

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Vrbančič, L. 2013. Ravnanje s centratom iz obdelave blata na Centralni čistilni napravi Ljubljana. Magistrska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Kompare, B.): 85 str.

University
of Ljubljana

Faculty of
Civil and Geodetic
Engineering



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Vrbančič, L. 2013. Ravnanje s centratom iz obdelave blata na Centralni čistilni napravi Ljubljana. M.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Kompare, B.): 85 pp.

Univerza
v Ljubljani
Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo

Jamova 2, p.p. 3422
1115 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
feg@feg.uni-lj.si



**MAGISTRSKI ŠTUDIJ
GRADBENIŠTVA
HIDROTEHNIČNA SMER**

Kandidatka:

MOJCA VRBANČIČ, univ. dipl. inž. vod. in kom. inž.

**RAVNANJE S CENTRATOM IZ OBDELAVE BLATA NA
CENTRALNI ČISTILNI NAPRAVI LJUBLJANA**

Magistrsko delo števil.: 235

**SUPERNATANT SLUDGE TREATMENT ON THE
LJUBLJANA WASTEWATER TREATMENT PLANT**

Master of Science Thesis No.: 235

Mentor:
prof. dr. Boris Kompare

Predsednik komisije:
prof. dr. Matjaž Četina

Člana komisije:
izr. prof. dr. Jože Panjan
prof. dr. Milenko Roš, UL FKKT in KI

Ljubljana, 12. april 2013|

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

IZJAVE

Podpisana Mojca Vrbančič izjavljam, da sem avtorica magistrskega dela z naslovom "Ravnanje s centratom iz obdelave blata na Centralni čistilni napravi Ljubljana".

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

Raziskovalno delo; preskus na pilotni čistilni napravi sem opravljala v podjetju: JAVNO PODJETJE VODOVOD–KANALIZACIJA, d.o.o., (Vodovodna cesta 90, 1000 Ljubljana).

Ljubljana, 2.4.2013

Podpis:.....

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 628.31:(043.3)
Avtor: Mojca Vrbančič
Mentor: prof. dr. Boris Kompore
Naslov: Ravnanje s centratom iz obdelave blata na Centralni čistilni napravi Ljubljana
Tip dokumenta: magistrsko delo
Obseg in oprema: 85 str., 25 preg., 22 graf., 18 sl.
Ključne besede: amonijev dušik, Anammox, centrat, nitrifikacija, nitritni dušik, nitritacija, Sharon, pilotna čistilna naprava

Izvleček

Centrat, ki nastaja pri strojnem zgoščevanju predhodno anaerobno stabiliziranega blata na komunalni čistilni napravi, je močno obremenjen z amonijevim dušikom. Običajno je speljan na dotok komunalne čistilne naprave in predstavlja cca 30 % dodatne obremenitve z dušikom v biološki stopnji čiščenja. Temu se želimo izogniti, prav tako pa je zakonska regulativa, ki je v zadnjih letih močno omejila izpuste dušika na iztoku komunalnih čistilnih naprav, vse strožja. Pomembne so tudi ekonomske prednosti stroškov obratovanja, zato v Evropi in po svetu že izvajajo ločeno obdelavo centrata. V ta namen se eksperimentalno preizkušajo različni biološki postopki in tehnologije čiščenja. Ekonomsko ugodno obdelavo centrata predstavlja delna nitritacija amonijevega dušika v nitrit z Anammox procesom v nadaljevanju. Slednji proces je sicer teoretično dobro opredeljen, manj pa je izkušenj v praksi. V okviru magistrskega dela smo eksperimentalno na pilotni čistilni napravi obdelali Sharon proces oz. proces nitritacije. V nalogi so podrobno opredeljeni vsi tehnološki parametri, ki bistveno vplivajo na proces (alkaliniteta in pH, temperatura, koncentracija kisika, hidravlični zadrževalni čas in starost blata, prisotnost toksičnih snovi in substratna inhibicija). Proces smo ves čas spremljali in vrednotili tudi s fizikalnimi in kemijskimi parametri.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 628.31:(043.3)
Author: Mojca Vrbančič
Supervisor: prof. dr. Boris Kompare
Title: Supernatant Sludge Treatment on the Ljubljana Wastewater Treatment Plant
Document type: M. Sc. Thesis
Scope and tools: 85 p., 25 tab., 22 ch., 18 pic.
Keywords: ammonium nitrogen , Anammox, supernatant, nitrification, nitrit, nitritation, Sharon, pilot plant

Abstract

Supernatant, generated from mechanical compaction previously anaerobically stabilized sludge at the wastewater treatment plant, is heavily loaded with ammonium nitrogen. Usually is led to an inflow of wastewater treatment plant and represents approximately 30 % of the additional nitrogen load in the biological treatment stage. To avoid this problem and due to increasingly stringent regulations, which has in recent years heavily limited emissions of nitrogen in the effluent from wastewater treatment plants and also because of economic benefits of operating such systems, in Europe and worldwide are practicing separate treatment of supernatant. For this purpose, various biological processes and technologies are being experimentally tested. Economically favourable treatment of supernatant is partial nitritation of ammonium nitrogen to nitrite with Anammox process that follows. The latter process is well defined by theory, but with less experience in practice. Within M. Sc. Thesis, we have done experimental treatment of Sharon process or nitritation on a pilot treatment plant. The thesis in details defines all the technological parameters that significantly affect the process (alkalinity and pH, temperature, oxygen concentration, hydraulic retention time and sludge age, presence of toxic substances and substrate inhibition). The process was constantly monitored and evaluated with physical and chemical parameters.

ZAHVALA

Za mentorstvo pri magistrskem delu se zahvaljujem prof. dr. Borisu Komparetu.

Za pomoč in podporo pri nastajanju magistrskega dela se iskreno zahvaljujem svoji družini – hvala za potrpljenje in odobravanje nešteti popoldnevov, preživetih na pilotni čistilni napravi.

V nadaljevanju gre zahvala podjetju, v katerem sem zaposlena, tj. JAVNO PODJETJE VODOVOD-KANALIZACIJA, d.o.o., za finančno odobritev tega projekta.

Svojim sodelavcem in sodelavcem iz Centralne čistilne naprave Ljubljana sem hvaležna za konstruktivno sodelovanje. Posebna zahvala gre Vesni Mislej za vse opravljene hitre teste.

In hvala vsem tistim, ki ste verjeli!

To magistrsko delo posvečam svojim otrokoma Maticu in Miji:
"Vse se da, samo hoteti je treba".

KAZALO

1 UVOD	1
2 TEORETIČNI DEL	5
2.1 Dušik v vodnem ekosistemu.....	5
2.1.1 Dušikov krog.....	5
2.1.2 Biokemijske reakcije dušika v okolju.....	7
2.1.2.1 Fiksacija dušika.....	7
2.1.2.2 Nitrifikacija.....	7
2.1.2.3 Mineralizacija – amonifikacija dušika.....	7
2.1.2.4 Denitrifikacija.....	7
2.2 Dušikov krog v odpadni vodi.....	8
2.2.1 Dušikove komponente.....	9
2.2.1.1 Aminokisliline.....	9
2.2.1.2 Proteini.....	10
2.2.1.3 Sečnina.....	10
2.3 Zakonodajni okviri.....	10
2.3.1 Pregled sprejemanja zakonodajnih okvirjev v zvezi z zahtevami po kakovosti čiščenja odpadne vode na KČN v Republiki Sloveniji.....	12
2.4 Lastnosti odpadne vode.....	15
2.4.1 Fizikalni parametri.....	16
2.4.1.1 Raztopljen kisik.....	16
2.4.1.2 pH.....	16
2.4.1.3 Temperatura.....	16
2.4.2 Kemijski parametri.....	17
2.4.2.1 Biokemijska potreba po kisiku.....	17
2.4.2.2 Kemijska potreba po kisiku.....	17
2.4.2.3 Dušikove spojine.....	17
2.4.2.4 Alkaliniteta.....	18
2.4.2.5 Lahkohlapne maščobne kisline.....	18
2.5 Konvencionalno biološko čiščenje dušika v odpadni vodi.....	18
2.5.1 Nitrifikacija.....	19
2.5.1.1 Alkaliniteta in pH.....	20
2.5.1.2 Temperatura.....	21
2.5.1.3 Koncentracija raztopljenega kisika.....	22
2.5.1.4 Hidravlični zadrževalni čas in starost blata.....	23
2.5.1.5 Prisotnost toksičnih snovi in substratna inhibicija.....	23
2.5.1.6 Amonijev dušik in amonijak.....	24
2.5.2 Denitrifikacija.....	26
2.5.2.1 Organski ogljik.....	28
2.5.2.2 pH.....	29
2.5.2.3 Temperatura.....	29
2.5.2.4 Koncentracija raztopljenega kisika.....	29
2.5.3 Redoks potencial.....	29
2.6 Nekatere novejšje tehnologije biološkega čiščenja dušika z višjimi koncentracijami le-tega v odpadni vodi.....	29
2.6.1 Sharon proces.....	31

2.6.2	Anammox proces.....	33
2.7	Uporaba novejših tehnologij biološkega odstranjevanja dušika na komunalnih čistilnih napravah	35
3	MATERIALI IN METODE.....	37
3.1	Centralna čistilna naprava Ljubljana	37
3.1.1	Tehnološka zasnova CČNL	37
3.1.1.1	Linija vode	37
3.1.1.2	Linija blata	37
3.2	Centrifugat.....	40
3.2.1	Centrifugat na CČNL	40
3.3	Opredelitev pilotne čistilne naprave	44
3.4	Analiziranje in vrednotenje fizikalnih in kemijskih parametrov izmerjenih na pilotni napravi.....	48
3.4.1	On-line meritve na pilotni čistilni napravi.....	48
3.4.2	Občasne analize ostalih parametrov.....	48
3.4.3	Vzorčenje	49
3.4.4	Vrednotenje posameznih parametrov	49
3.4.4.1	Raztopljen kisik	49
3.4.4.2	pH-parameter	50
3.4.4.3	Biokemijska potreba po kisiku	50
3.4.4.4	Kemijska potreba po kisiku	51
3.4.4.5	Dušikove spojine	52
3.4.4.6	Alkaliniteta.....	52
3.4.4.7	Lahkohlapne maščobne kisline.....	52
4	MERITVE IN REZULTATI.....	53
4.1	Obratovanje pilotne čistilne naprave	53
4.2	Zagon procesa na pilotni čistilni napravi in pričetek obratovanja.....	53
4.3	Spremljanje in vrednotenje tehnoloških parametrov na pilotni čistilni napravi	57
4.3.1	Alkaliniteta in pH.....	57
4.3.2	Temperatura.....	63
4.3.3	Koncentracija raztopljenega kisika.....	66
4.3.4	Hidravlični zadrževalni čas in starost blata.....	70
4.3.5	Prisotnost toksičnih snovi in substratna inhibicija.....	71
4.4	Aktivno blato.....	73
4.4.1	Mikroskopiranje aktivnega blata iz pilotne čistilne naprave	73
5	ZAKLJUČEK	77
6	POVZETEK.....	79
7	SUMMARY	81
	LITERATURA.....	83

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1:	Mejne vrednosti na iztoku iz kom. čistilnih naprav glede na direktivo [10]	11
Preglednica 2:	Mejne vrednosti na iztoku iz komunalnih čistilnih naprav na prispevnih površinah občutljivih območij glede na direktivo [10]	11
Preglednica 3:	Mejne vrednosti za izpust očiščene odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav v Nemčiji [5]	12
Preglednica 4:	Mejne vrednosti za koncentracijo neraztopljenih snovi, $\text{NH}_4\text{-N}$, N_{cel} , KPK ter BPK_5 v Sloveniji leta 2007 [14]	13
Preglednica 5:	Mejne vrednosti za koncentracijo $\text{NH}_4\text{-N}$ ter za koncentracijo in učinek čiščenja N_{cel} in P_{cel} na prispevnih površinah občutljivih območij v Slo. l.2007 [14]	13
Preglednica 6:	Mejne vrednosti in učinek čiščenja pri sekundarnem in terciarnem čiščenju v Sloveniji leta 2010 [16]	14
Preglednica 7:	Mejne vrednosti pri terciarnem čiščenju v Sloveniji leta 2010 [16]	14
Preglednica 8:	Dušikove spojine, njihove oznake za okrajšavo, izrazi in definicije [19]	17
Preglednica 9:	Temperatura in nitrifikacija [7]	22
Preglednica 10:	Kisik in nitrifikacija [7]	23
Preglednica 11:	Primerjava post- in prednitrifikacije [21]	28
Preglednica 12:	Popolna denitrifikacija nitratnega dušika ($\text{NO}_3\text{-N}$) in nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) pri uporabi metanola [7]	28
Preglednica 13:	Teoretična primerjava porabe raztopljenega kisika (O_2) in org. ogljika (C) ter nastanek emisij ogljikovega dioksida (CO_2) in blata pri posameznih načinih biološkega čiščenja centrifugata [23]	31
Preglednica 14:	Seznam obratujočih komunalnih čistilnih naprav s Sharon tehnologijo čiščenja centrifugata na Nizozemskem [30]	36
Preglednica 15:	Koncentracije fizikalno-kemijskih parametrov centrifugata na Centralni čistilni napravi Ljubljana; povprečne, maksimalne in minimalne vrednosti	40
Preglednica 16:	Primerjava vrednosti meritev kemijskih parametrov centrifugata na CČNL z nekaterimi analizami centrifugata drugih KČN, z anaerobno stabilizacijo blata, v Sloveniji	42
Preglednica 17:	Dnevna obremenitev centrifugata in preračunan prispevek njegove obremenitve glede na dnevno obremenitev dotoka na CČNL	43
Preglednica 18:	Primerjava analiz istega vzorca iztoka iz PČN za parametre dušika (N), analiziranega v različnih laboratorijih	48
Preglednica 19:	Koncentracije parametrov dušika (N), lahkohlapnih maščobnih kislin (VFA) in alkalinitete po zagonu PČN	55
Preglednica 20:	Koncentracije parametrov dušika (N) po enomesečnem obratovanju PČN pri pH-vrednosti 8.	58
Preglednica 21:	Koncentracije parametrov dušika (N), lahkohlapnih maščobnih kislin (VFA) in alkalinitete na PČN, občasno izpostavljeni območju pH = 6 in substratni inhibiciji procesa z dušikovo (III) kislino (HNO_2)	62
Preglednica 22:	Koncentracije parametrov dušika (N) in lahkohlapnih maščobnih kislin (VFA) pri različnih temperaturah (T)	64
Preglednica 23:	Tehnološki parametri in koncentracije parametrov dušika (N) in lahkohlapnih maščobnih kislin (VFA) pri 3,5-dnevni zaustavitvi dotoka centrifugata na biološki del PČN in puhala	69
Preglednica 24:	Preračunane koncentracije amonijaka (NH_3) po enačbi 2.7 pri $\text{S}(\text{NH}_4\text{-N})$ 1680 mg/l v odvisnosti od pH in temperature (T)	71
Preglednica 25:	Preračunane koncentracije dušikove (III) kisline (HNO_2) po enačbi 2.10 pri $\text{S}(\text{NO}_2\text{-N})$ 900 mg/l v odvisnosti od pH in temperature (T)	72

KAZALO GRAFIKONOV

Graf 1:	Koncentracija amonijaka (NH_3) v odvisnosti od vrednosti pH, pri različnih temperaturah	25
Graf 2:	Koncentracija dušikove (III) kisline (HNO_2) v odvisnosti od vrednosti pH, pri različnih temperaturah	26
Graf 3:	Koncentracije posameznih parametrov centrifugata na Centralni čistilni napravi Ljubljana.....	41
Graf 4:	Primerjava maksimalnih in minimalnih vrednosti meritev kemijskih parametrov centrifugata na Centralni čistilni napravi Ljubljana s parametri, podanimi v strokovni literaturi Henzeja ⁸	42
Graf 5:	Koncentracije parametrov dušika (N) enakega vzorca, analiziranega s strani različnih laboratorijev	49
Graf 6:	Koncentracije amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) in nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) pri pH-vrednosti med 6,1 in 8.....	50
Graf 7:	Krivulja razgradljivosti obdelanega centrifugata na pilotni čistilni napravi v petih dneh.....	51
Graf 8:	Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) po pričetku obratovanja PČN	54
Graf 9:	Obratovalne ure malega in velikega puhala po pričetku obratovanja PČN	54
Graf 10:	Koncentracije parametrov dušika (N) po pričetku obratovanja na PČN	56
Graf 11:	Koncentracije lahkih maščobnih kislin (VFA) in alkalitete po pričetku obratovanja na PČN	56
Graf 12:	Koncentracije parametrov dušika (N) na PČN po enomesečnem obratovanju procesa na PČN pri pH = 8.....	58
Graf 13:	Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) po zaustavljenem dotoku na PČN	59
Graf 14:	Obratovalne ure malega puhala po zaustavitvi dotoka na PČN.....	60
Graf 15:	Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter), občasno izpostavljenega območju pH = 6 in posledično substratni inhibiciji s dušikovo (III) kislino (HNO_2); puščice prikazujejo dodajanje centrifugata	61
Graf 16:	Delovne ure velikega puhala na PČN v času občasne izpostavljenosti procesa nizkemu območju pH = 6 in substratni inhibiciji z dušikovo (III) kislino (HNO_2); puščice prikazujejo dodajanje centrifugata.....	61
Graf 17:	Vpliv temperature (T) na proces nitritacije v razponu od 30 °C do 34 °C na PČN.....	63
Graf 18:	Vpliv temperature (T) na proces v razponu od 25 °C do 30 °C na PČN.....	64
Graf 19:	Tehnološki parametri pri večjih temperaturnih spremembah na PČN.....	66
Graf 20:	Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) pri nizkih koncentracijah raztopljenega kisika ($\text{O}_2 < 0,5 \text{ mg/l}$).....	67
Graf 21:	Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) pri različnih koncentracijah raztopljenega kisika ($\text{O}_2 > 1 \text{ mg/l}$).....	68
Graf 22:	Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH vrednost) po zaustavitvi dotoka centrifugata v biološki del PČN in puhala v času, ko centrifuga ne obratuje	69

KAZALO SLIK

Slika 1:	Dušikov krog in njegove kemijske oblike, oksidacijske stopnje in relativne stabilnosti [3]	6
Slika 2:	Proces razgradnje dušikovih spojin v odpadni vodi [9]	9
Slika 3:	Vstop kisik (O_2) v kosem; stik kosma z O_2 [7]	22
Slika 4:	Možna načina denitrifikacije (postdenitrifikacija, predenitrifikacija) [21].....	27
Slika 5:	Poenostavljen N-krog; prikazani so tradicionalni in nekateri novejši pristopi biološkega čiščenja dušika [23]	30
Slika 6:	Sheme nekaterih možnih pristopov biološkega čiščenja centrifugata	30
Slika 7:	Grafični prikaz vpliva temperature na stopnjo maksimalne rasti amonijevih in nitritnih oksidatorjev [24].....	33
Slika 8:	Shematski prikaz tehnološke zasnove Centralne čistilne naprave Ljubljana.....	38
Slika 9:	Tehnološka shema Centralne čistilne naprave Ljubljana (ilustracija M. Praznik, JP VODOVOD-KANALIZACIJA d.o.o.)	39
Slika 10:	Shematski prikaz pilotne čistilne naprave	46
Slika 11:	Fotografija pilotne čistilne naprave	46
Slika 12:	Strojnotehnološka oprema na pilotni čistilni napravi	47
Slika 13:	Biološki del pilotne čistilne naprave	47
Slika 14:	Usedanje aktivnega blata v Imhoffovem liju pri HRT > 10 dni. Slike A, B, in C predstavljajo časovni proces usedanja blata.....	73
Slika 15:	Slika aktivnega blata iz PČN pri 100-kratni povečavi na faznokontrastem mikroskopu.....	74
Slika 16:	Slika aktivnega blata iz PČN pri 400-kratni povečavi na faznokontrastem mikroskopu.....	74
Slika 17:	Slika aktivnega blata iz PČN pri 1000-kratni povečavi na faznokontrast. mikroskopu.....	74
Slika 18:	Slika aktivnega blata iz prezračevalnega bazena Centralne čistilne naprave Ljubljana pri 100-kratni povečavi na faznokontrastnem mikroskopu	75

LIST OF TABLES

Table 1:	Levels at the outlet of the municipal wastewater treatment plant according to directive [10]	11
Table 2:	Requirements for discharges from municipal wastewater treatment plants to sensitive areas which are subject to eutrophication in directive [10].....	11
Table 3:	Requirements for discharges from municipal wastewater treatment plants in Germany [5].....	12
Table 4:	Requirements for concentrations of suspended solids, NH ₄ -N, N tot, COD and BOD ₅ in Slovenia in 2007 [14]	13
Table 5:	Requirements for NH ₄ -N and the concentration and the effect of cleaning N _{cel} and P _{cel} in the catchment of sensitive areas in Slovenia in 2007 [14]	13
Table 6:	Requirements and the effect of treatment in secondary and tertiary treatment in Slovenia in 2010 [16]	14
Table 7:	Requirements for tertiary treatment in Slovenia in 2010 [16]	14
Table 8:	Nitrogen compounds, their signs for abridgment, terms and definitions[19]	17
Table 9:	Temperature and nitrification [7].....	22
Table 10:	Oxygen and nitrification [7]	23
Table 11:	Comparison of post- and predenitrification [21].....	28
Table 12:	Complete denitrification of NO ₃ -N and NO ₂ -N in the use of methanol [7]	28
Table 13:	Theoretical comparison of dissolved oxygen (O ₂) and organic carbon consumption, production of carbon dioxide (CO ₂) and sewage sludge in various ways supernatant biological treatment [23]	31
Table 14:	List of operating municipal wastewater treatment plant with Sharon technology in the Netherlands [30]	36
Table 15:	Concentration of physical and chemical parameters supernatant to Ljubljana wastewater treatment plant, average, maximum and minimum values	40
Table 16:	Comparison of measurements chemical parameters of supernatant on Central wastewater treatment plant Ljubljana with some analyzes of supernatant other municipal wastewater treatment plant with anaerobic sludge stabilization in Slovenia	42
Table 17:	Daily load of supernatant on Central wastewater treatment plant Ljubljana and calculated its contribution to the daily load of load flow in the CČNL	43
Table 18:	Comparison analyzes of parameters nitrogen (N) the same sample of the effluent from the pilot plant, analyzed in different laboratories	48
Table 19:	Concentration parameters of nitrogen (N), volatile fatty acids (VFA) and alkalinity after starting pilot plant	55
Table 20:	Concentration parameters of nitrogen (N) after one month's operation pilot plant at pH values 8	58
Table 21:	Concentrations of nitrogen parameters (N), volatile fatty acids (VFA) and alkalinity in the pilot plant, occasionally exposed to the range pH = 6 and substrate inhibition process with nitric (III) acid (HNO ₂)	62
Table 22:	Concentrations of nitrogen parameters (N) and volatile fatty acids (VFA) at different temperature	64
Table 23:	Technological parameters and concentrations of nitrogen parameters (N) and volatile fatty acids (VFA) at 3,5-day shutdown flow and compressor on biological aspect of pilot plant.....	69
Table 24:	Calculated concentrations ammonia (NH ₃) by the formula number 2.7 at concentration NH ₄ -N = 1680 mg/l in dependence of pH and temperature (T)	71
Table 25:	Calculated concentration nitric (III) acid (HNO ₂) by the formula number 2.10 at concentration NO ₂ -N = 900 mg/l in dependence of pH and temperature (T)	72

LIST OF GRAPHS

Chart 1:	Concentration of ammonia (NH_3) in dependence of pH in different temperature	25
Chart 2:	Concentration of nitric (III) acid (HNO_2) in dependence of pH in different temperature	26
Chart 3:	Concentrations of individual parameters on supernatant of the Ljubljana wastewater treatment plant Ljubljana	41
Chart 4:	Comparison of maximum and minimum values measured chemical parameters supernatant Ljubljana wastewater treatment plant on the parameters given in the literature of Henze ⁸	42
Chart 5:	Comparison analyzes of nitrogen parameters (N) the same sample of the effluent from the pilot plant, analyzed in different laboratories	49
Chart 6:	Concentrations of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) and nitrite nitrogen ($\text{NO}_2\text{-N}$) at a pH between 6,1 and 8	50
Chart 7:	Degradation curve treated supernatant on pilot plant in five days	51
Chart 8:	Technological parameters (pH and O_2) after the start of operation of pilot plant.....	54
Chart 9:	Operation hour of small and big compressor after the start of operation of pilot plant	54
Chart 10:	Concentrations nitrogen parameters (N) after the start of operation the pilot plant	56
Chart 11:	Concentration of volatile fatty acids (VFA) and alkalinity after the start of operation at pilot plant.....	56
Chart 12:	Monitoring of nitrogen (N) after one month operation process in pilot plant at pH = 8.....	58
Chart 13:	Monitoring of dissolved oxygen concentrations (O_2) and pH values after flow stopped at the pilot plant.....	59
Chart 14:	Operation hour of small compressor after block the flow at the pilot plant	60
Chart 15:	Process monitoring in the pilot plant (O_2 and pH parameter), occasionally exposed area of pH = 6 and substrate inhibition by nitric (III) acid (HNO_2)	61
Chart 16:	Working hours of large compressor on the pilot plant during operating process at low pH range (pH = 6) and the substrate inhibition by HNO_2	61
Chart 17:	Temperature impact on nitrification in range from 30 °C to 34 °C in pilot plant.....	63
Chart 18:	Temperature impact on nitrification in the range from 25 °C to 30 °C in pilot plant.....	64
Chart 19:	Technological parameters at bigger temperature changes.....	66
Chart 20:	Operation process in pilot plant at low dissolved oxygen concentrations ($\text{O}_2 < 0,5 \text{ mg/l}$)	67
Chart 21:	Operation process in pilot plant at different dissolved oxygen concentrations ($\text{O}_2 > 1 \text{ mg/l}$).....	68
Chart 22:	Monitoring of pH and process after shutdown flow and compressor on pilot plant at a time when centrifuge is not operating	69

LIST OF FIGURES

Picture 1: Nitrogen cycle and its chemical compounds, oxidation states and relative stability [3]	6
Picture 2: The process of decomposition of nitrogen compounds in waste water [9].....	9
Picture 3: O ₂ entry to flock; contact of flock with O ₂ [7]	22
Picture 4: Obvious way of denitrification (post-denitrification, pre-denitrification) [21].....	27
Picture 5: Simplified N-cycle, shown are traditional and some new approaches biological nitrogen treatment [23].....	30
Picture 6: Scheme of some possible approaches to biological treatment supernatant	30
Picture 7: The effect of temperature on the maximal growth rate of ammonium and nitrite oxidisers [24].....	33
Picture 8: Schematic representation of technological design Ljubljana wastewater treatment plant	38
Picture 9: Technological scheme of the Ljubljana wastewater treatment plant (illustrated by M. Praznik; JP VODOVOD-KANALIZACIJA d.o.o.)	39
Picture 10: Schematic representation of pilot plant	46
Picture 11: Photo pilot plant.....	46
Picture 12: Equipment on pilot plant	47
Picture 13: The biological part of the pilot plant	47
Picture 14: The sedimentation of activated sludge in Imhoff at HRT > 10 days. Pictures A, B in C represents time process of sedimentation.	73
Picture 15: Picture of activated sludge from pilot plant at 100 x magnification on phase contrast microscope.....	74
Picture 16: Picture of activated sludge from pilot plant at 400 x magnification on p. c. micro.	74
Picture 17: Picture of activated sludge from pilot plant at 1000 x magnification on p. c. micro.....	74
Picture 18: Picture of activated sludge from the aeration tank Ljubljana wastewater treatment plant at 100 x magnification on p. c. microscope.....	75

KRATICE

BPK ₅	Biokemijska potreba po kisiku po petih dneh
CČNL	Centralna čistilna naprava Ljubljana
C	Ogljik
CH ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metan
CO ₂	Ogljikov dioksid
CSTR	Popolnoma premešan reaktor; kemostat reaktor (angleško: Completely stirred tank reactor)
H ⁺	Vodikov ion
HNO ₂	Dušikova (III) kislina
HRT	Zadrževalni čas
KČN	Komunalna čistilna naprava
KPK	Kemijska potreba po kisiku
MLVSS	Hlapne suspendirane snovi v blatu
N	Dušik
N ₂	Atmosferski dušik
NH ₃	Amonijak
NH ₄ -N	Amonijev dušik
NH ₄ ⁺	Amonijev ion, (amonij)
NO ₂ -N	Nitritni dušik
NO ₂ ⁺	Nitritni ion, (nitrit)
NO ₃ -N	Nitratni dušik
NO ₃ ⁺	Nitratni ion, (nitrat)
N _{an}	Anorganski dušik
N _{cel}	Celotni dušik
N _{org}	Organski dušik
O ₂	Plinasti kisik (v mag. delu smo oznako uporabili za koncentracijo raztopljenega kisika)
OH ⁻	Hidroksilni ion
P	Fosfor
PČN	Pilotna čistilna naprava
SS	Suha snov
T	Temperatura
TAN	Celotni amonijev dušik
TKN	Celotni Kjeldahlov dušik
VFA	Lahkohlapne maščobne kisline

SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

Zadrževalni čas prezračevanja – čas, izražen v urah zadrževanja odpadne vode v prezračevalnem bazenu pod aerobnimi pogoji.

Aerobni pogoji – pogoji, pri katerih je prisoten raztopljen kisik.

Alkaliniteta – Alkaliniteta v odpadni vodi je rezultat prisotnih hidroksidov [OH⁻], karbonatov [CO₃²⁻] in hidrogen karbonatov [HCO₃⁻] ter kationov, kot so kalcijev, magnezijev, natrijev, kalijev ali amonijev ion (NH₄⁺).

Aktivno blato – združba bakterij in ostalih mikroorganizmov, ki tvorijo flokule (kosme) in izvajajo čiščenje raztopljenega onesnaženja v bazenih čistilne naprave.

Aminokislina – so osnovi gradniki beljakovin. Aminokislina je v kemiji vsaka molekula, ki vsebuje tako aminske (-NH₂) kot karboksilne (-COOH) funkcionalne skupine.

Amonijeve bakterije – bakterije, ki izvajajo oksidacijo amonijevega dušika (NH₄-N) v nitritni dušik (NO₂-N).

Anamnox – proces, pri katerem poteka anaerobna oksidacija amonijevega dušika (NH₄-N), pri tem pa služi nitrit (NO₂-N) kot akceptor elektrona.

Anaerobne bakterije – mikroorganizmi, ki vršijo biorazgradnjo pri anaerobnih pogojih.

Anoksični pogoji – razmere, pri katerih je na voljo kisik v vezani obliki; v takih razmerah ni prostega kisika; običajno so to oksidirane dušikove spojine (NO₃-N ali NO₂-N).

Anaerobni pogoji – razmere, pri katerih ni na voljo prostega ali raztopljenega kisika.

Asimilacija – v ekologiji osnovni proces, zaradi katerega lahko pride do kroženja snovi in pretoka energije v naravi. Dušikova asimilacija je bistven proces, pri katerem si rastline in alge iz okolja dobljen amonijak/amonijev dušik pretvorijo v snov za gradnjo celičnih struktur.

Avtotrofni mikroorganizmi – organizmi vključno z nitrifikacijskimi bakterijami in algami, ki za sintezo celic uporabljajo kot vir ogljika ogljikov dioksid (CO₂); lahko porabljajo tudi raztopljene nitratre in amonijeve soli.

Biorazgradnja – biokemijski razkroj večjih organskih spojin na enostavnejše. V to skupino sodijo elementi, ki so nujni za rast in delovanje organizmov.

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.

Biorazgradljive snovi – snovi, ki se lahko razgradijo s pomočjo mikroorganizmov.

Blatenica – odpadna voda, izločena iz blata po primarnem mehanskem posejanju.

Blato za cepljenje – cepljenje procesne enote z biološkim aktivnim blatom, katerega rezultat je pospeševanje začetne stopnje procesa.

Centrat – odpadna voda, izločena iz blata po strojnem zgoščevanju blata s centrifugo. (Op.: po navodilu strokovne komisije sem namesto »centrat« uporabljala, v nadaljevanju mag. dela, izraz »centrifugat«).

Cianobakterije – modrozeleni cepljivke (*Cyanobacteria*, okoli 2000 poznanih vrst) spadajo med prokariote (organizme brez celičnega jedra) in so zato bližje bakterijam kot algam.

Deaminacija – biokemijska reakcija, pri kateri se sproščajo amino spojine.

Denitrifikacija – anoksični proces, ki poteka s pomočjo heterotrofnih mikroorganizmov, pri katerem se nitratni dušik (NO₃-N) reducira v elementarni dušik (N₂).

Dikarbonatni ion – dikarbonatni ion (dihidrogen karbonatni ion) je anion z empirično enačbo HCO₃⁻ in molekularno maso 61,01. Sestoji iz enega centralnega ogljikovega atoma,

obkroženega s stremi kisikovimi atomi v trigonalni (tri vodoravne enako dolge osi) ravni razporeditvi. Vodikov atom je pripet na en kisikov atom.

Evtrofikacija – bogatenje vodnega vira s hranivi, med katerimi sta najpomembnejša dušik in fosfor, ki pospešujeta rast alg in višjih rastlin.

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

Fiksacija – anaeroben proces, pri katerem pretvorijo bakterije plinski dušik v amonijak, iz katerega nastane v prisotnosti vode amonijev dušik.

Fine grablje – strojnotehnološka oprema, nameščena na mehanski stopnji čiščenja odpadnih voda (za grobimi grabljami) na komunalni čistilni napravi za odstranjevanje manjših mehanskih delcev oz. odpadkov.

Fotosinteza – biokemijski proces, pri katerem rastline, alge ter nekatere bakterije izrabljajo energijo svetlobe za pridelavo hrane. Značilno zanje je, da porabljajo ogljikov dioksid v plinastem stanju ter vodo za sintezo sladkorjev, pri čemer se sprošča plinasti kisik. Potrebna energija za te procese izhaja iz fotosinteze.

Gnilišče – objekt, namenjen anaerobni stabilizaciji (presnovi) odvečnega blata.

Grobe grablje – strojno tehnološka oprema, nameščena na mehanski stopnji čiščenja na komunalni čistilni napravi za odstranjevanje večjih mehanskih delov oz. odpadkov.

Heterotrofni organizmi – organizmi, ki pridobivajo energijo iz energijsko bogatih organskih molekul, ki jih zaužijejo.

Hidravlični 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.

Hidroliza – razpad kompleksnejših spojin v enostavnejše v vodnih raztopinah.

Hlapne maščobne kisline – 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.

Hraniva – anorganske snovi, potrebne za hrano organizmov, npr. dušik (N), žveplo (S), fosfor (P) in elementi v sledovih.

Inhibicija – začasna, akutna ali kronična oslabitev encimske aktivnosti.

Kemostat – pretočni bioreaktor s kontinuiranim vtokom in posledično iztokom iz reaktorja. Za bioreaktorjem ni nameščenega naknadnega usedalnika; blata se v proces ne povrača.

Komunalna odpadna voda – odpadna voda, ki nastaja v bivalnem okolju po uporabi v pranju ter ostalih gospodinjskih opravilih in sanitarijah.

Kondenzat – tekočina, izparela iz blata pri sušenju in ujeta v kondenzatorju.

Metabolizem – 1. biokemijski procesi v živih organizmih, pri katerih se porablja hrana in tvorijo odpadne snovi; 2. vse biokemijske reakcije, vključene pri sintezi celic in rasti.

Metan – plin, ki nastaja pri anaerobnih procesih (v gnilišču); najbolj reducirana oblika ogljika.

Methemoglobinemija – se nanaša na bolezen, ki prizadene dojenčke, ki so zaužili vodo onesnaženo z nitratnimi ioni. V dojenčkovem prebavnem traktu se nitratni ioni hitro pretvorijo v nitritne ione. Nitritni ioni se vežejo z železom v hemoglobin oz. rdeče krvne celice. Rdeče

krvne celice preprečujejo pot kisiku skozi dojenčkovo telo, kar posledično privede do zadušitve. Metemoglobiniji se angleško reče tudi "blue baby syndrome".

Mezofilni pogoji – pogoji v gnilišču, pri katerih segrevamo blato na temperaturo 35 - 37 °C.

Mikroorganizmi – živali ali rastline, nevidne ali komaj vidne s prostim očesom.

Mineralizacija – Dokončna razgradnja organskih snovi s pomočjo mikroorganizmov v ogljikov dioksid, vodo, anorganske soli in novo biomaso. 1. Dušikov krog: nastanek anorganske oblike dušika iz organske oblike s pomočjo mikroorganizmov. Ker v večini primerov nastane NH_3 , imenujemo proces tudi amonifikacija.

Naknadni usedalnik – bazen na komunalni čistilni napravi, v katerem se s posedanjem loči aktivno blato od prečiščene odpadne vode.

Nitratacija – aerobni proces, ki poteka s pomočjo avtotrofnih mikroorganizmov; ti pretvorijo oz. oksidirajo nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$) v nitratnega ($\text{NO}_3\text{-N}$).

Nitrifikacija – aerobni proces, ki poteka s pomočjo avtotrofnih mikroorganizmov; ti pretvorijo oz. oksidirajo amonijev dušik ($\text{NH}_4\text{-N}$) v nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$) in nato v nitratni dušik ($\text{NO}_3\text{-N}$).

Nitrificirajoče bakterije – mikroorganizmi oz. bakterije, s pomočjo katerih poteče nitrifikacija.

Nitritacija – aerobni proces, ki poteka s pomočjo avtotrofnih mikroorganizmov; ti pretvorijo oz. oksidirajo amonijev dušik ($\text{NH}_4\text{-N}$) v nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$).

Nitritne bakterije – mikroorganizmi oz. bakterije, s pomočjo katerih poteče oksidacija nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) v nitratni dušik ($\text{NO}_3\text{-N}$).

Nitrobakter – glej nitritne bakterije.

Nitrozamin – kemijske komponente kemijskih struktur $\text{R}^1\text{N}(\text{-R}^2)\text{-N=O}$, od katerih je večina karcenogenih.

Nitrosomonas bakterije – glej amonijeve bakterije.

Občutljiva območja – območja, kjer je velika možnost pojava eutrofikacije.

Odvečno blato – višek aktivnega blata, ki nastaja v procesu biološkega čiščenja na komunalni čistilni napravi v prezračevalnih bazenih, in ga je potrebno iz procesa odstraniti ter v nadaljevanju primerno obdelati.

Patogeni organizmi – organizmi, ki povzročajo bolezni.

Populacijski ekvivalent (PE) – enota za izraz obremenjevanja voda z odpadno vodo, ki jo v povprečju povzroči oseba v enem dnevu.

Povratno blato – aktivno blato, ki se ga konstantno črpa iz naknadnega usedalnika v prezračevalni bazen za potrebe vzdrževanja volumna oz. koncentracije aktivnega blata.

Prezračevalni bazen – bazen na čistilni napravi, kjer se odvija razgradnja raztopljenih snovi v odpadni vodi s pomočjo mikroorganizmov.

Proteini – so enostavne beljakovine. Beljakovina je kompleksna organska molekula, sestavljena iz najmanj 100 verižno povezanih aminokislin. V hrani se navadno nahajajo beljakovine, ki jih prebavni encimi razgradijo na posamezne aminokisliline, te pa se ponovno uporabijo za sintezo telesu lastnih beljakovin.

Puhalo – strojnotehnološka oprema za dovajanje stisnjenga zraka in posledično kisika v prezračevalni bazen.

Respiracija – 1. Eksogena respiracija: prirast mikroorganizmov oz. organske mase (odstranjevanje v odpadni vodi raztopljenega organskega ogljika na račun prehranjevanja, t.j. prirast biomase, pri tem se porablja kisik). 2. Endogena respiracija: poraba lastne organske

mase mikroorganizmov za delovanje, oz. dihanje. V sistemu čistilne naprave se obe respiraciji odvijata istočasno.

Sečnina – glavna kemijska spojina urina.

Sekundarna stopnja čiščenja – čiščenje komunalne odpadne vode po postopku, ki vključuje biološko čiščenje s sekundarnim usedanjem, pri katerem se iz odpadne vode odstranjuje organsko onesnaženje (organski ogljik).

Sharon proces – proces, pri katerem se doseže delna oksidacija amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) v nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$) (nadaljnja oksidacija nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) v nitratni dušik ($\text{NO}_3\text{-N}$) je preprečena).

Substratna inhibicija – določeni substrati se lahko vežejo na prosti encim ali na kompleks encim-substrat.

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

Starost blata – srednji čas (izražen v dnevih) zadrževanja aktivnega blata v sistemu biološkega čiščenja odpadnih vod.

Terciarno čiščenje – čiščenje komunalne odpadne vode po postopku, s katerim se dosega odstranjevanje dušika in fosforja tako, da se dosegajo zahteve mejnih vrednosti parametrov, ki veljajo za občutljiva območja.

