

Kompostiranje aktivnog mulja u adijabatskom reaktoru

Bera, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:446056>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Bera

**KOMPOSTIRANJE AKTIVNOG MULJA U ADIJABATSKOM
REAKTORU**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić
dr. sc. Lidija Furač, viši predavač
dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2019.

Završni rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu u Zavodu za industrijsku ekologiju pod mentorstvom doc. dr. sc. Dajane Kučić Grgić.

Najiskrenije zahvaljujem doc. dr. sc. Dajani Kučić Grgić na odličnom mentorstvu, pomoći, strpljenju, podršci, savjetima te prije svega na pruženoj prilici i prijateljskom odnosu tijekom izrade završnog rada.

Veliko hvala tehničkoj suradnici Marijani Vidaković na susretljivosti, pomoći i stručnim savjetima, hvala dr. sc. Matiji Cvetniću, Martini Miloloža, mag. ing. oecoing. te ostalim članovima Zavoda za industrijsku ekologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na pomoći i ugodnom radnom okruženju.

Hvala firmama Vododer d.o.o. i Komunalno d.o.o. Vrgorac na dostavljenom aktivnom mlju i pomoći u izradi ovog rada.

Posebno se zahvaljujem obitelji, djevojci i prijateljima koji su tijekom cijelog školovanja vjerovali u mene i bili mi potpora.

SAŽETAK

U današnje vrijeme porastom broja stanovnika te razvojem industrije globalno raste količina nastalih otpadnih voda koje je potrebno obraditi. Biološkom obradom otpadnih voda, koja je zbog svoje jednostavnosti i ekonomske isplativosti jedna od prihvatljivijih obrada, zaostaje aktivni mulj kojeg je potrebno zbrinuti na odgovarajući način. Danas postoje razni načini zbrinjavanja aktivnog mulja, poput mehaničkih, bioloških i fizikalnih procesa. Aktivni mulj je bogat organskom tvari te je zbog toga pogodan za kompostiranje, a produkt – kompost se može odložiti na poljoprivredno tlo ukoliko zadovoljava uvjete koji su propisani pravilnikom.

U ovom radu istraživana je mogućnost zbrinjavanja aktivnog mulja procesom kompostiranja. U cilju dobivanja optimalne mješavine aktivnog mulja (AM) i biootpada (S) ispitani su različiti omjeri mješavine supstrata i aktivnog mulja (SP – biootpad, P1 – S/AM = 2,5:1 ; P2 – S/AM = 5:1 ; P3 – S/AM = 7:1) u reaktorima radnog volumena, $V_r = 1$ L. Proces kompostiranja u adijabatskom reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L (P4) proveden je s mješavinom koja je pokazala najbolje rezultate u pokusima koji su se provodili u manjem reaktorskom mjerilu (P1). Proces kompostiranja trajao je 16 dana te su praćeni sljedeći parametri: temperatura, ukupan broj mikroorganizama, C/N omjer, udio vlage, udio hlapive tvari, pH supstrata i kondenzata, volumen kondenzata, udio nastalog CO_2 i NH_3 , koncentracija amonijevih iona i konverzija.

U pokusima SP, P1, P2, P3 i P4 postignuta je konverzija od 39,81 %, 44,35 %, 49,72 %, 48,85 %, te 42,21 %. Ukupna koncentracija CO_2 u pokusima SP, P1, P2, P3 i P4 iznosila je $644,72 \text{ g kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, $660,13 \text{ g kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, $511,79 \text{ g kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, $565,38 \text{ g kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, te $344,42 \text{ g kg}_{\text{HTO}}^{-1}$. Maksimalna temperatura u pokusima SP, P1, P2, P3 i P4 iznosila je $57,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $58,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $61,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $62,8 \text{ }^\circ\text{C}$ i $57,48 \text{ }^\circ\text{C}$. Termofilna faza u pokusima SP, P1, P2, P3 i P4 trajala je 3, 13, 7, 5 i 4 dana.

Ključne riječi: aktivni mulj, biootpad, proces kompostiranja

ABSTRACT

Today, with the increase in population and the development of industry, the amount of wastewater that needs to be treated is growing globally. The biological treatment of wastewater, which is one of the more acceptable treatments due to its simplicity and economic viability, lags behind the activated sludge that must be disposed appropriately. There are various ways of treating activated sludge, such as mechanical, biological and physical processes. Active sludge is rich in organic matter and therefore is suitable for composting, and the product – compost can be disposed on the agricultural soil if fulfill the conditions prescribed by the ordinance.

The aim of this work was to examine the possibility of treatment of activated sludge by composting process. In order to obtain the optimal mixture of activated sludge (AM) and biowaste (S), different ratios (SP, P1, P2, P3) of substrate and activated sludge were tested (SP - biowaste, P1 - S / AM = 2.5: 1; P2 - S / AM = 5: 1; P3 - S / AM = 7: 1) in reactors with working volume of $V_r = 1$ L. The composting process in adiabatic reactor with working volume of $V_r = 10$ L (P4) was performed with the mixture that provided the best results in experiments conducted at a smaller reactor scale (P1). The composting process lasted 16 days and the following parameters were monitored: temperature, CFU, C/N ratio, moisture content, volatile matter content, substrate and condensate pH, condensate volume, CO_2 and NH_3 content, concentration of ammonium ion and conversion.

In experiments SP, P1, P2, P3 and P4, a conversion of 39,81 %, 44,35 %, 49,72 %, 48,85 % and 42,21 % was achieved, respectively. Total CO_2 concentration in experiments SP, P1, P2, P3 and P4 was $644,72 \text{ g kg}_{\text{VM}0}^{-1}$, $660,13 \text{ g kg}_{\text{VM}0}^{-1}$, $511,79 \text{ g kg}_{\text{VM}0}^{-1}$, $565,38 \text{ g kg}_{\text{VM}0}^{-1}$ and $344,42 \text{ g kg}_{\text{VM}0}^{-1}$, respectively. The maximum temperatures in SP, P1, P2, P3 and P4 experiments were $57,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $58,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $61,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $62,8 \text{ }^\circ\text{C}$ and $57,48 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The thermophilic phase in the SP, P1, P2, P3 and P4 experiments lasted 3, 13, 7, 5 and 4 days, respectively.

Keywords: activated sludge, biowaste, composting process

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 2 |
| 2.1. Otpadne vode..... | 2 |
| 2.2. Obrada komunalnih otpadnih voda..... | 3 |
| 2.2.1. Biološka obrada otpadnih voda..... | 4 |
| 2.3. Kompostiranje | 6 |
| 2.3.1. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja..... | 9 |
| 2.3.2. Kompostiranje mješavine aktivnog mulja i biootpada..... | 10 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 13 |
| 3.1. Materijali | 13 |
| 3.1.1. Supstrat za kompostiranje – aktivni mulj..... | 13 |
| 3.1.2. Kosupstrat za kompostiranje – biootpad..... | 13 |
| 3.1.3. Hranjive podloge..... | 13 |
| 3.2. Kemikalije i otopine | 13 |
| 3.3. Instrumenti..... | 14 |
| 3.4. Aparatura | 16 |
| 3.5. Metode rada | 18 |
| 3.5.1. Određivanje suhe tvari | 18 |
| 3.5.2. Određivanje hlapive tvari..... | 18 |
| 3.5.3. Određivanje pH – vrijednosti..... | 19 |
| 3.5.4. Mikrobiološka analiza kompostne mase..... | 19 |
| 3.5.5. Određivanje <i>Escherichie coli</i> i <i>Salmonelle</i> sp. u kompostnom materijalu metodom membranske filtracije..... | 20 |
| 3.5.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu..... | 21 |
| 3.5.7. Određivanje koncentracije plinovitog ugljikovog dioksida | 22 |
| 3.5.8. Određivanje koncentracije amonijaka..... | 23 |
| 3.5.9. Elementarna analiza aktivnog mulja i mješavine kompostnog materijala ICP-MS tehnikom | 23 |
| 3.5.10. Analiza kationa i aniona ionskim kromatografskim sustavom | 23 |
| 3.6. Provedba procesa kompostiranja | 24 |
| 4. REZULTATI..... | 25 |
| 4.1. Kompostiranje aktivnog mulja i biootpada u reaktoru radnog volumena $V_r = 1$ L..... | 25 |
| 4.2. Kompostiranje aktivnog mulja i biootpada u reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L..... | 40 |

| | |
|---|----|
| 5. RASPRAVA..... | 47 |
| 5.1. Fizikalno – kemijska karakterizacija supstrata..... | 47 |
| 5.2. Analiza procesa kompostiranja..... | 48 |
| 5.2.1. Analiza procesa kompostiranja u reaktorima radnog volumena $V_r = 1$ L | 48 |
| 5.2.2. Analiza procesa kompostiranja u reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L. | 53 |
| 6. ZAKLJUČCI..... | 56 |
| 7. LITERATURA..... | 57 |

1. UVOD

Okoliš, prirodno i svako drugo okruženje zajednica organizama koje omogućuje njihovo postojanje i njihov razvoj, treba čuvati.¹ Neodgovoran i nepravilan odnos prema prirodi dovodi do onečišćenja tla, podzemnih i površinskih voda, mora i zraka. Kako bi osigurali što bolju kvalitetu života i smanjili negativan utjecaj na okoliš potrebno je otpadnim tokovima gospodariti na odgovarajući način. Komunalne otpadne vode se bez prethodne obrade ne smiju ispustiti u prirodni recipijent², a najčešće se primjenjuje biološka obrada s aktivnim muljem. Na kraju procesa obrade dio aktivnog mulja se vraća u sustav, a višak mulja zaostaje kao otpad koji predstavlja veliki problem. Jedan od mogućih načina zbrinjavanja aktivnog mulja je kompostiranje. Prema Pravilniku o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada³ aktivni mulj spada u kompost klase III koji je namijenjen za korištenje na tlu koje se ne koristi za proizvodnju hrane. Kompostiranje je proces razgradnje / pretvorbe nestabilne organske tvari pomoću mikroorganizama u stabilan produkt – kompost uz oslobađanje topline, CO₂, NH₃ i vode.¹ Proces kompostiranja provodi se uz prisustvo kisika, odnosno u aerobnim uvjetima u otvorenom ili zatvorenom (reaktorskom sustavu).¹ Na proces kompostiranja utječu brojni čimbenici poput vlage, omjera C/N, pH – vrijednosti, veličine čestica, protoka zraka i dr. te se u većini slučajeva provodi ko-kompostiranje, odnosno kompostiranje dva ili više supstrata. S obzirom da aktivni mulj sadrži visok udio vlage i izrazito nizak omjer C/N takav supstrat je potrebno umiješati sa supstratom koji ima nizak udio vlage i visok omjer C/N. U svijetu, pa tako i u Hrvatskoj biootpad se odlaže u posebne spremnike te se odvozi u kompostanu na kompostiranje. Biootpad odlikuje visoka vlažnost i optimalan omjer C/N. U cilju postizanja optimalne vlažnosti, u mješavinu aktivnog mulj i biootpada potrebno je dodati strukturni materijal, kako bi se osigurala rahlost mješavine.

U ovom radu kao supstrat za kompostiranje korišten je aktivni mulj, kao kosupstrat biootpad te kao strukturni materijal lišće i granje. Provedena su dva pokusa, u reaktorima radnog volumena $V_r = 1$ L i reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L. U reaktorima manjeg mjerila ispitali su se različiti omjeri aktivnog mulja (AM) i biootpada (S) (SP – biootpad, P1 – S/AM = 2,5:1 ;P2 – S/AM = 5:1 ;P3 – S/AM = 7:1) te se u reaktor većeg mjerila postavio omjer s najboljim rezultatima (P1). Tijekom 16 dana procesa kompostiranja pratila se temperatura, ukupan broj mezofilnih i termofilnih mikroorganizama, *Escherichia coli*, *Salmonella* sp., teški metali u supstratu, C/N omjer, udio vlage, udio hlapive tvari, pH supstrata i kondenzata, volumen kondenzata, udio nastalog CO₂ i NH₃, te se na temelju dobivenih rezultata izračunala konverzija.

2. OPĆI DIO

2.1. Otpadne vode

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene vode. Prilikom uporabe vode za određene namjene kućanstvo, industriju ili poljoprivredu, pri čemu dolazi do promjena prvobitnih značajki vode: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških nastaju otpadne vode.⁴Otpadne vode možemo svrstati u tri kategorije:

- **Industrijske otpadne vode**- otpadne vode koje nastaju u tehnološkim procesima te se ispuštaju iz industrijskih objekata za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti izuzev oborinskih onečišćenih voda te sanitarnih otpadnih voda.
- **Komunalne otpadne vode**- otpadne vode sustava javne odvodnje čije su sastavnice sanitarne otpadne vode, oborinske onečišćene vode ili otpadne vode koje su mješavina sanitarnih s tehnološkim otpadnim vodama i/ili oborinskim vodama:
Oborinske otpadne vode- otpadne vode koje nastaju pritjecanjem oborina koje s površina prometnica, parkirališta ili drugih površina otapaju onečišćenja u sustave javne odvodnje ili izravno u površinske vode.²

Industrijske otpadne vode zbog različitih tehnoloških procesa u industrijama posjeduju različite sastave i prema tome ih dijelimo u dvije osnovne grupe:

- **Biološki razgradive** – one koje se mogu miješati sa komunalnim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom(prehrambena industrija) i
- **Biološki nerazgradive** – one koje se moraju prethodno pročišćavati prije miješanja sa komunalnim otpadnim vodama (kemijska industrija)

Industrijske otpadne vode možemo podijeliti i na onečišćene vode i uvjetno čiste pri čemu se u uvjetno čiste vode ubrajaju one koje uporabom nisu podvrgnute značajnim promjenama fizikalnih i kemijskih svojstava te se mogu bez prethodne obrade ispustiti u kanalizaciju ili prijemnik.⁵ Problem onečišćenja industrijskih voda je i toplinsko onečišćenje. Industrije upotrebljavaju znatne količine voda kao rashladnu vodu, pri čemu njena temperatura raste, velik dio vode ispari i dolazi do koncentracije soli u otpadnoj vodi.⁵

Komunalne otpadne vode nastaju zbog raznih kućanskih aktivnosti, na sanitarnim čvorovima stambenih, javnih i industrijskih objekata te prilikom uzgoja domaćih životinja na farmama. Komunalne otpadne vode dijelimo na:

- **Sive vode:** vode koje ne sadržavaju mnogo krutih tvari i postoji mogućnost prenamjene kao npr. zalijevanje vrtova, ali uz instalaciju razdjelnog sustava odvodnje u kućanstvima. To su otpadne vode iz kupaonica, praonica i bazena.⁵
- **Crne vode:** otpadne vode iz kuhinja i sanitarnih čvorova.

Kod komunalnih otpadnih voda dolazi do povišenja temperature u kanalizacijskom sustavu prvenstveno zbog upotrebe tople vode u kućanstvima i zbog procesa biorazgradnje koji se događa u samoj kanalizaciji. Samim time komunalne otpadne vode imaju neugodan miris, boju i izgled te dodatno narušavaju estetski izgled prijemnika.⁵

Oborinske otpadne vode su kiša koje ispiranjem onečišćenja sa prometnica ulazi u kanalizacijskih sustav, kisela kiša koja je sama po sebi onečišćena te uzrokuje degradaciju šumske vegetacije i ugrožava građevine te vode koje nastaju otapanjem snijega, posebice prilikom naglog zatopljenja kada sva nečistoća koja je prikupljena tijekom razdoblja niskih temperatura dospijeva u kanalizaciju.⁵

2.2. Obrada komunalnih otpadnih voda

Zbog različitosti nastajanja, otpadne vode mogu biti različite po svom kemijskom sastavu te se obzirom na to koriste i različiti procesi obrade. U otpadnim vodama mogu biti prisutne brojne anorganske tvari, otpaci iz kućanstava, prehrambenih industrija i mnogih drugih. Svrha klasične obrade otpadnih voda je smanjiti vrijednost biokemijske potrošnje kisika (BPK), kemijske potrošnje kisika (KPK) i ukloniti suspendirane i koloidne čestice. Kod većeg stupnja onečišćenja otpadne vode, otpadnu vodu potrebno je podvrgnuti dodatnim obradama. Dodatne obrade služe za uklanjanje nerazgradivih postojanih organskih otopljenih tvari.⁶ Prije ispuštanja otpadne vode u sustav javne odvodnje potrebno je otpadnu vodu obraditi. Općenito, procesi otpadne vode mogu se kategorizirati u:

- **Prethodni stupanj:** Obrada komunalnih otpadnih voda uglavnom započinje prethodnim stupnjem koji još nazivamo i mehaničko pročišćavanje. Iz vode se izdvajaju krupni otpadci, masti i ulja te pijesak i ostali krupniji otpad. Uređaji se sastoje od pjeskolova i mastolova te rešetki koje odvajaju krupni otpad.
- **Primarni stupanj** – podrazumijeva taloženje. Otpadna voda se zadržava u taložniku dovoljno dugo dok se ne postigne izdvajanje željene količine suspendiranih tvari.

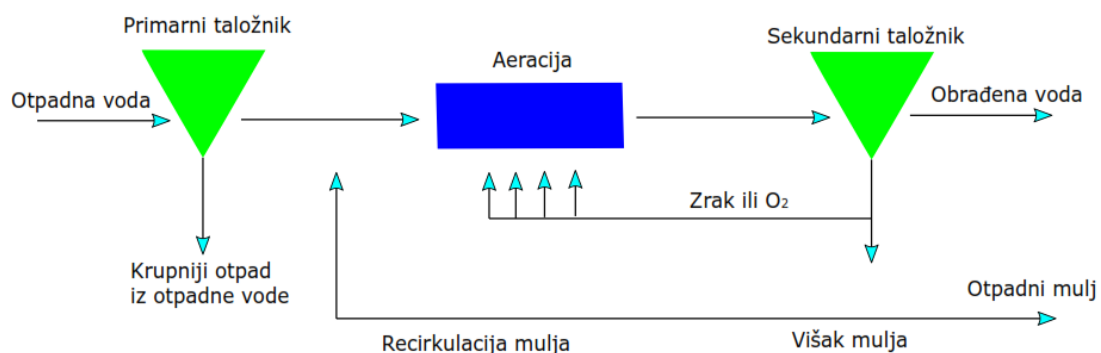
Primarnim stupnjem pročišćavanja dodatno se poboljšava estetska i ekološka karakteristika vode, smanjuje se mutež odstranjivanjem mulja nastalog taloženjem.

- **Sekundarni stupanj** – podrazumijeva biološku obradu otpadne vode. Komunalne otpadne vode su najčešće biorazgradive te se ujedno pročišćavaju biološkim putem. Ovim stupnjem obrade smanjuje se udio organske tvari i preostale suspendirane tvari. Formira se kruta organska tvar koja je lako taloživa te se u slijedećem stupnju lako otklanja.
- **Tercijarni stupanj:** U tercijarnom stupnju se pomoću filtracije i dezinfekcije uklanjaju suspendirane tvari i patogeni mikroorganizmi. Tercijarni stupanj koristi se prilikom obrade vode za ispuštanje u „osjetljiv“ prijemnik.
- **Napredni stupanj:** Procesi korišteni u naprednom stupnju obrade vode su ionska izmjena, membranska filtracija, adsorpcija i fotooksidacija, a koriste se za uklanjanje dušika, metala, anorganske tvari i postojanih organskih spojeva. Napredni stupanj obrade se koristi kada imamo zahtjev za visokom kakvoćom vode.^{6,7}

2.2.1. Biološka obrada otpadnih voda

Obrada otpadnih voda uključuje primjenu fizikalnih, fizikalno-kemijskih i bioloških procesa. Fizikalno – kemijski procesi obrade otpadne vode podrazumijevaju sedimentaciju odnosno taloženje, flotaciju, koagulaciju i adsorpciju. Najčešći parametri koji se koriste za karakterizaciju otpadnih voda su biokemijska potrošnja kisika (BPK) i kemijska potrošnja kisika (KPK). BPK₅ predstavlja količinu kisika koju su potrošile aerobne bakterije u 5 dana pri 20 °C za razgradnju organske tvari, dok KPK predstavlja količinu kisika potrošenu za kemijsku razgradnju organske tvari pomoću oksidacijskog sredstva otopljenog u sumpornoj kiselini.⁸ Oksidacija organske tvari odvija se pomoću jakog oksidansa, K₂Cr₂O₇, u kiselom mediju, uz katalizator Ag₂SO₄ koji poboljšava oksidaciju postranih alifatskih spojeva i HgSO₄ za kompleksiranje iona klorida (Cl⁻).⁶ Vrlo je važno ustanoviti odnos između BPK₅ i KPK kako bi se odredilo da li je voda biorazgradiva ili ne i ujedno odredio način obrade otpadne vode.⁸ Lako biorazgradivom vodom smatra se voda čiji je omjer BPK₅:KPK veći od 0,33, dostatno biorazgradivom se smatra voda čiji je omjer između 0,33 i 0,2 te nerazgradivom se smatra voda čiji je omjer manji od 0,2.⁹ Omjer BPK₅:KPK za otpadne vode iz kućanstva iznosi 0,5:1, za komunalne otpadne vode odnos varira između 0,4:1 i 0,8:1, a za industrijske otpadne vode omjer može premašiti 10.⁸

Biološka obrada otpadne vode može se provesti na dva načina, uz prisustvo kisika (aerobna obrada) i bez prisustva kisika (anaerobna obrada). Aerobni procesi se provode u bioreaktorima s aktivnim muljem ili u reaktorima s biofilmom u prisutnosti O₂. Na slici 2.1. prikazana je shema klasičnog postupak obrade otpadne vode aktivnim muljem. Suspendirani mikroorganizmi u sustavu s aktivnim muljem s vremenom tvore pahuljice aktivnog mulja, dok kod reaktora s biofilmom mikroorganizmi tvore na površini inertnog materijala biofilm. Anaerobni procesi se provode uz odsutnost O₂, a mikroorganizmi su suspendirani u otpadnoj vodi ili imobilizirani na inertnom materijalu. Rast mikroorganizama je rezultat konverzije otopljene organske tvari pomoću aerobne respiracije i fermentacije. Ovisno vodi li se proces aerobno ili anaerobno proizvodnja energije potrebne za mikrobni rast je različita i konačni produkti su različiti. U aerobnim procesima organska tvar se oksidira te se oslobađa velika količina energije i nastaje velika količina stanica. U anaerobnim procesima fermentacijom nastaju znatno manje količine energije i manja količina stanica.⁶Cilj biološke obrade otpadne vode je oksidirati otopljene i biorazgrađive sastojke u prihvatljiv krajnji produkt koji neće podržavati heterotrofan rast, ukloniti hranjive tvari kao što su amonijak, nitrati i fosfor i nakraju ukloniti sve specifične ali moguće patogene spojeve.¹⁰



Slika 2.1. Shema klasičnog postupak obrade opadne vode aktivnim muljem.

2.2.1.1. Aktivni mulj

Aktivni mulj je aerobni suspendirani sustav koji nastaje povezivanjem bakterija, gljiva, protozoa i metazoa sa suspendiranim česticama u veće ili manje nakupine nazvane flokule ili pahuljice.^{10,11} Sveukupno okruženje u spremniku određuje koji će mikroorganizmi rasti i u kojoj mjeri. Bakterijama je optimalno okruženje pri pH 7-8, temperaturi 20 – 30 °C i koncentraciji otopljenog kisika većoj od 1.0 mg/L, dok aktivni mulj ne pogoduje rastu gljiva koje zahtijevaju niske pH vrijednosti.

