran
- 16 Plin za kotel




| | | |
|----------------------|--|------------------------|
| | UNIVERZA V LJUBLJANI - FGG Vodarstvo in komunalno inženirstvo | |
| Dipl. naloga: | Termofilni anaerobni procesi | |
| Kandidat: | Miha Melink | |
| Mentor: | izr. prof. dr. Jože Panjan | |
| Somentor: | doc. dr. Darko Drev | |
| Vsebina: | Primer presnovališča blata $V = 400 \text{ m}^3$ | |
| Datum: | februar 2010 | Merilo: 1 : 100 |
| | | Priloga: A |



Presnovališče blata
 $V = 1.500 \text{ m}^3$

- 1 Presnovališče
- 2 Vtok svežega blata
- 3 Črpalka povratnega blata
- 4 Toplotni izmenjevalnik
- 5 Kotel
- 6 Odvzem povratnega blata
- 7 Izpust povratnega blata
- 8 Opazovalna posoda
- 9 Odvzem stabiliziranega blata
- 9a Izpust stabiliziranega blata
- 10 Stopnišče
- 11 Odvzem blatnenice
- 12 Ovzem plavajočega blata
- 13 Vijajčno mešalo z elektro motorjem
- 14 Odvzem plina
- 15 Plin za plinohran
- 16 Plin za kotel

| | | | |
|---|--|--|---------------------|
|  | | UNIVERZA V LJUBLJANI - FGG Vodarstvo in komunalno inženirstvo | |
| Dipl. naloga: | Termofilni anaerobni procesi | Kandidat: | Miha Melink |
| Mentor: | Izr. prof. dr. Jože Panjan | Somentor: | doc. dr. Darko Drev |
| Vsebina: | Primer presnovališča blata $V = 1.500 \text{ m}^3$ | Datum: | februar 2010 |
| | | Merilo: | 1 : 100 |
| | | Priloga: | B |