Toksičnost – trajna izguba encimske aktivnosti oziroma škodljiv učinek (ne nujno smrten) na bakterijski metabolizem; zmanjšana stopnja razgradnje.

Tretja stopnja čiščenja – glej terciarno čiščenje.

Zadrževalni bazen – zadrževalni bazen na pilotni napravi je namenjen zadrževanju centrifugata, ker centrifuge ne obratujejo ves čas. Iz zadrževalnega bazena črpamo centrifugat na biološki del pilotne naprave, kjer se odvija proces.

Zgoščevanje blata – zviševanje koncentracije blata. 1. Mehansko zgoščevanje blata je prva stopnja v procesu zviševanja koncentracije suspendiranih snovi v blatu z izločanjem vode pod vplivom težnosti. 2. Strojno zgoščevanje blata se odvija s pomočjo strojno tehnološke opreme in z dodajanjem kemikalij za flokulacijo blata.

1 UVOD

Odvajanje komunalnih odpadnih voda predstavlja enega večjih točkovnih obremenitev okolja. Čiščenje odpadnih voda je tako pomemben segment na področju varstva okolja in prispeva znaten delež k znižanju obremenitve okolja, predvsem vodotokov, kamor se očiščene odpadne vode običajno stekajo. Odvajanje odpadnih voda brez predhodnega čiščenja vpliva tako na okolje kot na zdravje ljudi.

Tudi zakonodaja s področja varstva voda je vse strožja, mejne vrednosti parametrov na iztoku iz čistilnih naprav so strogo regulirane in pod nadzorom. V Sloveniji se mejne vrednosti posameznih parametrov na iztoku iz komunalnih čistilnih naprav (v nadaljevanju KČN) zaostrujejo, še posebno parametra dušik (v nadaljevanju N) in fosfor (v nadaljevanju P). Mejne vrednosti so določene z Uredbo o emisiji snovi iztoka odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav, ki je bila v zadnjih letih nekajkrat spremenjena.

Terciarna stopnja čiščenja pomeni odstranjevanje hraniv iz odpadne vode, med katerimi sta najpomembnejša N in P. Pri tem je izredno pomembno poznavanje njunih ciklov in posledično oblik, ki se pri tem pojavljajo. Glede na to, da obravnava naloga področje čiščenja N, sem se v nadaljevanju tudi osredotočila predvsem na opredelitev slednjega.

Dušik (latinsko nitrogenium) je kemijski element v periodnem sistemu s simbolom N in z atomskim številom 7. V zraku, ki ga dihamo, znaša volumski odstotek N okrog 78 %. Pri temperaturi okolja je brez barve, vonja in okusa. Ni strupen in za uporabo pri nizkih temperaturah je kemijsko inerten, to pomeni izredno nereaktiven. N je negorljiv in lahko zatre zgorevalne procese. Je sestavni del vseh živih tkiv. N tvori številne pomembne spojine, kot so aminokisliline, DNK, RNK, amonijak (v nadaljevanju NH_3), dušikova kislina in cianidi. Ima veliko razpoložljivih stanj in obstaja v okolju v več oblikah, ki so odvisne od oksidacijske sposobnosti okolja [1, 2].

Skozi čas smo ljudje prispevali več kot dvojni letni prirastek N v naravni biološki sistem. Poleg tega smo tudi bistveno prispevali k prenosu N s površine Zemlje v ozračje in do vodnih sistemov. N-spojine vstopajo v vodno okolje s točkovnimi (industrijske in komunalne odpadne vode) in z razpršenimi (spiranje površin) viri, s padavinami (kisel dež) in fiksacijo iz atmosfere [3].

N je v komunalni odpadni vodi prisoten v topni organski obliki, kot so aminokisliline, in anorganski obliki kot amonijev ion (NH_4^+), nitritni ion (NO_2^-) in nitratni ion (NO_3^-). Oblike anorganskega N so odvisne od oksidacijske sposobnosti okolja. Pri tem igrajo odločilno vlogo mikroorganizmi.

Z razumevanjem samočistilne sposobnosti okolja smo zakonitosti naravnega ekosistema prenesli v umetno okolje. Na KČN skušamo s tehnološkimi parametri – nekatere vnašamo umetno – optimizirati procese čiščenja in tako zagotoviti čim višje učinke čiščenja oz. doseči nizke koncentracije parametrov iztoka očiščene odpadne vode. V to nas pravzaprav silijo tudi zakonske določbe, ki so na tem področju izredno pomembne.

Zakonske določbe pa nas spodbujajo tudi k spoznavanju in odkrivanju še nepoznanih procesov, s katerimi bi lahko ekološko in ekonomsko optimizirali čiščenje odpadnih voda.

Zanimivejše področje čiščenja predstavljajo tudi notranji, z dušikom močno obremenjeni tokovi odpadne vode na KČN, ki nastajajo pri anaerobni obdelavi blata v gniliščih. Blatenica oz. centrifugat, ki se odvajata iz gnilišč oz. po strojnem zgoščevanju blata, sta stranska tokova odpadne vode z visoko koncentracijo N in izredno nizko koncentracijo lažje razgradljivih bioloških snovi.

Pomemben delež obremenitve v centrifugatu predstavlja breme N, ki povzroča visok delež obremenitve na KČN. Specifične karakteristike centrifugata (pH, temperatura (T), koncentracija amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$), izredno nizko KPK/N-razmerje) dopuščajo več možnosti fizikalno-kemijskih ali bioloških metod čiščenja [4]. Še ne dolgo nazaj odkrite nove tehnologije biološkega čiščenja govorijo o učinkovitejši in ekonomsko ugodnejši rešitvi čiščenja centrifugata, kot je običajna tehnologija s procesi najprej popolne nitrifikacije in nato denitrifikacije. Eden od možnih pristopov čiščenja centrifugata temelji na procesu delne nitrifikacije amonija (v nadaljevanju $\text{NH}_4\text{-N}$) v nitrit (v nadaljevanju $\text{NO}_2\text{-N}$) (SHARON - Single reactor system for High Ammonium Removal over Nitrite; samostojni reaktor, v katerem se odstranjujejo visoke koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ preko $\text{NO}_2\text{-N}$) in anaerobne pretvorbe $\text{NH}_4\text{-N}$ v N (ANAMMOX).

V nasprotju z običajnimi procesi se Sharon proces zagotavlja pri višji temperaturi ($35\text{ }^\circ\text{C}$), brez vračanja blata. $\text{NH}_4\text{-N}$ se oksidira v enostavnem, kontinuiranem in dobro premešanem reaktorju pod aerobnimi pogoji, v $\text{NO}_2\text{-N}$ in ne $\text{NO}_3\text{-N}$, ki je običajen produkt nitrifikacije. Starost blata je enaka hidravličnemu zadrževalnemu času. Da zagotovimo 50 % oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, ki je potrebna za Anammox proces, morata biti prisotna $\text{NH}_4\text{-N}$ in dikarbonatni ion v molekularnem razmerju 1:1. Če odpadna voda nima tovrstnih karakteristik, se kontrolira pH procesa.

Iztok iz Sharon reaktorja se uporabi v nadaljnjem postopku čiščenja z Anammox procesom (Anaerobic Ammonium Oxidation). To je biološki proces, pri katerem se $\text{NH}_4\text{-N}$ iz odpadne vode pod anaerobnimi pogoji pretvori v N, pri tem pa služi $\text{NO}_2\text{-N}$ kot akceptor elektrona. Začetek in stabilnost procesa se doseže z dotokom razmerja $\text{NO}_2\text{-N} : \text{NH}_4\text{-N} = 1,3 : 1$.

Kombinirani proces (Sharon/Anammox) zahteva manj kisika ($1,7\text{ kg O}_2/\text{kg N}$ namesto $4,6\text{ kg O}_2/\text{kg N}$), ni potrebnega organskega ogljika (namesto $2,9\text{ kg BPK}/\text{kg N}$), zniža se produkcija nitrita in nitrata in ima nizko produkcijo blata ($0,08\text{ kg VSS}/\text{kg N}$ namesto $1\text{ kg VSS}/\text{kg N}$) v primerjavi s procesoma nitrifikacije in denitrifikacije, ki se uporabljata na KČN za čiščenje komunalne odpadne vode (preglednica 13 v nadaljevanju).

Eksperimentalni del magistrskega dela obravnava Sharon proces oz. delno oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$ v centrifugatu, ki nastaja pri stojnem zgoščevanju anaerobno stabiliziranega blata na Centralni čistilni napravi Ljubljana (v nadaljevanju CČNL). Proces smo izvajali na pilotni čistilni napravi nameščeni na CČNL v objektu za obdelavo blata.

Poznavanje procesov, predvsem nitrifikacije in Sharon, je najbolj vplivalo na preskus obratovanja pilotne čistilne naprave. Oba procesa smo zato v nadaljevanju magistrskega dela tudi podrobno (teoretično) opredelili. Pri procesu nitrifikacije smo navedli in obrazložili vpliv vseh tehnoloških parametrov, medtem ko smo se pri Sharon procesu navedli strategije, ki so bile do sedaj razvide in govorijo o tem, kako obdržati nastali $\text{NO}_2\text{-N}$ pri oksidaciji $\text{NH}_4\text{-N}$.

Nitritacija je, za razliko od nitrifikacije, proces oksidacije $\text{NH}_4\text{-N}$, pri kateri nastane $\text{NO}_2\text{-N}$, ki velja pri procesu nitrifikacije kot vmesni, običajno nemerljivi parameter dušika pri nitrifikaciji v prezračevalnih bazenih na KČN. Nitrifikacija se namreč meri po oksidaciji $\text{NH}_4\text{-N}$ v nitratni dušik (v nadaljevanju $\text{NO}_3\text{-N}$). $\text{NO}_2\text{-N}$ predstavlja zgolj vmesni produkt, ki pa pri procesu nitrifikacije ni obstojen.

Centrifugat na CČNL ima v primerjavi z nekaterimi drugimi primerjanimi blatenicami oz. centrifugati iz KČN z anaerobno stabilizacijo blata in glede na primerjavo podatkov v navedeni strokovni literaturi izjemno visoke koncentracije N in izjemno nizke koncentracije KPK in BPK_5 . Razmerje $\text{KPK} : \text{BPK}_5$ znaša pri centrifugatu iz CČNL v povprečju 12 : 1, kar dejansko nakazuje na prisotnost težje oz. nerazgradljivih organskih snovi. Zato je težnja po ločenem čiščenju centrifugata še toliko večja.

Na pilotni čistilni napravi smo želeli doseči oz. obdržati obliko $\text{NO}_2\text{-N}$; vzpostavili smo proces nitritacije.

Ugotavljali smo vpliv najpomembnejših tehnoloških parametrov na proces nitritacije: temperature (v nadaljevanju T), pH, koncentracijo raztopljenega kisika, hidravličnega zadrževalnega časa (v nadaljevanju HRT) in starosti blata ter ugotovili, v katerem območju posameznih navedenih tehnoloških parametrov je proces najaktivneje potekal. Rezultati so v poglavju meritve in rezultati vrednoteni pregledno in grafično, na koncu vsakega podpoglavja so podani tudi zaključki. Ti so ponovno povzeti v zaključnih sklepih magistrskega dela.

V magistrskem delu smo opredelili tudi fizikalno-kemijske in biokemijske parametre, ki so pomembno vplivali na spremljanje procesa na pilotni čistilni napravi. Sprva so parametri v poglavju lastnosti odpadne vode (št. poglavja 2.4) opredeljeni teoretično, v nadaljevanju pa prikazani kot rezultati in ugotovitve meritev procesa na pilotni čistilni napravi.

V zaključku magistrskega dela smo podrobno opredelili vse ugotovitve, ki so rezultat vodenja procesa na pilotni čistilni napravi.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Dušik v vodnem ekosistemu

Pomembnost N-komponent se v vodnem in komunalnem gospodarstvu povečuje. Prisotnost N-spojnin v odpadni vodi lahko pomembno vpliva in onesnaži kakovost odvodnika, kamor se le-te odvajajo. Prekomerno povečane količine hraniv v vodnem okolju motijo ekološko ravnovesje, kar privede do nešteti nesreč v okolju. Te so povezane s porabo raztopljenega kisika v okolju, z izločanjem strupenih snovi, methemoglobinemijo, z vnosom hraniv ter s posledičnim povzročanjem evtrofikacije in povečano prisotnostjo patogenih organizmov [5].

V nadaljevanju je opredeljenih nekaj nešteti težav, ki jih povzročajo izpusti odpadne vode z vsebovanimi višjimi koncentracijami $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ v reke in jezera [5]:

- $\text{NH}_4\text{-N}$ se s pomočjo bakterij oksidira v $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$, kar privede do znižanih koncentracij raztopljenega kisika (zaradi porabe) in posledično do pogina rib.
- Nekontrolirana nitrifikacija $\text{NH}_4\text{-N}$ znižuje pH-vrednost vodnega toka.
- NH_3 in $\text{NH}_4\text{-N}$ sta v kemijskem ravnotežju; z višanjem pH-vrednosti in T nastaja NH_3 , ki je strupen za vodne organizme.
- $\text{NO}_3\text{-N}$ spodbuja rast alg, kar povzroča evtrofikacijo.
- $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ lahko prideta do podzemnih virov vode, ki se uporabljajo za črpanje in distribucijo pitne vode. Visoke koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$ v pitni vodi povzročajo methemoglobinemijo dojenčkov in pospešujejo nastajanje rakotvornega nitrosamina. Taka pitna voda se mora pred distribucijo v vodovodne sisteme nujno prečistiti na čistilni napravi za pitno vodo.
- V slanih jezerih, kjer ni raztopljenega kisika, lahko denitrifikacija povzroči dvigovanje blata in anaerobno razgradnjo, kar privede do nastanka metana.

N in P sta postali kritični hranivi, s katerima nadzorujemo evtrofikacijo. Evtrofikacija pomeni prekomerno bogatenje vodnih sistemov s hranivi. Ti povzročajo škodljive biološke vplive in predstavljajo enega največjih okoljskih problemov v Evropi in svetu. Evtrofikacija povzroča velike ekološke spremembe, kar vodi k izgubi posameznih vrst rastlin in živali ter zmanjšuje uporabo takih voda [5].

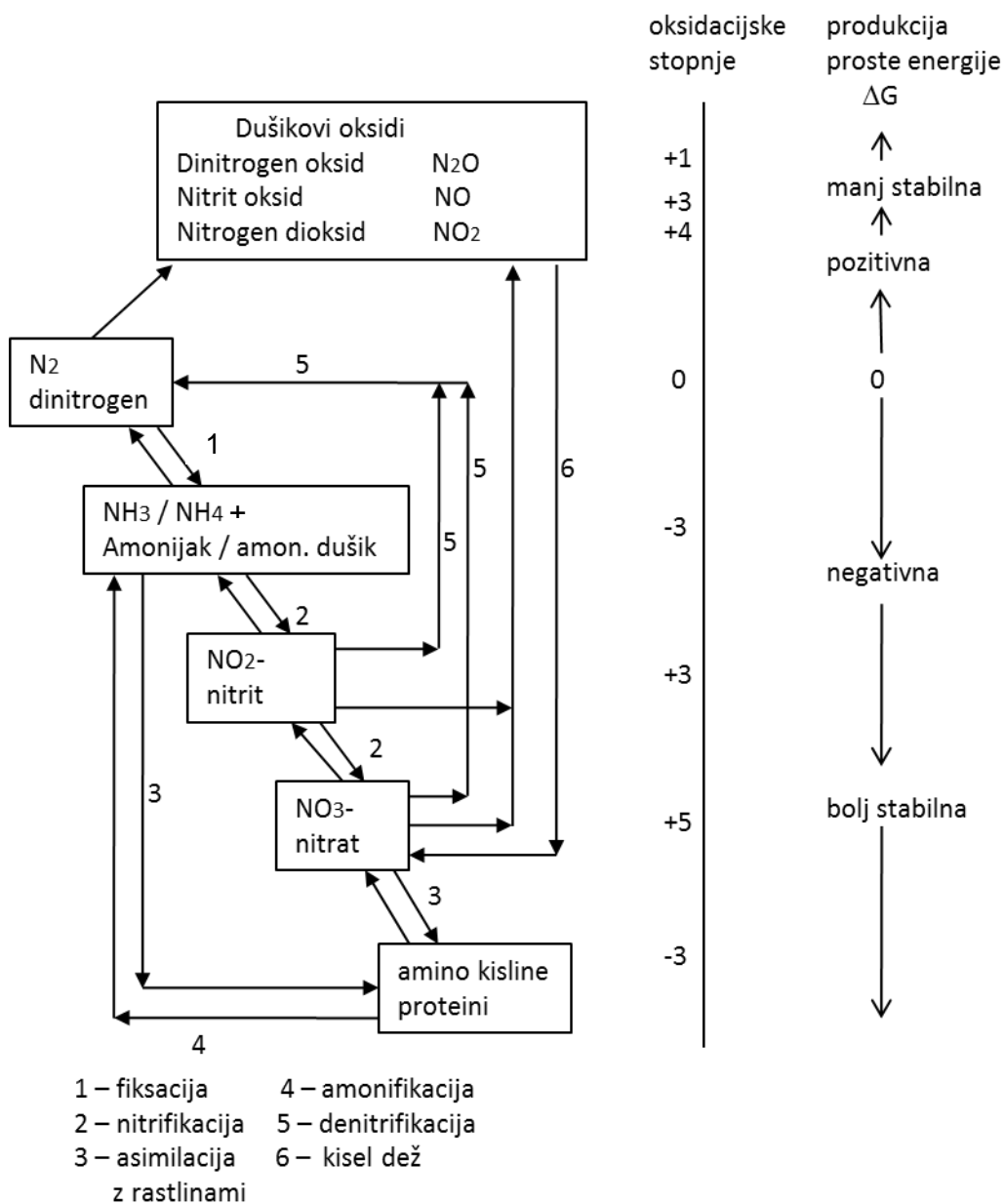
Da bi se izognili težavam, ki jih povzročata N in P v okolju, je evropska zakonodaja močno omejila mejne vrednosti tako za KČN kot tudi industrijske izpuste, ki predstavljajo enega večjih točkovnih obremenitev voda s hranivi.

2.1.1 Dušikov krog

N ima veliko razpoložljivih stanj in obstaja v okolju v več oblikah, ki so odvisne od oksidacijske sposobnosti okolja. Na sliki 1 so prikazane najpomembnejše oksidacijske oblike in njihove relativne stabilne oblike. N-oksidi predstavljajo najbolj oksidirane in najmanj termodinamične stabilne oblike. Te obstajajo zgolj v atmosferi. Fiksacija atmosferskega N (v nadaljevanju N_2) poteče s pomočjo rastlin (leguminozo) v NH_3 . V aerobni prsti in vodnem okolju se $\text{NH}_4\text{-N}$ oksidira s pomočjo mikroorganizmov preko $\text{NO}_2\text{-N}$ v $\text{NO}_3\text{-N}$. Slednjega uporabijo živi organizmi kot vir hraniv pri sintezi aminokislin in proteinov, ki so najbolj termodinamično stabilne oblike N. Po smrti organizmov se z mikrobiološkimi procesi organski

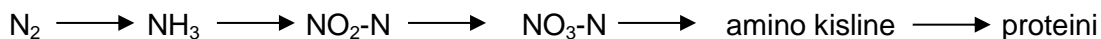
N pretvori v $\text{NH}_4\text{-N}$ (amonifikacija) in ta je zopet na razpolago za oksidacijo ali uporabo rastlinam.

Na sliki 1 je prikazan dušikov krog, njegove kemijske oblike in reakcije, ki so oštevilčene. Mikroorganizmi igrajo vlogo pri 1-, 2-, 4- in 5-reakciji [3].



Slika 1: Dušikov krog in njegove kemijske oblike, oksidacijske stopnje in relativne stabilnosti [3]
Picture 1: Nitrogen cycle and its chemical compounds, oxidation states and relative stability [3]

N-krog je dominiran z reakcijami, v katerih sodelujejo mikroorganizmi. Vse reakcije v vrsti

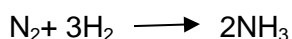


in reverzna reakcija nazaj v N_2 se odvijajo s pomočjo mikroorganizmov [3].

2.1.2 Biokemijske reakcije dušika v okolju

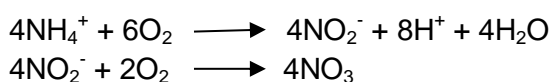
2.1.2.1 Fiksacija dušika

Ekološko gledano je fiksacija N eden najpomembnejših procesov v naravi, saj omogoča vračanje N_2 v organsko obliko. Ta proces je izključno vezan na bakterije, ki lahko opravljajo proces, v simbiozi ali prostoživeče. Le-te reducirajo N_2 v NH_3 , iz katerega nastane v prisotnosti vode NH_4-N . Tako fiksiran NH_4-N lahko uporabljajo rastline in živali. Fiksacija N je anaeroben proces [3].



2.1.2.2 Nitrifikacija

Pretvorba NH_4-N v NO_3-N je zelo pomembna za rast večine rastlin, ki so sposobne absorbirati NO_3-N in ne NH_3 oz. NH_4-N . NO_3-N je izredno topen v vodi in lahko pronica skozi prst, zato je kopičenje le-tega v zemlji nemogoče.



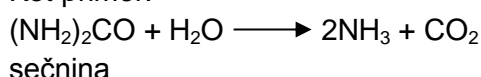
Biološki proces nitrifikacije je pretvorba ali oksidacija NH_4-N v NO_2-N in nato v NO_3-N . Nitrifikacija poteka z avtotrofnimi mikroorganizmi v dveh stopnjah. Najprej se NH_4-N v procesu nitritacije oksidira v NO_2-N s pomočjo bakterij Nitrosomonas. Nato se NO_2-N v procesu nitratacije oksidira z organizmi Nitrobacter do NO_3-N [6].

2.1.2.3 Mineralizacija – amonifikacija dušika

Nastanek anorganske oblike N iz organske oblike imenujemo mineralizacija. Vir organskega N so proteini odmrlih rastlin, živali in bakterij. Te uporabijo drugi organizmi, ki sčasoma pretvorijo kompleksnejše molekule v preprostejše molekule in ione. Ker v večini primerov nastane NH_3 , proces imenujemo tudi amonifikacija [6].

Gonilna sila za mineralizacijo N je mineralizacija C. Mikroorganizmi razgradijo organsko snov, pri tem pa se sprostijo tudi ostali elementi, med katerimi je tudi N. Iz komponent, ki vsebujejo N, se sčasoma formira NH_3 ali NH_4-N . N je prisoten v mnogih organskih in anorganskih spojinah [6].

Kot primer:



2.1.2.4 Denitrifikacija

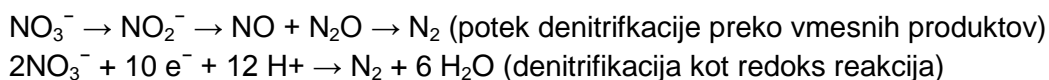
Denitrifikacija je proces, pri katerem mikroorganizmi pretvarjajo NO_3-N v N_2 . Aktivni mikroorganizmi so večinoma heterotrofi, ki v procesu predelave porabljajo razpoložljiv (atmosferski) kisik ali pa ga črpajo iz NO_3-N . Pogoji za izvedbo denitrifikacije je predhodni proces nitrifikacije. Postopek denitrifikacije se izvaja v več stopnjah do končne pretvorbe

$\text{NO}_3\text{-N}$ v N_2 . V samem postopku denitrifikacije nastajajo vmesni strupeni produkti, kot so $\text{NO}_2\text{-N}$ in N_2O [6]. Slednji je toplogredni plin, njegove koncentracije naraščajo v razmerju 0,3 % letno [3].

S procesom denitrifikacije se zaključi kroženje dušika (N) v naravi z vrnitvijo N_2 nazaj v atmosfero. Denitrifikacija je bistvenega pomena za vračanje N nazaj v ozračje. Je edini način za zagotavljanje vsebnosti N v morju in kopnem [6].

Danes se denitrifikacija uporablja kot tehnični postopek nadzorovanega čiščenja odpadne vode in odstranjevanja $\text{NO}_3\text{-N}$ [6].

Kemijski proces denitrifikacije [6]:

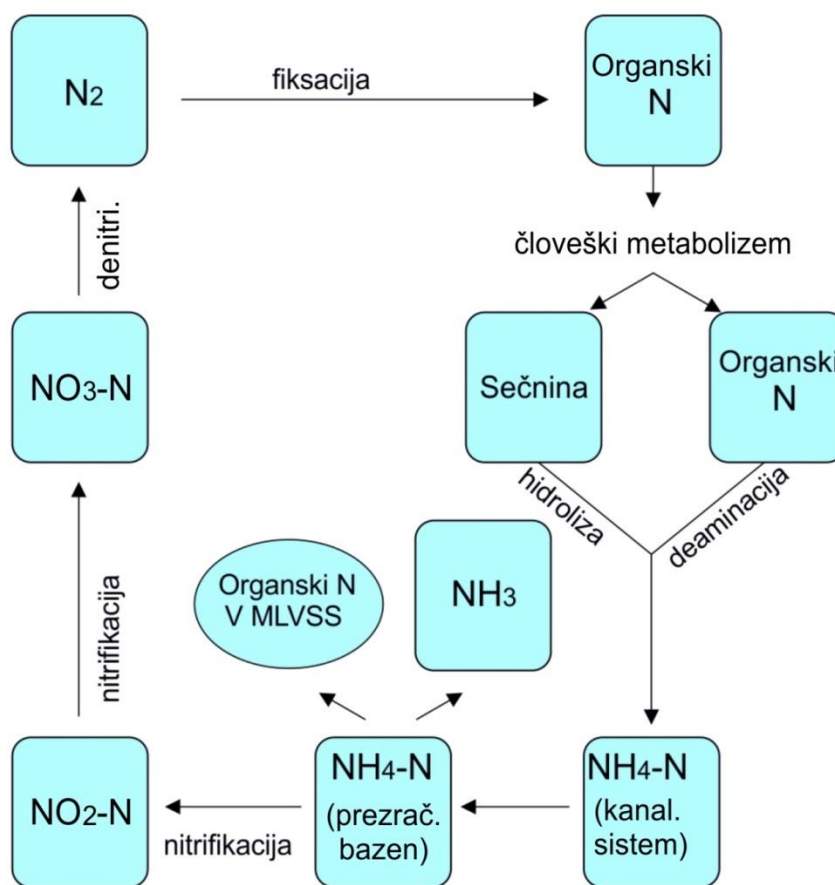


2.2 Dušikov krog v odpadni vodi

Zaradi velikih oksidacijskih oblik N se pri čiščenju le-ta na KČN pojavlja v večjih oblikah. Slednje se tvorijo s hidrolizo proteinov in se pretvorijo v NH_3 med biorazgradnjo. NH_3 in organske N-komponente izhajajo po večini iz rastlin in živali. Sečnina (H_2NCONH_2) je primer organske oblike N in je glavna kemijska spojina urina. Iz sečnine nastane v prvi stopnji hidrolize NH_3 in se z nadaljevanjem hidrolize pretvori v $\text{NH}_4\text{-N}$ [7].

Komunalna odpadna voda vsebuje organske N-spojine in $\text{NH}_4\text{-N}$. N v komunalni odpadni vodi izhaja v glavnini iz človeškega metabolizma. V sveži komunalni odpadni vodi je 60 % organskega dušika in 40 % anorganskega $\text{NH}_4\text{-N}$. V organski obliki nastopajo v večini aminokisliline, proteini in sečnina, medtem ko je $\text{NH}_4\text{-N}$ za komunalno odpadno vodo značilna oblika anorganskega N. $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ se pojavita v procesu biološkega čiščenja v prezračevalnih bazenih [8].

Na sliki 2 je prikazana razgradnja N-spojnin v procesu čiščenja odpadne vode. V postopku hidrolize se organski N hidrolizira do $\text{NH}_4\text{-N}$. Sledi proces nitrifikacije, pri čemer se $\text{NH}_4\text{-N}$ oksidira do $\text{NO}_3\text{-N}$, ter nato proces denitrifikacije, v katerem se $\text{NO}_3\text{-N}$ reducira do elementarnega N. Temu sledi biološka vezava dušika, ko se atmosferski dušik s pomočjo dušik asimilirajočih bakterij veže nazaj v organsko obliko [9].



Slika 2: Proces razgradnje dušikovih spojin v odpadni vodi [9]

Picture 2: The process of decomposition of nitrogen compounds in waste water [9]

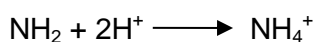
2.2.1 Dušikove komponente

2.2.1.1 Aminokisliline

Aminokisliline so spojine organskega dušika; vsebujejo karboksilno kislino (-COOH) in amino skupino (-NH₂). Amino skupina je v vseh aminokislinah vedno vezana na ogljik poleg karboksilne kisline [7].

Deaminacija je biokemijska reakcija, pri kateri se sproščajo amino spojine. Deaminacija aminokislin se lahko zgodi v kanalizacijskem omrežju ali v prezračevalnem bazenu v aerobnem ali anaerobnem okolju. Kompleksnejše aminokisliline se degradirajo v prezračevalnem bazenu, preprostejše pa že v kanalizacijskem omrežju [7].

Ko se amino spojine sprostijo v odpadni vodi, se hitro pretvorijo v NH₄-N. Ta pretvorba se zgodi v odpadni vodi v prisotnosti vodikovega iona (H⁺).



2.2.1.2 Proteini

Proteini so prav tako organske spojine N, ki vsebujejo aminokislino. Proteini so koloidi in so zato kompleksni po svoji sestavi. Za koloidne delce je značilno, da imajo veliko specifično površino in so v odpadni vodi suspendirani. Glede na njihovo opredeljeno sestavo poteka degradacija zelo počasi. Njihova deaminacija se običajno zgodi šele v prezračevalnih bazenih po daljšem aeracijskem času [7].

Proteini morajo biti absorbirani na površini bakterije in pretvorjeni v preprostejšje spojine, ki lahko vstopijo v bakterijo, v kateri se degradirajo. Tisti proteini, ki se ne razkrojijo v prezračevalnem bazenu, so v aktivnem blatu in se razkrojijo v gniliščih. Pri razkroju proteinov se sproščajo aminokislino. Deaminacija aminokislina pa vodi v nastanek $\text{NH}_4\text{-N}$ [7].

2.2.1.3 Sečnina

Sečnina je glavna kemijska sestavina urina. Je preprosta spojina organskega N, ki vsebuje dve amino skupini. V kanalizacijskem omrežju se s hidrolizo pretvori v $\text{NH}_4\text{-N}$ [7].

V kanalizacijskem sistemu se ogromno spojin organskega dušika hidrolizira in deaminira. S hidrolizo in deaminizacijo pa nastaja $\text{NH}_4\text{-N}$.

2.3 Zakonodajni okviri

Zahteva po tretji stopnji čiščenja komunalnih odpadnih voda je vse bolj prisotna v industrializiranih državah. Tudi zakonodaja je konec prejšnjega stoletja postala vse strožja in je močno omejila kakovost iztoka iz KČN. Poleg sekundarne stopnje čiščenja oz. odstranjevanja organskega ogljika so več kot očitno postavili zahteve tudi po zagotavljanju terciarne stopnje čiščenja [5].

Že v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja je Evropska unija (EU) pričela izdajati različne regulative in direktive: The Urban Waste Water Treatment Directive (91/271/EEC) (direktiva na področju *čiščenje komunalne odpadne vode; v nadaljevanju direktiva*) je izšla leta 1991, njene spremembe 85/15/EEC, The Nitrates Directive ((91/676/EEC) (*dušikova direktiva*) in nedavno nazaj The Water Framework Directive (2000/60/EC) (*vodna direktiva*). V Direktivi, kjer so podane smernice čiščenja komunalne odpadne vode (the Urban Waste Water Treatment Directive), je določena mejna vrednost dušika na iztoku iz KČN, večjih od 100.000 PE, pod 10 mg N_{tot}/l, kar je razvidno v preglednici 2 v nadaljevanju.

Posebna pozornost je tako dandanes namenjena komponentam N in P, ki povzročata rast cianobakterij in mikroalg v morjih, jezerih in rekah, kar pa posledično privede do eutrofikacije sistema [5]. Na prispevnih površinah občutljivih področjih se je tako z direktivo omejilo mejne vrednosti parametra N in P na izpustu iz KČN (razvidno v preglednici 2) na splošno pa so določene mejne vrednosti posameznih parametrov na iztoku iz KČN navedene v preglednici 1.

V Direktivi 91/271/EEC (EU 1991b) je opredeljena zahteva po izgradnji kanalizacije in čiščenju odpadne vode z odstranitvijo N in P na občutljivih območjih, kar pravzaprav velja za vsa večja urbana naselja.

Preglednica 1: Mejne vrednosti na iztoku iz kom. čistilnih naprav glede na direktivo [10]
Table 1: Levels at the outlet of the municipal wastewater treatment plant according to directive [10]

Parameter	Enota	Zmogljivost KČN, izražena v PE		
		>=2.000 <10.000	>=10.000 <100.000	>=100.000
Neraztopljene snovi	mg/l	60	35	35
Učinek čiščenja neraztopljenih snovi	%	70 <70 ¹	90 <90 ¹	90 <90 ¹
KPK	mg l O ₂	125	125	125
Učinek čiščenja KPK	%	75	75	75
BPK ₅	mg/l O ₂	25	25	25
Učinek čiščenja BPK ₅	%	70–90	70–90 40 ¹	70–90

¹v primeru nahajanja KČN na nadmorski višini 500 m in več

Preglednica 2: Mejne vrednosti na iztoku iz komunalnih čistilnih naprav na prispevnih površinah občutljivih območij glede na direktivo [10]
Table 2: Requirements for discharges from municipal wastewater treatment plants to sensitive areas which are subject to eutrophication in directive [10]

Parameter	Enota	Zmogljivost KČN, izražena v PE		
		>=2.000 <10.000	>=10.000 <100.000	>=100.000
Celotni dušik ^{2,3}	mg/l kot N	-	15	10
Učinek čiščenja celotnega dušika ¹	%	-	70–80	70–80
Celotni fosfor	mg/l kot P	-	2	1
Učinek čiščenja celotnega fosforja ¹	%	-	80	80

¹Redukcija v povezavi z obremenitvijo dotoka.

²Celotni N pomeni: seštevke celotnega Kjeldahlovega N (organski N + NH₄-N), nitratni (NO₃) dušik in nitritni (NO₂) dušik.

³Alternativna možnost; dnevno povprečje celotnega N ne sme preseči 20 mg/l N. Ta zahteva je podana za temperaturo odpadne vode v prezračevalnem bazenu 12 °C in več.

Tudi v Nemčiji so z zakonom, ki je stopil v veljavo začetek leta 2005, omejili koncentracije N in P na izpustih KČN [5].

Koncentracija NH₄-N 2-urnega mešanega vzorca hišne in komunalne odpadne vode mora biti nižja od 10 mg/l pri dnevni obremenitvi BPK₅, višji od 300 kg/dan. To pomeni, da morajo vse KČN, ki imajo pretok večji od 4.000 m³/dan, v tehnologijo čiščenja vključiti tudi nitrifikacijo. Na KČN, kjer so obremenitve z BPK₅ med 600 kg/dan in 6.000 kg/dan, veljajo mejne vrednosti celotnega N in P 2-urnega mešanega vzorca nižje kot 18 mg N/l in 2 mg P/l. Za obremenitve, višje od 6.000 mg BPK₅/dan, pa so mejne vrednosti N in P še nižje in znašajo 13 mg/l za N in 1 mg/l za P. Mejne vrednosti za izpust iz KČN v Nemčiji so navedene v preglednici 3. Z zakonodajo je eksplicitno prepovedano kakršno koli dodajanje

oz. mešanje odpadne vode na iztoku z namenom redčenja in tovrstnega zniževanja koncentracij parametrov na iztoku.

Preglednica 3: Mejne vrednosti za izpust očiščene odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav v Nemčiji [5]

Table 3: Requirements for discharges from municipal wastewater treatment plants in Germany [5]

Masna obremenitev KČN	KPK	BPK ₅	NH ₄ -N	N	P
kg BPK ₅ /dan	mg /l O ₂	mg/l O ₂	mg NH ₄ -N/l	mg N _{tot} /l	mg P _{tot} /l
< 60	150	40	-	-	-
60–300	110	25	-	-	-
300–600	90	20	10	-	-
600-6000	90	20	10	18	2
>6000	75	15	10	13	1

Mejne vrednosti v preglednici 3 so podane glede na dnevne obremenitve dotoka izražene z BPK₅ parametrom (biokemijska potreba po kisiku v petih dneh). Dnevna masna obremenitev 60 kg BPK₅/dan odgovarja obremenitvi, ki jo povzroči 1000 oseb v enem dnevu; torej gre za zmogljivost KČN 1.000 PE. Velikostni red obremenitve 60-300 kg BPK₅/dan pomeni zmogljivost KČN med 1000 in 5.000 PE, 300-600 kg BPK₅/dan pomeni zmogljivost KČN med 5.000 in 10.000 PE, 600-6000 kg BPK₅/dan pomeni zmogljivost KČN med 10.000 in 100.000 PE in zadnji razred pomeni KČN z zmogljivostjo večjo od 100.000 PE.

2.3.1 Pregled sprejemanja zakonodajnih okvirjev v zvezi z zahtevami po kakovosti čiščenja odpadne vode na KČN v Republiki Sloveniji

Slovenija se je z vstopom v EU zavezala prevzeti oz implementirati evropske smernice v lastno zakonodajo. Mejne vrednosti za izpuste očiščene odpadne vode so določene v Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz KČN. Prva uredba je izšla leta 1996. V njej so bile določene mejne vrednosti za BPK₅, KPK, neraztopljene snovi in NH₄-N. Mejna vrednost za slednji parameter je znašala 10 mg/l, in sicer za vse KČN, večje od 2.000 PE. Celotni N in celotni P sta bila omejena na občutljivih območjih in za velikost KČN od 2.000 PE dalje, medtem ko navaja direktiva 91/271/EEC mejne vrednosti za N in P za KČN, večje od 10.000 PE.

Te mejne vrednosti so veljale za novozgrajene KČN oz. KČN v rekonstrukciji in so znašale [povzeto iz 11]:

- mejne vrednosti za celotni N: KČN zmogljivosti med 2.000 in 10.000 PE 18 mg N/l, KČN zmogljivosti med 10.000 in 100.000 PE 15 mg N/l in KČN, večje od 100.000 PE, 10 mg N/l,
- mejne vrednosti za celotni P: KČN zmogljivosti med 2.000 in 10.000 PE 3 mg P/l, KČN zmogljivosti med 10.000 in 100.000 PE 2 mg P/l in KČN, večje od 100.000 PE, 2 mg P/l.

Glede na te mejne vrednosti je bila dimenzionirana tudi CČNL. Reka Ljubljanica in nato Sava, kamor se odvaja iztok iz CČNL, nista bili uvrščeni med občutljivo območje, zato se je

dimenzionirala biološka stopnja čiščenja zgolj za odstranjevanje organskega ogljika in oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$.

Sprejeti uredbi so sledile še njene spremembe in dopolnitve v letih 1998 in 2001. V spremembah uredbe, ki je izšla leta 2001, so na novo opredeljene mejne vrednosti za celotni N in P, in sicer so jih omejili zgolj na KČN, večjih od 10.000 PE, če se očiščena odpadna voda steka na prispevna področja, ki so označena kot občutljiva [povzeto iz 12, 13].

Leta 2007 je bila sprejeta nova Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav (Uradni list RS št. 45/2007), v kateri so določene mejne vrednosti celotnega N na vseh KČN. Posebej pa so določene še strožje mejne vrednosti za N in P na občutljivih območjih. Mejne vrednosti so pregledno prikazane v nadaljevanju in sicer v preglednici 4 in preglednici 5.

Preglednica 4: Mejne vrednosti za koncentracijo neraztopljenih snovi, $\text{NH}_4\text{-N}$, N_{cel} , KPK ter BPK_5 v Sloveniji leta 2007 [14]

Table 4: Requirements for concentrations of suspended solids, $\text{NH}_4\text{-N}$, N tot, COD and BOD_5 in Slovenia in 2007 [14]

Parameter	Enota	Zmogljivost KČN, izražena v PE		
		≥ 2.000 < 10.000	≥ 10.000 < 100.000	≥ 100.000
Neraztopljene snovi	mg/l	60	35	35
Amonijev dušik ¹	mg/l kot $\text{NH}_4\text{-N}$	10	10	5
Celotni dušik ^{1,2}	mg/l kot N	25	25	20
KPK	mg l O_2	125	110	100
BPK_5	mg/l O_2	25	20	20

¹Mejna vrednost za celotni N in $\text{NH}_4\text{-N}$ se uporablja pri T odpadne vode 12 °C in več.

²Totalni dušik pomeni: seštevek celotnega Kjeldahlovega N (organski N + $\text{NH}_4\text{-N}$), nitratni ($\text{NO}_3\text{-N}$) in nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$).