Bakterije su najvažnija i najbrojnija skupina mikroorganizama u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Aktivni mulj sadrži slijedeće rodove ili skupine heterotrofnih bakterija: *Comamonas* - *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Aeromonas*, *Flavobacterium* – *Cytophaga*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Coryneform*.¹⁰ Protozoe su značajni predatori bakterija u aktivnom mulju, redovite su sastavnice aktivnog mulja i najbrojniji mikroorganizmi u aktivnom mulju. Rast protozoa u sustavima sa aktivnim muljem zahtjeva aerobne uvijete, protozoe dobivaju energiju za sintezu stanica hraneći se biorazgradiv tvarima sadržanih u bakterijama. Nedostatak protozoa je jasan znak toksičnosti.¹⁰ Rotifere su metazoe čije je tijelo usidreno u flokulu i proteže se izvan nje. Uloga rotifera u aktivnom mulju je pomaganje u uklanjanju suspendiranih bakterija i drugih malih čestica te doprinose bistrenju otpadnih voda i formiranju flokula u obliku peleta okruženih sluzi. Rotifere pokazuju snažno ciljano djelovanje te se javljaju u kasnijim fazama obrade otpadne vode aktivnim muljem, ciljano smanjuju broj suspendiranih bakterija te zbog toga imaju jače djelovanje od protozoa.¹⁰ Nematode su složene životinje koje probavljaju velik broj bakterija za preživljavanje. Nematode su crvi koji svojim vrlo brzim kretanjem razbijaju čestice. Kao posljedica različitih uvjeta rasta pojedinih mikroorganizama aktivni mulj smatramo dinamičkim sustavom u kojem se broj i vrsta prisutnih mikroorganizama mijenja kako se mijenja i sustav te obratno. Postrojenja koja koriste aktivni mulj u procesu pročišćavanja otpadne vode moraju koristiti spremnike za prozračivanje kako bi osigurali dovoljno kisika bakterijama i drugim mikroorganizmima sadržanim u aktivnom mulju da aerobno razgrade biorazgradive komponente. Formirane flokule ili pahuljice aktivnog mulja skupljaju se na dnu taložnika, te je tako omogućena učinkovita obrada otpadnih voda, odvajanje aktivnog mulja i njegovo daljnje zbrinjavanje.¹⁰

2.3. Kompostiranje

Kompostiranje je razgradnja biorazgradivog čvrstog otpada pomoću mikroorganizama uz zadovoljavajuću vlažnost i prisutnost O₂ iz zraka. Kao osnovni produkt razgradnje otpada mikroorganizmima su CO₂, H₂O, NH₃ i toplina te kompost koji se može primjenjivati na površinama tla ukoliko zadovoljava uvjete prema Pravilniku o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/2014).^{3,6} Primaran cilj kompostiranja je prevesti organske tvari podložne truljenju u stabilni produkt uz uništavanje patogenih mikroorganizama.⁶ Proces kompostiranja sastoji se od četiri faze:

- **Mezofilna faza:** U prvoj fazi dolazi do razgradnje lakorazgradivih organskih spojeva uz pomoć mezofilnih mikroorganizama. Gljive su kao prirodni razgrađivači zastupljene u prvoj fazi procesa i dolazi do kompeticije između fungi i bakterija.^{12,13} Najveću ulogu imaju mezofilne bakterije koje svojim brzim rastom brojčano nadmašuju funge kojima je potrebna veća količina kisika nego bakterijama. U procesu kompostiranja supstrata koji su bogati celulozom i ligninom, fungi imaju važnu ulogu u razgradnji.⁶ Tijekom mezofilne faze pH – vrijednost lagano opada, uslijed razgradnje jednostavnih organskih spojeva odnosno nastajanja hlapivih organskih kiselina. Niže vrijednosti pH odgovaraju rastu fungi te njihov broj naglo raste, a kako tijekom procesa raste pH, broj fungi opada, što naravno, uvelike ovisi o supstratu koji se kompostira.⁶ Zbog intenzivne mikrobiološke aktivnosti temperatura kompostne mase raste od sobne temperature (25°C) do 45°C.
- **Termofilna faza:** Porastom temperature ključnu ulogu u razgradnji tijekom termofilne faze preuzimaju termofilni mikroorganizmi, poglavito članovi roda *Bacillus* i termofilni fungi. Rast termofilnih fungi doseže maksimum između 35 °C i 55 °C i značajni su za razgradnju supstrata bogatog celulozom i ligninom.¹³ Različiti organski spojevi kao što su ugljikohidrati, lipidi i proteini transformiraju se u CO₂, H₂O i NH₃. U termofilnoj fazi dolazi i do razgradnje lignoceluloznog materijala pomoću aktinobakterija. Aktinobakterije sintetiziraju enzime kao što su α – amilaza, glukoamilaza, protoaza i lignin peroksid pomoću kojih razgrađuju tako kompleksan lignocelulozni materijal.¹² Tijekom termofilne faze dolazi do smanjenja od 50 % početne suhe mase materijala. Temperatura kompostne mase raste do 65°C. U toj fazi dolazi do uništavanja patogenih mikroorganizama.
- **Faza hlađenja:** Dolazi do pada temperature te se ujedno i brzina razgradnje kompostne mase opada. Padom temperature se ponovno aktiviraju mezofilni mikroorganizmi koji razgrađuju škrob i celulozu.¹⁴
- **Faza zrenja:** Javljaju se gljive, viši mikroorganizmi kao što su protozoe, rotifere i nematode, a smanjuje se broj bakterija. Događa se daljnje snižavanje temperature te uklanjanje vlage iz komposta.⁶

Tijekom kompostiranja javljaju se mnoge vrste mezofilnih i termofilnih mikroorganizama kao što su bakterije: *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Zymomonas*, *Xanthomonas*; aktinobakterije: *Streptomyces thermovulgaris*, *Actinobifida chromogena*, *Thermoactinomyces vulgaris*, *Micromonospora karbanacea*, *Streptomyces lincolnis*; te rodovi gljiva: *Aspergillus*, *Acremonium*, *Chrysosporium*, *Fusarium*, *Mortierella*, *Penicillium* i *Trichoderma*.¹² Kompost je organsko gnojivo i poboljšivač tla koji udovoljava uvjetima za određenu namjenu i koji je proizveden kompostiranjem određenog otpada. Ovisno o vrsti otpada i dodatnim uvjetima za otpad koji ulazi u postupak obrade nastaju tri klase komposta. Kompost klase I. namijenjen je korištenju u ekološkoj proizvodnji i korištenju u poljoprivredi. Kompost klase II. namijenjen je korištenju u poljoprivredi, a kompost klase III. namijenjen je korištenju na tlu koje se ne koristi za proizvodnju hrane.³ U klasu komposta I, II, III ulaze slijedeći otpadi:

- Vrste otpada koji ulazi u postupak uporabe za proizvodnju **komposta klase I., II., III.:** otpadna biljna tkiva, otpadna kora ili pluto, piljevina, strugotine, otpaci od rezanja drva, drvo, otpadna kora i otpaci drveta, biorazgradivi otpad iz kuhinja i iz kantina, biorazgradivi otpad i otpad s tržnica.
- Vrste otpada koji ulazi u postupak uporabe za proizvodnju **komposta klase II., III.:** životinjske fekalije, urin i gnoj i efluenti koji se posebno skupljaju i obrađuju izvan mjesta njihova nastanka, otpadno životinjsko tkivo, otpad od pranja, čišćenja i mehaničke obrade sirovina, otpad od destilacije alkohola, otpad od neprerađenih tekstilnih vlakana, ambalaža od papira i kartona, ambalaža od drveta, tekstilna ambalaža, papir i karton.
- Vrsta otpada koji ulazi u postupak uporabe za proizvodnju **komposta klase III.:** muljevi od pranja i čišćenja – dopušten je otpad od pripreme i prerade hrane, muljevi od obrade efluenata na mjestu njihova nastanka – otpad iz separatora mast i sredstva za flotaciju, muljevi od pranja, čišćenja, guljenja, centrifugiranja i separacije, otpadna plastika, ambalaža od plastike, muljevi od obrade komunalnih otpadnih voda, biorazgradivi otpad iz kuhinja i kantina, jestiva ulja i masti i biorazgradiva plastika.

Kompost koji nastaje mora zadovoljiti određene uvjete kako bi mu bio ukinut status otpada. Sadržaj teških metala i određene organske tvari moraju biti u količinama manjim od prikazanih u Tablici 1.

Kompost mora sadržavati najmanje 15% masenog udjela organske tvari u suhoj tvari, sadrži makroskopske primjese plastike, metala i stakla veće od 2 mm i mineralne čestice veće od 5 mm u količini manjoj od 0,5% mase suhe tvari, ne smije sadržavati više od 2 kljabilne biljne sjemenke u volumenu 1 L, ne smije sadržavati bakteriju *Salmonelle* sp. u uzorku od 25 g suhe tvari, te ne sadrži više od 1000 živih bakterija *Escherichia coli* u uzorku od 25 g suhe tvari.³

Tablica 1. Dopušteni sadržaj teških metala u kompostu³

| Parametar | Dopušteni sadržaj u kompostu | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|------------|
| | klasa I. | klasa II. | klasa III. |
| | mg / kg _{suhe tvari} | | |
| Kadmij | 0,7 | 1 | 3 |
| Krom | 70 | 150 | 250 |
| Živa | 0,4 | 0,7 | 3 |
| Nikal | 25 | 60 | 100 |
| Olovo | 45 | 120 | 200 |
| Bakar | 70 | 150 | 500 |
| Cink | 200 | 500 | 1800 |

Prilikom kompostiranja mješavine biootpada i aktivnog mulja postoje dodatni uvjeti za aktivni mulj koji ulazi u postupak uporabe.³

2.3.1. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja

Neophodno je praćenje i održavanje procesa kompostiranja putem kontinuiranog kontroliranja fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava. Glavni čimbenici koji utječu na proces kompostiranja su temperatura, sadržaj O₂ početni sadržaj vlage, pH vrijednost tokom procesa, C:N omjer i veličina čestica. Raspon glavnih čimbenika prikazan je u Tablici 2.⁶ Jedan od važnijih čimbenika koji utječe na proces kompostiranja su mikroorganizmi, čija je zadaća razgradnja čvrstih čestica, a uslijed razgradnje dolazi do zagrijavanja kompostne hrpe odnosno uništavanja patogenih mikroorganizama.

Tablica 2. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja⁶

| | |
|------------------------|---|
| Sadržaj O ₂ | Najmanji udio O ₂ koji se preporuča u kompostnoj hrpi za održavanje aerobnih uvjeta je 18 % |
| Temperatura | Potreban rast temperature tokom procesa do maksimalnih 60 °C |
| Početni sadržaj vlage | Kao početni sadržaj vlage preporuča se oko 50-60 %. Vrijednosti ispod 40 % i iznad 60 % mogu utjecati na usporavanje procesa i nastajanje anaerobnih uvjeta. |
| pH - vrijednost | Optimalna vrijednost pH je od 5,5-8, bakterijama je povoljnije neutralno područje dok se gljive razvijaju u slabo kiselim uvjetima. Krajnja vrijednost pH treba naginjati prema blago lužnatom području pH približno 8 |
| C:N omjer | Optimalni omjer je 25:1-35:1, koristeći otpad većeg C:N omjera usporava brzinu procesa kompostiranja, dok se kod manjeg omjera gubi N |
| Veličina čestica | Najčešća veličina čestica je otprilike 4-7 cm, veličina varira ovisno o uvjetima u kojima se kompostiranje provodi. Bitno je imati na umu da se usitnjavanjem povećava ukupna površina materijala te se time ujedno povećava i brzina kompostiranja |

2.3.2. Kompostiranje mješavine aktivnog mulja i biootpada

Biootpad je čvrsti i polučvrsti organski otpad. Biootpadom smatramo otpadna biljna tkiva, drvo, biorazgradivi otpad iz kućanstava i sa tržnica.^{3,6} Prilikom kompostiranja biootpada nastali kompost ulazi u klasu I. te kao takav najviše je kvalitete i može se primjenjivati u ekološkoj proizvodnji. Kompostiranjem mješavine biootpada sa aktivnim muljem, nastalim prilikom obrade komunalnih otpadnih voda, dobivamo kompost klase III. Takav kompost najmanje je kvalitete i moguće ga je koristiti samo na tlu koje se ne koristi za proizvodnju hrane, šumskom odnosno parkovnom zemljištu.³ Umješavanjem aktivnog mulja s biootpadom i strukturnim materijalom dobiva se supstrat koji zadovoljava početne uvjete za kompostiranje.¹⁵ Fizikalno – kemijske karakteristike supstrata – aktivnog mulja i kosupstrata – biootpada vrlo su važne kako bi se odredio točan omjer aktivnog mulja i biootpada u cilju dobivanja što kvalitetnijeg komposta.

Fizikalno – kemijske karakteristike aktivnog mulja ovise o uređaju i vrsti otpadne vode koja je obrađivana. Karakteristike aktivnog mulja i njegove prosječne vrijednosti prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Fizikalno – kemijska karakterizacija aktivnog mulja^{11, 15-17}

| | | | | |
|----------------------------|-----------------------|---|---------------------|--------------------|
| ω (vlage) / % | 77,80 ¹⁶ | 38,10 ¹¹ | 43 ¹⁵ | |
| pH – vrijednost/ - | 6,26 ¹⁶ | 7,70 ¹¹ | 7,50 ¹⁵ | 6,68 ¹⁷ |
| ω (C) / % | | | 25,28 ¹⁵ | |
| ω (N) / % | | 11,20 ¹¹ | 3,09 ¹⁵ | |
| ω (H) / % | | | 3,64 ¹⁵ | |
| Omjer C/N | 25,00 ¹⁶ | 22,60 ¹¹ | 14,62 ¹⁵ | |
| ρ / g m ⁻³ | | | 1,29 ¹⁵ | |
| Udio organske tvari | 45,50 % ¹⁶ | 435,60 g kg ⁻¹ ¹¹ | | |

Da bi došlo do uspješnog procesa kompostiranja, često se provodi ko-kompostiranje. Fizikalno – kemijska karakterizacija biootpada dana je u tablici 4.

Tablica 4. Fizikalno – kemijska karakterizacija biootpada¹⁸⁻²¹

| Biootpad | Omjer C/N / - | pH –vrijednost / - | ω (vlage) / % | ω (suhe tvari) / % | ω (N) / % |
|---------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------|
| Kora banane | 30,1 ¹⁸ | 9,2 ¹⁸ | | | 1,05 ¹⁸ |
| Kora krumpira | 31,7 ¹⁹ | | 84,51 ¹⁹ | 15,49 ¹⁹ | 1,48 ¹⁹ |
| Kora citrusa | 24 ²⁰ | 4,1 ²⁰ | 60 ²⁰ | 40 ²⁰ | |
| Mrkva | 27 ²¹ | | | | 1,6 ²¹ |
| Rajčica | 12 ²¹ | | | | 3,3 ²¹ |

Prema literaturi¹⁶ kompostiranjem mješavine čvrstog komunalnog otpada i aktivnog mulja u reaktorskom sustavu u različitim omjerima (S/AM = 9:1, S/AM = 5:1, S/AM = 3:1) uočeno je da je u svim pokusima postignuta termofilna faza u 5 dana, ali ostvarene su različite maksimalne temperature. Nakon postignute najviše temperature dolazi do postepenog pada temperature. Najsporiji pad temperature bio je u kompostnoj masi omjera 3:1 te je ta kompostna masa zadržala najviše topline tijekom procesa, a na kraju su se temperature u svi pokusima približile sobnoj temperaturi. Tijekom procesa kompostiranja u trajanju od 28 dana primijećene su promjene udjela organske tvari, C, N, NH₄⁺, C/N.

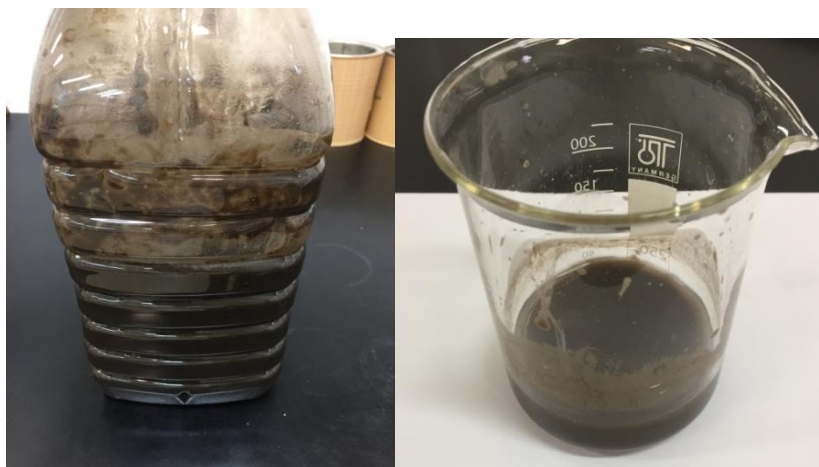
U svim procesima dolazi do smanjenja udjela organske tvari, a najznačajnije smanjenje je u pokus omjera 3:1 Uočen je veliki pad udjela N u svim pokusima, a pad udjela N rase porastom udjela aktivnog mulja u kompostnoj masi. Promjena NH_4^+ prati trend promjene udjela N sa najznačajnijim padom u pokusu omjera 9:1. Kompostna masa omjera 9:1 na početku procesa imala je najveći C/N omjer, dok je najmanji C/N omjer imala kompostna masa omjera 3:1. C/N omjer tokom proces u pokusu omjera 3:1 je neznačajno smanjen, a kako se povećavao omjer povećavalo se i smanjenje C/N omjera na kraju procesa. Najpovoljniji omjer miješanja čvrstog komunalnog otpada i aktivnog mulja je 3:1.¹⁵ Prema literaturi¹¹ provedena su tri pokusa u kojima su omjeri S/AM bili 4:1, 2:1 i 1:0, pokusi su provedeni u reaktorskom sustavu u trajanju od 32 dana. Primijećeno je da kompostne mase u kojima je aktivni mulj prije postižu maksimalnu temperaturu i duže održavaju toplinu u procesu. Prisutnost aktivnog mulja ubrzava proces kompostiranja postizanjem visoke temperature i bržim prijelazom u fazu hlađenja u usporedbi na kompostnu masu bez aktivnog mulja.¹¹ Prema literaturi^{15,22} kompost dobiven kompostiranjem aktivnog mulja ima raspon pH – vrijednosti 8 – 9, koncentracija teških metala kao što su Hg ($0,19 \text{ mg kg}_{\text{ST}}^{-1}$), Cd ($1,3 \text{ mg kg}_{\text{ST}}^{-1}$), As ($1,8 \text{ mg kg}_{\text{ST}}^{-1}$), Cu ($145 \text{ mg kg}_{\text{ST}}^{-1}$), Zn ($210 \text{ mg kg}_{\text{ST}}^{-1}$) ispod je maksimalnih dopuštenih granica. Prema literaturi¹⁵ vrijednost omjera C/N tijekom procesa kompostiranja aktivnog mulja smanjuje se s 15 na 8,41 te s 22 na 10. Uzrok smanjenja omjera C/N je gubitak ugljika kao CO_2 mineralizacijom tijekom procesa kompostiranja.¹⁵ Prema literaturi¹⁵ broj ukupnih koliformnih bakterija smanjuje se sa $5,4 \times 10^6$ na $11,8 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a broj fekalnih koliforma sa $12,7 \times 10^5$ na $2,22 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Nadalje dobiveni kompost sadrži organske tvari koje poboljšavaju strukturu tla te omogućavaju prozračivanje i zadržavanje vlage, aktivni mulj također sadrži tri najbitnija elementa za prehranjivanje biljaka: fosfor, kalij i dušik.²³

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Supstrat za kompostiranje – aktivni mulj

Aktivni mulj korišten u procesu kompostiranja porijeklom je s uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda grada Vrgoraca, slika 3.1. Aktivni mulj koji se koristio u ovom istraživanju nije se zgušćivao, nego se istaložio te se bistri dio (voda) dekantirao.



Slika 3.1. Aktivni mulj.

3.1.2. Kosupstrat za kompostiranje – biootpad

Kao kosupstrat u procesu kompostiranja korišten je biootpad, slika 3.2. U ovom istraživanju biootpad sastojao se od sljedećih komponenti: kore banane, jabuke, krumpira, mrkve i limuna, ljuska jajeta i luka, kruh, kupus, naranča, rajčica i cikla. U cilju podešavanja vlažnosti i rahlosti mješavine supstrata i kosupstrata dodani su strukturni materijali, granje i lišće.



Slika 3.2. Mješavina kosupstrata i strukturnog materijala.

3.1.3. Hranjive podloge

Kako bi se odredio ukupan broj bakterija i gljiva (funga) priređivane su u Erlenmeyer tikvicama hranjive podloge prema uputama navedenih od strane proizvođača. Hranjivi agar korišten za uzgoj bakterija dobiva se ekstrakcijom goveđeg mesa uz dodatak peptona, NaCl-a i K_2HPO_4 . Kako bi se pripremila čvrsta podloga dodaje se 1 – 2 % agara u destiliranu vodu (20 g agara/L hranjive podloge). Sladni ili malt agar korišten je za uzgoj gljiva. Čvrsti malt agar dobiva se dodatkom 1,5 – 2 % agara. Za određivanje *Escherichie coli* i *Salmonelle* u kompostnoj masi priređivane su podloge: Chromogenic Coliform Agar (CCA) i Xylose Lysine Desoxycholate Agar (XLD).

3.2. Kemikalije i otopine

Kemikalije korištene u ovom radu su sljedeće:

- Klorovodična kiselina, 0,1 M i 1 M HCl, CarloErbaReagents,
- Borna kiselina + indikatori, 4 %, H_2BO_3 ,
- Natrijev hidroksid, 1M i 35 % NaOH, Gram-Mol d.o.o,
- Indikator fenolftalein,

- Sumporna kiselina, 96%, H₂SO₄, Lach-Ner d.o.o.,
- Katalizator, CuSO₄ * 5 H₂O + K₂SO₄

3.3. Instrumenti

- Uređaj za određivanje pH - vrijednosti, Multi 340i WTW
- Vaga tipa WPT/L60/C2/K za mjerenje mase cijelog reaktora čije je mjerno područje od 50g do 60 kg, Radwag, Poljska.
- Analitička vaga za precizno vaganje uzoraka čije je mjerno područje 10 mg- 210 g, SartoriusAg, Göttingen, Njemačka.
- Sušionik ST-11 korišten je za sušenje uzoraka supstrata i kompostne mase, Instrumentaria, Hrvatska.
- Peć korištena za žarenje Demiterm Easy, Elektrosanitarij, Hrvatska.
- Dušik po Kjeldahlu određivan je pomoću jedinice za raščinjavanje Digestor 2006 i jedinice za destilaciju Kjeltec 2100, FOSS, USA.
- Uređaj za usitnjavanje uzoraka RETSCH, GM 200
- Za prozračivanje kompostne mase u reaktoru korišten je kompresor DE 50/204, FIAC, Italija,
- Rotametar s pripadajućim regulacijskim ventilima korišten je za mjerenje protoka, Cole-Parmer, USA
- ICP-MS uređaj za elementarnu analizu, ICP-MS PerkinElmer SCIEX™ ELAN® DRC-e, Concord, ON, Kanada
- ICS 3000 uređaj za ionsku kromatografiju Dionex, SAD
- Sterilizacija čistog staklenog posuđa provedena je u suhom sterilizatoru Instrumentaria, Hrvatska, a sterilizacija hranjivih podloga i deionizirane vode u autoklavu Sutjeska, Jugoslavija
- Rotacijska tresilica Orbital Shaker PSU – 10i, korištena je za miješanje supstrata i deionizirane vode
- Homogenizator EV-100, korišten je za priređivanje decimalnih razrjeđenja , Tehnica, Slovenija.
- Termostati su se koristili za uzgoj mikroorganizama, Termomedicinski aparati, Hrvatska

3.4. Aparatura

Proces kompostiranja mješavine aktivnog mulja i biootpada provodio se u adijabatskim reaktorima volumena 1 L (slika 3.3.) i 10 L (slika 3.4.).



Slika 3.3. Adijabatski reaktor $V_r = 1$ L.

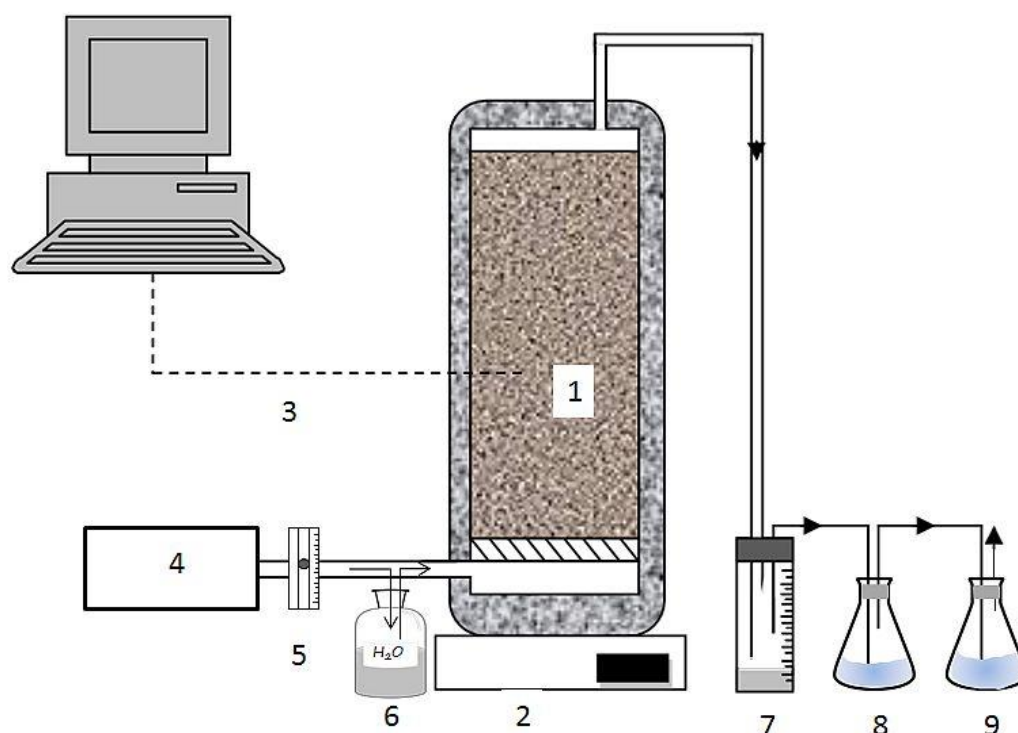


Slika 3.4. Adijabatski reaktor $V_r = 10$ L.

