UNIVERZA V NOVI GORICI FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

DIPLOMSKO DELO

# ANALIZA PROCESA KONČNE OKSIDACIJE ODVEČNEGA BLATA PRI ČIŠČENJU ODPADNIH VODA Z UPORABO MATEMATIČNEGA MODELA

Maša MLINARIČ

Mentor: dr. Darko VREČKO

Nova Gorica, marec 2008

# ZAHVALA

Posebej se zahvaljujem mentorju dr. Darku Vrečku za pomoč in koristne nasvete, za strokovno vodenje in usmerjanje pri izdelavi diplomske naloge ter za vse hitre odgovore, ko sem jih potrebovala.

Za posredovane podatke se zahvaljujem tudi mag. Marjetki Birk - Levstek iz Centralne čistilne naprave Domžale-Kamnik ter komisiji za oceno in zagovor diplomskega dela Fakultete za znanosti o okolju Univerze v Novi Gorici za vse pripombe in nasvete.

Nenazadnje bi se rada zahvalila tudi najdražjim in vsem ostalim, ki so me v času študija, in še posebej v času pisanja diplomskega dela, potrpežljivo in vztrajno podpirali.

HVALA VSEM!

# POVZETEK

Proces TOX se uporablja za odstranjevanje odvečnega blata v čistilnih napravah odpadnih voda in poteka v enem ali več aerobnih reaktorjih s suspendirano biomaso ter v usedalniku z reciklom povratnega blata v prvi aerobni bazen, brez dodatnega iztoka. Pri procesu TOX se odvečno blato skoraj popolnoma razgradi, tako da ga ni potrebno odstranjevati iz naprave. S tem so čistilni napravi prihranjeni vsi stroški povezani z nadaljnjo obdelavo odvečnega blata. Za matematično modeliranje bioloških procesov v aerobnih bazenih procesa TOX smo uporabili standarden model ASM1 (Activated Sludge Model No.1), usedalnik pa smo modelirali z enostavnim modelom določene učinkovitosti usedanja netopnih snovi TSS, brez upoštevanja bioloških reakcij. Obnašanje matematičnega modela procesa TOX smo validirali na realnih podatkih iz laboratorijske pilotne čistilne naprave. Validacija je pokazala, da se koncentracije TSS modela v nekaterih obdobjih študije dobro ujemajo z meritvami na laboratorijski pilotni napravi, v določenih obdobjih pa so odstopanja modela velika. Ta odstopanja modela smo dobili tudi zaradi tega, ker se vrednosti komponent na dotoku v model niso spreminjale (bile so konstantne in enake povprečnim izmerjenim vrednostim), medtem ko so se vrednosti komponent na dotoku v laboratorijsko pilotno napravo nenehno spreminjale, saj je dotok predstavljal iztok iz mehanskega čiščenja ČN Domžale-Kamnik. Boljše ujemanje bi tako lahko dosegli, če bi imeli na voljo dodatne meritve posameznih komponent na dotoku v TOX. Kljub delnemu odstopanju modela od meritev smo sprejeli model kot zadovoljiv in ga uporabili za izvajanje simulacijskih analiz. Naredili smo simulacijske analize vpliva spremembe pretoka na dotoku v TOX, spremembe koncentracij na dotoku in spremembe koncentracij raztopljenega kisika na koncentracije TSS. Ugotovili smo, da je vpliv pretoka na dotoku v TOX na koncentracije TSS, pri nizkih vrednostih pretoka večji kot pri visokih vrednostih. Glede na naš osnovni pretok na dotoku to pomeni, da če želimo zmanjšati koncentracije TSS na polovične vrednosti, moramo zmanjšati pretok na dotoku za približno desetkrat. Vpliv spremembe koncentracij komponent na dotoku na koncentracije TSS je velik in velja, da če se koncentracije komponent na dotoku povečajo za enkrat, se za enkrat povečajo tudi koncentracije TSS. Model tudi kaže, da bi lahko bile koncentracije kisika v aerobnih reaktorjih procesa TOX vsaj za polovico nižje od dejansko uporabljenih, s čimer bi lahko precej zmanjšali stroške prezračevanja, odstranjevanja TSS pa s tem ne bi poslabšali. Dinamični odzivi modela na spremembe obratovalnih konstant so pokazali, da se koncentracije TSS procesa TOX zelo počasi spreminjajo in sicer v časovnem obdobju nekaj tednov. Izračunani so bili tudi učinki odstranjevanja koncentracij TSS procesa TOX po modelu in iz meritev. Povprečen učinek odstranjevanja netopnih snovi po modelu je bil 75,5 %, medtem ko je bil iz meritev malo višji in enak 86,4 %. Kljub nekoliko manjšemu učinku odstranjevanja netopnih snovi modela, lahko govorimo o dobrem učinku odstranjevanja netopnih snovi v procesu TOX.

**KLJUČNE BESEDE:** matematično modeliranje in simulacija, biološko čiščenje odpadne vode z aktivnim blatom, model ASM1, stehiometrija in kinetika biokemijskih procesov, programski paket MATLAB.

# ABSTRACT

The TOX process is used for the excess sludge elimination in wastewater treatment plants. It takes place in one or more aerated reactors with suspended biomass, and in a settler with a recycle sludge to the first aerobic reactor, with no waste sludge. In the TOX process the excess sludge is almost completely biodegraded, so there is no need for further sludge treatment. In this way all the costs related to the waste sludge treatment can be saved. The biological processes in the aerobic reactors of the TOX process were modelled by using a standard activated sludge model No. 1 (ASM1). The settler was modelled with a simplified model with predefined settling efficiency rate of the total suspended solids TSS without biological reactions. The behaviour of the TOX model was validated on the laboratory pilot plant data. Model validation shows that in some periods of our study the model values of TSS concentrations are in the range of measurements on the laboratory pilot plant but in some periods the deviations of model TSS concentrations from the measurements are quite large. These deviations have occurred because the influent components of the model was constant and equal to the average measured values of the influent components, while the influent components at the laboratory pilot plant were continuously changing because the influent to the pilot plant was the effluent from the mechanical stage of the Domžale-Kamnik wastewater treatment plant. Better results could be therefore achieved if some more measurements about the individual components of the influent would be available. Despite some deviations between the model responses and the measurements we accepted our model as suitable for simulation analysis. In simulation experiments we studied the influence of the influent flow rate changes, influent concentrations changes and dissolved oxygen concentration changes on the TSS concentrations. It was found out, that the influence of the influent flow rate changes on the TSS concentrations is bigger at lower influent flow rates, and smaller at higher influent flow rates. Considering our nominal influent flow rate, this means that if we want to reduce the effluent TSS concentrations by half, we have to reduce the influent flow rates by ten times. The influence of the influent concentration changes is guite large and it holds that if the influent concentrations are changed by one time also the TSS concentrations are changed the same. The dynamical responses of the model on changes of operational parameters show that TSS concentrations of the TOX process are changing slowly and in a period of weeks. We also calculated removal efficiency of TSS in the TOX process from the measurements and from the model. An average removal efficiency of the model was 75,5% and from the measurements it was 86,4%. Despite a little lower removal efficiency of the model we can conclude that the removal efficiency of TSS in the TOX process is good.

**KEY WORDS:** mathematical modelling and simulation, wastewater treatment with activated sludge, ASM1 model, stoichiometry and kinetics of the biochemical processes, software package MATLAB.

## SEZNAM SLIK

- Slika 1: Shematični prikaz samoočiščenja v naravi in umetnega biološkega čiščenja
- Slika 2: Poenostavljena shema biološke komunalne čistilne naprave
- Slika 3: Shema enostopenjske biološke čistilne naprave z aktivnim blatom
- Slika 4: Delitev ogljikovih spojin v odpadni vodi po modelu ASM1
- Slika 5: Delitev dušikovih spojin v odpadni vodi po modelu ASM1
- Slika 6: Pot pretvorbe dušika v odpadni vodi po modelu ASM1
- Slika 7: Nitratni cikel v odpadni vodi
- Slika 8: Metabolizem aerobnih avtotrofov
- Slika 9: Anoksična razgradnja (denitrifikacija)
- Slika 10: Shematični prikaz zakona o ohranitvi mase
- Slika 11: Učinek koncentracije substrata na stopnjo rasti mikroorganizmov
- Slika 12: Odnos med koncentracijo substrata in stopnjo dihanja v bakterijski celici
- Slika 13: Povezave med procesi (elipse) in komponentami (pravokotniki) modela
- Slika 14: Grafična interpretacija Eulerjeve metode
- Slika 15: Shematski prikaz pilotne naprave
- Slika 16: Fotografija laboratorijske pilotne naprave
- Slika 17: Predstavitev sheme TOX enote
- Slika 18: Prikaz pretoka na dotoku
- Slika 19: Ujemanje meritev TSS2\_m z odzivom modela TSS2
- Slika 20: Ujemanje meritev TSSr\_m z odzivom modela TSSr
- Slika 21: Ujemanje meritev TSSizt\_m z odzivom modela TSSizt
- Slika 22: Vpliv pretoka na dotoku na TSS<sub>2</sub>
- Slika 23: Vpliv pretoka na dotoku na TSS<sub>r</sub>
- Slika 24: Vpliv pretoka na dotoku na TSS<sub>izt</sub>
- Slika 25: Dinamični potek spremembe pretoka na dotoku
- **Slika 26:** Dinamičen odziv koncentracije  $TSS_2$  na spremembe pretoka na dotoku
- Slika 27: Dinamičen odziv koncentracije *TSS*, na spremembe pretoka na dotoku
- Slika 28: Dinamičen odziv koncentracije *TSS<sub>izt</sub>* na spremembe pretoka na dotoku
- Slika 29: Dinamični potek spremembe pretoka na dotoku
- Slika 30: Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>2</sub> na spremembe pretoka na dotoku
- Slika 31: Dinamičen odziv koncentracije *TSS*<sub>r</sub> na spremembe pretoka na dotoku
- Slika 32: Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>izt</sub> na spremembe pretoka na dotoku
- Slika 33: Vpliv vrednosti koncentracij na dotoku na TSS<sub>2</sub> v ustaljenem stanju
- Slika 34: Vpliv vrednosti koncentracij na dotoku na *TSS*<sub>r</sub> v ustaljenem stanju
- Slika 35: Vpliv vrednosti koncentracij na dotoku na TSS<sub>izt</sub> v ustaljenem stanju
- Slika 36: Dinamični potek sprememb koncentracij na dotoku
- Slika 37: Dinamični odzivi koncentracije *TSS*<sub>2</sub> na spremembe koncentracij na dotoku
- **Slika 38:** Dinamični odzivi koncentracije  $TSS_r$  na spremembe koncentracij na dotoku
- Slika 39: Dinamični odzivi koncentracije *TSS<sub>izt</sub>* na spremembe koncentracij na dotoku
- Slika 40: Dinamični potek sprememb koncentracij na dotoku
- Slika 41: Dinamični odzivi koncentracije *TSS*<sub>2</sub> na spremembe koncentracij na dotoku
- Slika 42: Dinamični odzivi koncentracije *TSS*<sub>r</sub> na spremembe koncentracij na dotoku
- Slika 43: Dinamični odzivi koncentracije *TSS<sub>izt</sub>* na spremembe koncentracij na dotoku
- Slika 44: Vpliv koncentracije raztopljenega kisika na TSS<sub>2</sub>
- Slika 45: Vpliv koncentracije raztopljenega kisika na koncentracijo TSS<sub>r</sub>
- Slika 46: Vpliv koncentracije raztopljenega kisika na koncentracijo TSS<sub>izt</sub>
- Slika 47: Dinamični potek sprememb koncentracije raztopljenega kisika
- Slika 48: Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>2</sub> na spremembe koncentracije

raztopljenega kisika

- Slika 49: Dinamičen odziv koncentracije *TSS*<sub>r</sub> na spremembe koncentracije raztopljenega kisika
- Slika 50: Dinamičen odziv koncentracije *TSS*<sub>r</sub> na spremembe koncentracije raztopljenega kisika

#### SEZNAM PREGLEDNIC

- Tabela 1: Kinetika in stehiometrija v modelu ASM1 Petersenova matrika
- Tabela 2: Tipične vrednosti stehiometričnih parametrov pri nevtralnem pH
- Tabela 3: Tipične vrednosti kinetičnih parametrov pri nevtralnem pH
- Tabela 4: Spremenljivke stanja modela ASM1
- **Tabela 5:** Povezava spremenljivk stanja s procesi modela
- Tabela 6: Meritve na laboratorijski pilotni napravi
- Tabela 7: Vrednosti pretokov v modelu TOX

 Tabela 8:
 Vrednosti spremenljivk stanja uporabljene v modelu TOX na dotoku v TOX

# SEZNAM POMEMBNEJŠIH OZNAK, KRATIC, SIMBOLOV

ASM1 ASM2	Activated Sludge Model No. 1 Activated Sludge Model No. 2					
IAWPRC	Control					
IAWQ	International Association on Water Quality					
ТОХ	Končna oksidacija (Total Oxidation)					
ČN	Čistilna naprava					
ASP	Proces z aktivnim blatom (Activated Sludge Process)					
BPK	Biološka potreba po kisiku					
KPK	Kemijska potreba po kisiku					
MATLAB	Programski paket MatLab (Matrix Laboratory)					
CČN	Centralna čistilna naprava					
TN	Skupni dušik					
HRT	Hidravlični zadrževalni čas					
MLSS	Koncentracija suspenzije aktivnega blata oziroma sušina aktivnega blata (Mixed Liguer Suspendend Solids)					
TSS	Koncentracija suspendiranih snovi (Total Suspended Solids)					

