

Anaerobni postupak za uklanjanje organskih (heterotrofni) sastojaka iz otpadne vode ili mulja - Postupak s pomoću aktivnog mulja

To su biološki postupci

u kojima se s pomoću mikroorganizama, bez prisustva kisika, otopljeni sastojci i netopljive čestice organskog podrijetla iz otpadne vode ili mulja (primarni ili suvišak aktivnog mulja dobiven postupkom aerobne obradbe otpadne vode)

prevode u plin - bioplin, kojeg čine metan (CH_4) i ugljik(IV)-oksid (CO_2).

Pri tome nastaje mala količina biomase anaerobnog mulja.

Ako su u otpadnoj vodi ili mulju kao supstratu za anaerobni proces prisutni sastojci sa sumporom i/ili nitratom, u nastalom plinu može biti sumporovodik (H_2S), odnosno dušik (N_2).

Također, u plinu može biti prisutan i vodik (H_2), koji nastaje kao međuprodukt, a upotrebljavaju ga mikroorganizmi za redukcijske procese koji se odvijaju tijekom anaerobne razgradnje.

Dušik, vodik i sumporovodik mogu činiti 10-20 % volumnog udjela nakupljenog plina, od čega sumporovodik čini 0,5-3 %, i u toj količini plinu daje veoma neugodan miris.

Kako se anaerobna razgradnja (fermentacija) otpadne vode ili mulja provodi bez prisustva kisika, to razgradnju sastojaka do metana kao konačnog produkta metanske fermentacije mogu provoditi bakterijske vrste koje pripadaju grupi anaerobnih ili obvezatno anaerobnih metanogenih bakterija.

Anaerobna razgradnja odpadne vode ili mulja do metana odvija se kroz tri stupnja:

hidroliza sastojaka složene kemijske strukture

kiselinska fermentacija

metanska fermentacija

Hidroliza i kiselinska fermentacija imaju ulogu pripreme otpadne vode ili mulja kao supstrata za **metansku fermentaciju**.

Proces anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja do metana provodi veliki broj bakterijskih vrsta međusobno združenih kometabolitičkim zakonitostima u različite mješovite mikrobne zajednice.

Najčešće su to bakterijske zajednice.

Novija literatura u području anaerobnih procesa navodi da u takvim zajednicama mogu obitavati protozoe i gljive.

Vrijeme odvijanja pojedinih reakcijskih stupnjeva (hidroliza, kiselinska i metanska fermentacija) ovisi o kakvoći organskih sastojaka u supstratu. Sva tri reakcijska stupnja moraju biti međusobno usklađena kako ne bi došlo do nakupljanja međuprodukata koji mogu ometati tijek reakcijskih stupnjeva.

Anaerobne mješovite bakterijske zajednice adaptirane i kometabolitički usklađene, temelj su učinkovitog odvijanja procesa anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja do metana.

Anaerobna razgradnja (fermentacija) mulja primjenjuje se za obradbu primarnog i suviška aktivnog mulja, nastalih provedbom primarnih i sekundarnih postupaka aerobne obradbe otpadne vode.

Iskustva u primjeni procesa aerobne obradbe otpadne vode pokazala su da se godišnje po stanovniku proizvede 10-20 kg suhe tvari suviška mulja, koji se zbog prisustva patogenih mikroorganizama ne može uporabiti za gnojidbu zemljišta bez prethodne obradbe.

Anaerobnom razgradnjom mulja do metana proizvede se stabilizirani mulj koji se može odlagati na polja.

Anaerobna razgradnja otpadne vode primjenjuje se za obradbu otpadne vode s koncentracijom organskih sastojaka većim od 3000 mg O₂/l izraženih kao KPK-vrijednost.

To su otpadne vode iz proizvodnje mlijeka, šećera i mesnih prerađevina te otpadne vode iz prerade kvasca i otpadne vode s farma životinja), a u novije vrijeme otpadne vode deponija-odlagališta smeća otpadne vode kemijske industrije.

To su visoko onečišćene otpadne vode čijom bi aerobnom obradbom s aktivnim muljem nastale velike količine aktivnog mulja.

Zbog toga se takve otpadne vode obrađuju procesima anaerobne razgradnje uz proizvodnju bioplina kao izvora energije.

Zbog tih i drugih čimbenika anaerobni procesi obradbe otpadne vode imaju prednost pred aerobnim procesima, poglavito kada se radi o razgradnji sastojaka visoko onečišćenih otpadnih voda u kojima su prisutni lako razgradljivi organski sastojci.

Prednosti primjene anaerobnog procesa pred aerobnim procesom obradbe otpadne vode s visokim stupnjem onečišćenja su:

mala količina proizvedene biomase anaerobnih mikroorganizama (anaerobnog mulja) budući se oko 90 % biorazgradljivih sastojaka s ugljikom prevodi u plin, a svega 10 % u biomasu anaerobnih mikroorganizama

mala potreba na hranjivim sastojcima (dušik i fosfor) s obzirom na mali prirast biomase anaerobnih mikroorganizama, pa u većini slučajeva njihova koncentracija u otpadnoj vodi ili mulju premašuje koncentracije potrebne za sintezu biomase anaerobnih mikroorganizama. Stoga se kao suvišni sastojci mogu naći u pročišćenoj vodi ili stabiliziranom (fermentiranom) mulju.

proces se provodi u zatvorenim reaktorima (fermentorima) pa je širenje neugodnog mirisa iz otpadne vode ili mulja ili razgradnih produkata spriječeno.

proces je anaeroban (bez unosa kisika) pa je potrebna energija za održavanje procesa znatno smanjena

konačni produkt anaerobnog procesa obradbe otpadne vode je: pročišćena voda s učinkom uklanjanja organskih sastojaka preko 80 % (izraženo kao KPK-vrijednost), proizvedeni plin kao izvor energije ili topline i biomasa anaerobnih mikroorganizama (anaerobni mulj) koja se može uporabiti kao gnojivo ukoliko u njima nisu prisutne značajnije koncentracije kovina ili drugih toksičnih sastojaka

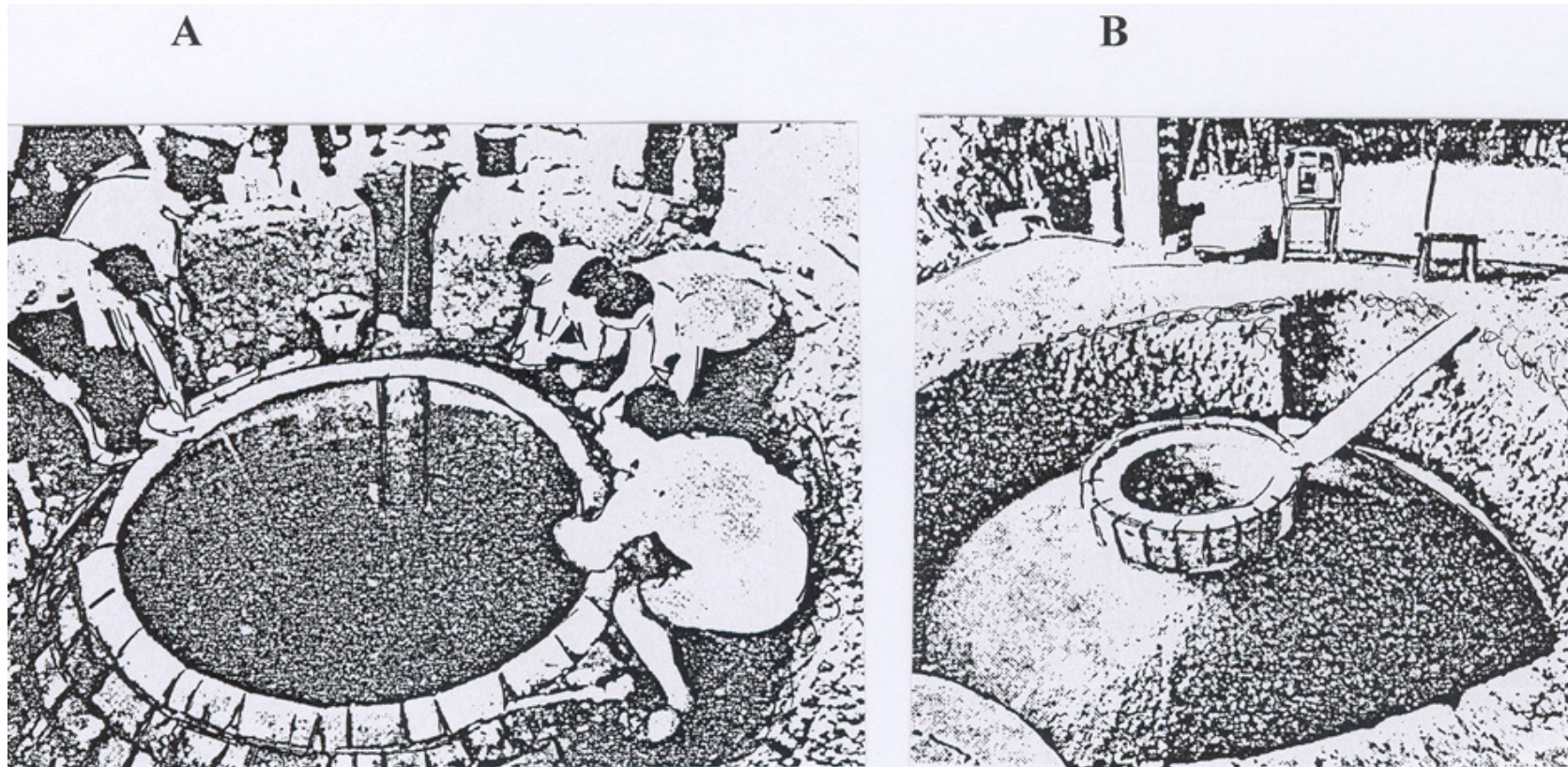
Nedostaci procesa anaerobne razgradnje (fermentacije) su:

velika osjetljivost procesa i zbog neznatnog kolebanja vrijednosti odabranih osnovnih čimbenika vođenja procesa: pH-vrijednost i temperatura

utrošak topline jer je proces anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja, tijekom koje nastaje mala količina biomase anaerobnih mikroorganizama, endoterman pa se otpadna voda ili mulj kao supstrat u reaktoru (fermentoru) moraju grijati ako je proces diskontinuiran kako bi se održala odabrana temperatura procesa (mezofilna ili termofilna) ili ih predgrijavati ako je proces kontinuiran.

prisutnost hranjivih sastojaka s dušikom i fosforom u pročišćenoj vodi, zbog njihovog malog utroška tijekom rasta anaerobne biomase mikroorganizama

Anaerobni proces bio je u primjeni već 1859. godine u Kini s ciljem dobivanja i uporabe metana kao energetskog goriva iz otpadne vode i čvrstih otpadaka sa stočnih uzgajališta. Anaerobni reaktori (fermentori) bili su jednostavne izvedbe, oblika jajeta ili kruške, ukopani u zemlju.



Izgled anaerobnog reaktora (fermentora), jajolikog oblika, ukopanog u zemlju, tijekom izgradnje (A) i prije puštanja u rad (B)

Čimbenici učinkovite provedbe procesa anaerobne razgradnje sastojaka u otpadnoj vodi ili mulju

- kakvoća otpadne vode ili mulja kao hranjivog supstrata**
- temperatura**
- pH-vrijednosti izvanstaničnog okoliša**
- koncentracija hranjivih sastojaka (dušika i fosfora)**
- parcijalni tlak plina**
- redoks potencijal**
- koncentracija toksičnih sastojaka u otpadnoj vodi ili mulju**
- održavanje mikrobiološke kakvoće i biokemijske aktivnosti anaerobnih mikroorganizama u mulju**
- način vođenja i kontrola procesa**

Kakvoća otpadne vode ili mulja kao supstrata za anaerobni proces

Lako razgradljive otopljene sastojke organskog podrijetla u otpadnoj vodi anaerobni mikroorganizmi razgrađuju kao izvore ugljika i energije bez prisustva kisika, kiselinskom i metanskom fermentacijom, uz nastajanje plina metana i ugljik(IV)-oksida ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) kao konačnog produkta razgradnje.

Sastojke složenije kemijske strukture otopljene u otpadnoj vodi tijekom anaerobne razgradnje, hidrolizne bakterije prevode u sastojke dostupne kao supstrat kiselinskim i metanogenim bakterijama.

Odvijanje sva tri reakcijska stupnja: hidrolize, kiselinske i metanske fermentacije tijekom procesa anaerobne razgradnje otpadne vode ovisi o kakvoći otpadne vode.

Kakvoća otpadne vode iz prehrambene industrije (proizvodnja mlijeka i šećera), i fermentacijske industrije (proizvodnja kvasca), s obzirom na vrste sastojaka se ne mijenja što omogućuje učinkovitu provedbu procesa anaerobne razgradnje (fermentacije).

Nakon provedenog procesa anaerobne razgradnje otpadne vode KPK-vrijednost pročišćene vode ne zadovoljava kakvoćom za ispust u vodne tokove, pa se voda iz anaerobnog procesa dodatno pročišćava najčešće aerobnom obradom.

Uporabom primarnog i suviška aktivnog mulja (dobivenih u procesu aerobne obradbe otpadne vode) kao supstrata za anaerobne procese, sastojci su u netopljivom obliku pa se njihova razgradnja obvezatno provodi kroz sva tri reakcijska stupnja (hidroliza, kiselinska i metanska fermentacija).

Pri tome je hidroliza najodgovorniji reakcijski stupanj koji vremenski najduže traje, a bakterije koje provode hidrolizu moraju posjedovati egzoenzime osebujne za hidrolizu bjelančevina, masti, celuloze i škroba (polisaharida) i drugih sastojaka složene kemijske strukture.

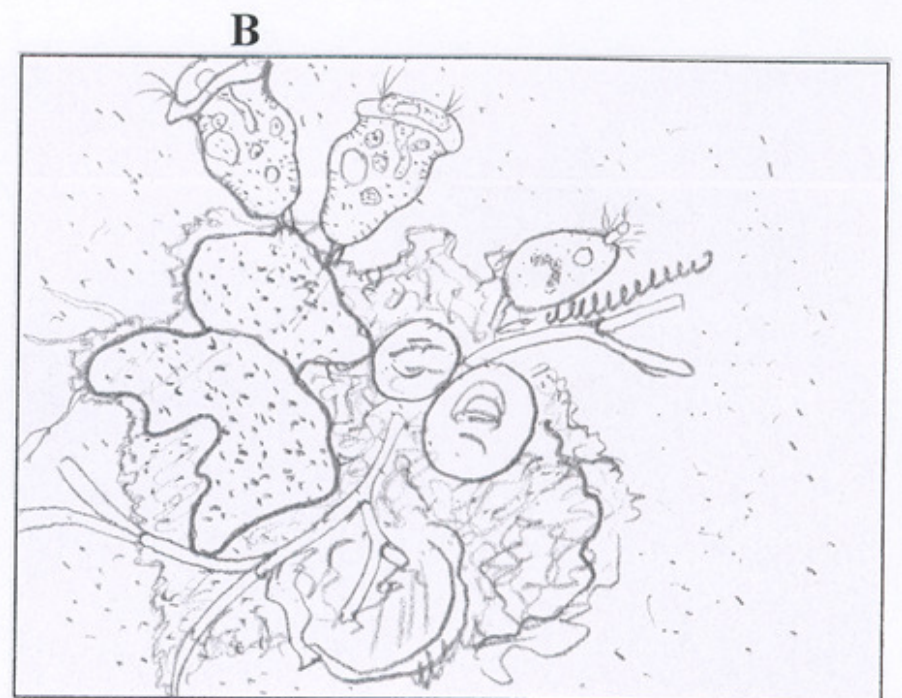
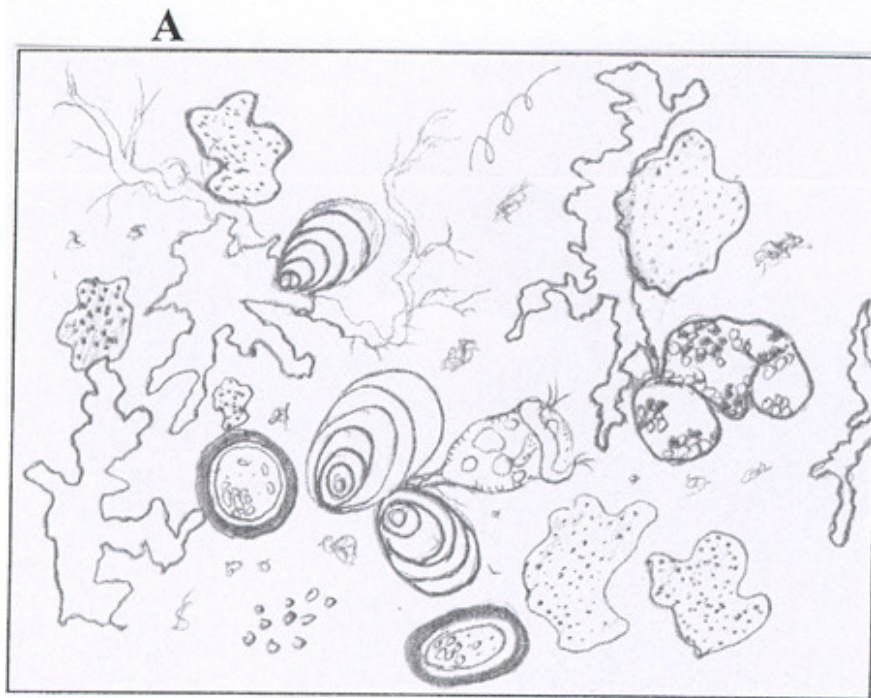
Time se netopljivi sastojci mulja prevode u topljive sastojke jednostavne kemijske strukture koje kao izvore ugljika i energije uporabljaju kiselinske i metanogene bakterije.