U adijabatskim reaktorima radnog volumena, $V_r = 1$ L. (slika 3.3), zrak se upuhivao odozgo prema dolje pomoću aeracijskih pumpa, a protok zraka bio je kontroliran rotametrima ($0,01 - 0,5 \text{ L min}^{-1}$). Na dno reaktora stavljene su plastične strugotine koje su osiguravale ravnomjernu distribuciju kisika kroz kompostnu masu.

Ispred ulaza u reaktor bila je postavljena boca ispiralica, kroz koju je prolazio upuhivani zrak te je osiguravala kontinuirano ovlaživanje supstrata. Na izlazu iz reaktora skupljao se kondenzat, te plinovi CO_2 i NH_3 koji su bili apsorbirani u 1 mol L^{-1} NaOH odnosno 4 % H_3BO_3 . Temperatura je tijekom procesa kompostiranja mjerena ubodnim termometrom.

U adijabatskom reaktoru radnog volumena, $V_r = 10 \text{ L}$ (slika 3.4 i 3.5), zrak se upuhivao pomoću kompresora odozdo prema gore, a protok zraka bio je kontroliran rotametrom. Na dno reaktora postavljen je rešetkasti nosač koji je osiguravao ravnomjeran protok zraka kroz kompostnu masu, a boca ispiralica kroz koju je prolazio upuhivani zrak osiguravala je kontinuirano ovlaživanje supstrata. Temperaturno osjetilo bilo je smješteno u sredini reaktora te je bilo spojeno na osobno računalo te primjenom programa LabView očitavala se temperatura. Na izlazu iz reaktora skupljao se kondenzat, te plinovi CO_2 i NH_3 koji su bili apsorbirani u 1 mol L^{-1} NaOH odnosno 4 % H_3BO_3 . Reaktor je tijekom cijelog procesa bio postavljen na vagu sa koje se očitavala promjena kompostne mase. Uzorkovanje se provodilo kroz otvor na vrhu reaktora.



Slika 3.5. Shematski prikaz adijabatskog reaktora: 1 – reaktor, 2 – vaga, 3 – temperaturna osjetila s akvizicijom, 4 – kompresor, 5 – rotametar, 6 – boca ispiralica, 7 – boca za prikupljanje kondenzata, 8 – 4% H_3BO_3 , 9 – 1 mol L^{-1} NaOH.²⁴

3.5. Metode rada

3.5.1. Određivanje suhe tvari

Maseni udio suhe tvari, odnosno sadržaj vlage, određivan je sušenjem uzorka pri 105 °C do konstantne mase. Iz razlike mase prije i poslije sušenja određena je masa vode, odnosno maseni udio vlage u uzorku (3.1.) te maseni udio suhe tvari (3.2.):

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{VT}) - m(\text{ST})}{m(\text{VT})} [\text{kg kg}^{-1}] \quad (3.1.)$$

$$w(\text{ST}) = 1 - w(\text{H}_2\text{O}) \quad (3.2.)$$

gdje $w(\text{H}_2\text{O})$ predstavlja udio vlage u uzorku; $m(\text{VT})$ masu vlažnog uzorka, kg; $m(\text{ST})$ masu suhog uzorka, kg; $w(\text{ST})$ udio suhe tvari u uzorku.

3.5.2. Određivanje hlapive tvari

Uzorci su nakon sušenja spaljeni na plameniku u digestoru, a zatim žareni u mufolnoj peći pri 550 °C do konstantne mase. Udio hlapive tvari u supstratu izračunava se iz empirijskog izraza 3.3.. Udio ugljika izračunat je iz empirijskog izraza 3.4.:

$$w(\text{HT}) = \frac{m(\text{ST}) - m(\text{pepeo})}{m(\text{ST})} \quad (3.3.)$$

$$w(\text{C}) = \frac{w(\text{HT})}{1,8} \quad (3.4.)$$

gdje je $w(\text{HT})$ udio hlapive tvari; $m(\text{pepeo})$ masa uzorka nakon žarenja, kg; odnosno masa pepela; $w(\text{C})$ udio ugljika, %.

3.5.3. Određivanje pH – vrijednosti

U Erlenmeyer tikvicu odvagano je 5 g uzorka i dodano 100 cm³ deionizirane vode. Na rotacijskoj tresilici uzorak je miješan 15 minuta, filtriran kroz naborani filter papir te je određivana pH – vrijednost supstrata. U kondenzatu pH – vrijednost određena je izravnim uranjanjem elektrode (slika 3.6.)



Slika 3.6. Uređaj za mjerenje pH-vrijednosti Multi 340i WTW.

3.5.4. Mikrobiološka analiza kompostne mase

Prije mikrobiološke analize kompostnog materijala bilo je potrebno odvagati 5 g uzorka u sterilnu Erlenmeyer tikvicu te dodati 100 cm³ sterilne fiziološke vode. Tako pripremljena suspenzija miješana je na rotacijskoj tresilici 15 minuta. Iz suspenzije su zatim priređivana decimalna razrjeđenja u rasponu od 10⁻¹ do 10⁻⁶. Ukupan broj živih bakterija i gljiva, CFU (Colony Forming Units), određivan je nacjepljivanjem po 1 cm⁻³ dobro homogeniziranog odgovarajućeg decimalnog razrjeđenja u Petrijeve zdjelice koje su zalivene hranjivim odnosno sladnim agarom. Petrijeve zdjelice su inkubirane pri temperaturi od 37 °C i 50 °C, 24 – 48 h, za bakterije, odnosno pri 28 °C i 50 °C, 3 – 5 dana, za gljive. Nakon inkubacije brojanjem izraslih kolonije određivan je broj mikroorganizama i rezultat je izražen kao st g_{ST}⁻¹.²⁵

3.5.5. Određivanje *Escherichie coli* i *Salmonelle sp.* u kompostnom materijalu metodom membranske filtracije

U Erlenmeyer tikvicu odvagano je 5 g uzorka i dodano 100 cm³ sterilne fiziološke vode. Na rotacijskoj tresilici uzorak je miješan 15 minuta te potom filtriran kroz naborani filter papir. Prisutnost *E. coli* i *Salmonelle* u filtriranom uzorku odredio se metodom membranske filtracije (slika 3.7). Na poroznu ploču metalnog filteraskog lijevka stavio se sterilnom pincetom sterilni membranski filter s promjerom pora 0,45 μm te se lijevak zatvorio. U lijevak se potom ulilo oko 100 mL sterilne deionizirane vode i 1 mL prethodno pripremljene suspenzije. Poklopac lijevka se zatvorio i uzorak se profiltrirao pomoću vakuum pume. Bakterije su se iz uzorka koncentrirale na membrani filtra, koja se sterilnom pincetom prenijela na selektivni i diferencijalnu hranjivu podlogu za uzgoj *E. coli* (CCA) odnosno *Salmonelle* (XLD). Podloge su inkubirane na temperaturi od 37 °C, 24-48 h. Nakon inkubacije, izrasle kolonije ispitivanih bakterija su se izbrojale te se rezultat iskazao kao stgst¹.



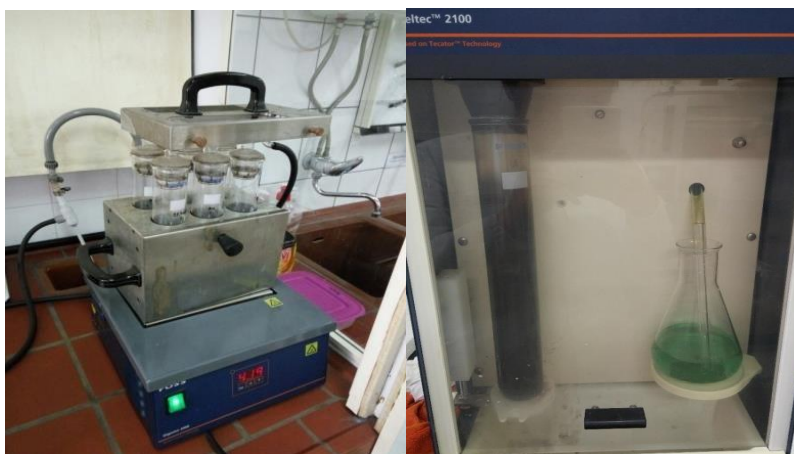
Slika 3.7. Metoda membranske filtracije.

CCA je selektivna hranjiva podloga koja se koristi za određivanje *Escherichie coli* i koliforma (*Klebsiella*, *Citrobacter*, *Enterobacter*) u vodi na 37 °C, 24-48 h. Kolonije *Escherichie coli* će na podlozi CCA biti metalno plave do ljubičaste boje, druge koliformne bakterije rozkasto crvene, a druge bakterije bezbojne.

Na podlozi neće rasti G (+) bakterije. XLD također je selektivna hranjiva podloga za izolaciju patogenih enterobakterija, *Shigelle* i *Salmonelle* u vodi na 37 °C, 24-48 h. Na podlozi XLD kolonije *Salmonelle* sp. biti će crvene boje sa crnim središtem. Na ovoj podlozi neće rasti G (+) bakterije.

3.5.6. Određivanje dušika po Kjeldahlu

Dušik po Kjeldahlu se određivao pomoću jedinice za raščinjavanje Digestor 2006 (slika 3.8.a.) te jedinice za destilaciju Kjeltec 2100 (slika 3.8.b.), FOSS, USA.



(a)

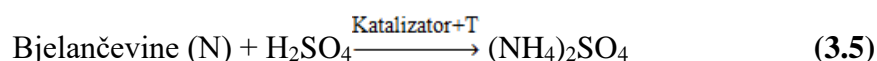
(b)

Slika 3.8. Aparatura za određivanje sadržaja dušika po Kjeldahlu:(a) jedinica za raščinjavanje i (b) jedinica za destilaciju.



Slika 3.9. Mljevilica za usitnjavanje uzoraka RETSCH, GM 200.

Nakon što je uzorak osušen na zraku i usitnjen u uređaju za usitnjavanje (slika 3.9.) na analitičkoj vagi odvagano je ~0,5 g te preneseno u epruvete. Isti taj uzorak odvagan je i u dva lončića i stavljen na sušenje kako bi se odredio udio vlage. U epruvete dodano je 12 cm³ koncentrirane sumporne kiseline i dvije tablete katalizatora (CuSO₄ * 5 H₂O + K₂SO₄). Epruvete su zatim zagrijavane u bloku za raščinjavanje pri temperaturi od 420 °C u vremenu od 1 sat. Tijekom zagrijavanja dolazi do slijedeće reakcije (3.5):



Nakon provedenog zagrijavanja epruvete se ohlade te u ohlađene epruvete dodalo se 75 cm³ demineralizirane vode. Epruvete se zatim postavljaju u jedinicu za destilaciju zajedno sa Erlenmeyer tikvicom u koju je dodano 30 cm³ otopine borne kiseline (4 % H₃BO₃ + indikator). Destilacija se provodila vodenom parom uz istovremeno uvođenje otopine 35 % NaOH. Prilikom destilacije iz amonijevog sulfata se oslobađao amonijak. Sadržaj dušika se određivao titracijom suviška lužine s 0,1 mol dm⁻³ HCl, te računao prema sljedećem izrazu (3.6.):

$$w(\text{N}) = \frac{(V(\text{HCl, uzorak}) - V(\text{HCl, sp})) * c(\text{HCl}) * 14,007 * 100}{m(\text{uzorak})} [\%] \quad (3.6)$$

gdje je $w(\text{N})$ udio dušika, %; $V(\text{HCl, uzorak})$ titrimetrijski utrošeni volumen za određeni uzorak, cm³; $V(\text{HCl, sp})$ titrimetrijski utrošeni volumen za slijepu probu, cm³; $c(\text{HCl})$ koncentracija klorovodične kiseline, mol L⁻¹; $m(\text{uzorka})$ masa uzorka u kojem je određivan udio dušika, mg.

3.5.7. Određivanje koncentracije plinovitog ugljikovog dioksida

Procesom kompostiranja nastaje plinoviti ugljikov dioksid. Tijekom procesa plinoviti ugljikov dioksid apsorbiran je u otopini 1 mol L⁻¹ NaOH. Količina nastalog ugljikovog dioksida određivana je titrimetrijski s 1 mol L⁻¹ HCl uz dodatak jedne kapi indikatora fenolftaleina. Točku kraja titracije označavao je nestanak ljubičaste boje.

3.5.8. Određivanje koncentracije amonijaka

Procesom kompostiranja dolazi do razgradnje organskih tvari pri čemu nastaje amonijak. Povećanjem temperature i pH – vrijednosti u reaktoru dolazi do hlapljenja amonijaka, te se tijekom procesa apsorbirao u otopini 4 % H_3BO_4 uz dodatak reagensa. Količina nastalog amonijaka određivala se titrimetrijski s $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$.

3.5.9. Elementarna analiza aktivnog mulja i mješavine kompostnog materijala ICP-MS tehnikom

Uzorak aktivnog mulja i mješavine kompostnog materijala osušio se na $105 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase i žario na $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 2h. Ohlađeni uzorak se izvagao (oko 0,1 g) i stavio u priređenu zlatotopku. Elementarna analiza provedena je na ICP-MS uređaju (ICP-MS PerkinElmer SCIEX™ ELAN® DRC-e, Concord, ON, Kanada).

Tipični uvjeti rada instrumenta pri izvođenju analiza su :

- Nebulizer Gas flowrates: $0,851 \text{ L min}^{-1}$;
- Auxiliary Gas Flow: $1,2 \text{ L min}^{-1}$;
- Plasma Gas Flow: 14 L min^{-1} ;
- LensVoltage: 8,5 V;
- ICP RF Power: 1100 W;
- $\text{CeO/Ce} = 0,021$;
- $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+ = 0,019$.

Kalibracija i provjera stanja uređaja su potvrđene standardnim kemikalijama s rezultatima unutar dozvoljenih granica odstupanja (ICP-MS Complete Standard – IV-ICPMS-71A, Inorganic Ventures, SAD). Talog na filteru papiru otopljen je u 1 % HNO_3 .

3.5.10. Analiza kationa i aniona ionskim kromatografskim sustavom

Ionskom kromatografijom, ICS 3000 uređajem (Dionex, SAD) paralelno su određivani kationi i anioni u uzorcima tijekom procesa kompostiranja. Za određivanje kationa (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) korištena je Dionex CS16 kolona s pripadajućom pretkolonom termostatiranom na $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Mobilna faza je 30 mM MSA s protokom od $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Signal se supresira kationskim supresorom (ThermoScientific™Dionex™ CSRS™ULTRA Cation Self Regeneration Suppressor (4mm), Autosuppression Recycle mode, podešene struje supresora: 65 mA) tokom cijelog trajanja analize. Analiza traje 20 minuta i kroz to vrijeme eluiraju svi kationi. Anioni se određuju u anionskom sustavu s AS 22 kolonom s pripadajućom pretkolonom koja je termostatirana na 30 °C. Mobilna faza je karbonatni pufer (4,5 mM Na₂CO₃ i 1,4 mM NaHCO₃) dok je protok 1,2 mL min⁻¹. Signal se supresira anionskim supresorom (ThermoScientific™Dionex™ AERS™ 500 Anion Electrolytic Regenerating suppressor, recycle mode, podešene struje supresora: 31 mA).

3.6. Provedba procesa kompostiranja

Proces kompostiranja mješavine aktivnog mulja i biootpada proveden je u adijabatskim reaktorima $V_r = 1\text{L}$ (SP, P1-P3) i $V_r = 10\text{L}$ (P4). Proces je vođen 16 dana. Prvi set pokusa postavljen je u reaktorima manjeg radnog volumena ($V_r = 1\text{L}$) s različitim omjerima aktivnog mulja i biootpada, Tablica 5. Na temelju dobivenih rezultata izabran je pokus koji je dao najbolje izlazne rezultate te se postavio u reaktor većeg radnog volumena, $V_r = 10\text{L}$. Tijekom procesa kompostiranja praćena je kontinuirano temperatura, određivan je udio suhe, vlažne i hlapive tvari, pH – vrijednost supstrata i kondenzata, dušik po Kjeldahlu, omjer C/N, ukupan broj mezofilnih i termofilnih bakterija i gljiva u supstratu, ukupan broj *E. coli* i *Salmonelle*, volumen kondenzata, te u izlaznoj struji zraka određivala se količina nastalog ugljikovog dioksida i amonijaka.

Tablica 5. Početni uvjeti provedbe procesa kompostiranja

| | $V_r = 1\text{L}$ | | | | $V_r = 10\text{L}$ |
|---|-------------------|-------|-----|-----|--------------------|
| | SP | P1 | P2 | P3 | P4 |
| m (supstrata) / kg | 0,250 | | | | 2,5 |
| ω (vlage) / % | 55 - 65 | | | | |
| ω (suhe tvari) / % | 45 - 35 | | | | |
| ω (hlapive tvari) / % | 60 - 85 | | | | |
| Omjer C/N / - | 20-30 | | | | |
| V (boca ispiralica) / L | 0,2 | | | | 2 |
| pH-supstrata / - | 5,5 – 7,5 | | | | |
| q / L min ⁻¹ kg _{HTO} ⁻¹ | 0,6 | | | | |
| ω (AM) / ω (B) | 0:1 | 1:2,5 | 1:5 | 1:7 | 1:2,5 |

4. REZULTATI

4.1. Kompostiranje aktivnog mulja i biootpada u reaktoru radnog volumena $V_r = 1 \text{ L}$

U ovom poglavlju prikazani su rezultati kompostiranja aktivnog mulja i biootpada u reaktorima radnog volumena $V_r = 1 \text{ L}$. U tablicama 6. i 7. dani su rezultati fizikalno – kemijske karakterizacije supstrata za kompostiranje – aktivnog mulja te kospustrata – biootpad.

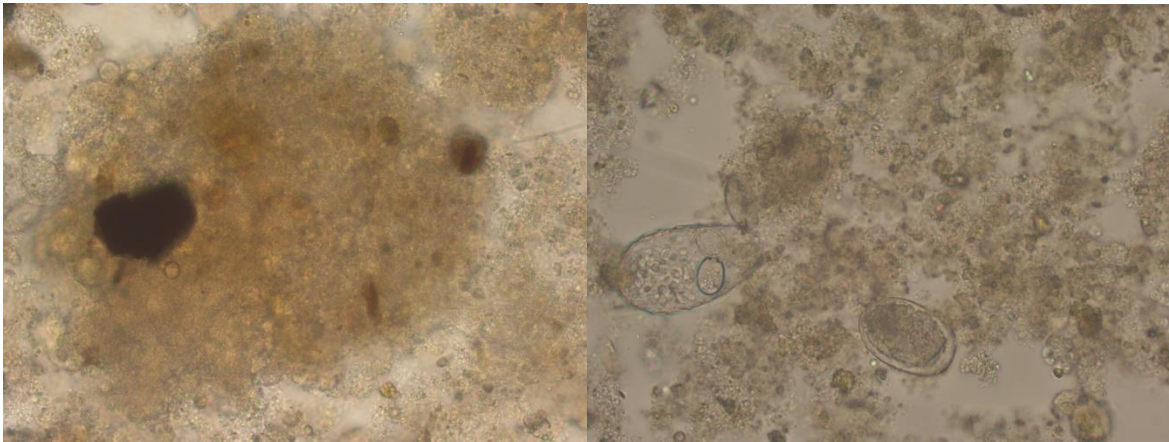
Tablica 6. Fizikalno-kemijska karakterizacija supstrata za kompostiranje - aktivni mulj.

| Pokazatelj | Vrijednost |
|--|------------|
| pH – vrijednost / - | 5,86 |
| ω (vlage) / % | 97,48 |
| ω (hlapive tvari) / % | 72,69 |
| γ (O_2) / mg L^{-1} | 4,8 |
| λ / mS cm^{-1} | 2,7 |
| γ suspendirane tvari / mg L^{-1} | 448 |
| Taloživa tvar / mg L^{-1} | 120 |
| γ (KPK) / mg L^{-1} | 1178 |
| γ (BPK ₅) / mg L^{-1} | 594 |
| γ (NH_4^+) / mg L^{-1} | 57,7 |
| γ (PO_4^{3-}) / mg L^{-1} | 0,897 |
| γ (N) / mg L^{-1} | 1187 |

Tablica 7. Fizikalno-kemijska karakterizacija kospustrata za kompostiranje – biootpad

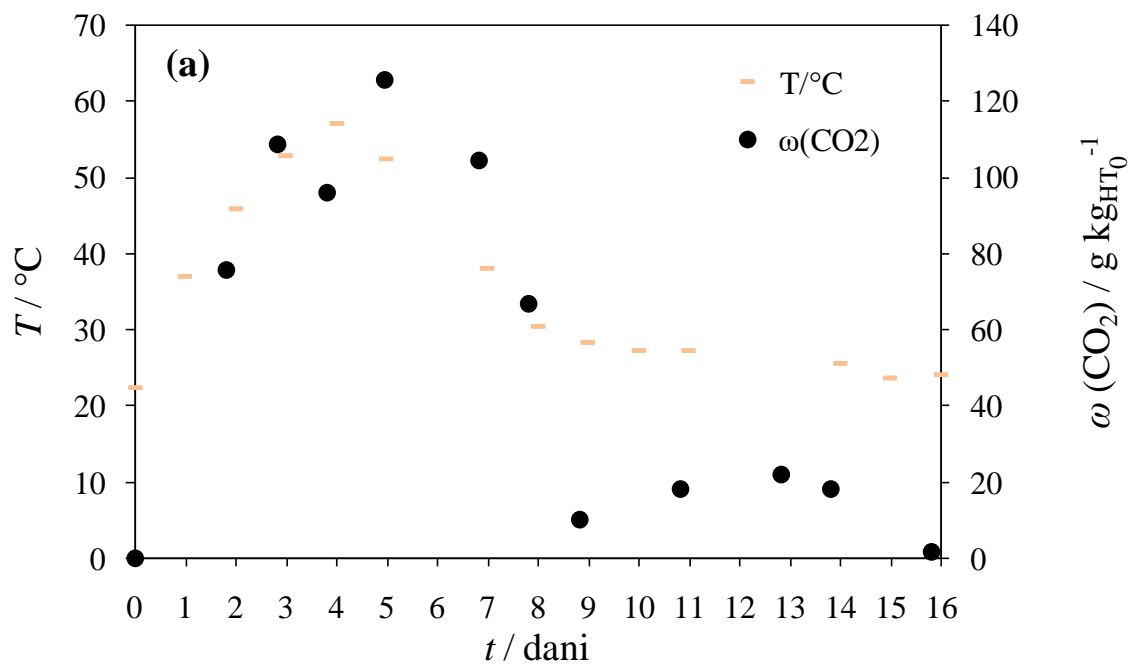
| Biootpad | Omjer C/N | pH - vrijednost | ω (vlage) / % | ω (suhe tvari) / % | ω (hlapive tvari) / % | ω (N) / % |
|---------------|-----------|-----------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|------------------|
| Granje | 114,98 | / | 5,42 | 94,58 | 93,98 | 0,44 |
| Kora banane | 39,06 | 6,67 - 5,65 | 90,38 | 9,62 | 86,14 | 1,27 |
| Kora jabuke | 80,68 | 5,29 - 5,00 | 83,73 | 16,27 | 99,00 | 0,68 |
| Kora krumpira | 16,96 | 5,55 - 6,37 | 86,86 | 13,14 | 82,59 | 2,71 |
| Kora limuna | 28,76 | / | 77,14 | 22,86 | 97,33 | 1,89 |
| Kora mrkve | 33,81 | 5,84 - 5,43 | 89,85 | 10,15 | 86,30 | 1,42 |
| Kruh | 33,98 | 6,36 | 11,05 | 88,97 | 97,10 | 1,59 |
| Kupus | 9,87 | 5,17 - 5,07 | 93,28 | 6,72 | 91,89 | 5,18 |
| Lišće | 54,38 | / | 5,95 | 94,05 | 88,24 | 0,96 |
| Ljuska jajeta | 43,43 | / | 1,01 | 98,99 | 7,29 | 1,25 |
| Ljuska luka | 83,37 | 6,59 - 4,67 | 11,20 | 88,80 | 92,35 | 0,62 |
| Narandža | 49,41 | / | 63,82 | 36,18 | 97,69 | 1,04 |
| Rajčica | 22,03 | 4,96 - 4,28 | 95,07 | 4,93 | 85,31 | 2,16 |