Preglednica 5: Mejne vrednosti za koncentracijo $\text{NH}_4\text{-N}$ ter za koncentracijo in učinek čiščenja N_{cel} in P_{cel} na prispevnih površinah občutljivih območij v Sloveniji leta 2007 [14]

Table 5: Requirements for $\text{NH}_4\text{-N}$ and the concentration and the effect of cleaning N_{cel} and P_{cel} in the catchment of sensitive areas in Slovenia in 2007 [14]

Parameter	Enota	Zmogljivost KČN, izražena v PE		
		≥ 2.000 < 10.000	≥ 10.000 < 100.000	≥ 100.000
Amonijev dušik ¹	mg/l kot $\text{NH}_4\text{-N}$	10	10	5
Celotni dušik ^{1,2}	mg/l kot N	15	15	10
Učinek čiščenja celotnega dušika	%	70	70	80
Celotni fosfor	mg/l kot P	2	2	1
Učinek čiščenja celotnega fosforja	%	80	80	80

¹Mejna vrednost za celotni N in $\text{NH}_4\text{-N}$ se uporablja pri T odpadne vode 12 °C in več.

²Celotni N pomeni: seštevek celotnega Kjeldahlovega N (organski N + $\text{NH}_4\text{-N}$), nitratni dušik ($\text{NO}_3\text{-N}$) in nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$).

Uredba je v letu 2007 tako prinesla oz. nakazala zahtevo po doseganju odstranjevanja celotnega N na vseh čistilnih napravah, večjih od 2.000 PE.

V spremembah in dopolnitvah uredbe, ki so izšle v Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav avgusta 2009, pa je na novo dodano, da sodi prispevno območje Donave med občutljiva območja. Mejna vrednost za terciarno čiščenje odpadne vode tako velja za odpadno vodo, ki se steka iz območij poselitve z obremenitvijo enako ali večjo od 10.000 PE in sodijo med prispevna področja Donave [15].

S tem je praktično postavljena zahteva po zagotavljanju terciarne stopnje čiščenja na vseh obstoječih KČN, vključno z CČNL, ki so v upravljanju JP Vodovod – Kanalizacija, d. o. o., Ljubljana (v nadaljevanju JP VO-KA). Rok za prilagoditev opredeljeni zadevi je sedem let po uveljavitvi uredbe, tj. avgust 2016.

Uredba je bila v letu 2010 deležna še ene spremembe mejnih vrednosti za iztok očiščene odpadne vode iz KN, kot sledi v nadaljevanju.

Trenutno veljavne mejne vrednosti za iztok očiščene odpadne vode iz KČN so opredeljene v preglednici 6 in 7.

Preglednica 6: Mejne vrednosti in učinek čiščenja pri sekundarnem in terciarnem čiščenju v Sloveniji leta 2010 [16]

Table 6: Requirements and the effect of treatment in secondary and tertiary treatment in Slovenia in 2010 [16]

Parameter	Enota	Zmogljivost KČN, izražena v PE		
		>=2.000 <10.000	>=10.000 <100.000	>=100.000
Neraztopljene snovi	mg/l	60	35	35
Amonijev dušik ¹	mg/l kot NH ₄ -N	10	10	10
Celotni dušik ^{1,2}	mg/l kot N	3	3	3
KPK	mg l O ₂	125	110	100
BPK ₅	mg/l O ₂	25	20	20

¹Mejna vrednost za celotni N in NH₄-N se uporablja pri T odpadne vode 12 °C in več.

²Celotni dušik pomeni: seštevek celotnega Kjeldahlovega dušika (organski N + NH₄-N), nitratni dušik (NO₃-N) in nitritni dušik (NO₂-N).

³Mejna vrednost ni določena, prve meritve in meritve obratovalnega monitoringa se izvajajo.

Preglednica 7: Mejne vrednosti pri terciarnem čiščenju v Sloveniji leta 2010 [16]

Table 7: Requirements for tertiary treatment in Slovenia in 2010 [16]

Parameter	Enota	Zmogljivost KČN, izražena v PE		
		>=2.000 <10.000	>=10.000 <100.000	>=100.000
Celotni dušik ^{1,2}	mg/l kot N	15	15	10
Učinek čiščenja celotnega dušika	%	70	70	80
Celotni fosfor	mg/l kot P	2	2	1

Parameter	Enota	Zmogljivost KČN, izražena v PE		
		≥ 2.000 < 10.000	≥ 10.000 < 100.000	≥ 100.000
Učinek čiščenja celotnega fosforja	%	80	80	80

¹Mejna vrednost za celotni N in NH_4-N se uporablja pri T odpadne vode 12 °C in več.

²Celotni dušik pomeni: seštevek celotnega Kjeldahlovega dušika (organski N + NH_4-N), nitratni (NO_3-N) in nitritni dušik (NO_2-N).

Uredba o spremembah in dopolnitvah Uredbe o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav (Ur. l. RS 110/2010) je nekoliko omilila mejne vrednosti posameznih oblik N na iztoku. Izredno visoko postavljeno mejna vrednost, po doseganju maksimalne koncentracije NH_4-N na velikih KČN pod 5 mg/l, se je povišala na 10 mg/l. To je toliko, kot je bilo zahtevano že v uredbi iz leta 1996. Črtana je zahteva po doseganju odstranitve celotnega N pri sekundarni stopnji čiščenja, pač pa je potrebno izvajati prve meritve in meritve za obratovalni monitoring tudi za parameter celotni N.

S tem so se zahteve za iztok očiščene odpadne vode iz KČN glede N povsem smiselno in racionalno omiljene glede na same zmožnosti po doseganju tako visoko postavljenih vrednosti predvsem v posameznih obdobjih leta, ko razmere niso optimalne za proces nitrifikacije.

Nekatere države imajo določene tudi različne dovoljene mejne vrednosti parametra NH_4-N , ki so pogojene z letnim časom [5].

Male komunalne čistilne naprave (v nadaljevanju MKČN) so v Sloveniji označene z velikostnim razredom z zmogljivostjo čiščenja manjšim od 2.000 PE. Za te velja posebna uredba; Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz malih komunalnih čistilnih naprav (Uradni list RS št. 98/2007, 30/2010). Za MKČN je določena mejna vrednost za parametra KPK (kemijska potreba po kisiku; opredeljeno v poglavju 5, podpoglavje 5.2.2) in BPK₅. Odstranjevanje N in P ni predpisana.

2.4 Lastnosti odpadne vode

Opadna voda iz različnih virov se razlikuje v posameznih karakteristikah, ki se obširno proučujejo in analizirajo pred odločitvijo o najprimernejšem ravnanju oz. čiščenjem. Pri različnih odpadnih vodah je potrebno poznati tip, karakteristike in tehnološke možnosti čiščenja.

Fizikalne karakteristike odpadne vode vključujejo vsebnost trdnih, neraztopljenih delcev, suspendiranih organskih snovi, plavajočih in raztopljenih delcev v odpadni vodi. Med fizikalne lastnosti odpadne vode uvrščamo še: temperaturo, barvo, vonj, gostoto, prevodnost in specifično težo [17].

Biološke karakteristike odpadne vode so odvisne od vsebnosti patogenih oz. nepatogenih mikroorganizmov. Odpadna voda vsebuje na splošno v glavnini patogene mikroorganizme in manjši del koristnih [17]. Organizme, ki jih najdemo v odpadni vodi in na KČN, je Henze razdelil v naslednje skupine: bakterije, glive, alge, praživali in mnogoceličarji.

Bakterije se pojavljajo v največjem številu. Glavna vloga bakterij je primarna pretvorba in razgradnja raztopljenih organskih snovi. Sodelujejo pri razgradnji suspendiranih snovi. Vsebnost bakterij v aktivnem blatu je 10^{10} – 10^{20} /l. Bakterije, najdene v KČN, so običajno sestavljene iz 75 % do 80 % vode in 20 % do 25 % suhe snovi. Od tega je organskih spojin okoli 93 % in anorganskih 7 % [9].

Glive tekmujejo z bakterijami za hrano, vendar se v večini primerov obrne tekmovanje v prid bakterijam. V prezračevalnih bazenih na KČN se pojavljajo v primerih nizkega pH. Alge se pojavljajo predvsem na površini, kjer so razmere glede hrane in svetlobe ugodne. Praživali se pojavljajo v različnem številu v odvisnosti od obremenitve KČN. Nizko obremenjene odpadne vode vsebujejo mnogo vrst praživali, ki se hranijo z bakterijami, glivami, algami in s suspendiranimi organskimi snovmi ter imajo pomembno vlogo v učinkovitem posedanju aktivnega blata v naknadnih usedalnikih. Mnogoceličarji so višje živali [9].

Odpadna voda se po kemijski sestavi deli na organske parametre, anorganske parametre in pline. Med specifične kemijske karakteristike v odpadni vodi se štejejo: olja in maščobe, vsebnost dušika, vsebnost klorida, pH-vrednost, raztopljen kisik (plin), pesticidi, herbicidi in fenoli, toksične komponente, fosfor, proteini, vodikov sulfid (plin), sulfati in ostali sulfidi [17].

V nadaljevanju so opredeljeni tisti fizikalni, kemijski organski in anorganski parametri, ki smo jih analizirali in obdelali pri procesu obdelave centrifugata na pilotni čistilni napravi.

2.4.1 Fizikalni parametri

2.4.1.1 Raztopljen kisik

Raztopljen kisik (v nadaljevanju O_2) se izraža v mg/l in je zelo pomemben dejavnik kakovosti vode, kontrole onesnaženosti in nujno potreben tehnološki parameter pri procesih razgradnje organskega onesnaženja in nitrifikacije, ki se odvijajo na KČN.

2.4.1.2 pH

S parametrom pH se meri kislost ali alkalnost raztopine. Vrednost pH-parametra je v rangu 1 (izredno kislo) preko 7 (nevtrarno) do 14 (izredno bazično).

pH je merilo za koncentracijo hidronijevih ionov v raztopini, in s tem posledično za njeno kislost ali alkalnost.

pH izrazimo s [19]:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [2.1]$$

2.4.1.3 Temperatura

T vode je zelo pomemben parameter, ker vpliva na kemijske reakcije in reakcijske hitrosti, na vodno življenje in primernost vode za koristno uporabo [19].

T je pomembna tudi zaradi topnosti O_2 v vodi. Topnost O_2 pada z naraščanjem T, pri okoli 67 °C pa je topnost O_2 nič. To velja pri nadmorski višini 0, tlaku 760 mm Hg in brez zasoljenosti vode [19].

2.4.2 Kemijski parametri

2.4.2.1 Biokemijska potreba po kisiku

Biokemijska potreba po kisiku (BPK, izražena v mg/l kot O_2) sodi med organske kemijske parametre in pomeni koncentracijo organskih snovi v odpadni vodi, ki se lahko razgradijo z aerobnimi biološkimi procesi oz. predstavlja količino O_2 , ki je potrebna za oksidacijo razgradljivih organskih snovi.

To posredno kaže na biorazgradljive organske snovi. Popolno oksidacijo dobimo pri različnem času običajno pri 20 ali več dneh. Da bi skrajšali čas določitve BPK, so uvedli standardizirane metode, katerih rezultate lahko med seboj primerjamo [19]. Tako je standardizirana metoda BPK_5 , test za BPK_5 se izvaja 5 dni pri T 20 °C.

2.4.2.2 Kemijska potreba po kisiku

Kemijska potreba po kisiku (KPK, izražena v mg/l kot O_2) je množina O_2 , ki je potrebna za oksidacijo vseh organskih snovi s kemijskim oksidantom [19].

KPK v primerjavi z BPK_5 -parametrom kaže na strupene pogoje in prisotnost biološko nerazgradljivih snovi.

Razmerje KPK : BPK_5 je v komunalni odpadni vodi običajno 2 : 1. Višje razmerje KPK : BPK_5 , npr. 3:1, pomeni večjo prisotnost biološko težje razgradljivih in biološko nerazgradljivih organskih snovi v odpadni vodi, ki po biološkem čiščenju na KČN ostanejo v iztoku.

2.4.2.3 Dušikove spojine

Preglednica 8: Dušikove spojine, njihove oznake za okrajšavo, izrazi in definicije [19]
Table 8: Nitrogen compounds, their signs for abridgment, terms and definitions[19]

Oblika dušika	Okrajšava	Izražen kot	Definicija
Amonijak ¹	NH ₃	mg/l kot N	NH ₃
Amonijev dušik ²	NH ₄ -N	mg/l kot N	NH ₄ -N
Celotni amonijev dušik	TAN	mg/l kot N	NH ₃ + NH ₄ -N
Nitritni dušik ³	NO ₂ -N	mg/l kot N	NO ₂ -N
Nitratni dušik ⁴	NO ₃ -N	mg/l kot N	NO ₃ -N
Celotni anorganski dušik	N _{an}	mg/l kot N	NH ₃ +NH ₄ -N + NO ₂ -N+ NO ₃ -N
Celotni Kjeldahlov dušik	TKN	mg/l kot N	N _{org} + NH ₃ + NH ₄ -N
Organski dušik	N _{org}	mg/l kot N	TKN - (NH ₃ + NH ₄ -N)
Celotni dušik ⁵	N _{cel}	mg/l kot N	N _{org} + NH ₃ + NH ₄ -N + NO ₂ -N + NO ₃ -N

¹ Je brezbarven plin neprijetnega vonja.

² NH_4-N v mg/l predstavlja masno koncentracijo dušika v obliki amonijevega iona.

³ NO_2-N v mg/l predstavlja masno koncentracijo dušika v obliki nitritnega iona.

⁴ NO_3-N v mg/l predstavlja masno koncentracijo dušika v obliki nitratnega iona.

⁵ TN predstavlja masno koncentracijo dušika prisotnega v organskih in anorganskih oblikah.

Najpogostejše oblike N so organski N (N_{org}), NH_4-N , NO_2-N , NO_3-N in plinasti N. Organsko obliko N predstavljajo proteini, ki so pomemben del živega sistema.

Anorganski N je v glavnem v obliki NH_4-N in NO_3-N in se uporablja pri zelenih rastlinah pri fotosintezi.

2.4.2.4 Alkaliniteta

Alkaliniteta v odpadni vodi je rezultat prisotnih hidroksidov $[OH^-]$, karbonatov $[CO_3^{2-}]$ in hidrogen karbonatov $[HCO_3^-]$ ter kationov, kot so kalcijev, magnezijev, natrijev, kalijev ali NH_4^+ . Od teh sta najpogostejša kalcijev in magnezijev dikarbonat. Borati, silikati, fosfati in podobne spojine lahko tudi prispevajo k alkaliniteti. Alkaliniteta v odpadni vodi preprečuje spremembe vrednosti pH, ki jih povzročajo dodatki kislin. Odpadna voda je običajno alkalna, ker sprejema svojo alkaliniteto iz vodnih virov, podtalnice in dodatkov, ki pridejo v odpadno vodo med domačo rabo vode [19].

2.4.2.5 Lahkohlapne maščobne kisline

Lahkohlapne maščobne kisline, VFA; mg/l kot npr. CH_3COOH

Visoke koncentracije lahkohlapnih maščobnih kislin (angleško volatile fatty acid, v nadaljevanju VFA) so pogosto povezane z učinkom toksičnosti ali zaviranja.

Domneva se, da je VFA-oviranje povzročeno zaradi njihove akumulacije in posledično spremembe vrednosti pH.

2.5 Konvencionalno biološko čiščenje dušika v odpadni vodi

Prvotno poznano biološko čiščenje dušika temelji na avtotrofni nitrifikaciji in heterotrofni denitrifikaciji. Dušik se odstrani z njegovo pretvorbo iz tekočega agregatnega stanja v plinasto in trdno. Približno 20 % se ga vgradi v biološko blato, 75 % se ga pretvori v plinasti dušik s pomočjo procesov nitrifikacije in denitrifikacije, ca. 5 % pa ga ostane v iztoku očiščene odpadne vode [8]. Ker potekata nitrifikacija in denitrifikacija pod različnimi pogoji, ju je potrebno ločiti s prostorom ali časom.

Še vedno najbolj uporabljena tehnologija biološkega čiščenja centrifugata oz. ostalih stranskih tokov, ki vsebujejo višje koncentracije dušika, je gotovo konvencionalno čiščenje dušika s procesoma najprej popolne nitrifikacije in nato denitrifikacije. Centrifugat je speljan na dotok KČN in se čisti v bioloških bazenih skupaj z dotokom odpadne vode na KČN.

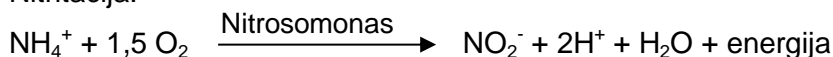
V nadaljevanju sta opredeljena procesa nitrifikacije in denitrifikacije v aktivnem blatu.

2.5.1 Nitrifikacija

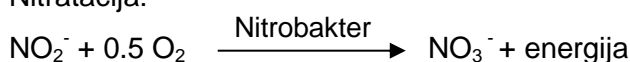
Nitrifikacija je dvostopenjski proces in poteka s pomočjo dveh specifičnih rodov avtotrofnih mikroorganizmov (bakterij). V prvi stopnji oksidirajo amonijevi oksidatorji $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, v drugi stopnji pa oksidirajo nitritni oksidatorji, prej nastali $\text{NO}_2\text{-N}$, v $\text{NO}_3\text{-N}$. Pri tem je pomembna prisotnost molekularnega kisika, ki je sprejemnik elektrona.

Reakcija dvostopenjske nitrifikacije [8]:

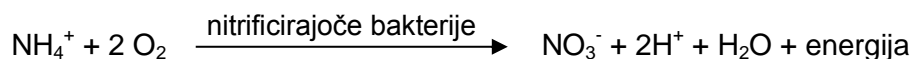
Nitritacija:



Nitratacija:



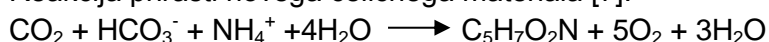
Energijska reakcija se odvija znotraj celice bakterije. Obe reakciji vključujeta potrebo po prostem molekularnem O_2 . Ker se $\text{NO}_2\text{-N}$ običajno ne akumulira, se celotna reakcija nitrifikacije kontrolira po oksidaciji $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_3\text{-N}$. Splošna reakcija nitrifikacije je tako kombinacija dveh energetskih reakcij [7]:



Pri tem nastanejo tudi vmesni produkti kot npr. hidroksilamin (NH_2OH), ki pa niso obstojni, zato jih enačba ne vključuje pri interpretaciji energetske reakcije nitrifikacije [7].

Nitrifikacijske bakterije so avtotrofne in pridobijo energijo z oksidacijo anorganskega substrata, imenovanega $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$. Čeprav se $\text{NH}_4\text{-N}$ porablja kot vir energije za nitrificirajoče bakterije, pa se znotraj celice v celoti ne nitrificira. Nekaj se ga porabi tudi kot vir hraniva in se asimilira v novi celični material ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$). Rast novega celičnega materiala v aktivnem blatu označimo kot povečanje organskih suspendiranih snovi (MLVSS) [7].

Reakcija prirasti novega celičnega materiala [7]:



Delež $\text{NH}_4\text{-N}$, ki se porabi za vgradnjo v biomaso, znaša v primerjavi s količino $\text{NH}_4\text{-N}$, ki se oksidira pri samem procesu, komaj 1% [8].

Ogljik za celično gradnjo pridobijo z redukcijo anorganskega CO_2 . Ravno zaradi tega je stopnja rasti neprimerljivo nižja v primerjavi s heterotrofi. Za vsako molekulo CO_2 , ki se asimilira v celični material, mora biti oksidiranih približno 30 molekul NH_4^+ ali 100 molekul NO_2^- [7].

Avtotrofi imajo mnogo nižji koeficient rasti kot heterotrofi, približno petino heterotrofnega. Nitrifikacijske bakterije porabijo $\text{NH}_4\text{-N}$ v kataboličnih procesih za energijo, nekaj pa se ga porabi kot vir N za vgradnjo v celično maso tudi v anaboličnih reakcijah. Zaradi tega je tudi izredno težko določiti stohiometrične enačbe, ki opisujejo metabolizem nitritacije in nitratacije in obstaja več različic [5].

V preteklosti je bilo znano, da poteka nitrifikacija zgolj s pomočjo bakterij rodu Nitrosomonas in Nitrobakter. S pomočjo novejših tehnik pa je ugotovljeno, da poteka nitrifikacija tudi s pomočjo drugih mikroorganizmov, vendar dosežejo nitrificirajoče bakterije od 1000 do 10000-krat višjo nitrifikacijo kot drugi mikroorganizmi [7].

V primerjavi s heterotrofnimi organizmi rastejo nitrifikacijske, avtotrofne bakterije dosti počasneje. Generacijski čas heterotrofnih organizmov v aktivnem blatu je od 15 do 30 min, medtem ko je generacijski čas nitrifikacijskih bakterij – avtotrofnih od 48 do 72 ur. Počasna rast je glavna ovira pri poteku nitrifikacije v bioloških čistilnih napravah. V prezračevalnem bazenu je približno od 90 do 97 % organotrofnih bakterij in od 3 do 10 % nitrifikacijskih [7].

Razlika v hitrosti rasti pa obstaja tudi med populacijama Nitrosomonas in Nitrobakter. Ker sprejmejo Nitrosomonas bakterije več energije z oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, imajo le-te krajši generacijski čas v primerjavi z Nitrobakter in se tudi hitreje delijo (množijo), zato so prisotne v večjem številu.

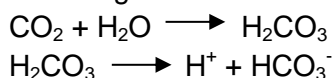
Na proces nitrifikacije vplivajo sledeči tehnološki parametri [7]:

- koncentracija substrata,
- alkaliniteta in pH,
- temperatura,
- koncentracija O_2 ,
- čas prezračevanja in starost blata,
- prisotnost strupenih snovi in substratna inhibicija.

2.5.1.1 Alkaliniteta in pH

Alkaliniteta, ki nastaja pri raztapljanju CO_2 v odpadni vodi, se pri procesu nitrifikacije porablja, zato pravimo, da je nitrifikacija kislina reakcija. CO_2 služi kot vir ogljika za sintezo celičnega materiala in se porablja iz dikarbonatne alkalinitete (HCO_3^-). Pri samem poteku procesa nastajata vodikov ion (H^+) in NO_2^- [7]. Pri oksidaciji $\text{NH}_4\text{-N}$ nastaja vodikov ion (H^+). Pri tem se neprimerljivo več alkalinitete porablja za oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$, kot se jo porablja za vir ogljika [8].

Če se v prezračevalnem bazenu porabi alkaliniteta in pade pH pod 6,7 se aktivnost procesa močno zniža. Pri tem je potrebno zagotoviti zadostne koncentracije anorganskega ogljika za nitrificirajoče bakterije in vzdrževati ustrezno količino alkalinitete za vzdrževanje stabilnega pH-ravnotežja. Pri tem se lahko dodaja tudi zunanji vir kemikalij, ki zagotavljajo alkaliniteto. Te kemikalije vsebujejo bikarbonat (HCO_3^-), karbonat (CO_3^{2-}) in kalcijev, magnezijev ali natrijev hidroksid (OH^-) in zagotavljajo anorganski ogljik nitrificirajočim bakterijem, ki pa preferirajo dikarbonatno alkaliniteto. Ko se CO_2 v odpadni vodi raztopi, reagira z vodo in nastane karbonatna kislina (H_2CO_3). Karbonatna kislina se nato v odpadni vodi loči, formira se vodikov in dikarbonatni ion, dikarbonatni ion pa zagotavlja alkaliniteto [7].



Nitrifikacija porabi 7,14 grama alkalinitete v obliki kalcijevega karbonata (CaCO_3) na gram odstranjenega $\text{NH}_4\text{-N}$.

Z višanjem pH se stopnja nitrifikacije večja. Nizek pH v odpadni vodi ima prvotno negativen vpliv, saj zavira aktivnost encimov, drugotno pa pomeni tudi nizko razpoložljivost alkalinitete, ki je pomembna za oksidacijo. Hitrost procesa se močno zniža pri vrednosti pH, nižjem od 6,7 in višjem od 8,5. Očitno učinkuje prisotnost hidrogen (H^+) in hidroksil (OH^-) ionov inhibitorno na nitrifikatorje, ko se njihova koncentracija poveča [8]. (Pri pH nad 8 se poveča koncentracija OH^- , pri pH pod 7 pa H^+ iona).

Optimalno okolje za proces nitrifikacije je pri pH-vrednosti med 7,2 in 8 in v tem območju je stopnja nitrifikacije domnevno konstantna, medtem ko med 6,7 in 7,2 aktivnost narašča [7].

2.5.1.2 Temperatura

Med vsemi tehnološkimi parametri ima temperatura največji vpliv na rast nitrifikatorjev in s tem posledično na stopnjo nitrifikacije [7]. Ker so nitrifikatorji temperaturno občutljivi, pravimo, da je proces nitrifikacije temperaturno občutljiv.

Z nižanjem temperature se stopnja nitrifikacije močno niža in ravno obratno je z višanjem temperature. Pri temperaturi pod $10\text{ }^\circ\text{C}$ stopnja nitrifikacije močno pade in pod $4\text{ }^\circ\text{C}$ ne poteka več oz. ni več zaznane rasti nitrifikatorjev.

Stopnja rasti se z višanjem T do $30\text{ }^\circ\text{C}$ povečuje. Optimalna T je med 28 in $30\text{ }^\circ\text{C}$, pri $30\text{ }^\circ\text{C}$ do $35\text{ }^\circ\text{C}$ je stopnja rasti konstantna. Pri nadaljnjem višanju T prične upadati [5].

Temperaturna enačba [5]:

$$\mu_{AmT} = \mu_{Am20}((\theta_n)^{(T-20)}) \quad [2.2]$$

$$K_{nT} = K_{n20}((\theta_n)^{(T-20)}) \quad [2.3]$$

μ_{AmT} ... maksimalna specifična stopnja rasti nitrifikatorjev v odvisnosti od T [dan^{-1}]

μ_{Am20} ...specifična stopnja rasti nitrifikatorjev pri T = $20\text{ }^\circ\text{C}$; vrednost $0,45\text{ dan}^{-1}$ [dan^{-1}]

θ_n ... temperaturni koeficient nitrifikacije; vrednost 1,123

T ... temperatura [$^\circ\text{C}$]

K_{nT} ... konstanta polovične nasičenosti nitrifikatorjev pri določeni T [mgN/l]

K_{n20} ... konstanta polovične nasičenosti nitrifikatorjev pri T = $20\text{ }^\circ\text{C}$; vrednost 1 mgN/l , [mgN/l]

Glede na enačbo 2.2 se hitrost reakcije stalno viša z višanjem T. Slednje sicer velja za kemijske reakcije ne pa tudi biološke reakcije, v katerih igrajo odločilno vlogo mikroorganizmi. Hitrost biokemijskih reakcij se sicer z višanjem T povečuje, vendar zgolj do neke meje, pri katerih reakcija ne poteče več. Mikroorganizmi delujejo v T območju med ca. 10 in $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Nitrifikatorji so zelo občutljivi na hitre spremembe T. Prav tako rast upočasni prehitra sprememba T v T območju, ki je sicer ugodno za rast nitrifikatorjev [9]. V preglednici 9 so prikazana različna T območja in učinek nitrifikacije v posameznih T območjih.

Preglednica 9: Temperatura in nitrifikacija [7]

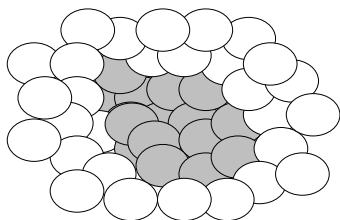
Table 9: Temperature and nitrification [7]

Temperatura	Vpliv na proces nitrifikacije
>45 °C	Nitrifikacija preneha.
28 °C–32 °C	Optimalno temperaturno območje.
16 °C	Približno 50-odstotna stopnja nitrifikacije kot pri T 30 °C.
10 °C	Znatno znižanje stopnje procesa, približno 20 % v primerjavi s stopnjo nitrifikacije pri 30 °C.
<5 °C	Nitrifikacija preneha.

2.5.1.3 Koncentracija raztopljenega kisika

O₂ je limitni dejavnik, nujno potreben za potek procesa. Nitrifikatorji so oblikatorni aerobi in rastejo zgolj v aerobnem sistemu; sistem, kjer so na voljo proste molekule O₂.

Koncentracija O₂ v bazenu ni nujno enaka koncentraciji O₂ znotraj kosma, kjer se le-ta tudi porablja. V primeru ko uporabljamo kombinacijo ogljikovega in dušikovega odstranjevanja, je potrebno pretehtati vpliv koncentracije O₂ na specifično rast nitrifikatorjev. V takem sistemu lahko nitrifikatorji uporabijo le do 5 % totalne biomase. Povečana koncentracija O₂ v bazenu povečuje vstopanje O₂ v kosme. Na tak način se poveča tudi stopnja nitrifikacije. Zato je pomembno, da vzdržujemo v prezračevalnih bazenih koncentracijo O₂ vsaj na vrednosti 1,5 mg/l [7].



- nitrificirajoče bakterije v prisotnosti O₂
oksidirajo NH₄-N in NO₂-N
- bakterije v pomanjkanju O₂;
nitrificirajoče bakterije ne morejo oksidirati NH₄-N in NO₂-N

Slika 3: Vstop kisika (O₂) v kosem; stik kosma z O₂ [7]Picture 3: O₂ entry to flock; contact of flock with O₂ [7]

Nitrifikacija pri nizkih koncentracijah O₂ ne poteka, medtem ko ekstremno visoke koncentracije O₂ procesa ne zavirajo. Če v prezračevalnem bazenu zmanjka O₂ za 4 ure, obstaja možnost, da se populacija obnovi, medtem ko v primeru pomanjkanja O₂ za več kot 24 ur populacije nitrifikacijskih bakterij propadejo [9].

Intenziteta procesa v odvisnosti od koncentracije O₂ [8]:

$$\mu_{AO} = \mu_{AmO} \cdot \frac{O_2}{K_o + O_2} \quad [2.4]$$

O₂ ... koncentracija kisika v suspenziji [mg O₂/l]

Ko ... konstanta polovice nasičenja; konstanta variira med 0,3 – 2 [mg O₂/l]

μ_{A0} ... maksimalna specifična stopnja rasti [dan⁻¹]

μ_{Am0} ... specifična stopnja rasti pri koncentraciji O₂ 0 mg/l, vrednost [dan⁻¹]

V preglednici 10 so prikazana posamezna območja koncentracije kisika in pri tem opisno dodane stopnje nitrifikacije v posameznih območjih.

Preglednica 10: Kisik in nitrifikacija [7]

Table 10: Oxygen and nitrification [7]

Koncentracija O ₂	Vpliv na proces nitrifikacije
<0,5 mg/l	Nizka stopnja nitrifikacije oz. nitrifikacija ne poteka.
0,5–1,9 mg/l	Proces nitrifikacije poteka, vendar neučinkovito.
2–2,9 mg/l	Porast nitrifikacije.
>=3 mg/l	Maksimalna stopnja nitrifikacije.

Pri tem je potrebno poudariti, da gre za navedbo tehnoloških parametrov v primeru, ko poteka nitrifikacija v aktivnem blatu; torej skupaj z eliminacijo organskih komponent (II. in III. stopnja čiščenja).

Pri nitrifikaciji se porablja velika količina O₂; 4,57 g O₂ je potrebnega za oksidacijo enega grama NH₄-N [24].

2.5.1.4 Hidravlični zadrževalni čas in starost blata

Hidravlični zadrževalni čas (HRT) je čas v katerem odpadna voda preteče skozi prezračevalni bazen.

Izračuna se ga po sledeči formuli:

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad [2.5]$$

HRT ...hidravlični zadrževalni čas [h]

V ... volumen biološkega bazena [m³]

Q ... pretok [m³/h]

Starost blata nam pove, koliko časa (dni) se biomasa zadržuje v reaktorju. V strokovni literaturi se za starost blata uporablja izraz "mean cell residence time" (povprečni razpolovni čas) ali "solid retention time".

Nitrificirajoče bakterije rastejo veliko počasneje kot heterotrofni organizmi, zato poteka nitrifikacija ca. 5-krat počasneje kot oksidacija ogljikove komponente. Če hočemo vzdrževati populacijo nitrifikacijskih bakterij v aktivnem blatu, mora starost blata oz. zadrževalni čas preseči specifično rast mikroorganizmov.

2.5.1.5 Prisotnost toksičnih snovi in substratna inhibicija

Nitrifikacijske bakterije se v primerjavi s heterotrofnimi mikroorganizmi težje prilagodijo na inhibitorne dogodke. Ker prejmejo nitrifikatorji pri oksidaciji NH₄-N in NO₂-N izredno malo energije, lahko že nižje koncentracije toksičnih snovi povzročijo spremembe v rasti

nitrifikatorjev [7]. Za izredno toksične snovi v odpadni vodi veljajo cianidi, halogene spojine, težke kovine in še nekatere druge.

Toksičnost je škodljiv učinek (ne nujno smrten) na bakterijski metabolizem, inhibicija pa pomeni oslabitev bakterijske funkcije. Kot stranski proizvod nastajajo pri procesu spojine, ki zmanjšajo stopnjo razgradnje (toksičnost) ali povzročijo ustavitev procesa (inhibicija). Snovem, ki nastajajo pri samem procesu in posledično škodljivo vplivajo nanj, pravimo substratni inhibitorji.

Nitrificirajoče bakterije so izredno občutljive na koncentracije NH_3 in dušikove (III) kisline (HNO_2). Za njih predstavljajo že relativno nizke koncentracije prostega NH_3 in dušikove (III) kisline (HNO_2) inhibicijo [7].

Prosti NH_3 nastane iz $\text{NH}_4\text{-N}$ pri višjem pH v prezračevalnem bazenu, prosta dušikova (III) kislina pa iz $\text{NO}_2\text{-N}$ pri nizkih pH-vrednostih. Taki inhibiciji oz. toksičnosti pravimo substratna inhibicija oz. toksičnost.

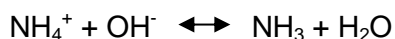
Prosti NH_3 inhibira obe vrsti bakterij Nitrosomonas in Nitrobakter. Prosti NH_3 lahko inhibira Nitrosomonas pri koncentracijah 10 mg/l in Nitrobakter že pri koncentracijah 0,1 mg/l. Prosta dušikova (III) kislina lahko inhibira obe vrsti bakterij pri koncentraciji 1,0 mg/l [7].

2.5.1.6 Amonijev dušik in amonijak

$\text{NH}_4\text{-N}$ in NH_3 sta reducirni obliki dušika. Pri tem pa je potrebno poudariti, da gre pri procesu nitrifikacije za oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ in ne NH_3 .

Koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ in NH_3 v odpadni vodi je odvisna od pH-vrednosti in T. V T-območju od 10 °C do 20 °C in pH med 7 in 8,5 je približno 95 % dušika prisotnega v obliki $\text{NH}_4\text{-N}$ [4]. To so razmere, ki so običajne za prezračevalne bazene na komunalnih čistilnih napravah.

Z višanjem pH-vrednosti in T se večja koncentracija OH^- iona in iz $\text{NH}_4\text{-N}$ se prične tvoriti prosti NH_3 .



Koncentracija NH_3 in $\text{NH}_4\text{-N}$ se lahko izrazi z disociacijsko konstanto, navedeno v nadaljevanju [5]:

$$K_{D,\text{NH}_3} = \frac{S_{\text{NH}_4\text{-N}}}{S_{\text{NH}_3} \cdot S_{\text{H}^+}} \quad [2.6]$$

K_{D,NH_3} ...disociacijska konstanta za NH_3

$S_{\text{NH}_4\text{-N}}$...koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/l]

S_{NH_3} ... koncentracija NH_3 [mg/l]

Koncentracijo NH_3 izračunamo po naslednji formuli [5]:

$$S_{\text{NH}_3} = \frac{S_{\text{NH}_4}}{1 + K_{D,\text{NH}_3} \cdot 10^{-\text{pH}}} \quad [2.7]$$

Pri tem je:

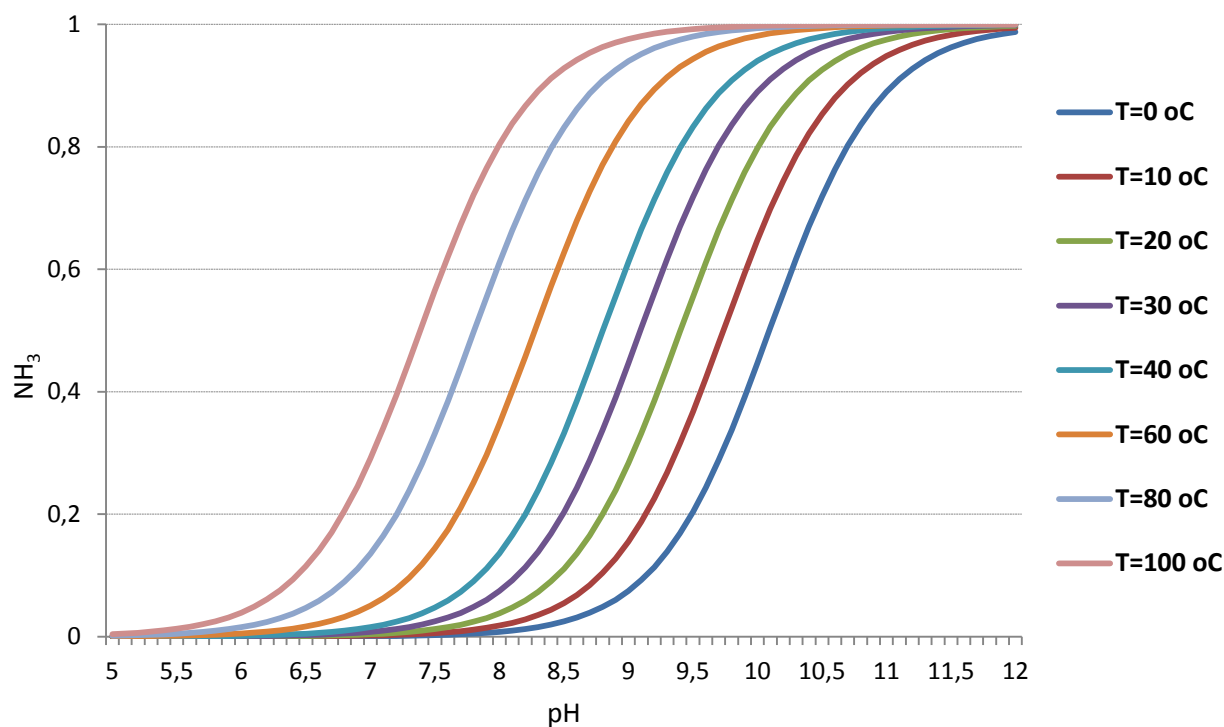
$$K_{D,NH_3} = \exp\left(\frac{6344}{273+T}\right) \quad [2.8]$$

T ... temperatura [°C]

$$S_{H^+} = 10^{-pH} \quad [2.9]$$

S_{H^+} ... koncentracija H^+ [mg/l]

V grafikonu 1 so prikazane T-krivulje odvisnosti koncentracije NH_4 -N oz. NH_3 od pH pri različni T. Vrednosti so izračunane po enačbi 2.7.



Graf 1: Koncentracija amonijaka (NH_3) v odvisnosti od vrednosti pH, pri različnih temperaturah

Chart 1: Concentration of ammonia (NH_3) in dependence of pH in different temperature

Dušikova (III) kislina (HNO_2) prične nastajati pri nižji pH-vrednosti, torej v kislem območju iz NO_2 -N.