Simbol	Enota	Pomen	Simbol uporebljen v Matlabu
Y <sub>A</sub>	g nastalega celičnega KPK (g oksidiranega N) <sup>-1</sup>	Koeficient prirasta avtotrofne biomase	Y_A
Y <sub>H</sub>	g nastalega celičnega KPK (g oksidiranega KPK) <sup>-1</sup>	Koeficient prirasta heterotrofne biomase	Y_H
f <sub>P</sub>	-	Delež biomase, ki se pretvori v netopne produkte	f_P
i <sub>xB</sub>	g N (g KPK) <sup>-1</sup> v biomasi	Razmerje dušika proti KPK v biomasi	i_XB
i <sub>XP</sub>	g N (g KPK) <sup>-1</sup> v endogeni masi	Razmerje dušika proti KPK v odmrli biomasi	i_XP
μ <sub>Η</sub>	dan <sup>-1</sup>	Maksimalna specifična hitrost rasti heterotrofne biomase	mu_H
Ks	g KPK m <sup>-3</sup>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja organskega substrata za heterotrofno biomaso	K_S
К <sub>О,Н</sub>	g O₂ m <sup>-3</sup>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja kisika za heterotrofno biomaso	K_OH
K <sub>NO</sub>	g NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> m <sup>-3</sup>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja nitratnega	K_NO
b <sub>H</sub>	dan <sup>-1</sup>	1 Specifična hitrost izgube heterotrofne biomase	
$\eta_g$	-	Korekcijski faktor za hidrolizo v anoksičnih razmerah	ny_g
$\eta_h$	-	Delež heterotrofnih bakterij	ny_h
k <sub>h</sub>	g počasi biorazgradljivega KPK (g cel. KPK dan) <sup>-1</sup>	Koeficient reakcijske hitrosti za hidrolizo	k_h
K <sub>X</sub>	g počasi biorazgradljivega KPK (g cel. KPK) <sup>-1</sup>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja za hidrolizo netopnega biorazgradljivega substrata	K_X
$\mu_A$	dan <sup>-1</sup>	Maksimalna specifična hitrost rasti avtotrofne biomase	mu_A
b <sub>A</sub>	dan <sup>-1</sup>	Specifična hitrost izgube avtotrofne biomase	b_A
K <sub>NH</sub>	g NH <sub>3</sub> m <sup>-3</sup>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja amonijevega dušika za avtotrofno biomaso	K_NH
K <sub>O,A</sub>	g O₂ m <sup>-3</sup>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja kisika za avtotrofno biomaso	K_OA
k <sub>a</sub>	m <sup>3</sup> KPK (g dan) <sup>-1</sup>	Koeficient reakcijske hitrosti za amonifikacijo	k_a
Sı	gKPK/m <sup>3</sup>	Koncentracija topne inertne organske snovi	SI
$S_S$	gKPK/m <sup>3</sup>	Koncentracija hitro biorazgradljivega substrata	SS
<i>X</i> <sub>1</sub>	gKPK/m <sup>3</sup>	Koncentracija netopne inertne organske snovi	XI
X <sub>S</sub>	gKPK/m <sup>3</sup>	Koncentracija počasi biorazgradljivega substrata	XS
$X_{B,H}$	gKPK/m <sup>3</sup>	Koncentracija aktivne heterotrofne biomase	ХВН

»se nadaljuje«

			«nadaljevanje«
X <sub>B,A</sub>	gKPK/m <sup>3</sup>	Koncentracija aktivne avtotrofne biomase	XBA
X <sub>P</sub>	gKPK/m <sup>3</sup>	Koncentracija netopnih produktov iz odmiranja biomase	XP
S <sub>0</sub>	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Koncentracija kisika	SO
S <sub>NO</sub>	gN/m <sup>3</sup>	Koncentracija nitratnega dušika	SNO
S <sub>NH</sub>	gN/m <sup>3</sup>	Koncentracija amonijevega dušika	SNH
S <sub>ND</sub>	gN/m <sup>3</sup>	Koncentracija biorazgradljivega organskega dušika	SND
X <sub>ND</sub>	gN/m <sup>3</sup>	Koncentracija netopnega biorazgradljivega organskega dušika	XND
S <sub>ALK</sub>	kmolHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	Alkaliteta	SALK
$ ho_{j}$	mg KPK/L.h <sup>-1</sup>	Hitrost j-tega biološkega procesa	proc
r <sub>i</sub>	g/m <sup>3</sup> dan <sup>-1</sup> [ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]	Hitrost pretvorbe i-te komponente	reac
<i>V</i> <sub>1</sub>	m <sup>3</sup>	Volumen prvega TOX reaktorja	V1
<i>V</i> <sub>2</sub>	m³	Volumen drugega TOX reaktorja	V2
V <sub>u</sub>	m <sup>3</sup>	Volumen usedalnika	V
<i>Q</i> <sub>dot</sub>	m³/dan	Pretok na dotoku	Qin
$Q_1$	m³/dan	Odtok iz prvega TOX reaktorja	Q1
$Q_2$	m³/dan	Odtok iz drugega TOX reaktorja	Q2
Q <sub>r</sub>	m³/dan	Pretok recikla	Qr
Q <sub>izt</sub>	m³/dan	Pretok iztoka	Qeff
$ff_X$	-	Faktor učinkovitosti usedanja netopnih komponent	ffX
$TSS_2$	mg/L	Koncentracija suspendiranih snovi v drugem TOX reaktorju	TSS2
TSS2_m	mg/L	Koncentracija suspendiranih snovi v drugem TOX reaktorju (iz meritev)	-
TSS <sub>r</sub>	mg/L	Koncentracija suspendiranih snovi v reciklu	TSSr
TSSr_m	mg/L	Koncentracija suspendiranih snovi v reciklu (iz meritev)	-
TSS <sub>izt</sub>	mg/L	Koncentracija suspendiranih snovi na iztoku	TSSeff
TSSizt_m	mg/L	Koncentracija suspendiranih snovi na iztoku (iz meritev)	-

# **KAZALO VSEBINE**

1	UVOD		1
	1.1 One	snaževanje voda	1
	1.2 Čišč	éenje odpadnih voda	1
	1.3 Mod	deliranje čiščenja odpadnih voda	2
	1.4 Nan	nen diplomskega dela	2
	1.5 Vse	bina diplomskega dela	3
2	TEORE	FIČNE OSNOVE	4
	2.1 Biol	oško čiščenje odpadne vode	4
	2.1.1	Biološke čistilne naprave	4
	2.1.2	Postopek biološkega čiščenja z aktivnim blatom	5
	2.1.3	Biološko odstranjevanje organskih snovi in dušika z aktivnim blat	tom.7
	2.1.3.1	Organski ogljik	7
	2.1.3.2	2 Organski dušik	9
	2.1.3.3	Nitrifikacija	10
	2.1.3.4	Denitrifikacija	11
	2.2 Mat	tematično modeliranje bioloških procesov v čistilni napravi	12
	2.2.1	Osnove matematičnega modeliranja bioloških procesov	12
	2.2.1.1	Rast biomase	14
	2.2.1.2	Poraba substrata	14
	2.2.1.3	Odmiranje (razkroj) biomase	16
	2.2.2	Model ASM1	17
	2.2.2.1	Predpostavke in poenostavitve v modelu ASM1	17
	2.2.2.2	Opis modela ASM1	18
	2.2.2.3	Parametri modela ASM1	20
	2.2.2.4	Spremenljivke stanja (komponente) modela ASM1	21
	2.2.2.5	Biološki procesi modela ASM1	22
	2.2.2.6	Zgled: modeliranje koncentracije avtotrofne biomase	23
	2.2.3	Model procesov usedanja	24
•	2.2.4	Eulerjeva integracijska metoda	25
3	EKSPE	RIMENTALNI DEL	27
	3.1 CCI	N Domzale – Kamnik	27
	3.2 Lab	oratorijska pilotna naprava	28
	3.2.1	Proces IOX.	29
	3.2.2	Meritve na laboratorijski pilotni napravi	30
	<b>3.3 MOC</b>	Den group als galat MATLAD	<b>31</b>
	3.3.1	Programski paket MATLAB	۱۵ دد
	5.5.2 2.2.2	Simulagija anošh modela TOX na Euleriovi metodi	32
1	5.5.5 <b>DE7I</b> II 7	Simulacija enaco modela TOX po Eulerjevi metodi	33
4	A 1 Sim	NATI IN DISKUSIJA ulasija modela TOV	
	4.1 Shii 4.2 Vali	ulacija moutla TOA	
	4.2 Van 4.3 Sim	ulacija moucia 10A ulacijska analiza modala TOX	38
	431	Simulacijska analiza vnliva pretoka na dotoku	38
	432	Simulacijska analiza vpliva koncentracij komponent na dotoku	
	4.3.3	Simulacijska analiza vpliva koncentracije raztonljenega kisika v T	ΩX
	reaktoriił	146	<b>U</b> 11
	4.4 Uči	nek odstranjevanja netopnih snovi v procesu TOX	
5	ZAKLII	JČKI	

6	VIRI IN LITERATURA	.52
PRI	LOGA A: BIOLOŠKI PROCESI IN REAKCIJE MODELA ASM1	i
PRI	LOGA B: KODA PROGRAMA ZA SIMULACIJO MODELA TOX	vi

# 1 UVOD

## 1.1 Onesnaževanje voda

»Voda je praelement žive narave, bistvo življenja in središče vsega živega« (S. György)

Tehnologije čiščenja odpadnih voda smo se večinoma naučili iz narave. Biološko čiščenje v bioloških čistilnih napravah je v osnovi tehnično izpopolnjeno in intenzivirano samoočiščenje, ki poteka v naravi. Ker pa naravo čezmerno onesnažujemo na majhnih prostorih, kjer živimo, smo bili prisiljeni naravne samočistilne procese potencirati ter spraviti na čim manjši prostor, kamor pripeljemo na čiščenje s kanalizacijskim sistemom zbrano odpadno vodo.

Čistilna naprava (ČN) je sestavljena iz velikega števila mehanskih, kemijskih in bioloških procesov. Tako kot pogosto ne razumemo vseh procesov v naravi, imamo podobne težave tudi pri razumevanju predvsem dinamičnega obnašanja ČN. Vsak od bioloških procesov čiščenja pa se na motnje odziva s svojo lastno dinamiko in prilagajanjem (Grady in sod., 1999).

Tovrstne probleme pogosto rešujemo tako, da obstoječe znanje o posameznih procesih in njihovih povezavah sistematično uredimo. Tako sistematično urejevanje znanja o procesu imenujemo tudi modeliranje. Rezultat tega dela so modeli. Ker živimo v dobi računalništva, so seveda zelo razširjeni in uporabljeni matematični modeli, saj jih je mogoče zapisati v obliki programa in uporabljati za simulacijo s pomočjo računalniških simulacijskih orodij.

# 1.2 Čiščenje odpadnih voda

Kakovostno in ustrezno čiščenje odpadnih voda na ČN je ena izmed poglavitnih nalog vsake sodobne družbe. Prve ČN za odpadne vode so se začele graditi proti koncu 19. stoletja. V ČN se iz odpadne vode najprej odstranjuje večje mehanske delce (grobo čiščenje), nato suspendirane snovi (primarno oziroma mehansko čiščenje), po mehanskem čiščenju pa teče odpadna voda v biološko stopnjo (sekundarno čiščenje), kjer se odstranjuje organsko razgradljive snovi. Po osnovnem biološkem čiščenju lahko odstranjujemo tudi hraniva (N in P spojine), kar prav tako poteka na biološki način (terciarno čiščenje) (Roš, 2001).

Proces čiščenja z aktivnim blatom je biološki proces, v katerem mikroorganizmi oksidirajo in mineralizirajo organsko snov (Lindberg, 1997). Čiščenje odpadnih voda pomeni odstranjevanje vseh škodljivih, nevarnih in hranljivih snovi s pomočjo različnih fizikalnih, kemijskih in bioloških postopkov v najkrajšem možnem času ali pa jih razkrojiti oz. vezati v stabilne molekule (Roš, 2001). V diplomskem delu se bomo osredotočili predvsem na biološko stopnjo čiščenja odpadne vode in sicer si bomo podrobneje ogledali način čiščenja odpadne vode z aktivnim blatom, ostalih postopkov čiščenja pa v tem diplomskem delu ne bomo obravnavali.

Postopek z aktivnim blatom je najbolj razširjen proces za odstranjevanje raztopljenih snovi, drobnih neraztopljenih snovi in koloidnih organskih onesnaževal iz odpadne vode (Roš, 2001). Osnovni parametri za načrtovanje postopka so precej dobro znani in temeljijo na empiričnih podatkih, ki so bili razviti v dolgem časovnem obdobju. (Orhon in Artan, 1991; Eckenfelder in Grau, 1992; Henze in sod., 1987). Aktivno

blato v čistilni napravi je namenjeno čiščenju odpadnih voda. Pri reakcijah čiščenja (presnove) sodelujejo vsi mikroorganizmi v aktivnem blatu. Presnova (metabolizem) poteka po dveh ločenih poteh, in sicer kot tvorba novih celic (sinteza) in kot lastno dihanje mikroorganizmov (respiracija). Obe vrsti reakcij, sinteza in dihanje, potekata vzporedno. Pri reakcijah sinteze se proizvajajo vmesni produkti in končni produkti presnove (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), sprošča pa se tudi del energije (Roš, 2001). Kot pa ugotavljajo Grady in sod. (1999), je točna narava teh produktov odvisna od velikosti čistilne naprave, zasnove procesa, hidravličnega zadrževalnega časa (HRT) odpadne vode oziroma tekočine v sistemu in obremenitve čistilne naprave.