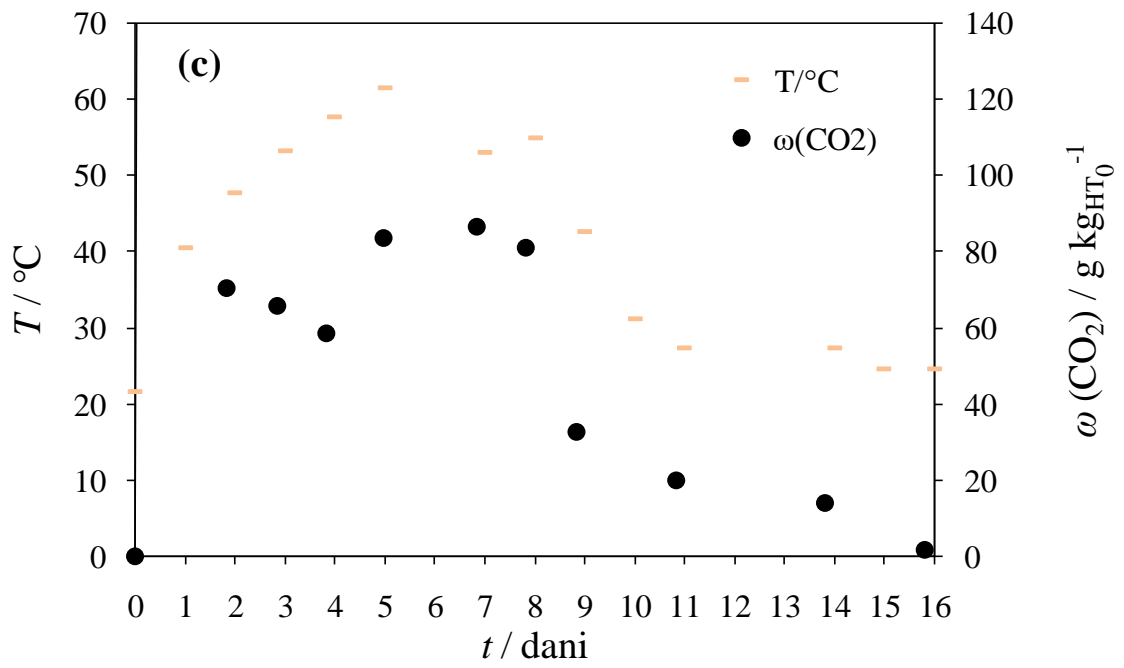
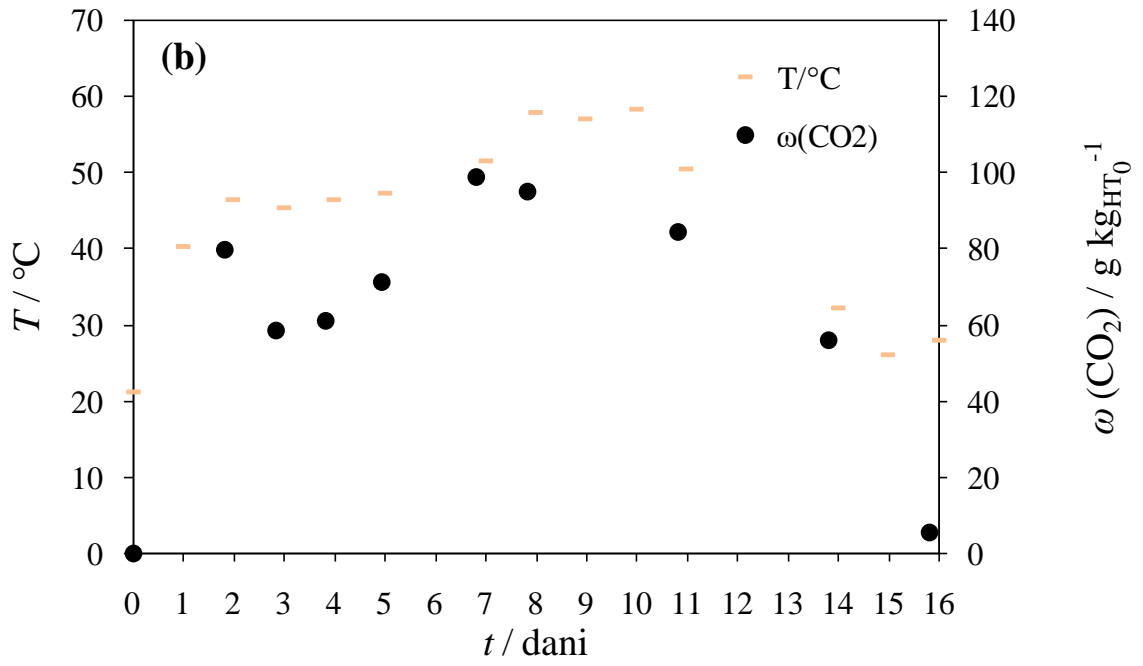
U slici 4.1. prikazane su mikrofotografije aktivnog mulja koje su snimljene na mikroskopu (Olympus, Japan) pod ukupnim povećanjem od 400 puta.

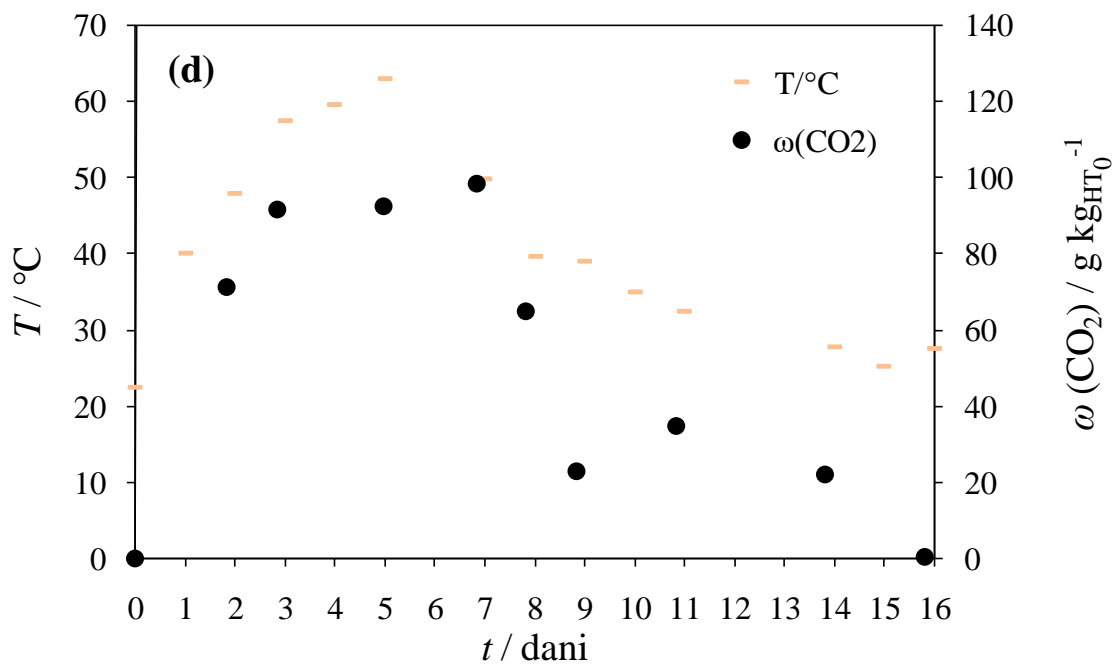


Slika 4.1. Mikrofotografije aktivnog mulja, 400x.

U slici 4.2. prikazan je udio nastalog CO₂ u ovisnosti o temperaturi tijekom 16 dana u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).

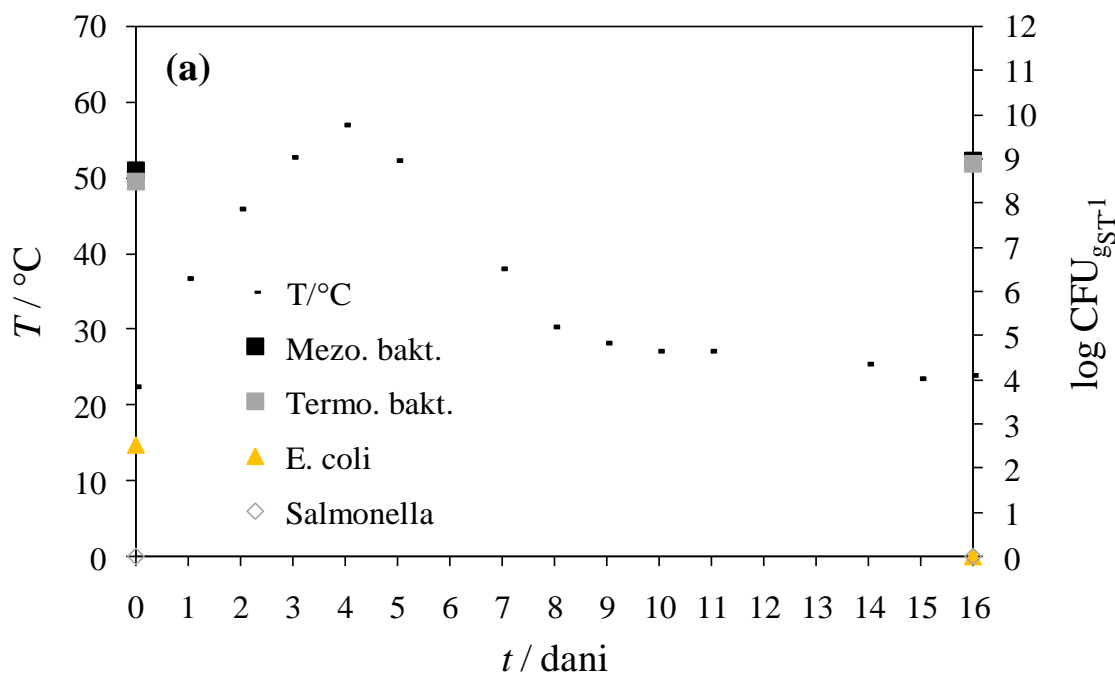


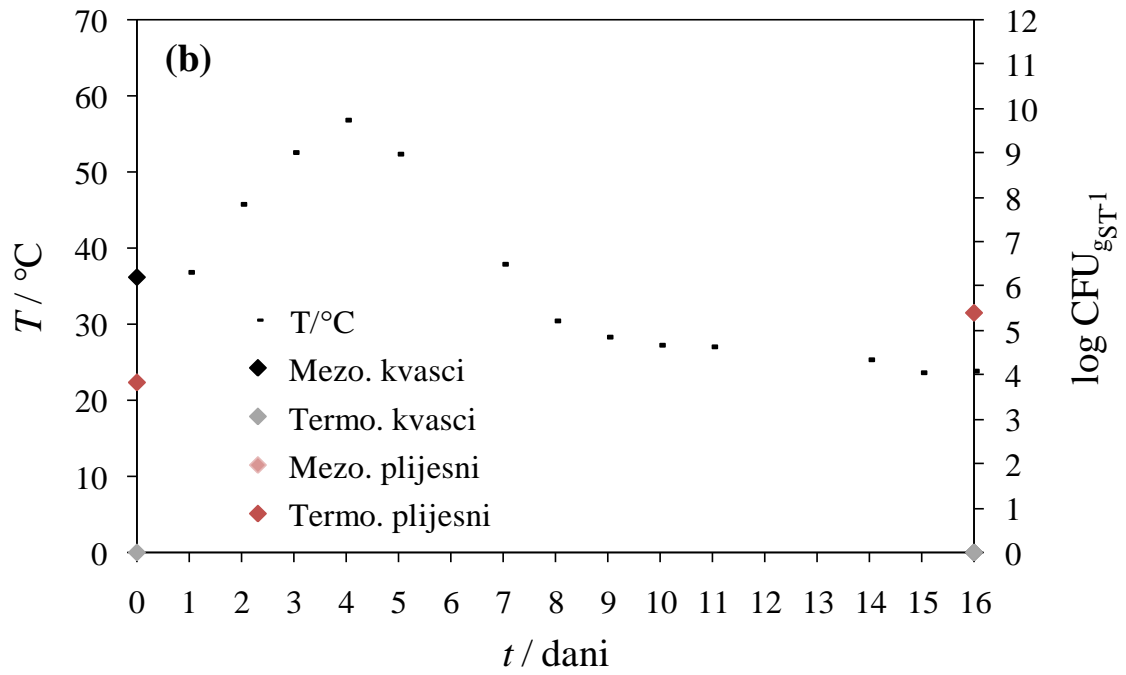




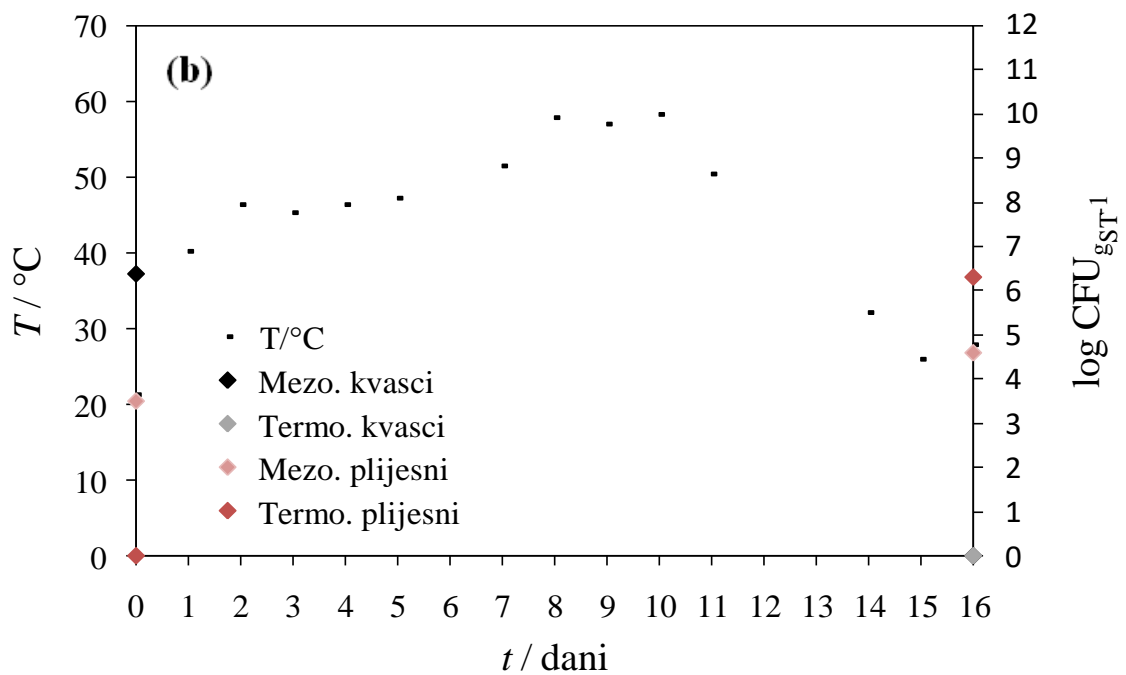
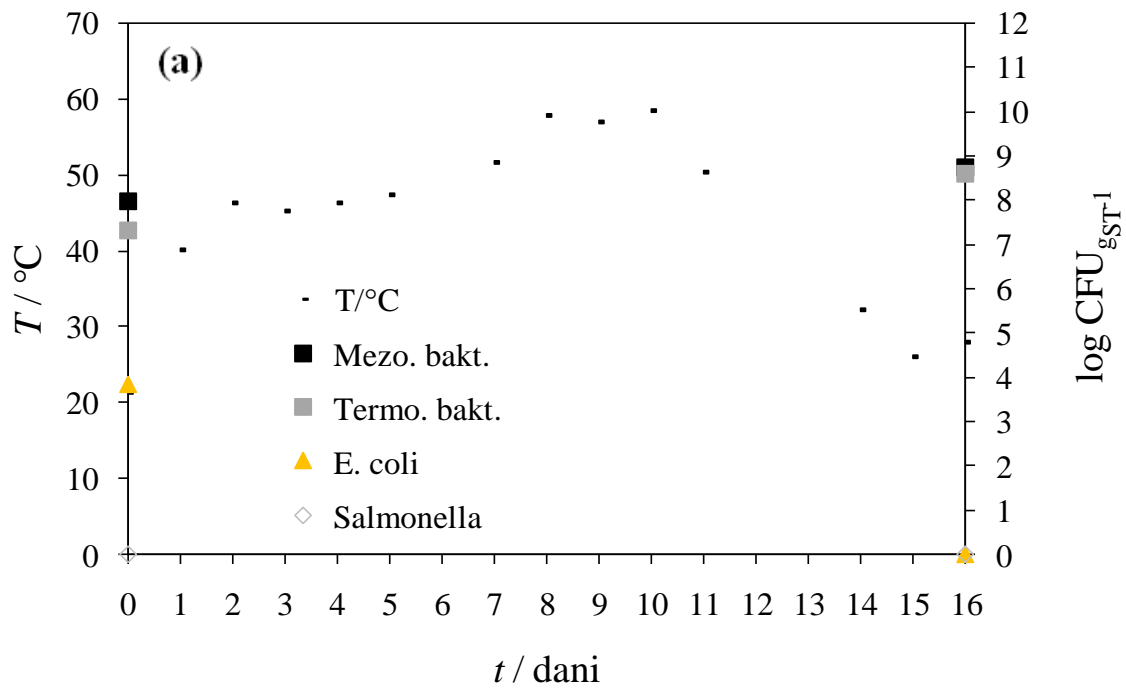
Slika 4.2. Promjena masenog udjela CO_2 u struji zraka na izlazu iz reaktora i temperature tijekom 16 dana u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).

U slikama 4.3. (a) i (b), 4.4. (a) i (b), 4.5. (a) i (b) i 4.6. (a) i (b) prikazana je promjena mezofilnih i termofilnih bakterija i fungi te *E. coli* i *Salmonelle* sp. i temperature tijekom 16 dana u pokusima SP, P1, P2, P3.

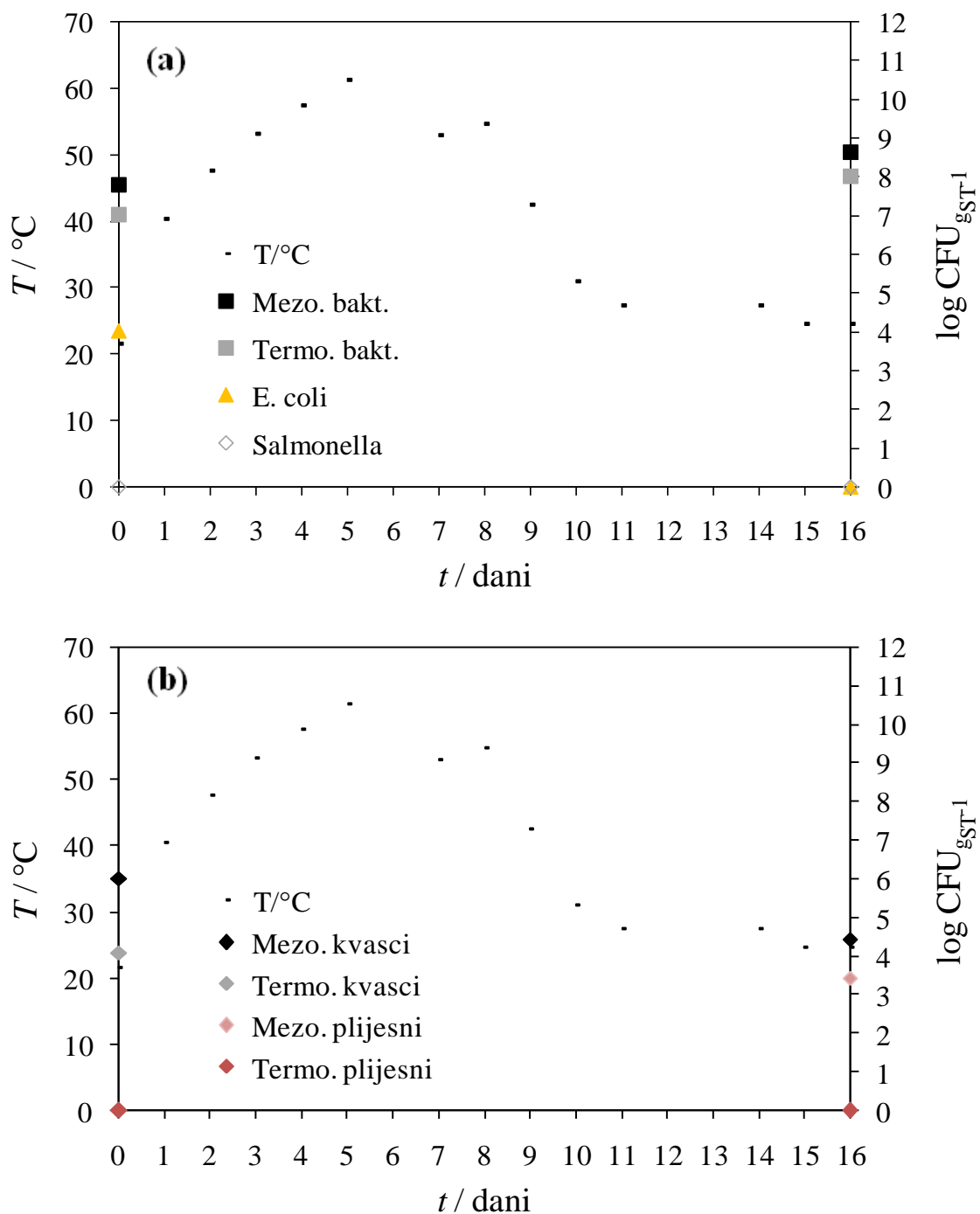




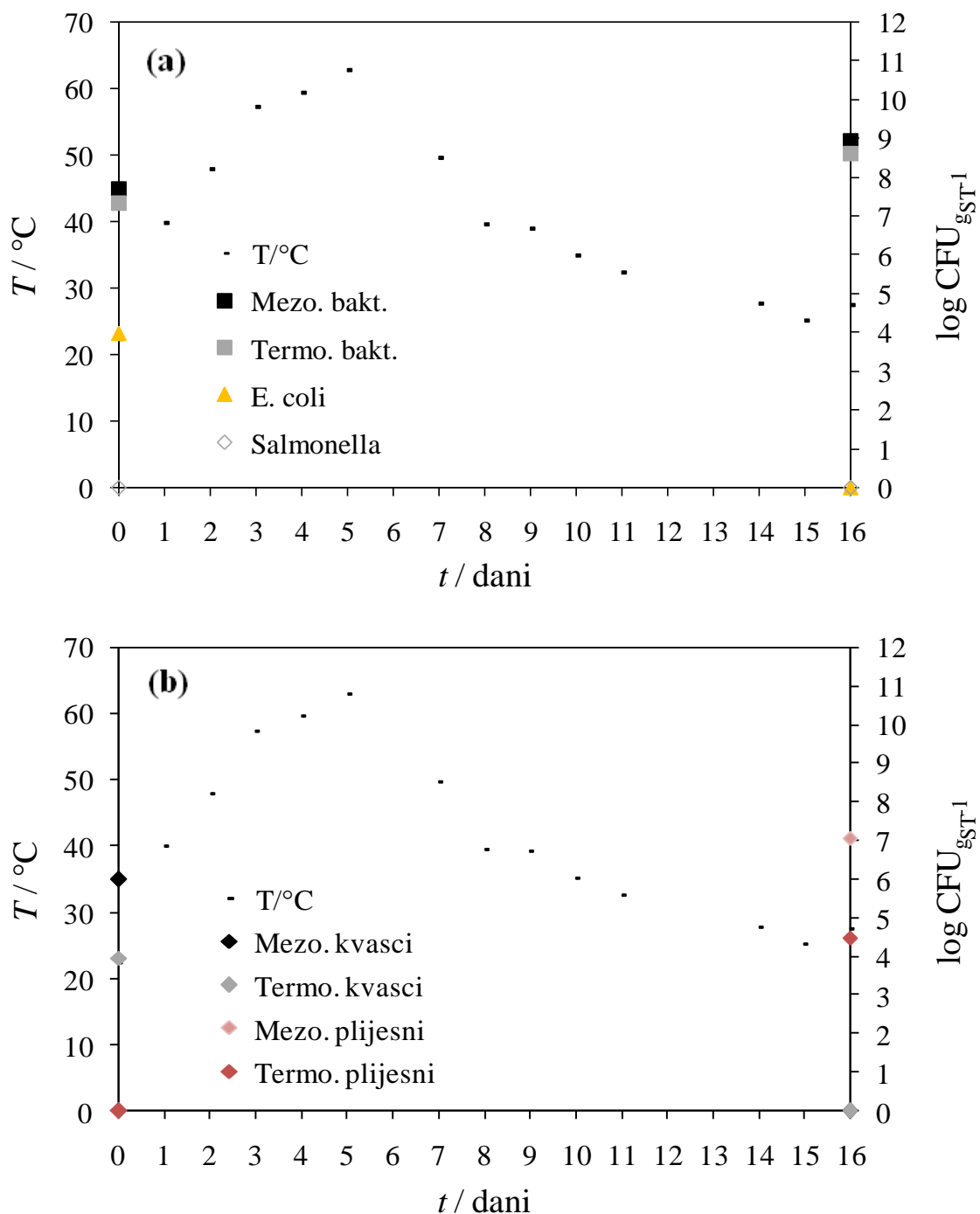
Slika 4.3. Promjena ukupnog broja(a) mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli* i *Salmonelle* sp. i temperature, promjena ukupnog broja (b) mezofilnih i termofilnih plijesni i kvasaca i temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu SP.