Koncentracijo HNO_2 se preračuna podobno kot zgoraj, koncentracija NH_3 [5]:

$$S_{HNO_2} = \frac{S_{NO_2}}{1+K_{D,HNO_2} \cdot 10^{pH}} \quad [2.10]$$

S_{NO_2} ... koncentracija NO_2 -N [mg/l] ⁱ

K_{D,HNO_2} ... disociacijska konstanta NO_2 -N

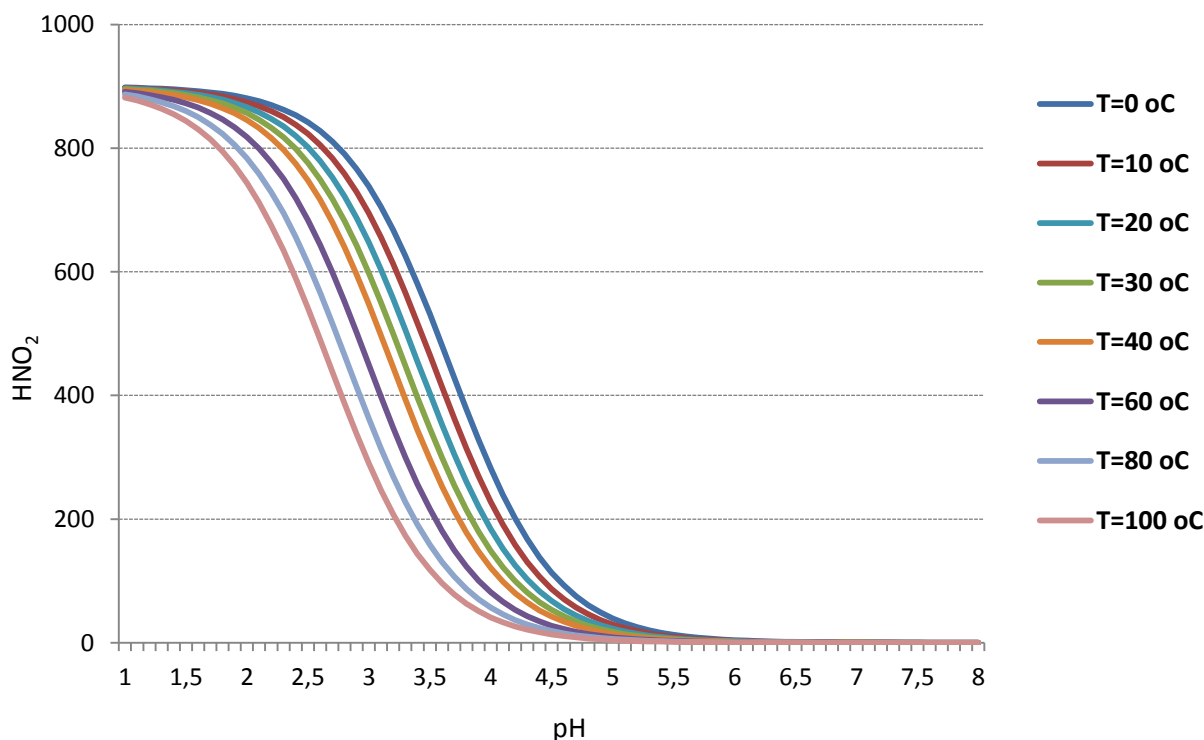
Pri tem je:

$$K_{D,HNO_2} = \exp\left(-\frac{2300}{273+T}\right) \quad [2.11]$$

T ... temperatura [°C]

Pri tem gre poudariti, da je pretvorba oz. nastajanje NH_3 intenzivnejše od nastajanja HNO_2 [3].

Spodaj so prikazane T-krivulje odvisnosti koncentracije NO_2-N oz. HNO_2 od pH. Vrednosti so izračunane po enačbi 2.10.



Graf 2: Koncentracija dušikove (III) kisline (HNO_2) v odvisnosti od vrednosti pH, pri različnih temperaturah

Chart 2: Concentration of nitric (III) acid (HNO_2) in dependence of pH in different temperature

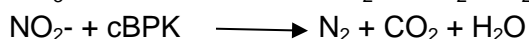
V nasprotju s krivuljo na grafu 1 se koncentracije HNO_2 (graf 2) z višanjem pH vrednosti in T nižajo.

2.5.2 Denitrifikacija

Denitrifikacija je biološka pretvorba NO_2-N oz. NO_3-N v bolj reducirano obliko, kot je N_2 , NO_2 in NO , brez prisotnosti raztopljenega O_2 . Proces je dosežen s pomočjo heterotrofnih, fakultativno anaerobnih organizmov, ki izkoristijo vezan kisik v NO_2-N ali NO_3-N [20]. Poteka v anoksičnih pogojih, mikroorganizmi pa za dihanje porabljajo O_2 iz NO_2-N in NO_3-N . Proces poteka v več stopnjah: NO_3^- , NO_2^- , NO , N_2O , N_2 , vmesni produkti pa so toksične in nezaželene spojine [20].

Anoksična denitrifikacija temelji na številnih sprejemnikih elektronov, kot so metanol, acetat, etanol, laktat in glukoza [7].

Poenostavljeni biokemijski reakciji za denitrifikacijo [7]:



Najpomembnejša pogoja za denitrifikacijo sta vsebnost raztopljenih organskih snovi, ki jih lahko izrazimo kot topni BPK v razmerju z $\text{NO}_3\text{-N}$, in sicer je potrebno sledeče razmerje: $\text{BPK} : \text{NO}_3\text{-N} = 3 : 1$ in odsotnost O_2 .

Heterotrofne denitrifikacijske bakterije porabljajo organsko snov iz ogljika, ki je hkrati nujno potreben, da reakcija poteče. $\text{NO}_3\text{-N}$ se porablja za respiracijo in sintezo nove celične mase. O_2 upočasnjuje oz. izniči sam potek denitrifikacije, medtem ko organizmi preživijo v aerobnem in anoksičnem okolju [10].

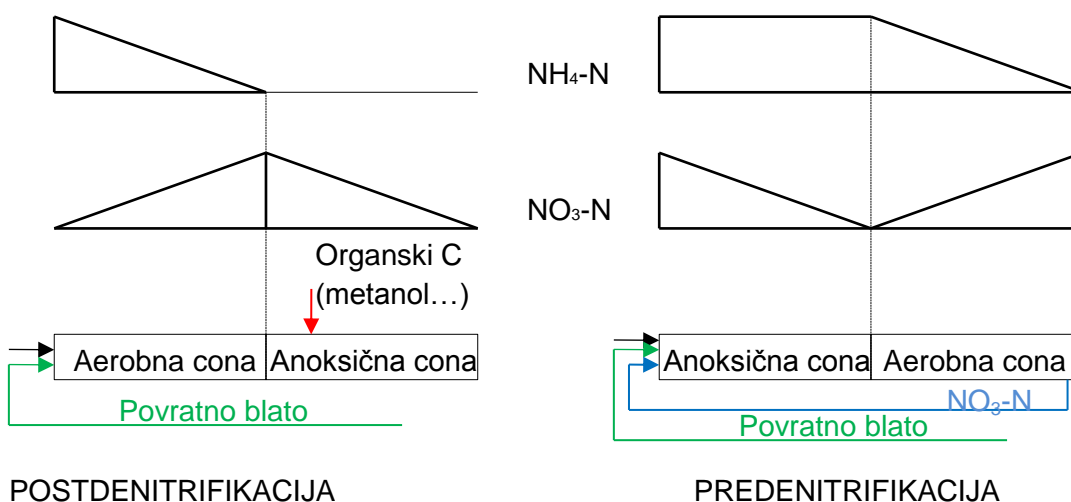
Pri denitrifikaciji je pomembna prisotnost organskega ogljika. Za denitrifikacijo enega grama $\text{NO}_3\text{-N}$ je potrebnega 2,5 g metanola [8].

Denitrifikacija povečuje alkaliniteto vode. Sprosti se 3,57 g alkalinitete (izražene kot CaCO_3) na gram reduciranega $\text{NO}_3\text{-N}$. Približno 50 % alkalinitete, ki se je porabila pri procesu nitrifikacije, se nadomesti z denitrifikacijo [7].

Proces denitrifikacije je možno zagotavljati pred oz. za procesom nitrifikacije. V kolikor poteka denitrifikacija v prezračevalnem bazenu pred nitrifikacijo, je potrebno v anoksično cono dovajati vodo in aktivno blato iz aerobne cone. S tem dovajamo v proces denitrifikacije $\text{NO}_3\text{-N}$, ki nastaja pri nitrifikaciji. Ogljik potreben za denitrifikacijo se porablja iz odpadne vode.

Če je anoksična cona; proces denitrifikacije za aerobno cono je potrebno dodajati umeten vir ogljika, ker se ta razgradi v aerobni coni.

Oba primera poteka denitrifikacije sta opredeljena na sliki 4 in preglednici 11.



Slika 4: Možna načina denitrifikacije (postdenitrifikacija, predenitrifikacija) [21]
Picture 4: Obvious way of denitrification (post-denitrification, pre-denitrification) [21]

Preglednica 11: Primerjava post- in predenitrifikacije [21]

Table 11: Comparison of post- and predenitrification [21]

Nujno potrebna parametra za denitrifikacijo:	Postdenitrifikacija	Predenitrifikacija
Nitrat	Nitrat doteka iz aerobnega reaktorja.	Nitrat, potreben za razgradnjo organskega substrata, dovedemo iz aerobnega reaktorja s prečrpavanjem večje količine vode in aktivnega blata.
Ogljik	Ogljik, potreben za razgradnjo, moramo dodajati umetno (metanol ...).	Stopnja denitrifikacije je odvisna od naravne količine ogljika in virov energije.

Dejavniki, ki vplivajo na proces denitrifikacije [20]:

- prisotnost organskega ogljika (cBPK),
- odsotnost prostega molekularnega O₂,
- pH,
- temperatura,
- redox potencial.

2.5.2.1 Organski ogljik

Zadostna količina organskega ogljika, še zlasti lahko razgradljivega in raztopljenega, je najpomembnejši dejavnik, s katerim se nadzira učinek denitrifikacije. Optimalno razmerje za popolno denitrifikacijo je 3 : 1 (cBPK : NO₃⁻) [5]. Razmerje 3 : 2 (cBPK : NO₃⁻) pomeni povišane koncentracije NO₃⁻ v iztoku.

Denitrificirajoče bakterije uporabljajo organske spojine, ki so običajno prisotne v komunalni odpadni vodi kot vir ogljika in energije. Spojine, ki se običajno dodajajo v anoksični reaktor, v kolikor ni na voljo dovolj organskega C v komunalni odpadni vodi, so zlasti: očetna kislina, metanol, etanol in glukoza [7]. Metanol (CH₃OH) je običajno tista organska spojina, ki se jo dodaja v primeru pomanjkanja. Je enostavna in topna spojina, ki hitro vstopi v celico bakterije in se izredno lahko razgradi.

Preglednica 12: Popolna denitrifikacija nitratnega dušika (NO₃-N) in nitritnega dušika (NO₂-N) pri uporabi metanola [7]Table 12: Complete denitrification of nitrate nitrogen (NO₃-N) and nitrite nitrogen (NO₂-N) in the use of methanol [7]

Dušikovi ioni	Dodatek CH ₃ OH za denitrifikacijo 1 g dušikovega iona	nastale celice (aktivno blato)	Dušik v nastalih celicah
NO ₂ ⁻	1,5 mg/l	0,3 mg	0,04 mg
NO ₃ ⁻	2,5 mg/l	0,5 mg	0,06 mg

Iz preglednice 12 je razvidno, da je za popolno denitrifikacijo mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ potrebnega 1,5 mg/l metanola. Za vsak porabljen 1,5 mg/l metanola nastane 0,3 mg/l novih celic oz. aktivnega blata. V vsaki 0,3 mg/l nastalih novih celicah pa je možno najti 0,04 mg/l organskega dušika. Dušik, ki se ne vgradi v nove celice, se sprosti v ozračje.

2.5.2.2 pH

Denitrifikacija se odvija pri pH-vrednosti med 6,5 do 8,5. Proces lahko poteče celo pri nižji pH-vrednosti. Najbolj optimalno okolje za proces je med pH-vrednostjo 7 in 7,5.

2.5.2.3 Temperatura

Stopnja denitrifikacije se z višanjem T povečuje do T 35 °C, pri T 5 °C in manj pa ne poteka.

2.5.2.4 Koncentracija raztopljenega kisika

O_2 inhibira proces denitrifikacije že pri nizkih koncentracijah. Proces pri koncentraciji O_2 , višji od 1 mg/l, ne poteka.

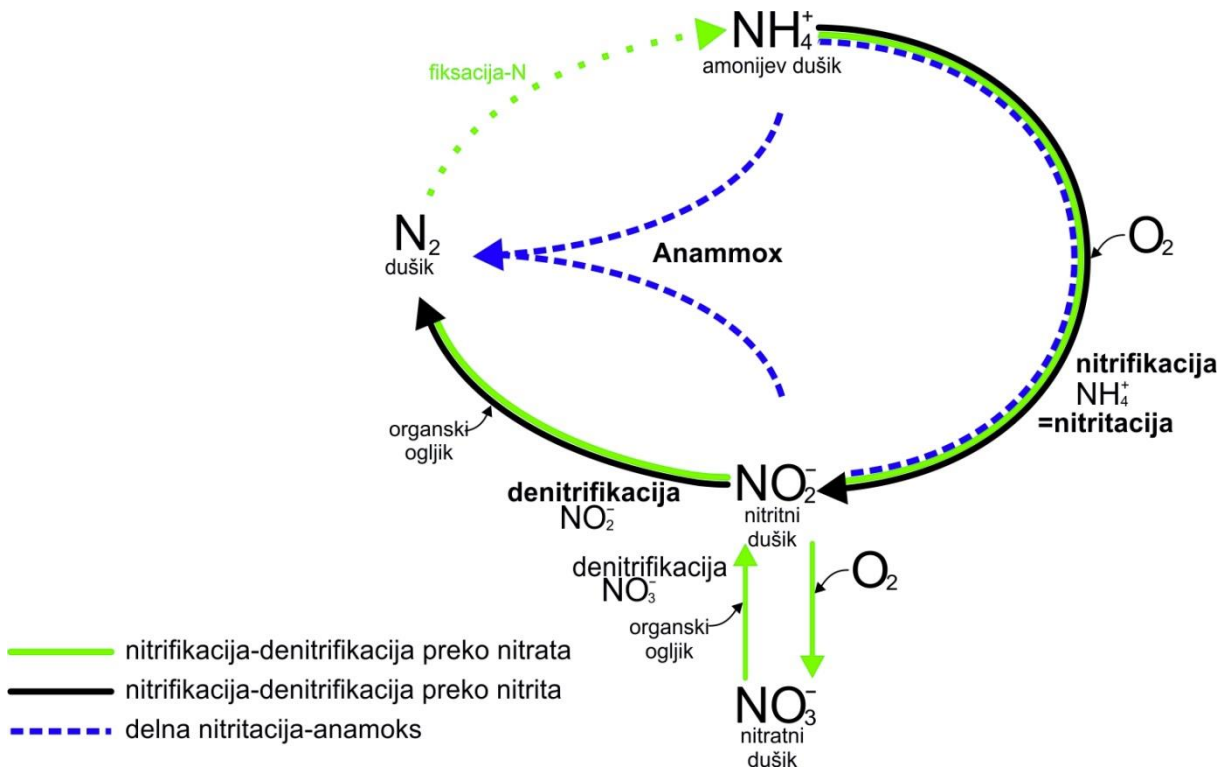
2.5.3 Redoks potencial

Redoks potencial pomeni meritev količine oksidiranih spojin, kot sta NO_2^- in NO_3^- , in količino reduciranih spojin, kot je NH_4^+ , v odpadni vodi. Pri vrednosti redoks potenciala od +50 do -50 milivoltov [mV] je O_2 bodisi odsoten oz. prisoten v izredno nizkih koncentracijah, medtem ko so NO_2^- in NO_3^- prisotni v višjih koncentracijah. Tako okolje je anoksično okolje, pri katerem poteka proces denitrifikacije, O_2 v NO_2^- in NO_3^- pa služi kot sprejemnik elektronov [7].

2.6 Nekatere novejšje tehnologije biološkega čiščenja dušika z višjimi koncentracijami le-tega v odpadni vodi

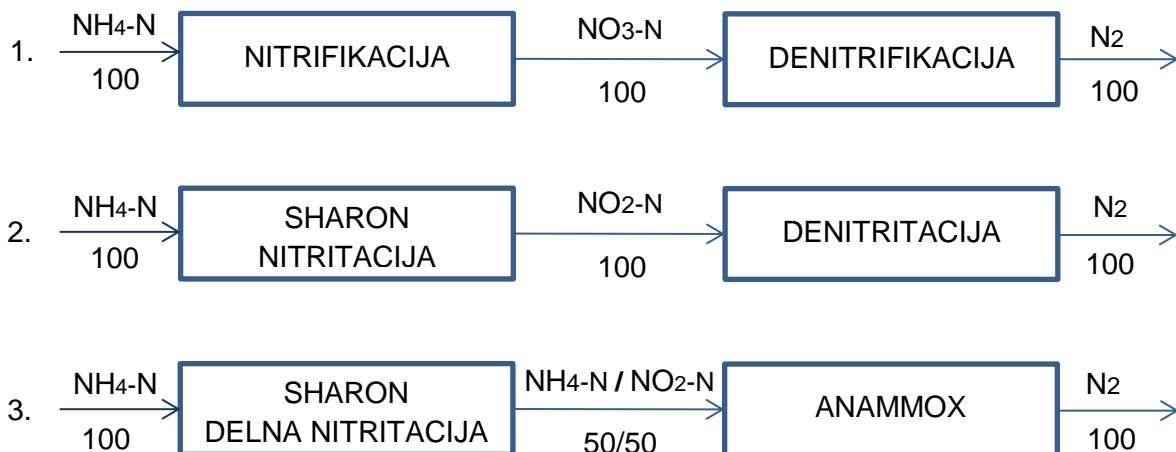
V zadnjem desetletju se v znanosti daje velik poudarek čiščenju odpadnih vod, ki vsebujejo visoke koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$; običajno gre za odpadno vodo iz gnilišč (blatenica) oz. za odpadno vodo po centrifugiranju oz. kakšni drugi strojni obdelavi biološko močno obremenjenih vodnih suspenzij. Tako odpadno vodo smo poimenovali centrifugat. V anaerobnih gniliščih se organski ogljik pretvori v metan (plin), medtem ko se organsko vezani dušik pretvori v $\text{NH}_4\text{-N}$. Centrifugat nastane oz. je stranski tok pri mehanskem zgoščevanju anaerobno stabiliziranega blata in vsebuje visoke koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ in izredno nizke koncentracije biološko razgradljivih organskih snovi, izraženih s KPK oz. BPK.

Konvencionalno biološko čiščenje dušika je sestavljeno iz dveh ločenih procesov; nitrifikacija in denitrifikacija ne predstavljata najbolj objektivnega pristopa čiščenja centrifugata. Nitrifikacija zahteva ogromno energije za prezračevanje, zaradi potrebne starosti nitrifikatorjev pa tudi večji volumen bazenov. Za proces denitrifikacije je potreben vir organskega ogljika. Če v odpadni vodi ni zadostne koncentracije BPK, je potrebno dodajati zunanji vir ogljika (metanol), ki seveda dodatno prispeva k stroškom čiščenja odpadne vode [21].



Slika 5: Poenostavljen N-krog; prikazani so tradicionalni in nekateri novejši pristopi biološkega čiščenja dušika [23]

Picture 5: Simplified N-cycle, shown are traditional and some new approaches biological nitrogen treatment [23]



Slika 6: Sheme nekaterih možnih pristopov biološkega čiščenja centrifugata

Picture 6: Scheme of some possible approaches to biological treatment supernatant

Na zgornji shemi (slika 6) so prikazani naslednji procesi:

1. Konvencionalno biološko čiščenje dušika s procesom nitrifikacije in denitrifikacije.
2. Sharon; delna nitrifikacija oz. nitritacija; oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$ in denitrificacija; redukcija $\text{NO}_2\text{-N}$ v N_2 .
3. Sharon; delna nitritacija in Anammox; anaerobna oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$: gre za popolno odstranitev N z avtotrofnimi bakterijami.

Pri raziskavah biološkega odstranjevanja N iz odpadne vode je bila tehnologija s procesom nitritacije kmalu označena kot izredno obetavna. Nitritacija obsega pretvorbo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, medtem ko je nadaljnja oksidacija $\text{NO}_2\text{-N}$ v $\text{NO}_3\text{-N}$ preprečena. Na ta način prihranimo do 25 % energije, ki je potrebna za prezračevanje pri oksidaciji $\text{NO}_2\text{-N}$ v $\text{NO}_3\text{-N}$, in znižamo prirast aktivnega blata. V nadaljevanju pa je za proces denitrifikacije potrebnega do 40 % manj organskega ogljika [23].

Preglednica 13: Teoretična primerjava porabe raztopljenega kisika (O_2) in org. ogljika (C) ter nastanek emisij ogljikovega dioksida (CO_2) in blata pri posameznih načinih biološkega čiščenja centrifugata [23]

Table 13: Theoretical comparison of dissolved oxygen (O_2) and organic carbon consumption, production of carbon dioxide (CO_2) and sewage sludge in various ways supernatant biological treatment [23]

	Poraba O_2 [kg O_2 / kg N]	Poraba org. C [kg org.C/kg N]	Emisije CO_2 kg CO_2 /kg N	Nastalo blato [kg SS/kg N]
Nitrifikacija in denitrifikacija preko $\text{NO}_3\text{-N}$	4,57	2,86	5,76	1–1,2
Nitrifikacija in denitrifikacija preko $\text{NO}_2\text{-N}$	3,43	1,71	4,72	0,8–0,9
Delna nitritacija in Anammox	1,71	0	3,14	< 0,1

V preglednici 13 je prikazana poraba O_2 in organskega C ter nastale količine CO_2 in blata pri posameznih procesih čiščenja centrifugata oz odpadne vode in sicer: konvencionalni nitrifikaciji in denitrifikaciji, nitrifikaciji in denitrifikaciji preko $\text{NO}_2\text{-N}$ oz nitritaciji in denitrificaciji ter delni nitritaciji z Anammox procesom. Glede na vse parametre (tako potrebe po porabi, kot nastale vrednosti) velja proces delne nitritacije in Anammox za najbolj optimalnega. Poraba O_2 je na kg odstranjenega N za 2,86 kg nižja v primerjavi s procesom nitrifikacije in denitrifikacije preko $\text{NO}_3\text{-N}$. Ker je Anammox proces anaeroben in poteka, tako kot proces nitritacije, s pomočjo avtotrofnih bakterij, porabe organskega C ni, pri tem pa nastane izredno malo blata. Tudi nastale količine CO_2 so nekoliko nižje v primerjavi z ostalima dvema procesoma.

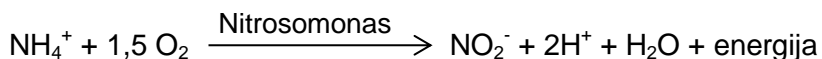
2.6.1 Sharon proces

Sharon proces – Single reactor sistem for High rate Ammonium Removal over Nitrit (*sistem enega reaktorja za odstranjevanje visokih koncentracij $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$*) je relativno nov proces, pri katerem se celotni N odstranjuje preko $\text{NO}_2\text{-N}$ in ne $\text{NO}_3\text{-N}$. Proces obratuje brez povračanja blata, pri višji temperaturi (35 °C) in nevtralnem pH [24].

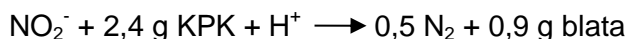
Proces temelji na delni nitrifikaciji $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$ (nitritacija), kar pomeni večji prihranek energije za prezračevanje in v nadaljevanju denitrificaciji nastalega $\text{NO}_2\text{-N}$ v elementarni N_2 . Vzdržuje se v enostavnem, kontinuiranem reaktorju in je idealen za odstranjevanje $\text{NH}_4\text{-N}$ stranskih tokov, ki so visoko koncentrirani. Proces je bil razvit na tehnični univerzi v Delftu na Nizozemskem in je prvi uspešen proces, pri katerem je dosežena nitrifikacija z nitritom kot vmesnim produktom pri stabilnih pogojih [24].

Tehnologija odstranjevanja N z nitritacijo/denitritacijo je označena kot zelo obetavna. Z nitritacijo oz. delno nitrifikacijo se $\text{NH}_4\text{-N}$ pretvori v $\text{NO}_2\text{-N}$, medtem ko je nadaljnja oksidacija $\text{NO}_2\text{-N}$ v $\text{NO}_3\text{-N}$ preprečena.

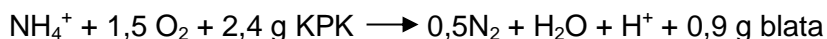
Stoichiometrična enačba, ki opredeljuje nitritacijo kot obliko odstranjevanja $\text{NH}_4\text{-N}$, je zapisana spodaj in je identična prvi delni enačbi nitrifikacije [25]:



Medtem ko je v nadaljevanju denitritacija nekoliko drugačna od denitrifikacije glede potrebe KPK in prirasti blata [23]:



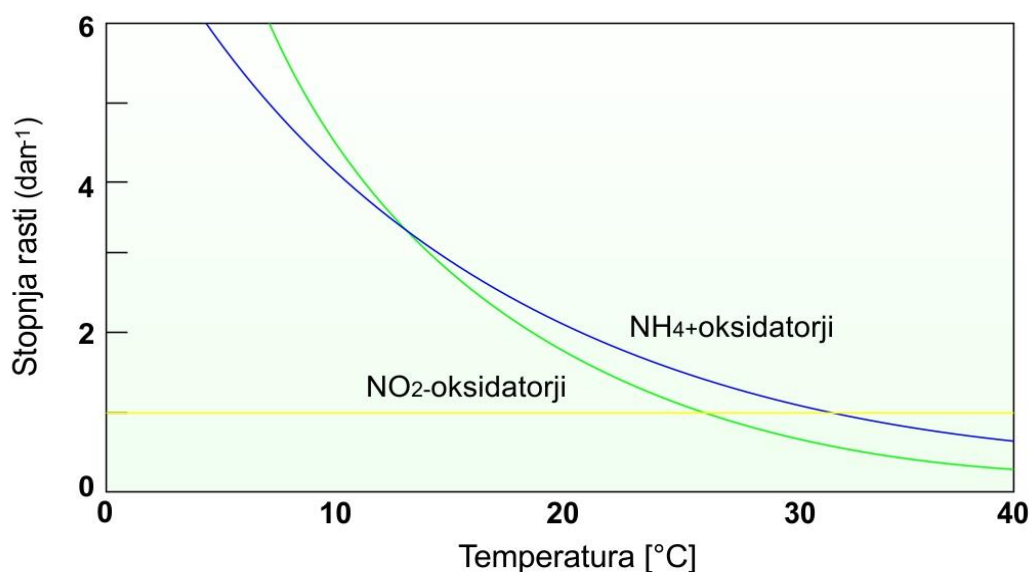
Skupna enačba za nitritacijo in denitritacijo [25]:



Sharon proces obratuje brez vračanja blata. Bakterije se iz sistema sproti splakujejo, zato je posledično zadrževalni čas (HRT) enak starosti blata (SRT). Sprejemljiva maksimalna obremenitev centrifugata z $\text{NH}_4\text{-N}$ mora biti takšna, da odgovarja starosti blata 1–2 dni [24].

Do sedaj so bile razvite različne strategije, kako obdržati nastali $\text{NO}_2\text{-N}$ pri oksidaciji $\text{NH}_4\text{-N}$ [23]:

1. Kontrola koncentracije O_2 . Nitritni oksidatorji so občutljivejši na nizke koncentracije O_2 kot amonijevi oksidatorji. Pri pogojih z nizko koncentracijo O_2 so v sistemu amonijevi oksidatorji številčnejši.
2. Kontrola pH v sistemu. Nitritni oksidatorji so bolj občutljivi na prosti NH_3 in prosto HNO_2 kislino. Inhibicija nitritnih oksidatorjev se tako zgodi pri višji oz. nižji pH-vrednosti.
3. Kontrola starosti blata. Relacija med T in hitrostjo rasti organizmov je različna med amonijevimi in nitritnimi oksidatorji. Pri povišani temperaturi imajo amonijevi oksidatorji višjo stopnjo rasti od nitritnih. Pri obratovalni temperaturi $35\text{ }^\circ\text{C}$ je maksimalna specifična rast nitritnih oksidatorjev približno samo polovico v primerjavi z amonijevimi ($0,5$ in 1 dan^{-1}). Pri temperaturi nad $25\text{ }^\circ\text{C}$ je tako mogoče, da amonijevi oksidatorji izpodrinejo nitritne. Previden nadzor starosti blata in T je poznan kot izredno dober obratovalni parameter za doseženo stabilno nitritacijo.



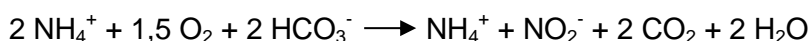
Slika 7: Grafični prikaz vpliva temperature na stopnjo maksimalne rasti amonijevih in nitritnih oksidatorjev [24]

Picture 7: The effect of temperature on the maximal growth rate of ammonium and nitrite oxidisers [24]

V Sharon reaktorju so tehnološki obratovalni parametri ugodnejši za rast amonijevih oksidatorjev kot nitritnih oksidatorjev, po večini zaradi višje obratovalne T (35 °C) [24]. Iz grafičnega prikaza na sliki 7 je razvidno, da je maksimalna specifična stopnja rasti nitritnih oksidatorjev približno 2-krat nižja v primerjavi z amonijevimi oksidatorji (0,5 in 1 dan⁻¹). V kombinaciji še z kratkim HRT pa se nitritni oksidatorji selektivno splaknejo iz sistema [25].

Ključ, da dosežemo delno oz. 50-odstotno nitritacijo NH₄-N v NO₂-N, je v razmerju dikarbonatnega iona in NH₄-N, kar je pomembno za Anammox proces, opredeljen v nadaljevanju. Razmerje HCO₃⁻ proti NH₄-N je v centrifugatu običajno 1,1 : 1 [1]. Z oksidacijo 50 % NH₄-N se porabi praktično ves dikarbonat. Ko se pretvori 50 % prostega NH₄-N, se prične vrednost pH nižati. Če odpadna voda nima takih karakteristik, je potrebno kontrolirati pH-vrednost procesa [25]. Za popolno oksidacijo NH₄-N pa mora biti na razpolago 2 mol HCO₃⁻/mol NH₄⁺.

Za oksidacijo 50 % NH₄-N se porabi 1,5 mol O₂ in 2 mol hidrogenkarbonata. Pri tem se hidrogenkarbonat porabi v celoti, zato se zniža pH-vrednost. Ostane 1 mol NH₄-N in nastane 1 mol NO₂-N.



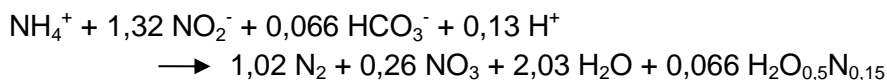
2.6.2 Anammox proces

Anammox – Anaerobic Ammonium Oxidation (*anaerobna oksidacija amonijevega dušika*) je biološki proces, pri katerem se NH₄-N pod anaerobnimi pogoji pretvori v N₂, pri tem pa služi NO₂-N kot akceptor elektrona. Je avtotrofni proces, zato poteka brez organskega ogljika (C) [24]. Temelji na energiji, konzervirani iz anaerobne oksidacije NH₄-N z NO₂-N kot

sprejemnikom elektrona brez potrebnega vira organskega C. CO₂ je bistven vir C za rast bakterij [26].

Pri tem biološkem procesu se NH₄-N in NO₂-N direktno pretvorita v elementarni N. Anammox proces poteka v mnogih naravnih ekosistemih in prispeva več kot 50 % atmosferekega dušika, ki nastaja v oceanih [27].

Enačba Anammox procesa [25]:



Za pretvorbo NH₄-N ni potrebnega prostega vira organskega C (vir C nadomesti prisotnost HCO₃⁻) in koncentracij O₂.

Anammox bakterije omogočajo pretvorbo viškov NH₄-N v odpadnih vodah direktno v okoljevarstveno neškodljiv N [28].

Anammox proces je v preteklosti odkril Mulder. Pri pilotnem procesu čiščenja odpadne vode iz metanogenega reaktorja v denitrificirajočem reaktorju z lebdečimi nosilci se je koncentracija NH₄-N porabila skupaj z NO₂-N. Pri tem je nastal elementarni dušik. Anaerobna oksidacija NH₄-N je tako postala novo odkriti proces, pri katerem se NH₄-N oksidira z NO₂-N kot sprejemnikom elektrona pod anaerobnimi pogoji s produkcijo elementarnega dušika [28].

Anammox proces je podoben klasičnemu procesu denitrifikacije s to razliko, da se NH₄-N uporablja kot elektronski darovalec za redukcijo NO₂-N namesto uporabe organskih komponent [25].

Začetek in stabilnost procesa se doseže z dotokom NO₂-N : NH₄-N v razmerju 1,3 : 1. Pomembno je konstantno dodajanje NO₂-N, ki se lahko zagotovi z delno nitritacijo NH₄-N v NO₂-N.

Bakterije, ki zagotavljajo sam proces, so strogo anaerobne in avtotrofne. Bakterije, s pomočjo katerih se odvija Anammox proces, pripadajo skupini Planctomycetes, med katerimi sta najbolj poznana rodova Planctomyces in Pirellula. Razpolovni čas rasti teh bakterij je skoraj dva tedna [27].

Proces je karakteriziran z nizko stopnjo rasti bakterij in nizkim koeficientom prirasti. Zaradi tega je zagon Anammox reaktorja precej dolg in glede na zapise Volcke lahko traja od 100 do 300 dni. Izbira reaktorja je pri tem pomembna. Biti mora tak, ki omogoča visoko starost blata. Starost blata je izredno pomembna zaradi počasne rasti bakterij, ki jih je izredno težko vzgajati [22].

Anammox bakterije tvorijo ločene in zelo posebne strukture v mikrobem svetu. Njihova katabolična reakcija se odvija znotraj celične membrane, med tem ko ostale bakterije nimajo notranjih energetskih membran. Anammox ima edinstven vmesni produkt v katabolizmu, in sicer hidrazin. Strokovna diskusija o natančni vlogi hidroksilamina pa še vedno poteka;

mogoče je, da je vmesni produkt NO namesto hidroksilamina. Medtem ko nastaja pri normalnih denitrificirajočih organizmih N_2O kot vmesni produkt, ta komponenta pri Anammox procesu ni prisotna. N_2O je med drugim tudi toplogredni plin. Pri procesu rasti Anammox bakterije nastaja tudi NO_3-N , ki kompenzira redukcijo CO_2 v organski materiji. Zato je pri Anammox procesu nastajanje NO_3-N pomembna meritev za aktivnost Anammox procesa [8].

Glavni problem Anammox bakterij je v njihovi izredno počasni stopnji rasti (prirast blata znaša komaj 0,069 /dan). Nizka stopnja rasti pa ni limitirajoč dejavnik visoke kapacitete reaktorja; 5–10 kgN/m³/dan se zlahka doseže glede na dejstvo, da se organizmi zlahka pritrdijo na biofilm ali granule, ki dovoljujejo visoko koncentracijo biomase v reaktorju [Henze]. Konfiguracija reaktorja Anammox mora zagotavljati višjo starost blata [24].

Aktivno blato v anammox reaktorju je rdeče obarvano.

Sistem potrebuje NO_2-N za učinkovito odstranjevanje NH_4-N ; Anammox bakterije ne morejo uporabiti NO_3-N , zato je za Anammox proces potrebna delna nitritacija NH_4-N , ki jo dosežemo v Sharon reaktorju.

Za Anammox proces je izredno pomembna konstantna koncentracija NO_2-N na dotoku, ki jo dosežemo s stabilnim obratovanjem Sharon reaktorja.

S kombinacijo delne nitritacije in v nadaljevanju se z Anammox procesom doseže izredno nizke koncentracije N na iztoku. Pri tem se zniža stroške na račun manjše porabe električne energije za prezračevanje (do 63 %) in izniči potreba po dodajanju organskega ogljika.

Prirast blata in nastanek CO_2 sta zanemarljiva v primerjavi s konvencionalnima procesoma nitrifikacije in denitrifikacije. Potrebna je zgolj 1,7 kg O_2 /kg odstranjenega N namesto 4,57 kg O_2 /kg N, ni potrebna organskega ogljika (namesto 2,8 kg BPK/kg N), produkcija blata je nizka (0,08 kg VSS/kg N namesto 1 kg VSS/kg N) [26].

Sharon/Anammox proces je teoretično opredeljen kot proces, pri katerem se odstranjuje N z avtotrofnimi organizmi in je teoretično dobro opisan, manj pa je izkušenj v praksi [29]. Izredno hitro se je razširil predvsem zaradi potencialno ekonomskih prednosti.

2.7 Uporaba novejših tehnologij biološkega odstranjevanja dušika na komunalnih čistilnih napravah

Zaradi vse strožjih okoljskih zahtev predvsem po nizkih koncentracijah N na iztoku so v določenih državah EU (in tudi drugje) pristopili k novejšim tehnologijam odstranjevanja N. Pri tem igra pomembno vlogo tudi pomanjkanje površine na območju KČN. Težja je tudi nadgradnja obstoječe tehnologije na KČN v skladu z novejšimi strožjimi smernicami, ki po navadi že obsega tretjo stopnjo čiščenja.

Sharon proces je uspešno uporabljen že na Nizozemskem, v letu 2007 pa je pričela tovrstna tehnologija obratovati tudi v Ameriki, in sicer v New Yorku na KČN kapacitete 3.000.000 PE.

Prvi reaktor s Sharon procesom obratuje od januarja 1999 v Rotterdamu na KČN Sluisjesdijk. Tehnološko je zastavljen kot reaktor, v katerem poteka proces nitritacije s

procesom denitracije. V reaktorju se menjavajo anaerobni in anoksični pogoji. Proces denitracije se kontrolira s pH [24].

Danes na Nizozemskem poteka čiščenje centrifugata s Sharon tehnologijo skupno na šestih KČN.

Preglednica 14: Seznam obratujočih komunalnih čistilnih naprav s Sharon tehnologijo čiščenja centrifugata na Nizozemskem [30]

Table 14: List of operating municipal wastewater treatment plant with Sharon technology in the Netherlands [30]

KČN	Zmogljivost KČN	Obremenitev	HRT	Koncentracije dotoka	Učinek čiščenja cel N
	PE				
Utrecht	400.000	900	3–6	600–900	90–95
Rotterdam-Dokhaven	470.000	850	1,3–1,8	1000–1500	85–98
Zwolle	150.000	410	1,3–1,8	400–600	85–95
Beverwijk	320.000	1200	1,3–1,8	700–900	85–95
The Haque-Houtrust	1.100.000	1300	1,5–1,8	900–1200	85–98
Groningen-Garmerwolde	300.000	2400	1,4–1,5	700–800	>=95

Tudi Anammox reaktor je uspešno uporabljen na Nizozemskem, in sicer na KČN Rotterdam. Obratuje od leta 2006 s polno zmogljivostjo odstranjevanja 750 kg N/dan [31]. V bližnji prihodnosti se tako pričakuje, da bo projektiranih še več reaktorjev z Anammox tehnologijo čiščenja centrifugata.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 Centralna čistilna naprava Ljubljana

Centralna čistilna naprava Ljubljana (CČNL) je enostopenjska mehansko-biološka čistilna naprava. Biološko čiščenje obsega odstranjevanje organskega onesnaženja in oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ (nitrifikacijo). Nastalo odvečno blato se anaerobno stabilizira v gniliščih, strojno zgošča na centrifugi in posuši. Končni produkt so peleti (posušeno blato) vsebnosti suhe snovi (SS) nad 90 %. V gniliščih nastaja bioplín, ki se porabi za ogrevanje blata v gniliščih in njegovega sušenja v nadaljevanju.

3.1.1 Tehnološka zasnova CČNL

3.1.1.1 Linija vode

Odpadna voda priteče po mešanem kanalizacijskem sistemu v objekt lovilnika kamenja, kjer se odstranijo večji mehanski odpadki in kamenje. Pred vhodnim črpališčem so nameščene grobe grablje. Polžne črpalke v vhodnem črpališču dvignejo odpadno vodo do nivoja finih grabelj. Ograbki se avtomatično operejo in stisnejo v vijačni stiskalnici.

Prezračevani lovilnik maščob in peskolov je namenjen odstranjevanju peska in ostalih mehanskih delcev, ki se usedejo na dno, ter maščobam, ki se s pomočjo zračnih mehurčkov (vpihovanje zraka) dvignejo na površje. S posnemali jih odstranimo v jašek za maščobe, od tu pa z vijačnimi črpalkami prečrpamo skupaj z odvečnim blatom v objekt za obdelavo blata. Bazeni so opremljeni s strgali, ki potiskajo na dnu izločen pesek v konuse peskolova. Od tod se pesek črpa v ločevalnika peska, ki sta nameščena v objektu poleg finih grabelj.

Mehansko čiščena voda odteče preko vezne kinete v prezračevalne bazene. Prezračevalne bazene predstavljajo trije moduli. V njih poteka biološka presnova – odstranjevanje ogljikovih spojin in nitrifikacija. O_2 , potreben za aerobne procese, se dovaja kot komprimiran zrak skozi distribucijske elemente, nameščene na dnu bazenov.

Od tu odteka suspenzija čiščene vode in aktivnega blata v naknadne usedalnike, kjer se aktivno blato loči od prečiščene vode. Prečiščena voda odteče v odvodnik – reko Ljubljanico. Večji del blata se prečrpa kot povratno blato v proces čiščenja, višek blata pa v obdelavo blata.

3.1.1.2 Linija blata

Blato ima na vstopu v proces obdelave visok delež vode in organskih snovi. Cilj obdelave blata je zmanjšanje deleža vode in izvedba kontrolirane razgradnje blata. Končni produkt obdelave blata je stabiliziran odpadek, ki je zaradi svojih lastnosti in količine enostaven za skladiščenje ter transportiranje in je primeren za snovno in energijsko izrabo.