Zadnje čase se postopek z aktivnim blatom uporablja tudi za nitrifikacijo in denitrifikacijo, torej za odstranjevanje dušikovih komponent iz odpadne vode. Amoniak je neorganski onesnaževalec, ki je lahko toksičen za vodne organizme. Poleg tega pri visokih koncentracijah porablja kisik v tekočih vodah. Nitrati pa lahko kontaminirajo podtalnico in so škodljivi tudi za človeški organizem (Roš, 2001).

# 1.3 Modeliranje čiščenja odpadnih voda

Pomemben pogoj pri iskanju ustrezne rešitve čiščenja odpadnih vod je obvladovanje oziroma poznavanje lastnosti posameznih tehnologij čiščenja. Opisovanje posameznih procesov čiščenja odpadne vode z matematičnimi izrazi oziroma modeli se je začelo v 20. stoletju. Izkazalo se je, da so procesi, ki jih poskušamo zajeti v matematične enačbe, zelo kompleksni. Z razvojem novih tehnologij in poglobljenim razumevanjem osnovnih procesov čiščenja je postalo matematično modeliranje nepogrešljivo orodje, tako za dimenzioniranje, kot tudi za simulacijo oziroma vodenje čistilne naprave (Zec, 1997). Danes obstaja cela vrsta konceptualnih modelov, od katerih sta najširše uporabljena modela Activated Sludge Model No. 1 (ASM1) in Activated Sludge Model No. 2 (ASM2), ki ju je razvila raziskovalna skupina International Association on Water Pollution Research and Control (IAWPRC, 1986), oziroma International Association on Water Quality (IAWQ, 1995). Vsi konceptualni modeli temeljijo na številnih predpostavkah in poenostavitvah in vsebujejo številne parametre, ki jih umerimo na podlagi kakovostnih meritev. Na področju modeliranja čiščenja odpadnih voda je mogoče zaslediti veliko primerov uspešne uporabe matematičnih modelov in simulacije (Otterpohl in sod., 1993; Dupont in Sinkjær, 1994; Takács in sod.; 1991, Henze in sod., 1987). Svoje pomembno mesto je simulacijska analiza na tem področju našla ravno zaradi kompleksnosti bioloških procesov čiščenja in čistilnih naprav. Matematični modeli in simulacija so predvsem v pomoč v smislu lažjega razumevanja, študija in načrtovanja čistilnih naprav (Zec, 1997). S pomočjo matematičnih modelov in simulacij imamo lahko na voljo vse spremenljivke neke realne ali imaginarne naprave. Na takem modelu potem lahko preverimo in preučimo vse tiste situacije, predpostavke in eksperimente, ki jih v realnosti zaradi različnih vzrokov ni mogoče izvesti. Model torej predstavlja poenostavljen sistem, simulacija pa lahko posnema obnašanje sistema v realnem, skrčenem ali stegnjenem času (Zupančič, 1995).

## 1.4 Namen diplomskega dela

Namen diplomskega dela je bil postavitev dinamičnega matematičnega modela laboratorijske pilotne čistilne naprave procesa totalne oksidacije (TOX) za odstranjevanje odvečnih netopnih snovi. Pri matematičnem opisovanju bioloških procesov smo uporabili model ASM1, ki ga je postavila posebna raziskovalna skupina IAWQ in se je uveljavil kot standard za modeliranje čistilnih naprav (Henze in sod., 1987). Model opisuje številne procese, ki potekajo pri čiščenju organskih in dušikovih snovi iz odpadne vode. Vse procese matematičnega modela smo zapisali v programskem paketu MATLAB (Matrix Laboratory) in tako postavili simulacijski model procesa TOX. Pravilnost delovanja predstavljenega modela TOX smo validirali na realnih podatkih iz laboratorijske pilotne čistilne naprave. V diplomskem delu smo se osredotočili predvsem na odstranjevanje netopnih snovi (*TSS*), zato smo prikazali samo meritve le-teh. Ostale meritve organskih in dušikovih komponent na procesu TOX pa lahko najdemo v (Stražar in sod., 2006). Z matematičnim modelom smo naredili različne simulacijske preskuse, ki so nas vodili k boljšemu razumevanju obnašanja procesa TOX.

#### 1.5 Vsebina diplomskega dela

V poglavju teoretične osnove najprej predstavimo in na kratko opišemo osnove čiščenja odpadnih voda. Poudarek je na odstranjevanju ogljikovih in dušikovih spojin iz odpadne vode pri čiščenju z aktivnim blatom. Prikazan je tudi opis matematičnega modeliranja bioloških procesov čiščenja odpadnih voda. Predstavljen je matematični model ASM1, pri katerem smo opisali spremenljivke stanja modela, parametre modela, predpostavke in poenostavitve bioloških procesov modela. Podrobnejši zapis vseh bioloških procesov in reakcij, v katerih ti procesi nastopajo, smo zaradi lažje preglednosti naloge prestavili in podrobneje opisali v poglavju priloge. V poglavju teoretične osnove je podan tudi enostaven model usedalnika in opis Eulerjeve numerične metode reševanja enačb.

V poglavju Eksperimentalni del najprej opišemo in predstavimo laboratorijsko pilotno čistilno napravo in meritve, ki so bile na njej izvedene. Prav tako predstavimo naš model TOX in podrobno opišemo izdelavo samega simulacijskega modela, za izdelavo katerega smo uporabili programski paket MATLAB. Opisan je tudi izbor vrednosti parametrov in karakterizacija dotoka, enačbe masnih bilanc sistema po komponentah ter simulacija enačb po Eulerjevi metodi.

V poglavju Rezultati in diskusija predstavimo in opišemo simulacijo modela TOX, s poudarkom na validaciji in simulacijski analizi modela. Izdelali smo tri simulacijske analize, in sicer analizo glede na spremembo velikosti pretoka dotoka, analizo glede na spremembo velikosti koncentracij komponent na dotoku ter analizo vpliva raztopljenega kisika na koncentracijo netopnih snovi. Na koncu smo predstavili tudi učinek čiščenja odstranjevanja netopnih snovi po modelu in ga primerjali z učinkom iz meritev.

V Zaključku pa predstavimo glavne ugotovitve in nakažemo možnosti za nadaljnje delo.

# 2 TEORETIČNE OSNOVE

#### 2.1 Biološko čiščenje odpadne vode

Biološki način čiščenja odpadnih voda na ČN temelji na življenjski dejavnosti mikroorganizmov, ki razgrajujejo organske snovi v koloidnem in raztopljenem stanju v odsotnosti ali prisotnosti kisika, vendar v znatno krajšem času kot je na voljo v naravi. Odpadne organske snovi so običajno naravnega izvora (biogene snovi) in jih mikroorganizmi (aktivno blato) razgradijo v CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O. Stranski produkt je novo nastalo aktivno blato. Ta proces imenujemo mineralizacija ali končna oksidacija in je močno zaželena na vseh ČN (Roš, 2001). V primeru, da so snovi nerazgradljive (ksenobioti) za dano mikrobiološko kulturo, se le-te izločijo iz sistema v enaki koncentraciji, kot so vstopile v sistem (inertni del odpadne vode) razen, če so bile podvržene kemijskemu ali fizikalnemu procesu. Čiščenje odpadne vode poteka v posebnih reaktorjih katerih razporeditev, velikost, oprema in želeni procesi čiščenja, so odvisni od vrste odpadne vode in želene učinkovitosti čiščenja (Henze in sod., 1995; Grady in sod., 1999).

#### 2.1.1 Biološke čistilne naprave

Biološko čiščenje je v osnovi tehnično izpopolnjeno in intenzivirano samoočiščenje, ki poteka v naravi. Na Sliki 1 je prikazan princip samoočiščenja razgradljivih organskih in suspendiranih snovi v naravi ter primerjava z biološkim čiščenjem,.



**Slika 1:** Shematični prikaz samoočiščenja v naravi in umetnega biološkega čiščenja (Roš, 2005)

Poleg odstranjevanja organskih in suspendiranih snovi lahko z biološkim čiščenjem odstranjujemo tudi hraniva, to so dušikove in fosforjeve spojine. Za odstranjevanje onesnaževal iz odpadne vode z biološkimi postopki pa moramo poskrbeti za primerne oksidacijsko redukcijske pogoje.

Biološko čiščenje odpadne vode lahko poteka pri različnih oksidacijsko-redukcijskih pogojih (Roš, 2001):

- **aerobnih pogojih**, kjer se organsko razgradljive snovi odstranjujejo ob prisotnosti raztopljenega kisika,
- **anaerobnih pogojih**, kjer se organske snovi v prvi fazi pretvorijo v nižje maščobne kisline, le-te pa se v drugi fazi pretvorijo v metan; pogoj za tako

razgradnjo je, da ne smejo biti prisotni niti raztopljen kisik niti nitritni oziroma nitratni dušik,

- **anoksičnih pogojih**, kjer se nitratni in nitritni ioni reducirajo v elementarni dušik.

V sodobnih ČN poteka postopek čiščenja odpadnih voda najpogosteje v več stopnjah (Henze in sod., 1995; Zec, 1999; Roš, 2001; Birk-Levstek, 2002). Kot lahko vidimo iz Slike 2, je postopek čiščenja na ČN običajno sestavljen iz mehanskega, biološkega in kemijskega dela ter iz procesa obdelave blata.



*Slika 2:* Poenostavljena shema biološke komunalne čistilne naprave (Lindberg, 1997)

V posameznem biološkem sistemu nastaja določena količina blata, to je odvečna biomasa, ki jo moramo sproti ali občasno iz sistema odstranjevati, če želimo, da čiščenje poteka korektno. Koliko blata nastane in kakšne kakovosti je, je odvisno od postopka čiščenja oziroma od pogojev delovanja sistema (anaerobni, anoksični, aerobni), oziroma je kvantiteta in kvaliteta blata odvisna od cilja čiščenja. (Roš, 2001).

#### 2.1.2 Postopek biološkega čiščenja z aktivnim blatom

Eden najbolj razširjenih načinov biološkega čiščenja gospodinjskih in industrijskih odpadnih voda je čiščenje z aktivnim blatom (Zec, 1997). Ta proces omogoča pretvorbo raztopljenih organskih onesnaževal iz odpadne vode v novo nastalo biomaso, ogljikov dioksid in vodo. Njegov glavni stranski produkt je odvečno blato, ki ga sestavlja biomasa mikroorganizmov in anorganski ostanki (inertne snovi).

Na Sliki 3 je prikazan osnovni proces čiščenja z aktivnim blatom. Mehanskem delu čiščenja odpadne vode sledi osnovni proces odstranitve onesnaženja z aktivnim blatom v suspenziji ali na nosilcih, v tako imenovanem prezračevalnem bazenu. Odpadna voda, očiščena trdnih delcev, priteka v stalno prezračevani bazen, kjer so predhodno razviti kosmi, ki pridejo v stik z organsko snovjo v odpadni vodi. Ob presežku kisika kosmi aktivnega blata iz predhodnih postopkov pridejo v stik z organsko snovjo v odpadni vodi, aktivna masa mikroorganizmov pa je sposobna stabilizirati to organsko snov v mineralno snov in v gradnjo nove biomase. Na novo nastale celice odpadno organsko maso razgrajujejo in zopet uporabijo za sintezo novih celic in lastno rast. Organska snov (ogljik kot vir energije za rast celic predstavljen kot BPK) se pretvarja v celično maso, vodo in oksidirane produkte (predvsem  $CO_2$ ). Optimalno razmerje med organsko snovjo, dušikom in fosforjem, za potek mikrobnih aktivnosti je BPK : N : P = 100 : 5 : 1. Točno razmerje pa se lahko ugotovi z laboratorijskimi preizkusi (Kompare in sod., 2007). Komunalne odpadne vode imajo običajno ugodno razmerje med substratom in hranivi za biološko čiščenje, pri industrijskih odpadnih vodah (prvotno prostih suspendiranih snovi) pa ni vedno tako, zato se za te vode uporablja kontrolirano mešanje z odpadnimi komunalnimi vodami, dodajanje hraniv, ali obdelava s kemijskimi postopki. Za pravilno delovanje biološke ČN mora odpadna voda vsebovati, poleg razgradljivih organskih snovi, tudi dovolj anorganskih hraniv in mikroelementov v sledovih (Alberts in sod., 2002).