Kako hidroliza u procesu anaerobne fermentacije traje najduže, to će ukupno vrijeme trajanja procesa anaerobne razgradnje ovisiti o vremenu trajanja hidrolize. Iskustva su pokazala da je pri mezofilnoj temperaturi potrebno od 35-40 dana za postizanje 60 % razgradnje sastojaka mulja, od čega za hidrolizu 12-17 dana.

Kemijska kakvoća organskih sastojaka u otpadnoj vodi razlikuje se znatno od kemijske kakvoće sastojaka mulja, s tim da nema bitne razlike u kemijskoj kakvoći primarnog i suviška aktivnog mulja, ali s obzirom na mikrobiološku kakvoću i izgled oni se bitno razlikuju.

Primarni mulj (suspendirane čestice i mikroorganizmi odstranjeni tijekom provedbe primarnih postupaka obradbe otpadne vode) čine: masti, bjelančevine, celuloza, škrob i drugi ugljikohidrati,

a suvišak aktivnog mulja (pahuljice koje čine različite vrste mikroorganizama i suspendirane čestice) čine: bjelančevine, ugljikohidrati, aminokiseline, masti i drugi manje zastupljeni sastojci.

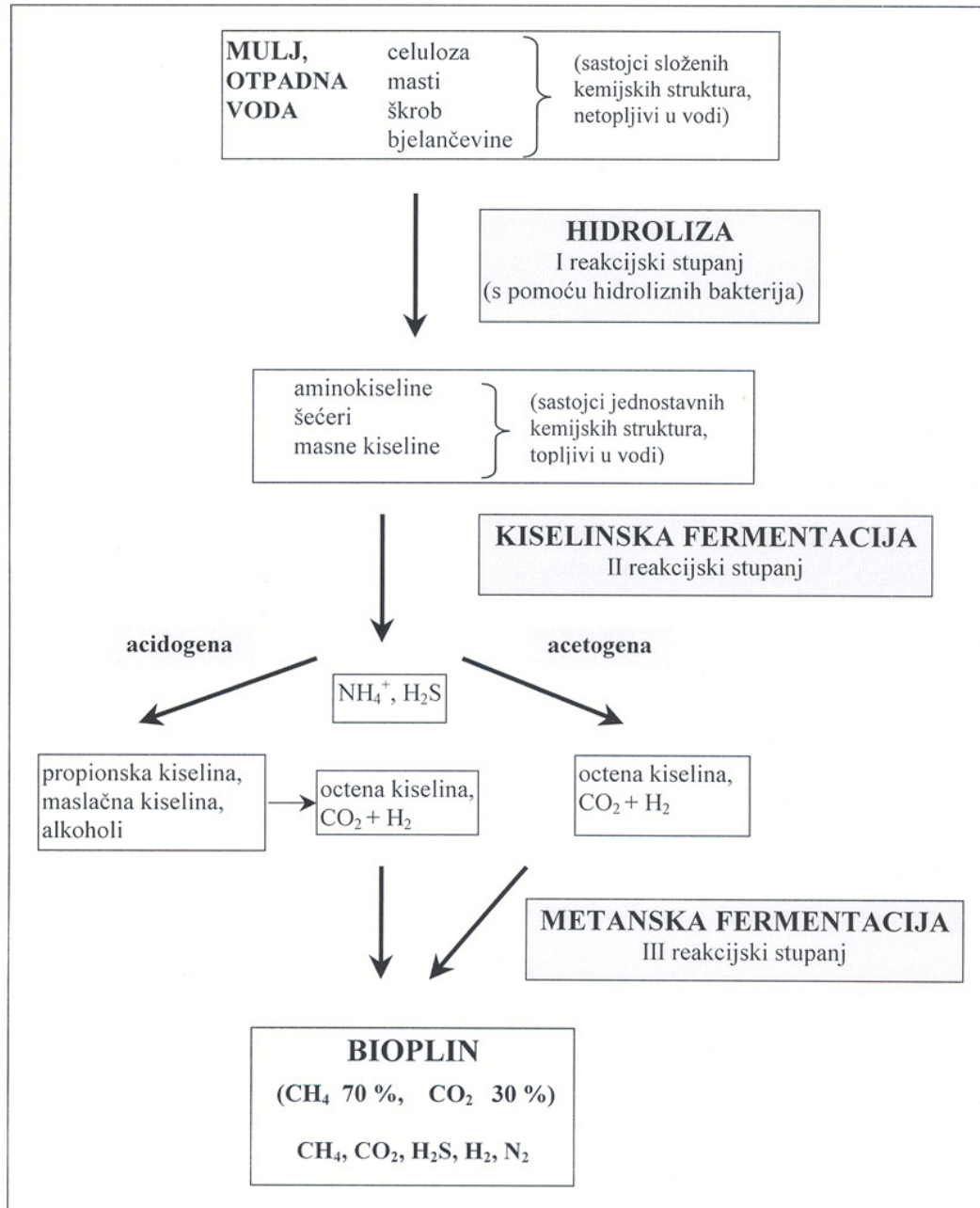


Mikroskopski izgled mulja:

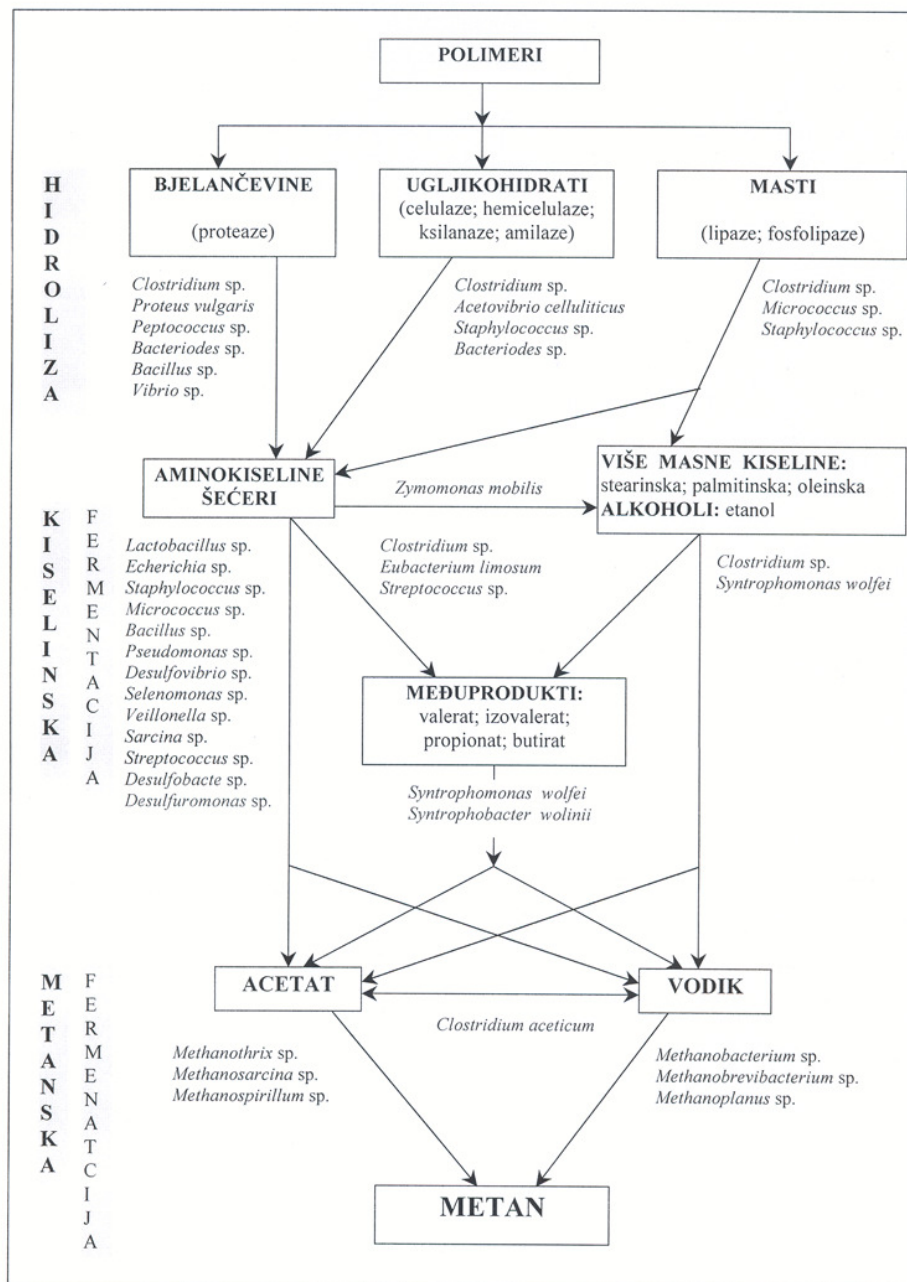
- A primarni mulj (suspendirane čestice, masti, celuloza, škrob i poneki mikroorganizam, posebice bakterije)
- B aktivni mulj (različite vrste mikroorganizama i manji broj suspendiranih čestica koje povezuju mikroorganizme u pahuljicu mulja)

Anaerobna razgradnja otpadne vode obvezatno se odvija provedbom kiselinske i metanske fermentacije, a hidroliza se odvija samo ako su u otpadnoj vodi prisutni sastojci složene kemijske strukture.

Anaerobna razgradnja (fermentacija) primarnog i suviška aktivnog mulja do metana obvezatno se odvija provedbom sva tri reakcijska stupnja: hidroliza, kiselinska i metanska fermentacija uz sudjelovanje velikog broja mikroorganizama

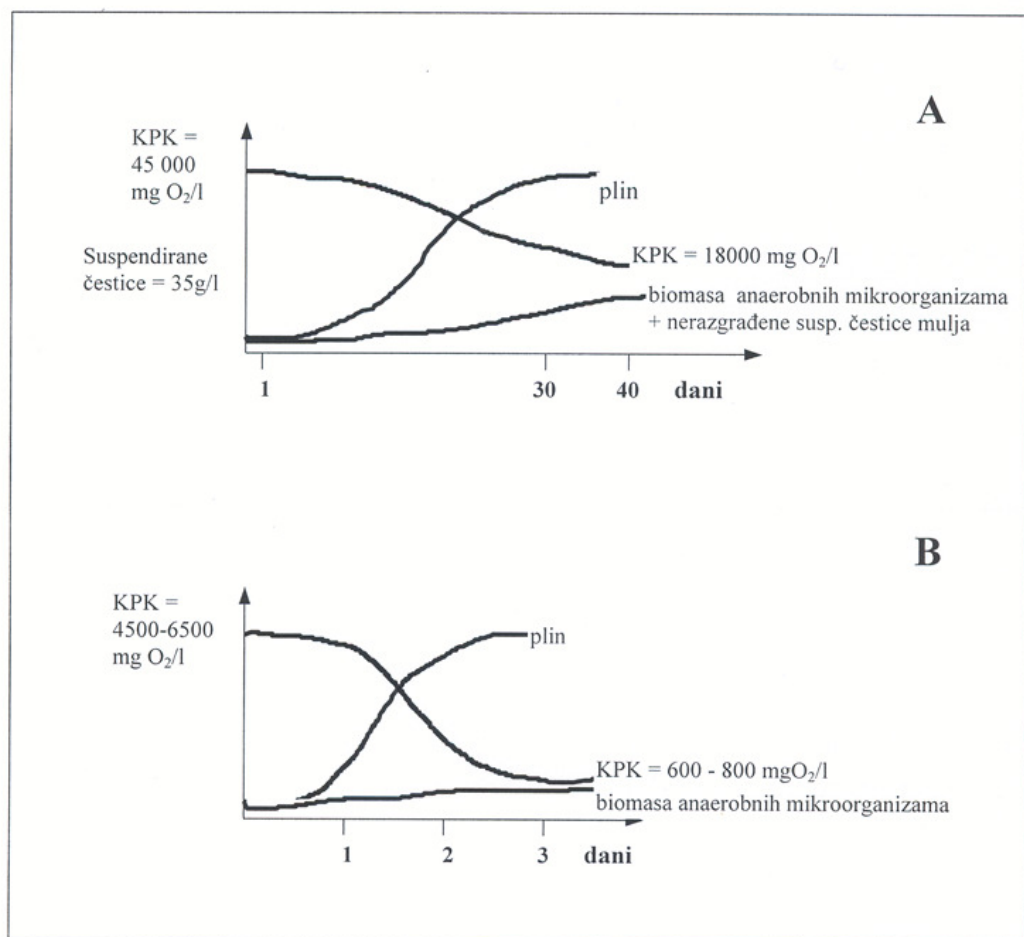


Reakcijski stupnjevi koji prate tijek procesa anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja



Reakcijski stupnjevi i mikroorganizmi koji prate tijekom procesa anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja

Anaerobnim procesom potrebno je postići takav stupanj razgradnje da proces bude ekonomičan, odnosno da se postigne minimum 85-90 %-tna razgradnja sastojaka iz otpadne vode, odnosno 60 %-tna razgradnja mulja koja omogućuje da mulj bude stabiliziran (uništeni patogeni mikroorganizmi), Slika 157. Takav mulj ili s drugim dodacima (poljoprivrednim otpacima) se može kao gnojivo odlagati na zemljište, odnosno obradive površine.



Grafički prikaz relativnih promjena koncentracije organskih sastojaka izraženih kao KPK-vrijednost i prirast biomase anaerobnih mikroorganizama uz tvorbu plina, tijekom:

anaerobne razgradnje mulja (A)
anaerobne razgradnje otpadne vode (B)

Iskustva u primjeni **anaerobnog procesa obradbe otpadne vode s visokom koncentracijom organskih sastojaka** pokazala su da iz organskih sastojaka prisutnih u otpadnoj vodi, izraženih kao KPK-vrijednost, može nastati:

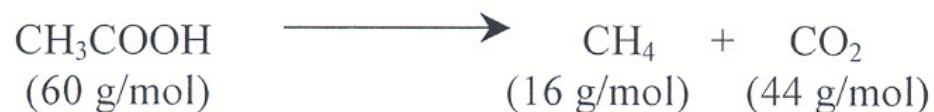
iz 1 kg KPK	→	0,7 - 1 m ³ plina
iz 1 kg KPK	→	0,25 kg CH ₄

a ukoliko se **provodi anaerobna razgradnja mulja**, slijedi da:

1 kg mulja odgovara 1,3 - 1,7 kg KPK

Primjer: *Izračunavanje količine metana koja može nastati iz octene kiseline*

Iz jednog mola octene kiseline dobije se anaerobnom razgradnjom: 1 mol CH₄ i 1 mol CO₂



To znači da iz 1 g CH₃COOH nastaje približno 0,267 g CH₄.

Primjenom metode oksidacije s bikromatom dobije se vrijednost KPK za octenu kiselinu:



Slijedi da je za oksidaciju 1 g CH₃COOH približno potrebno 1,067 g kisika.

Po 1g KPK-vrijednosti se može dobiti $0,267 / 1,067 = 0,25$ g metana ili pri normalnim uvjetima 0,35 l metana.