Odvečno blato se iz črpališča prečrpa v primarni zgoščevalnik, kjer se blato z usedanjem težnostno zgosti na ca. 1,0–2,5 % suhe snovi (v nadaljevanju SS). Blatenica (presežek vode) je preko prelivnega roba in internega kanalizacijskega sistema speljana na grobe grablje in

vhodno črpališče. Nato se blato preko dvojne precejalne mize z dodatkom polimera zgosti na vsebnost SS do 6,5 %.

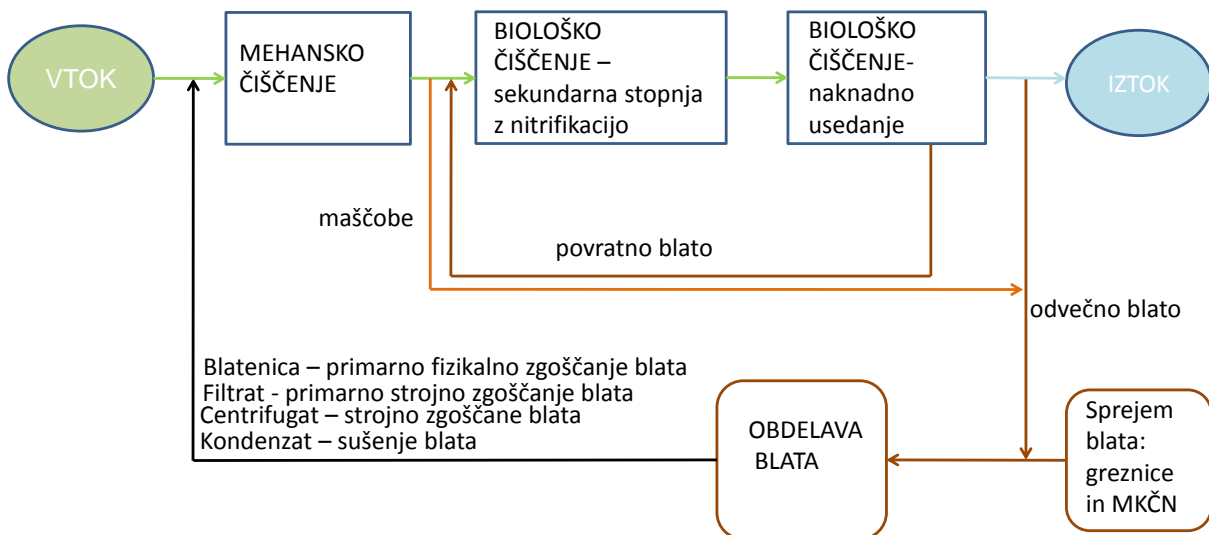
Primarno zgoščeno blato se odvede v eno od dveh gnilišč. V gnilišču poteka anaerobna razgradnja aktivnega blata. Produkt anaerobne razgradnje je tudi bioplin, ki se kot energent uporablja v fazi termičnega sušenja blata in ogrevanja gnilišč. Gnilišči obratujeta pri mezofilnih pogojih; vzdrževanje temperature 36 ± 1 °C. Pregnito blato na vrhu gnilišča odteka v sekundarni zgoščevalnik blata (objekt 18; slika 9).

Bioplin, ki nastaja v gniliščih pri anaerobni razgradnji pri mezofilnih pogojih, se vodi po podzemnem cevovodu v kineto plinohrana, od tu pa v plinohran.

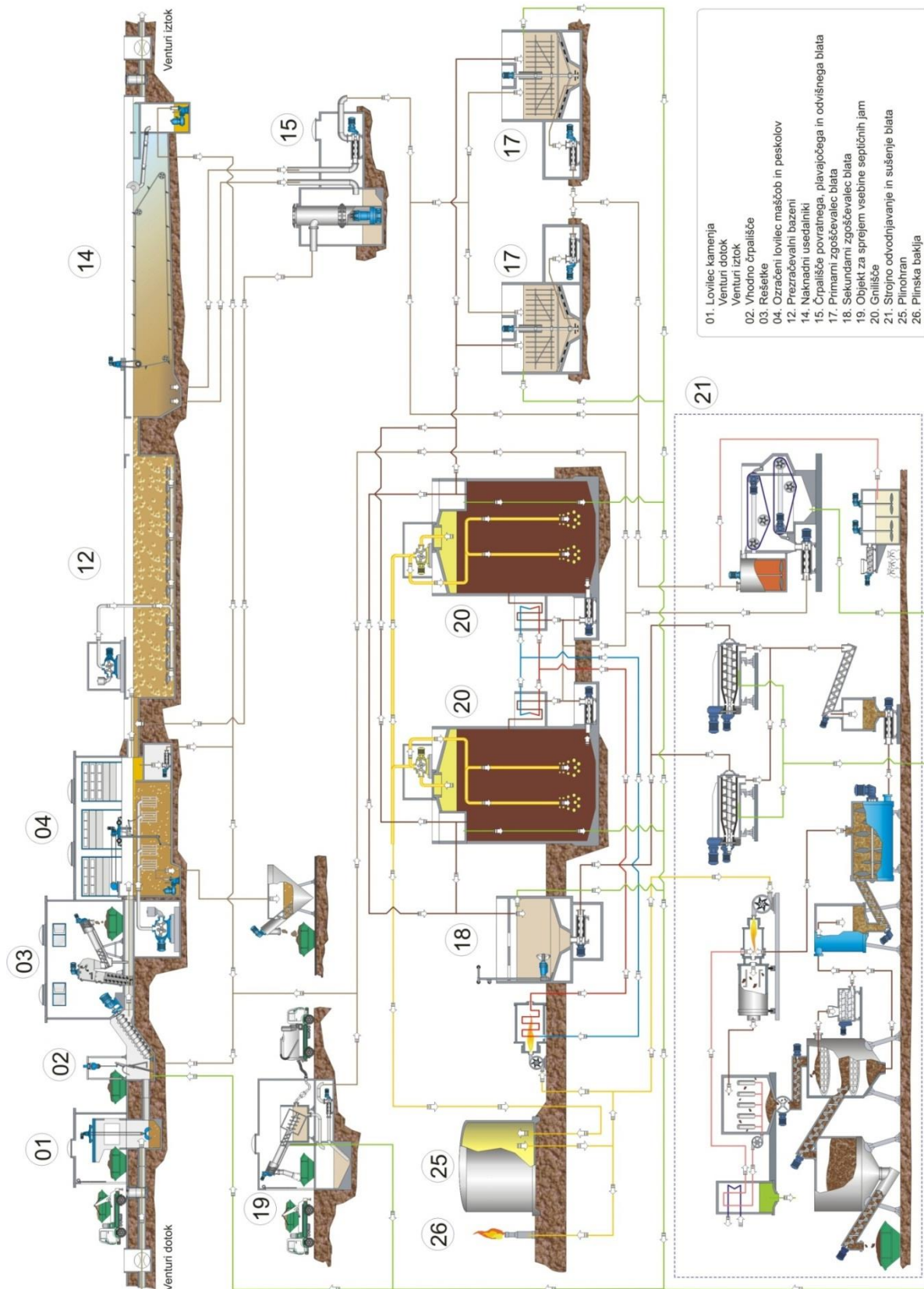
Stabilizirano blato odteka iz gnilišča v sekundarni zgoščevalnik, ki je namenjen shranjevanju in homogenizaciji pregnitega blata, od koder se ga črpa v proces strojnega zgoščevanja s centrifugo, nato pa v proces sušenja. Produkt je zgoščeno blato vsebnosti suhe snovi ca. 21–23 % in centrifugat, ki teče nazaj na začetek mehansko-biološkega čiščenja odpadne vode pri objektu 02 (slika 9).

Zgoščeno blato se iz centrifug s spiralnim transporterjem transportira v sistem za sušenje blata. V silosu za sveže blato se blato zmeša s suhim povratnim granulatom, ki sestoji iz delcev pod 4 mm, tako da se v mešanici doseže vsebnost vlage pod 35 %. To mešanico se transportira v sušilni boben, ki je ogrevan z zemeljskim plinom ali z bioplinom.

Končni produkt obdelave blata in ostalih tekočih odpadkov na CČNL je posušeno blato v obliki pelet, vsebnosti suhe snovi nad 90 %.



Slika 8: Shematski prikaz tehnološke zasnove Centralne čistilne naprave Ljubljana
Picture 8: Schematic representation of technological design Ljubljana wastewater treatment plant



Slika 9: Tehnološka shema Centralne čistilne naprave Ljubljana (ilustriral M. Praznik, JP VODOVOD-KANALIZACIJA d.o.o.)

Picture 9: Technological scheme of the Ljubljana wastewater treatment plant (illustrated by M. Praznik; JP VODOVOD- KANALIZACIJA d.o.o.)

3.2 Centrifugat

Centrifugat nastaja pri strojnem zgoščevanju anaerobno stabiliziranega blata (obdelava blata).

Poznan je po izredno visokih koncentracijah N, koncentracije lažje razgradljivih organskih komponent pa so nizke. Pri razkrajanju organske mase v gnilišču se namreč sprošča N – kot pojav razpada proteinov – istočasno pa nastaja tudi hidrogenkarbonatni ion (HCO_3^-). Centrifugat vsebuje enako število HCO_3^- in NH_4^+ na molekularni osnovi [26].

Splošna opredelitev anaerobne razgradnje v gnilišču [26]:



3.2.1 Centrifugat na CČNL

Centrifugat na CČNL nastaja pri strojnem zgoščevanju anaerobno stabiliziranega blata in odteka na dotok CČNL, v objekt 02 (slika 9) pred mehansko stopnjo čiščenja.

V preglednici 15 so prikazane povprečne, maksimalne in minimalne vrednosti analiziranih parametrov centrifugata. Koncentracije posameznih parametrov so preračunane glede na podane analize v Poročilu o delovanju Centralne čistilne naprave Ljubljana za leto 2010 [32].

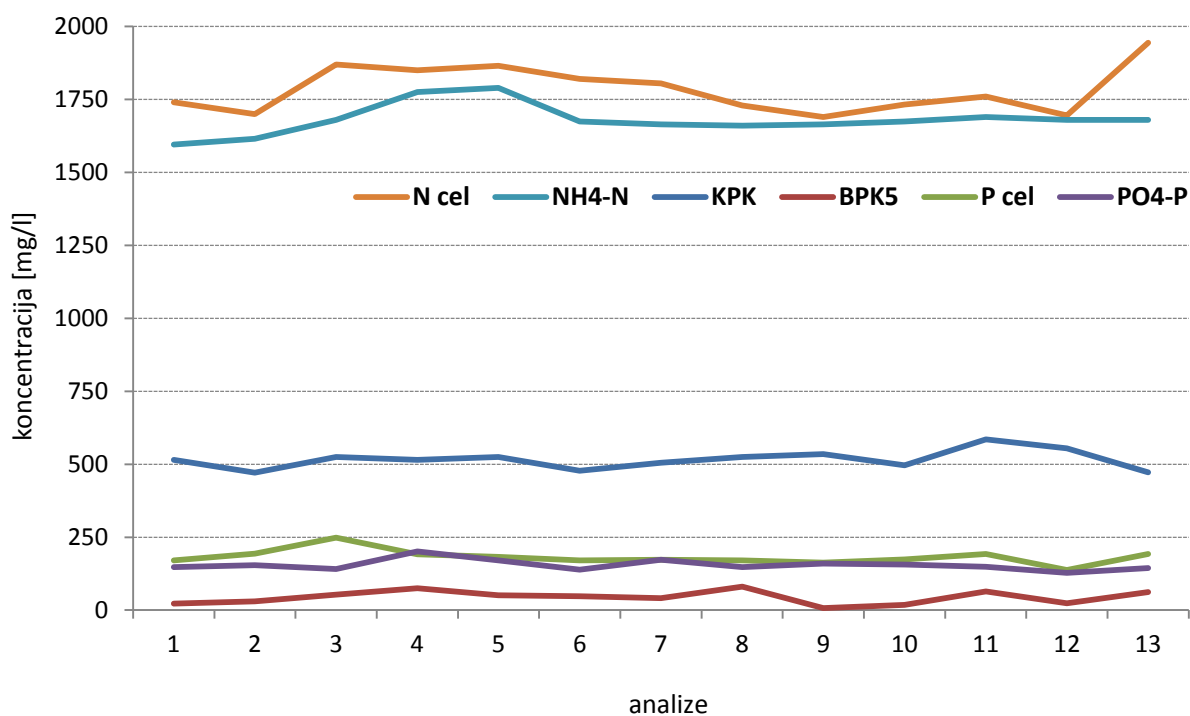
Preglednica 15: Koncentracije fizikalno-kemijskih parametrov centrifugata na Centralni čistilni napravi Ljubljana; povprečne, maksimalne in minimalne vrednosti

Table 15: Concentration of physical and chemical parameters supernatant to Ljubljana wastewater treatment plant, average, maximum and minimum values

Parameter	Enota	Povp.	Maks.	Min.
pH	/	8,0	/	/
KPK	mg/l	516	585	471
BPK ₅	mg/l	44	81	7
Neraztopljene snovi	mg/l	90	150	38
N-cel	mg/l	1785	1945	1690
NH ₄ -N	mg/l	1680	1790	1596
P	mg/l	181	248	138
PO ₄ -P	mg/l	154	201	128
Alkaliniteta, izračena kot CaCO ₃	mg/l	6381	7175	5855
Lahkohlapne maščobne kisline (VFA), izražene kot CH ₃ COOH	mg/l	111	125	92,7
Elektroprevodnost [25 °C]	mS/cm	13	13,21	11,64
Klorid Cl ⁻	mg/l	157	192	126

Podatki so obdelani iz 13 analiz, opravljenih v laboratoriju JP VODOVOD-KANALIZACIJA v letu 2010 (Služba za nadzor kakovosti pitne in odpadne vode)

Centrifugat se analizira že več let in tudi analize ostalih let (l. 2008, l. 2009, l. 2011) ne odstopajo znatno od navedenih vrednosti v preglednici 15. Koncentracije opravljenih analiz centrifugata so prikazane tudi v grafikonu 3 iz katerega je razvidno, da so vrednosti v ozkem območju.

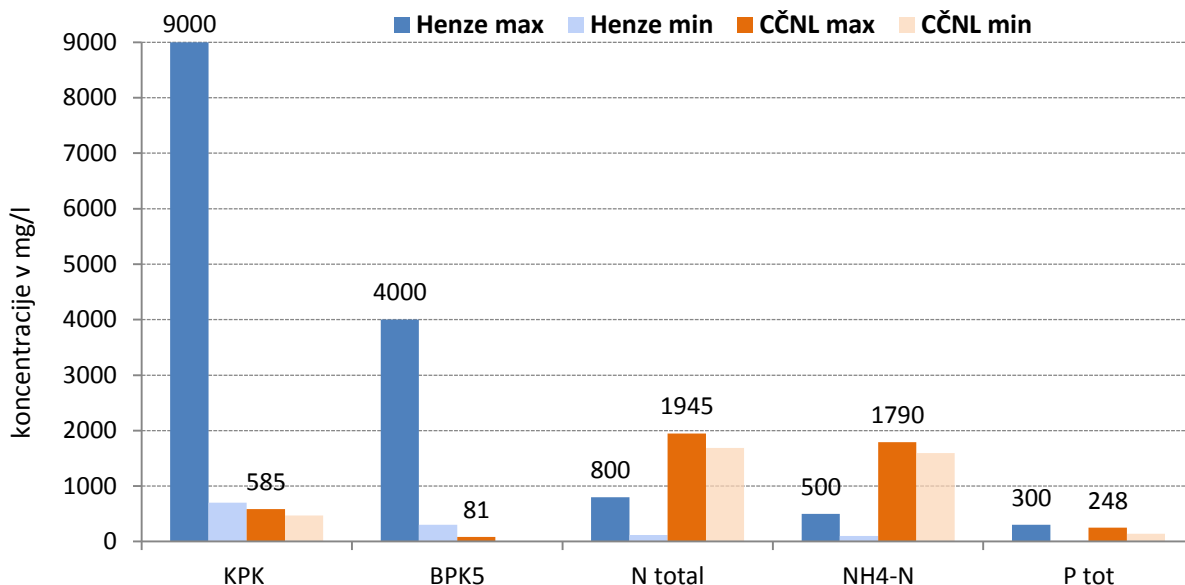


Graf 3: Koncentracije posameznih parametrov centrifugata na Centralni čistilni napravi Ljubljana

Chart 3: Concentrations of individual parameters on supernatant of the Ljubljana wastewater treatment plant

Koncentracije centrifugata na CČNL so v primerjavi s koncentracijami, objavljenimi v strokovni literaturi od Henzeja⁸ izredno visoke (grafikon 4). Odstopanja od min in max vrednosti so dosti višje, kot so te v centrifugatu CČNL.

V grafikonu 4 so prikazane minimalne in maksimalne koncentracije posameznih analiziranih parametrov centrifugata glede na podatke, ki jih navaja Henze⁸ in minimalne ter maksimalne izmerjene koncentracije parametrov centrifugata na CČNL. Iz grafikona je razvidno, da so odstopanja med vrednostmi izmerjenih parametrov cetrata na CČNL bistveno manjša kot so navedena odstopanja v strokovni literaturi.



Graf 4: Primerjava maksimalnih in minimalnih vrednosti meritev kemijskih parametrov centrifugata na CČNL s parametri, podanimi v strokovni literaturi Henzeja⁸

Chart 4: Comparison of maximum and minimum values measured chemical parameters supernatant Ljubljana wastewater treatment plant on the parameters given in the literature of Henze⁸

Če primerjamo koncentracije centrifugata navedene v preglednici 14, v kateri so podane koncentracije NH₄-N odpadne vode iz gnilišč na posameznih KČN na Nizozemskem, so tudi te nižje od koncentracij centrifugata iz CČNL.

Koncentracije posameznih parametrov centrifugata smo primerjali še z nekaterimi KČN v Sloveniji, ki imajo anaerobno stabilizacijo blata. Rezultati so prikazani v preglednici 16.

Preglednica 16: Primerjava vrednosti meritev kemijskih parametrov centrifugata na CČNL z nekaterimi analizami centrifugata drugih KČN, z anaerobno stabilizacijo blata, v Sloveniji

Table 16: Comparison of measurements chemical parameters of supernatant on Central wastewater treatment plant Ljubljana with some analyzes of supernatant other municipal wastewater treatment plant with anaerobic sludge stabilization in Slovenia

Ime KČN	GNILIŠČE			CENTRIFUGAT					
	T	pH	HRT	KPK	BPK ₅	Ncel	NH ₄ -N povp	NH ₄ -N min	NH ₄ -N max
°C	dni		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
CČNL	35	7,3	40	516	44	1.785	1.680	1596	1790
CČN Domžale-Kamnik	39	7,4	34	4548	/	952	739	390	1163
ČN Velenje	36	7,18	28	/	/	/	1033	680	1240
ČN Postojna ¹	/	/	/	/	/	/	392	/	/

¹ analiziran je en trenutni vzorec centrifugata

Dnevne količine centrifugata na CČNL so v primerjavi z dotokom odpadnih voda zanemarljivo majhne in predstavlja zgolj 0,5 % povprečnega dnevnega dotoka na CČNL. Še zdaleč pa niso zanemarljive obremenitve, ki jih centrifugat prispeva k biološki stopnji čiščenja. Zlasti visok delež predstavlja obremenitev z $\text{NH}_4\text{-N}$ (preglednica 17).

Preglednica 17: Dnevna obremenitev centrifugata in preračunan prispevek njegove obremenitve glede na dnevno obremenitev dotoka na CČNL

Table 17: Daily load of supernatant on Central wastewater treatment plant Ljubljana and calculated its contribution to the daily load of load flow in the CČNL

Parameter	Breme centrifugata	Izračunan % bremena centrifugata glede na dotok na CČNL
	kg/dan	%
BPK ₅	18	0,1
N	714	25
NH ₄ -N	672	35
P	72	13

Opomba: Deleži so preračunani iz dnevnih analiz parametrov dotoka in obremenitev centrifugata v tistih dnevih, ko obratuje centrifuga več kot 12 ur dnevno. V letu 2010 je zabeleženih 228 obratovalnih dni centrifuge.

Koncentracije organskih komponent so v centrifugatu nižje. Povprečna koncentracija KPK parametra znaša 516 mg/l, BPK₅ parametra pa 44 mg/l, kar dejansko nakazuje na prisotnost težje oz. nerazgradljivih organskih snovi v centrifugatu. Razmerje KPK : BPK₅ = 12 : 1, medtem ko je značilno razmerje za dotok komunalne odpadne vode KPK : BPK₅ = 2 : 1.

3.3 Opredelitev pilotne čistilne naprave

Pilotna čistilna naprava (v nadaljevanju PČN) je v osnovi ovalna posoda skupnega volumna 4 m^3 , razdeljena na štiri volumsko enake dele. Od tega je $\frac{1}{4}$ posode namenjene biološkemu bazenu, $\frac{3}{4}$ posode pa je v funkciji zadrževalnega bazena. Trije deli, ki imajo funkcijo zadrževalnega dela, so na dnu med seboj povezani. Vsi štirje deli imajo na dnu ventil z možnostjo izpraznitve vsebine. Posoda je iz poliestra. Material je vodoodporen, neobčutljiv na nizke in visoke temperature ter kemijsko obstojen.

Zadrževalni bazen pilotne čistilne naprave

Centrifugat je iz centrifug preko cevovodov speljan v prirejeno črpališče, od koder se črpa v zadrževalni bazen PČN. Največji možni volumen zadrževalnega bazena je 3 m^3 , obsega lahko 3 dele PČN. V odvisnosti od potrebnega hidravličnega zadrževalnega časa v biološkem delu se poljubno nameni potreben volumen zadrževalnega dela. Polni se v časovnem intervalu treh dni, v času rednega obratovanja centrifuge in ob vsaki zaustavitvi centrifuge. Prepreči se dotok v času, ko poteka izpiranje centrifuge, in morebiten dotok blatnega centrifugata ob zagonu centrifuge. Volumen bazena je možno izprazniti preko izpusta na dnu posode.

Biološki del pilotne čistilne naprave

Reaktor biološkega dela PČN je popolnoma premešan reaktor (kemostat reaktor oz angleško chemostat; completely stirred tank reactor). Kemostat reaktor je pretočni bioreaktor s kontinuiranim vtokom in posledično iztokom iz reaktorja. Za bioreaktorjem ni nameščenega naknadnega usedalnika. Tako imamo v reaktorju ves čas konstantno koncentracijo mikroorganizmov, saj se blata se v proces ne vrača. Centrifugat se črpa v reaktor s pomočjo peristaltične črpalke iz zadrževalnega bazena. Medij v reaktorju se ogreva z električnim grelnikom. Za prezračevanje je na dnu nameščen linijski element. Iztok iz biološkega dela PČN je speljan v iztočni kanal, ki vodi na začetek CČNL.

Centrifugat se črpa s pomočjo peristaltične črpalke iz zadrževalnega v biološki del PČN, volumna 1 m^3 . V njem poteka proces nitritacije, za kar je potrebno aerobno okolje. Za prezračevanje bazena je na dnu nameščen linijski element, preko katerega se s pomočjo puhala (večje in/ali manjše) dovaja stisnjen zrak. Dovajanje zraka v bazen je regulirano z O_2 -sondo preko vklopov in izkopov puhala, ki vzdržuje konstantno, nastavljivo vrednost koncentracije raztopljenega kisika. Proces poteka pri višji T, ki jo vzdržujemo z električnim grelnikom in reguliramo oz. vodimo avtomatsko preko sonde za merjenje T-centrifugata v biološkem bazenu. Mešanje vsebine v biološkem bazenu poteka z vpihovanjem zraka. Za potrebe dodatnega mešanja vsebine (oz. med mirovanjem puhala, ker je bodisi poraba O_2 manjša) je na dnu nameščena potopna črpalka.

Lokacija pilotne čistilne naprave

PČN je locirana v pritličju objekta za strojno odvodnjavanje in sušenje blata - objekt 21 (razvidno na sliki 9) na CČNL, in sicer v prostoru, kjer so nameščeni zadrževalni bazeni za greznične gošče. Prostor ima dovolj veliko površino za postavitev PČN in vso potrebno tehnološko opremo. Na vrhu je ventilator za odvajanje zraka in tudi sicer je možno prostor dobro prezračiti.

Strojnotehnološka oprema na pilotni čistilni napravi:

Črpališče centrifugata:

- centrifugalna potopna črpalka (*proizvajalec ABS*),
- nivojsko stikalo (hruška); 2 kosa, spodnje nivojsko stikalo za izklop in zgornje za vklop

Biološki del pilotne čistilne naprave:

- peristaltična črpalka priključne moči 0,37 KW (*proizvajalec Ponndorf*)
- grelnik; 2 kosa
- puhalo; 2 kosa
 - manjše puhalo: kapaciteta 48 l/min stisnjenega zraka (*proizvajalec Airmac*)
 - večje puhalo: kapaciteta 120 l/min stisnjenega zraka (*proizvajalec Nitto Kohki*)
- črpalka: nameščena na dnu posode za mešanje vsebine

Kontinuirane in-line meritve s sondami:

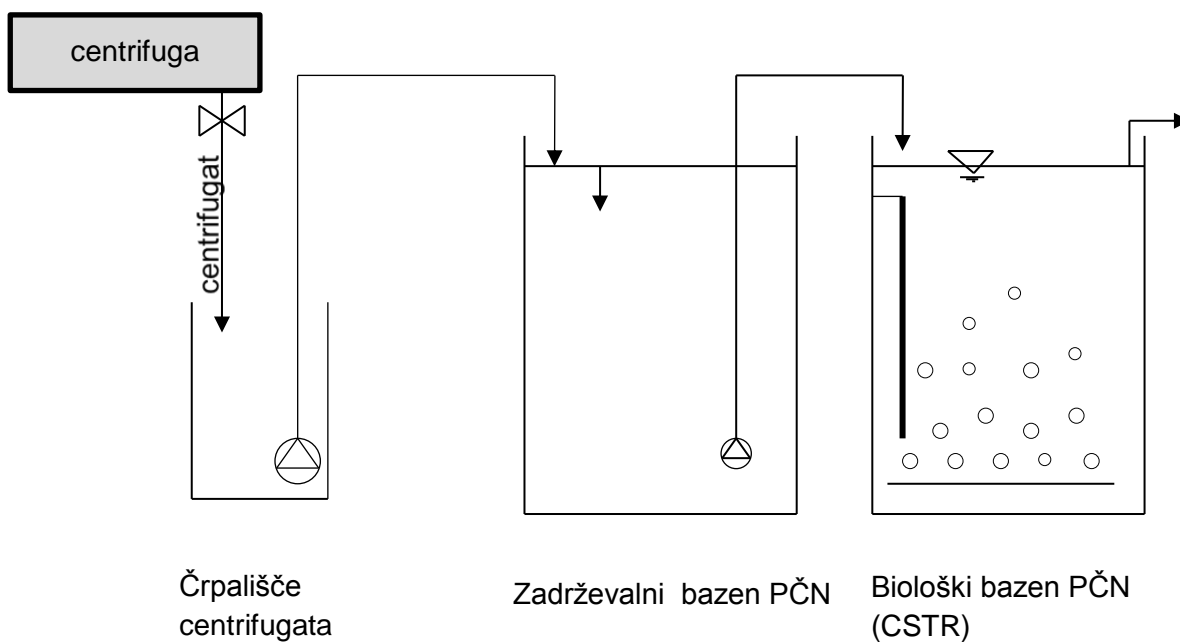
- sonda za merjenje O₂: LDO, optična sonda z avtomatsko T-kompensacijo, merjenje in prikaz T, (*proizvajalec Hach-Lange*)
- pH-sonda; diferencialna, pHD-S-sonda z integrirano T, (*proizvajalec Hach-Lange*)

Elektrooprema na pilotni čistilni napravi:

Elektroomaro PČN sestavljata energetski in krmilni del:

- V energetskem delu so nameščeni: glavno stikalo na dovodu, diferenčno zaščitno stikalo (FID), instalacijski odklopniki, motorski kontaktorji s pretokovnimi zaščitnimi releji za zagon črpalke in puhal ter usmernik za napajanje krmilnika.
- V krmilnem delu elektroomare se nahajajo: kompaktni programirljivi logični krmilnik z LCD-prikazovalnikom, preko katerega se vnašajo parametri obratovanja pilotne čistilne naprave, ločilni releji za vklop močnostnih porabnikov (črpalka in obe puhal), preklopke za izbiro načina obratovanja (ročno/avtomatsko) za vsak pogon posebej in števcji delovnih ur posameznih motorskih pogonov.

Zaslonski modul SC 1000 in kontroler SC1000 (*proizvajalec Hach Lange*) s prikazovalnikom, na katerega so povezane kombinirane merilne sonde za merjenje O₂, pH in T.



Slika 10: Shematski prikaz pilotne čistilne naprave
Picture 10: Schematic representation of pilot plant

Na spodnji fotografiji (slika 11) je prikazana postavitve pilotne čistilne naprave.



Slika 11: Fotografija pilotne čistilne naprave
Picture 11: Photo pilot plant

Na sliki 11 je z leve proti desni prikazana sledeča oprema pilotne čistilne naprave: (A) zaslonski modul SC 1000 in kontroler SC1000, (B) elektroomara, (C) posoda PČN (proizvajalec *Regeneracija*), (D) stojalo za sonde.



Slika 12: Strojn tehnološka oprema na pilotni čistilni napravi
Picture 12: Equipment on pilot plant

Na sliki 12 je prikazana strojn tehnološka oprema na pilotni čistilni napravi, in sicer: (A) peristaltična črpalka, (B) malo puhalo, (C) veliko puhalo, (D) grelca.



Slika 13: Biološki del pilotne čistilne naprave
Picture 13: The biological part of the pilot plant

Na sliki 13 so prikazani posamezni deli opreme biološkega dela PČN in sicer: (A) linijski prezračevalni element, (B) grelca, (C) O₂ sonda, (D) pH sonda in (E) stojalo za črpalko; namenjena občasnemu mešanju vsebine biološkega dela PČN.

3.4 Analiziranje in vrednotenje fizikalnih in kemijskih parametrov izmerjenih na pilotni čistilni napravi

Med preizkusom čiščenja centrifugata na PČN smo spremljali in nadzorovali nekatere fizikalne in kemijske parametre.

3.4.1 On-line meritve na pilotni čistilni napravi

Ves čas smo s sondo merili koncentracijo O₂, pH in T. Sprva smo spremljali tudi koncentracijo NH₄-N, vendar smo meritev po krajšem času opustili, ker je bila potrebna izredno pogosta kalibracija sonde in menjava elektrolita.

On-line meritve O₂, T in pH so se shranjevali na 1 minuto v zaslonskem modulu SC 1000. Podatke smo prenašali s spominsko kartico in obdelovali v Exelu.

3.4.2 Občasne analize ostalih parametrov

Po začetku obratovanja PČN smo iztok pogostokrat analizirali, tako s hitrimi testi, kot z laboratorijskimi analizami, ker smo želeli preveriti ujemanje laboratorijskih rezultatov z rezultati, dobljenimi s pomočjo hitrih testov. Rezultati so bili primerljivi, zato smo v nadaljevanju iztok iz PČN analizirali zgolj s pomočjo hitrih testov.

Z analizami hitrih testov smo 1-krat tedensko oz. po potrebi spremljali koncentracije: NH₄-N, NO₂-N in VFA.

Koncentracije NO₃-N smo analizirali laboratorijsko. Sprva so bile analize izvajane po metodi SIST ISO 7890-1: metoda za hitre teste, ki pa se je izkazala za nezanesljivo, ker jo motijo prevelike koncentracije NO₂-N, ki so v PČN vsekakor prisotne. V nadaljevanju so bile analize NO₃-N delane po metodi ISO 10.304-1:2007: ionska kromatografija.

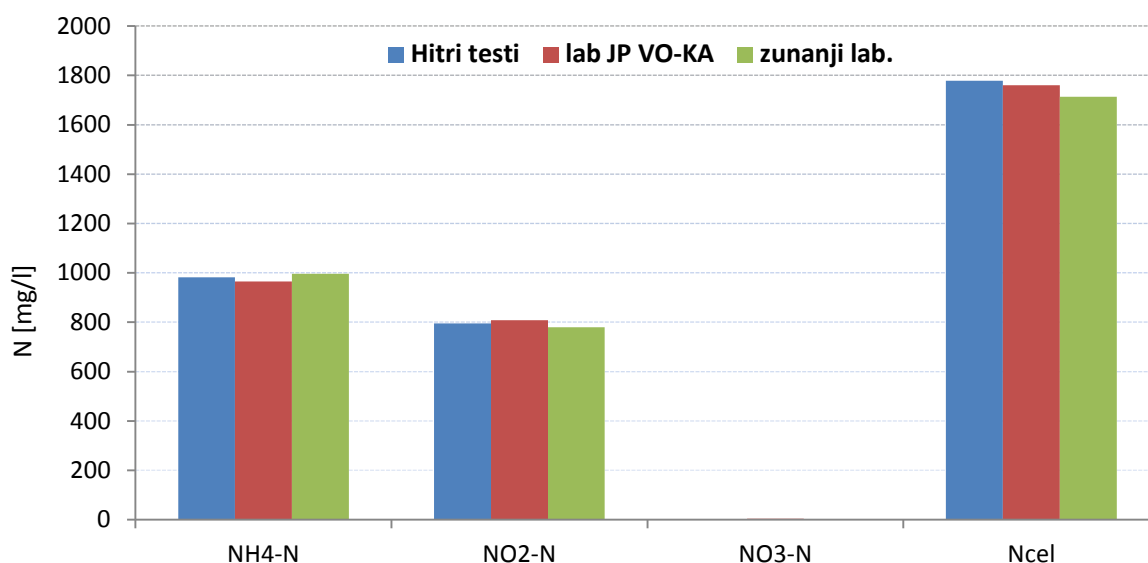
Zaradi dodatne preverbe primerljivosti rezultatov in predvsem ugotovitve nastajanja morebitnih koncentracij NO₃-N, ki jih sicer v našem laboratoriju (JP VO-KA) niso izmerili, smo vzorec dali v analizo tudi zunanjemu laboratoriju. V spodnji preglednici so podani rezultati posameznih parametrov dušika (N) identičnega vzorca, analizirani s pomočjo hitrih testov, v laboratoriju JP VO-KA ter zunanjem laboratoriju. Rezultati so med seboj popolnoma primerljivi, kar je razvidno v preglednici 18 in grafikonu 5.

Preglednica 18: Primerjava analiz istega vzorca iztoka iz PČN za parametre dušika (N), analiziranega v različnih laboratorijih

Table 18: Comparison analyzes of parameters nitrogen (N) the same sample of the effluent from the pilot plant, analyzed in different laboratories

Laboratoriji	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	N _{cel}
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
»Hitri testi«	982	795	/	1779 ¹
JP VO-KA	965	808	4,1	1760
Zunanji	996	780	1,74	1713

¹Preračunana vrednost vsote NH₄-N, NO₂-N in NO₃-N.



Graf 5: Koncentracije parametrov dušika (N) enakega vzorca, analiziranega s strani različnih laboratorijev

Chart 5: Comparison analyzes of nitrogen parameters (N) the same sample of the effluent from the pilot plant, analyzed in different laboratories

Občasno, odvisno od potreb po dodatnem preverjanju oz. spremljanju procesa, smo izvedli tudi laboratorijske analize parametrov: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Ncel, alkalinitete, KPK in BPK_5 . (Vse laboratorijske analize so se izvajale v laboratoriju JP VO-KA; Služba za nadzor kakovosti pitne in odpadne vode.)

3.4.3 Vzorčenje

Vzorec iz biološkega dela PČN smo za hitre teste in laboratorijske analize filtrirali skozi standardni filter 0,45 μm . Tako smo vzorec konzervirali in hranili pri temperaturi 4 °C. Hitri testi so bili običajno narejeni naslednji dan po odvzemu vzorca; preostanek vzorca smo zamrznili za morebitne potrebe po dodatnih analizah. Količina odvzetega vzorca je znašala ca. 40 ml.

Vzorca, odvzetega z namenom analiziranja KPK, BPK_5 -parametra in alkalinitete, nismo filtrirali. Količina odvzetega vzorca je znašala 1 l.

3.4.4 Vrednotenje posameznih parametrov

3.4.4.1 Raztopljen kisik

Za spremljanje koncentracije O_2 je bila na PČN nameščena O_2 sonda s pomočjo katere smo vzdrževali želeno koncentracijo O_2 .

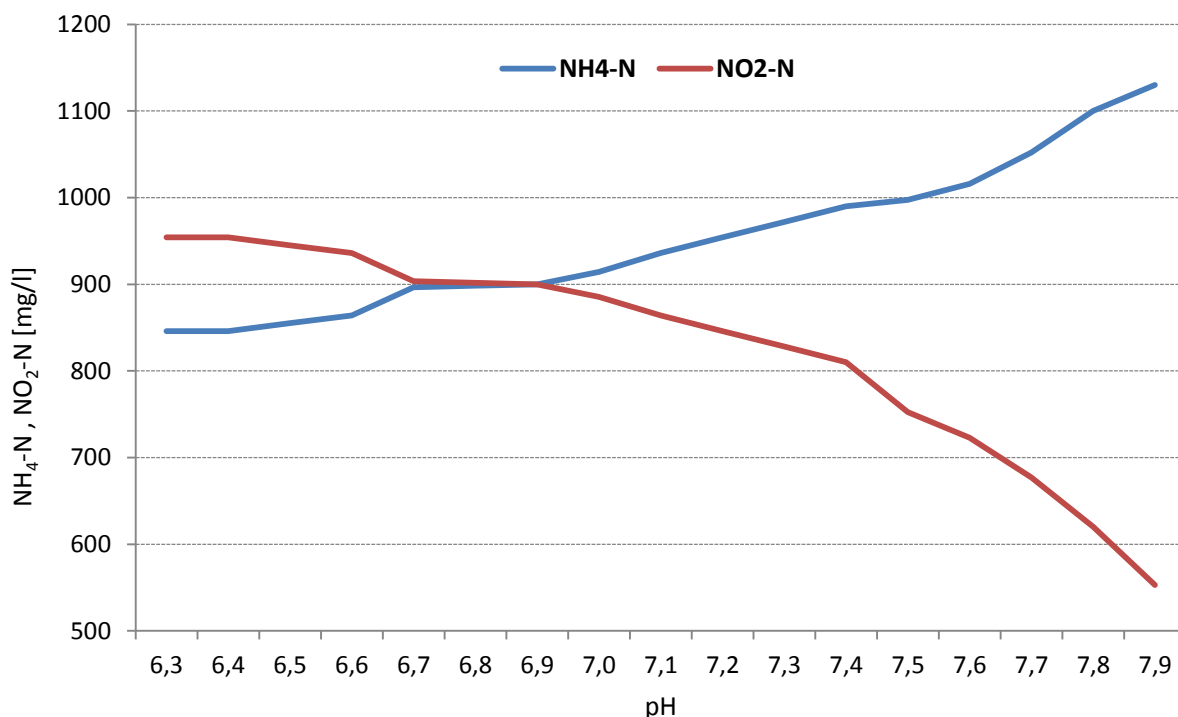
Meritve koncentracije O_2 smo uporabili za nastavitev želene vrednosti le-tega v PČN in s tem posledično regulirali delovanje puhal (vklope in izklope). Nastavili smo spodnjo in zgornjo koncentracijo O_2 . Porabo O_2 smo beležili z obratovalnimi urami puhal.

3.4.4.2 pH-parameter

Meritve pH-parametra smo uporabili za kontrolo oz. spremljanje procesa in ugotovili relacijo med pH-vrednostjo ter koncentracijo $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$ na iztoku iz PČN, ki je v nadaljevanju tudi grafično prikazana.

pH-sondo smo ravno zaradi natančnosti spremljanja samega procesa pogosto kalibrirali (1-krat mesečno), samo meritev pH pa večkrat primerjali tudi z izmerjeno vrednostjo pH v laboratoriju.

50-odstotno oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$ smo dosegli pri pH-vrednosti med 6,7 in 7,0. Pri pH, nižjem od 6,7 se je koncentracija $\text{NO}_2\text{-N}$ nekoliko večala (je bila višja od koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$). Pri pH nad 7 se je koncentracija $\text{NO}_2\text{-N}$ postopoma nižala, kar pomeni, da se je manjša količina $\text{NH}_4\text{-N}$ oksidirala v $\text{NO}_2\text{-N}$. Pri pH nad 7,5 se je postopoma nižala tudi koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ oz. vsota $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$ zaradi nastalega NH_3 .