Slika 4.4. Promjena ukupnog broja(a) mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli* i *Salmonelle* sp. i temperature,(b)promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih plijesni i kvasaca i temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P1.

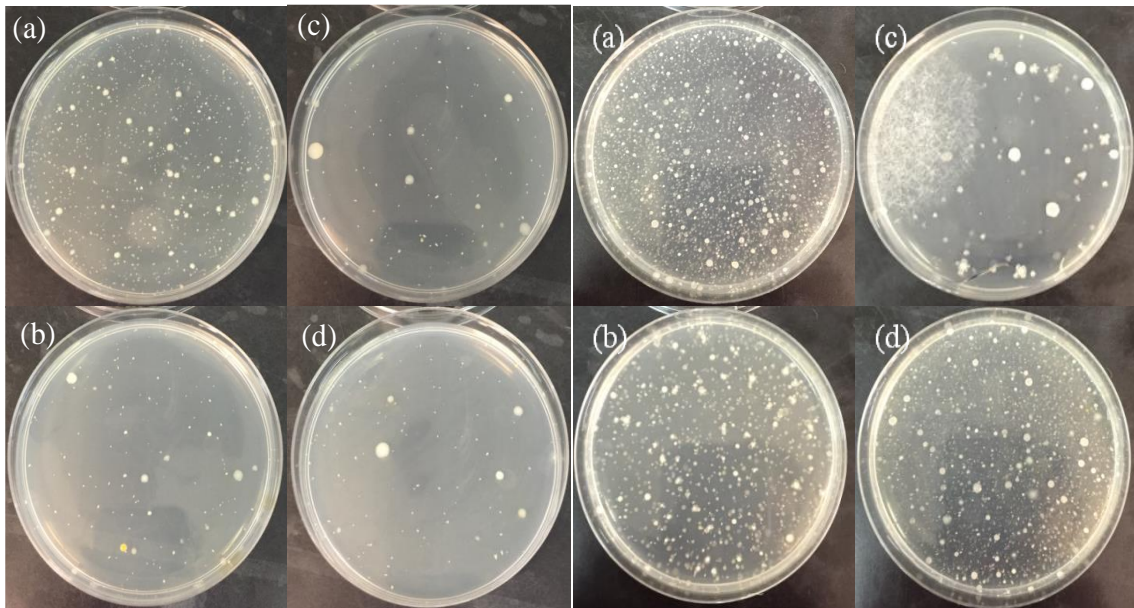


Slika 4.5. Promjena ukupnog broja(a) mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli* i *Salmonelle* sp. i temperature,(b) promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih plijesni i kvasaca i temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P2.

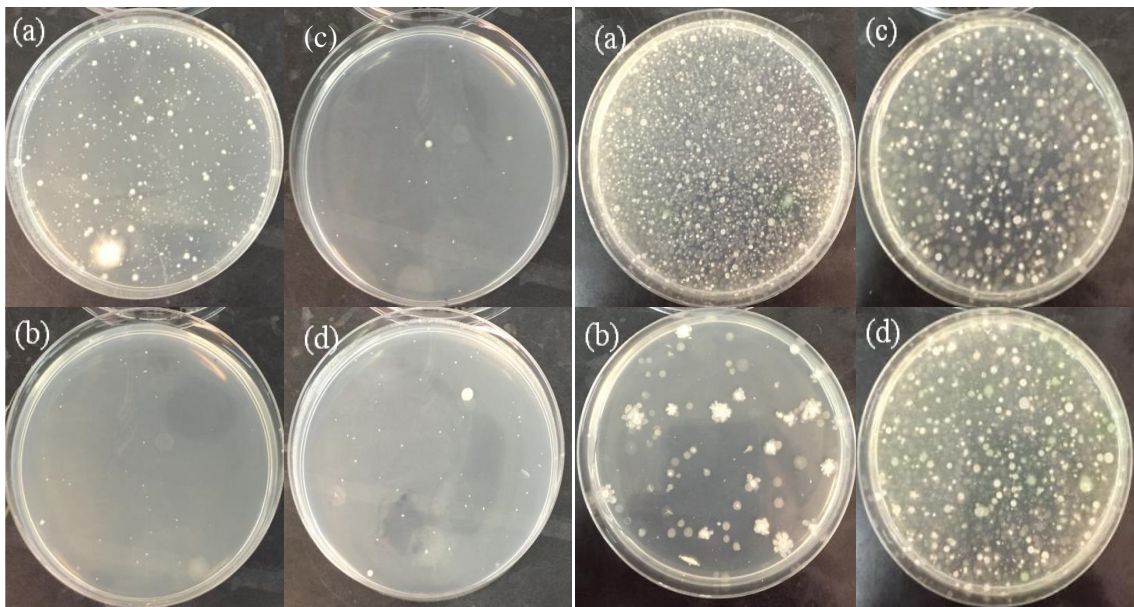


Slika 4.6. Promjena ukupnog broja(a) mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli* i *Salmonelle* sp. i temperature, (b) mezofilnih i termofilnih plijesni i kvasaca i temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P3.

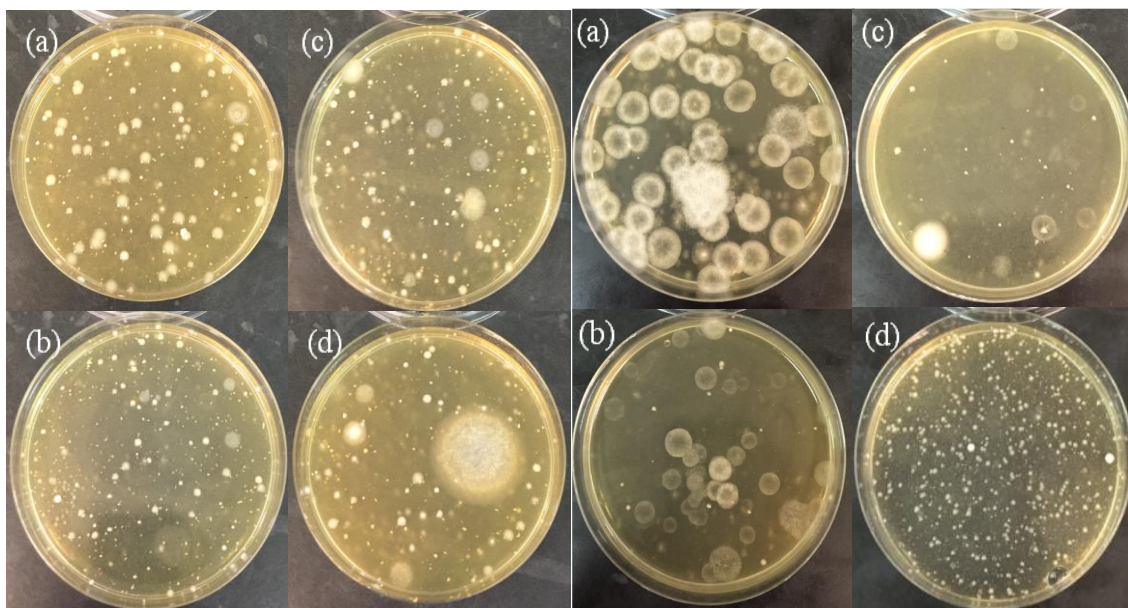
U slikama 4.7. – 4.12. prikazane su fotografirane kolonije izraslih mezofilnih i termofilnih bakterija i fungi te *Escherichie coli* i *Salmonelle* sp. u 0. i 16. danu u pokusima SP, P1, P2, P3.



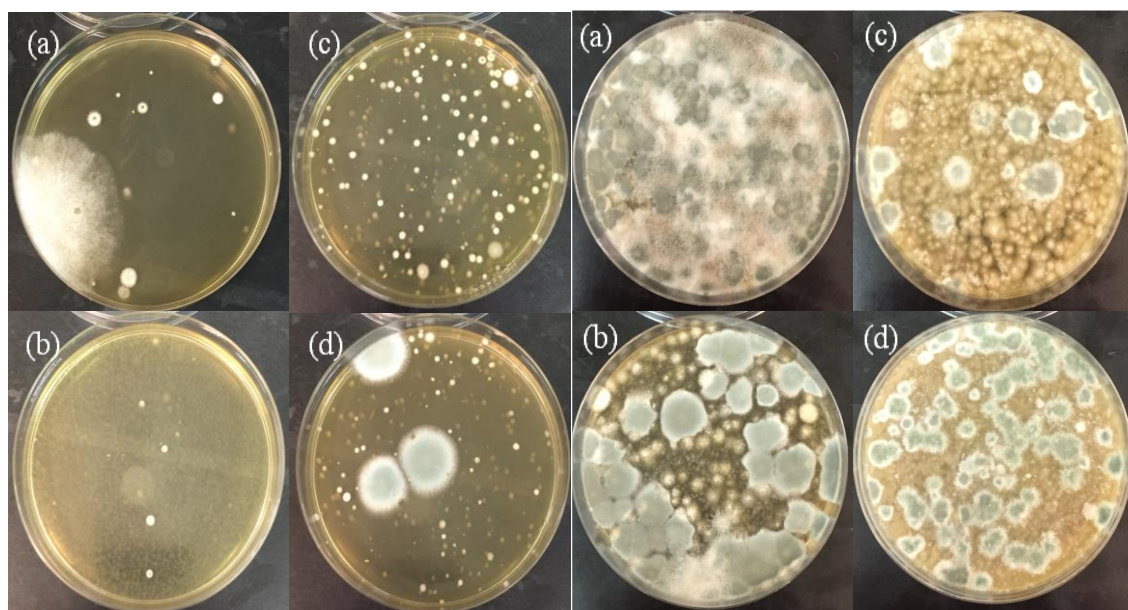
Slika 4.7. Prikaz mezofilnih bakterija u 0. (lijevo) i 16. (desno) danu procesa kompostiranja u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).



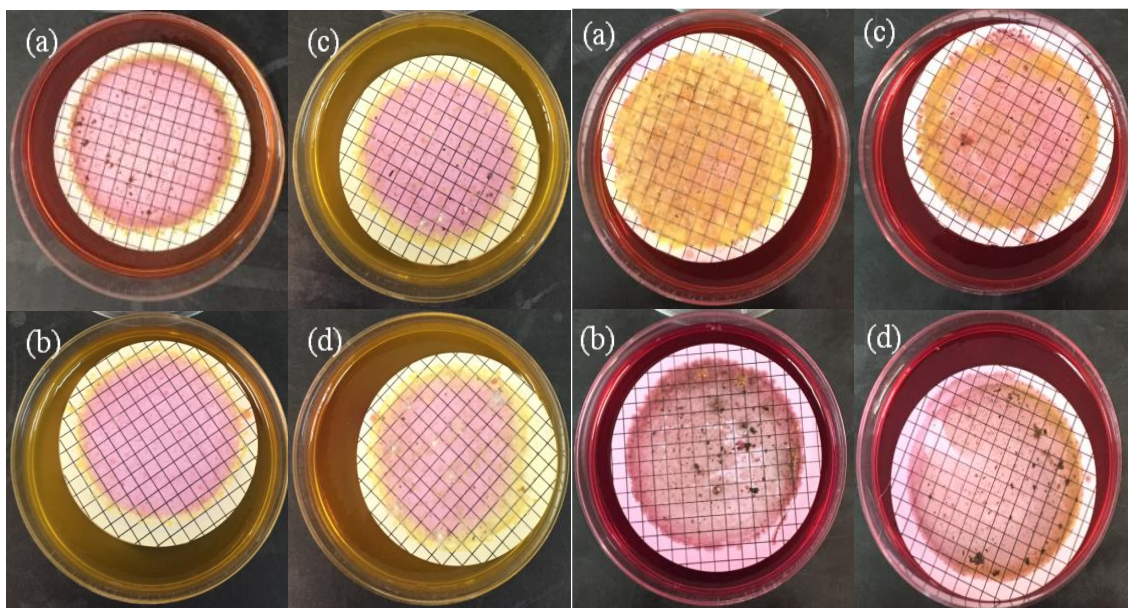
Slika 4.8. Prikaz termofilnih bakterija u 0. (lijevo) i 16. (desno) danu procesa kompostiranja u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).



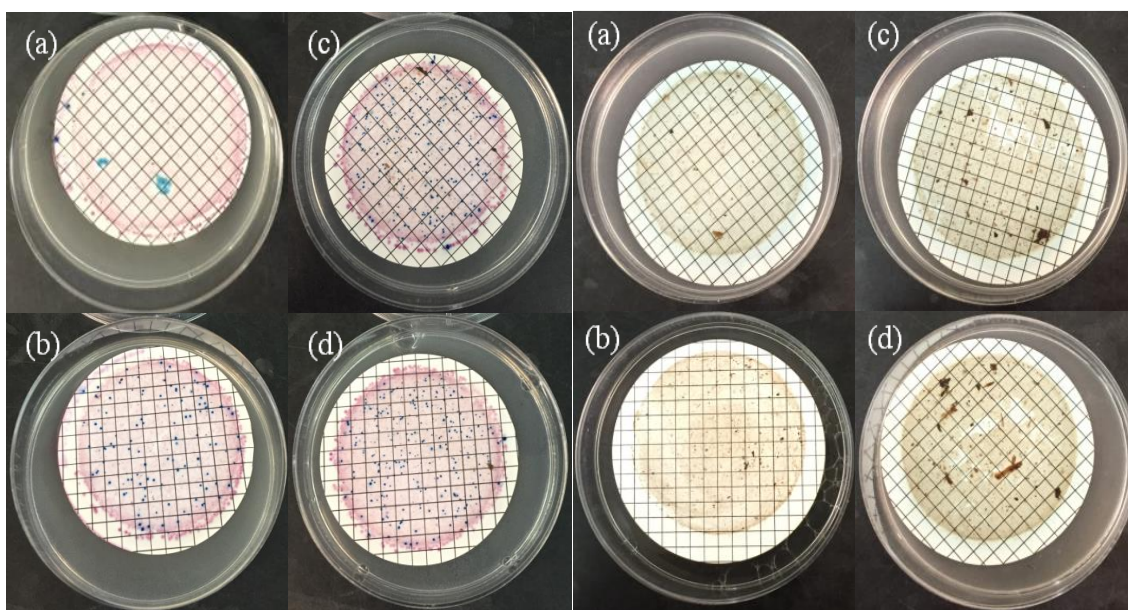
Slika 4.9. Prikaz mezofilnih fungi u 0. (lijevo) i 16. (desno) danu procesa kompostiranja u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).



Slika 4.10. Prikaz termofilnih fungi u 0. (lijevo) i 16. (desno) danu procesa kompostiranja u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).

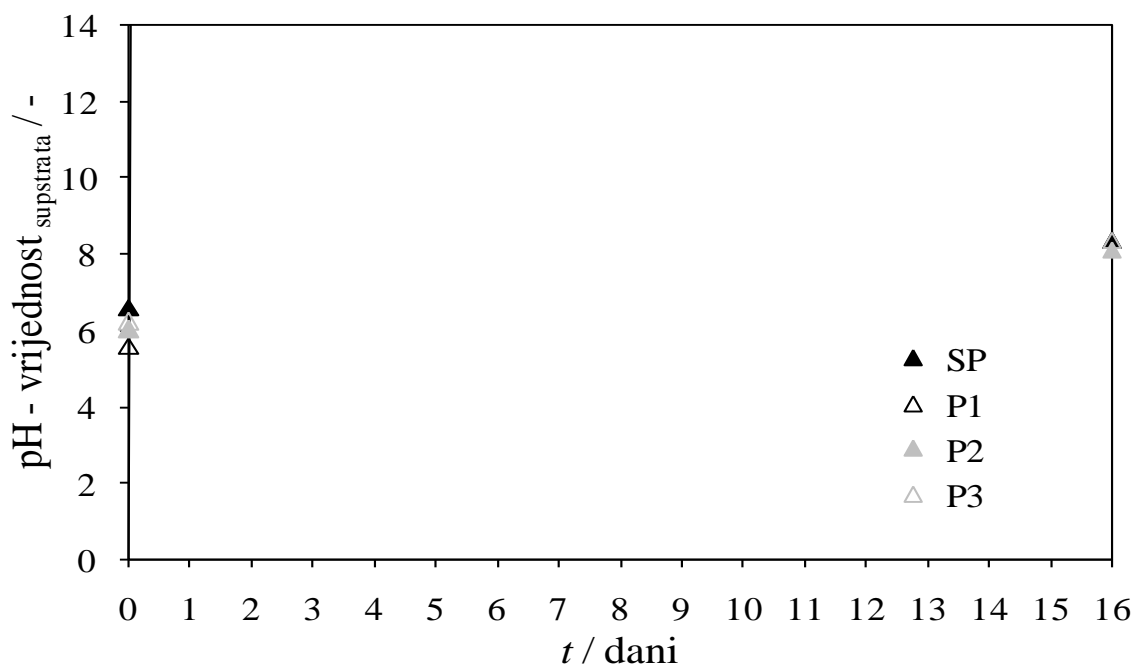


Slika 4.11. Prikaz *Salmonelle* sp.u 0. (lijevo) i 16. (desno) danu procesa kompostiranja u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).

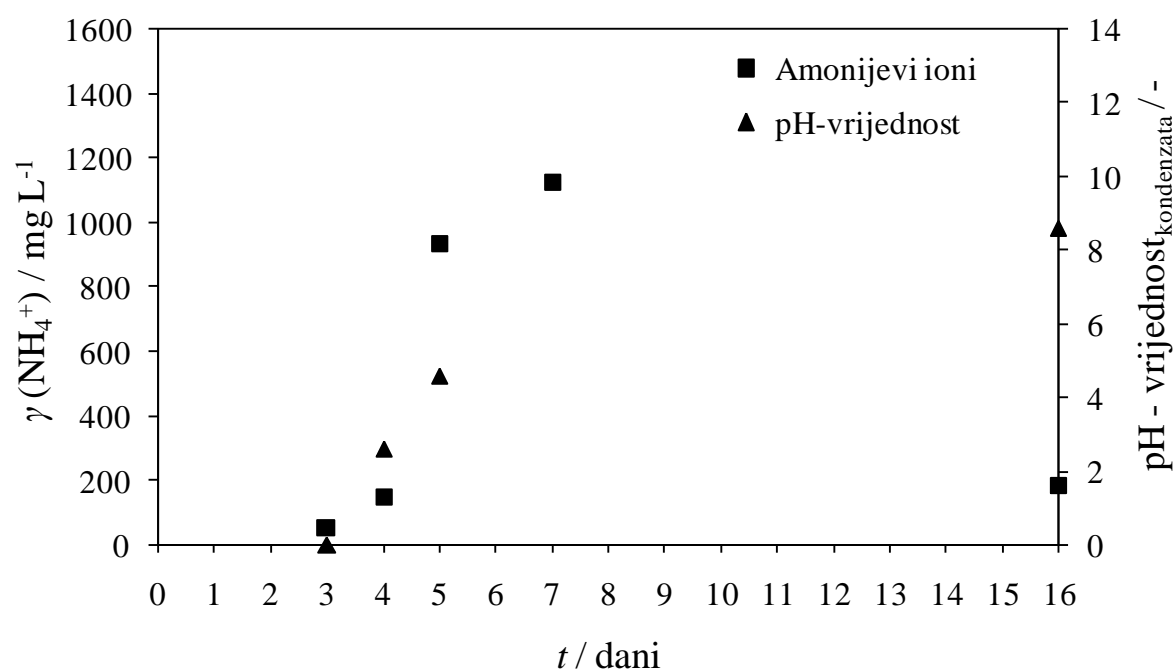


Slika 4.12. Prikaz *Escherichie coli* u 0. (lijevo) i 16. (desno) danu procesa kompostiranja u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).

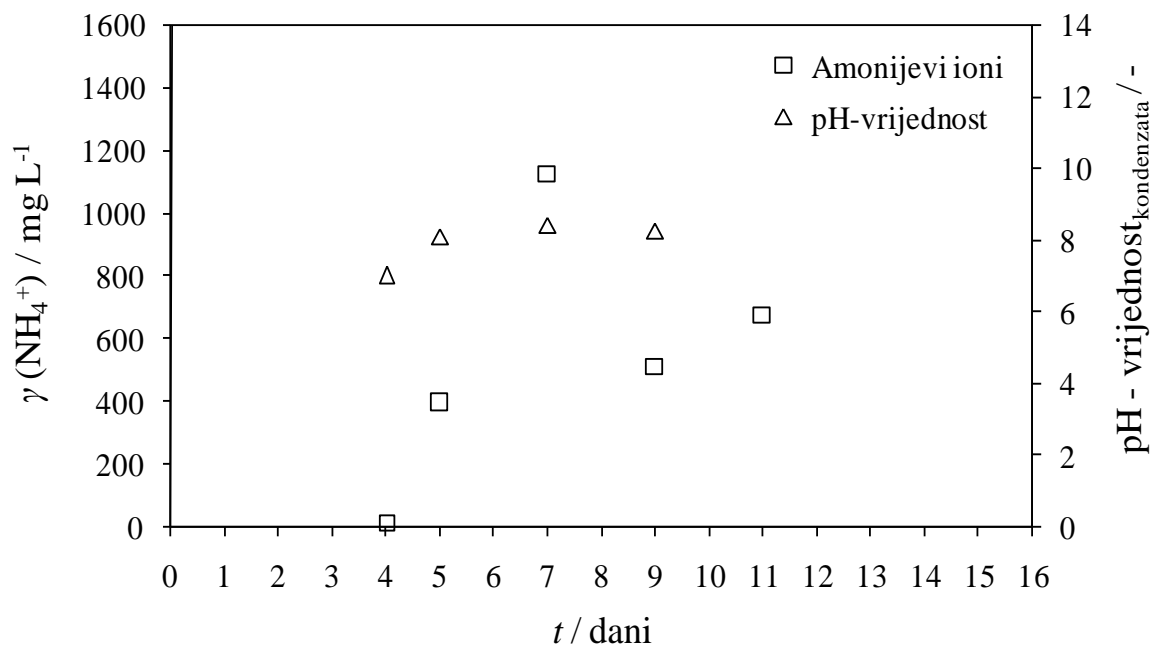
U slici 4.13. prikazana je promjena pH – vrijednosti supstrata tijekom 16 dana, a u slikama 4.14., 4.15., 4.16., 4.17. promjena pH – vrijednosti i koncentracije amonijevih iona u kondenzatu.



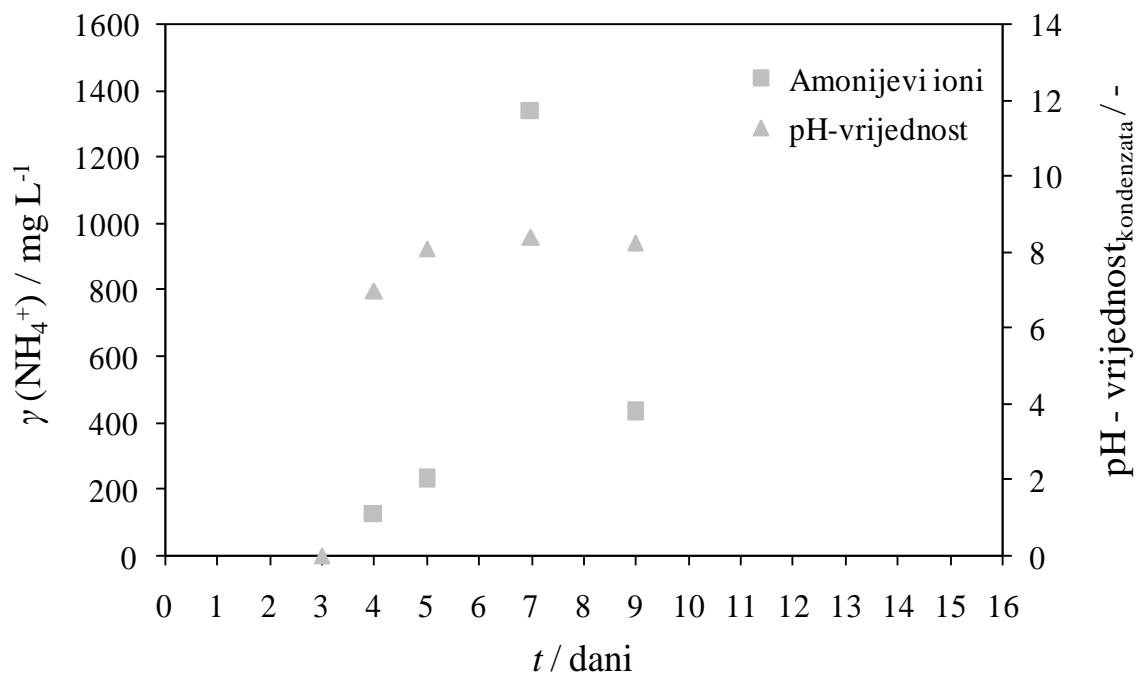
Slika 4.13. Prikaz promjene pH – vrijednosti supstrata tijekom 16 dana.