Vsebino prezračevalnega bazena imenujemo suspenzija aktivnega blata. V reaktorju lahko suspenzija aktivnega blata kroži različno dolgo, zaželeni pa so daljši zadrževalni časi. Biološka masa, večinoma vsebuje mikroorganizme, inertne suspendirane snovi in razgradljive organske snovi. Po reakciji v prezračevalnem bazenu odteka voda iz prezračevalnika v bistrilnik ali naknadni (sekundami) usedalnik, kjer se suspendirane snovi ločijo od čiščene vode z usedanjem. Zaradi svoje nekoliko večje gostote, čista voda na površini bistrilnika odteka v površinski vodotok, ali pa prehaja naprej v nadaljnje postopke čiščenja. Koncentrirana suspenzija aktivnega blata se vrača nazaj v prezračevalnik kot povratno aktivno blato, za vzdrževanje zadostne koncentracije aktivnih bakterij in s tem za učinkovit potek biološkega čiščenja v samem prezračevalnem bazenu, saj vsebuje koncentrirano populacijo mikroorganizmov, ki čistijo odpadno vodo. Drugi del, ali presežek aktivnega blata (odvečno blato) se redno odstranjuje. Presežek aktivnega blata se črpa v zgoščevalnik in zalogovnik blata, kjer je spet lahko podvrženo nadaljnjim postopkom čiščenja (Roš, 2001).



*Slika 3:* Shema enostopenjske biološke čistilne naprave z aktivnim blatom (Roš, 2001)

Kvalitativno biokemijsko reakcijo za stabilizacijo (mineralizacijo) organskih snovi v procesu aktivnega blata lahko poenostavljeno izrazimo kot:

inertna snov + organska snov +  $O_2$  + hraniva + mikroorganizmi  $\rightarrow$  $\rightarrow$  novi mikroorganizmi +  $CO_2$  +  $H_2O$  + dodatna inertna snov + energija (1)

Sinteza protoplazme (novih celic biomase) je reverzibilna, ker lahko celice uporabljajo svojo lastno protoplazmo kot hrano (substrat) za preskrbo z energijo, potrebno za vzdrževanje življenja. Tak način metabolizma je poznan kot endogeno dihanje (respiracija). Vzdrževanje obstoječih energetskih potreb je neodvisno od prisotnosti substrata zunaj celice. Ko prevladuje endogeno dihanje, preneha rast mikroorganizmov in se poveča celična razgradnja. To se kaže v neto zmanjšanju mase mikrobnih celic v sistemu. Odvečno blato pa je še vedno treba odstranjevati, če želimo doseči uspešno delovanje naprave. Primer takega sistema je proces podaljšanega prezračevanja, ki lahko uspešno obratuje pri endogeni respiraciji (Roš, 2001).

Nove, vse strožje direktive Evropske skupnosti, ki pokrivajo področje za ravnanje z odpadnim blatom, dandanes zahtevajo nove rešitve, ki naj bi zmanjšale ali celo eliminirale količine odpadnega blata in trdnih snovi (oz. t.i. biosolidov) (Rowlands, 2005; Michalova in Matulova, 2005). Predpisi, ki se nanašajo na kompostiranje, ponovno uporabo in odlaganje blata na deponije, se v zadnjih letih zaostrujejo, pogled na sežig ali bolje sosežig odpadnega blata, pa marsikje še vedno buri tako ekonomske, zdravstvene, kot tudi sociopolitične duhove (Kelly, 2005). Iz takšnih razlogov zato obstaja znaten interes, da se biološke metode čiščenja odpadnih voda z aktivnim blatom "potisne" do njihovih skrajnih meja, v upanju, da sistem ne bo dajal oz. proizvajal odvečnega blata (Abbassi in sod., 2000; Liu in Tay, 2001; Sakai in sod. 2001).

#### 2.1.3 Biološko odstranjevanje organskih snovi in dušika z aktivnim blatom

Pri procesu z aktivnim blatom lahko potrebo po kisiku ločimo v dve vrsti: ogljikovo in dušikovo. Ogljikova potreba po kisiku (BPK) je merilo kisika, ki ga zahteva biomasa za pretvorbo substrata v biomaso, dušikova potreba po kisiku pa je merilo kisika, ki ga zahtevajo nitrifikacijske bakterije za pretvorbo amonijevega dušika v nitrit in nitrat (Roš, 2001). Proces z aktivnim blatom se lahko torej uporablja za odstranjevanje ogljikovega BPK in oksidacijo amonijevega dušika (nitrifikacija), posebni procesi z aktivnim blatom pa se lahko uporabljajo tudi za odstranjevanje nitratov (denitrifikacija) in odstranjevanje fosforja (Henze in sod., 1987).

#### 2.1.3.1 Organski ogljik

Organsko snov v odpadni vodi lahko razdelimo v veliko število skupin. Tako se v izbranem modelu ASM1 ogljikov material deli na razgradljivi KPK, nerazgradljivi KPK (inertni material) in aktivno biomaso. Shematični prikaz ogljikovih spojin po zgledu modela ASM1 v odpadni vodi prikazuje Slika 4.



Slika 4: Delitev ogljikovih spojin v odpadni vodi po modelu ASM1 (Henze in sod., 1987)

#### 1) Biorazgradljiva organska snov

Biorazgradljivo organsko snov razdelimo na dva dela: topno hitro razgradljivo in netopno počasi razgradljivo organsko snov.

Topno hitro razgradljivo snov ( $S_S$ ) sestavljajo relativno preproste molekule, ki jih heterotrofne bakterije uporabljajo v procesu metabolizma za lastno energijo in sintezo biomase. Pri tem se porabljata elektronska akceptorja kisik in nitrat. Rast heterotrofne biomase nastaja na račun hitro razgradljivega substrata pod aerobnimi ali anoksičnimi pogoji. Povsem pa se ustavi pod anaerobnimi pogoji.

Netopne počasi razgradljive snovi  $(X_S)$  v sistemu nastajajo z razpadom tako avtotrofne kot heterotrofne biomase. V procesu hidrolize, to je pretvorbi počasi razgradljivega substrata v hitro razgradljivi substrat, se kompleksne molekule razgradijo do preprostih molekul, ki jih bakterije uporabijo za svojo celično rast in s tem za prirast nove biomase. Predvideno je, da se pri hidrolizi ne porablja energija in zato ni s tem povezane porabe elektronskih akceptorjev.

Proces hidrolize zaradi počasi razgradljivega substrata je precej počasnejši kot zaradi hitro biorazgradlijvega substrata. Tako hidroliza postane omejujoč faktor pri rasti biomase, ko je kot substrat prisoten le  $X_s$ . Ravno tako je proces hidrolize upočasnjen, ko so prisotni anoksični pogoji in ko je prisoten samo nitrat kot končni elektronski akceptor. Povsem pa se hidroliza ustavi pod anaerobnimi pogoji, ko nista prisotna niti nitrat niti kisik.

Biomasa se iz sistema odstranjuje z razkrojem, kar vključuje veliko število mehanizmov, kot so endogeni metabolizem, pogin in plenilstvo. Razkroj je v modelu privzet kot rezultat pretvorbe biomase v netopni počasi razgradljiv substrat  $X_s$  in kasneje v posamezne suspendirane snovi oziroma v netopne produkte nastale pri odmiranju biomase ( $X_P$ ), ki so za nadaljnjo biološko razgradnjo nerazgradljive. Izguba biomase zaradi razkroja se predvidoma pojavi pri razmerju, ki je neodvisno od vrste ali koncentracije prisotnih elektronskih akceptorjev. Vendar pa se nastali počasi biorazgradljivi substrat lahko spremeni v obliko, ki se nadalje uporabi za ponovno rast novih celic, na kar vpliva vrsta elektronskega akceptorja.

#### 2) Nerazgradljiva organska snov

Nerazgradljiva organska snov je biološko inertna in preide skozi sistem nespremenjene oblike. Ni dovzetna na biološke reakcije v sistemu, saj se pod vplivom bioloških reakcij ne spremeni. Nerazgradljivi KPK se loči na raztopljeni ( $S_I$ ) in suspendirani ali neraztopljeni ( $X_I$ ) material.

#### 3) Aktivna biomasa

Aktivno biomaso v modelu ASM1 razdelimo na dva tipa organizmov in sicer na heterotrofno biomaso ( $X_{B,H}$ ) in avtotrofno biomaso ( $X_{B,A}$ ).  $X_{B,H}$  v sistemu nastaja s procesom rasti v aerobnih ali anoksičnih pogojih, zmanjšuje pa se z razgradnjo.  $X_{B,A}$  nastaja samo v aerobnih pogojih, zmanjšuje pa se ravno tako z razgradnjo.

## 2.1.3.2 Organski dušik

Dušikove spojine v odpadni vodi so tako kot ogljikove spojine ločene v dve skupini: nerazgradljive in biorazgradljive dušikove spojine, vsako izmed njih pa lahko delimo še na naslednje podskupine. Shematični prikaz dušikovih spojin po zgledu modela ASM1 v odpadni vodi prikazuje Slika 5.



Slika 5: Delitev dušikovih spojin v odpadni vodi po modelu ASM1 (Henze in sod., 1987)

Biorazgradljive dušikove spojine delimo na amonijev dušik  $S_{NH}$  (amoniak in njegove soli), topen organski dušik  $S_{ND}$  in suspendirani organski dušik  $X_{ND}$ .  $X_{ND}$  nastane z razgradnjo heterotrofne in avtotrofne biomase in se preko hidrolize pretvori v topen organski dušik  $S_{ND}$ , ki ga heterotrofne bakterije nadalje pretvorijo v amonij  $S_{NH}$  (amonifikacija). Amonij služi kot oskrba z dušikom za sintezo heterotrofne biomase in kot oskrba z energijo za rast avtotrofnih nitrificirajočih bakterij. Pot pretvorbe dušika v odpadni vodi prikazuje Slika 6.



#### Slika 6: Pot pretvorbe dušika v odpadni vodi po modelu ASM1 (Henze in sod., 1987)

Avtotrofni organizmi ob prisotnosti kisika pretvarjajo amonijev dušik v nitrit in nato v nitrat. Nastali nitrat lahko služi kot končni elektronski akceptor za heterotrofne bakterije pod anoksičnimi pogoji, kjer je končni produkt dušikov plin. Celični razkroj tako avtotrofne kot tudi heterotrofne biomase vodi k sproščanju suspendiranega organskega dušika ( $X_{ND}$ ), ki se ponovno vključi v kroženje.

Dušik aktivne biomase je v model vključen samo v primeru, če je razkroj biomase privedel do suspendiranih produktov biorazgradljivega organskega dušika. Organski dušik, ki je povezan z nerazgradljivimi organskimi suspendiranimi produkti  $(X_P)$  in nerazgradljivo organsko suspendirano snovjo  $(X_I)$ , je lahko preprosto vračunan, čeprav ga v matriko modela ne zapišemo. Modeliran ni tudi noben nerazgradljiv raztopljeni dušik  $(S_{NI})$ . Zaradi poenostavitve sta nitrat in nitrit združena v eni spremenljivki  $(S_{NO})$ .

Nitrat nastaja z aerobno rastjo avtotrofnih bakterij in se porablja med anoksično rastjo heterotrofne biomase. Čeprav je nitrit vmesni produkt med procesom nitrifikacije, je zaradi poenostavitve modeliranja privzeto, da je nitrat edina oksidirana oblika prisotnega dušika. Nitrat se odstranjuje tudi zaradi razkroja biomase, kjer nastaja organska snov, ki jo uporabi heterotrofna biomasa za anoksično rast.

Biološko odstranjevanje dušika iz odpadne vode poteka v dveh različnih stopnjah. Prva stopnja je nitrifikacija oz. oksidacija dušika, kjer gre za pretvorbo amonijevega dušika v nitrat in poteka pri aerobnih pogojih, in druga stopnja, ki se imenuje denitrifikacija oz. redukcija nitrata do plinastega dušika, kot končnega produkta pri anoksičnih pogojih (glej Sliko 7).



*Slika 7:* Nitratni cikel v odpadni vodi (Roš, 2001)

#### 2.1.3.3 Nitrifikacija

Celotna potreba po kisiku za nitrifikacijo v odpadni vodi, kjer se amonijska oblika dušika oksidira v nitrat, je podana v enačbah (2) in (3). Avtotrofne bakterije opravljajo dvostopenjsko pretvorbo. Bakterije, ki oksidirajo amonij, dobijo energijo z oksidacijo amonijevega dušika v nitritni dušik, bakterije, ki oksidirajo nitrit, pa oksidirajo nitritni dušik v nitratni dušik:

$2 \text{ NH}_4^+ + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2^- + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ H}_2\text{O}$	(2)
$2 \operatorname{NO}_2 + \operatorname{O}_2^{-} \rightarrow 2 \operatorname{NO}_3^{-}$	(3)

Ob prisotnosti avtotrofnih organizmov se tako amonijeva oblika dušika lahko biološko oksidira v nitritni in nato v nitratni dušik (Slika 8).





Vse bakterijske vrste so aerobne, zato se proces nitrifikacije v aktivnem blatu lahko zaustavi, če ni zadostnega pritoka kisika. Tako je pomembna značilnost nitrificirajočih bakterij njihova močna občutljivost na koncentracijo raztopljenega kisika. Posledica tega je, da zmanjšanje koncentracije raztopljenega kisika vpliva na avtotrofe mnogo bolj kot na heterotrofe. V primerjavi s heterotrofnimi bakterijami v aktivnem blatu imajo nitrifikacijske bakterije tudi krajši čas reprodukcije.