Graf 6: Koncentracije amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) in nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) pri pH-vrednosti med 6,1 in 8

Chart 6: Concentrations of ammonium nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) and nitrite nitrogen ($\text{NO}_2\text{-N}$) at a pH between 6,1 and 8

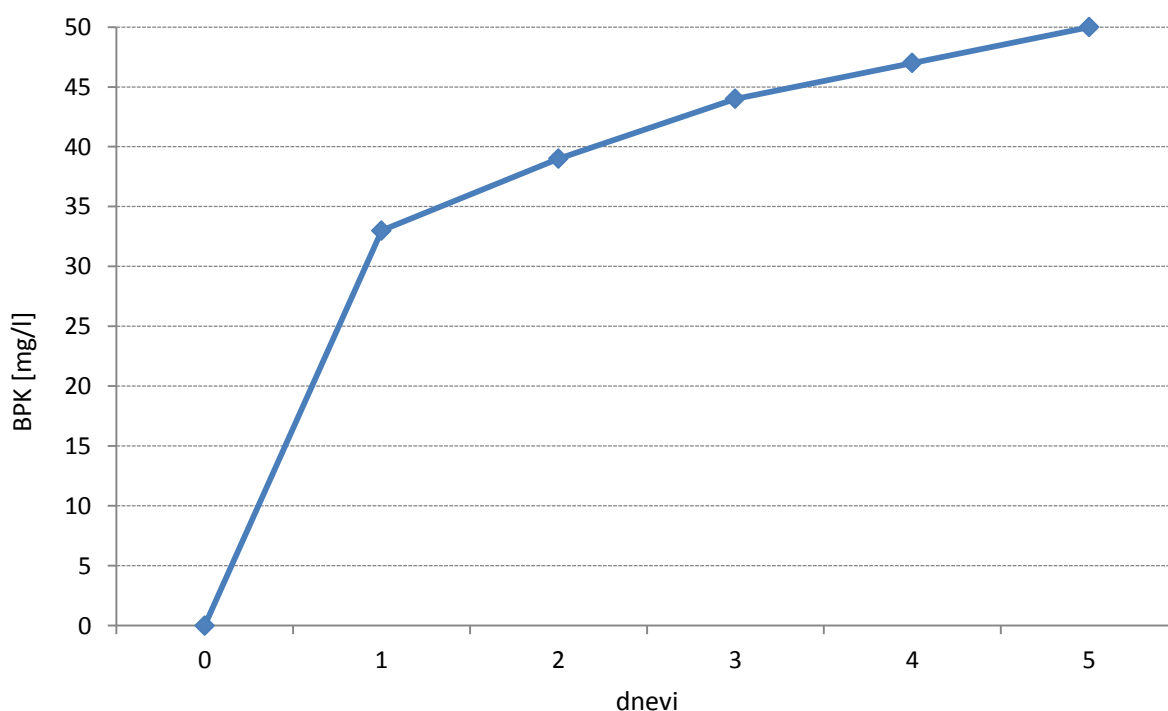
3.4.4.3 Biokemijska potreba po kisiku

Analizam parametrov KPK in BPK nismo posvečali večje pozornosti. V centrifugatu so namreč prisotne velike količine dušika, koncentracije organskega ogljika pa so neprimerljivo nižje. V celotnem obdobju smo laboratorijsko analizirali 9 vzorcev na parameter KPK in BPK_5 .

Koncentracije BPK₅ obdelanega centrifugata na PČN so bile praktično enake koncentracijam surovega centrifugata. Organski ogljik se ne porablja kot vir hrane in energije, saj poteka nitrifikacija s pomočjo bakterij, ki so avtotrofne. V kolikor je odvzeti vzorec vseboval višjo koncentracijo neraztopljenih snovi (aktivno blato), so bile tudi koncentracije BPK₅ nekoliko višje.

Od devetih odvzetih vzorcev je znašala povp. vrednost BPK₅ v vzorcu obdelanega centrifugata na PČN 22 mg/l, min. koncentracija 3 mg/l, max. koncentracija 50 mg/l.

V grafu 7 je prikazana krivulja razgradljivosti BPK obdelanega centrifugata na PČN v petih dneh.



Graf 7: Krivulja razgradljivosti obdelanega centrifugata na pilotni čistilni napravi v petih dneh
Chart 7: Degradation curve treated supernatant on pilot plant in five days

3.4.4.4 Kemijska potreba po kisiku

Tudi koncentracije KPK obdelanega centrifugata na PČN so podobnega reda velikosti, kot so koncentracije KPK surovega centrifugata.

Koncentracije KPK obdelanega centrifugata na PČN so bile odvisne od količine neraztopljenih snovi (aktivnega blata) v odvzetem vzorcu, zato so znašale koncentracije obdelanega centrifugata na PČN tudi do 1590 mg/l.

Organski C se pri nitrifikaciji oz. nitrificaciji ne porablja, procesi razgradnje organskega C na PČN pa niso potekali.

Vir ogljika za avtotrofne bakterije predstavlja anorganski CO₂, ki se porablja iz alkalinitete.

3.4.4.5 Dušikove spojine

Koncentracija NH_3 je odvisna od pH-vrednosti in T. Z višanje pH-vrednosti in T se intenziteta nastajanja NH_3 povečuje. Pri pH = 8 in pri vzdrževani T na PČN, ki je bila običajno nad 30 °C, se je NH_3 iz PČN vonjal.

Koncentracije NH_3 nismo merili, smo jo pa izračunali po formuli št. 2.7. Pri T 34 °C in pH-vrednosti 6,8, pri kateri poteka 50-odstotna oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, znašajo preračunane koncentracije nastalega NH_3 ca. 5 mg/l. (Pri izračunu smo upoštevali koncentracijo $\text{NH}_4\text{-N}$ 850 mg/l). To pomeni, da je bilo nastajanje NH_3 v tem območju majhno v primerjavi z nastajanjem koncentracij NH_3 pri pH = 8.

Koncentracijo $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$ smo določali s pomočjo hitrih testov, koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ pa laboratorijsko.

3.4.4.6 Alkaliniteta

Kot smo navedli že v poglavju 2.5.1.1, se alkaliniteta pri procesu oksidacije $\text{NH}_4\text{-N}$ porablja, posledično se pH-vrednost niža. Alkaliniteta v surovem centrifugatu znaša ca 6.400 mg/l.

Na PČN se je večino razpoložljive alkalinitete v centrifugatu porabilo pri 50-odstotni oksidaciji $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$. Pri tem je znašala koncentracija alkalinitete ca. 600 mg/l.

Pri doseženi pH vrednosti 6, pri kateri je proces prenehal potekati, so znašale koncentracije alkalinitete med 200 mg/l in 400 mg/l izražene kot CaCO_3 .

3.4.4.7 Lahkohlapne maščobne kisline

Koncentracije VFA nakazujejo na intenziteto procesa, in sicer; z nižanjem pH-vrednosti, torej z višanjem oksidacije $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, se koncentracije VFA večajo.

Najvišjo koncentracijo smo izmerili pri pH-vrednosti 6,1 in je znašala ca. 360 mg/l. Ravno obratno je pri pH-vrednosti 8. Z višanjem pH-vrednosti se koncentracije VFA manjšajo. V preglednici 20, kjer je prikazano obdobje daljšega obratovanja PČN pri pH-vrednosti 8, se je koncentracija VFA z vrednosti 239 mg/l, ki je znašala v prvem tednu obratovanja pri pH = 8, znižala na vrednost 162 mg/l, ob koncu četrtega tedna obratovanja pri navedenem pH.

Koncentracije VFA so pri 50-odstotni oksidaciji $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$ znašale v povprečju 350 mg/l.

4 MERITVE IN REZULTATI

4.1 Obratovanje pilotne čistilne naprave

Na PČN smo pričeli z obratovanjem januarja 2010. Vzpostavili smo proces nitrifikacije, ki je potekal brez dodajanja zunanega vira alkalitete. Posledično smo dosegli 50-odstotno oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, kar je zahtevan oz. želen dotok za Anammox proces.

V nadaljevanju je opredeljen postopek, zagon procesa na PČN, navedene so ugotovitve preskusa, vrednoteni so tehnološki parametri in posamezni fizikalno-kemijski in biokemijski parametri.

4.2 Zagon procesa na pilotni čistilni napravi in pričetek obratovanja

Biološki bazen PČN smo napolnili s centrifugatom in cepili z odvečnim blatom, zajetim pred mizo za predzgoščevanje na CČNL. Dodali smo 30 l aktivnega blata izmerjene suhe snovi (SS) 13,8 g/l, kar znaša 414 g SS blata.

Nastavljeni parametri na PČN ob zagonu:

$$T = 33,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$O_{2 \text{ min}} = 0,9 \text{ mg/l} \quad O_{2 \text{ max}} = 1,5 \text{ mg/l}; \text{ vključeno veliko puhalo}$$

$Q = 0 \text{ l/s}$; črpalko za dotok centrifugata smo izključili; tako je po zagonu PČN obratovala kot zaprt, diskontinuirani reaktor. To smo storili zaradi predhodnih neuspešnih poskusov zagona procesa na PČN.

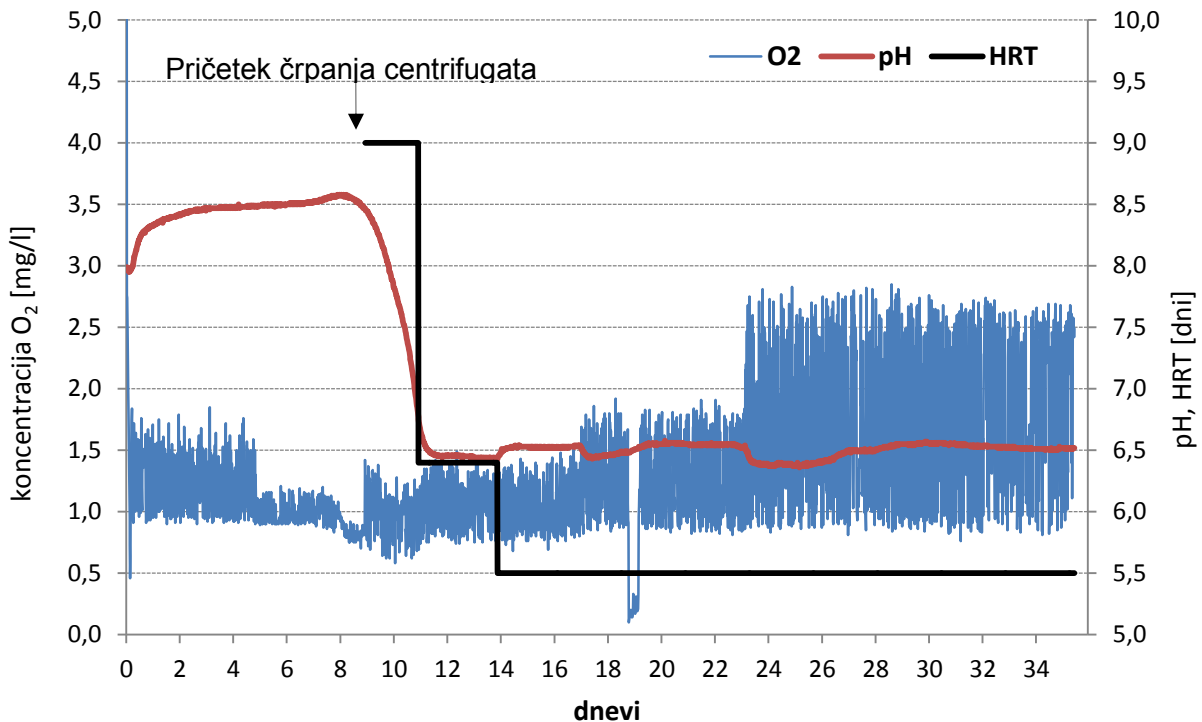
Procesa na PČN nismo uspeli aktivirati pri nastavljenem pretoku, ki narekuje HRT od 2 do 10 dni. Aktiviranje procesa smo dosegli zgolj ob popolni zaustavitvi pretoka na PČN.

Zgornjo nastavitev O_2 , ki je ob zagonu znašala 1,5 mg/l (glej zgoraj; $O_{2 \text{ max}} = 1,5 \text{ mg/l}$), smo po petih dneh znižali na $O_{2 \text{ max}} = 1,0 \text{ mg/l}$. S tem smo zagotovili pogostejše vklope puhalo in posledično mešanje vsebine biološkega dela PČN. Vključili smo malo puhalo, veliko pa izključili. Malo puhalo ima namreč za več kot polovico manjšo kapaciteto vnašanja zraka v primerjavi z velikim puhalom. Tako smo dosegli večjo pogostost vklopov in s tem posledično tudi mešanje vsebine biološkega dela PČN, ker je bila sprva poraba kisika resnično majhna (graf 9, 1. – 5. dan). Po pričetku upadanja pH-vrednosti in posledično tudi močno povečani porabi O_2 (obratovalne ure malega puhalo znašajo osmi dan 23 h;) smo zopet vključili veliko puhalo, kar je prav tako vidno v grafu 9.

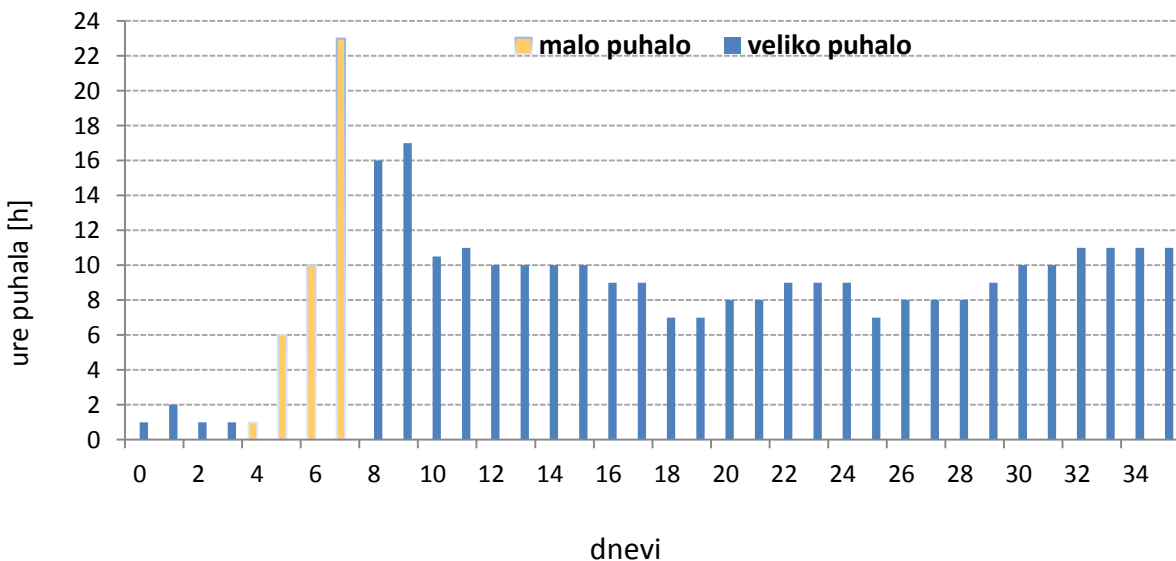
pH-vrednost se je prve dni višala. Začetna vrednost pH = 8 (tj. pH-vrednost centrifugata pri $T = 34 \text{ } ^\circ\text{C}$) je osmi dan narasla na najvišjo pH-vrednost 8,5. Nato je pH pričel upadati, kar je pomenilo začetek oksidacije $\text{NH}_4\text{-N}$ in s tem pričetek procesa. Nitrifikacija je namreč kislota reakcija in vodi k znižanju pH-vrednosti. Tudi poraba O_2 se je posledično močno povečala, kar je razvidno iz grafa 9. Največja poraba kisika je bila deveti in deseti dan, v času strmega upadanja pH vrednosti in s tem poteka aktivnosti procesa.

Osmi dan smo (po pričetku upadanja pH-vrednosti) pričeli dovajati centrifugat na PČN. Nastavili smo tak pretok centrifugata, ki ustreza HRT 9 dni ($Q = 109 \text{ l/dan}$). Enajsti dan smo (pri pH-vrednosti 6,8) pretok centrifugata na PČN povečali na $Q = 157 \text{ l/dan}$ (HRT = 6,36 dni)

in štirinajsti dan (pri pH-vrednosti 6,4) na $Q = 181$ l/dan (HRT = 5,5 dni). Pri tej nastavitvi HRT = 5,5 dni smo v nadaljevanju tudi ostali. V grafikonu 8 je razvidno postopno večanje pretoka centrifugata na PČN. Iz izkušenj predhodnih obratovanj, se z nižanjem HRT pod 5,5 dni oz. posledično večanjem pretoka v nadaljevanju, pH močno dvigne, kar pa ima za posledico znižano oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$. Blata se v proces ne vrača. Pretok na PČN smo postopoma spreminjali; tako smo aktivno blato počasi prilagodili visokim koncentracijam N, ki so značilne za centrifugat.



Graf 8: Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) po pričetku obratovanja PČN
Chart 8: Technological parameters (pH and O_2) after the start of operation of pilot plant



Graf 9: Obratovalne ure malega in velikega puhalo po pričetku obratovanja PČN
Chart 9: Operation hour of small and big compressor after the start of operation of pilot plant

Po pričetku obratovanja PČN se je glede na rezultate analiz močno znižala tudi koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$, pri tem so bile koncentracije $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ enake 0 mg/l. Začetna izmerjena vrednost N_{cel} je znašala 1655 mg/l. Drugi dan je znašala vsota $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ 1416 mg/l in peti dan 1344 mg/l, pri tem pa oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ še ni pričela potekati. (Opomba: $\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$ je enako kot $N_{\text{an}} - \text{NH}_3$). Znižanje koncentracije vsote $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ pripisujemo pretvorbi $\text{NH}_4\text{-N}$ v NH_3 .

Koncentracija $\text{NO}_2\text{-N}$ se je pričela višati z začetkom upadanja pH-vrednosti. Deveti dan, ko se je pričela pH-vrednost nižati, je znašala izmerjena koncentracija $\text{NO}_2\text{-N}$ 151 mg/l in je v nadaljevanju z upadanjem pH strmo naraščala. Koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ se je posledično nižala.

pH-vrednost surovega centrifugata znaša 7,8. Prve dni se pH-vrednost viša. Najvišjo vrednost doseže osmi dan, ko znaša 8,57. V nadaljevanju se prične nižati in se v treh dneh zniža na 6,5. Nižanje pH-vrednosti pomeni pričetek biološkega procesa na PČN.

Koncentracija lahkih maščobnih kislin (VFA) prve dni po zagonu pada. Najnižjo izmerjeno vrednost smo izmerili sedmi dan, in sicer je znašala 111 mg/l. V nadaljevanju je s pričetkom procesa koncentracija VFA pričela naraščati. Izmerjena koncentracija VFA je pri pH-vrednosti 6,44 že znašala 309 mg/l. Verjetno je prav nižanje koncentracije VFA na začetku izražalo višanje pH-vrednosti. Po pričetku nastajanja $\text{NO}_2\text{-N}$ z oksidacijo $\text{NH}_4\text{-N}$ se je pričela tudi koncentracija VFA postopno višati.

Vse zgoraj opredeljene koncentracije posameznih parametrov so pregledno opredeljene v preglednici 19.

Preglednica 19: Koncentracije parametrov dušika (N), lahkih maščobnih kislin (VFA) in alkalitete po zagonu PČN

Table 19: Concentration parameters of nitrogen (N), volatile fatty acids (VFA) and alkalinity after starting pilot plant

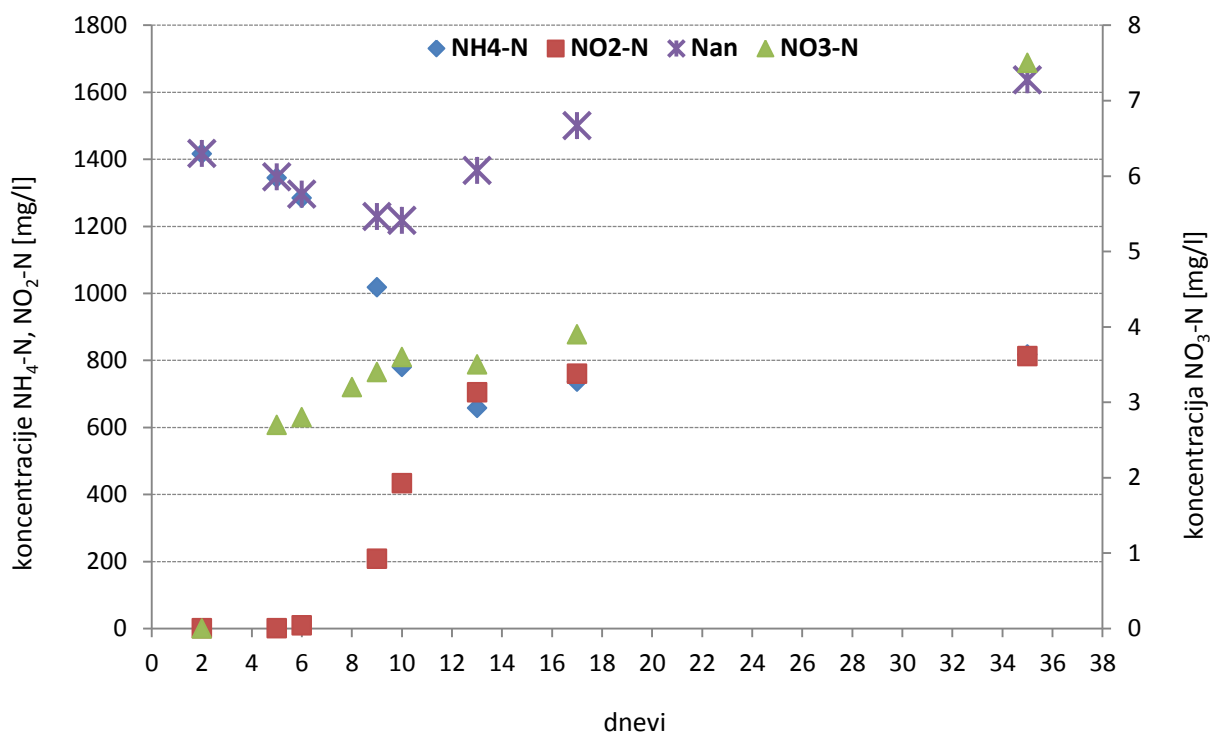
Dan	Ura	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$N_{\text{an}} - \text{NH}_3$	VFA	Alkaliniteta
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
0 ¹	13:00	7,8	1564	0 ²	0 ²	1655 ³	/	5960
2	14:51	8,42	1416	<0,5	2,7	1416	126	/
3	9:00	8,46	/	/	2,7	/	/	6635
5	9:30	8,48	1344	<0,5	2,7	1344	112	/
7	9:58	8,51	1284	9,1	2,9	1296	111	4845
8	11:54	8,57	1150	72	3,2	1225	120	/
9	12:00	8,47	1018	208	3,4	1229	166	3050
10	11:06	7,92	780	433	3,6	1217	229	1500
13	13:03	6,44	658	704	3,5	1366	309	285
17	12:15	6,54	736	760	3,9	1500	294	/
35	12:33	6,52	816,5	812	7,5	1629	315	/

$N_{\text{an}} - \text{NH}_3$ pomeni vsoto $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$

¹Analiza svežega centrifugata, s katerim smo napolnili PČN; analiziran je N_{cel} .

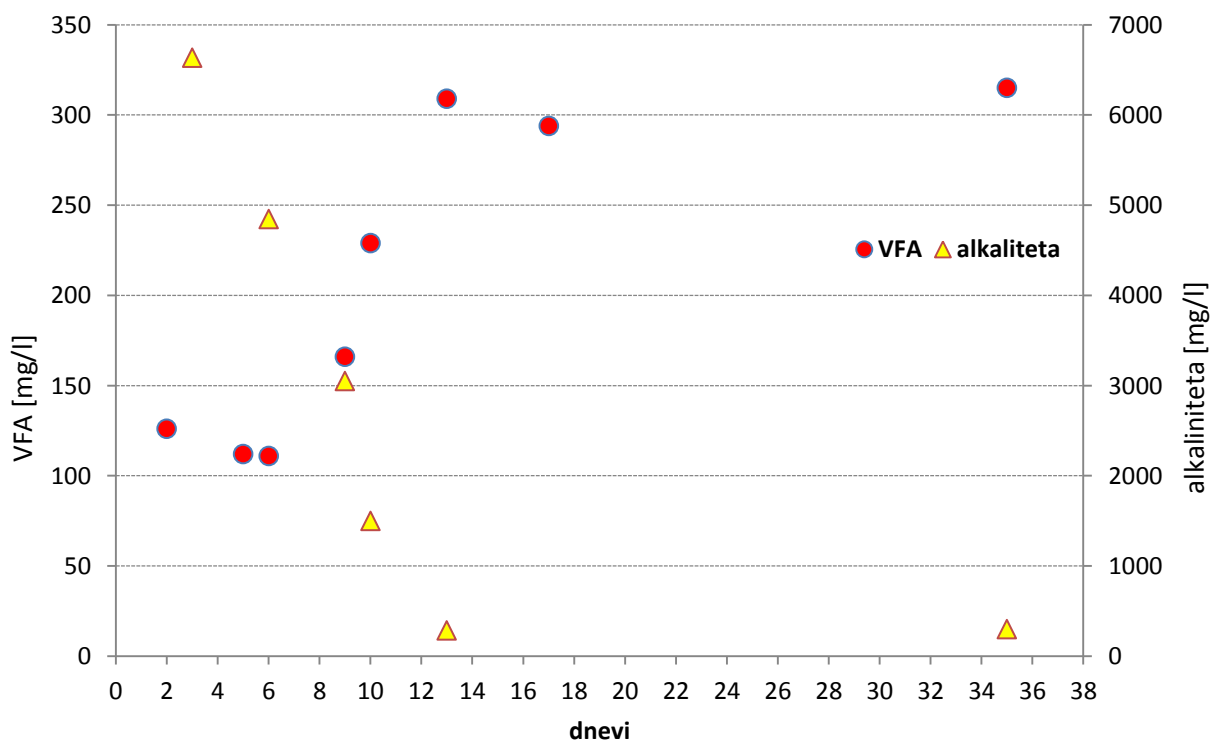
²Analizi $\text{NO}_2\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ za ta dan nista bili opravljeni; iz izkušenj vemo, da znašata vrednosti v svežem centrifugatu 0 mg/l.

³Podatek velja za celotni dušik (N_{cel}).



Graf 10: Koncentracije parametrov dušika (N) po pričetku obratovanja na PČN

Chart 10: Concentrations nitrogen parameters (N) after the start of operation the pilot plant



Graf 11: Koncentracije lahkih maščobnih kislin (VFA) in alkalitete po pričetku obratovanja na PČN

Chart 11: Concentration of volatile fatty acids (VFA) and alkalinity after the start of operation at pilot plant

V zgornjih grafikonih (graf 10 in 11) smo prikazali koncentracije posameznih merjenih parametrov za obdobje obratovanja PČN 38 dni. S tem smo predvsem želel prikazati, da se koncentracija $N_{an} - NH_3$ povečuje, kar nakazuje na to, da se intenziteta prehajanja NH_4-N v NH_3 pri nižjih pH-vrednostih bistveni zniža oz. praktično ne poteka več. Tako so koncentracije NH_4-N višje. Koncentraciji NH_4-N in NO_2-N sta bili 35. dan praktično identični in se v grafu 10 prekrivata. Iz tega je razvidno, da je resnično potekla 50 % oksidacija.

Zaključek:

Proces uspemo aktivirati zgolj ob sprva popolnoma ustavljenem dotoku centrifugata na PČN.

pH-vrednost se v začetku viša; pričetek nižanja pH-vrednosti kaže na začetek procesa nitritacije. Posledično se nižajo koncentracije NH_4-N in višajo koncentracije NO_2-N . Pri tem se porablja alkaliniteta, VFA pa nastajajo.

Sprva, pri pH vrednosti 8 in več, se nižajo tudi koncentracije NH_4-N oz. vsota koncentracij NH_4-N , NO_2-N in NO_3-N na račun nastalega NH_3 , ki izhlapi v ozračje.

4.3 Spremljanje in vrednotenje tehnoloških parametrov na pilotni čistilni napravi

Na PČN smo v nadaljevanju spremljali tiste tehnološke parametre, ki smo jih v poglavju nitrifikacije navedli kot parametre, ki bistveno vplivajo na proces:

- pH in alkaliniteta,
- temperatura,
- koncentracija O_2 ,
- prezračevalni čas in starost blata,
- prisotnost strupenih snovi in substratna inhibicija,
- koncentracija substrata.

4.3.1 Alkaliniteta in pH

Med vsemi tehnološkimi parametri, ki vplivajo na sam proces nitritacije, smo največ pozornosti namenili spremljanju pH-vrednosti.

Iz pH-krivulje smo ugotavljali predvsem intenziteto procesa in iz izmerjenih vrednosti posameznih koncentracij NH_4-N in NO_2-N določili pH(NH_4-N) in pH(NO_2-N)-krivulji, ki je prikazana v grafikonu 6.

Pri oksidaciji NH_4-N se alkaliniteta porablja; pH-vrednost se posledično niža. Povprečna koncentracija alkalinitete centrifugata na CČNL znaša 6.400 mg/l (izražena kot $CaCO_3$). Pri pH-vrednosti med 6,7 in 7,0, pri kateri je dosežena 50-odstotna nitritacija, znaša izmerjena koncentracija alkalinitete 800 mg/l. Le-ta se v nadaljevanju z upadanjem pH-vrednosti še niža oz. porablja. Pri vrednosti pH 6,3 znaša koncentracija alkalinitete med 200 do 300 mg/l, a se proces v takem pH-okolju že močno upočasni in pri vrednosti pH pod 6 ne poteka več.

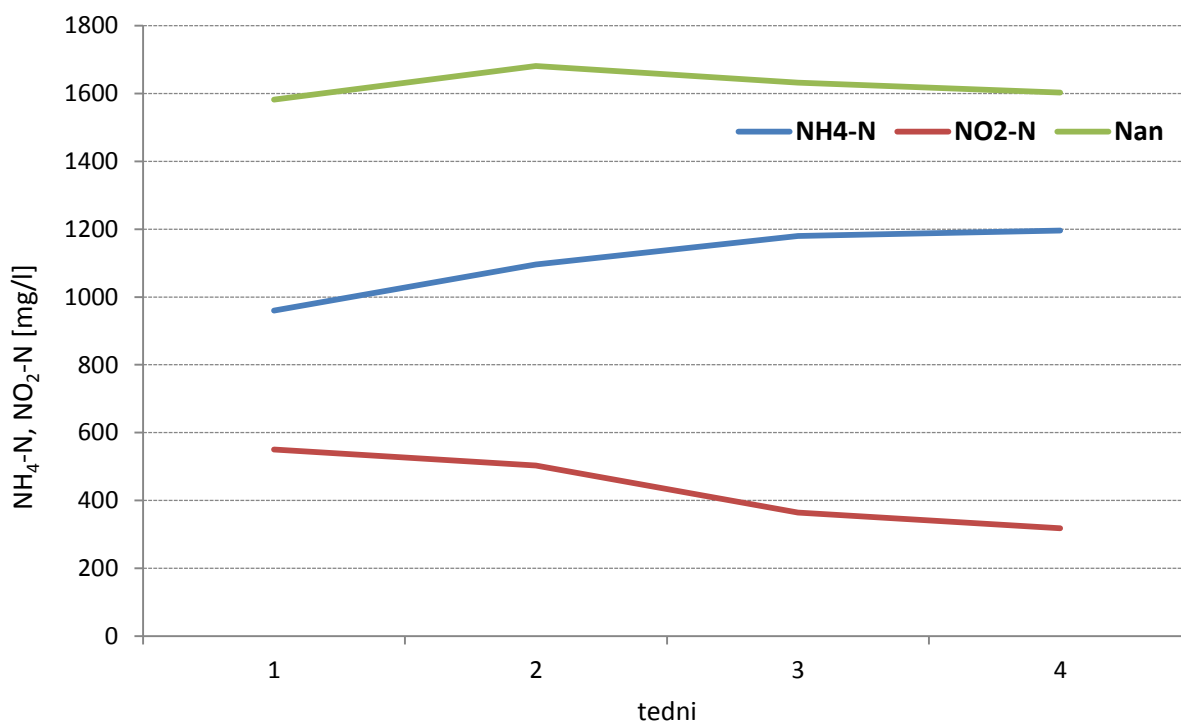
Kljub prisotnim koncentracijam alkalinitete, ki je obvezna za potek oksidacije NH_4-N , proces izrazito upade pri vrednosti pH pod 6,3 in nad 7,5.

Vpliv pH na intenziteto procesa:

Želeli smo ugotoviti, pri kateri pH-vrednosti se oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$ ustavi, katero pH-okolje je optimalno za delovanje procesa in kaj se zgodi pri višji pH-vrednosti.

Na PČN smo v obdobju ca. 1 meseca obratovali pri pH-vrednosti 8. Tudi po doseženi tako visoki pH-vrednosti je proces potekal dalje. Pri tem so se koncentracije nastalega $\text{NO}_2\text{-N}$ nižale, posledično so ostajale koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ višje. Vsota $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$ je v celotnem obdobju ostala konstantna in je znašala v povprečju 1540 mg/l, kar je za približno 140 mg/l nižja vrednost, kot znaša povprečna vrednost $\text{NH}_4\text{-N}$ centrifugata (koncentracija $\text{NO}_2\text{-N}$ pa je v centrifugatu 0 mg/l). Razliko gre pripisati nastajanju NH_3 . Preračunane koncentracije NH_3 so prikazane v preglednici 20.

Iztok iz PČN smo vzorčili na tedenski ravni. Rezultati so v nadaljevanju prikazani grafično in pregledno (graf 12, preglednica 20).



Graf 12: Koncentracije parametrov dušika (N) na PČN po enomesečnem obratovanju procesa na PČN pri pH = 8

Chart 12: Monitoring of nitrogen (N) after one month operation process in pilot plant at pH = 8

Preglednica 20: Koncentracije parametrov dušika (N) po enomesečnem obratovanju PČN pri pH-vrednosti 8.

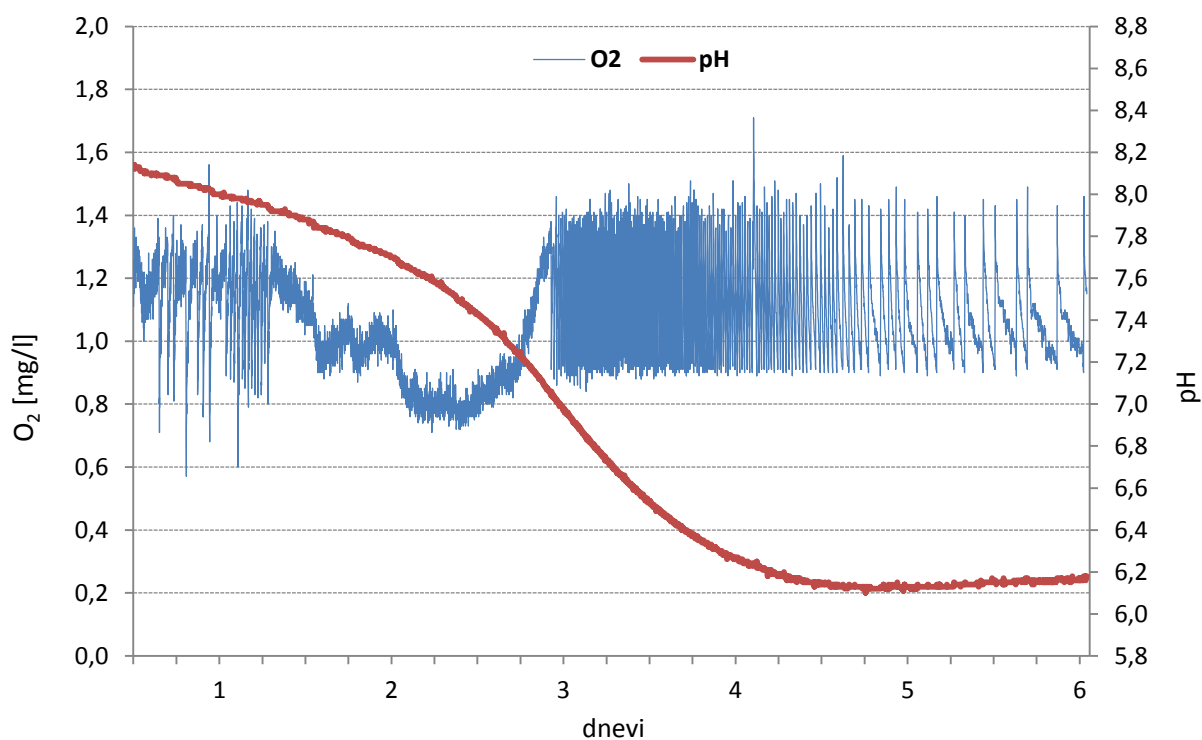
Table 20: Concentration parameters of nitrogen (N) after one month's operation pilot plant at pH values 8

Teden	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	NH_3 (računsko)	N_{an}	VFA
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1	8	960	550	72	1582	239
2	8	1096	503	82	1681	228
3	8	1180	364	88	1632	177
4	8	1196	318	89	1603	162

Pri doseženi pH-vrednosti 8 intenziteta procesa v nadaljevanju slabi. Volumen blata se manjša (ni prirasti amonijevih oksidatorjev), posledično se manjša tudi poraba O_2 . Koncentracije NH_4-N ostajajo vse večje zaradi znižane oksidacije.

V nadaljevanju smo pretok centrifugata na PČN ustavili; PČN je obratovala kot zaprt šaržni reaktor. pH-vrednost je z začetne pH-vrednosti 8 pričela upadati. Intenziteta procesa je razvidna tudi iz O_2 -krivulje. Manjše puhalo prične konec prvega dne konstantno delovati zaradi očitno povečane porabe O_2 .

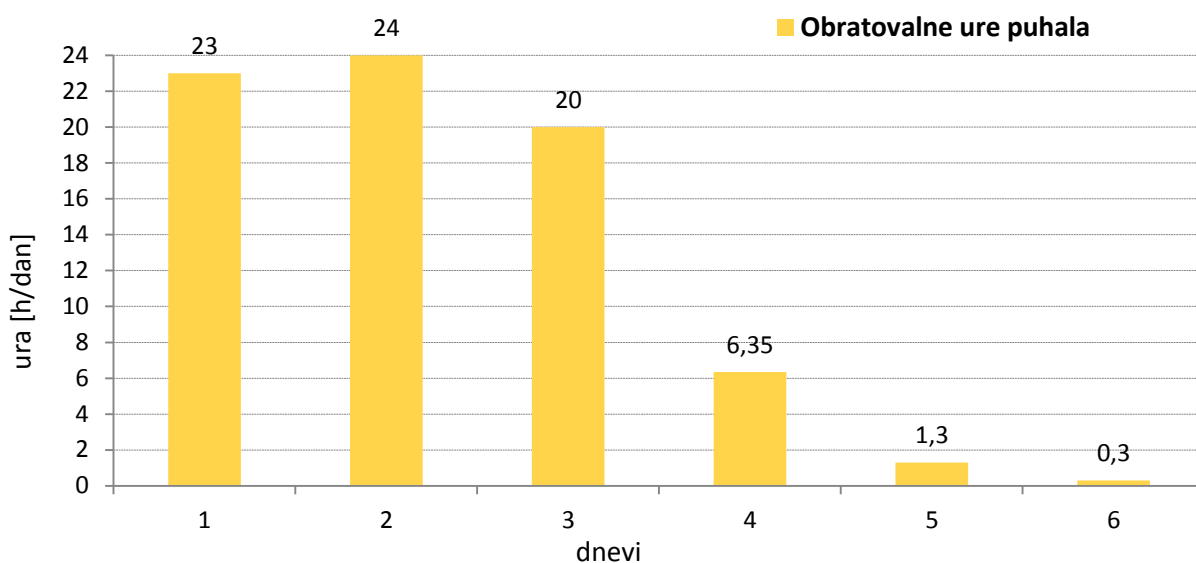
Intenziteta procesa se je višala, posledično se je pH-vrednost pričela strmo nižati. Največji naklon pH-krivulje je razviden po doseženi pH-vrednosti 7,5. Najhitrejše nižanje pH-vrednosti smo zasledili med pH = 7,1 in 6,8. Pri vrednosti pH = 6,4 se je intenziteta procesa upočasnila. Najnižja izmerjena pH-vrednost je znašala 6,1. (Grafikon 13)



Graf 13: Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) po zaustavljenem dotoku na PČN

Chart 13: Monitoring of dissolved oxygen concentrations (O_2) and pH values after flow stopped at the pilot plant

Pri tem smo spremljali tudi ure delovanja malega puhalo. Puhalo je pričelo konstantno delovati (24 h dnevno) po pričetku padanja pH-vrednosti in je delovalo konstantno do dosežene pH-vrednosti 7. Pri vrednosti pH = 6,1 porabe O_2 ni bilo več; puhalo je prenehalo delovati.