Brzina reciklacije biomase anaerobnog mulja (suspenzija mulja i pročišćene vode):

$$R = Q_{\text{rec}} / Q_{\text{O.V.}} \quad (\%)$$

Q_{rec} = količina reciklirane suspenzije anaerobnog mulja i pročišćene vode (m^3/d)

$Q_{\text{O.V.}}$ = količina otpadne vode (m^3/d)

Volumno opterećenje anaerobnog reaktora (fermentora)

$$V_{\text{opt.F}} = Q_{\text{O.V.}} \times C_{\text{BPK}_5} / V_{\text{F}} \quad (\text{kg BPK}_5 / \text{m}^3 \text{ d})$$

$Q_{\text{O.V.}}$ = količina otpadne vode (m^3/d)

C_{BPK_5} = koncentracija otopljenih sastojaka ($\text{kg BPK}_5/\text{m}^3$)

V_{F} = volumen anaerobnog reaktora (fermentora) (m^3)

Temperatura

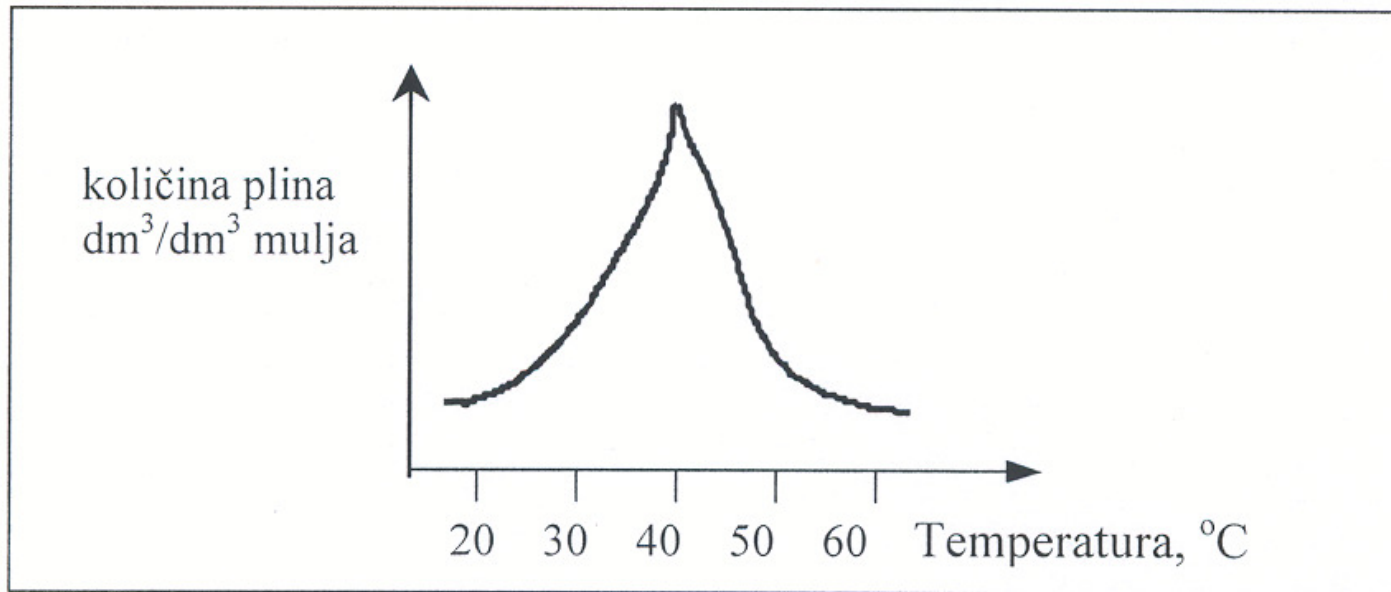
Anaerobna razgradnja otopljenih sastojaka u otpadnoj vodi ili netopljivih sastojaka u mulju može se provoditi pri različitim temperaturama procesa: **psihrofilnoj** (15-25 oC); **mezofilnoj** (30-40 oC) i **termofilnoj temperaturi** (50-75 oC).

Za odabrano temperaturno područje anaerobnog procesa potrebno je adaptirati anaerobne mikroorganizme kako bi se uskladila sva tri reakcijska stupnja.

Pri tome je potrebno odabranu temperaturu održavati s neznatnim odstupanjem (primjerice, odstupanje za 1 oC za odabrano termofilno područje) kako bi se iskorištenje sastojaka u plin održalo na ustaljenoj razini.

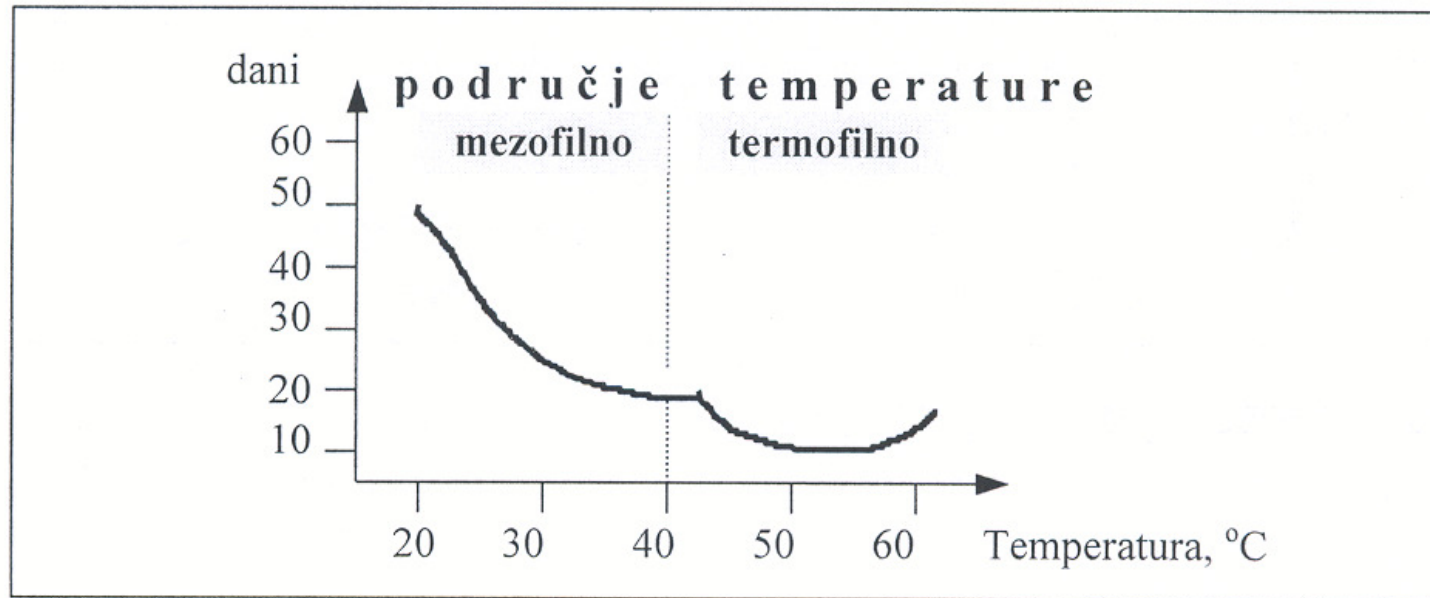
Tijekom anaerobne razgradnje nastaje mala količina mikrobne biomase (10 % od ukupne količine lako razgradljivih sastojaka s ugljikom prevodi se u mikrobnu biomasu), pa je proces endoterman što zahtijeva grijanje supstrata u anaerobnom reaktoru ili predgrijavanje supstrata prije punjenja anaerobnog reaktora.

Iskustva u primjeni anaerobnih procesa za obradbu otpadne vode ili mulja pokazala su da se maksimalna količina plina može proizvesti pri temperaturi 40 oC, a da za svaki stupanj promjene temperature na nižu ili višu vrijednost od optimalne (mezofilne temperature) smanjuje se produkcija plina, a u svezi s tim i koncentracija metana u plinu



Količina proizvedenog plina u ovisnosti o temperaturi procesa anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja

Porastom temperature od odabranog mezofilnog do termofilnog temperaturnog područja ubrzava se proces anaerobne razgradnje, ali zbog velikog utroška energije potrebne za grijanje supstrata i održavanje termofilne temperature, anaerobni procesi obradbe otpadne vode ili mulja provode se pri mezofilnoj temperaturi (30-40 oC) kao ekonomičnoj



Vrijeme trajanja procesa anaerobne razgradnje (fermentacije) otpadne vode ili mulja u ovisnosti o temperaturi

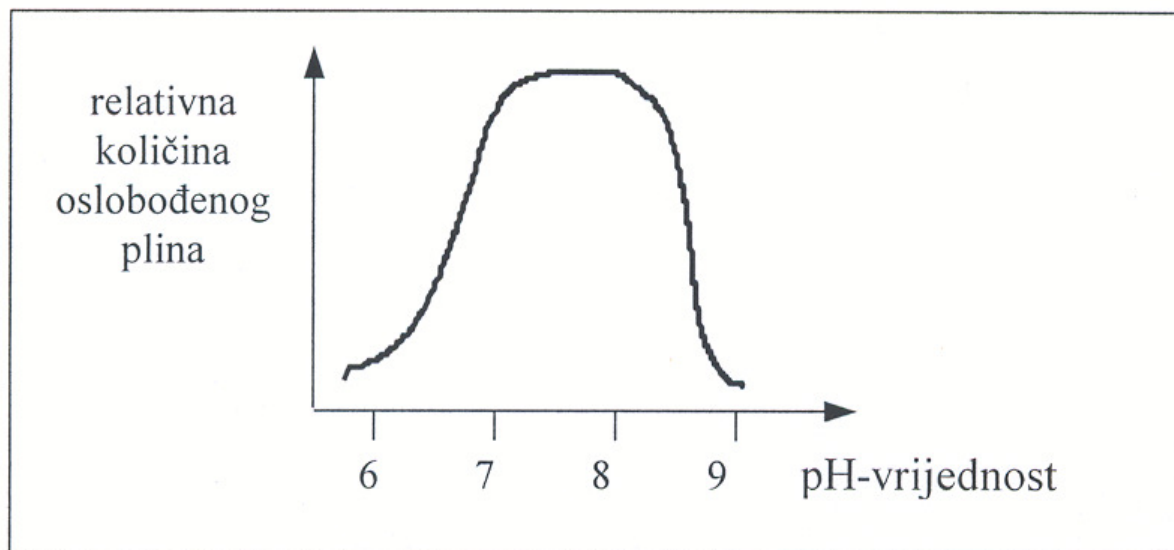
Iskustva u vođenju anaerobnog procesa obradbe otpadne vode ili mulja su pokazala da je dozvoljeno odstupanje temperature za mezofilno temperaturno područje 2-3 oC, a svega 1 oC za termofilno temperaturno područje zbog osjetljivosti metanogenih bakterija.

pH-vrijednost izvanstaničnog okoliša

Ustaljena proizvodnja plina tijekom odvijanja procesa anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja postiže se u području pH-vrijednosti od 6,8-8,2.

Ako se poremeti tijek reakcijskih stupnjeva anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja nakupljaju se hlapljive kiseline kao međuprodukti kiselinske fermentacije, a pri tome se snižava pH-vrijednost vodenog okoliša (ispod 6,8) što utječe na aktivnost metanogenih kultura.

Porast pH-vrijednosti vodenog okoliša (više od 8,2) može nastati razgradnjom sastojaka s dušikom (hidrolizom), primjerice bjelančevina. Hidrolizom nastaje amonijak koji povećava pH-vrijednost vodenog okoliša i utječe na aktivnost metanogenih kultura



Relativne promjene količine oslobođenog plina u ovisnosti o pH-vrijednosti izvanstaničnog okoliša tijekom anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja

Koncentracija dušika i fosfora i drugih sastojaka u otpadnoj vodi ili mulju

Da bi se mikroorganizami koji sudjeluju u odvijanju reakcijskih stupnjeva procesa anaerobne razgradnje organskih sastojaka mogli umnožavati a time i održavati aktivnost, u otpadnoj vodi ili mulju moraju biti prisutni osim sastojaka s ugljikom i sastojci s dušikom i fosforom kao izvori hranjiva.

U anaerobnom procesu mikroorganizmi (anaerobni mulj) imaju znatno manju potrebu za hranjivim sastojcima (N i P) u usporedbi s aerobnim mikroorganizmima, jer imaju mali prirast.

Tako primjerice, iz organskih sastojaka u otpadnoj vodi (lako razgradljivih i izraženih kao BPK_5 -vrijednost), može nastati svega 0,05 g biomase anaerobnog mulja/g BPK_5 u usporedbi s prirastom aerobnog mulja koji nastaje u količini 0,4-0,6 g biomase aerobnog mulja/g BPK_5 .

S tim u svezi je i omjer C:N:P znatno manji **za održavanje anaerobnog procesa**, a iznosi:

$$\mathbf{C:N:P = 100:0,5:0,02}$$

u odnosu na onaj koji je potreban za rast aerobnih mikroorganizama u mulju a iznosi

$$\mathbf{C:N:P = 100:5:1}$$

Stoga je za očekivati da će pročišćena voda nakon provedbe anaerobnog procesa razgradnje sadržavati još uvijek visoke koncentracije sastojaka s dušikom i fosforom. Za njihovo uklanjanje iz vode potreban je dodatni stupanj obradbe.

Osim izvora ugljika i hranjiva (dušika i fosfora), za održavanje dobre mikrobiološke aktivnosti anaerobnih mikroorganizama, posebice metanogenih bakterija, poželjno je da su u otpadnoj vodi ili mulju prisutne kovine željezo, kobalt, molibden, nikal (Fe, Co, Mo, Ni) koje sudjeluju u kemijskoj strukturi enzima i koenzima metanogenih bakterija, primjerice, koenzim F420, koenzim M, metil-koenzim M.

Parcijalni tlak plina i redoks potencijal

U procesu anaerobne razgradnje otopljenih sastojaka iz otpadne vode ili netopljivih sastojaka iz mulja kao konačni produkt nastaje plin (bioplin), koji se iz fermentora odvodi u spremnik plina.

Iskustava u primjeni anaerobnog procesa obradbe otpadne vode ili mulja su pokazala da iz **1 kg razgradljivih organskih sastojaka izraženih kao KPK-vrijednost može nastati 0,8-1 m³ plina.**

Koliko će plin sadržavati metana ovisi o kakvoći sastojaka otpadne vode ili mulja.

Oni sastojci koji hidrolizom ili kiselinom fermentacijom daju octenu kiselinu, metanol i amine (sastojci s metilnom skupinom) mogu doprinjeti većoj koncentraciji metana u plinu.

Sastojke s metilnom skupinom metanogene bakterije redukcijom s vodikom prevode u metan.

Mikrobiološkom kontrolom anaerobnog mulja je dokazano da mali broj bakterija kao obvezatni anaerobi mogu tvoriti metan iz ugljik(IV)-oksida i vodika (CO_2 i H_2). Nastali plin se odvodi iz anaerobnog reaktora kako bi se održao parcijalni tlak plina iznad tekućine od 1 bara potreban za neometano odvijanje svih reakcijskih stupnjeva procesa.

Dokazano je da za potpuno prevođenje octene kiseline (acetata) u metan je dovoljan tlak plina u anaerobnom reaktoru 0-0,5 bara, a u svezi s tim definiran je i redoks potencijal od -200 do -400 mV pri kojem se održava povoljan tlak plina.

Prisustvo toksičnih sastojaka u otpadnoj vodi ili mulju

U otpadnoj vodi osim lako razgradljivih organskih sastojaka mogu biti prisutni i organski sastojci koji djeluju kao inhibitori aktivnosti anaerobnih mikroorganizama, poglavito metanogenih kultura.

Tako primjerice u otpadnoj vodi podrijetlom iz kemijske industrije se mogu nalaziti spojevi: fenoli, formaldehid, različiti pesticidi, klorirani aromatski spojevi, cijanidi, amonijak i sulfati.

Osim navedenih, u vodi i mulju se mogu nalaziti kadmij, krom, živa (Cd, Cr, Hg) i druge kovine koje toksično djeluju na većinu anaerobnih bakterija.