#### 2.1.3.4 Denitrifikacija

Denitrifikacija je proces, pri katerem z redukcijo nitratnega dušika nastaja atmosferski dušik. Poteka v anoksičnem okolju in sicer v več stopnjah. Gre za heterotrofno rast mikroorganizmov, kjer ob odsotnosti kisika kot elektronski akceptor nastopa nitrat, kot vir ogljika pa mikroorganizmi uporabljajo organsko snov in tako vzporedno znižujejo BPK odpadne vode. Ker redukcija nitratnega dušika v elementarni dušik odstranjuje dušik iz odpadne vode, se proces imenuje denitrifikacija. Denitrifikacija poteka, ko ni raztopljenega kisika. Za izboljšanje učinkovitosti denitrifikacije se lahko v anoksične bazene dodaja tudi vir ogljika. Proces denitrifikacije lahko opišemo kot:

$$NO_3^-$$
 + organska snov (C)  $\rightarrow N_2 + CO_2 + H_2O + OH^-$  (4)

Shematski prikaz denitrifikacije predstavlja Slika 9:





# 2.2 Matematično modeliranje bioloških procesov v čistilni napravi

Matematični modeli so pomembno orodje pri ravnanju s čistilnimi napravami odpadnih voda. Matematične modele lahko uporabimo za (Matko, 1992):

- dimenzioniranje naprav,
- nadzorovanje naprav,
- napovedovanje odziva naprav,
- izobraževanje, saj pridobivamo nova znanja in izkušnje,
- raziskovanje, saj z modeli testiramo in raziskujemo razvoj hipotez.

Gradnja modelov s pomočjo opazovanja in študij njihovih lastnosti sta bistveni sestavini sodobnih znanosti. Modeli imajo lahko bolj ali manj formalni značaj, vendar je njihova osnovna lastnost, da skušajo združiti opazovanja v nek vzorec, ki ima enake lastnosti kot opazovani sistem. Sistem je omejena ureditev procesov, ki vplivajo drug na drugega, proces pa označuje pretvorbo in/ali transport materije energije in/ali informacije.

#### 2.2.1 Osnove matematičnega modeliranja bioloških procesov

Procesi onesnaževanja in čiščenja so izredno komplicirana fizikalna, kemijska in biološka dogajanja v kontinuumu prostora in časa vodnega telesa. Pri načrtovanju in karakterizaciji obravnavanega sistema si lahko pomagamo s fizičnimi modeli. Fizični model obravnava vse pomembne lastnosti naravnega sistema, ki jih nato s teorijo podobnosti prevedemo na geometrijsko pomanjšan sistem v laboratoriju. Obstajajo primeri, pri katerih so taki modeli povsem zadovoljivi, vendar pa se običajno uporablja bolj fleksibilen, cenejši in realnejši pristop matematičnega modeliranja.

Najpomembnejša fizikalna zakona, s katerima matematično opisujemo naravne sisteme, sta zakona o ohranitvi mase in energije. Glede na ta zakona, se mora vsaka sprememba mase in energije v sistemu ohraniti, čeprav se njihova oblika lahko spremeni. Zakon o ohranitvi mase je shematično prikazan na Sliki 10.



Slika 10: Shematični prikaz zakona o ohranitvi mase

Če se v sistemu pojavijo spremembe, ki vključujejo pretvorbo ene ali več komponent, se masa ohranja na osnovi specifičnih kemijskih sestavin molekul ali molov. Vsaka enota ima namreč definirano molekulsko ali molsko težo oziroma maso. Čeprav se enote posameznih kemijskih sestavin v modelu spreminjajo s transformacijskimi procesi, pa mora celotna masa teh sestavin v zaprtem sistemu ostati konstantna, tako da masa sistema med transformacijo niti ne zapusti, niti vanj ne vstopa.

Vendar pa je večina okoljskih sistemov odprtih, saj vsebujejo transport mase preko robnih pogojev. Neto transport in transformacijske procese lahko zapišemo samo, če lahko ocenimo spremembe molekulskih ali masnih enot posameznih kemijskih sestavin in če lahko uravnotežimo dodane molekulske ali masne enote komponent s tistimi, ki se zmanjšujejo. Matematično to zapišemo z izrazom za masno bilanco snovi.

Enačba masne bilance za določeno komponento v reaktorju opisuje spremembo koncentracije komponente, ki se pojavi tako pri transportu mase preko robnih pogojev reaktorja, kot tudi reakcije procesov, ki v reaktorju potekajo. Na koncentracijo posamezne komponente znotraj sistema lahko vpliva veliko število različnih procesov. Poenostavljeno lahko to zapišemo z osnovno enačbo za masno bilanco snovi znotraj kontrolnega volumna:



Oziroma enostavneje:

 $Akumulacija = Dotok - Iztok \pm Reakcija$ 

Akumulacija snovi nam predstavlja spremembo mase v sistemu skozi določeno časovno obdobje. Ker pa je masa povezana s koncentracijo ( $m=c\cdot V$ ), in ker predpostavimo, da je volumen (V) reaktorja konstanten, lahko izraz masne ravnotežne enačbe zapišemo v diferencialni obliki:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \left( Q_{dot} \cdot c_{dot} - Q_{izt} \cdot c_{izt} \right) \pm r , \qquad (7)$$

kjer je:

 $Q_{dot}$  pretok na dotoku v reaktor (volumen/enoto časa),

 $c_{dot}$  koncentracija snovi v dotoku (masa/enoto volumna),

 $Q_{izt}$  pretok na iztoku iz reaktorja (volumen/enoto časa),

 $c_{\scriptscriptstyle i\tau t}$  koncentracijo v iztoku (masa/enoto volumna),

- *r* stopnja pretvorbe reakcije oziroma hitrost pretvorbe posamezne komponente (masa celic/enoto volumna·čas),
- V volumen reaktorja (enota volumna).

V nadaljevanju za koncentracijo snovi *c* uporabljamo več različnih oznak, v odvisnosti od tega, kaj *c* predstavlja. Tako *S* predstavlja koncentracijo topnega substrata, *X* netopni substrat,  $X_{B,H}$  in  $X_{B,A}$  pa heterotrofno in avtotrofno biomaso. Povedati je tudi treba, da sta  $Q_{dot}$  in  $Q_{izt}$  ponavadi enakih velikosti.

(6)

#### 2.2.1.1 Rast biomase

Pri načrtovanju naprav za biološko čiščenje odpadnih voda potrebujemo ustrezno biološko združbo in temu primerno kontrolirano okolje, kjer se ta biološka združba lahko razvija. Na to lahko vplivamo z regulacijo pH in temperature v sistemu, z dodajanjem hraniv in kisika in z ustreznim mešanjem sistema. S takšnimi vplivi zagotovimo okolje, v katerem lahko mikroorganizmi rastejo in se razvijajo. Da bi zagotovili pravilno celično rast mikroorganizmov, morajo v sistemu ostati toliko časa, da se pričnejo razmnoževati. To obdobje je odvisno od njihove hitrosti rasti, ki je neposredno povezana z njihovim metabolizmom ali porabo substrata. Substrat je tu mišljen kot izvor energije, ki je lahko organskega izvora ali pa anorganskega izvora. V metabolizmu mikroorganizmov se en del privzetega substrata porabi za proizvodnjo energije (disimilacija), drugi del pa za sintezo nove celične snovi (asimilacija).

Za znane encimatske reakcije, ki potekajo pri čiščenju odpadne vode s pomočjo mikroorganizmov, lahko zapišemo poenostavljene hitrostne enačbe. Te enačbe so nelinearne Monodove enačbe ali linearne enačbe 1. reda. Tudi eksponentno rast mikroorganizmov lahko zapišemo kot reakcijo 1. reda, ki opisuje odvisnost rasti biomase od razmer v okolju. Rast mikroorganizmov je tako odvisna od količine biomase v skladu z naslednjo enačbo:

$$\frac{dX}{dt} = r_g = \mu \cdot X , \qquad (8)$$

kjer je:

- $r_g$  hitrost rasti oz. specifična stopnja rasti mikroorganizmov (masa celic/enoto volumna·čas).
- $\mu$  hitrost reakcije oz. hitrost rasti mikroorganizmov (čas<sup>-1</sup>),
- *X* koncentracija mikroorganizmov (masa/enoto volumna).

#### 2.2.1.2 Poraba substrata

Monod je opazil, da je specifična hitrost rasti biomase odvisna od koncentracije za rast omejevalnega hraniva (substrata). Za povezavo med reakcijo hitrosti rasti organizmov in koncentracijo substrata se tako pogosto uporablja Monodova funkcija:

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_s + S},\tag{9}$$

kjer je:

 $\mu_m$  maksimalna specifična hitrost rasti mikroorganizmov (čas<sup>-1</sup>),

*S* koncentracija substrata (hraniva, ki omejuje hitrost rasti),

$$K_S$$
 Monodova konstanta nasičenja hraniva, ki je enaka koncentraciji substrata  
pri  $\mu = \frac{\mu_m}{2}$  (masa/enoto volumna).

Z naraščanjem koncentracije substrata pride do faze eksponentne rasti biomase, ki pa se pri določeni koncentraciji ustavi. Takrat je dosežena maksimalna stopnja rasti celic (stacionarna faza rasti). Tudi če je bakterijam v mediju na voljo še več

substrata, se pri nadaljnjem naraščanju koncentracije substrata v mediju, stopnja rasti celic ne nadaljuje več (ni celične delitve), torej se rast celic aktivnega blata ustali (glej Sliko 11).



Slika 11: Učinek koncentracije substrata na stopnjo rasti mikroorganizmov

Krivulja stopnje rasti na sliki 11 ne izhaja iz izhodišča grafa. Tako je zaradi tega, ker se pri nizkih koncentracijah substrata, le-ta porablja za endogeno respiracijo (dihanje) oz. za samoohranitvene procese. Pri koncentracijah pod točko A na sliki 11 so bakterije še vedno žive, vendar niti ne rastejo niti se ne razmnožujejo. Takemu stanju celic pravimo tudi endogeni metabolizem (endogena respiracija).

Če vrednost za  $\mu$  iz enačbe (9) vstavimo v enačbo (8), dobimo izraz za rast mikroorganizmov:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \tag{10}$$

Del substrata mikroorganizmi porabljajo za nastanek novih celic, del pa za oksidacijo do organskih in anorganskih končnih produktov. Rast mikroorganizmov je odvisna od koeficienta  $\mu_m$  in od koncentracije substrata, oziroma se substrat porablja na račun povečanja koncentracije mikroorganizmov. Z opazovanjem porabljenega substrata in posledično nastankom novih celic, se je razvila zveza med izrazom za porabo substrata in izrazom za rast bakterijskih celic (Tchobanoglous, 1991):

$$\frac{dS}{dt} = r_{su} = -\frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt}, \qquad (11)$$

kjer je:

 $r_{su}$  hitrost porabe substrata (masa/enoto volumna čas),

*Y* koeficient prirasta organske biološke mase mikroorganizmov in je definiran kot razmerje med maso novo nastalih celic in maso porabljenega substrata; (*Y* je vedno manjši ali enak 1).

Če upoštevamo enačbo (10) za rast mikroorganizmov, ki nastane na račun porabe substrata, pri čemer ne upoštevamo odmiranja mikroorganizmov, saj pogin ne vpliva na zmanjšanje koncentracije substrata, se končna oblika zapisa spreminjanja koncentracije substrata izrazi kot:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \cdot \mu_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \tag{12}$$

#### 2.2.1.3 Odmiranje (razkroj) biomase

Pomembno je vedeti, da se v rastoči bakterijski celici v aerobnem okolju večji del energije, ki jo celica pridobiva iz procesov dihanja, porablja za biosintezo snovi in rast, istočasno pa se manjši del energije prav tako porablja za samovzdrževalne procese celice oziroma za tako imenovano endogeno respiracijo, kakor je to prikazano na Sliki 12.



Slika 12: Odnos med koncentracijo substrata in stopnjo dihanja v bakterijski celici. Pri koncentracijah substrata nad vrednostjo koncentracije A bakterijske celice rastejo (faza rasti celic); endogena respiracija pa predstavlja le del celotne stopnje dihanja.

Ko pride do pomanjkanja biorazgradljivih snovi v okolici celice (ko je večina biorazgradljive snovi že porabljena), se rast celic ustavi, bakterije pa pričnejo s fazo stradanja, saj substrata za rast ni več na voljo. Da pa celice ostanejo žive, še vedno potrebujejo energijo za tako imenovane samoohranitvene procese. Celice zato začno metabolizirati svoje rezervne snovi, kar poznamo tudi pod imenom endogeni metabolizem oziroma endogena respiracija. Ko v celici enkrat zmanjka shrambnih produktov, začne celica metabolizirati svoje celične proteine in ostale lipidne molekule. Sčasoma, zaradi posledic biorazgradnje celice, lahko take celice tudi odmrejo, kar pa predstavlja nov vir hrane za ostale bakterije v združbi. Ko prevladuje endogeno dihanje, preneha rast mikroorganizmov in se poveča celična razgradnja. To se kaže v neto zmanjšanju mase mikrobnih celic v sistemu. Zmanjševanje celične mase v procesu endogene respiracije je definirano kot endogeni razkroj.