Graf 14: Obratovalne ure malega puhala po zaustavitvi dotoka na PČN

Chart 14: Operation hour of small compressor after block the flow at the pilot plant

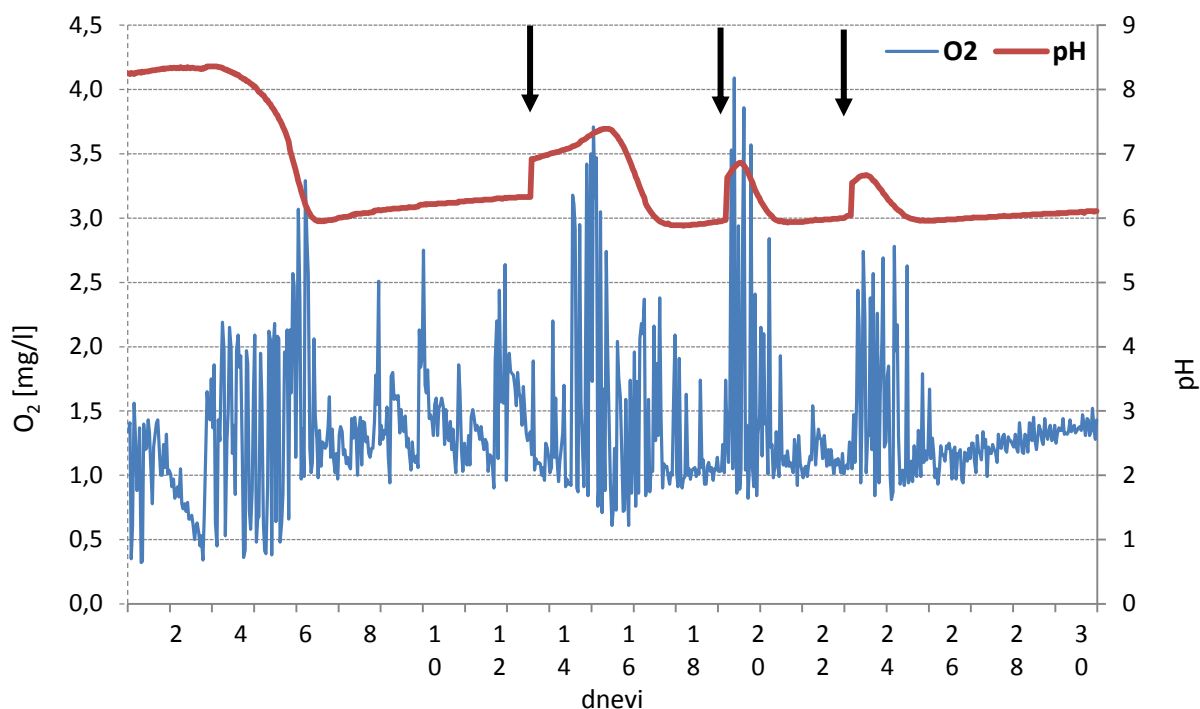
Proces smo ponovili s to razliko, da smo naslednjič obratovali brez dotoka (zaprt šaržni sistem) daljše časovno obdobje; grafikon 15. Želeli smo preveriti koncentracijo alkalitete pri spodnji pH-vrednosti ($\text{pH} = 6$), vpliv takega okolja na aktivno blato in substratno inhibicijo z dušikovo (III) kislino (HNO_2), ki nastaja pri nižjih pH-vrednostih iz $\text{NO}_2\text{-N}$.

Ali lahko postanejo amonijeve bakterije zopet aktivne po daljši časovni izpostavljenosti okolju z nizko pH-vrednostjo in ob prisotnosti dušikove (III) kisline (HNO_2)?

Sprva smo dotok na PČN ustavili. PČN je obratovala kot zaprt šaržni reaktor. Po doseženi spodnji pH-vrednosti, smo stanje na PČN ohranili nespremenjeno 6 dni. Razvidno je, da je proces popolnoma prenehal potekati; pH-vrednost je konstanta ($\text{pH} = 6$) oz. naraste na vrednost 6,3. Obratovalne ure puhala so ves čas nizke pH-vrednosti, 0 h/dan. Puhalo je v celotnem času obratovalo zgolj 13 minut. Iz tega je razvidno, da porabe kisika ni bilo (grafikon 16).

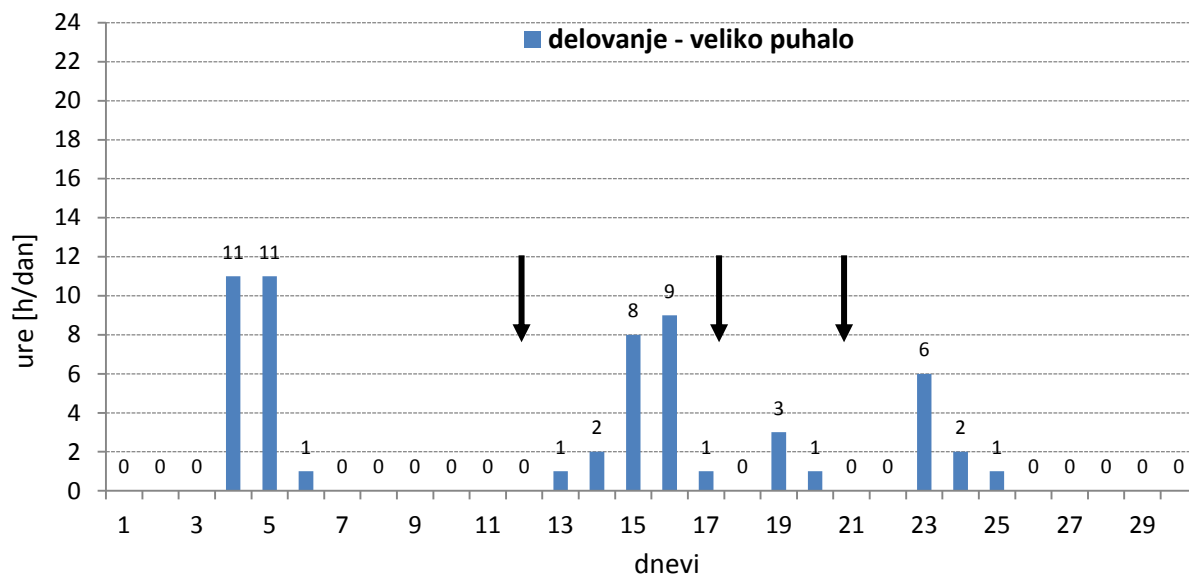
Po sedmih dneh, ko je bila pH vrednost ca 6 in proces ni potekal, smo v biološki bazen PČN dolili centrifugat (v grafu 15 in 16 označeno s puščicami). pH-vrednost se je zvišala s 6,3 na 6,9 in v nadaljevanju po dveh dneh na 7,4. Očitno je, da so amonijeve bakterije potrebovale dva dni regeneracijskega časa (časa za prilagoditev in ponovni pričetek procesa). pH-vrednost se je v nadaljevanju z vrednosti 7,4 znižala na 6 v enem dnevu in pol.

V nadaljevanju smo pustili tako pH-okolje dva dni, nato smo zopet dolili centrifugat (nenadno zvišanje pH-vrednosti na krivulji pH, graf 15; druga puščica v vrsti). pH-vrednost je po dodanem centrifugatu znašala 6,9 in se ni nič povečala. Očitno se je aktivno blato po dveh dneh prisotnosti v pH-območju 6 hitro prilagodilo, saj smo po enem dnevu in pol ponovno izmerili pH-vrednost 6. Po dveh dneh in pol smo centrifugat znova dolili in tako ponovili postopek (graf 15; tretja puščica v vrsti).



Graf 15: Spremljanje procesa na PČN (O₂ in pH parameter), občasno izpostavljenega območju pH = 6 in posledično substratni inhibiciji z dušikovo (III) kislino (HNO₂); puščice prikazujejo dodajanje centrifugata

Chart 15: Process monitoring in the pilot plant (O₂ and pH parameter), occasionally exposed area of pH = 6 and substrate inhibition by nitric (III) acid (HNO₂)



Graf 16: Delovne ure velikega puhalo na PČN v času občasne izpostavljenosti procesa nizkemu območju pH = 6 in substratni inhibiciji z dušikovo (III) kislino (HNO₂); puščice prikazujejo dodajanje centrifugata

Chart 16: Working hours of large compressor on the pilot plant during operating process at low pH range (pH = 6) and the substrate inhibition by HNO₂

V vmesnem času smo proces spremljali tudi z analizami hitrih testov in laboratorijskimi analizami $\text{NO}_3\text{-N}$ in alkalinitete. Rezultati so prikazani v spodnji preglednici 21.

Preglednica 21: Koncentracije parametrov dušika (N), lahkoahlapnih maščobnih kislin (VFA) in alkalinitete na PČN, občasno izpostavljeni območju $\text{pH} = 6$ in substratni inhibiciji procesa z dušikovo (III) kislino (HNO_2)

Table 21: Concentrations of nitrogen parameters (N), volatile fatty acids (VFA) and alkalinity in the pilot plant, occasionally exposed to the range $\text{pH} = 6$ and substrate inhibition process with nitric (III) acid (HNO_2)

Dan	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	VFA	Alkaliniteta
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
4	8,23	976	652	5,7	268	1430
12	6,32	786	884	122	340	
19	5,95	844	881	0,742	362	210
23	6,04	862	888	0,554	347	610
27	6,01	/	/	/	/	445

V tem času je bilo odvzetih 6 vzorcev. En vzorec smo vzeli ob začetku upadanja pH-vrednosti. Pri taki pH-vrednosti je $\text{NH}_4\text{-N}$ še vedno znatno višji od $\text{NO}_2\text{-N}$. Koncentracija VFA prav tako nakazuje na slabšo intenziteto procesa (pri nižji pH-vrednosti so le-te višje od 300 mg/l), medtem ko je alkaliniteta 1430 mg/l že znatno nižja od alkalinitete v surovem centrifugatu, ki znaša cca 6.400 mg/l.

Zanimivi so tudi rezultati $\text{NO}_3\text{-N}$, in sicer: v času izpostavljenosti substratne inhibicije (23. in 27. dan) je izmerjena koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ manjša od 1 mg/l. V celotnem času obratovanja PČN smo koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ manjše od 1 mg/l izmerili zgolj v tem času. Očitno je, da dušikova (III) kislina (HNO_2) popolnoma inhibira nitritne bakterije.

Zaključek:

Ugotovljeno optimalno okolje za potek procesa nitritacije je med $\text{pH} = 6,8\text{-}7,1$.

Intenziteta procesa pri pH-vrednosti nad 7,5 in pod 6,4 močno upade in pri $\text{pH} = 6$ proces ne poteka več. Nastale koncentracije dušikove (III) kisline (HNO_2) predstavljajo popolno inhibicijo procesa, medtem ko postanejo amonijeve bakterije po dodanem centrifugatu (tako dvignemo pH-območje) ponovno aktivne. Substratna inhibicija s z dušikovo (III) kislino (HNO_2) vpliva torej na sam proces, saj se le-ta pri $\text{pH} = 6$ popolnoma ustavi, ne povzroča pa smrtnosti amonijevih bakterij.

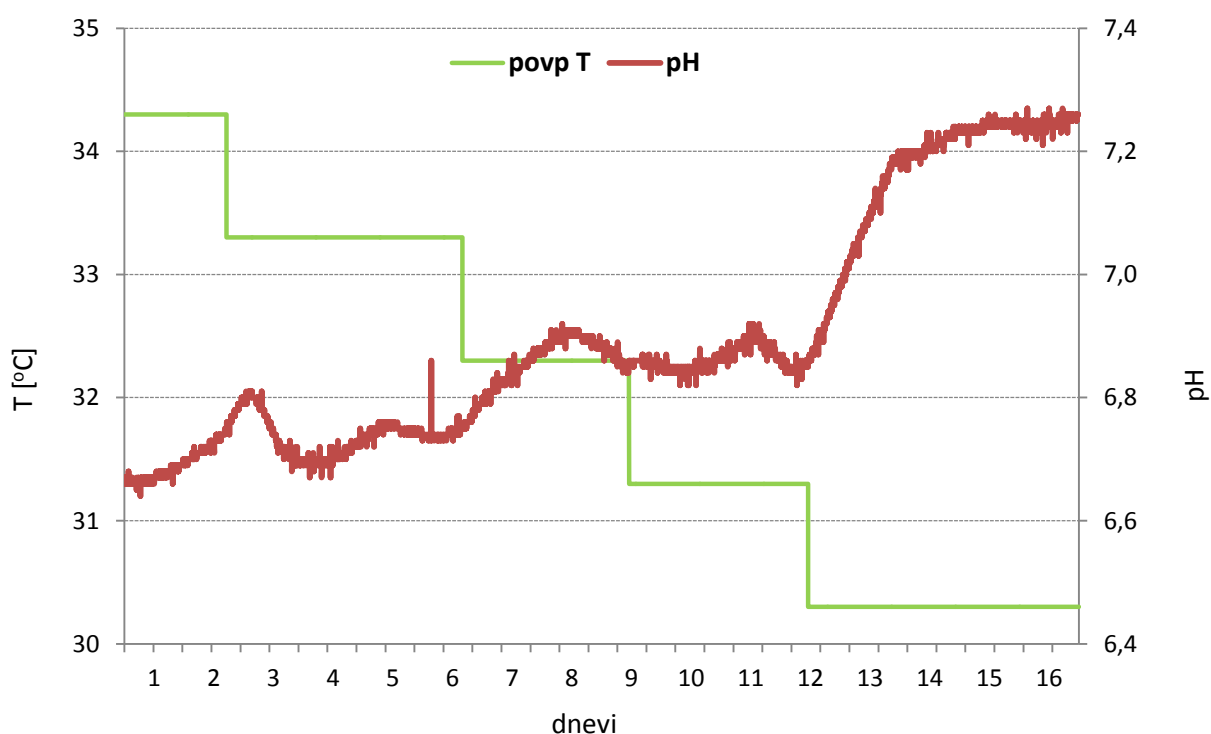
Pri pH-vrednosti 6 znašajo koncentracije alkalinitete med 200 mg/l in 600 mg/l, kar pomeni, da je alkaliniteta še vedno na voljo in tako vzrok prenehanja procesa ni v pomanjkanju alkalinitete.

Pri vrednosti $\text{pH} = 8$ oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$ postopoma slabi, ne pride pa do take inhibicije procesa, kot je bila zaznana pri vrednosti $\text{pH} = 6$.

4.3.2 Temperatura

T v biološkem delu PČN, ki je znašala 34 °C, smo v nadaljevanju nižali za 1 °C ($\Delta T = -1$ °C). Pri nižanju T za navedeni ΔT se pH-vrednost sprva (do dosežene T = 31 °C) ni bistveno spremenila. Z začetne vrednosti pH (pred prvim znižanjem T), ki je znašala 6,7 se je pH-vrednost pri T = 31 °C postopoma zvišala na 6,9; graf 17.

Pri nadaljnjem nižanju T na 30 °C (12. dan) pa je pH-vrednost hitreje narasla (večanje pH-vrednosti kaže na manjšo intenziteto procesa; manjša koncentracija NH₄-N se oksidira v NO₂-N). Koncentracija O₂ in HRT sta bili pri tem ves čas konstantni, in sicer je povprečna koncentracija O₂ znašala 1,2 mg/l, HRT pa 6 dni.

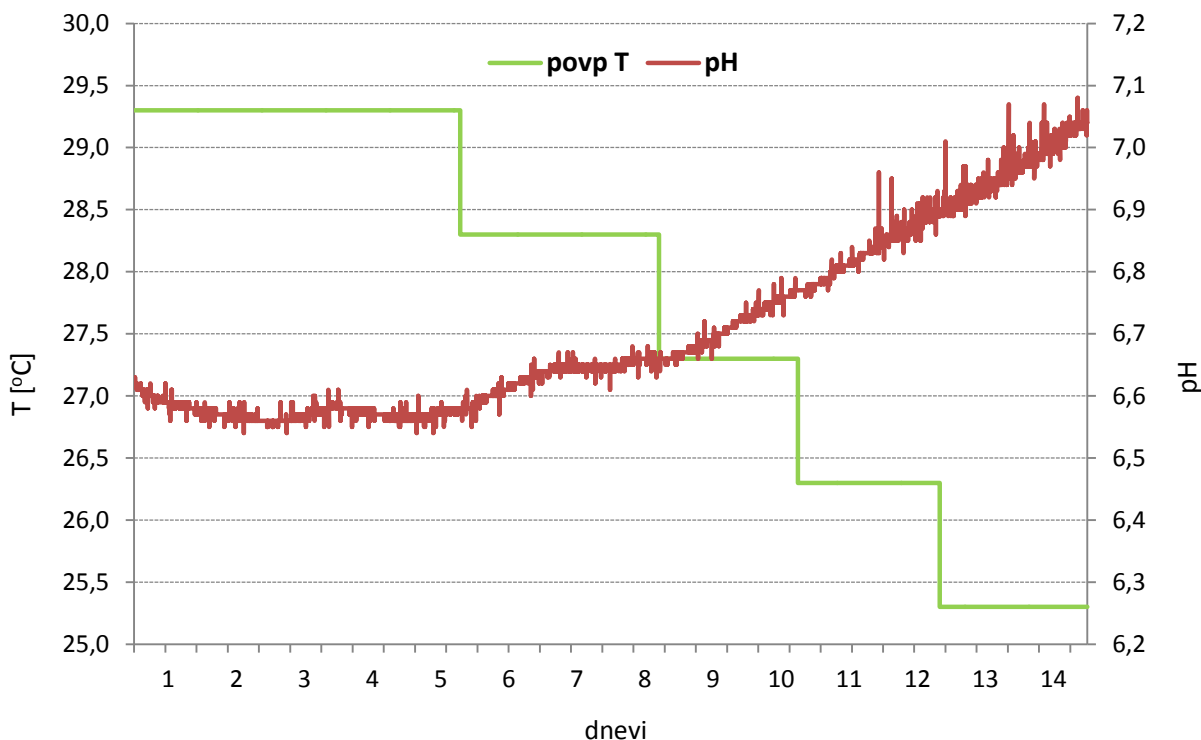


Graf 17: Vpliv temperature (T) na proces nitritacije v razponu od 30 °C do 34 °C na PČN
Chart 17: Temperature impact on nitritation in range from 30 °C to 34 °C in pilot plant

Že pri povprečni T = 30 °C smo v nadaljevanju izredno težko vzpostavili kontinuiteto procesa; HRT smo večkrat povečali tako, da smo znižali pretok centrifugata na PČN.

Pri T, nižji od 30 °C, smo HRT praktično podvojili; HRT pri 29 °C je znašal ca. 12 dni. V nadaljevanju smo T nižali za $\Delta T = -1$ °C do 25 °C. Pri tem je znašal nastavljeni HRT 12 dni. Obratovali smo pri povprečni koncentraciji O₂ 1,2 mg/l. pH se je malenkostno višal. Eden od vzrokov je tudi v samem vplivu T na pH-vrednost. Ta namreč z nižanjem T nekoliko naraste in obratno – z višanjem T pH-vrednost nekoliko pade.

Pri T = 29 °C smo porabili več dni, da smo optimizirali HRT (da smo dosegli optimalno pH-vrednost). Optimalno pH-vrednost smo dosegli pri nastavljenem HRT = 12 dni. pH vrednost je pričela strmo naraščati po nastavljeni T = 27 °C.



Graf 18: Vpliv temperature (T) na proces v razponu od 25 °C do 30 °C na PČN
Chart 18: Temperature impact on nitrification in the range from 25 °C to 30 °C in pilot plant

Bistveno pri tem je, da smo ves čas spremljali tudi koncentracije dušika (N): $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ in predvsem $\text{NO}_3\text{-N}$. Glede na to, da je v strokovnih literaturah poudarjeno, da se proces nitrifikacije doseže pri višjih T (> 30 °C), ker je pri teh T-intenziteta nitrosomonas bakterij, ki oksidirajo $\text{NH}_4\text{-N}$ v $\text{NO}_2\text{-N}$, dosti višja v primerjavi z nitritnimi bakterijami (oksidirajo $\text{NO}_2\text{-N}$ v $\text{NO}_3\text{-N}$), in ker smo HRT povečali na kar 12 dni, smo posledično pričakovali nastanek koncentracij $\text{NO}_3\text{-N}$. Glede na rezultate v preglednici 22 do teh ni prišlo. Izvzamemo lahko le eno meritev, kjer je bila vrednost $\text{NO}_3\text{-N}$ izmerjena v višini 72 mg/l.

Preglednica 22: Koncentracije parametrov dušika (N) in lahkih maščobnih kislin (VFA) pri različnih temperaturah (T)
Table 22: Concentrations of nitrogen parameters (N) and volatile fatty acids (VFA) at different temperature (T)

pH	T	O ₂ povp	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	VFA
	°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
7,10	34,1	1,2	990	927	/	361
6,75	33,3	1,2	908	913	/	353
6,85	32,1	1,2	886	896	/	351
6,86	31,3	1,2	890	890	4,1	340
7,27	30,8	1,2	898	794	/	324
6,87	30,4	1,2	906	865	5,3	321
6,58	29,6	1,2	904	916	71,7	325
6,76	27,5	1,2	984	943	4,6	316
6,89	26,5	1,2	998	918	4,2	344
7,03	25,5	1,6	1002	931	4,5	365

pH	T	O ₂ povp	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	VFA
	°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
6,84	25,5	2,3	1002	955	5,4	360
7,35	25,3	5,3	1044	905	4,3	346
6,93	28,6	3,9	992	970	4,6	370

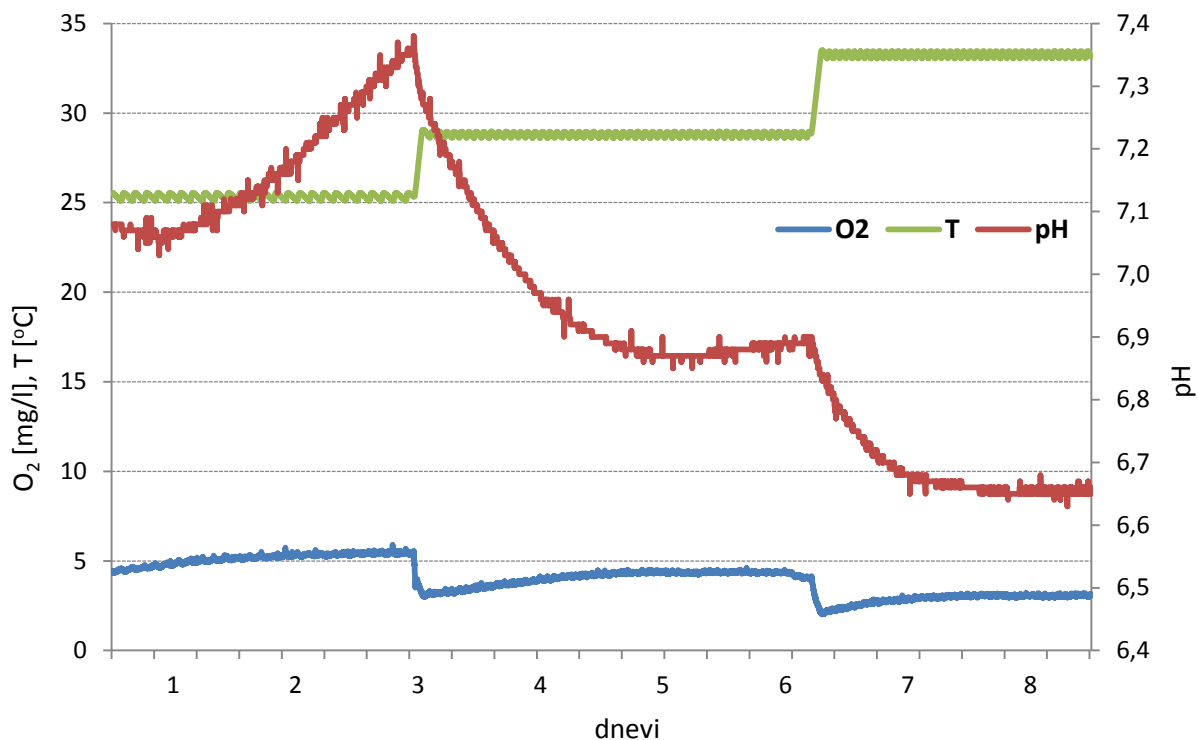
Glede na podatke, ki smo jih zasledili v strokovni literaturi, so nitrifikatorji zelo občutljivi na hitre spremembe T. Prav tako rast upočasni prehitra sprememba T v T-območju, ki je sicer ugodno za rast nitrifikatorjev (poglavje 2.5.1.2).

V nadaljevanju smo želeli ugotoviti, kako vpliva na proces večja sprememba T. Sprva smo T povečali za $\Delta T = 3,5$ °C in nato še za $\Delta T = 4,5$ °C.

Iz grafa 19 je razvidno, da višje razlike v spremembi T na proces niso vplivale negativno. Ker smo T višali, se je aktivnost procesa posledično povečala. pH-vrednost se je vsakič nekoliko znižala, prav tako se je znižala koncentracija O₂. Veliko puhalo je bilo pri tem nastavljeno na ročni režim delovanja (obratovalo je konstantno), ker smo istočasno spremljali tudi vpliv višjih koncentracij O₂ na proces in predvsem, če vplivajo visoke koncentracije O₂ na nadaljnjo oksidacijo NO₂-N v NO₃-N. Več o tem je opredeljeno v nadaljevanju (poglavje 4.3.3).

Koncentracija O₂ se je pri obeh ΔT sprva močno znižala, in sicer: prvič se je z vrednosti 5,4 mg/l znižala na 3,2 mg/l, nato je postopoma narasla na povprečno koncentracijo 4,4 mg/l. V nadaljevanju se je koncentracija O₂, pri ponovni spremembi T, znižala na koncentracijo 2,1 mg/l in nato zopet počasi narasla na vrednost 3,1 mg/l. Nižanje koncentracije kisika, pri konstantno delujočem puhalu, nakazuje na povišanje intenzitete procesa, ki se je zgodila zaradi povišanja T. pH-vrednost se je v enem dnevu s 7,4 mg/l znižala na 6,9 mg/l in nato pri drugi ΔT s 6,9 mg/l na 6,7 mg/l (graf 19).

Pri tem smo iztok iz PČN vzorčili pred spremembo T in dan po izvedeni spremembi T. Pred prvo ΔT je znašala koncentracija NH₄-N 1044 mg/l, dan po zvišani T pa 992 mg/l. Koncentracija NO₂-N se je povečala, in sicer z 905 mg/l na 970 mg/l. Tudi koncentracija VFA se je povečala, in sicer s 346 mg/l na 370 mg/l, kar kaže tudi na zvišanje intenzitete procesa (preglednica 22).



Graf 19: Tehnološki parametri pri večjih temperaturnih spremembah na PČN
Chart 19: Technological parameters at bigger temperature changes

Zaključek:

T bistveno vpliva na proces nitritacije. Optimalno delovanje je doseženo pri T med 31 °C in 34 °C. V tem T-razponu ni ugotovljenih bistvenih razlik. Pri nižanju T pod 30 °C pride do velikega znižanja intenzitete procesa.

Nenadne spremembe T do 4,5 °C na proces nimajo negativnega vpliva. Ker je bilo izvedeno zvišanje T, se je intenziteta procesa posledično povečala.

Koncentracije NO₃-N niso nastale (oksidacija NO₂-N v NO₃-N ni potekala) kljub nižjim T in izredno visokim HRT.

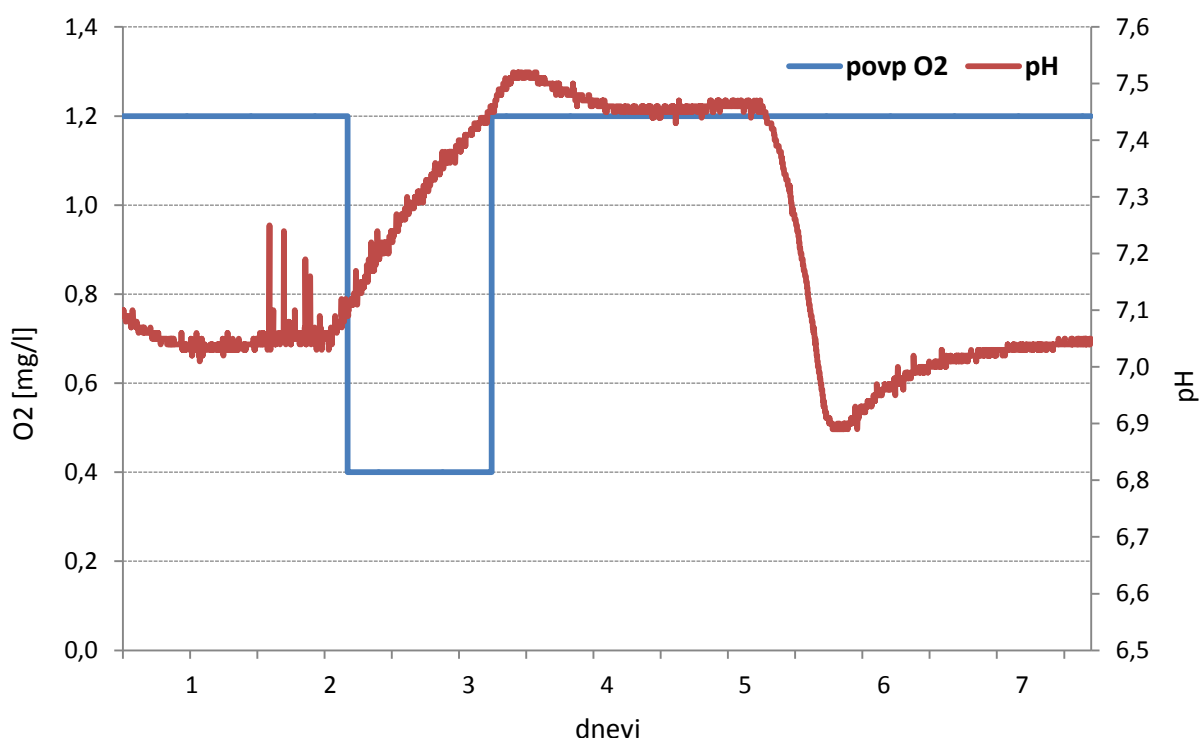
4.3.3 Koncentracija raztopljenega kisika

Proces na PČN smo večino časa vodili pri nastavljeni koncentraciji O₂; O₂ min. je znašala 0,9 mg/l, O₂ max. pa 1,3 mg/l. Povprečna vrednost O₂ je bila pri teh nastavitvah 1,2 mg/l.

Intenziteta procesa močno upade pri koncentraciji O₂ nižji od 0,5 mg/l, kar je razvidno iz spodnjega grafa 20.

S povprečne vrednosti O₂, ki je znašala 1,2 mg/l, se je zaradi izključitve delovanja večjega puhala koncentracija O₂ znižala na 0,4 mg/l. pH-vrednost je s 7,0 pričela intenzivno naraščati do vrednosti pH = 7,5, ko smo ponovno vključili veliko puhala – želeli smo se namreč izogniti pričetku intenzivnega nastajanja NH₃. Z višanjem pH-vrednosti nad 7,5 se močno poveča intenziteta nastajanja NH₃. Povprečna koncentracija O₂ je po vključitvi večjega puhala znašala ponovno 1,2 mg/l, proces se je stabiliziral oz. sta bila potrebna ca. 2 dneva, da je

pH-vrednost pričela upadati. V nadaljevanju je znašala vrednost pH 7,0 – kar je toliko, kot pred izključitvijo velikega puhala.



Graf 20: Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) pri nizkih koncentracijah raztopljenega kisika ($O_2 < 0,5$ mg/l)

Chart 20: Operation process in pilot plant at low dissolved oxygen concentrations ($O_2 < 0,5$ mg/l)

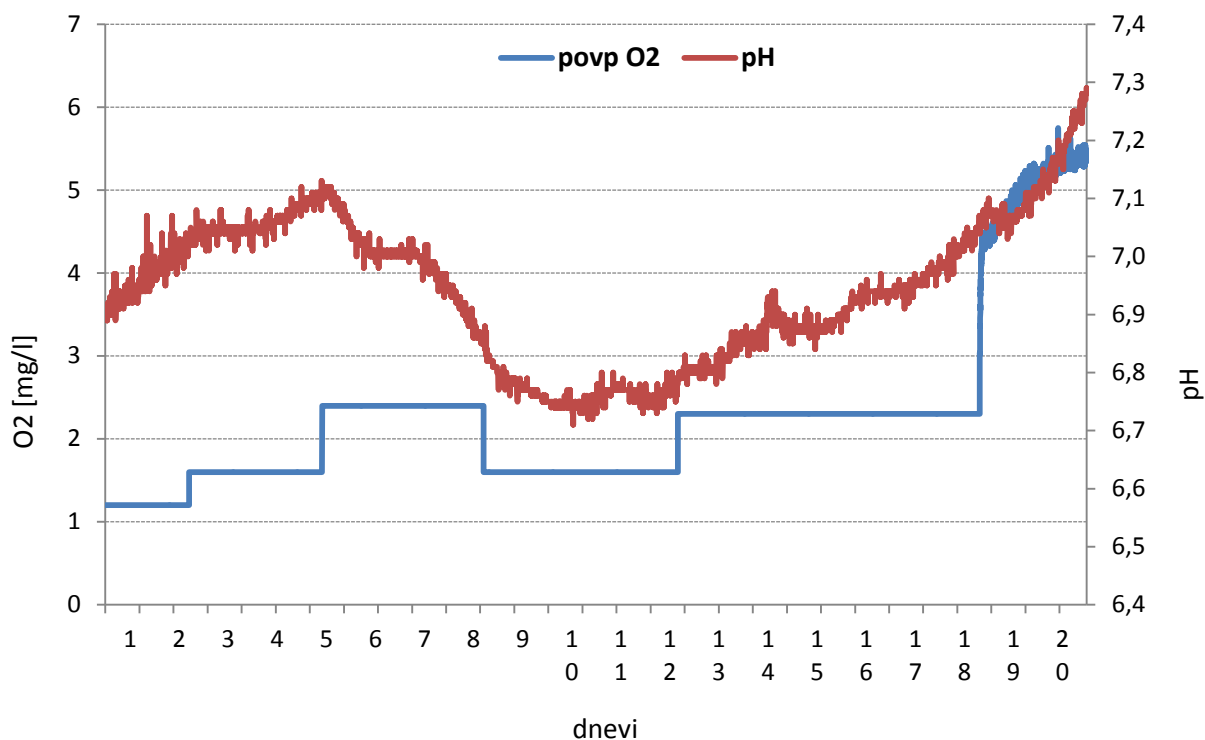
V nadaljevanju smo preskusili vpliv višjih koncentracij O_2 na proces nitrifikacije.

Vpliv višjih koncentracij O_2 smo ugotavljali pri nižji T ($T = 25$ °C), ker je pri tem HRT velik in posledično tudi poraba O_2 nižja. V nasprotnem primeru, tudi z delovanjem obeh puhal, ne bi mogli doseči tako visokih koncentracij O_2 , ker je zmogljivost puhal premajhna.

V spodnjem grafu je prikazano obratovanje PČN pri različnih koncentracijah O_2 . T in HRT sta bila pri tem konstantna. T je ves čas znašala 25 °C, HRT pa 12 dni.

Koncentracijo O_2 smo sprva višali postopoma, in sicer s povprečne vrednosti 1,2 mg/l na 1,6 mg/l. Pri tem ni bilo zaznanih nobenih sprememb. pH-vrednost je pričela upadati pri ponovnem povišanju koncentracije O_2 na povprečno vrednost 2,4 mg/l, in sicer se je z vrednosti 7,1 znižala na vrednost 6,8, ko smo povprečno vrednost O_2 znižali nazaj na 1,6 mg/l, da ugotovimo morebitno odvisnost razlike koncentracije O_2 na intenzivnost procesa. Pri koncentraciji $O_2 = 1,6$ mg/l je pH-vrednost ostala konstantna na 6,8. V nadaljevanju se je pH-vrednost počasi višala tudi pri povišani koncentraciji O_2 na 2,3 mg/l.

Želeli smo ugotoviti tudi vpliv visokih koncentracij O_2 na proces, zato smo veliko puhalo vključili na ročno delovanje (puhalo je obratovalo konstantno). Povprečna koncentracija O_2 je znašala 5,4 mg/l, pH-vrednost pa se je pričela intenzivno višati. Višanje pripisujemo zlasti intenzivnejšemu izplavljanju aktivnega blata iz PČN zaradi konstantnega delovanja puhala.



Graf 21: Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH parameter) pri različnih koncentracijah raztopljenega kisika ($O_2 > 1$ mg/l)

Chart 21: Operation process in pilot plant at different dissolved oxygen concentrations ($O_2 > 1$ mg/l)

V primeru tvorjenja velikih kosmov aktivnega blata na PČN, kar se je pričelo pojavljati zaradi visoke starosti blata, smo občasno vključili črpalko za mešanje, ki je bila nameščena na dnu biološkega dela PČN. S pomočjo črpalke so se flokule blata "razbile", O_2 je bil tako dostopen večji količini blata in proces se je v takih primerih optimiziral. (Poglavje 2.5.1.3, slika 3).

Kako obvladovati proces nitrifikacije v času, ko ni dotoka centrifugata in ko centrifuga ne obratuje?

Centrifuga na CČNL ne obratuje konstantno. Njeno obratovanje je odvisno od nastajanja aktivnega blata v biološki stopnji čiščenja. Zato je pomembno predvideti tudi, kako izpeljati proces, ko nimamo dotoka centrifugata.

Dotok na PČN smo ustavili za 3,5 dni. Istočasno smo izključili delovanje puhal. V nadaljevanju smo vsakih 12 ur vključili veliko puhalo na avtomatsko delovanje za ca. 1 uro.

Na spodnjem grafu 22 sta prikazani O_2 - in pH-krivulja celotnega obdobja obratovanja PČN brez dotoka centrifugata in ob zgolj občasnem delovanju puhal. Prikazanih je 6 dni. Želeli smo prikazati tudi obratovanje PČN še nekaj časa po tem, ko smo ponovno vključili črpalko za črpanje centrifugata v biološki del PČN in veliko puhalo.

pH po ponovni vključitvi pretoka in puhal sprva naraste, vendar je razvidno, da prične po nekaj urah upadati. Pred pričetkom tega poskusa je znašal HRT 7,19 dni, šesti dan ga znižamo na 6,12 dni.

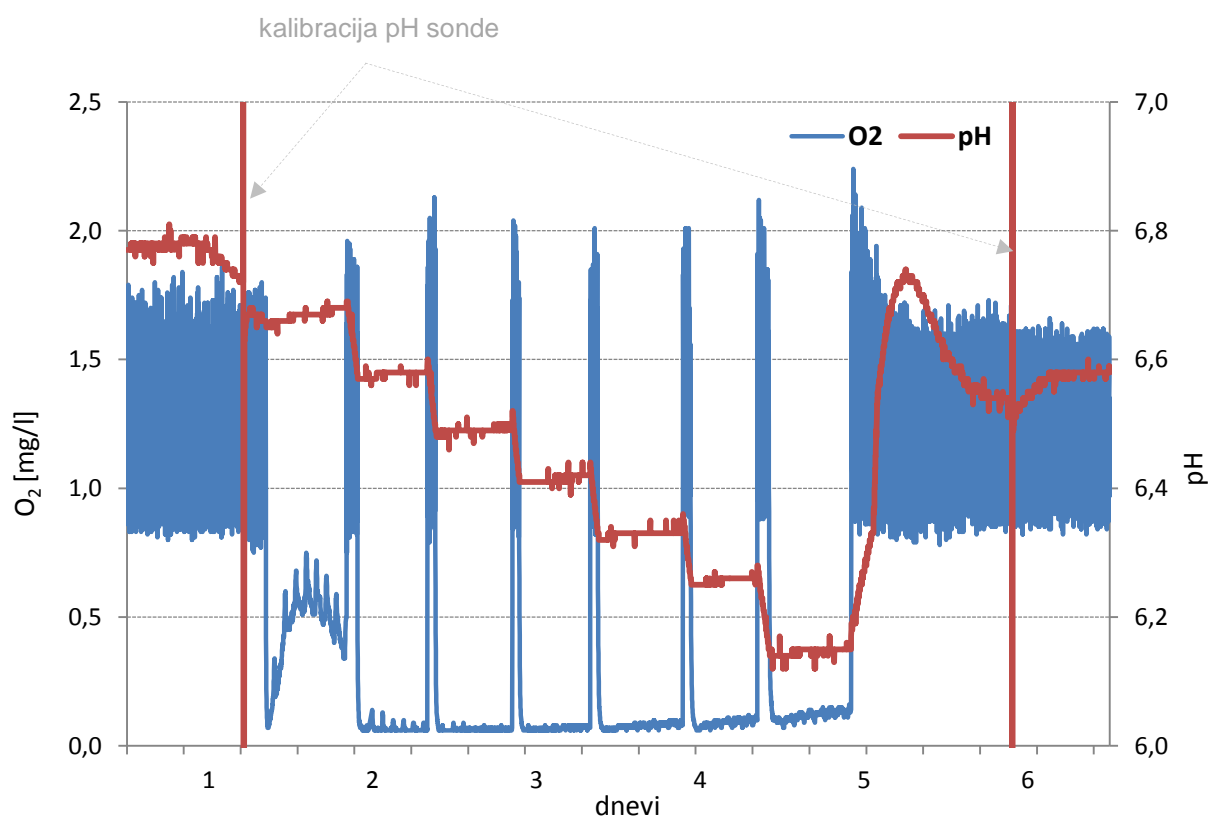
Dogodek smo spremljali tudi z vsakodnevnimi analizami hitrih testov in laboratorijsko analizo $\text{NO}_3\text{-N}$. Rezultati so prikazani v preglednici 23.