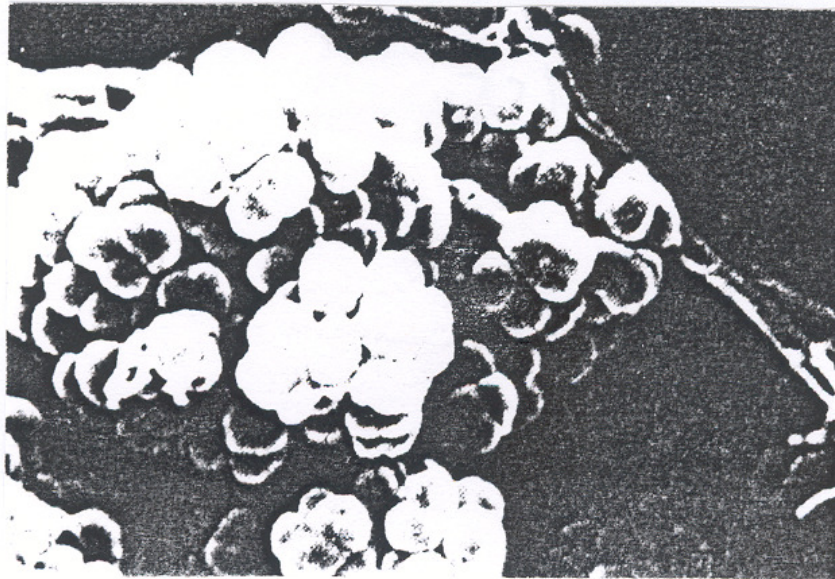
Mikrobiološka kakvoća i biokemijska aktivnost anaerobnih mikroorganizama

Za razliku od aerobnog mulja u kojem obitavaju bakterije, kvasci, alge, protozoe, metazoe i drugi organizmi,

u anaerobnom mulju obitavaju uglavnom različite vrste bakterija i to samo one koje za svoj rast trebaju ili vrlo male količine kisika (hidrolizne bakterije) ili nemaju potrebu za kisikom (kiselinske bakterije), odnosno one koje svoju aktivnost održavaju u supstratu bez prisutnosti kisika (obvezatni anaerobi ili metanogene bakterije).

Većina anaerobnih bakterija su kugličastog oblika, nalik štapiću, kutijici i spirali, a najčešće se povezuju u nakupine oblika grozda.

Novija istraživanja anaerobnih mikroorganizama buraga pokazala su da u anaerobnim uvjetima uz bakterije mogu obitavati protozoe i gljive.



Elektronska mikrofotografija anaerobnih bakterija povezanih u nakupine oblika grozda u kojima su zastupljene bakterije oblika štapića i kugle

U procesu anaerobne razgradnje otpadne vode ili mulja sudjeluju:

bakterije koje provode hidrolizu složenih topljivih ili netopljivih sastojaka (celuloza, škrob, bjelančevine, mast). One pripadaju rodovima:

Alcaligenes sp.

Bacillus sp.

Pseudomonas sp.

Zoogloea sp.

Proteus sp.

Streptococcus sp.

Micrococcus sp.

Arthrobacter sp.

bakterije koje provode kiselinsku fermentaciju, koja se odvija u dva stupnja: acidogeni i acetogeni stupanj, a pripadaju rodovima:

Acetobacter sp.

Clostridium sp.

Lactobacillus sp.

Enterobacter sp.

Bifidobacterium sp.

bakterije koje tvore metan iz acetata i vodika ili iz drugih sastojaka s metilnom skupinom (metanol, amini), odnosno iz ugljik(IV)-oksida i vodika. Za te biokemijske reakcije odgovorne su metanogene bakterije. Izdvojeno je iz različitih prirodnih staništa i određeno je više od 60 vrlo aktivnih metanogenih bakterija koje pripadaju rodovima:

Methanococcus sp. , *Methanosarcina* sp., *Methanospirillum* sp.

Anaerobnom razgradnjom otpadne vode nastaje malo mikrobne biomase.

Biomasa anaerobnih mikroorganizama tvori pahuljice anaerobnog mulja, tamno smeđe boje.

Zbog prisutnosti mjehurića plina pahuljice mulja lebde u tekućini i slabo se talože i teško recikliraju.

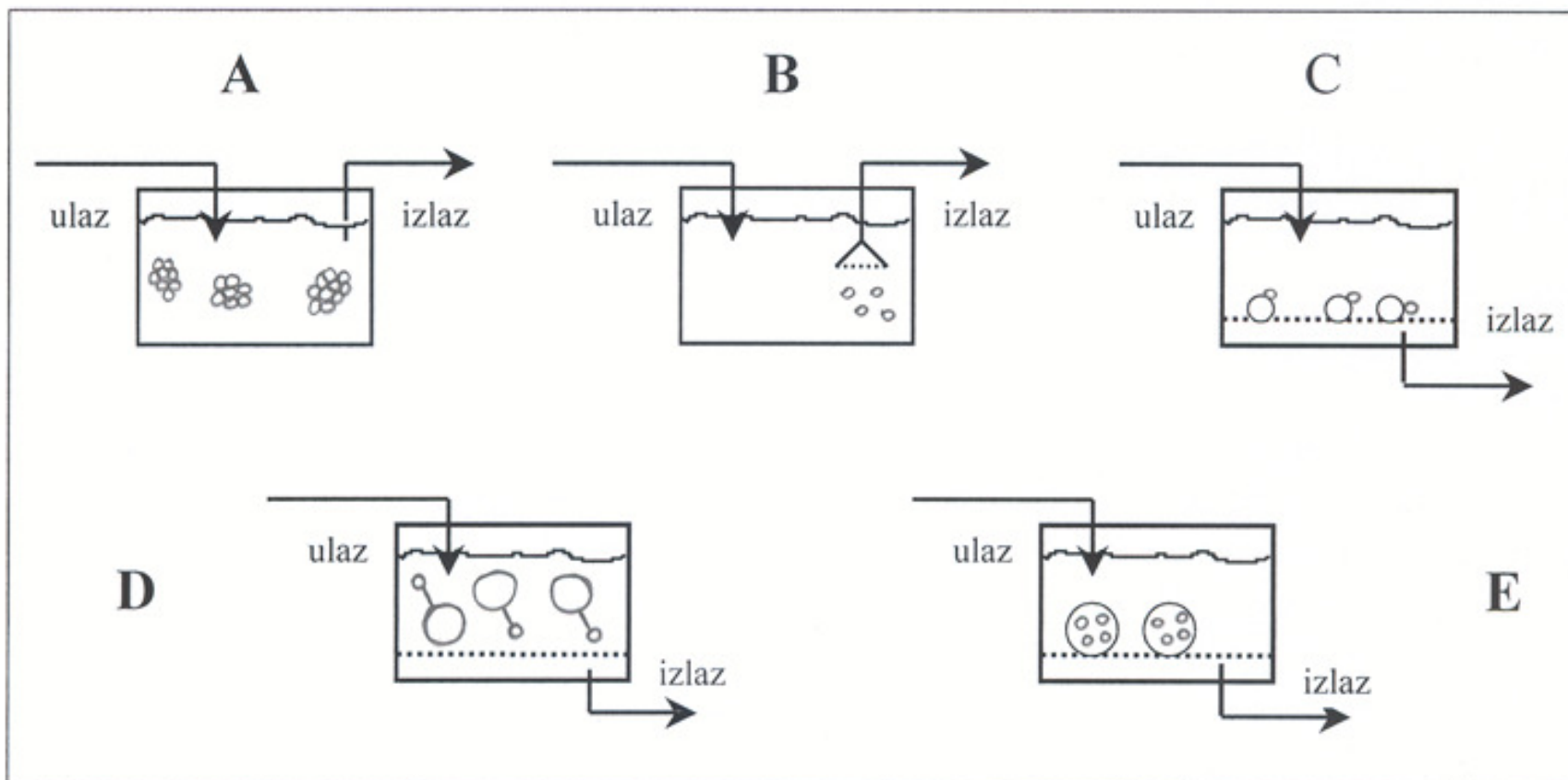
Time se smanjuje koncentracija mikroorganizama u reaktoru i učinkovitost anaerobnog procesa.

Da bi se osigurala potrebna koncentracija anaerobnog mulja primjenjuje se nekoliko načina održavanja anaerobnih mikroorganizama, i to:

uvezivanjem u pahuljice,

granuliranje biomase ili

adsorbiranjem biomase na različite tipove nosača



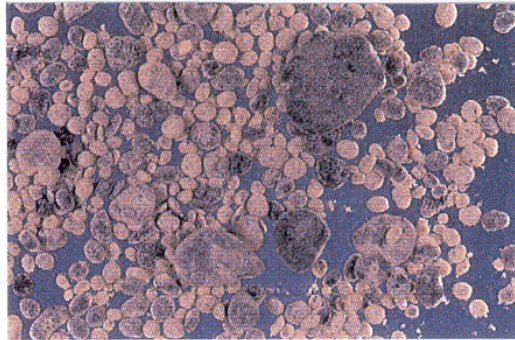
Shematski prikaz anaerobnog reaktora u kojem se anaerobni mikroorganizmi održavaju u reaktoru:

- A/ povezivanjem u pelete ili granule
- C/ imobiliziranjem adsorpcijom
- E/ imobiliziranjem u porozne nosače

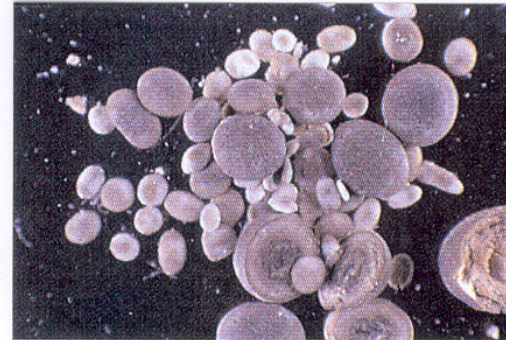
- B/ filtracijom izlaznog toka
- D/ imobiliziranjem kovalentnom vezom

Bolja učinkovitost procesa anaerobne razgradnje otpadne vode postiže se uporabom anaerobnog mulja u obliku granula

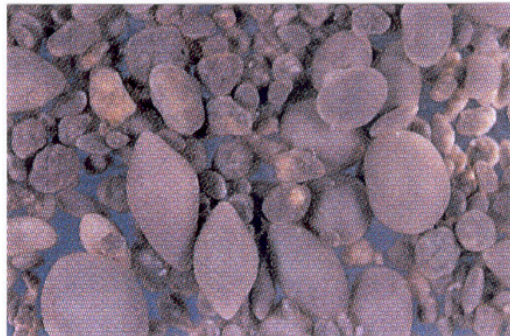
A



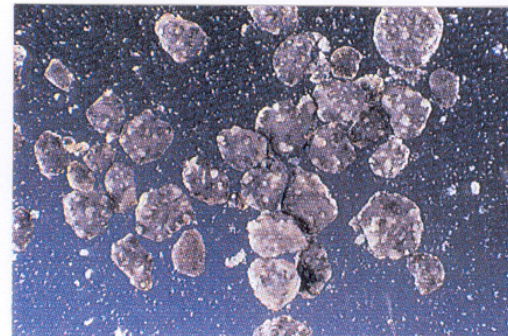
B



C



D



Izgled granula biomase anaerobne mješovite kulture nastalih tijekom anaerobne razgradnje otpadne vode iz proizvodnje:

A/ papira

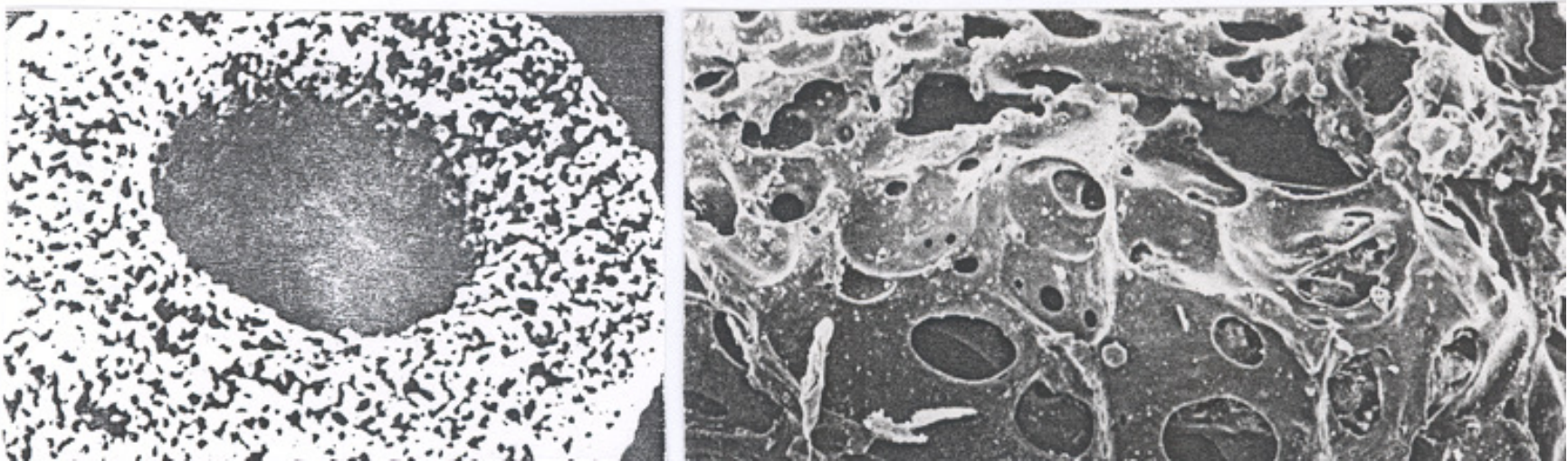
B/ piva

C/ šećera

D/ prerade škroba

Za imobiliziranje anaerobnih mikroorganizama mogu se uporabiti različiti nosači.

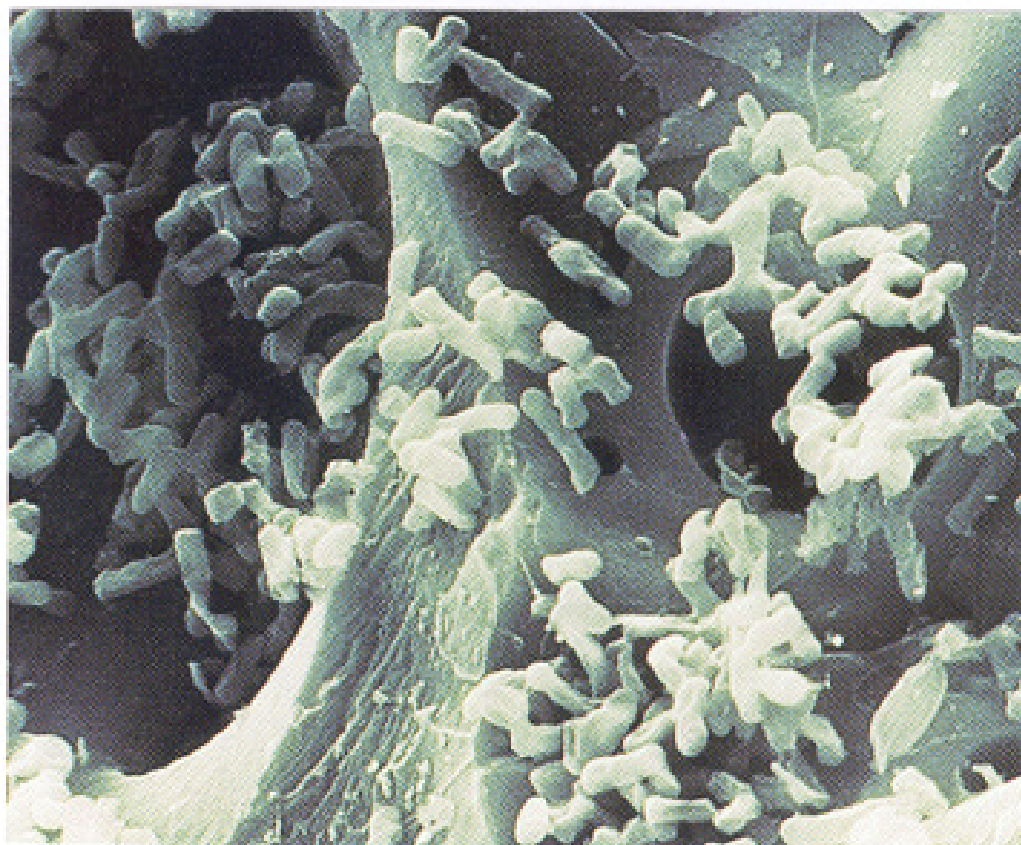
Njihov odabir se temelji na kakvoći materijala od kojeg su načinjeni (ne smiju kemijski reagirati s produktima razgradnje, kiselinama ili sumporovodikom), i trebaju osigurati održavanje odgovornih mikroorganizama bilo u obliku nakupina ili biofilma.