Ker je starost mikroorganizmov v sistemih čiščenja odpadnih voda lahko različna, je zato potrebno izraz za rast mikroorganizmov temu primerno popraviti, tako da bo upošteval tudi energijo, ki je potrebna za samoohranitev celic. Upoštevati moramo tudi ostale dejavnike, kot sta odmiranje ali plenilstvo. Ponavadi te dejavnike (lizo celic, smrt, negibnost, endogeno dihanje, samoohranitev...) med seboj združimo in predpostavimo, da je zmanjšanje celične mase, ki zaradi njih nastane, proporcionalno koncentraciji prisotnih organizmov. Zmanjševanje celične mase je pogosto definirano kot endogeni razkroj. Izraz za endogeni razkroj pa lahko zapišemo kot (Tchobanoglous, 1991):

$$\frac{dX}{dt} = r_d = -b \cdot X , \qquad (13)$$

kjer je:

- $r_d$  endogeni razkroj (masa/enoto volumna · čas),
- *b* koeficient endogenega razkroja (hitrost odmiranja mikroorganizmov) (čas<sup>-1</sup>),
- *X* koncentracija mikroorganizmov (masa/enoto volumna).

Neto stopnja rasti je tako razlika med prirastom mikroorganizmov ob porabi substrata in razkrojem mikroorganizmov zaradi endogenega razkroja v procesu endogene respiracije:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \cdot X - b \cdot X \tag{14}$$

#### 2.2.2 Model ASM1

Leta 1983 je IAWPRC ustanovila raziskovalno skupino z nalogo, da promovira razvoj in pospeši uporabo praktičnih matematičnih modelov za dimenzioniranje in upravljanje z biološkimi sistemi pri ravnanju z odpadno vodo. Končni rezultat raziskav je bil predstavljen leta 1987 kot konceptualni IAWQ ASM1 model (Henze in sod., 1987), ki je do danes ostal najbolj razširjen model za opisovanje procesov čiščenja s suspendiranim aktivnim blatom v aerobnem/anoksičnem bazenu. Zec (1999) pa poudarja, da vsi konceptualni modeli temeljijo na številnih predpostavkah in poenostavitvah in vsebujejo številne parametre, ki jih je potrebno umeriti na podlagi kakovostnih meritev.

#### 2.2.2.1 Predpostavke in poenostavitve v modelu ASM1

Pri modeliranju čiščenja odpadnih vod je vedno potrebno narediti tudi določeno število poenostavitev in predpostavk. V modelu ASM1 so bile tako upoštevane naslednje poenostavitve (Henze in sod., 1987):

- 1. topna hitro razgradljiva organska snov je substrat samo za heterotrofno biomaso,
- 2. netopna počasi razgradljiva organska snov se iz sistema odstranjuje akumulirana v kosme v obliki suspenzije. Kosem je nadaljnje podvržen hidrolizi oziroma reakcijam do hitro razgradljivega materiala,
- razkroj biomase predvidimo kot preobrazbo aktivne biomase v inertne suspendirane produkte in v počasi razgradljivi substrat, ki ponovno vstopa v proces hidrolize, rasti,
- 4. model bioloških procesov temelji na predpostavki, da so vsi bazeni naprave idealno premešani, tako da so koncentracije posameznih spremenljivk enake povsod v bazenu,
- 5. proces deluje pri konstantni temperaturi, parametri so določeni pri tej temperaturi,
- 6. pH je konstanten ter blizu nevtralnosti,
- 7. narava organskih snovi v odpadni vodi je konstantna in lahko niha v koncentraciji,
- 8. prisotnih je dovolj hraniv za normalno rast mikroorganizmov,
- 9. korekcijska faktorja  $\eta_g$  in  $\eta_h$  za denitrifikacijo sta konstantna ter se ne spreminjata s časom,
- 10. heterotrofna biomasa je homogena in njena sestava se ne spreminja s časom,

- 11. predvideno je takojšnje ujetje suspendiranega organskega materiala v biomaso,
- 12. hidroliza organsko vezanega ogljika in dušika poteka istočasno in z enako hitrostjo,
- 13. vrsta elektronskega akceptorja ne vpliva na hitrost odmiranja in s tem na izgubo aktivne biomase.

#### 2.2.2.2 Opis modela ASM1

Modeliranje sistemov z aktivnim blatom vključuje razgradnjo organskega ogljika, nitrifikacijo in denitrifikacijo. Procese lahko razložimo z velikim številom reakcij procesov z velikim številom komponent. Če hočemo to matematično zapisati, morajo zapisane reakcije pravilno predstavljati najbolj osnovne procese, ki se pojavljajo znotraj sistema. Problem sistema se kaže v njegovi kompleksnosti med interakcijami komponent. Komponente, ki so v modelu izražene kot KPK so: substrat, kisik in biomasa, alkaliteta ter dušik pa sta izražena v molarnih enotah (Henze in sod., 1987) in so podrobneje predstavljene v nadaljevanju poglavja.

ASM1 model predstavlja teoretičen model, ki je bil razvit na osnovi poznavanja bioloških procesov. Zaradi kompleksnosti modela se je raziskovalna skupina (Henze in sod., 1987) odločila, da je za predstavitev modela ASM1 zelo primeren format matrike, ki sloni na delu Petersena že iz leta 1965 (Tabela 1). Model ASM1 ima tako 19 parametrov, 13 spremenljivk stanja (komponent) in 8 procesov, ki pa nadaljnje vplivajo na reakcije oz. spremembe spremenljivk stanja.

K	omponenta → i	1	2	3 X.	4 X.	5 X	6 X	7 X.	8 Sa	9 Suo	10 Suu	11 Sur	12 Xur	13 Sur	Kinetika procesa, φ <sub>j</sub> [ML <sup>-3</sup> Τ <sup>-1</sup> ]
J	Proces ↓	5	SS		Λs	<b>л</b> в,н	∧ <sub>B,A</sub>	ΛP	30	3 <sub>NO</sub>	SNH	SND	∧nd	JALK	[ ]
1	Aerobna rast heterotrofnih organizmov		$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-rac{1-Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$			$-\frac{i_{XB}}{14}$	$\mu_H \cdot \left(\frac{S_s}{K_s + S_s}\right) \cdot \left(\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O}\right) \cdot X_{B,H}$
2	Anoksična rast heterotrofnih organizmov		$-\frac{1}{Y_H}$			1				$-\frac{1-Y_H}{2,86\cdot Y_H}$	-i <sub>XB</sub>			$\frac{1 - Y_H}{14 \cdot 2,86 \cdot Y_H} - \frac{1_{XB}}{14}$	$\mu_{H} \cdot \left(\frac{S_{S}}{K_{S} + S_{S}}\right) \cdot \left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_{O}}\right) \cdot \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}\right) \cdot \eta_{g} \cdot X_{B,H}$
З	Aerobna rast avtotrofnih organizmov						1		$-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB}-\frac{1}{Y_A}$			$-\frac{i_{XB}}{14}\cdot\frac{1}{7\cdot Y_A}$	$\mu_A \cdot \left(\frac{S_{_{N\!H}}}{K_{_{N\!H}} + S_{_{N\!H}}}\right) \cdot \left(\frac{S_o}{K_{_{O,A}} + S_o}\right) \cdot X_{B,A}$
4	Razkroj heterotrofnih organizmov				1- <i>f</i> <sub>P</sub>	-1	-1	f <sub>P</sub>					$i_{XB} - f_P \cdot i_{XB}$		$b_H \cdot X_{B,H}$
5	Razkroj avtotrofnih organizmov				1- <i>f</i> <sub>P</sub>			f <sub>P</sub>					$i_{XB} - f_P \cdot i_{XB}$		$b_A \cdot X_{B,A}$
6	Amonifikacija raztopljenega organskega dušika										1	-1		$\frac{1}{14}$	$k_a \cdot S_{ND} \cdot X_{B,H}$
7	Hidroliza ujetega organskega substrata		1		-1										$k_{h} \cdot \frac{X_{s}/X_{B,H}}{K_{x} + (X_{s}/X_{B,H})} \left[ \left( \frac{S_{o}}{K_{o,H} + S_{o}} \right) + \eta_{h} \cdot \left( \frac{K_{o,H}}{K_{o,H} + S_{o}} \right) \cdot \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] \cdot X_{B,H}$
8	Hidroliza vezanega organskega dušika											1	-1		$ ho_7 \cdot (X_{ND}/X_S)$
Hitrost pretvorbe komponente i [ML <sup>-3</sup> T <sup>-1</sup> ]							$r_i = \sum_{i=1}^{n}$	$\sum_{j} v_{i,j} \cdot \rho$	<b>9</b> <sub>j</sub>						
S 	tehiometrični parametri: Prirast heterotrofov: $Y_H$ Prirast avtotrofov: $Y_A$ Delček biomase, ki se premeni v inertne uspendirane produkte: $f_P$ masa N / masa KPK v iomasi: i <sub>x8</sub> masa N / masa KPK v astalih produktih biomase: P	Raztopljena inertna organska snov [M(KPK)L <sup>-3</sup> ]	Hitro biorazgradljiva organska snov [M(KPK)L <sup>-3</sup> ]	Suspendirana inertna organska snov [M(KPK)L <sup>-3</sup> ]	Počasi biorazgradljiva organska snov [M(KPK)L <sup>-3</sup> ]	Aktivna heterotrofna biomasa [M(KPK)L <sup>3</sup> ]	Aktivna avtotrofna biomasa [M(KPK)L <sup>-3</sup> ]	Suspendirani produkti, ki nastanejo v procesu razkroja bimoas [M(KPK)L <sup>-3</sup> ]	Kisik (negativen KPK) [M(- KPK)L <sup>-3</sup> ]	Nitrat in nitrit [M(N) L <sup>-3</sup> ]	Amonijev ion NH₄⁺ [M(N)L <sup>-3</sup> ]	Raztopljeni biorazgradljivi organski dušik [M(N)L <sup>-3</sup> ]	Suspendiran biorazgradijivi organski dušik [M(N)L <sup>3</sup> ]	Totalna alkaliteta – molarna enota [kmolHCO <sub>3</sub> /m³]	Kinetični parametri: - Heterotrofna rast in razkroj: $\mu_H$ , K <sub>S</sub> , K <sub>O,H</sub> , K <sub>NO</sub> , b <sub>H</sub> - Avtotrofna rast in razkroj: $\mu_A$ , K <sub>NH</sub> , K <sub>O,A</sub> , b <sub>A</sub> - Korekcijski faktor za anoksično rast heterotrofnih organizmov: $\eta_g$ - Amonifikacija: $k_a$ - Hidroliza: $k_h$ , K <sub>X</sub> - Korekcijski faktor za anoksično hidrolizo: $\eta_h$

# **Tabela 1**: Kinetika in stehiometrija v modelu ASM1 – Petersenova matrika (Henze in sod., 1987)

#### 2.2.2.3 Parametri modela ASM1

Za pravilno delovanje modela moramo določiti vrednosti parametrov modela. Matrika vsebuje 19 parametrov, med katerimi je 5 stehiometričnih, ostalih 14 pa je kinetične narave.

Pri raziskovanju občutljivosti, spremenljivosti in nezanesljivosti parametrov modela ASM1 se je izoblikoval seznam najpomembnejših koeficientov, ki se morajo natančno določiti (Henze in sod., 1987). Ugotovljeno je bilo, da za ČN, ki izvajajo nitrifikacijo in denitrifikacijo, model kaže majhno občutljivost z ozirom na KPK zaradi dolgega povprečnega zadrževalnega časa. Nekateri izmed parametrov se namreč pri različni sestavi odpadne vode le malo razlikujejo med seboj in jih zato upoštevamo, kot da bi bili konstantni.

V Tabeli 2 in Tabeli 3 so predstavljeni parametri, ki jih ni potrebno umerjati, saj so privzete vrednosti običajno zadovoljive. V tabelah so prikazane vrednosti parametrov, ki jih predlaga IAWQ raziskovalna skupina za 20°C pri nevtralnem pH in za gospodinjsko odpadno vodo. V Tabeli 2 so predstavljeni stehiometrični parametri, ki v splošnem opisujejo razmerja posameznih komponent v odpadni vodi in blatu in so bistveno manj odvisni od tipa organizmov, ki nastopa v aktivnem blatu, kar pomeni, da so relativno konstantni (Zec, 1997).

			Vrednost v	
Simbol	Pomen	Vrednost	literaturi	Enota
ν.	Koeficient prirasta			
I A	avtotrofne biomase	0,24	0,07 – 0,28	gKPK/gN
Y <sub>H</sub>	Koeficient prirasta			
	heterotrofne biomase	0,67	0,38 – 0,75	gKPK/gKPK
£	Delež biomase, ki se pretvori			
IP	v netopne produkte	0,08	-	-
і <sub>хв</sub>	Razmerje dušika proti KPK v			
	biomasi	0,08	0,06 –0,11	gN/gKPK
İ <sub>XP</sub>	Razmerje dušika proti			
	KPK v odmrli biomasi	0,06	-	gN/gKPK

**Tabela 2:** Tipične vrednosti stehiometričnih parametrov pri nevtralnem pH (Henze in sod., 1987)

V Tabeli 3 pa so prikazane okvirne vrednosti kinetičnih parametrov modela ASM1. Kinetični parametri opisujejo hitrost reakcij, ki potekajo med čiščenjem odpadne vode. Običajno so odvisni od tipa organizmov, temperature in drugih dejavnikov. Kinetični parametri se spreminjajo v odvisnosti od tipa naprave, v nekaterih primerih tudi časovno (Zec, 1997). Vrednosti kinetičnih parametrov za 20°C so vzete iz ASM1, vrednosti pri 15°C pa iz študijskega modela čistilne naprave (Copp in sod., 2002).