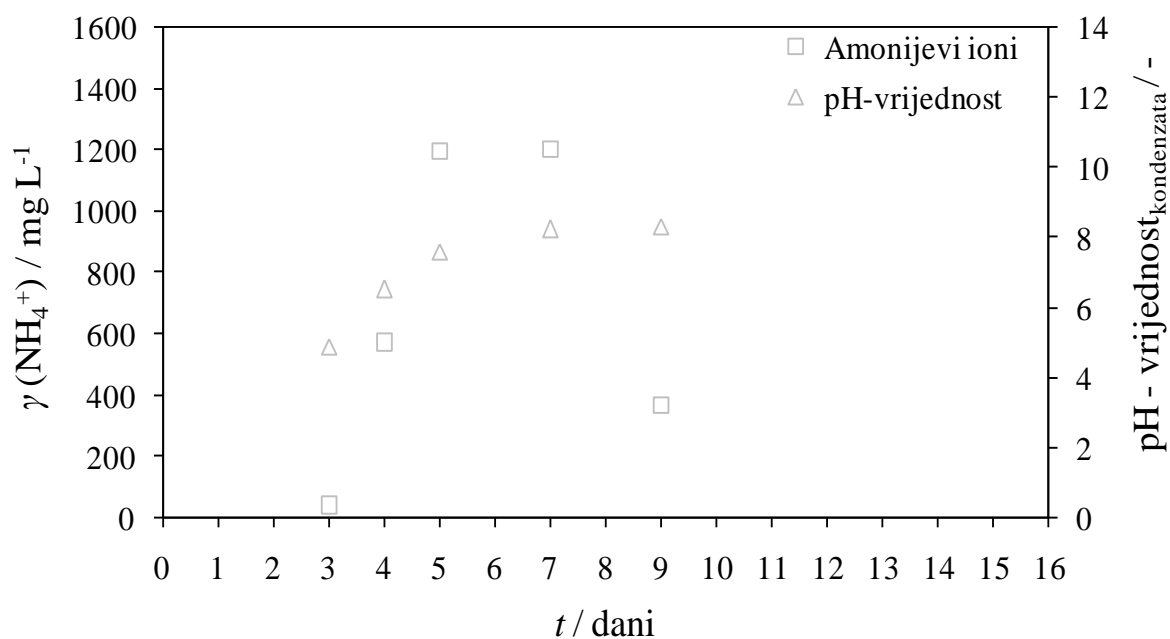
Slika 4.14. Prikaz promjene pH – vrijednosti i koncentracije amonijevih iona u kondenzatu u pokusu SP.



Slika 4.15. Prikaz promjene pH – vrijednosti i koncentracije amonijevih iona u kondenzatu u pokusu P1.

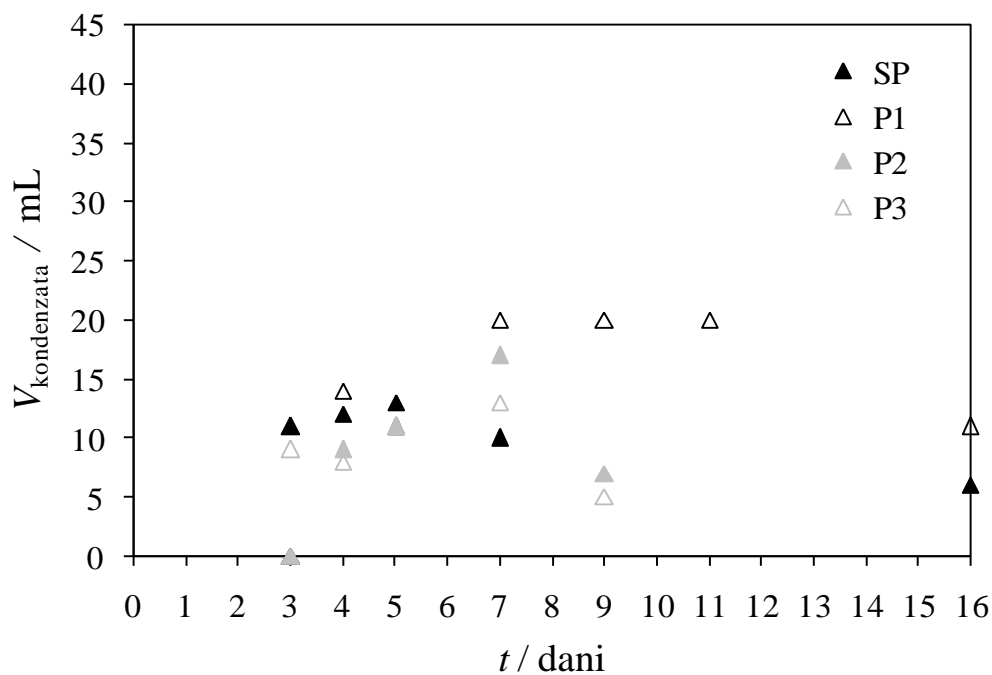


Slika 4.16. Prikaz promjene pH – vrijednosti i koncentracije amonijevih iona u kondenzatu u pokusu P2.

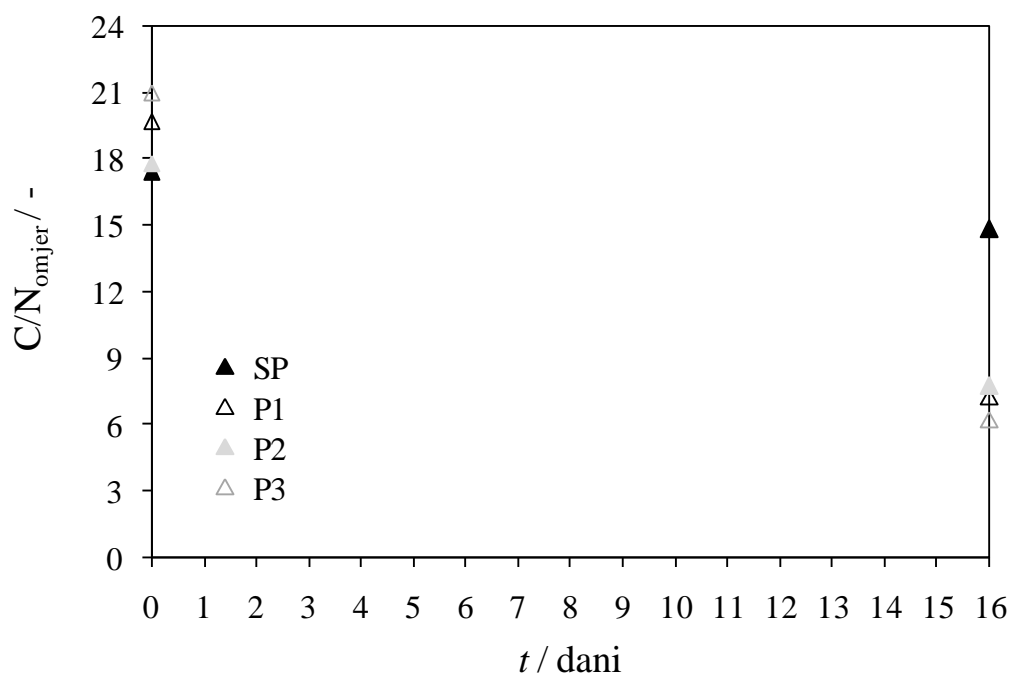


Slika 4.17. Prikaz promjene pH – vrijednosti i koncentracije amonijevih iona u kondenzatu u pokusu P3.

U slici 4.18. prikazana je promjena volumena kondenzata tijekom 16 dana u pokusima SP, P1, P2 i P3, a u slici 4.19. promjena omjera C/N.



Slika 4.18. Prikaz promjene volumena kondenzata tijekom 16 dana u pokusima SP, P1, P2, P3.



Slika 4.19. Prikaz promjene C/N omjera tijekom 16 dana u pokusima SP, P1, P2, P3.

Tablica 8. Prikaz dobivenih rezultata elementarne analize aktivnog mulja, biootpada i mješavine aktivnog mulja i biootpada u pokusima P1, P2 i P3 u 0. i 16. danu

| | Biootpad | | Aktivni mulj | P1 | | P2 | | P3 | |
|------------------------------|----------|-----|--------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 16 | | 0 | 16 | 0 | 16 | 0 | 16 |
| Kadmij / mg kg ⁻¹ | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 |
| Krom / mg kg ⁻¹ | 1,1 | 0,9 | 2,7 | 1 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,8 |
| Živa / mg kg ⁻¹ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nikal / mg kg ⁻¹ | 1,4 | 1,2 | 0,9 | 1,2 | 1,3 | 1,2 | 1 | 0,8 | 1,3 |
| Olovo / mg kg ⁻¹ | 0,1 | 0,2 | 7,3 | 0,4 | 0,4 | 0,1 | 0,6 | 0,3 | 0,4 |
| Bakar / mg kg ⁻¹ | 1,3 | 2,4 | 23,8 | 25 | 1,7 | 1,9 | 1,8 | 2 | 2 |
| Cink / mg kg ⁻¹ | 0,9 | 9,2 | 100,6 | 10,1 | 6,4 | 9 | 8,3 | 9,2 | 9 |

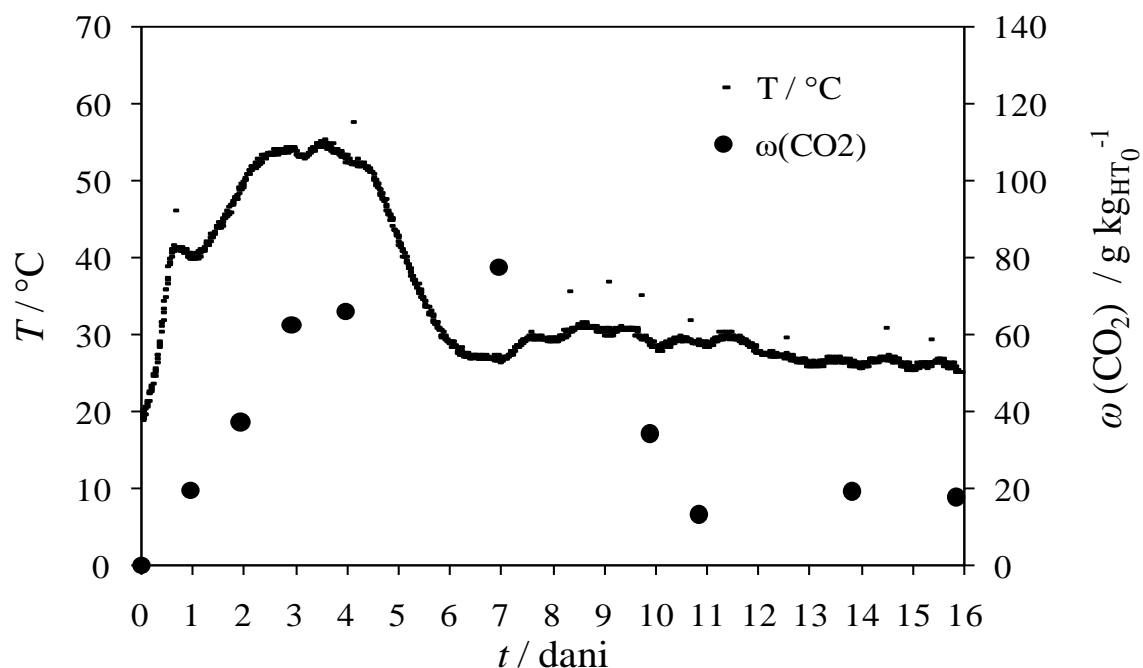
U tablici 9. dani su rezultati dobiveni procesom kompostiranja u reaktoru radnog volumena $V_r = 1 \text{ L}$.

Tablica 9. Rezultati dobiveni procesom kompostiranja u reaktoru radnog volumena $V_r = 1$ L

| Pokus | SP | P1 | P2 | P3 |
|--|---------|---------|---------|---------|
| ω (vlage) / % | 47,54 | 65,50 | 55,58 | 56,91 |
| ω (hlapive tvari) / % | 75,13 | 66,62 | 69,61 | 67,61 |
| pH – vrijednost _{supstrata} / - | 7,86 | 8,37 | 8,13 | 8,36 |
| Omjer C/N / % | 14,81 | 7,28 | 7,72 | 6,23 |
| ω (N) / % | 2,82 | 5,09 | 5,01 | 6,01 |
| ω (CO ₂) / g kg _{H₂O} ⁻¹ | 644,73 | 660,13 | 511,78 | 565,38 |
| ω (NH ₃) / mg kg _{H₂O} ⁻¹ | 0 | | | |
| γ (NH ₄ ⁺) _{kondenzat} / mg L ⁻¹ | 2441,69 | 2718,92 | 2129,66 | 3366,29 |
| $V_{\text{kondenzata}}$ / mL | 52 | 96 | 44 | 46 |
| $V_{\text{boce ispiralice}}$ / mL | 155 | 170 | 185 | 178 |
| Trajanje termofilne faze / d | 3 | 13 | 7 | 5 |
| T_{max} / °C | 57,1 | 58,3 | 61,4 | 62,8 |
| χ / % | 39,81 | 44,35 | 49,72 | 48,85 |

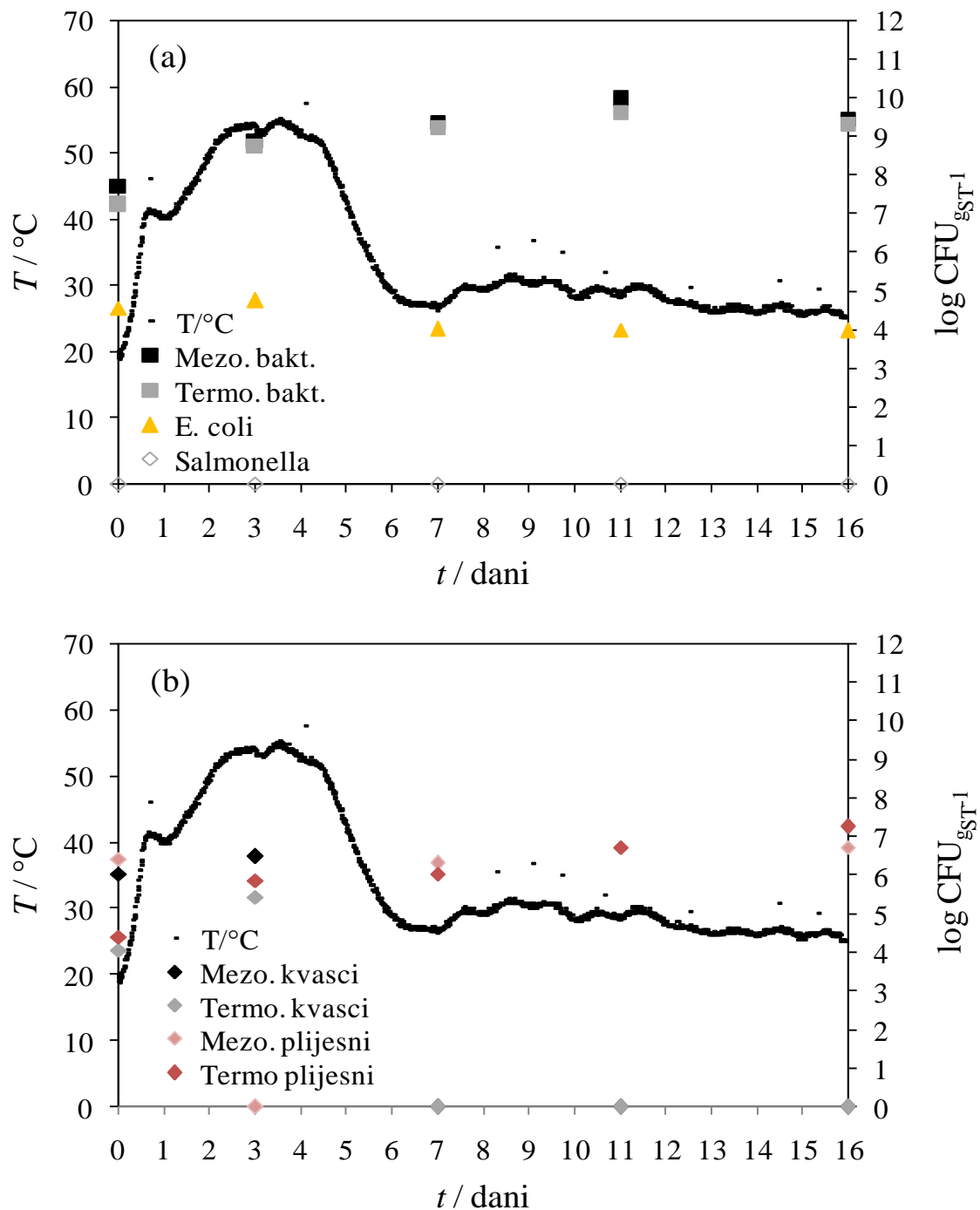
4.2. Kompostiranje aktivnog mulja i biootpada u reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L

U ovom poglavlju prikazani su dobiveni rezultati kompostiranja aktivnog mulja i biootpada (pokus P4) u reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L. U slici 4.20. prikazan je udio nastalog CO₂ u ovisnosti o temperaturi tijekom 16. dana.



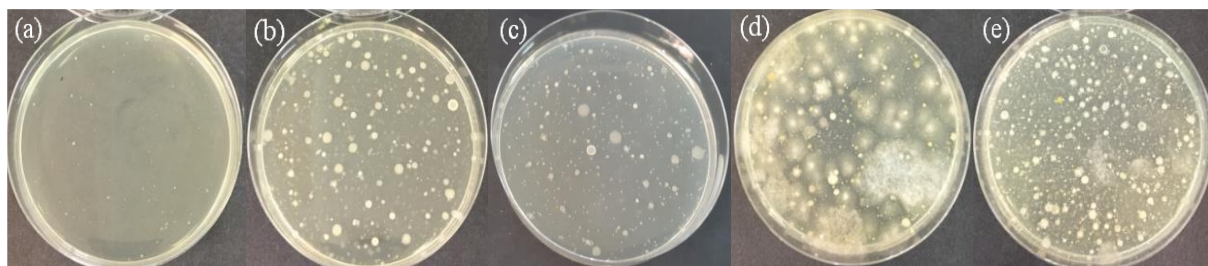
Slika 4.20. Promjena masenog udjela CO₂ u struji zraka na izlazu iz reaktora i temperature tijekom 16 dana kompostiranja u pokusu P4.

U slici 4.21. prikazana je (a) promjena mezofilnih i termofilnih bakterija i fungi te *E. coli* i *Salmonelle* sp. i (b) promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih plijesni i kvasaca i temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana.

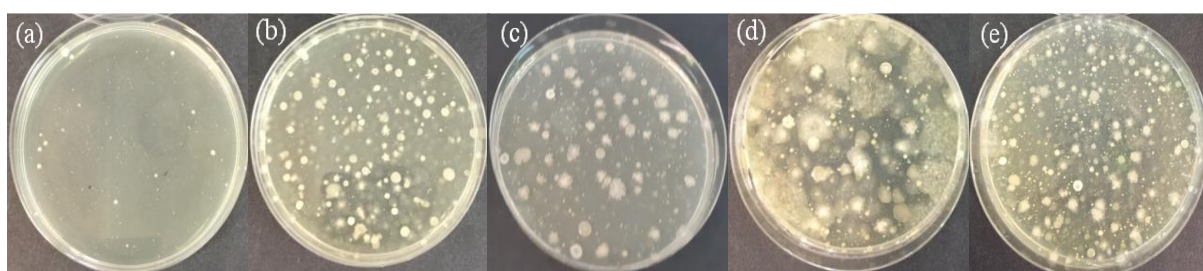


Slika 4.21. Promjena ukupnog broja (a) mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli* i *Salmonelle* sp. i temperature, (b) promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih plijesni i kvasaca i temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana.

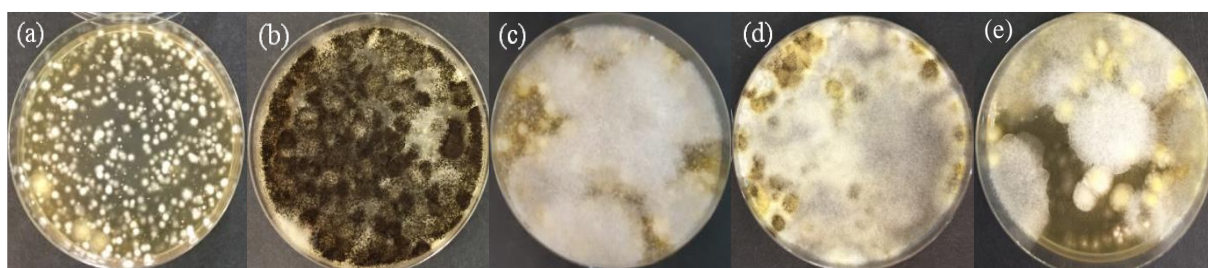
U slikama 4.22. – 4.27. prikazane su fotografirane kolonije izraslih mezofilnih i termofilnih bakterija i fungi te *Escherichie coli* i *Salmonelle* sp. tijekom 16 dana kompostiranja.



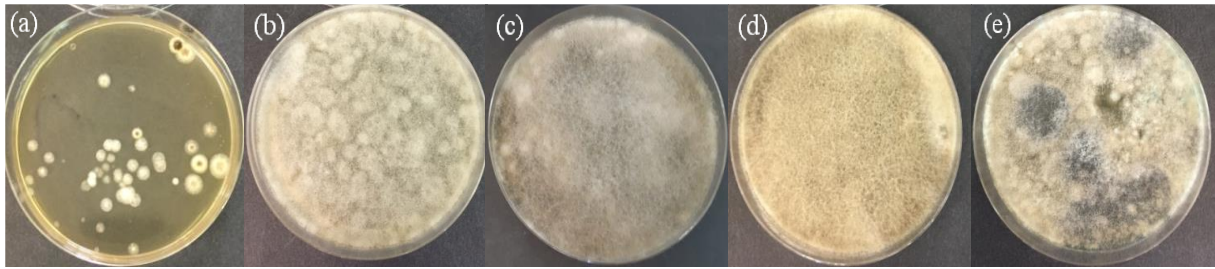
Slika 4.22. Prikaz mezofilnih bakterija u 0. (a), 3. (b), 7. (c), 11 (d), 16. (e) danu procesa kompostiranja u pokusu P4.



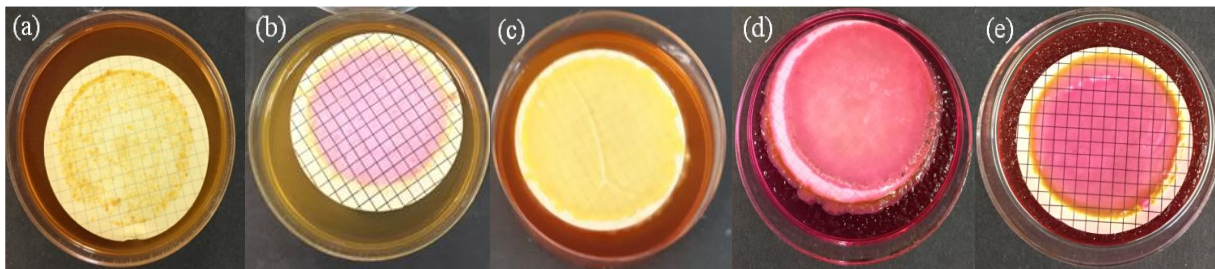
Slika 4.23. Prikaz termofilnih bakterija u 0. (a), 3. (b), 7. (c), 11 (d), 16. (e) danu procesa kompostiranja u pokusu P4.



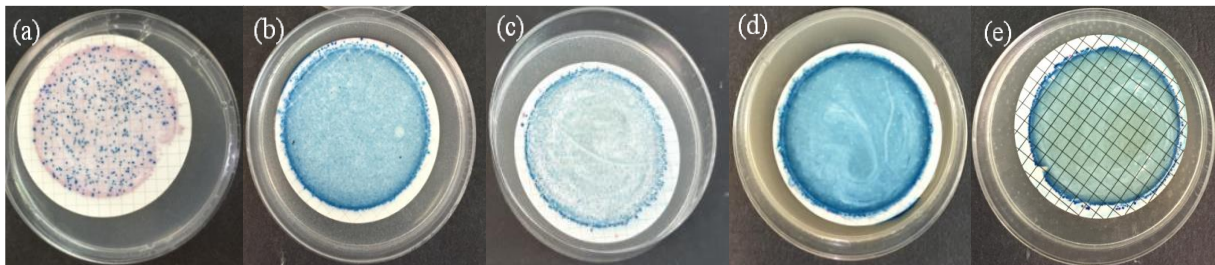
Slika 4.24. Prikaz mezofilnih fungi u 0. (a), 3. (b), 7. (c), 11 (d), 16. (e) danu procesa kompostiranja u pokusu P4.