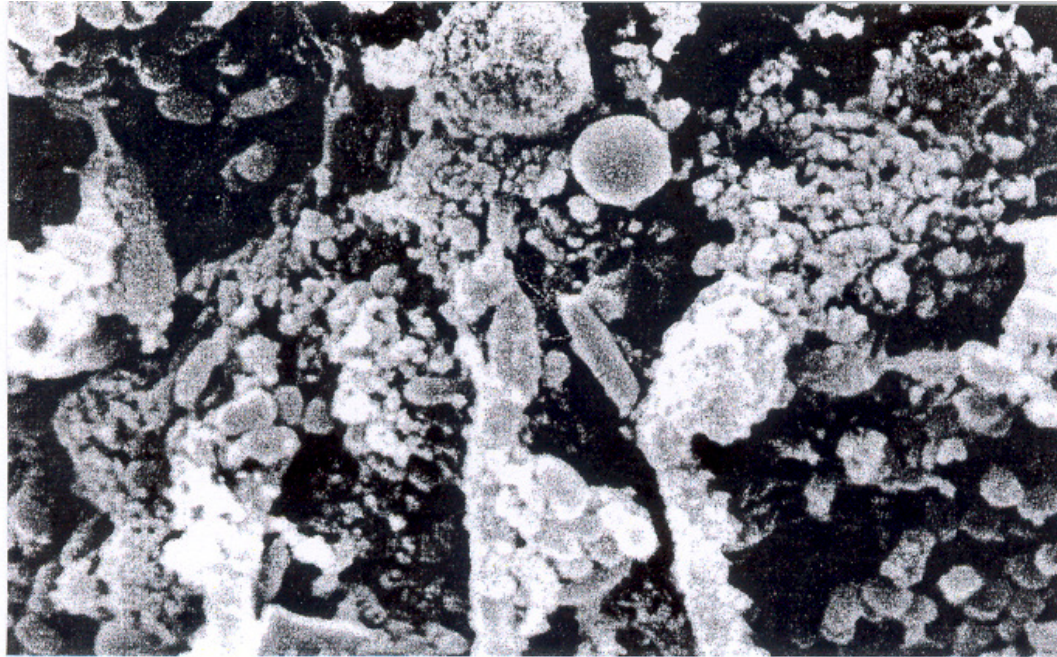
Izgled nosača u obliku prstena načinjenih od poroznog stakla ili sintera (A),
i oblika porozne spužve načinjenih od poliuretana (B)



Elektronska mikrografija metanogenih bakterija koje se održavaju u porama sintera



Elektronska mikrografija kiselinskih bakterija koje se održavaju u porama nosača načinjenog od poliuretana



Elektronska mikrografija mikroorganizama u anaerobnom mulju: hidroliznih kiselinskih i metanogenih bakterija, koji se održavaju na nosaču od poliuretana

Anaerobni proces razgradnje mulja (primarnog i suviška aktivnog mulja) provodi se diskontinuirano uz proizvodnju plina i mali prirast biomase anaerobnih mikroorganizama koja se povezuje s česticama mulja u nakupine.

Po završetku procesa dobije se stabilizirani mulj kojeg čine anaerobni mikroorganizmi i čestice nerazgrađenog mulja.

On se taloženjem u reaktoru odvaja od tekućeg dijela i upotrebljuje kao dodatak gnojivu.

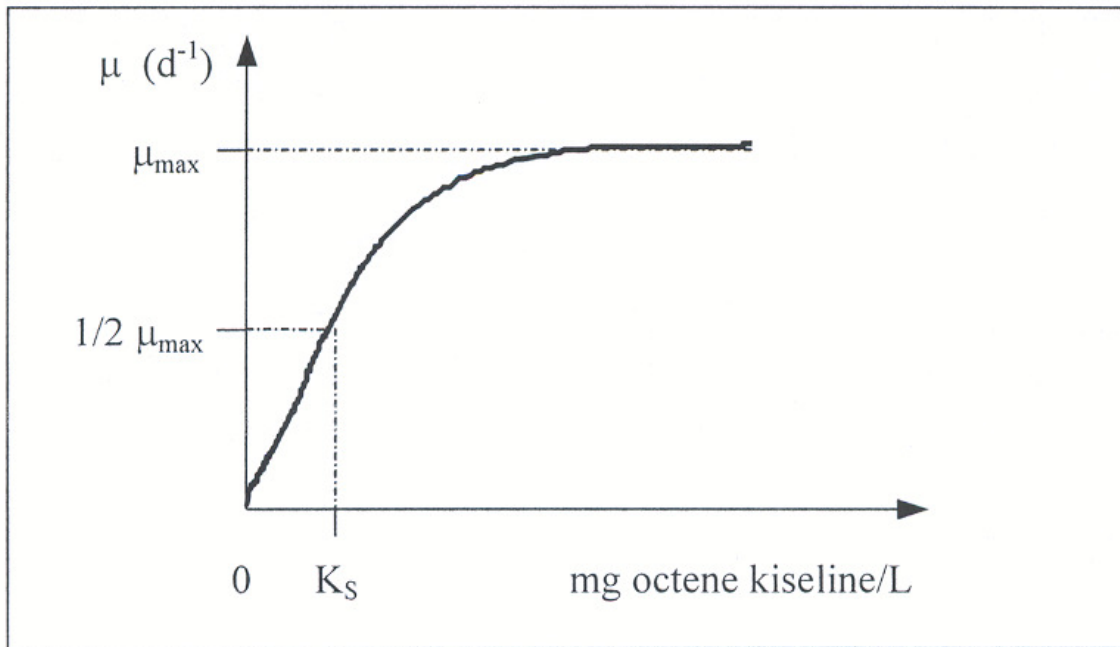
U tekućem dijelu mogu biti prisutni otopljeni organski sastojci: organske kiseline, bjelančevine i aminokiseline (produkti hidrolize i kiselinske fermentacije) koji daju KPK-vrijednost, te se tekućina odjeljuje od stabiliziranog mulja i dodatno obrađuje na sustavu za aerobnu obradbu otpadne vode.

U procesu anaerobne razgradnje sastojaka iz otpadne vode ili mulja kao supstrata najteže se održavaju metanogene bakterije, jer u usporedbi s bakterijama koje provode hidrolizu i kiselinsku fermentaciju one imaju najmanju specifičnu brzinu rasta

μ kiselinske bakterije =1,25 h⁻¹

μ metanogene bakterije =0,14 h⁻¹

Specifična brzina rasta metanogenih bakterija određuje se u podlozi s acetatom kao izvorom ugljika.



Grafički prikaz specifične brzine rasta metanogenih bakterija u ovisnosti o koncentraciji octene kiseline kao supstrata

Staništa u kojima obitavaju metanogene bakterije su od posebnog značaja jer mogu poslužiti kao izvor cjepiva anaerobnih mikroorganizama za nacijepijivanje anaerobnog reaktora.

U slučaju inhibicije procesa anaerobne razgradnje (fermentacije) mulja ili otpadne vode, pri čemu se prvo inhibira aktivnost metanogenih bakterija, anaerobni reaktor se mora isprazniti ili obogatiti (nacijepiti) dodatkom anaerobnih mikroorganizama.

Metanogene bakterije nalaze se u buragu životinja (preživača) koje probavljaju hranu.

Hrana koju životinje probavljaju sastoji se od celuloze, masti i bjelančevina, a probava u buragu se naziva "digestija".

Zbog toga je za očekivati da će u gnoju takvih životinja, primjerice goveda, biti prisutni mikroorganizami sposobni za provedbu hidrolize i kiselinske fermentacije sastojaka hrane.

Takav gnoj može biti cjepivo za proces anaerobne obradbe otpadne vode (digestije).

Zakovitosti tog biološkog procesa (digestija u buragu) se primjenjuju kod procesa anaerobne razgradnje mulja ili otpadne vode (Slika 169).

Metanogene bakterije mogu obitavati u mulju močvara (bara) gdje se odvija razgradnja biljnog materijala. Tu se procesom anaerobne razgradnje (truljenja) oslobađa plin koji u doticaju sa zrakom pri povoljnoj temperaturi može goriti. On se naziva “plin praskavac”.

U rudnicima obitavaju metanogene bakterije kao obvezatni anaerobi. Tu metan nastaje kao rezultat redukcije ugljik(IV)-oksida i vodika (CO_2 i H_2). Zbog visoke koncentracije metana u plinu lako je zapaljiv i u rudnicima izaziva eksploziju. Iz tog razloga rudari na zaštitnim kapama pri radu u rudniku moraju imati svjetiljke posebno zaštićene i izvedene tako da u slučaju napuknuća svjetiljke iskra ne dođe u doticaj s metanom i izazove požar i eksploziju

Način provedbe anaerobnog procesa uklanjanja organskih (heterotrofnih) sastojaka iz otpadne vode ili mulja

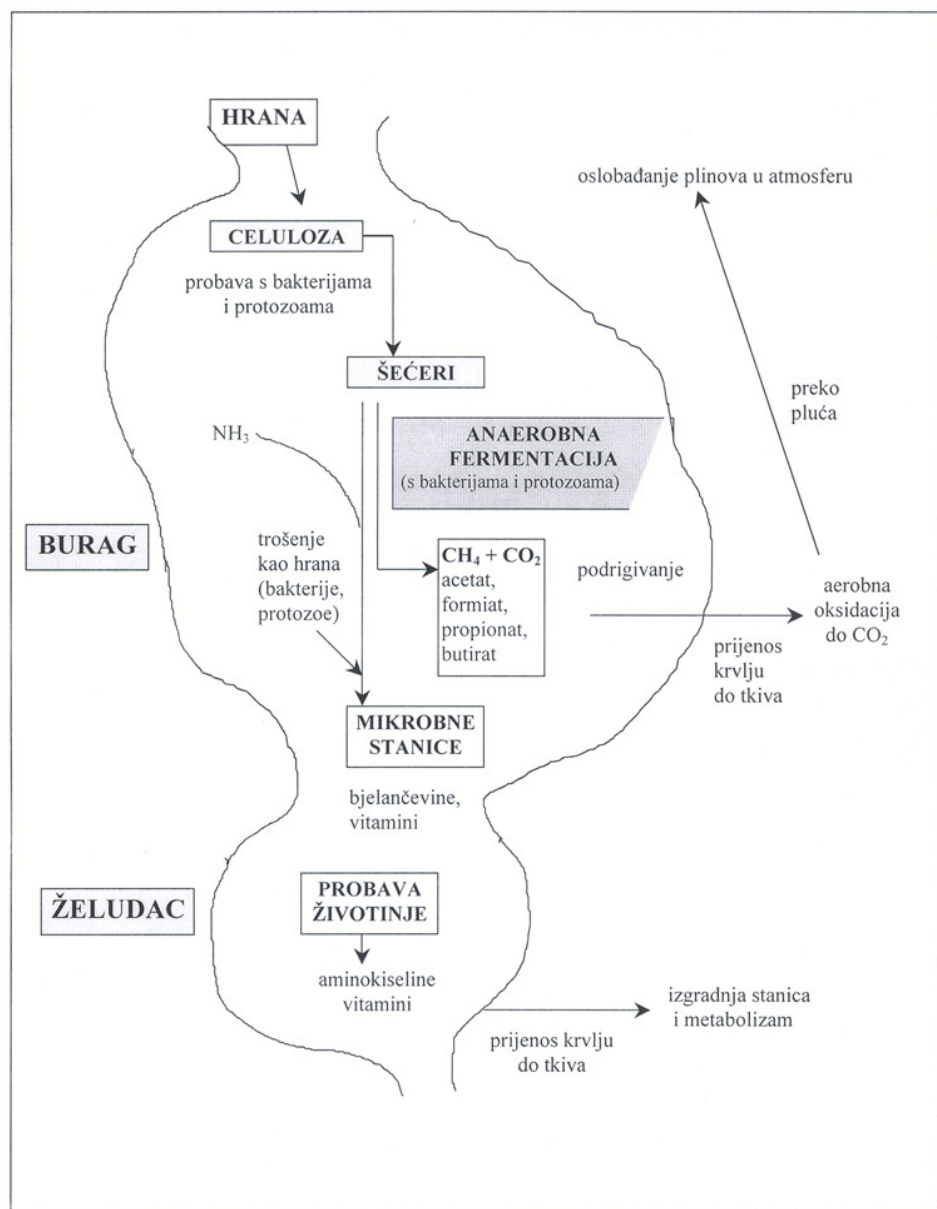
Anaerobna razgradnja (digestija) primarnog i suviška aktivnog mulja provodi se diskontinuirano i traje 25-40 dana.

U primarnom mulju i suvišku aktivnog mulja prisutne su visoke koncentracije netopljivih sastojaka (suspendirane čestice i pahuljice biomase mulja), koja može iznositi 3-10 g suhe tvari mulja, što ne omogućava kontinuiranu provedbu razgradnje, jer dugo vrijeme zadržavanja supstrata u fermentoru zahtijeva dobavljanje male količine mulja što otežava rad crpki pri punjenju fermentora.

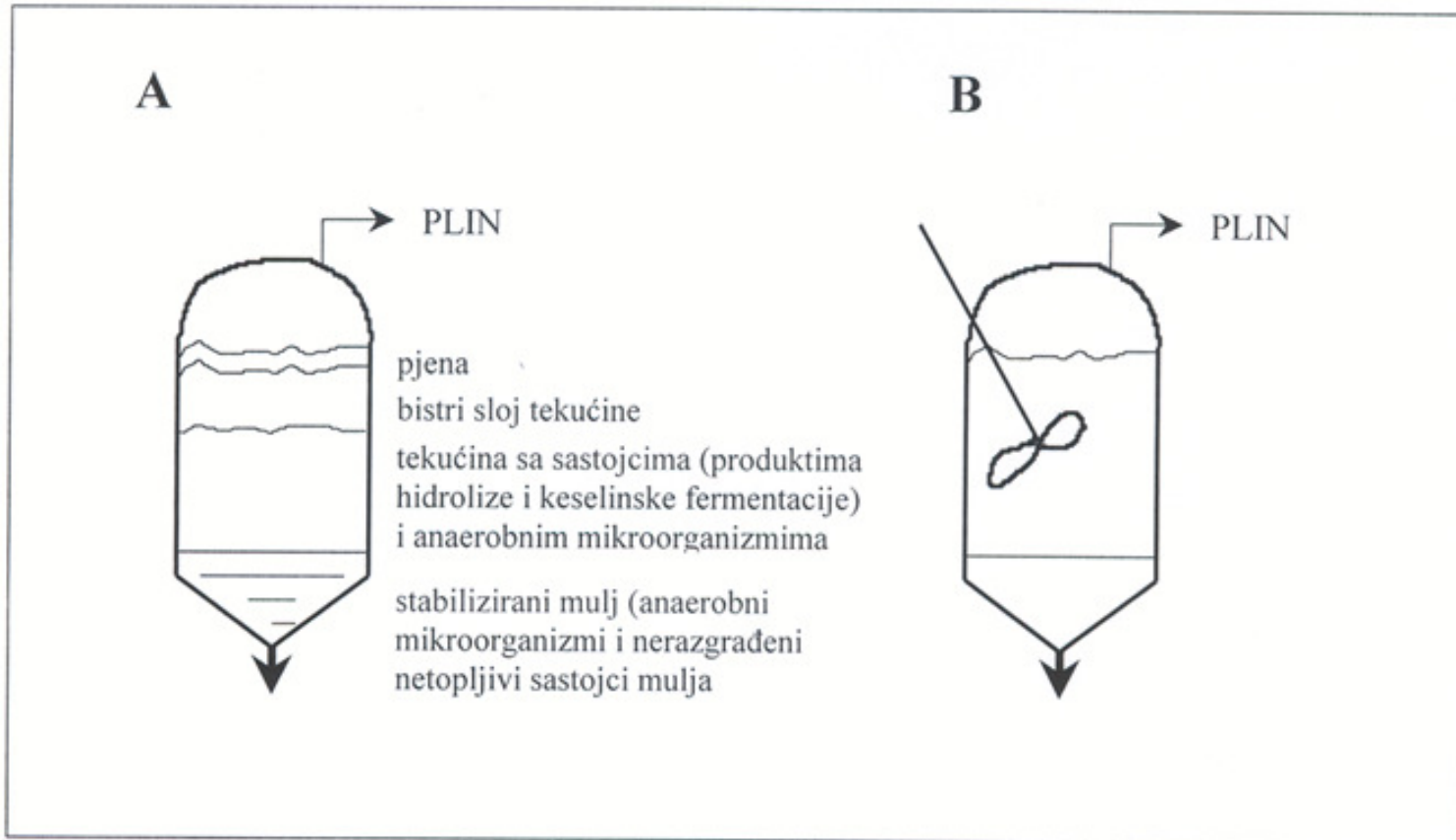
Da bi anaerobna razgradnja (digestija) mulja bila ekonomična proces se provodi diskontinuirano uporabom dva anaerobna reaktora (digestora).

Dok se u jednom digestoru odvija proces anaerobne razgradnje mulja, u drugom se po završenoj digestiji stabilizirani mulj taloženjem odvajava od tekućeg dijela.

Za provedbu anaerobne razgradnje mulja upotrebljavaju se anaerobni reaktori (fermentori ili digestori) koji pripadaju grupi anaerobnih reaktora I generacije. Oni mogu biti izvedeni sa ili bez miješalice.