	(Henze in sod., 1987)				
Simbol	Pomen	Vrednost pri 20°C	Vrednost pri 15°C	Vrednost v literaturi	Enota
μ <sub>Η</sub>	Maksimalna specifična hitrost rasti heterotrofne biomase	6,00	4,00	0,6 – 13,2	1/dan
Ks	Koeficient polovične hitrosti nasičenja organskega substrata za heterotrofno biomaso	20,00	10.00	5 – 225	gKPK/m <sup>3</sup>
К <sub>О,Н</sub>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja kisika za heterotrofno biomaso	0,20	0,20	0,01 - 0,2	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>
K <sub>NO</sub>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja nitratnega	0,50	0,50	0,1-0,5	gN/m <sup>3</sup>
b <sub>н</sub>	Specifična hitrost izgube heterotrofne biomase	0,62	0,30	0,05 – 1,6	1/dan
$\eta_g$	Korekcijski faktor za hidrolizo v anoksičnih razmerah	0,80	0,80	0,6 - 1,0	-
$\eta_h$	Delež heterotrofnih bakterij	0,40	0,80	-	-
k <sub>h</sub>	Koeficient reakcijske hitrosti za hidrolizo	3,00	3,00	-	gKPK/(gKPK.dan)
K <sub>X</sub>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja za hidrolizo netopnega biorazgradljivega substrata	0,03	0,10	-	gKPK/(gKPK.dan)
$\mu_{A}$	Maksimalna specifična hitrost rasti avtotrofne biomase	0,80	0,50	0,2-1,0	1/dan
b <sub>A</sub>	Specifična hitrost izgube avtotrofne biomase	0,20	0,05	0,05-0,2	1/dan
K <sub>NH</sub>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja amonijevega dušika za avtotrofno biomaso	1,00	1,00	0,2 – 10	gN/m <sup>3</sup>
K <sub>O,A</sub>	Koeficient polovične hitrosti nasičenja kisika za avtotrofno biomaso	0,40	0,40	0,4 - 2,0	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>
k <sub>a</sub>	Koeficient reakcijske hitrosti za amonifikacijo	0,08	0,05	-	m <sup>3</sup> /(gKPK.dan)

Tabela 3: Tipične vrednosti kinetičnih parametrov pri nevtralnem pH

# 2.2.2.4 Spremenljivke stanja (komponente) modela ASM1

Model ASM1 s Petersenovo matriko na preprost način razlaga zapletene procese, vendar pa je dejansko dogajanje v čistilni napravi, kateremu se z modeliranjem poskušamo približati, precej bolj kompleksno. Model ASM1, ki ga predlaga IAWPRC raziskovalna skupina, vsebuje tako 13 spremenljivk stanja, ki so podane v Tabeli 4.

Tabela 4: Spremenljivk	ke stanja modela ASM1
(Henze in so	d., 1987)

Spremenljivka stanja	Simbol	Enota
Koncentracija topne inertne organske snovi	$S_l$	gKPK/m³
Koncentracija hitro biorazgradljivega substrata	$S_S$	gKPK/m³
Koncentracija netopne inertne organske snovi	$X_l$	gKPK/m³
Koncentracija počasi biorazgradljivega substrata	$X_S$	gKPK/m³
Koncentracija aktivne heterotrofne biomase	$X_{B,H}$	gKPK/m³
Koncentracija aktivne avtotrofne biomase	$X_{B,A}$	gKPK/m³
Koncentracija netopnih produktov iz odmiranja biomase	$X_P$	gKPK/m³
Koncentracija kisika	$S_{O}$	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>
Koncentracija nitratnega dušika	$S_{NO}$	gN/m³
Koncentracija amonijevega dušika	$S_{NH}$	gN/m <sup>3</sup>
Koncentracija biorazgradljivega organskega dušika	$S_{ND}$	gN/m <sup>3</sup>
Koncentracija netopnega biorazgradljivega organskega dušika	$X_{ND}$	gN/m <sup>3</sup>
Alkaliteta	$S_{ALK}$	kmolHCO3 <sup>-</sup>
		/m <sup>3</sup>

Oznaka KPK je merilo za organsko snov in kaže, kolikšna količina kisika je potrebna, da se organska snov kemijsko oksidira. Poleg tega v enotah spremenljivk stanja nastopajo še kisik ( $O_2$ ), dušik (označen z N) in hidrogen karbonatni ion (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ki predstavlja merilo za alkaliteto.

# 2.2.2.5 Biološki procesi modela ASM1

Biološki procesi  $\rho_i$ , ki so vključeni v model, opisujejo aktivnosti biomase, ki vplivajo na spremembe spremenljivk stanja  $r_i$  (g/(m<sup>3</sup>.dan)). To so rast in razkroj heterotrofne biomase, rast in razkroj avtotrofne biomase, amonifikacija organskega dušika in hidroliza organskega materiala (substrata in dušika). Biološki procesi so opisani s kombinacijo Monodovih in preklopnih funkcij. Spremenljivke stanja so z biološkimi procesi povezane na način, kot ga prikazuje Tabela 5.

Proces	Poenostavljena reakcija
Aerobna rast heterotrofnih organizmov	$S_S$ + $S_O$ + $S_{NH}$ $ ightarrow$ $X_{B,H}$
Anoksična rast heterotrofnih organizmov	$S_S$ + $S_{NO}$ + $S_{NH}$ $ ightarrow$ $X_{B,H}$
Aerobna rast avtotrofnih organizmov	$S_O + S_{NH}  ightarrow X_{B,A} + S_O$
Razkroj heterotrofnih organizmov	$X_{B,H} \rightarrow X_P + X_S + X_{ND}$
Razkroj avtotrofnih organizmov	$X_{B,A} \rightarrow X_P + X_S + X_{ND}$
Amonifikacija raztopljenega organskega dušika	$S_{ extsf{ND}}  ightarrow S_{ extsf{NH}}$
Hidroliza ujetega organskega substrata	$X_S \rightarrow S_S$
Hidroliza ujetega organskega dušika	$X_{ND} \rightarrow S_{ND}$

Tabela 5: Povezava spremenljivk stanja s procesi modela

Podrobnejši opis vseh bioloških procesov in reakcij ASM1 modela je zaradi boljše preglednosti diplomskega dela podan v Prilogi A.

Povezave med procesi in nekaterimi komponentami modela so grafično prikazane na Sliki 13. Spremenljivke v pravokotnikih so komponente modela. Procesi, ki potekajo v modelu, pa so podani v elipsah. Na sliki nista prikazani komponenti  $S_I$  in  $X_I$ , saj v modelu ASM1 velja, da ti dve komponenti skozi proces čiščenja prehajata nespremenjeni; torej ne sodelujeta pri nobenem od bioloških procesov modela.



Slika 13: Povezave med procesi (elipse) in komponentami (pravokotniki) modela ASM1 (Zec, 1999)

#### 2.2.2.6 Zgled: modeliranje koncentracije avtotrofne biomase

Tabela 1 prikazuje zapis ASM1 modela, kjer so povezave med procesi in komponentami predstavljene v obliki Petersenove matrike (Petersen, 1965; Henze in sod., 1987). Matematični izraz za stopnjo spremembe koncentracije posamezne komponente dobimo tako, da pomnožimo enačbe procesov s faktorji v pripadajočem stolpcu.

Za zgled si oglejmo koncentracijo aktivnih avtotrofnih organizmov  $X_{B,A}$ , za katero lahko stopnjo spremembe koncentracije  $r_{X_{B,A}}$  opišemo z naslednjo enačbo:

$$r_{X_{B,A}} = 1 \cdot \rho_3 - 1 \cdot \rho_5 = 1 \cdot \left[ \mu_A \left( \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left( \frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \right) X_{B,A} \right] - 1 \cdot \left[ b_A X_{B,A} \right]$$
(15)

V tej enačbi v prvem izrazu znotraj oglatega oklepaja prepoznamo že omenjeno Monodovo nelinearno enačbo, drugi izraz v okroglih oklepajih znotraj oglatega oklepaja pa je preklopna funkcija, ki jo aktivira ustrezna koncentracija raztopljenega kisika. To avtotrofni organizmi potrebujejo za rast in razvoj. Prvi oglati oklepaj predstavlja rast avtotrofne biomase, drugi oglati oklepaj pa odmiranje avtotrofne biomase. Poudariti pa je treba, da je pri celotnem izrazu za spremembo koncentracij komponent modela ASM1 potrebno upoštevati še transport snovi, kot je podano v enačbi (6) oziroma (7).

#### 2.2.3 Model procesov usedanja

Blato, ki gre iz biološke stopnje čiščenja pride v sekundarni usedalnik (bistrilnik), kjer se pričnejo procesi usedanja. Tu prihaja do ločevanja suspendiranih snovi od čiščene vode. Večina blata se vrača nazaj v biološko stopnjo z reciklom, in se iz usedalnika odvaja kot povratno blato. Tako blato vsebuje koncentrirano populacijo mikroorganizmov, ki čistijo odpadno vodo. Del blata je pri večini usedalnikov potrebno odstranjevati, saj se količina aktivnega blata neprestano povečuje. Odstranjeno blato se imenuje odvečno blato (Roš, 2001).

Pri usedalnikih so glavnega pomena fizikalni procesi usedanja blata. V literaturi tako zasledimo več modelov, ki uspešno opisujejo te procese. Najdemo lahko enostavne modele, ki ponazarjajo idealne usedalnike s popolnim ločevanjem trdnih delcev od topne frakcije (oz. z določeno učinkovitostjo ločevanja netopne frakcije) (Otterpohl in Freund, 1992), najdemo pa tudi bolj zahtevne večplastne usedalnike s horizontalno porazdelitvijo na sloje in upoštevanjem transporta med temi sloji. Modeli usedalnika so lahko še podrobneje opisani in upoštevajo tudi transport med frakcijami znotraj slojev blata (Härtel in Pöpel, 1992; Takács in sod., 1991). Nekateri modeli upoštevajo celo biološke reakcije znotraj usedalnika (Lessard in Beck, 1991).

Zaradi matematične priročnosti in poenostavitve samega modela procesov usedanja, smo v našem modelu usedalnika privzeli, da so koncentracije v usedalniku homogeno porazdeljene, in da gre za popolnoma premešan homogen reaktor, v katerem pa zaradi poenostavitve modela nismo opisovali nobenih bioloških procesov oziroma reakcij. Model usedalnika je splošen in ni namenjen samo procesu TOX.

Za zapis enačbe procesov usedanja smo izhajali iz masne bilance snovi, tokrat za usedalnik:

$$\frac{dc_u}{dt} = \frac{1}{V_u} \cdot Q_{dot} \cdot (c_{dot} - c_u), \tag{16}$$

kjer je:

 $c_u$  koncentracija komponente v usedalniku,

 $V_u$  volumen usedalnika,

 $c_{dot}$  koncentracija na dotoku v usedalnik,

 $Q_{dot}$  pretok na dotoku v usedalnik,

Za izračun topnih komponent ASM1 modela ( $S_{I}$ ,  $S_{S}$ ,  $S_{O}$ ,  $S_{NO}$ ,  $S_{NH}$ ,  $S_{ND}$  in  $S_{ALK}$ ) smo privzeli, da se njihove koncentracije na iztoku oziroma na dnu usedalnika ne spremenijo na poti skozi usedalnik (v usedalniku ne poteka nobena reakcija), in da so koncentracije v iztoku oziroma na dnu usedalnika za topne komponente enake tem premešanim koncentracijam, torej koncentracijam topnih komponent v usedalniku:

$$S_u = S_{izt} = S_{dno} \tag{17}$$

Za netopne komponente ( $X_I$ ,  $X_S$ ,  $X_{B,H}$ ,  $X_{B,A}$ ,  $X_P$  in  $X_{ND}$ ) velja zakon o ohranitvi mase, ki pravi, da toliko netopne snovi, kot doteka v usedalnik, iz njega tudi izteka:

$$Q_{dot} \cdot X_u = Q_{izt} \cdot X_{izt} + Q_{dno} \cdot X_{dno}$$
(18)

Ob upoštevanju enačbe (18) ter z vpeljavo faktorja usedanja:

$$ff_X = \frac{X_{izt}}{X_{dot}},$$
(19)

lahko pridemo do izraza za koncentracijo netopne komponente na iztoku:

$$X_{izt} = ff_X \cdot X_u \tag{20}$$

in do izraza za koncentracijo netopne komponente na dnu usedalnika:

$$X_{r} = \left( \left(1 - ff_{X}\right) \cdot \frac{Q_{dot}}{Q_{dno}} + ff_{X} \right) \cdot X_{u}.$$
(21)

Faktor usedanja  $ff_X$  predstavlja razmerje med koncentracijo netopne snovi, ki izstopa iz usedalnika na iztoku in koncentracijo netopne snovi, ki vstopa v usedalnik. Faktor  $ff_X$  nastavimo med 0 do 1 in tako na enostaven način definiramo določeno učinkovitost usedanja netopnih snovi usedalnika. V našem modelu je znašal 0,01.

#### 2.2.4 Eulerjeva integracijska metoda

Za računanje koncentracij komponent po času v enačbah masnih bilanc smo uporabili tako imenovano Eulerjevo integracijsko metodo. Eulerjeva metoda je numerični postopek za reševanje navadnih diferencialnih enačb z znano začetno vrednostjo. Za računanje uporablja konstantni korak integracije, zato je za doseganje primerne natančnosti potreben majhen korak integracije.