Slika 4.25. Prikaz termofilnih fungi u 0. (a), 3. (b), 7. (c), 11 (d), 16. (e) danu procesa kompostiranja u pokusu P4.

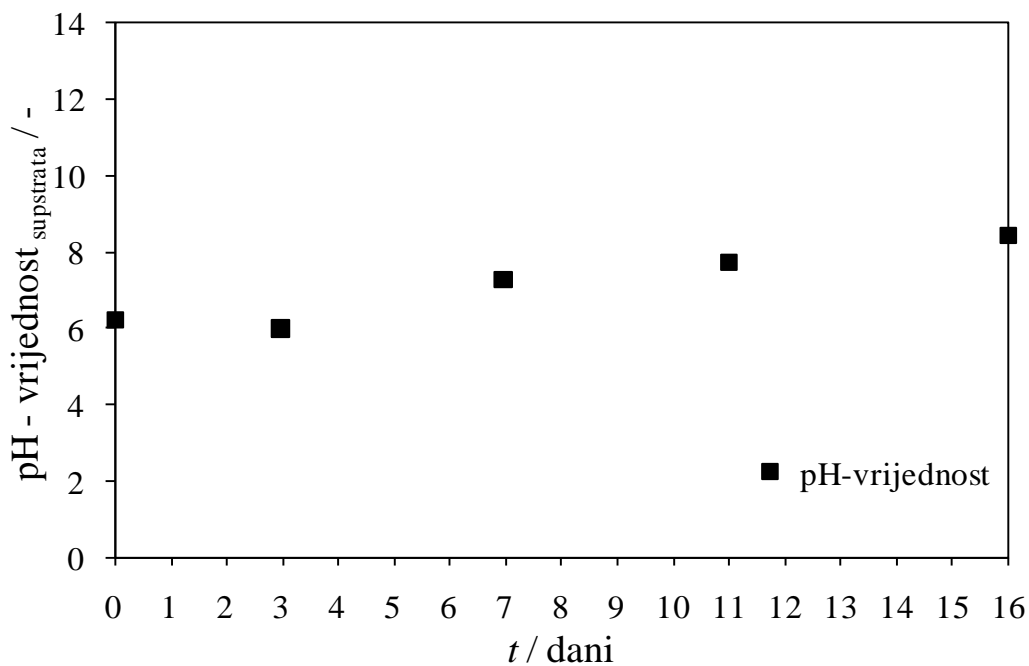


Slika 4.26. Prikaz *Salmonelle* sp. u 0. (a), 3. (b), 7. (c), 11 (d), 16. (e) danu procesa kompostiranja u pokusu P4.

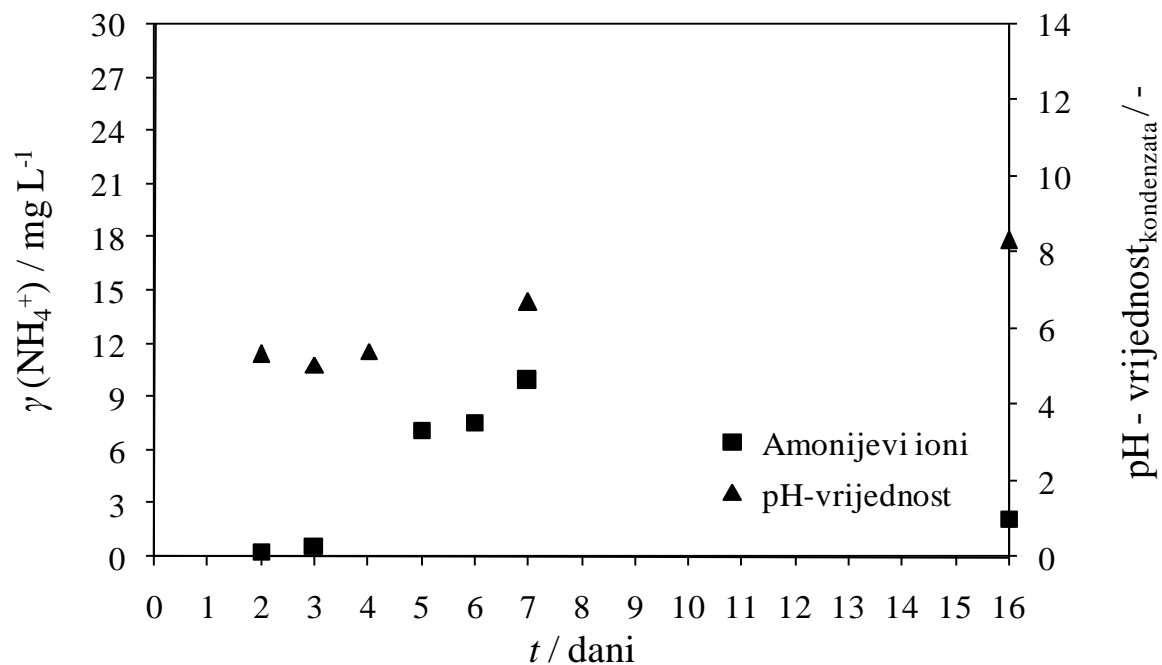


Slika 4.27. Prikaz *Escherichie coli* u 0. (a), 3. (b), 7. (c), 11 (d), 16. (e) danu procesa kompostiranja u pokusu P4.

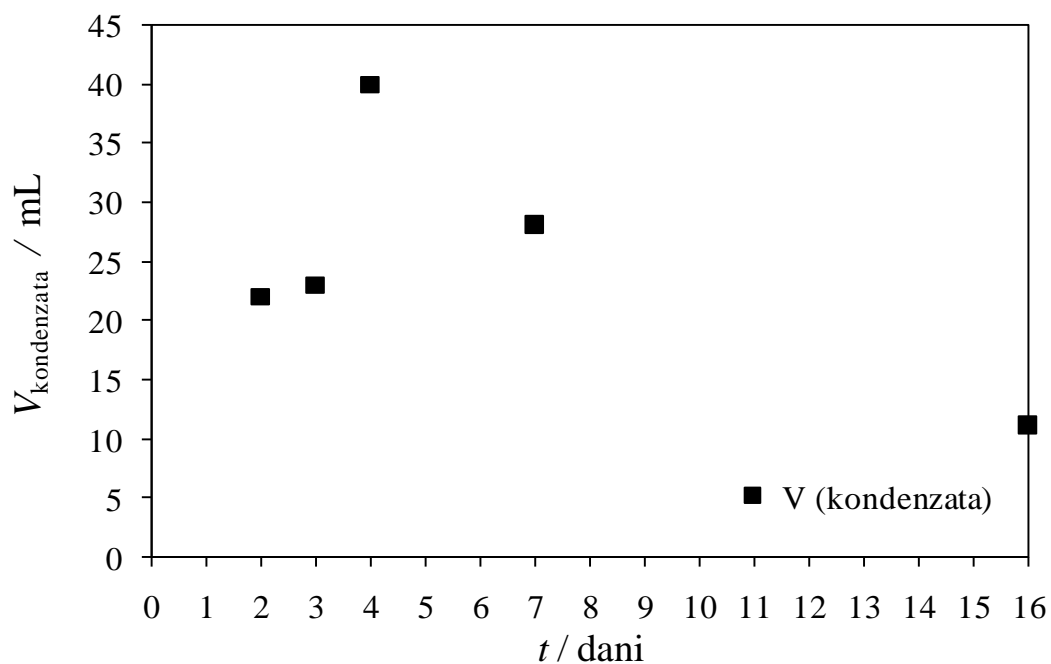
U slici 4.28. prikazana je promjena pH – vrijednosti supstrata tijekom 16 dana, a u slici 4.29. promjena pH – vrijednosti i koncentracije amonijevih iona u kondenzatu.



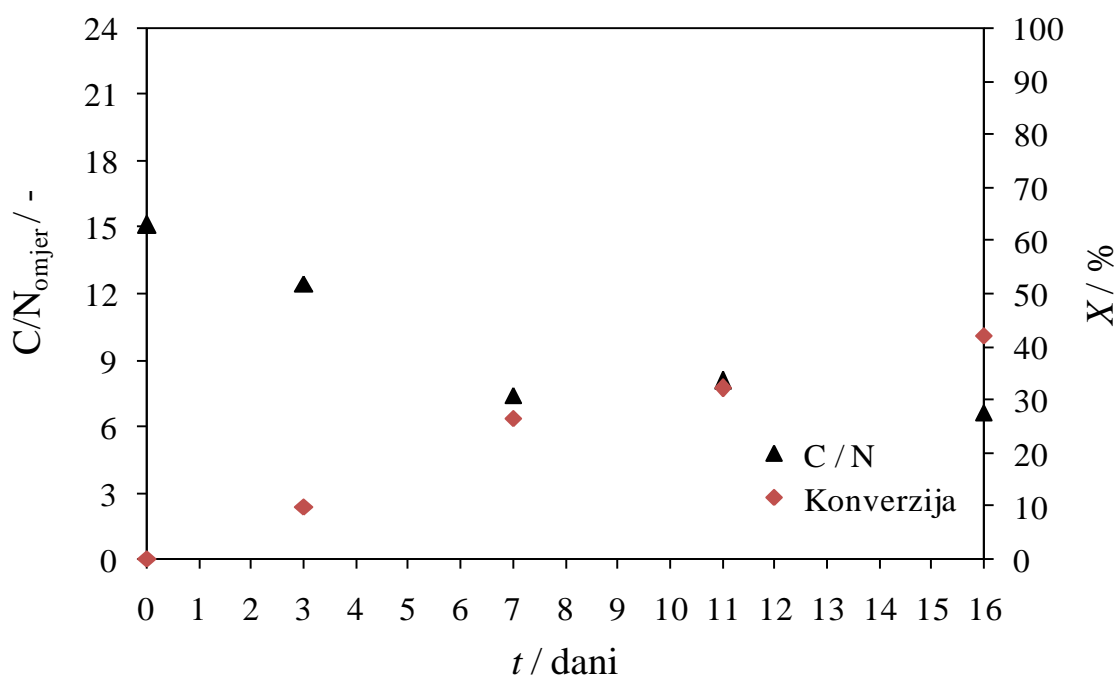
Slika 4.28. Prikaz promjene pH – vrijednosti supstrata tijekom 16 dana kompostiranja u pokusu P4.



Slika 4.29. Prikaz promjene pH – vrijednosti i koncentracije amonijevih iona u kondenzatu tijekom 16 dana kompostiranja u pokusu P4.



Slika 4.30. Prikaz promjene volumena kondenzata tijekom 16 dana kompostiranja u pokusu P4.



Slika 4.31. Prikaz promjene C/N omjera i konverzije tijekom 16 dana kompostiranja u pokusu P4.

U tablici 10. dani su rezultati dobiveni procesom kompostiranja u reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L.

Tablica 10. Rezultati dobiveni procesom kompostiranja u pokusu P4

| Pokus P4 | |
|---|--------|
| ω (vlage) / % | 69,95 |
| ω (hlapive tvari) / % | 60,98 |
| pH – vrijednost _{supstrata} / - | 8,46 |
| Omjer C/N / % | 6,65 |
| ω (N) / % | 5,09 |
| ω (CO ₂) / g kg _{H₂O} ⁻¹ | 344,42 |
| ω (NH ₃) / mg kg _{H₂O} ⁻¹ | 0 |
| γ (NH ₄ ⁺) _{kondenzata} / mg L ⁻¹ | 27,61 |
| Trajanje termofilne faze / d | 4 |
| T_{\max} / °C | 57,48 |
| $V_{\text{kondenzata}}$ / mL | 124 |
| $V_{\text{boce ispiralice}}$ / mL | 1,5 |
| χ / % | 42,21 |

5. RASPRAVA

Porast ljudske populacije i gospodarski razvoj rezultirali su porastom proizvodnje otpada. Nepravilno odlaganje otpada rezultira onečišćenjima tla, zraka i voda. Kako bi se spriječilo onečišćenje okoliša potrebno je nastali otpad zbrinuti tako da nema rizika za ljudsko zdravlje i okoliš.¹⁶

Kao nusprodukt biološke obrade otpadnih voda zaostaje aktivni mulj koji je potrebno zbrinuti. Aktivni mulj se može zbrinuti skupom tehnoloških postupaka obrade, no takvi postupci su u načelu financijski vrlo zahtjevni. Jedan od ekonomski isplativih i okolišno prihvatljivih postupaka je kompostiranje. Kompostiranjem aktivnog mulja nastaje kompost koji je iskoristiv u poljoprivredi.¹⁰ Kako je aktivni mulj vrlo vlažan i nepovoljnog C/N omjerapotrebno ga je pomiješati s nekim drugim supstratom, poput biootpada da bi došlo do uspješnog procesa kompostiranja.^{11,16} U ovom radu ispitani su različiti omjeri aktivnog mulja i biootpada u reaktorima $V_r = 1$ L, te s najučinkovitijim omjerom pokus se postavio u reaktor volumena $V_r = 10$ L.

5.1. Fizikalno – kemijska karakterizacija supstrata

Prije postavljanja procesa kompostiranja provedena je fizikalno – kemijska karakterizacija supstrata – aktivnog mulja i kosupstrata – biootpada. Prema literaturi^{11, 15, 16 i 17} i iz tablica 6. i 7. može se vidjeti da je pH – vrijednost aktivnog mulja i biootpada u neutralno odnosno blago kiselom području što odgovara početnim uvjetima procesa kompostiranja. Nadalje, aktivni mulj sadrži visoki udio vlage, 97,48 %, dok je udio vlage u biootpadu nešto niži, 70 – 90 %, ovisno o sastavu. Prema dosadašnjim istraživanjima^{11,15,16}, mulj se prije procesa kompostiranja često dehidrira te mu vlažnost iznosi oko 70 %, što je poželjnije za kompostiranje. Zbog visokog sadržaja vlage u aktivnom mulju i biootpadu potrebno je dodati strukturni materijal kako bi se podesila vlažnost na 60 % i kako ne bi došlo do sabijanja materijala odnosno do stvaranja anaerobnih uvjeta. Kao strukturni materijal često se koristi lišće²⁶, granje²⁷, slama, sijeno, ugljen²⁸ i dr., ovisno o dostupnosti navedenih materijala, Tablica 11. Strukturni materijal također ima ulogu u podešavanju omjera C/N³² i pH – vrijednosti. Nakon završetka procesa kompostiranja, odnosno zrenja, kompost se prosijava i strukturni materijal se vraća ponovno u proces.

Tablica 11. Fizikalno – kemijska karakterizacija strukturnih materijala^{22,31}

| Pokazatelji | Strukturni materijal | | |
|--------------------------------------|----------------------|-------|--------|
| | Granje | Slama | Sijeno |
| w (organske tvari) % | 80-95 | | |
| w (vlage) / % | 5-10 | | |
| pH-vrijednost / - | 6-7 | | |
| Omjer C/N / - | 115 | 55 | 59 |
| Nasipna gustoća / kg m ⁻³ | 300 | 100 | 200 |
| Potrebna veličina čestica / mm | 5-100 | | |

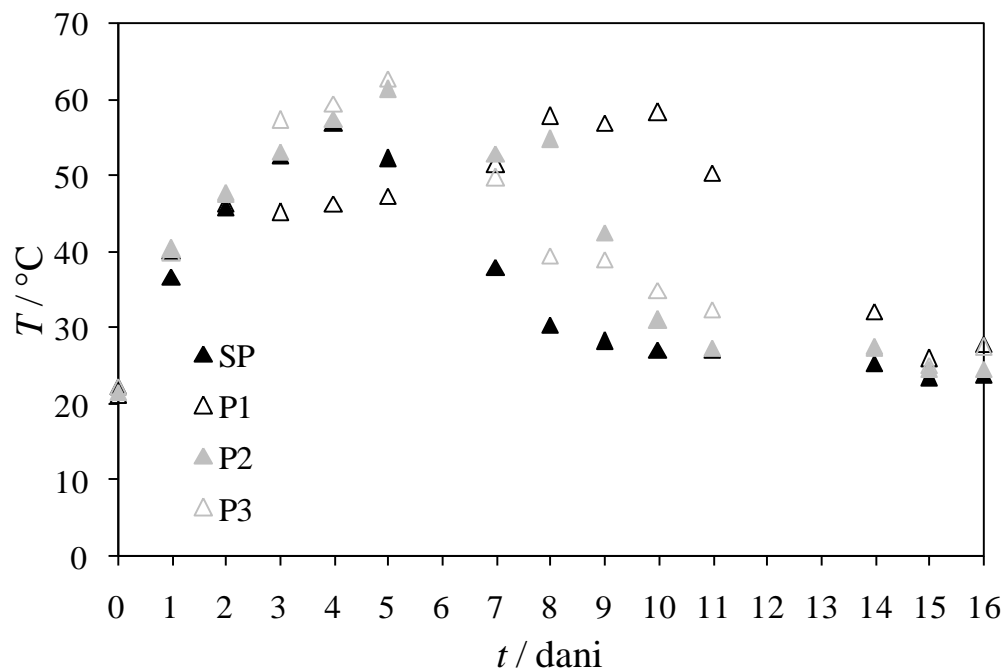
Prema literaturi^{11,15,16} i prema provedenim ispitivanjima C/N omjer aktivnog mulja znatno je manji nego C/N omjer biootpada (tablice 6 i 7). Aktivni mulj je bogatiji dušikom od biootpada, iako omjer C/N biootpada ovisi o sastavu biootpada, npr. ako se biootpad većinom sastoji od povrća, omjer C/N će biti niži (C/N = 15 – 25/1), dok voće ima nešto viši omjer C/N (C/N = 25 – 35/1) (tablica 7). Aktivni mulj korišten u ovom radu imao je niži udio hlapive tvari od biootpada, odnosno niži udio organske tvari (tablice 6 i 7). Umješavanjem aktivnog mulja, biootpada i strukturnog materijala mogu se podesiti optimalni početni uvjeti za proces kompostiranja.

5.2. Analiza procesa kompostiranja

Proces kompostiranja proveden je u okomitim reaktorima radnih volumena $V_r = 1$ L i $V_r = 10$ L, tijekom 16 dana kako je opisano u poglavlju 3.6.

5.2.1. Analiza procesa kompostiranja u reaktorima radnog volumena $V_r = 1$ L

U pokusu SP početna temperatura procesa iznosila je 22,4 °C te je linearno rasla do maksimalne temperature od 57,1 °C koja je zabilježena u 4. danu procesa (slika 5.1). Termofilna faza procesa započela je drugog dana kada je temperatura porasla na 45,8 °C te je trajala do petog dana. Nakon termofilne faze temperatura je počela padati te je konačna vrijednost u 16. danu iznosila 23,9 °C.



Slika 5.1. Promjena temperature tijekom 16. dana u pokusima SP, P1, P2 i P3.

U pokusu P1 početna temperatura procesa iznosila je 21,2 °C (slika 5.1). U prvom danu očituje se nagli porast temperature na 40,1 °C, te u 2. danu temperatura je iznosila 46,3 °C kada je započela termofilna faza. Termofilna faza procesa trajala je sve do 14. dana kada je temperatura pala na 32,2 °C. Na kraju procesa kompostiranja temperatura je iznosila 27,8 °C.

U pokusu P2 početna temperatura iznosila je 21,6 °C (slika 5.1). Termofilna faza procesa trajala je od drugog do devetog dana, a najveća temperatura procesa iznosila je 61,4 °C u 5. danu procesa kompostiranja. Početna temperatura procesa bila je 21,6 °C, a konačna temperatura u 16. danu iznosila je 24,6 °C.

U pokusu P3 početna temperatura procesa iznosila je 22,3 °C, a maksimalna vrijednost od 62,8 °C očitana je u 5. danu (slika 5.1). Termofilna faza procesa trajala je od 2. dana kada je temperatura iznosila 47,9 °C do 7. dana kada je temperatura pala na 41,5 °C. Na kraju procesa kompostiranja temperatura je iznosila 27,5 °C.

Prema dobivenim rezultatima, može se primijetiti da je termofilna faza najduža bila u pokusu P1 gdje je omjer S:AM bio 2,5:1, gdje je najviše aktivnog mulja dodano, što je u skladu s objavljenom literaturom^{11,16}.

Na slici 4.2. prikazana je promjena masenog udjela CO₂ u struji zraka na izlazu iz reaktora i temperature tijekom 16 dana u pokusima SP (a), P1 (b), P2 (c), P3 (d).

Najviša vrijednost udjela CO₂ u pokusu SP uočena je u 5. dana i iznosila je 125,28 g kg_{H₂O}⁻¹, u pokusima P1, P2 i P3 u 7. danu i iznosila je 98,57 g kg_{H₂O}⁻¹, 86,34 g kg_{H₂O}⁻¹ odnosno 98,36 g kg_{H₂O}⁻¹. Krivulja CO₂ u svim pokusima prati krivulju temperature što možemo povezati sa mikrobiološkom aktivnošću.³⁰ U pokusima SP, P1, P2 i P3 ukupno je nastalo 644,72 g kg_{H₂O}⁻¹, 660,13 g kg_{H₂O}⁻¹, 511,79 g kg_{H₂O}⁻¹, 565,38 g kg_{H₂O}⁻¹, te 344,42 g kg_{H₂O}⁻¹ CO₂.

Na slici 4.3. (a) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli*, *Salmonelle* sp. i temperature, u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu SP. U 0. danu procesa kompostiranja broj mezofilnih iznosio je $5,32 \times 10^8$ g_{ST}⁻¹, a u 16. danu vidljiv je porast bakterija te je njihov broj iznosio $9,06 \times 10^8$ g_{ST}⁻¹. Broj termofilnih bakterija u 0. danu je iznosio $3,07 \times 10^8$ g_{ST}⁻¹, dok je u 16. danu broj termofilnih bakterija iznosio $7,37 \times 10^8$ g_{ST}⁻¹. Porast termofilnih bakterija se očituje uslijed povećanja temperature u kompostnoj masi. U kompostnoj masi nije bila prisutna *Salmonella* sp., a broj kolonija *Escherichie coli* je sa početnog $3,33 \times 10^2$ g_{ST}⁻¹ pao na 0 g_{ST}⁻¹ u 16. danu, što znači da je došlo do higijenzacije supstrata. Na slici 4.3. (b) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih fungi te temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu SP. Na početku procesa kompostiranja u 0. danu broj mezofilnih kvasaca iznosio je $1,57 \times 10^6$ g_{ST}⁻¹, a na kraju kompostiranja bio je 0 g_{ST}⁻¹. Kod mezofilnih plijesni primijećen je suprotan trend, u 0. danu broj mezofilnih plijesni iznosio je 0 g_{ST}⁻¹ dok je u 16. danu iznosio $2,81 \times 10^5$ g_{ST}⁻¹, što je karakteristično za procese kompostiranja. Termofilni kvasci nisu bili prisutni ni na početku ni na kraju procesa. Broj termofilnih plijesni u 0. danu iznosio je $6,66 \times 10^3$ g_{ST}⁻¹, te je broj porastao za dvije potencije i u 16. danu iznosio je $2,46 \times 10^5$ g_{ST}⁻¹.

Na slici 4.4. (a) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli*, *Salmonelle* sp. i temperature, u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P1. Na početku procesa broj mezofilnih bakterija je iznosio $9,11 \times 10^7$ g_{ST}⁻¹, a na kraju procesa broj bakterija je porastao za jednu potenciju na $5,29 \times 10^8$ g_{ST}⁻¹. Kod termofilnih bakterija također je primjetan porast za jednu potenciju sa početnog broja bakterija od $2,8 \times 10^7$ g_{ST}⁻¹ na $3,88 \times 10^6$ g_{ST}⁻¹. Broj kolonija *Echerichie coli* iznosio je u 0. danu $6,87 \times 10^3$ g_{ST}⁻¹, a na kraju procesa nije bila prisutna *Echerichie coli*, kao ni u pokusu SP, što također predstavlja higijenzaciju supstrata. U kompostnoj masi nije bila prisutna *Salmonella* sp. u 0. i 16. danu. Na slici 4.4. (b) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih fungi te temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P1. Broj mezofilnih plijesni na početku procesa iznosio je $3,29 \times 10^3$ g_{ST}⁻¹, a u 16. danu može se uočiti povećanje za jednu potenciju te je broj mezofilnih plijesni iznosio $3,94 \times 10^4$ g_{ST}⁻¹.