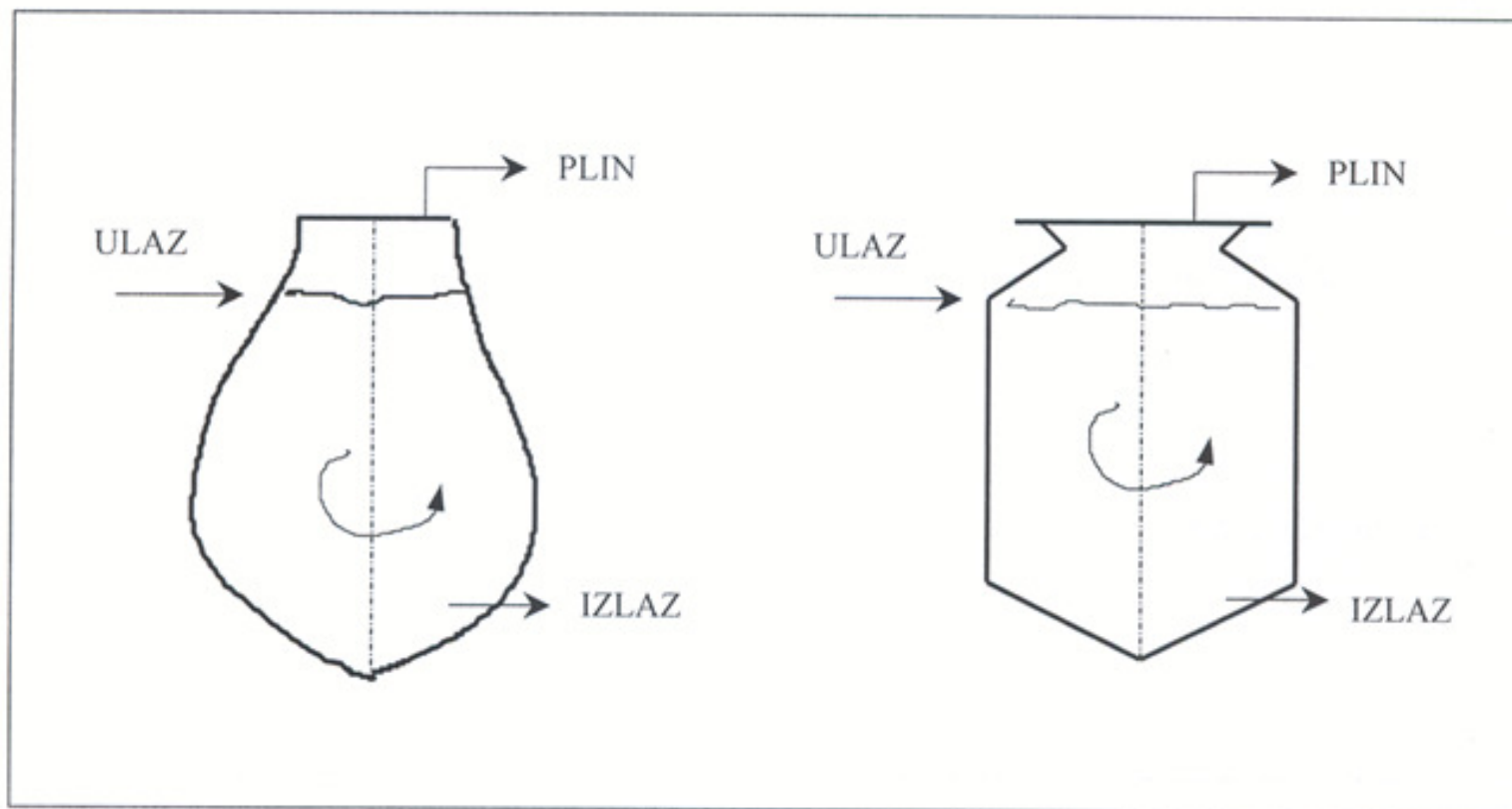


Shematski prikaz razgradnje hrane u buragu preživača



Shematski prikaz anaerobnog reaktora (fermentora ili digestora), bez miješalice (A) i s miješalicom (B)

Anaerobni reaktori (digestori) su najčešće izvedeni u obliku valjka i kruške, izgrađeni od betona, a nazivaju se “metanske kruške”



Shematski prikaz anaerobnih reaktora (fermentora ili digestora) prve generacije nazvani “metanske kruške” koji se uporblijuju za anaerobnu razgradnju mulja

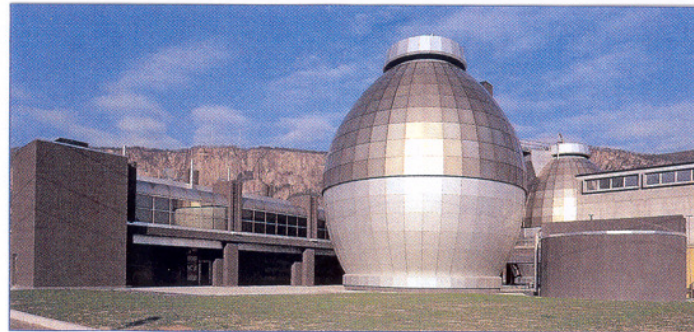
A



B



C



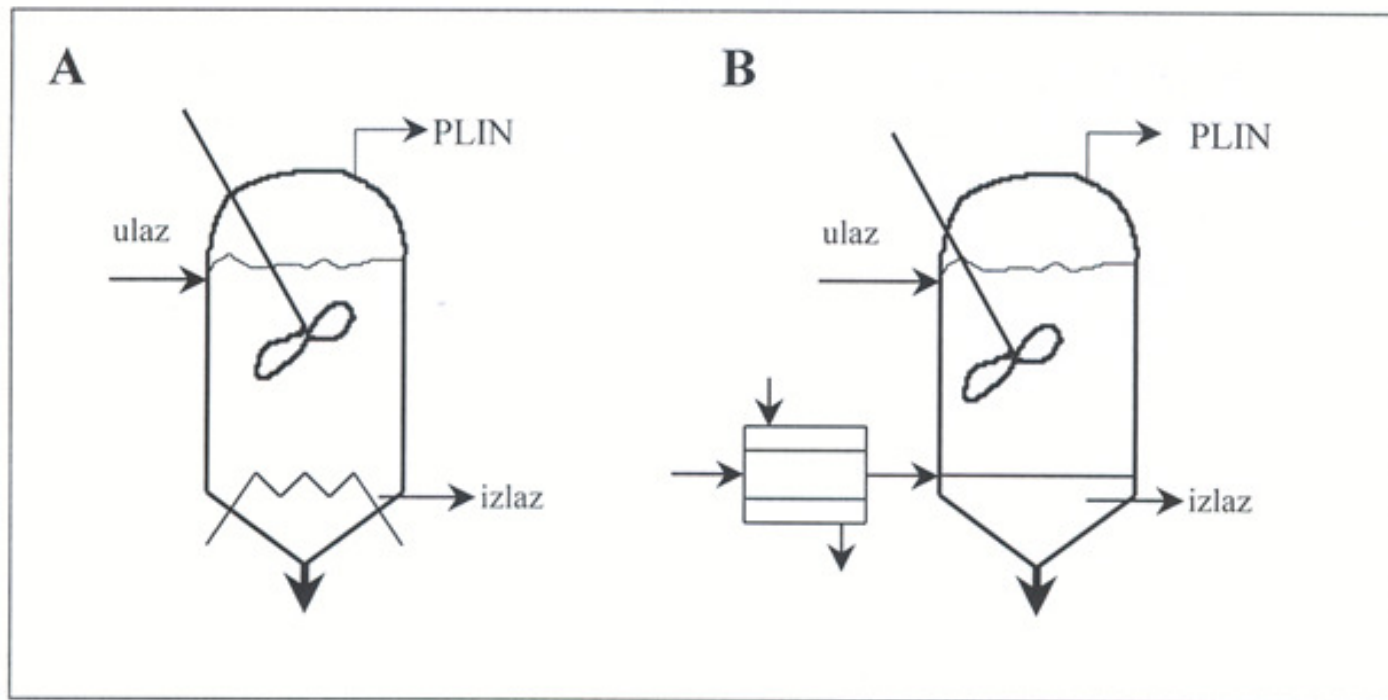
Anaerobni reaktori (fermentor ili digestor) prve generacije nazvani “metanske kruške” u primjeni za anaerobnu razgradnju.

A/ anaerobni reaktori i spremnik plina

B/ anaerobni reaktori i sustav za spaljivanje plina (baklje)

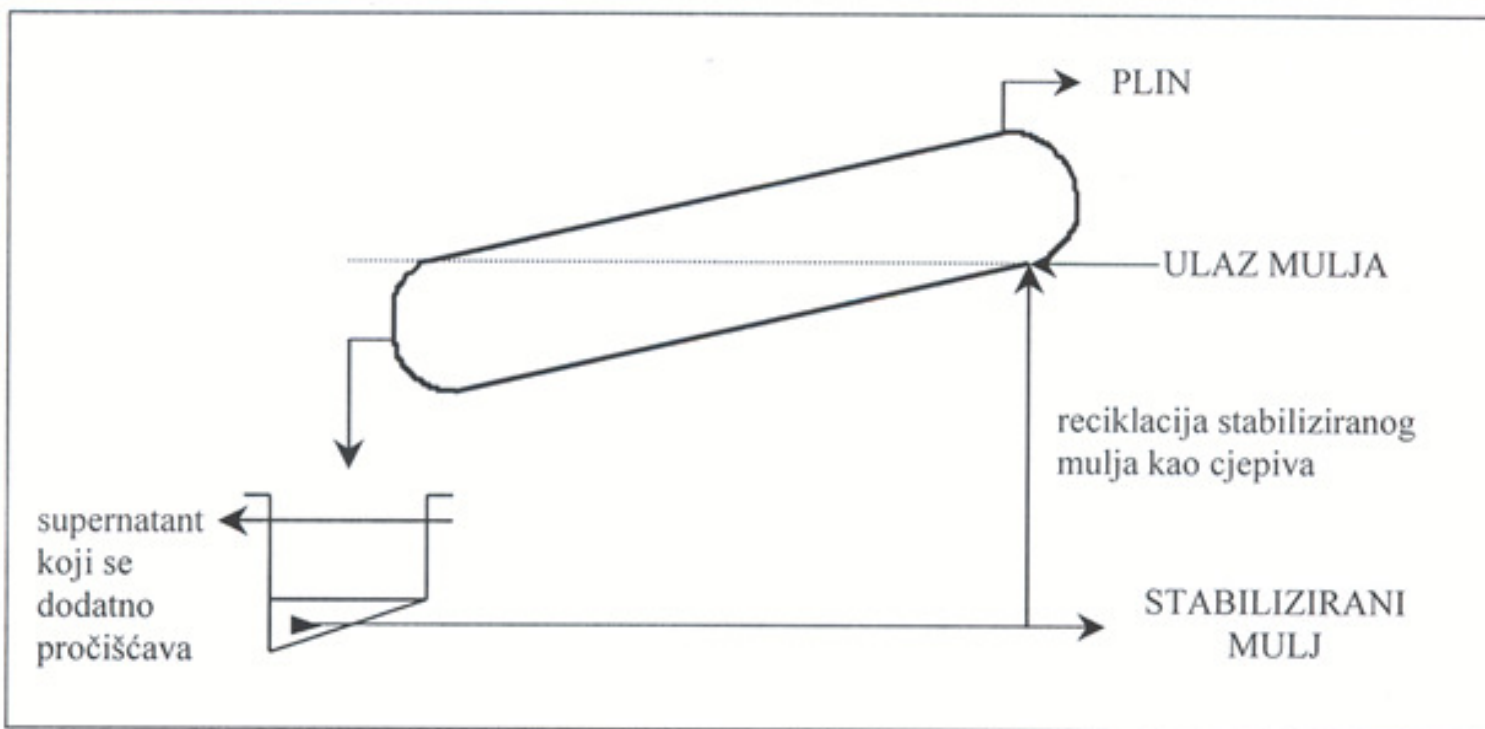
C/ anaerobni reaktori i sustav za prevođenje plina u toplinsku i električnu energiju

Učinkovitost procesa anaerobne razgradnje postiže se održavanjem odabrane temperature, primjerice mezofilne (35-37 oC) kao najekonomičnije. Održavanje temperature procesa može se postići: grijanjem mulja pomoću grijača ugrađenih u anaerobni reaktor ili predgrijavanjem mulja prije punjenja anaerobnog reaktora



Shematski prikaz anaerobnog reaktora (fermentora ili digestora) s ugrađenim grijačem (A) i sa predgrijavanjem mulja pomoću izmjenjivača toplote prije punjenja anaerobnog reaktora (B)

Uporabom horizontalnog anaerobnog reaktora za razgradnju mulja postiže se bolje miješanje suspenzije mulja i vode.

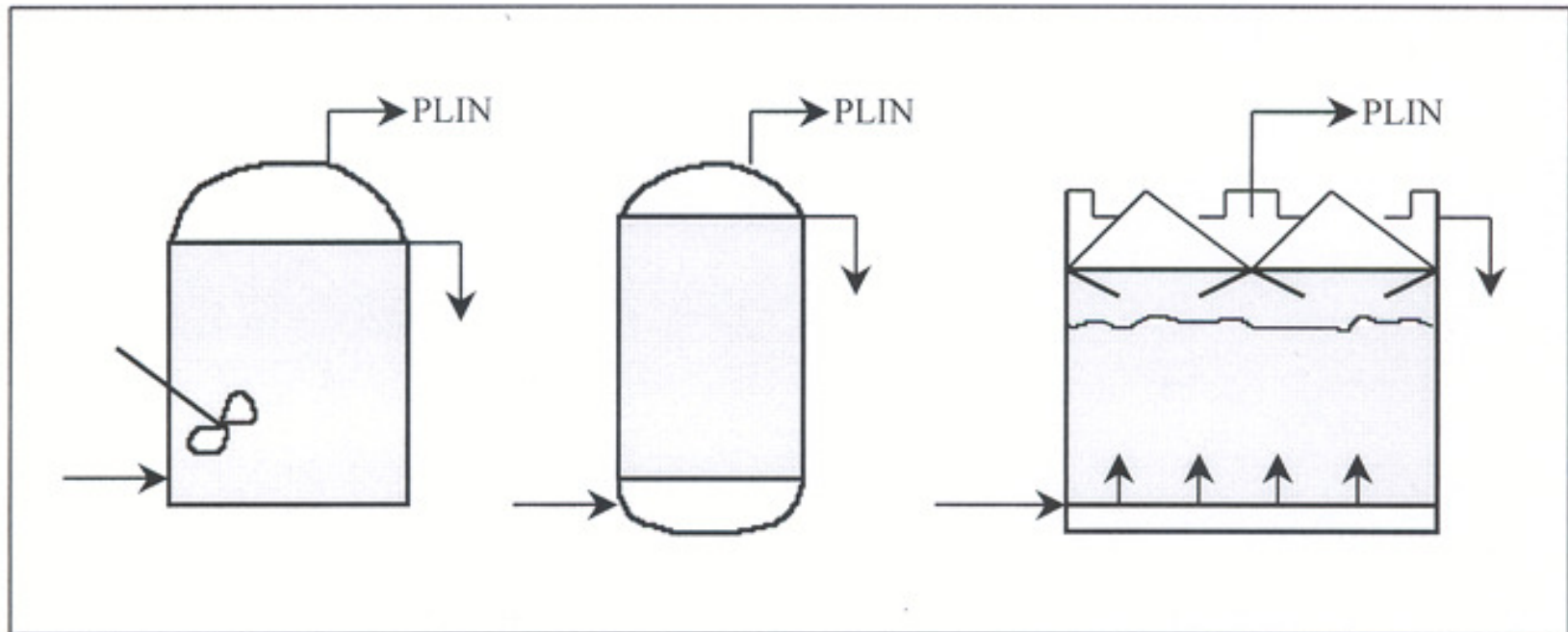


Shematski prikaz horizontalnog anaerobnog reaktora (fermentora ili digestora) s taložnikom za odjeljivanje stabiliziranog mulja od tekućine