Preglednica 23: Tehnološki parametri in koncentracije parametrov dušika (N) in lahkoahlapnih maščobnih kislin (VFA) pri 3,5-dnevni zaustavitvi dotoka centrifugata na biološki del PČN in puhala

Table 23: Technological parameters and concentrations of nitrogen parameters (N) and volatile fatty acids (VFA) at 3,5-day shutdown flow and compressor on biological aspect of pilot plant

Dan	pH	T	Povp. O_2	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	Ncel	VFA
		°C	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1*	6,66	33,4	1,2	956	967	6,7	1930	378
2	6,58	33,6	0	966	917	9,7	1893	369
3	6,41	33,8	0	1016	989	34,5	2040	360
4	6,26	33,4	0	982	1010	76,0	2068	380
5	6,55	33,2	1,2	896	983	6,5	1886	379

* Pred ustavitvijo dotoka in puhala.



Graf 22: Spremljanje procesa na PČN (O_2 in pH vrednost) po zaustavitvi dotoka centrifugata v biološki del PČN in puhala v času, ko centrifuga ne obratuje

Chart 22: Monitoring of pH and process after shutdown flow and compressor on pilot plant at a time when centrifuge is not operating

V tem primeru (graf 22) smo opazili, da pH ni sorazmeren z dejanskim razmerjem koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$, saj bi morala biti koncentracija $\text{NO}_2\text{-N}$ pri vrednosti pH = 6,26 znatno višja od koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ (razvidno iz preglednice 22). pH-meritev je očitno po

zaključenem 1-urnem prezračevanju vsakič obstala na nižji vrednosti, medtem ko je vrednost pH po pričetku delovanja črpalke za črpanje centrifugata na PČN in puhala narasla na 6,7, to pa je nekoliko višja vrednost, kot je znašala pred zaustavitvijo dotoka in puhala (po kalibraciji pH-sonde).

Očitno je, da je za pH meritev s sondo potrebno stalno gibanje medija, kar se pravzaprav ves čas ustvarja s samim delovanjem puhala in posledičnim vnosom zraka. Zračni mehurčki namreč povzročajo gibanje medija in hkrati tudi suspenzijo blata. Vse elektrolitske sonde merijo pravilno samo, če so v toku gibajoče tekočine.

Vzorec za hitri test in laboratorijsko meritev $\text{NO}_3\text{-N}$ smo odvzeli 5. dan, in sicer 4 ure po tem, ko smo zopet priključili črpalko za centrifugat in puhalo na avtomatsko delovanje. pH-vrednost je relativno hitro padla na 6,55 in tudi meritvi $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_2\text{-N}$ sta popolnoma smiselni glede na pH-vrednost.

pH-sondo smo pred začetkom kalibrirali (razvidno po navpičnici iz grafa 22) in šesti dan smo ponovno preverili pH-sondo v pufru 4 in 7. Rezultati so povsem ujemajo: v pufru 4 je pH-sonda kazala vrednost 4,06 ($T = 30,7\text{ }^\circ\text{C}$), v pufru 7 pa 7,00 ($T = 29,5\text{ }^\circ\text{C}$).

Zaključek:

Proces poteka optimalneje pri koncentracijah O_2 , večjih od 1 mg/l. Pri koncentraciji O_2 , nižji od 0,5 mg/l, se bistveno upočasnjuje.

Nadaljnja oksidacija $\text{NO}_2\text{-N}$ v $\text{NO}_3\text{-N}$ ne poteka tudi pri izredno visokih koncentracijah $\text{O}_2 > 5$ mg/l. V strokovni literaturi je namreč tudi koncentracija O_2 opredeljena kot strategija, kako obvladovati proces nitritacije namesto nitrifikacije. Zato naj bi se proces nitritacije vodil pri nižjih koncentracijah $\text{O}_2 > 1\text{ mg/l}$ pri katerih se nitritni oksidatorji splaknejo iz sistema (poglavje 2.6.1).

Amonijeve bakterije preživijo tudi daljše obdobje (v našem primeru smo testirali 3,5 dni, z zgolj občasnim dodajanjem O_2) v okolju, kjer je koncentracija $\text{O}_2 = 0$ mg/l.

4.3.4 Hidravlični zadrževalni čas in starost blata

Hidravlični zadrževalni čas na PČN je enak starosti blata, ker se blata v biološki del PČN ne vrača.

Zagon procesa oz. obratovanje PČN smo uspeli aktivirati zgolj in samo pri popolnoma zaustavljenem pretoku. Tega sicer v predelani literaturi (poglavje Viri) nismo zasledili. Vsi znanstveno raziskovalni prispevki, ki smo jih obravnavali v okviru tega magistrskega dela sicer navajajo, da so tudi ob zagonu PČN nastavili pretok, ki ustreza HRT 1-2 dni. Očitno je, da so koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ v centrifugatu CČNL tako visoke, da že same koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ inhibirajo proces; zato se mora le-ta najprej v samem okolju vzpostaviti. Tudi po tem, ko se je proces ustvaril, smo morali pretok na PČN postopoma povečevati. S takojšnjo nastavitvijo pretoka na HRT 5,5 dni, za katerega smo ugotovili da je optimalen, procesa na PČN ne bi vzpostavili; pH-vrednost se takoj poveča.

Optimalni HRT = 5,5–6,5 dni smo dosegli pri T med 31 °C in 34 °C ter povprečni koncentraciji $O_2 = 1,2$ mg/l.

HRT smo prilagajali v odvisnosti od ostalih tehnoloških parametrov. Pri nižanju T smo HRT posledično višali. Prav tako smo vrednost HRT višali pri nižji koncentraciji O_2 ($O_2 < 1$ mg/l). Pri tem smo obratovali v optimalnem pH-območju.

V obdobju, ko smo T s 25 °C povišali na 33 °C, smo pretok centrifugata na biološki del PČN postopoma večali; posledično smo HRT postopoma nižali, in sicer z 12 dni na 6 dni. To je trajalo nekaj več kot mesec dni.

Zaključek:

Pretok na PČN oz. HRT igra izredno pomembno vlogo pri aktivnosti procesa in ga je potrebno postopno spreminjati. Aktivno blato se počasi prilagaja na visoke koncentracije N, ki so v centrifugatu.

Najnižji HRT znaša med 5,5 in 6,5 dni pri obratovanju procesa v optimalnem okolju ($T = 34$ °C, povp. $O_2 = 1,2$ mg/l). Tako visok HRT je posledica visokih koncentracij N v centrifugatu.

Pretok centrifugata na biološki del PČN bi moral biti voden avtomatsko glede na želeno nastavljeno pH-vrednost.

4.3.5 Prisotnost toksičnih snovi in substratna inhibicija

Centrifuge na CČNL ne obratujejo konstantno, zato tudi ne moremo zagotoviti konstantnega pretoka svežega centrifugata na biološki del PČN. Centrifugat smo tako tudi po več dni hranili v zadrževalnem bazenu PČN, od koder smo ga črpali na biološki del PČN.

Centrifugat ima povprečno pH-vrednost 8 in T nad 25 °C. Blato se v gniliščih ogreva na 35 °C. Čeprav se blato pred strojnim zgoščevanjem nekaj časa shranjuje v izravnalnem bazenu, znašajo T le-tega tudi v zimskih mesecih običajno nad 25 °C. Pri taki pH-vrednosti in T pa je prehajanje NH_4-N v NH_3 intenzivno. V strokovni literaturi smo zasledili, da so centrifugat za eksperimentalne poizkuse ohladili na 4 °C, tj. T, pri kateri naj ne bi prihajalo več do sprememb. Koncentracija NH_3 , po navedbah v strokovnih literaturah, vpliva inhibitorno na nitrifikatorje.

Preglednica 24: Preračunane koncentracije amonijaka (NH_3) po enačbi 2.7 pri $S(NH_4-N)$ 1680 mg/l v odvisnosti od pH in temperature (T)

Table 24: Calculated concentrations ammonia (NH_3) by the formula number 2.7 at concentration $NH_4-N = 1680$ mg/l in dependence of pH and temperature (T)

pH	T = 4 °C	T = 20 °C	T = 25 °C	T = 30 °C	T = 35 °C
	NH_3 [mg/l]	NH_3 [mg/l]	NH_3 [mg/l]	NH_3 [mg/l]	NH_3 [mg/l]
6,0	0,2	0,7	1,0	1,4	1,9
6,5	0,6	2,1	3,0	4,3	6,0
7,0	1,9	6,6	9,5	13,5	18,3

pH	T = 4 °C	T = 20 °C	T = 25 °C	T = 30 °C	T = 35 °C
	NH ₃ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]	NH ₃ [mg/l]
7,5	5,6	20,7	29,7	41,8	58,1
8,0	18,8	63,9	90,3	125,5	171,0

T centrifugata je v zadrževalnem bazenu PČN znašala ca. 20 °C. Pri tem je glede na preračun nastajalo okoli 64 mg/l NH₃.

Pri obratovanju procesa nitritacije na PČN nismo zaznali sprememb zaradi doziranja bodisi svežega centrifugata oz. centrifugata, starega več dni, v zadrževalnem bazenu PČN. Zaradi samega zadrževanja centrifugata in pri tem posledičnega nastajanja NH₃ ni prihajalo do zaviranja biološkega procesa.

Substratno inhibicijo povzročajo dušikova (III) kislina (HNO₂), ki prične intenzivno nastajati pri nižjih pH-vrednostih iz NO₂-N. Na PČN se je proces nitritacije pri izmerjeni pH-vrednosti 6 popolnoma ustavil, kljub temu da so bile koncentracije alkalinitete še na voljo.

Preglednica 25: Preračunane koncentracije dušikove (III) kisline (HNO₂) po enačbi 2.10 pri S(NO₂-N) 900 mg/l v odvisnosti od pH in temperature (T)

Table 25: Calculated concentration nitric (III) acid (HNO₂) by the formula number 2.10 at concentration NO₂-N = 900 mg/l in dependence of pH and temperature (T)

pH	T = 25 °C	T = 30 °C	T = 35 °C
	HNO ₂ [mg/l]	HNO ₂ [mg/l]	HNO ₂ [mg/l]
6,0	2,0	1,8	1,6
6,5	0,6	0,6	0,5
7,0	0,2	0,2	0,2
7,5	0,06	0,06	0,05
8,0	0,02	0,02	0,02

Glede na preračunane vrednosti koncentracij v preglednici 25, proces smo izvajali na PČN pri nizki pH-vrednosti, je razvidno, da povzroči koncentracija dušikove (III) kisline (HNO₂) že pri koncentraciji 1,6 mg/l popolno inhibicijo procesa.

Zaključek:

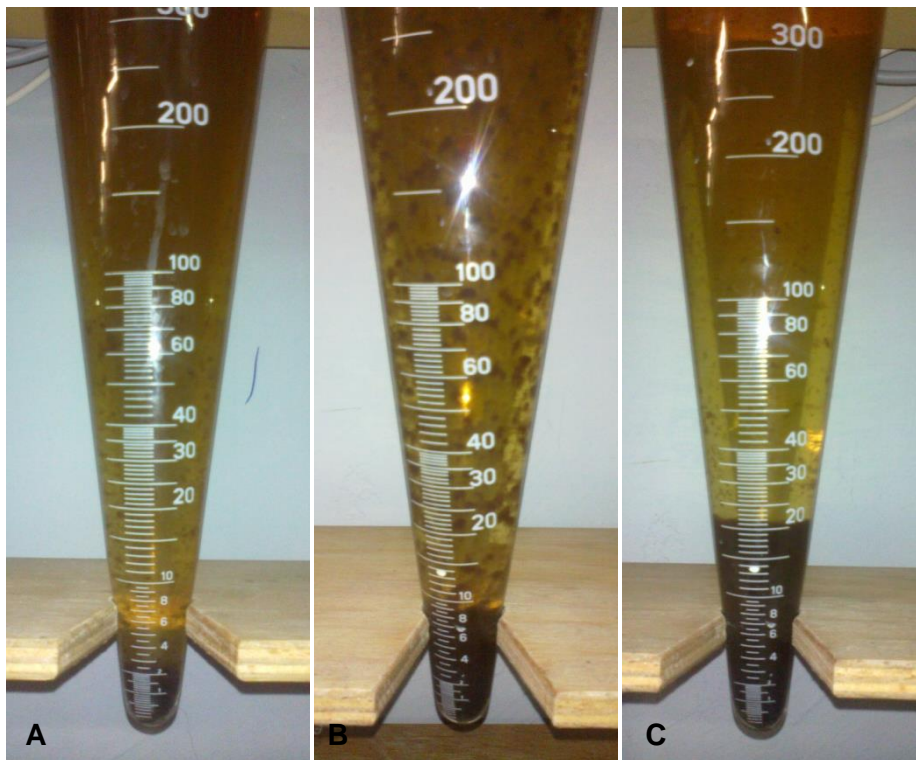
Koncentracije NH₃, ki nastajajo zaradi zadrževanja centrifugata v zadrževalnem bazenu pri preračunani koncentraciji ca. 60 mg/l, ne vplivajo inhibitorno na proces nitritacije. Popolne inhibicije procesa ne povzročijo tudi koncentracije NH₃ v višini 170 mg/l.

Z nižanjem pH-vrednosti nastajajo koncentracije dušikove (III) kisline (HNO₂), sicer v neprimerljivo nižjih vrednostih v primerjavi z nastajanjem NH₃. Te koncentracije vplivajo na proces inhibitorno, saj se ta pri pH = 6 popolnoma ustavi, ne povzroča pa smrtnosti amonijevih bakterij.

4.4 Aktivno blato

Usedanje aktivnega blata v Imhoffovih lijih

Volumen usedlega blata, izmerjen v Imhoffovem liju, je pri stabilnem obratovanju znašal ca. 20 ml/l po 1 dnevu. (Opomba: volumen aktivnega blata smo vedno odčitali naslednji dan po odvzemu).



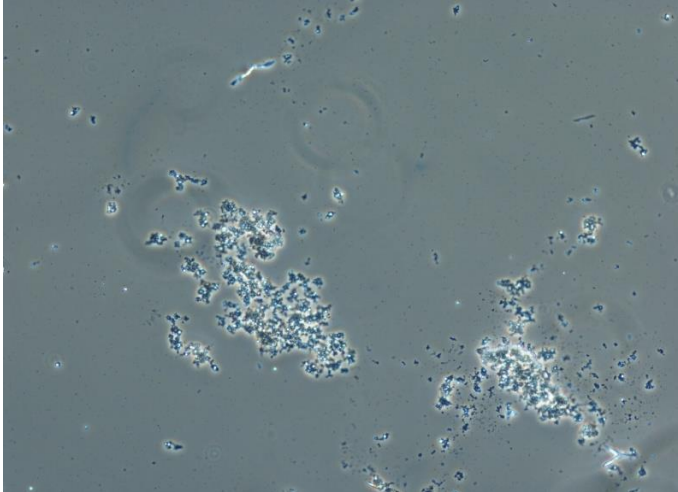
Slika 14: Usedanje aktivnega blata v Imhoffovem liju pri HRT > 10 dni. Slike A, B, in C predstavljajo časovni proces usedanja blata.

Picture 14: The sedimentation of activated sludge in Imhoff at HRT > 10 days. Pictures A, B in C represents time process of sedimentation.

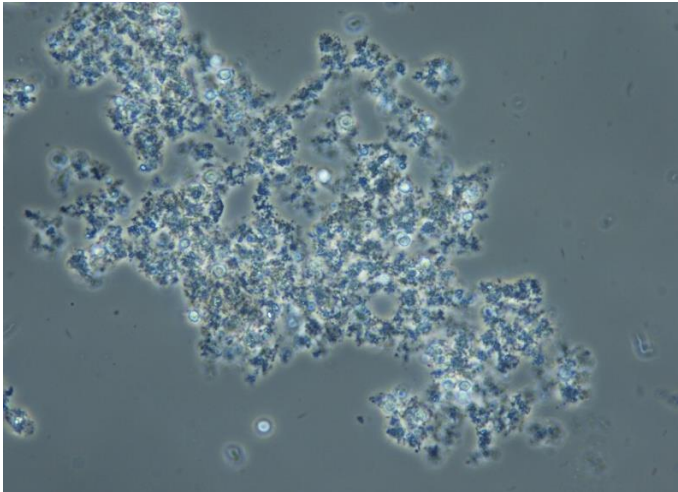
Slike zgoraj prikazujejo usedanje aktivnega blata v Imhoffovih lijih pri naslednjih tehnoloških parametrih na PČN ob odvzemu vzorca: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, HRT=12 dni, povp. $\text{O}_2 = 1,2\text{ mg/l}$. Slika A: po 30 minutah je vidno, kako se pričenjajo tvoriti drobceni kosmiči, usedenega blata je ca. 2 ml/l. Slika B: izoblikovani kosmi blata, usedeni na steni Imhoffovega lija po 24-ih urah. Slika C: Imhoffov lij enkrat obrnemo (zavrtno), blato se prične posedati; izmerjen volumen blata je ca. 20 ml/l.

4.4.1 Mikroskopiranje aktivnega blata iz pilotne čistilne naprave

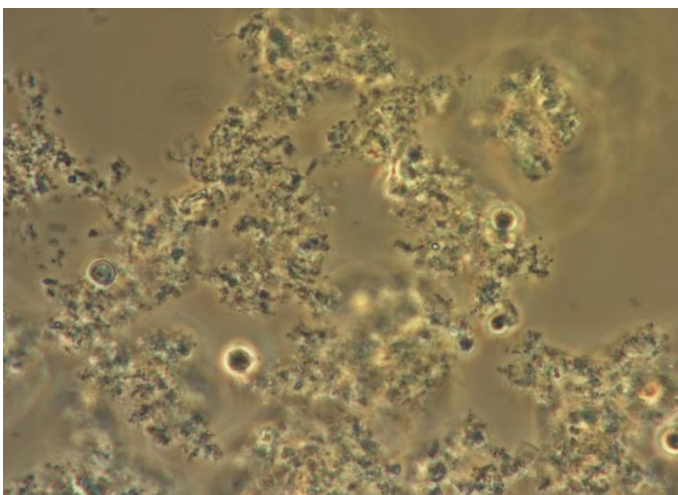
Prikaz mikroskopske slike posnete na faznokontrastnem mikroskopu: aktivno blato odvzeto iz PČN pri $T = 30,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,78$ in HRT = 10 dni.



Slika 15: Slika aktivnega blata iz PČN pri 100-kratni povečavi na faznokontrastem mikroskopu
Picture 15: Picture of activated sludge from pilot plant at 100 x magnification on phase contrast microscope



Slika 16: Slika aktivnega blata iz PČN pri 400-kratni povečavi na faznokontrastem mikroskopu
Picture 16: Picture of activated sludge from pilot plant at 400 x magnification on p. c. micro.



Slika 17: Slika aktivnega blata iz PČN pri 1000-kratni povečavi na faznokontrast. mikroskopu
Picture 17: Picture of activated sludge from pilot plant at 1000 x magnification on p. c. micro.

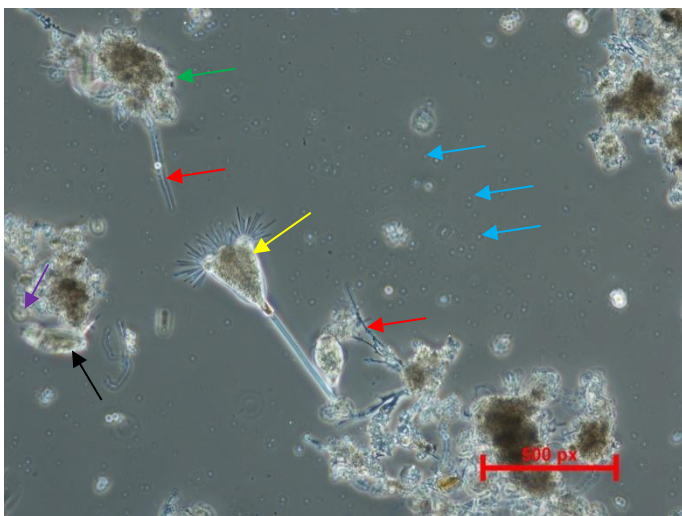
Pri mikroskopiranju aktivnega blata iz PČN nismo zaznali nobenih višje razvitih organizmov, prisotne so zgolj bakterije.

Proces nitritacije poteka s pomočjo avtotrofnih bakterij. Ostali procesi na PČN niso potekali, ker ni bilo na razpolago organske obremenitve, izražene kot BPK. Le-ta je prisotna v komunalni odpadni vodi. V prezračevalnih bazenih na KČN potekajo procesi odstranjevanja organskega C s pomočjo bakterij in ostale spremljajoče združbe. V poglavju 2.4 smo opredelili pet skupin organizmov prisotnih na KČN po navedbah Henzeja.

Na PČN pa kot že večkrat povedano ni orgaskih snovi in tako tudi ni vira hrane in s tem energije za heterotrofne organizme.

V nadaljevanju (slika 18) navajamo zgolj kot primer eno mikroskopsko sliko aktivnega blata pri 100 x povečavi na faznokontrastnem mikroskopu iz biološkega bazena na CČNL.

Komentar: Rumena puščica kaže na suktorijo (*Takophrya* sp.), ki je predstavnica pritrjenih migetalkarjev, zelena puščica nakazuje kosem aktivnega blata, črna puščica kaže na kotačnik (*Colurrella* sp.), vijolična - predstavnik plezajočih migetalkarjev, rdeči puščici kažeta na predstavnika različnih nitastih bakterij in svetlo modre puščice nakazujejo prosto plavajoče bakterije [44], [45].



Slika 18: Slika aktivnega blata iz prezračevalnega bazena Centralne čistilne naprave Ljubljana pri 100-kratni povečavi na faznokontrastnem mikroskopu

Picture 18: Picture of activated sludge from the aeration tank Ljubljana wastewater treatment plant at 100 x magnification on p. c. microscope

Opomba: px (piksli); enota za merjenje resolucije

5 ZAKLJUČEK

Koncentracija amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) je v centrifugatu, ki nastaja pri zgoščevanju anaerobno stabiliziranega blata na Centralni čistilni napravi Ljubljana izjemno visoka in znaša v povprečju 1680 mg/l. Centrifugat je speljan na dotok čistilne naprave in povzroča 35 % dodatne obremenitve z amonijevim dušikom ($\text{NH}_4\text{-N}$). Zaradi specifičnih obremenitev prisotnih v centrifugatu (visoke obremenitve dušika, nizke obremenitve kemijske potrebe po kisiku (KPK) in biokemijske potrebe po kisiku po petih dneh (BPK_5)), se po svetu že uporablja ločena obdelava tovrstnih odpadnih voda.

Enega od aktualnejših sodobnih procesov čiščenja centrifugata predstavljata Sharon in Anammox proces. Iztok iz Sharon reaktorja mora ustrezati Anammox procesu v nadaljevanju. To je doseženo pri koncentracijah amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) in nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) v razmerju 1 : 1,3.

Raziskovalna naloga (mag. delo) temelji na čiščenju centrifugata na pilotni čistilni napravi, ki je zasnovana kot kemostat reaktor. Vzpostavili smo Sharon proces, pri katerem se je 50 % amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) oksidiralo v nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$). Nadaljnja oksidacija nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) v nitratni dušik ($\text{NO}_3\text{-N}$) ni potekla. Pri tem smo ugotavljali vpliv tehnoloških parametrov (pH, temperatura, koncentracija raztopljenega kisika, čas prezračevanja ter starost blata in substratna inhibicija) na proces.

Proces smo na pilotni čistilni napravi uspeli aktivirati zgolj ob popolnoma zaustavljenem pretoku centrifugata. Le-tega smo v biološki del pilotne čistilne naprave pričeli črpati po pričetku upadanja pH vrednosti. Tako smo posledično spreminjali (nižali) zadrževalni čas in s tem starost blata.

Najnižji zadrževalni čas je znašal med 5,5 in 6,5 dni. Tega smo dosegli pri nastavljenih tehnoloških parametrih, ki narekujejo optimalni potek procesa na pilotni čistilni napravi in znašajo: temperatura; $T = 33\text{ }^\circ\text{C}$, povp. koncentracija raztopljenega kisika; $\text{O}_2 = 1,2\text{ mg/l}$ in $\text{pH} = 6,8$.

Optimalno pH-okolje za delovanje procesa je med 6,8 in 7,1. 50-odstotna nitritacija je bila v povprečju dosežena pri pH-vrednosti 6,8. Z nižanjem pH vrednosti so se koncentracije nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$) še višale.

Temperatura bistveno vpliva na potek procesa. Optimalno temperaturno okolje je nad $31\text{ }^\circ\text{C}$. Najvišja nastavitev temperature na pilotni čistilni napravi je znašala $34\text{ }^\circ\text{C}$. Pri temperaturah nižjih od $30\text{ }^\circ\text{C}$ intenziteta procesa močno upade. Nenadne spremembe temperature (temperaturo smo v dveh zaporednih dogodkih zvišali za $4,5\text{ }^\circ\text{C}$) nimajo negativnih vplivov na proces.

Na pilotni čistilni napravi smo v povprečju obratovali s koncentracijo raztopljenega kisika $1,2\text{ mg/l}$. Pri višjih koncentracijah raztopljenega kisika ($\text{O}_2 > 2\text{ mg/l}$) nismo zaznali večje hitrosti procesa. Proces se je znatno upočasnil pri koncentraciji raztopljenega kisika $0,4\text{ mg/l}$. Amonijeve bakterije preživijo tudi, če so daljše obdobje izpostavljene anoksičnemu okolju; okolju kjer ni prisotnega prostega raztopljenega kisika.

Nižje pH-vrednosti rezultirajo k nastajanju koncentracij dušikove (III) kisline (HNO_2). Le-ta nastaja iz nitritnega dušika ($\text{NO}_2\text{-N}$). Pri višjih pH-vrednostih nastaja amonijak (NH_3) iz amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$). Oba parametra povzročata, po navedbah strokovne literature, substratno inhibicijo.

Popolna zaustavitev procesa (substratna inhibicija) je bila zaznana pri pH-vrednosti 6, pri kateri nastajajo koncentracije dušikove (III) kisline (HNO_2). Proces se je po doseženi vrednosti $\text{pH} = 6,4$ v nadaljevanju močno upočasnil in pri $\text{pH} = 6$ prenehal potekati. Po dodanem centrifugatu v biološki bazen pilotne čistilne naprave (posledično je pH-vrednost narasla) je proces potekal dalje. Substratna inhibicija z dušikovo (III) kislino (HNO_2) vpliva na sam proces, saj se pri $\text{pH} = 6$ popolnoma ustavi, ne povzroča pa smrtnosti amonijevih bakterij.

Proces smo na pilotni čistilni napravi dalj časa vodili pri pH-vrednosti 8, pri kateri je intenzivnost nastajanja amonijaka (NH_3) velika. Proces je sicer potekal; ni prišlo do popolne zaustavitve, kot pri pH vrednosti 6, vendar je s časom slabil. Do nastajanja amonijaka (NH_3) je prihajalo tudi v zadrževalnem bazenu pilotne čistilne naprave, kjer smo hranili centrifugat po več dni. Od tu smo ga črpali na biološki del pilotne čistilne naprave. Negativnih vplivov na proces zaradi tega nismo zaznali.

Delno nitritacijo amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) v nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$) brez nastajanja nitratnega dušika ($\text{NO}_3\text{-N}$) smo dosegli tudi pri nižjih temperaturah, visoki koncentraciji raztopljenega kisika in visokem zadrževalnem času.

V nadaljevanju raziskovalnega dela bi bilo smiselno testirati proces pri izbrani tehnologiji čiščenja, pri kateri bi v reaktorju uspeli obdržati višjo koncentracijo aktivnega blata. Istočasno bi s tem povišali starost blata, zadrževalni čas pa bi se posledično najverjetneje znižal. Popolno eliminacijo dušika bi dosegli z uvedbo Anammox procesa, za kar bi lahko uporabili en del obstoječe pilotne čistilne naprave.

6 POVZETEK

V magistrskem delu smo se osredotočili na problematiko hranil, predvsem dušika, ki ga povzročajo različni točkovni in razpršeni viri v okolje. Enega bistvenih točkovnih virov dušika predstavljajo tudi komunalne čistilne naprave, namenjene čiščenju predvsem komunalne odpadne vode.

Ne dolgo nazaj odkriti novi procesi razkrivajo več možnosti biološkega odstranjevanja dušika. Tudi zakonodaja nas s svojimi zahtevami sili k odkrivanju novih, učinkovitejših postopkov oz. procesov čiščenja, kot je konvencionalno biološko čiščenje, ki temelji na avtotrofni nitrifikaciji in heterotrofni denitrifikaciji.

Novo odkriti procesi se predvsem uporabljajo za čiščenje visoko obremenjenih odpadnih vod z dušikom. Eno takih predstavlja centrifugat (oz. blatnenica), ki nastaja pri obdelavi anaerobno stabiliziranega blata v gniliščih. V le-teh se namreč sprošča dušik kot pojav razpada proteinov. Centrifugat je v večini primerov še vedno speljan na dotok komunalne čistilne naprave in obremenjuje biološko stopnjo čiščenja. Na Centralni čistilni napravi Ljubljana predstavlja centrifugat glede na dotok 35 % obremenitev z amonijevim dušikom. Koncentracije organskih komponent pa so v centrifugatu nižje. Razmerje KPK : BPK₅ je v centrifugatu 12 : 1, kar dejansko nakazuje na prisotnost težje oz. nerazgradljivih organskih snovi v centrifugatu.

Enega od obetajočih procesov predstavlja Sharon proces (delna nitritacija amonijevega dušika v nitrit in NE v nitrat, kot je običajno za proces nitrifikacije) z Anammox procesom v nadaljevanju. Anammox proces pomeni anaerobno oksidacijo amonijevega dušika v elementarni dušik, pri tem pa služi nitrit kot akceptor elektrona. Zahtevani dotok za Anammox proces predstavljajo koncentracije amonijevega dušika in nitritnega dušika v razmerju 1 : 1,3. Tak dotok dosežemo s prej omenjenim Sharon procesom (delna nitritacija).

Na pilotni čistilni napravi smo vzpostavili Sharon proces. Obdelovali smo centrifugat s Centralne čistilne naprave Ljubljana. Med samim poskusom smo ugotavljali vpliv različnih tehnoloških parametrov, ki bistveno vplivajo na proces. Ugotavljali smo optimalno pH-območje, temperaturno območje, optimalne koncentracije raztopljenega kisika, zadrževani čas in starost blata ter substratno inhibicijo. Rezultati spremljanja procesa na pilotni čistilni napravi so v magistrskem delu prikazani v preglednicah in grafikonih.

Koncentracij nitratnega dušika, ki je produkt procesa nitrifikacije, na iztoku pilotne čistilne naprave nismo izmerili. Ves čas je torej potekala nitritacija oz. oksidacija amonijevega dušika v nitrit. Nitrata nismo izmerili ne pri visokih koncentracijah kisika, ne pri visoki starosti blata in ne pri nižjih temperaturah (25 °C). Opredeljeni trije tehnološki parametri so namreč navedeni kot strategija izpodrivanja nitritnih bakterij iz sistema.

7 SUMMARY

In this thesis we focus on the problem of organic waste; especially nitrogen, caused by the various point and non-point sources in the environment. One significant point sources of nitrogen are also municipal wastewater treatment plants, especially for cleaning waste water; i.e. wastewater generated in the living environment after use in the household and toilet.

New processes, that were discovered not long ago, reveal more options of biological nitrogen removal. Also legislation with their requirements in a way force us to discover new, more efficient treatment processes, such as conventional biological treatment, which is based on autotrophic nitrification and heterotrophic denitrification.

Newly discovered processes are mainly used for cleaning highly polluted wastewater with nitrogen. One of these represents supernatant which results in the treatment of anaerobic stabilized sludge in the digester site. Namely, in the digester the nitrogen is releasing as the phenomenon of protein breakdown. Supernatant in most cases still leads to an influx of municipal wastewater treatment plants and therefore brings additional load to biological treatments. In the Central wastewater treatment facility Ljubljana supernatant represents, depending on the flow, 35% load with ammonium nitrogen. Concentrations of organic components are lower in supernatant. The ratio KPK: BPK5 in supernatant is 12: 1, which actually indicates the presence of harder or non-biodegradable organic substance.

In order to avoid the problems, which polluted waste water is causing on the biological treatment and because of need to reduce operating costs, around the world they already use separate cleaning of supernatant.

One of the promising processes represents the Sharon process (partial nitritation ammonia to nitrite and not in nitrate, as is usually the nitrification process) with the Anammox process that follows. Anammox process is anaerobic oxidation of ammonium nitrogen to elemental nitrogen, while nitrite serves as an electron acceptor. The required flow for the Anammox process is the concentration of ammonium and nitrite nitrogen in the ratio of 1: 1.3. Such flow is achieved through already mentioned process of Sharon (partial nitritation).

In the pilot treatment plant we have established Sharon process. We worked on sludge supernatant from Ljubljana wastewater treatment plant. During the experiment we observed mainly the impact of various technological parameters, which significantly influence the process. We determined the optimal pH range, temperature range, optimal dissolved oxygen concentration, hydraulic restrained time, sludge age and substrates inhibition. The results of the monitoring process on a pilot treatment plant in the thesis are presented in tables and charts.

The fact that is also important is that concentration of nitrate nitrogen, which is a product of nitrification process, was not measured in the outlet of the pilot treatment plant. Therefore nitritation or oxidation of ammonia to nitrite was held all the time. We haven't measured nitrate at high concentrations of oxygen, not with old age mud and not at lower temperatures (25 ° C). Identified three technology parameters are referred to as the strategy of how the system displaces nitrite oxidizing agents.

LITERATURA

- [1] Dušik, pomembne lastnosti, uporaba in zgodovina. Wikipedia; prosta enciklopedija. <http://sl.wikipedia.org/wiki/Du%C5%A1ik> (13.3.2011)
- [2] Dušik; fizikalne in dodatne opisne lastnosti, nahajališče, pridobivanje, uporaba, spojine elementa. http://projekti.svarog.org/periodni_sistem/elementi/007.htm (20.3.2011)
- [3] Harrison R. M. 1999. Understanding our environment. An introduction to Environmental Chemistry and Pollution. Third Edition. The Royal Society of Chemistry: p. 125, 259.
- [4] Jenicek P. in sod. 2006. Denitritation of reject water using primary sludge as organic substrate. Sustainable sludge management: state of the art, challenges and perspectives, IWA specialized conference. Moscow, International Water Association, 29. do 31. maj 2006: p. 544–551.
- [5] Wiesmann U., In Su Choi, Dombrowski E.M. 2007. Fundamentals of Biological Wastewater Treatment. Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Einheim, first edition: p. 40, 223, 232-233.
- [6] Osnovni ekološki principi. Ljubljana. Univerza v Ljubljani; Biotehniška fakulteta. <http://web.bf.unilj.si/zt/mikro//homepage/krozenjeDUSIK.pdf> (6.5.2011)
- [7] Gerardi M. H. 2002. Nitrification and denitrification in the activated sludge process. New York, Wastewater microbiology: p. 3–9, 17–20, 103–122, 135–141.
- [8] Henze M., M.C.M van Loosdrecht, Ekama G.A., Brdjanovic D. 2008. Biological wastewater treatment. Principles, modelling and design. London, IWA Publishing: p. 39, 87– 98, 139–148, 415-422.
- [9] Miklavčič J. 2010. Primernost aktivnega blata kot vira ogljika za denitrifikacijo. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta (samozaložba J. Miklavčič): str. 12-13, 22-25.
- [10] The Urban Waste Water Treatment Directive. 91/271/EEC; 1991.
- [11] Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Uradni list RS št. 35/1996.
- [12] Spremembe in dopolnitve Uredbe o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Uradni list RS št. 90/1998.
- [13] Spremembe in dopolnitve Uredbe o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Uradni list RS št. 31/2001.
- [14] Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Uradni list RS št. 45/2007: str. 6170-6181.

- [15] Spremembe in dopolnitve Uredbe o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Uradni list RS št. 63/2009: str. 9044-9045.
- [16] Spremembe in dopolnitve Uredbe o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav. Uradni list RS št. 105/2010: str. 16396-16399.
- [17] Characteristics of wastewater.
http://www.ehow.com/list_6864949_characteristics-waste-water.html (7.5.2012)
- [18] Melink M. 2010. Termofilni anaerobni procesi. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba M. Melink): str. 7-12.
- [19] Roš M., Zupančič G.D. 2010. Čiščenje odpadnih voda. Zbirka Ekotehnologije in trajnostni razvoj 1. Velenje, Visoka šola za varstvo okolja: str. 33, 35.
- [20] Harrison J.R. in sod. 2005. Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants. USA, Water environment federation (WEF), American society of civil engineers (ASCE), Environmental and water resource institute (EWRI): p. 68-72.
- [21] Erčulj, M. 2003. Tretja stopnja čiščenja odpadnih voda ter primerjava SBR in cevnihi reaktorjev. Diplomsko naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo (samozaložba M. Erčulj): str. 10, 11.
- [22] Jung J.Y. in sod. 2006. Successful cultivation of Anammox bacteria using combination of incubation reactor packed with non-woven media and UASB reactor seeded with anaerobic granular sludge. Sustainable sludge management: state of the art, challenges and perspectives, IWA specialized conference. Moscow, International Water Association, 29. do 31. maj 2006: p. 551-558.
- [23] Volcke E. I. P. 2006. Modelling, analysis and control of partial nitrification in a SHARON reactor. Belgium, PhD thesis, Ghent University: p. 2, 21.
http://biomath.ugent.be/publications/download/VolckeEveline_PhD.pdf (20.2.2011)
- [24] Young-Ho Ahn. 2006. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review. Process Biochemistry, Volume 41, Issue 8: p. 1709–1721.
- [25] L.G.J.M. van Dongen, Jetten M.S.M., M.C.M. van Loosdrecht. 2001. The Combinet Sharon/Anammox Process. A sustainable method for N-removal from sludge water. London, IWA Publishing: p. 7-12.
- [26] Szatkowska B., Piazza E., Trela J., Hultman B., Bosander J. 2006. Combined partial nitrification and anammox biofilm system as a sustainable solution for supernatant treatment. Sustainable sludge management: state of the art, challenges and perspectives, IWA specialized conference. Moscow, International Water Association, 29. do 31. maj 2006: p. 531–544.
- [27] Anammox; process background, history, application, references. Wikipedia; the free encyclopedia.

- http://en.wikipedia.org/wiki/Anammox#Process_background (7.5.2012)
- [28] Khin T., Annachhatre A. P. 2004. Novel microbial nitrogen removal processes. *Biotechnology Advances*, Vol. 22, Iss. 7, September 2004: p. 519–532.
- [29] Jenicek P. in sod. 2006. Denitritation of reject water using primary sludge as organic substrate. Sustainable sludge management: state of the art, challenges and perspectives, IWA specialized conference. Moscow, International Water Association, 29. do 31. maj 2006: p. 544–551.
- [30] Grontmij Limited, Grove house, Mansion gate drive, Leeds. Sharon; N - removal over nitrit.
<http://www.grontmij.ie/mediacentre/Documents/SHARON.pdf> (20.3.2011)
- [31] Wouter R. L. van der Star, Abma W. R., Blommers D., Mulder J. W., Tokutomi T., Strous M., Picioreanu C., Loosdrecht M. C. M. 2007. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. Department of Biotechnology, Delft University of Technology, The Netherlands. *Water research*, Iss. 41: p. 4149-4163.
http://www.researchgate.net/publication/6253120_Startup_of_reactors_for_anoxic_ammonium_oxidation_experiences_from_the_first_fullscale_anammox_reactor_in_Rotterdam (7.5.2012)
- [32] Centralna čistilna naprava Ljubljana. 2011. Poročilo o delovanju CČNL v letu 2010. Ljubljana, JP Vodovod – Kanalizacija, d. o. o.: str. 18
- [33] Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik. 2012. Poročilo o delovanju CČN Domžale-Kamnik v letu 2011. Domžale, JP CČN Domžale-Kamnik d.o.o.: str. 12, 13.
- [44] Streble H., Krauter D. 2006. Das Leben im Wassertropfen – Mikroflora und Mikrofauna des Süßwassers, Kosmos.
- [45] Babič R. 2012. Komentar k sliki 18; slika aktivnega blata iz prezračevalnega bazena na Centralni čistilni napravi Ljubljana. JP VODOVOD-KANALIZACIJA d.o.o., ustni vir.