Na početku procesa u kompostnoj masi broj mezofilnih kvasaca iznosio je $2,38 \times 10^6 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a na kraju procesa nije bilo prisutnih mezofilnih kvasaca. U 0. danu procesa nisu bile prisutne termofilne plijesni, a u 16. danu broj termofilnih plijesni je porastao na $1,98 \times 10^6 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Tijekom procesa kompostiranja nisu bili prisutni termofilni kvasci.

Na slici 4.5. (a) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli*, *Salmonelle* sp. i temperature, u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P2. Broj mezofilnih bakterija na početku procesa iznosio je $6,4 \times 10^7 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a na kraju se broj bakterija povećao za jednu potenciju i iznosio je $4,23 \times 10^8 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Broj termofilnih bakterija je također porastao za jednu potenciju, sa $1,07 \times 10^7 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$ na $1,04 \times 10^8 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. U kompostnoj masi nije bila prisutna *Salmonella* sp., dok je broj *E. coli* u 0. danu iznosio $1,06 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 16. danu nije bila prisutna *E. coli*, kao i u prethodnim pokusima. Na slici 4.5. (b) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih fungi te temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P2. U kompostnoj masi na početku procesa nije opažena prisutnost mezofilnih i termofilnih plijesni, dok u 16. danu broj mezofilnih plijesni iznosio je $2,67 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a termofilnih plijesni $9,36 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Broj mezofilnih kvasaca na početku procesa iznosio je $1,03 \times 10^6 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a na kraju procesa $2,81 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. U 0. danu procesa broj termofilnih kvasaca iznosio je $1,22 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 16. danu procesa nije bilo prisutnih termofilnih kvasaca.

Na slici 4.6. (a) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli*, *Salmonelle* sp. i temperature, u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P3. Na početku procesa broj mezofilnih bakterija iznosio je $4,85 \times 10^7 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a na kraju procesa broj je porastao za jednu potenciju te je iznosio $8,49 \times 10^8 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. U kompostnoj masi nije bila prisutna bakterija *Salmonella* sp., dok je broj *E. coli* u 0. danu iznosio $9,2 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 16. danu nije bila prisutna *E. coli*, kao i u prethodnim pokusima. Na slici 4.6. (b) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih fungi te temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u pokusu P3. U 0. danu procesa nije bilo prisutnih mezofilnih i termofilnih plijesni. U 16. danu broj mezofilnih plijesni iznosio je $1,12 \times 10^7 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a broj termofilnih plijesni $3,02 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Broj mezofilnih kvasaca u 0. danu iznosio je $9,94 \times 10^5 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, dok na kraju procesa nije bilo prisutnih mezofilnih kvasaca. Na početku procesa u kompostnoj masi broj termofilnih kvasaca iznosio je $9,28 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a na kraju procesa nije bilo prisutnih termofilnih kvasaca.

Promjena mezofilnih i termofilnih bakterija i gljiva se pratila samo na početku i kraju jer se tijekom procesa nije izuzimao supstrat zbog nemogućnosti otvaranja reaktora i malog volumena supstrata. U slikama 4.7. – 4.12. može se vidjeti izgled izraslih kolonije, te se mogu primijetiti različite vrste izraslih mezofilnih i termofilnih bakterija i gljiva.

U slikama 4.13 – 4.17. prikazana je promjena pH – vrijednosti supstrata u pokusima SP, P1, P2, P3 te ovisnost koncentracije amonijaka u kondenzatu i pH – vrijednosti kondenzata. U pokusu SP početna pH-vrijednost supstrata iznosila je 6,602 te je u 16 danu bila 7,857. Najveća promjena pH- vrijednosti uočena je u pokusu P1 gdje je vrijednost sa početnih 5,59 porasla na 8,367. Porast pH – vrijednosti uočen je i u pokusima P2 i P3 gdje je zabilježen porast sa 6,026 na 8,129 odnosno 6,225 na 8,358. Uzrok porasta pH-vrijednosti je porast koncentracije amonijevih iona kao rezultat amonifikacije.^{31,32}

Promjena pH-vrijednosti kondenzata je slična promjeni pH-vrijednosti supstrata u svim pokusima. Porastom koncentracije amonijevih iona raste i pH- vrijednost kondenzata. Na kraju procesa kompostiranja koncentracija amonijevih iona u kondenzatu se smanjuje, a uzrok tome je što dolazi do gubitaka amonijevih iona u obliku plina amonijaka pri visokim pH – vrijednostima.³³ U svim pokusima nije detektiran amonijak u izlaznoj struji zraka.

U slici 4.18. prikazana je promjena volumena kondenzata tijekom 16. dana u pokusima SP, P1, P2, P3, te se može primijetiti da je najviše kondenzata nastalo u termofilnoj fazi kada je razgradnja bila najintenzivnija što je u skladu s objavljenom literaturom³⁴.

Slika 4.19. prikazuje promjenu C/N omjera tijekom 16 dana u pokusima SP, P1, P2, P3. Najveći početni C/N omjer od 20,99 uočen je u pokusu P3 gdje je vidljivo i najveće smanjenje C/N omjera na vrijednost od 6,23. Najmanje smanjenje C/N omjera uočeno je u pokusu SP gdje je vrijednost pala za 2,61 tokom 16 dana vođenja procesa. Pokusi P1 i P2 imaju sličnu konačnu vrijednost C/N omjera, 7,28 odnosno 7,72, ali se razlikuju po početnoj vrijednosti omjera. Početna vrijednost C/N omjera u pokusu P1 je iznosila 19,7, a u pokusu P2 je iznosila 17,79. Uzrok smanjenja C/N omjera je smanjenje udjela organske tvari te je u pokusima SP, P1, P2 i P3 postignuta konverzija od 39,81 %, 44,35 %, 49,72 %, odnosno 48,85 %.

U tablici 8. dani su rezultati elementarne analize sadržaja metala u aktivnom mulju, biootpadu te pokusima SP, P1, P2 i P3 na početku i kraju pokusa te je vidljivo da je koncentracija metala u kompostu manja od dozvoljene prema Pravilniku o nusproduktima i ukidanju statusa otpada.³

U tablici 4.4 dani su rezultati dobiveni procesom kompostiranja, te se na temelju postignute konverzije, trajanja termofilne faze i ostalih pokazatelja može zaključiti da je najbolji omjer aktivnog mulja i supstrata bio u pokusu P1 s kojim se išlo u reaktor većeg radnog volumena.

5.2.2. Analiza procesa kompostiranja u reaktoru radnog volumena $V_r = 10 \text{ L}$.

U slici 4.20. prikazana je promjena temperature i udjela CO_2 . U pokusu P4 temperatura je u 0.danu iznosila $18,98 \text{ }^\circ\text{C}$ te je porasla na $41,22 \text{ }^\circ\text{C}$, a potom se očituje blagi pad do $39,79 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon toga temperatura je linearno rasla i unutar 24 h prešla je u termofilnu fazu kada je iznosila $45,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Maksimalna temperatura procesa zabilježena je u 4. danu procesa, a iznosila je $57,48 \text{ }^\circ\text{C}$. Termofilna faza procesa trajala je do 5. dana kada je temperatura pala na $42,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura kompostne mase naglo je počela opadati u 8. danu i iznosila je $28,96 \text{ }^\circ\text{C}$, te je potom temperatura blago rasla do $35,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i u 9. danu je ponovno pala na $30,67 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura je do kraja procesa iznosila $\pm 27 \text{ }^\circ\text{C}$, a na kraju procesa $24,97 \text{ }^\circ\text{C}$. U pokusu P1, koji je imao isti omjer aktivnog mulja i supstrata, termofilna faza je puno dulje trajala nego u pokusu P4. Razlog tome može biti što se nije koristio mulj iz iste šarže, odnosno mulj koji se koristio u pokusu P4 je neposredno prije uzimanja bio onečišćen otpadnim vodama nepoznatog sastava koje su imale visoko organsko opterećenje i dio mikrobne zajednice je bio uništen. U slici 4.20 vidljivo je da se porastom temperature povećava i udio nastalog CO_2 , a maksimalni udio CO_2 u 7. danu procesa iznosio je $77,69 \text{ g kg}_{\text{HTO}}^{-1}$. Udio CO_2 do kraja procesa se smanjivao što se može povezati sa smanjenom mikrobiološkom aktivnošću.³⁰ Tijekom procesa kompostiranja ukupno je nastalo $344,42 \text{ g kg}_{\text{HTO}}^{-1} \text{ CO}_2$.

Na slici 4.21.(a) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih bakterija, *E. coli*, *Salmonelle* sp. i temperature, u kompostnoj masi tijekom 16 dana u reaktoru radnog volumena $V_r = 10 \text{ L}$. U nultom danu procesa kompostiranja broj mezofilnih bakterija iznosio je $5,25 \times 10^7 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 3. i 7. danu uočava se eksponencijalni rast te je broj iznosio $5,58 \times 10^8 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, odnosno $2,39 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Broj mezofilnih bakterija nastavlja rasti do 11. dana kada je iznosio $9,03 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Po završetku procesa kompostiranja uočava se blagi pad, a broj mezofilnih bakterija u 16. danu iznosio je $2,74 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. Termofilne bakterije prate isti trend kao i mezofilne. Broj termofilnih bakterija u 0. danu procesa iznosio je $1,66 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, te u 3. danu vidljiv je eksponencijalni porast i iznosio je $5,54 \times 10^8 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 7. danu $1,76 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. U 11. danu broj termofilnih bakterija iznosio je $4,32 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 16. danu $2,075 \times 10^9 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$. U kompostnoj masi tokom cijelog procesa kompostiranja nije uočena prisutnost *Salmonelle* sp., dok je uočena prisutnost *E. coli*. U 0. danu procesa broj *E. coli* iznosio je $3,47 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, a u 3. danu $5,66 \times 10^5 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$ kada broj *E. coli* počinje opadati, uslijed visoke temperature u kompostnoj masi. U 7. danu broj *E. coli* iznosio je $1,016 \times 10^4 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, 11. danu $9,5 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$, te na kraju procesa broj *E. coli* je iznosio $9,4 \times 10^3 \text{ g}_{\text{ST}}^{-1}$.

Prema dobivenim rezultatima može se vidjeti da u pokusima SP, P1, P2 i P3 na kraju procesa nije bila prisutna *E. coli*, dok u pokusu P4 je bila. Razlog tomu može biti nedovoljna duga termofilna faza (slike 4.20, 5.1 i tablice 9. i 10.).

Na slici 4.21. (b) prikazana je promjena ukupnog broja mezofilnih i termofilnih fungi te temperature u kompostnoj masi tijekom 16 dana u reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L. Prisutnost mezofilnih i termofilnih kvasaca uočena je samo u prvih 3 dana procesa gdje je broj mezofilnih kvasaca imao blagi rast, a termofilnih kvasaca se povećao za jednu potenciju. Broj mezofilnih i termofilnih kvasaca u 0. danu procesa iznosio je $1,08 \times 10^6$ g_{ST}^{-1} odnosno $1,12 \times 10^4$ g_{ST}^{-1} , a u 3. danu $3,08 \times 10^6$ g_{ST}^{-1} odnosno $2,71 \times 10^5$ g_{ST}^{-1} . Tijekom procesa kompostiranja broj mezofilnih plijesni je imao blagi rast uz iznimku 3. dana gdje nije bila uočena prisutnost mezofilnih plijesni. Na početku procesa broj mezofilnih plijesni iznosio je $2,59 \times 10^6$ g_{ST}^{-1} , 7. dana procesa $2,1 \times 10^6$ g_{ST}^{-1} , 11. dana procesa $5,21 \times 10^6$ g_{ST}^{-1} , dok je na kraju procesa broj mezofilnih plijesni iznosio $5,41 \times 10^6$ g_{ST}^{-1} . Broj termofilnih plijesni je eksponencijalno porastao sa početnih $2,59 \times 10^4$ g_{ST}^{-1} na $1,86 \times 10^7$ g_{ST}^{-1} u 16. danu. Promjena temperature povezana je sa aktivnošću mikroorganizama, koji razgradnjom organske tvari oslobađaju toplinu te je to uzrok porasta temperature supstrata. Kako se mijenjala temperatura procesa mijenjao se broj i vrsta mikroorganizama u kompostnoj masi.³⁵ U slikama od 4.22. do 4.27. prikazane su fotografije izraslih kolonija mezofilnih i termofilnih bakterija i fungi te *Salmonelle* sp. i *E. coli*. U slikama se mogu primijetiti različite vrste izraslih kolonija bakterija i kvasaca i plijesni. Nadalje, na selektivnim podlogama XLD i CCA, pratio se rast *Salmonelle* sp. i *E. coli*, na XLD podlozi nisu izrasle kolonije *Salmonelle* sp. (crne kolonije), a na CCA su izrasle kolonije *E. coli* koje su bile plave boje.

Tijekom procesa kompostiranja pratila se promjena pH – vrijednosti supstrata, slika 4.28. Početna pH – vrijednost supstrata iznosila je 6,215, a u 3. danu vidljiv je pad pH na vrijednost 5,948. Pad pH - vrijednosti uzrokovan je stvaranjem organskih kiselina prilikom razgradnje jednostavnih organskih spojeva.³⁶ Do kraja procesa kompostiranja pH – vrijednost je porasla na 8,456. Uzrok porasta pH – vrijednosti kompostne mase je stvaranje amonijevih iona (NH_4^+) kao rezultat amonifikacije.^{31,32}

U slici 4.29. prikazana je promjena pH-vrijednosti kondenzata i koncentracije amonijevih iona tijekom 16. dana procesa u pokusu P4. Početna koncentracija amonijevih iona u 2. danu procesa iznosila je $0,2903$ $mg\ L^{-1}$. Najviša koncentracija amonijevih iona uočena je u 7. danu kada je iznosila $9,9$ $mg\ L^{-1}$, a 16. danu je iznosila $2,13$ $mg\ L^{-1}$. Nadalje, amonijak u izlaznoj struji zraka nije detektiran kao ni u pokusima SP, P1, P2 i P3 što se može prepisati dobroj mješavini, aktivnog mulja, biootpada te strukturnog materijala.

Amonijak nastaje tijekom razgradnje organskih dušikovih spojeva, a koncentracija amonijevih iona ovisi o pH – vrijednosti, C/N omjeru i temperaturi.³⁷ U slici 4.30 prikazana je promjena volumena kondenzata tijekom 16 dana kompostiranja i može se primijetiti da je najviše kondenzata nastalo u termofilnoj fazi kao i u pokusima SP, P1, P2 i P3.

Temperatura, pH - vrijednost i C/N omjer bitni su čimbenici za uspješan proces kompostiranja. Preniska vrijednost C/N omjera uzrokuje gubitak dušika u obliku plina amonijaka, a previsoka vrijednost uzrokuje usporavanje procesa kompostiranja.^{31,32} U slici 4.31. prikazana je promjena C/N omjera i konverzije u pokusu P4. Na početku procesa kompostiranja C/N omjer iznosio je 15.1. Tijekom procesa C/N omjer se smanjivao porastom konverzije hlapive tvari, koja predstavlja razgradnju organske tvari biorazgradivog otpada. C/N omjer na kraju proces iznosio je 6,65, što znači da je kompostna masa bila bogata dušikom. Ukupna konverzija hlapive tvari iznosila je 42,21 % na kraju procesa. Najintenzivnija razgradnja je bila u termofilnoj fazi. U tablici 4.5 dani su rezultati dobiveni procesom kompostiranja u pokusu P4. Uspoređujući pokuse P1 i P4 može se vidjeti da je postignuta slična konverzija, međutim termofilna faza je u pokusu P1 bila puno duža nego u pokusu P4 zbog čega je i više CO₂ nastalo. U oba pokusa nije nastalo amonijaka.

6. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost zbrinjavanja aktivnog mulja procesom kompostiranja. Provedeno je 4 pokusa sa različitim omjerima (SP, P1, P2, P3) u cilju dobivanja optimalne mješavine aktivnog mulja i biootpada. Pokus P4 proveden je u adijabatskom reaktoru radnog volumena $V_r = 10$ L sa mješavinom koja je pokazala najbolje rezultate (P1). Na temelju provedenih eksperimenata mogu se izvesti slijedeći zaključci:

- Tijekom procesa kompostiranja u trajanju od 16 dana za pokuse SP, P1, P2 i P3 postignuta je konverzija od 39,81 %, 44,35 %, 49,72 %, odnosno 48,85 %.
- Ukupna koncentracija CO_2 u pokusima SP, P1, P2 i P3 iznosila je 644,72 g $\text{kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, 660,13 g $\text{kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, 511,79 g $\text{kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, odnosno 565,38 g $\text{kg}_{\text{HTO}}^{-1}$.
- Maksimalna postignuta temperatura u pokusima SP, P1, P2 i P3 iznosila je 57,1 °C, 58,3 °C, 61,4 °C, te 62,8 °C, dok je termofilna faza trajala 3, 13, 7, odnosno 5 dana.
- Shodno postignutoj konverziji od 44,35 %, ukupnoj koncentraciji CO_2 od 660,13 g $\text{kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, maksimalnoj temperaturi od 58,3 °C i trajanju termofilne faze od 13 dana kao najbolja se pokazala mješavina sa najvećim udjelom aktivnog mulja u pokusu P1 (S/AM = 2,5:1).
- U pokusu P4 postignuta je konverzija od 42,21 %, ukupna koncentracija CO_2 iznosila je 344,42 g $\text{kg}_{\text{HTO}}^{-1}$, maksimalna postignuta temperatura iznosila je 57,48 °C, a termofilna faza trajala je 4 dana.
- Uspoređujući pokuse P1 i P4 može se vidjeti da je postignuta slična konverzija, međutim termofilna faza je u pokusu P1 bila puno duža nego u pokusu P4 zbog čega je i više CO_2 nastalo.
- U oba pokusa nije detektiran amonijak.

7. LITERATURA

- [1] Feinsein, M. S., Miller, F. C., Strom, P.F., MacGregor, S. T., Psarianos, K. M., (1983), Composting ecosystem management for waste treatment, *Biotechnology*, 1, str. 347 – 353.
- [2] Narodne novine, (2009), Zakon o vodama. Zagreb: Narodne Novine d.d. 153/2009, 3. članak
- [3] Narodne novine, (2014), Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada. Zagreb: Narodne novine d.d., NN 117/2014.
- [4] Perušina, M., (2010), Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad, Zagreb
- [5] Tomas, A., (2016), Otpadne vode – karakteristike, zaštita, zakonska regulativa, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu.
- [6] Briški, F., (2016) Zaštita okoliša. I. izdanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, ELEMENT d.o.o., Zagreb
- [7] Banić, I., (2017), Obrada i zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Završni rad. Pula.
- [8] Abdalla, K.Z., Hammam, G., Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices, *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, ISSN, str. 2307 – 4531.
- [9] Lakhlifi, M., Elatmani, A., Elhammoumi, T., Elrhaouat, O., Sibari, M., Elguamri, Y., Belghyti, D., El Kharrim, K., (2017), Prediction of biodegradability ratios in wastewater treatment plant of Skhirat Morocco, *International Journal of Environmental & Agriculture Research*, ISSN, str. 1850 – 2454.
- [10] Wang, J., (2012), Biological sludge minimization and biomaterials/bioenergy recovery technologies: Fundamentals of biological processes for wastewater treatment, John Wiley i Sons, New Jersey.
- [11] Bian, R., Sun, Y., Li, W., Ma, Q., Chai, X., (2017), Co – composting of municipal solid waste mixed with matured sewage sludge: The relationship between N₂O emissions and denitrifying gene abundance. *Chemosphere*, 189, str 581 – 589.
- [12] Sánchez, J.O., Ospina, D.A., Montoya, S., (2017) Compost supplementation with nutrients and microorganisms in composting process, *Waste Management*.
- [13] Insam, H., de Bertoldi, M., (2007), Microbiology of the composting process, *Waste management serise*, 8, str 25 – 48.

- [14] Kolesarić, P., Matković, V., (2018), Kompostiranje biootpada. Ekoinženjerski laboratorij, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [15] El Kadiri Boutchich, G., Tahiri, S., Mahi, M., Gallart-Mateu, D., de la Guardia, M., Aarfane, A., Lhadi, EK., El Krati, M., (2015), Characterization of activated sludge from domestic sewage treatment plants and their management using composting and co-composting in aerobic silos, *Jurnal of Materials and Environmental Science*, 6, str 2206 – 2220.
- [16] Lu, Y., Wu, X., Guo, J., (2009), Characteristics of municipal solid waste and sewage sludge co-composting. *Waste Management*, 29, str 1152 – 1157.
- [17] Yu, Q., Lei, H., Li, Z., Li, H., Chen, K., Zhang, X., Liang, R., (2010), Physical and chemical properties of waste – activated sludge after microwave treatment, *Water research*, 44, str. 2841 – 2849
- [18] Kalamelawa, F., Nishihara, E., Endo, T., Ahmad, Z., Yeasmin, R., Tenywa, M. M., Yamamoto, S., (2012), An evaluation of aerobic and anaerobic composting of banana peels treated with different inoculums for soil nutrient replenishment, *Bioresource Tehnology*, 126, str. 375 – 382
- [19] Sanchez – Bascones, M., Diez – Gutierrez, M. A., Relea Gangas, E., Hernandez – Navarro, S., Correa – Guimaras, A., Navas – Garcia, L. M., Martin – Gil, J., (2008), Use of potato peelings in composting techniques: A high – priority on low – cost alternative for environmental remediation, *Dynamic Soil, DynamicPlant 2*, Global Science Books, str 72 – 89.
- [20] van Heerden, I., Cronje, C., Swart, S.H., Kotze, J.M., (2002), Microbial, chemical and physical aspect of citrus waste compostin, *Bioresource Tehnology* 81, str. 71 – 76
- [21] Leckie, J. Masters, G. Whitehouse, H. and Young, L, (1975), *Other Homes and Garbage*. San Francisco: Sierra Club Books.
- [22] Yamada, Y., Kawase, Y., (2006), Aerobic composting of waste activated sludge: Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption, *Waste management*, 26, str. 49-61.
- [23] Vouk D., Malus D., Tedeschi S., (2010) Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. *Građevinar*, 63, str. 341 – 349.
- [24] Storm P.F., (1985) Effect of temperature on bacterial diversity in thermophilic solid-wastecomposting. *Applied Environment Microbiology*, 50, str. 899-905

- [25] Briški, F., Kopčić, N., Čosić, I., Kučić, D., Vuković M., (2012), Biodegradation of tobacco waste by composting: Genetic identification of nicotine-degrading bacteria and kinetic analysis of transformations in leachate, *Chemical Papers*, 66, str. 1103 - 1110.
- [26] Huang, G. F., Fang, M., Wu, Q. T., Zhou, L. X., Liao, X. D., & Wong, J. W. C., (2001), Co-Composting of Pig Manure with Leaves. *Environmental Technology*, 22, str. 1203–1212.
- [27] Carlile, W. R., (2008), The use of composted materials in growing media. *Acta Horticulturae*, str. 321–328.
- [28] Dias, B. O., Silva, C. A., Higashikawa, F. S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. A., (2010), Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification. *Bioresource Technology*, 101, str. 1239–1246.
- [29] Malinska, K., Swiatek, M.Z., (2013), Selection of bulking agents for composting of sewage sludge, *Environment Protection Engineering*, 39, str. 91-103.
- [30] Kučić, D., (2014), Integracija procesa kompostiranja i adsorpcije. Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [31] Nakasaki, K., Ohtaki, A., Takano, H., (2000), Biodegradable plastic reduces ammonia emission during composting, *Polymer Degradation and Stability* 70, str. 185-188.
- [32] Sundberg, C., Smars, S., Jönsson, H., (2004), Low pH as an inhibiting factor in transition from mesophilic to thermophilic phase in composting, *Bioresource Technology* 95, str. 145-150.
- [33] Venglovsky, J., Sasakova, N., Vargova, M., Pacajova, Z., Placha, I., Petrovsky, M., Harichova, D., (2005), Evolution of temperature and chemical parameters during composting of the pig slurry solid fraction amended with natural zeolite, *Bioresource Technology*, 92, str. 181-189.
- [34] Bari, Q. H., & Koenig, A. (2001). Effect of air recirculation and reuse on composting of organic solid waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 33, str. 93–111.
- [35] Briški, F., Gomzi, Z., Hublin, A., Vuković, M., (2003), Aerobno kompostiranje otpadaka voća i povrća: modeliranje procesa, *Kemija u industriji*, 52, str. 95-102.
- [36] Kučić, D., Kopčić, N., Čosić, I., Vuković, M., Briški, F. (2012), Sorption of exhaust gases, CO₂ and NH₃, during biodegradation of solid waste in reactor system, CHISA, Book of proceedings, 1-10.
- [37] Hu, T. J., Zeng, G. M., Huang, D.L., Yu, X.Y., Jiang, X. Y., Dai, F., Huang, G. H., (2007), Use of potassium dihydrogen phosphate and sawdust as adsorbents of ammoniacal nitrogen in anaerobic composting process, *Journal of Hazardous Materials*, 141, str. 736-744.