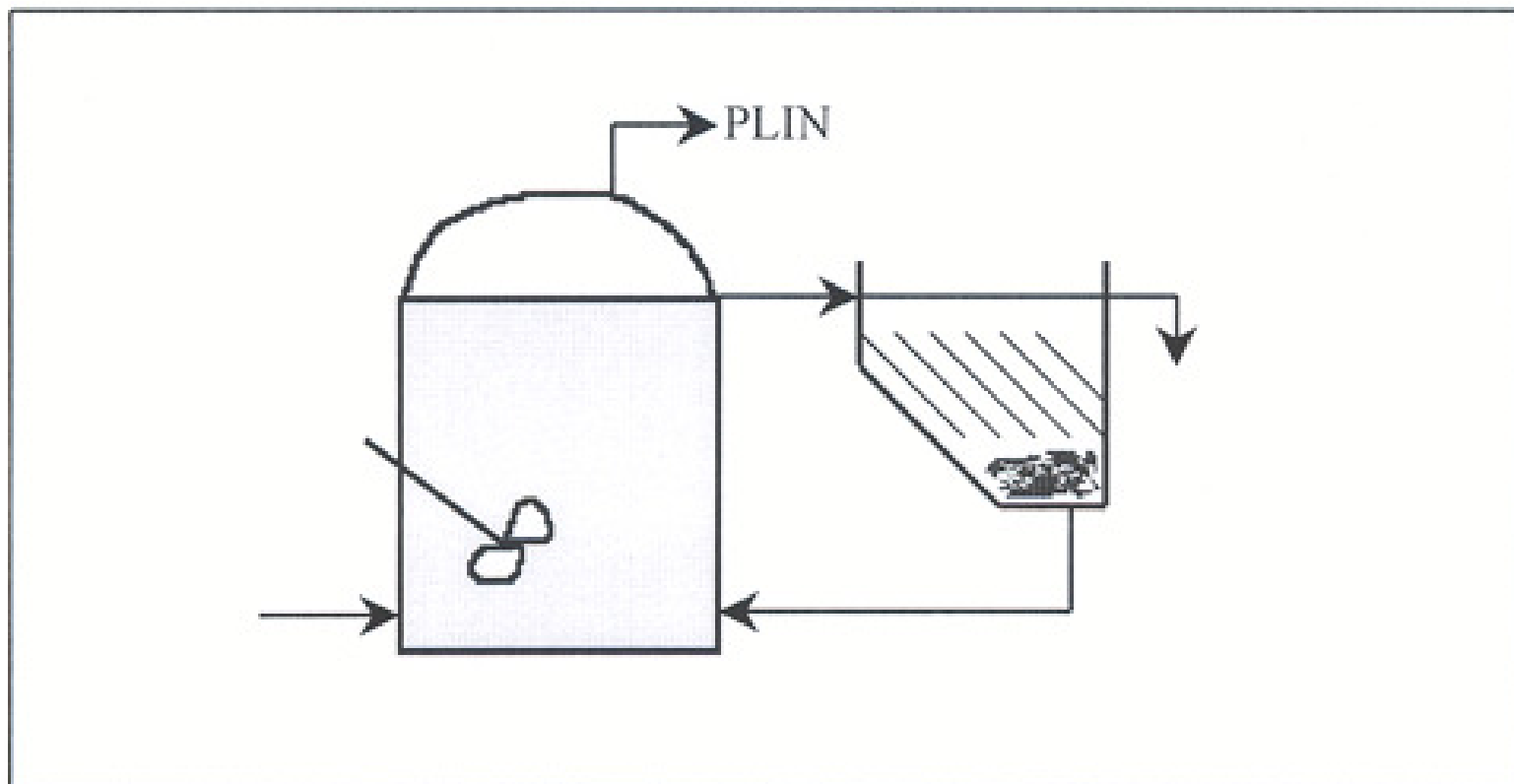
Anaerobna razgradnja (fermentacija) otopljenih organskih sastojaka iz otpadne vode provodi se kontinuirano u anaerobnim reaktorima (fermentorima) "druge generacije".

Biomasa anaerobnih mikroorganizama održava se u obliku: fluidiziranog sloja sa ili bez nosača i peleta ili granula.

Svaki od navednih tipova anaerobnog reaktora (fermentora) ima taložnik s lamelama (lamelasti separator) u kojem se odvaja anaerobni mulj od pročišćene vode, a zatim reciklira u reaktor.

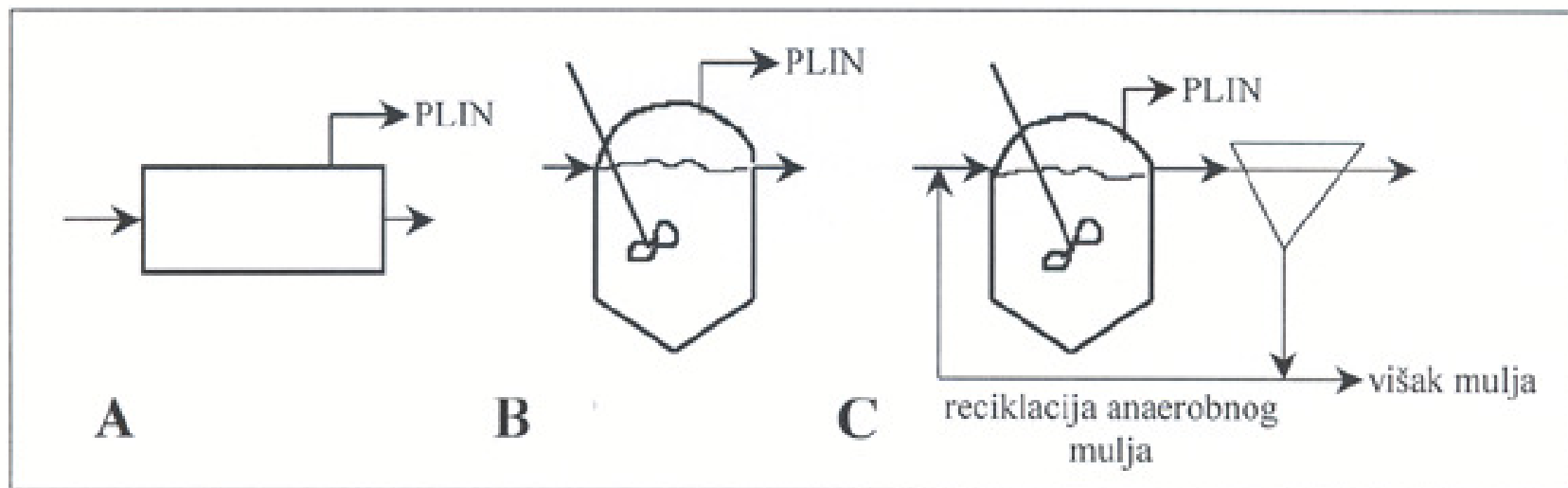


Shematski prikaz anaerobnih reaktora (fermentora) druge generacije s fluidiziranim slojem anaerobne kulture mikroorganizama koji se upotrebljavaju u procesu anaerobne razgradnje otpadne vode

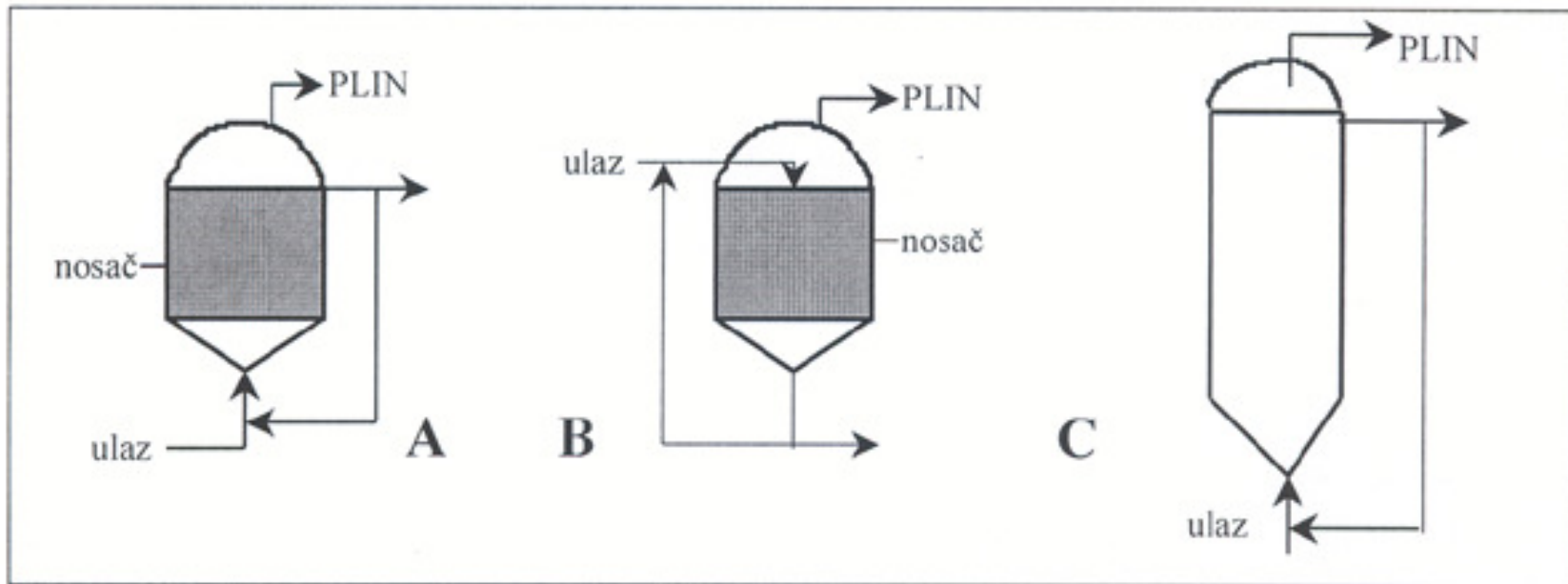


Shematski prikaz anaerobnog reaktora (fermentora) i taložnika s lamelama (lamelasti separator)

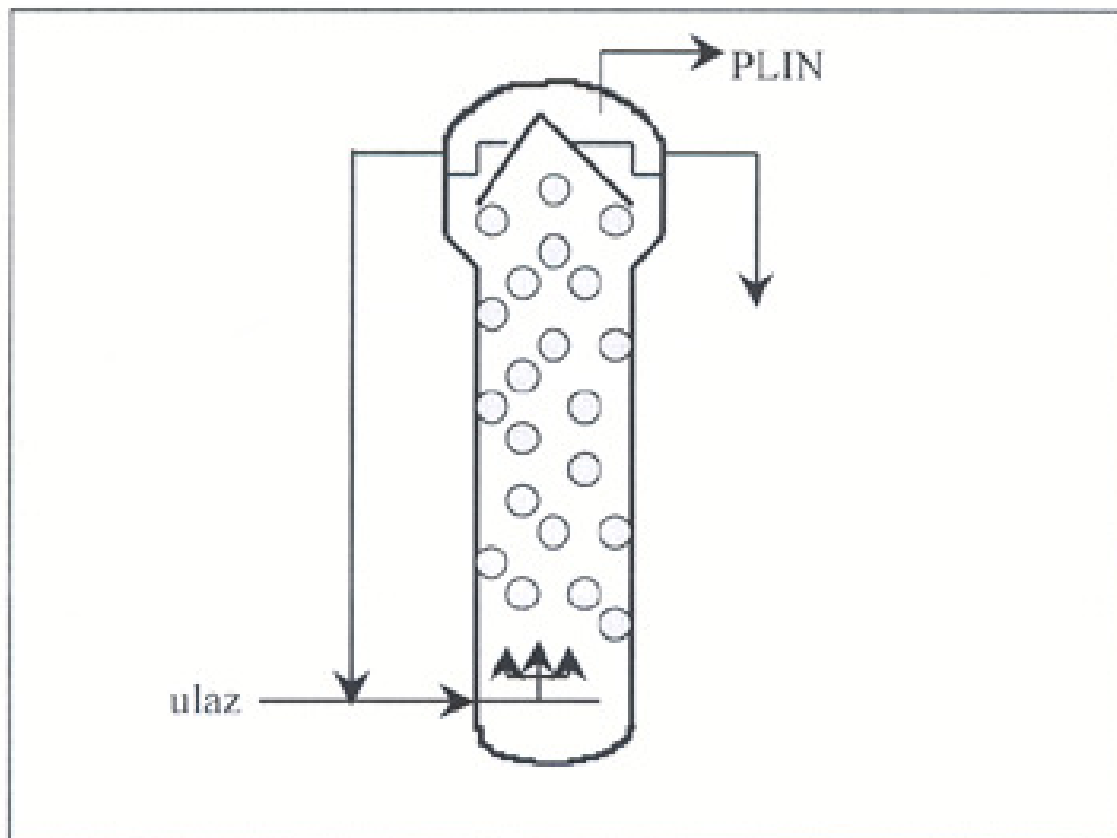
U primjeni za anaerobnu obradbu otpadne vode se nalaze različiti tipovi anaerobnih reaktora, a kao najučinkovitiji su se pokazali anaerobni reaktor oblika kolone s nosačima i s granuliranom biomasom anaerobnih mikroorganizama



Shematski prikaz anaerobnog reaktora (fermentora) druge generacije za provedbu kontinuiranog procesa razgradnje otpadne vode uz: čepoliki dotok (A), potpuno miješanje (B), i reciklaciju biomase - kontakt proces (C)

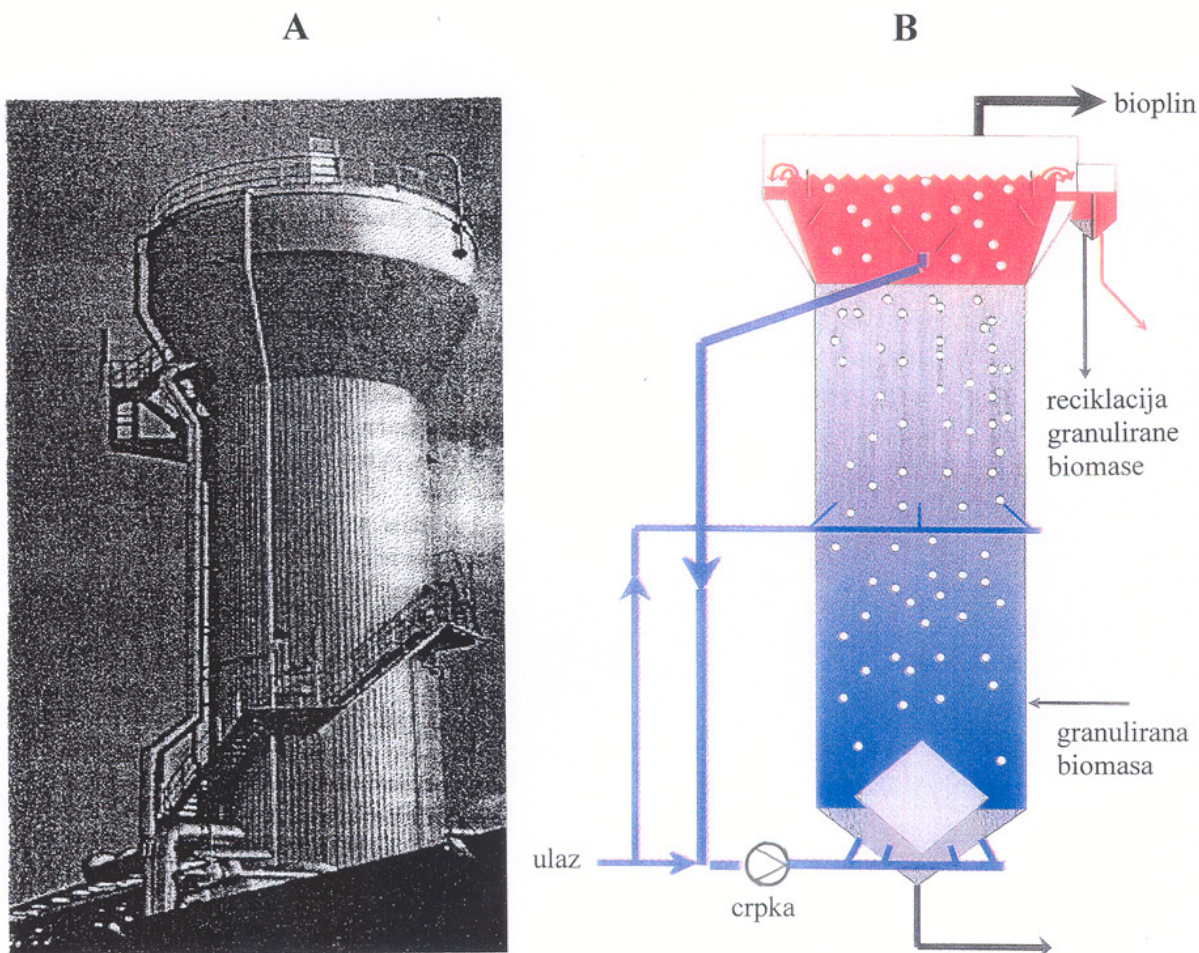


Shematski prikaz anaerobnog reaktora (anaerobni filtar) s različitim tipovima nosača i s dotokom otpadne vode odozdo (A), odozgo silaznim tokom (B) i s fluidiziranim slojem anaerobnog mulja (C)



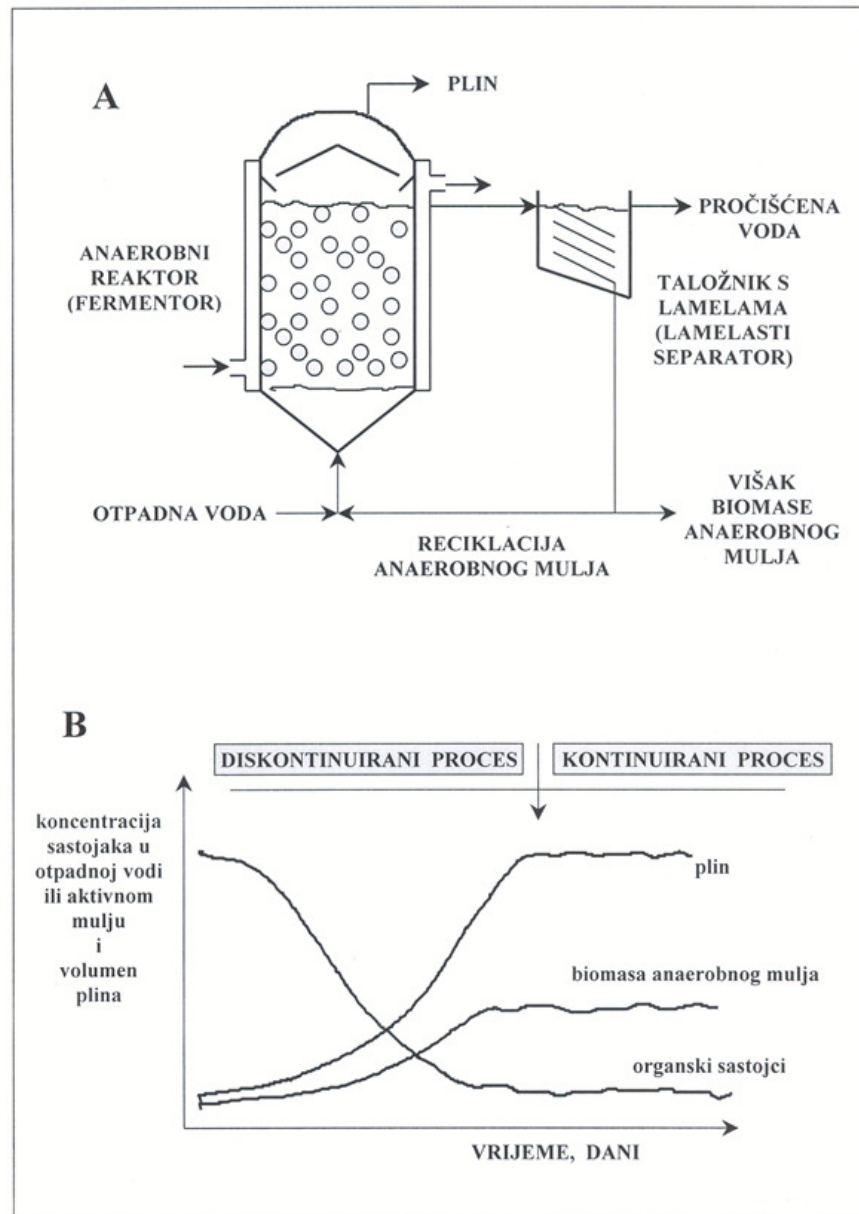
Shematski prikaz anaerobnog reaktora tipa kolone s biomasom anaerobnih mikroorganizama u obliku granula

Anaerobni reaktori (fermentori) s granuliranom biomasom anaerobnih mikroorganizama upotrebljuju se za obradbu otpadne vode u kojima su prisutne visoke koncentracije otopljenih organskih sastojaka. Ioni kalcija prisutni u otpadnoj vodi (primjerice u otpadnoj vodi iz proizvodnje šećera) potpomažu stvaranje granula (peleta).



Anaerobni reaktor (fermentor) "druge generacije" tipa kolone s granuliranom biomasom anaerobne mješovite kulture mikroorganizama za obradbu otpadne vode iz proizvodnje šećera u primjeni (A) i shematski prikaz anaerobnog reaktora (fermentora) s granuliranom biomasom anaerobne mješovite kulture mikroorganizama (B)

Anaerobna razgradnja otpadne vode se provodi u kontinuiranom procesu s reciklacijom biomase anaerobnog mulja uz održavanje odabrane temperature procesa grijanjem sadržaja reaktora strujanjem tople vode kroz duplu stijenku (vanjski plašt) reaktora



Shematski prikaz anaerobnog reaktora (fermentora) druge generacije i taložnika za provedbu kontinuiranog procesa anaerobne razgradnje otpadne vode (A) uz prikaz relativnih promjena koncentracije organskih sastojaka, biomase anaerobnog mulja i volumena plina (B)

Kontinuirani proces anaerobne razgradnje heterotrofnih sastojaka iz otpadne vode uz održavanje ustaljenog stanja procesa, a koje osigurava ustaljenu kakvoću pročišćene vode te ustaljenu količinu i kakvoću plina, provodi se uz praćenje procesnih čimbenika:

brzine reciklacije biomase anaerobnog mulja

volumnog opterećenja anaerobnog reaktora (fermentora)

iskorištenja otopljenih heterotrofnih sastojaka u: bioplin, metan, biomasu anaerobnog mulja i hlapljive kiseline

hidrauličkog vremena zadržavanja

Iskustva u primjeni **anaerobnog procesa obradbe otpadne vode s visokom koncentracijom organskih sastojaka** pokazala su da iz organskih sastojaka prisutnih u otpadnoj vodi, izraženih kao KPK-vrijednost, može nastati:

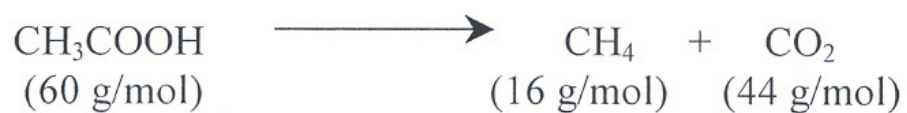
iz 1 kg KPK	→	0,7 - 1 m ³ plina
iz 1 kg KPK	→	0,25 kg CH ₄

a ukoliko se **provodi anaerobna razgradnja mulja**, slijedi da:

1 kg mulja odgovara 1,3 - 1,7 kg KPK

Primjer: Izračunavanje količine metana koja može nastati iz octene kiseline

Iz jednog mola octene kiseline dobije se anaerobnom razgradnjom: 1 mol CH₄ i 1 mol CO₂



To znači da iz 1 g CH₃COOH nastaje približno 0,267 g CH₄.

Primjenom metode oksidacije s bikromatom dobije se vrijednost KPK za octenu kiselinu:



Slijedi da je za oksidaciju 1 g CH₃COOH približno potrebno 1,067 g kisika.

Po 1g KPK-vrijednosti se može dobiti $0,267 / 1,067 = 0,25$ g metana ili pri normalnim uvjetima 0,35 l metana.

Brzina reciklacije biomase anaerobnog mulja (suspenzija mulja i pročišćene vode):

$$R = Q_{\text{rec}} / Q_{\text{O.V.}} \quad (\%)$$

Q_{rec} = količina reciklirane suspenzije anaerobnog mulja i pročišćene vode (m^3/d)

$Q_{\text{O.V.}}$ = količina otpadne vode (m^3/d)

Volumno opterećenje anaerobnog reaktora (fermentora)

$$V_{\text{opt.F}} = Q_{\text{O.V.}} \times C_{\text{BPK}_5} / V_{\text{F}} \quad (\text{kg BPK}_5 / \text{m}^3 \text{ d})$$

$Q_{\text{O.V.}}$ = količina otpadne vode (m^3/d)

C_{BPK_5} = koncentracija otopljenih sastojaka ($\text{kg BPK}_5/\text{m}^3$)

V_{F} = volumen anaerobnog reaktora (fermentora) (m^3)

Iskorištenje otopljenih heterotrofnih sastojaka u: bioplin, metan, biomasu anaerobnog mulja i hlapljive kiseline

$$\begin{array}{ll} Y_{\text{plin}} = V_{\text{plina}} / C_{\text{BPK}_5 \text{ (KPK)}} & [\text{m}^3 \text{plina} / \text{kg BPK}_5 \text{ (KPK)}] \\ Y_{\text{CH}_4} = V_{\text{CH}_4} / C_{\text{BPK}_5 \text{ (KPK)}} & [\text{m}^3 \text{CH}_4 / \text{kg BPK}_5 \text{ (KPK)}] \\ Y_{\text{an. mulja}} = M_{\text{an. mulja}} / C_{\text{BPK}_5 \text{ (KPK)}} & [\text{kg an. mulja} / \text{kg BPK}_5 \text{ (KPK)}] \\ Y_{\text{HK}} = C_{\text{HK}} / C_{\text{BPK}_5 \text{ (KPK)}} & [\text{kg HK} / \text{kg BPK}_5 \text{ (KPK)}] \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} V_{\text{plina}} = \text{volumen plina} & (\text{m}^3) \\ V_{\text{CH}_4} = \text{volumen metana} & (\text{m}^3) \\ M_{\text{an.mulja}} = \text{masa anaerobnog mulja} & (\text{kg}) \\ C_{\text{HK}} = \text{koncentracija hlapljivih kiselina} & (\text{kg}) \end{array}$$

Hidrauličko vrijeme zadržavanja otpadne vode i anaerobnog mulja

$$HV_{O.V.} = V_F / Q_{O.V.} \quad (\text{dani})$$

V_F = volumen fermentora (m^3)

$Q_{O.V.}$ = količina otpadne vode (m^3/d)

$$VZ_{an. \text{ mulja}} = \sum (M_{an. \text{ mulja } F} + M_{an. \text{ mulja } LS}) / \tau_{an. \text{ mulja}} + C_{susp. \text{ čestica}} \quad (\text{dani})$$

$VZ_{an. \text{ mulja}}$ = vrijeme zadržavanja anaerobnog mulja (dani)

$M_{an. \text{ mulja } F}$ = masa anaerobnog mulja u fermentoru (kg/m^3)

$M_{an. \text{ mulja } LS}$ = masa anaerobnog mulja u lamelastom separatoru (kg/m^3)

$\tau_{an. \text{ mulja}}$ = brzina prirasta mikroorganizama u anaerobnom mulju $(kg/m^3 d)$

$C_{susp. \text{ čestica}}$ = koncentracija suspendiranih čestica u otpadnoj vodi $(kg/m^3 d)$

Konačni produkt anaerobne razgradnje heterotrofnih sastojaka otpadne vode je plin kojeg čini od 60 do 90% metan. Plin ima veću energetska vrijednost što je veći udio metana u plinu. S obzirom na različite sastojke prisutne u otpadnoj vodi ili mulju može se izračunati količina metana koja može nastati iz različitih sastojaka.

Țako primjerice, iz: **1 kg organskih sastojaka** izraženih kao KPK-vrijednost može nastati **0,25 kg metana (CH₄)** odnosno **0,38 m³ metana (CH₄)**

Iz drugih sastojaka prisutnih u otpadnoj vodi, primjerice iz:

1 kg masti	može nastati	0,75 m³ metana
1 kg bjelančevina	može nastati	0,47 m³ metana
1 kg ugljikohidrata	može nastati	0,42 m³ metana

Pri normalnim okolnostima, temperaturi 25 °C i tlaku 1 atmosfere:

1 m³ CH₄ teži 0,667 kg, što odgovara 35 000 kJ ili 9,7 kWh.

Iskustva u primjeni anaerobnih procesa obradbe mulja pokazala su da **1 kg suspendiranih čestica mulja** (primarni mulj i suvišak aktivnog mulja = VSS) **odgovara 1,3 - 1,7 kg KPK.**

Koncentracija otopljenih sastojaka u pročišćenoj vodi (S)

$$S = S_o \times \left[\frac{K}{\mu_{\max} \times (\theta - 1 + K)} \right]$$

S = koncentracija otopljenih sastojaka u pročišćenoj vodi izražena kao KPK-vrijednost

S_o = koncentracija otopljenih sastojaka u otpadnoj vodi izražena kao KPK-vrijednost

K = kinetička konstanta

θ = vrijeme zadržavanja otpadne vode u anaerobnom reaktoru (fermentoru)

μ_{max} = specifična brzina rasta mikroorganizama u anaerobnom mulju

Količina organskih sastojaka izraženih kao KPK-vrijednost uklonjenih po jedinici obujma anaerobnog reaktora (fermentora):

$$Q_{\text{KPK}} = S_0 / \theta (1 - K / \mu_{\text{max}} \times \theta - 1 + K)$$

Q_{KPK} = koncentracija organskih sastojaka uklonjena iz otpadne vode anaerobnom obradbom

S_0 = koncentracija otopljenih sastojaka u otpadnoj vodi izražena kao KPK-vrijednost

K = kinetička konstanta

θ = vrijeme zadržavanja otpadne vode u anaerobnom reaktoru (fermentoru)

μ_{max} = specifična brzina rasta mikroorganizama u anaerobnom mulju

Količina proizvedenog metana po jedinici obujma anaerobnog reaktora (fermentora):

$$Q_{\text{CH}_4} = Q_{\text{CH}_4 \text{ max}} \times S_0/\theta \times (1 - K/\mu_{\text{max}} \times \theta - 1 + K)$$

Q_{CH_4} = količina metana proizvedena po jedinici obujma anaerobnog reaktora

$Q_{\text{CH}_4 \text{ max}}$ = maksimalna moguća količina proizvedenog metana po jedinici obujma anaerobnog reaktora (fermentora).

Ovisno o tipu anaerobnog reaktora (fermentora) i odabranoj temperaturi procesa, mogu se razgradnjom postići različita iskorištenja otopljenih sastojaka iz otpadne vode u bioplin, ovisno o organskom opterećenju fermentora

Tip anaerobnog reaktora (fermentora)	Organsko opterećenje (kg KPK / m ³ x d) za temperaturno područje		
	psihrofilno 15-25 °C	mezofilno 30-35 °C	termofilno 50-60 °C
Klasični anaerobni reaktor s reciklacijom anaerobnog mulja	0,5 - 2	2 - 6	3 - 9
Anaerobni reaktor s lebdećim slojem anaerobnog mulja	1-3	3-10	5-15
Anaerobni reaktor s fluidiziranim slojem anaerobnog mulja	1-4	4-12	6-18
Anaerobni reaktor sa stacionarnim nosačima	1-3	3-10	3-15
Anaerobni reaktor s ekspanziranim slojem anaerobnog mulja	1-4	3-10	3-15
Anaerobni rotirajući biodisk	1-3	3-10	5-15

Veliki broj čimbenika (fizikalnih i kemijskih) može utjecati na mikrobiološku aktivnost anaerobnih mikroorganizama a time i na učinkovitost procesa. Među njima ističu se: pH-vrijednost i temperatura (fizikalni čimbenici); visoke koncentracije amonijaka, sumporovodika, cijanida, triklormetana, formaldehida (kemijski sastojci); odnosno kovine nikal, cink, krom, živa (Ni, Zn, Cr, Hg).

Fizikalni čimbenici	Diskontinuirani anaerobni proces	Kontinuirani anaerobni proces
pH-vrijednost	< 6 i > 8	< 5 i > 8.5
Kemijski čimbenici		
amonijak (NH ₃)	> 100 g N/m ³	> 200 g N/m ³
sumporovodik (H ₂ S)	> 250 g/m ³	> 1000 g/m ³
cijanidi (CN ⁻)	> 5 g/m ³	> 100 g/m ³
triklormetan (CHCl ₃)	> 1 g/m ³	> 50 g/m ³
formaldehid (HCOH)	> 100 g/m ³	> 400 g/m ³
nikal (Ni)	> 200 g/m ³	> 50 g/m ³

Za učinkovitu provedbu anaerobnog procesa obradbe otpadne vode uz održavanje odabranih čimbenika procesa: pH-vrijednost, temperatura, parcijalni tlak plina iznad tekućine i redoks potencijal, važno je održavati ustaljenu koncentraciju biomase anaerobnog mulja.

Poglavito je važno pozornost dati na prisutnost metanogenih bakterija u anaerobnom mulju, s obzirom na njihovu specifičnu brzinu rasta koja je znatno manja u odnosu na kiselinske i hidrolizne bakterije:

$$\mu_{\max} \text{ kiselinske bakterije} = 1,25 \text{ h}^{-1}$$

$$\mu_{\max} \text{ metanogene bakterije} = 0,14 \text{ h}^{-1}.$$

Prisutnost metana (CH_4) u plinu ukazat će na prisutnost metanogenih bakterija u anaerobnom mulju.