Vzemimo, da želimo z Eulerjevo metodo poiskati numerično rešitev diferencialne enačbe:

$$\dot{y}(t) = f(y(t), t) \tag{22}$$

kjer je f(y(t),t) neka nelinerna funkcija izhoda procesa y(t) in časa t. Pri konstantnem koraku integracije  $h_n = h$ , in pri znani začetni vrednosti izhoda procesa  $y(0)=y_0$ , lahko vrednost y(h) zapišemo s Taylorjevo vrsto:

$$y(h) = y(0) + \dot{y}(0)h + \ddot{y}(0)\frac{h^2}{2} + \ddot{y}(0)\frac{h^3}{3!} + \dots$$
(23)

Če upoštevamo v vrsti samo prvi odvod, vse ostale pa zanemarimo, lahko  $y(h) = y_1$  izrazimo kot:

$$y_1 = y_0 + f(y_0, 0) \cdot h \tag{24}$$

Če postopek nadaljujemo za  $t_2=2h$ ,  $t_3=3h$ , ...,  $t_n=nh$ ,  $t_{n+1}=(n+1)h$  ..., dobimo splošni izraz za numerično reševanje enačb z Eulerjevo metodo:

$$y_{n+1} = y_n + f(y_n, t_n) \cdot h$$
 (25)

Numerični algoritmi izračunavajo rešitve diferencialnih enačb v določenih diskretnih časovnih trenutkih. Poleg Eulerjeve metode poznamo tudi druge integracijske metode (Runge-Kuta, Adams-Gear, itd.), vendar vse temeljijo na tem, da dobimo vrednost integrala izhoda v danem trenutku tako, da k vrednosti integrala v prejšnjem trenutku prištejemo določen prirastek. Grafično interpretacijo Eulerjeve metode prikazuje Slika 14.



Slika 14: Grafična interpretacija Eulerjeve metode
## **3** EKSPERIMENTALNI DEL

Eksperimentalni del diplomskega dela je potekal tako, da smo najprej podrobneje preučili delovanje modela ASM1 (IAWPRC, 1986), ki temelji na osnovnih fizikalnih, kemijskih in bioloških principih biorazgradnje organskega ogljika in dušika. Procesi oksidacije organskega ogljika, nitrifikacije in denitrifikacije so v splošnem zelo kompleksni. V model ASM1 so vključeni s 13 diferencialnimi enačbami, ki so zaradi lažjega razumevanja zapisane v matrični obliki. Model ASM1 smo uporabili za izdelavo matematičnega modela procesa TOX, usedalnik pa smo modelirali z enostavnim modelom z določeno učinkovitostjo usedanja netopne snovi, pri čemer smo predpostavili, da v njem biološke reakcije ne potekajo. Ko smo razvili matematični model, smo napisali računalniški program, ki omogoča simulacijo modela. Matematični model procesa TOX smo zapisali v programskem paketu Matlab. Za numerično reševanje diferencialnih enačb smo uporabili Eulerjevo integracijsko metodo. Vrednosti parametrov, ki v modelu nastopajo, smo prevzeli iz literature (Henze in sod., 1987; Coop, 2002). Obnašanje matematičnega modela procesa TOX smo validirali na realnih podatkih iz laboratorijske pilotne ČN. Z matematičnim modelom smo izvedli tudi nekatere simulaciiske analize odstranjevanja netopnih snovi.

## 3.1 CČN Domžale – Kamnik

Centralna čistilna naprava (CČN) Domžale-Kamnik je ena večjih ČN v Sloveniji in čisti komunalne in industrijske odpadne vode s področja občin Domžal, Kamnika, Mengša in Trzina. CČN je konvencionalnega tipa, projektirana za odstranjevanje ogljika iz odpadne vode in delno nitrifikacijo. Je klasična mehansko-biološka ČN z anaerobno digestijo in koriščenjem bioplina na bioplinskih motorjih za proizvodnjo električne energije.

Kljub problematični dotočni odpadni vodi dosega CČN Domžale-Kamnik v iztočni očiščeni odpadni vodi predpisane obremenitve po ogljiku, z 89 % učinkom čiščenja po KPK in 95 % učinkom čiščenja po BPK<sub>5</sub>. Odstranitev hraniv je manj uspešna, saj se doseže le 51 % odstranitev dušika po celotnem dušiku (TN). Ravno zato se podjetje pospešeno pripravlja na rekonstrukcijo objekta, da bodo z novo, posodobljeno ČN dosegli čim nižjo vsebnost celotnega dušika TN na iztoku (pod 10 mg/l). Po končani nadgradnji, ki je predvidena do leta 2011, in ki je tudi po zakonodaji zadnji rok za izvedbo in doseganje predpisanih rezultatov čiščenja, bo učinek čiščenja po TN boljši (BPK<sub>5</sub> predvidoma 96 %.)

Po večletnih pilotnih testiranjih na CČN Domžale-Kamnik je bila za nadgradnjo predlagana tehnologija biofilma, intenziven in moderen proces, s stabilnim obratovanjem in visokim učinkom čiščenja pri vseh procesnih pogojih. Leta 2005 so med drugimi postopki za pilotno študijo čiščenja odpadne vode uporabili tudi postopek čiščenja z uporabo polivinil alkoholnih PVA-gel nosilcev biomase za odstranitev organskih ogljikovih komponent in dušika. Procesi z uporabo biofilmov omogočajo večjo učinkovitost in stabilnost kot procesi s suspendirano biomaso, še posebno pri nizkih temperaturah, ob prisotnosti inhibitornih snovi ter pri večjih in nihajočih obremenitvah (Levstek in sod., 2001). Poleg tega proces pritrjene biomase na splošno omogoča večjo učinkovitost zaradi selektivnega zadrževanja velike koncentracije aktivne biomase brez recikliranja blata oz. biomase (Rouse in sod., 2004). V okviru testiranja postopka čiščenja dušikovih komponent, po postopku preddenitrifikacije na teh sferičnih nosilcih, so testirali tudi postopek eliminacije odvečnega blata, imenovan TOX. Bistvo tega postopka je, da se aktivno blato, ki se

odlušči iz nosilcev v prezračenem reaktorju z nosilci, razgradi tako, da iz tega sistema ni nič odvečnega blata, saj se le-ta vrača v TOX bazene s povratnim blatom. Biomasa, ki se odlušči iz nosilcev v procesih z nosilci pa ne daje velikih količin novo nastalega blata, in še ta ima dobre flokulacijske lastnosti. Proces s PVA-gel nosilci, ki mu sledi enota TOX, zato nudi obetajočo možnost intenziviranja procesa čiščenja hraniv (Rouse in sod., 2004).

### 3.2 Laboratorijska pilotna naprava

Laboratorijska pilotna naprava je bila sestavljena iz dveh bioloških enot s skupnim volumnom 0,95 m<sup>3</sup> (Sliki 15 in 16). Prva enota (2 reaktorja, vsak z volumnom 200 L) je obsegala čiščenje dušika po sistemu preddenitrifikacije - v literaturi znan tudi kot Ludzak-Ettinger-jev proces (Ludzak in Ettinger, 1962) - z internim reciklom z nitratom obogatene vode v prvi, anoksičen reaktor. S tem procesom je moč doseči visoko stopnjo nitirifikacije in denitrifikacije s količino nitratnega dušika v iztoku od 4 do 8 mg/L (Levstek in sod., 2001). Enota za odstranjevanje dušika je tako vključevala anoksični reaktor, ki mu je sledil aerobni reaktor, oba pa sta vsebovala PVA-gel nosilce s 15 % volumskim deležem (Rouse in sod., 2006). Biološko čiščenje je potekalo po sistemu pritrjene rasti na nosilcih, suspendirano aktivno blato pa se ni zadrževalo v procesu.

Sledila je enota TOX oziroma proces končne oksidacije za mineralizacijo viškov blata oziroma preostale organske snovi in odvečne biomase. Enoto TOX sta sestavljala dva 200 L prezračena reaktorja (t.i. princip podaljšanega prezračevanja) s suspendirano biomaso brez PVA-gel nosilcev, v katerih je bila vzdrževana koncentracija raztopljenega kisika med 6 in 7 mg/L. V TOX reaktorjih je bila vzdrževana koncentracija suspenzije aktivnega blata *MLSS* okoli 8 g/L pri hidravličnem zadrževalnem času *HRT* 8 ur (4 + 4 ure na vsak reaktor TOX enote), koncentracija suspendiranih snovi v iztoku *TSS*<sub>izt</sub> pa je bila v opazovanem obdobju (od junija do oktobra 2005) v povprečju okoli 36 mg/L. Vsi reaktorji so delovali kot popolno premešani sistemi.

Na koncu pilotne naprave je bil 150 L usedalnik, blato z dna usedalnika pa se je vračalo le v TOX procese. Poudariti je torej treba, da se odvečno blato iz pilotne naprave dodatno ni odstranjevalo.



Slika 15: Shematični prikaz pilotne naprave



Slika 16: Fotografija laboratorijske pilotne naprave

Pilotna študija je potekala v laboratoriju CČN Domžale-Kamnik. Reaktorji so bilo pokriti, v izogib izpostavitvi svetlobi. Skozi celotno obdobje testiranja je bila temperatura suspenzije aktivnega blata v reaktorjih približno 22°C. V času TOX študije nismo izločili nič odvečnega blata iz sistema. Nastalo blato iz procesa čiščenja dušika smo vzdrževali v TOX procesu in dosegli uravnoteženo stanje (steady-state) koncentracije suspenzije aktivnega blata *MLSS* v zadnjih 2 mesecih, kar kaže na uravnoteženost med produkcijo in mineralizacijo blata v sistemu.

### 3.2.1 Proces TOX

Podrobno shemo TOX enote pilotne naprave prikazuje Slika 17. Dotok v prvi TOX reaktor je označen kot  $Q_{dot}$ , dotok v drugi TOX reaktor ima oznako  $Q_1$ ,  $Q_2$  predstavlja dotok v usedalnik,  $Q_r$  je dotok povratnega blata iz usedalnika v prvi TOX reaktor,  $Q_{izt}$  pa iztok iz usedalnika. V obeh TOX reaktorjih potekajo procesi aerobne oksidacije ogljikovih in dušikovih spojin. Aerobna rast heterotrofnih organizmov poteka na račun porabe topnega hitro razgradljivega substrata, aerobna rast avtotrofnih organizmov pa poteka na račun porabe amonijevega dušika, ki se oksidira do nitratov. V popolnoma premešana reaktorja dovajamo zrak, ki mikroorganizmom zagotavlja aerobne razmere za življenje.



Slika 17: Predstavitev sheme TOX enote

Odpadna voda iz drugega TOX bazena doteka v usedalnik, kjer se netopne komponente pričnejo usedati, preostala vodna masa s topnimi komponentami pa odteka iz naprave kot iztok. V usedalniku ne potekajo nobeni biološki procesi. Usedlo biološko blato se s pretokom  $Q_r$  vrača nazaj v prvi TOX reaktor.

### 3.2.2 Meritve na laboratorijski pilotni napravi

Dotok v pilotno čistilno napravo je predstavljala prava usedena odpadna voda oziroma iztok iz mehanskega čiščenja CČN Domžale-Kamnik. Dotok in recikliranje se je izvajalo z membranskimi črpalkami. Parametri dotoka so bili merjeni on-line in sicer: TOC in TN (Shimadzu, Japonska), NH<sub>4</sub>-N (WTW, Nemčija) in inhibicija (LAR, Nemčija). Procesno delovanje smo spremljali s sledenjem po celotnem dušiku TKN, NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, KPK in BPK<sub>5</sub> pa z laboratorijskimi meritvami trenutnih vzorcev. Vse analize v laboratoriju so bile izvedene v skladu z veljavnimi metodami ISO. Vzorce za določitev topnih komponent pred analizo smo filtrirali skozi Sartorius celulozno nitratne membranske filtre (0,45 µm). Meritve so potekale v laboratoriju CČN Domžale-Kamnik.

Na procesu TOX smo merili naslednje koncentracije:

- 1) koncentracijo suspendiranih snovi na iztoku *TSS<sub>izt</sub>* oz. sušino aktivnega blata na iztoku,
- 2) koncentracijo suspenzije aktivnega blata *MLSS* ali sušino aktivnega blata.

Za meritve *TSS* iztoku in znotraj TOX bazenov ter *MLSS* smo uporabili 1,0-µm GF 55 steklene filtre (Schleicher & Schuell).

Analizo *TSS<sub>izt</sub>* smo izvedli po metodi SIST ISO 11923 (1998), analizo *MLSS* pa po metodi Standard Methods 2540 B: 1989.

V diplomskem delu smo se osredotočili predvsem na odstranjevanje netopnih snovi *TSS*, zato so prikazane samo meritve le-teh. Organskih in dušikovih spojin v modelu nismo opazovali. Za primer lahko podamo podatek za skupni dušik TN, kjer je bila povprečna vrednost iz meritev na dotoku v proces TOX 15,2 mg/L, na iztoku pa 15,4 mg/L. Ker je bila razlika v skupnem dušiku na dotoku in iztoku iz procesa TOX zelo majhna, smo se odločili, da v modelu učinka odstranjevanja TN ne bomo opisovali. Nekatere ostale meritve organskih in dušikovih komponent na procesu TOX pa lahko najdemo v (Stražar in sod., 2006).

Vrednosti meritev TSS na laboratorijski pilotni čistilni napravi so podane v Tabeli 6.

Detur	<b>TSS</b> <sub>dot</sub>	TSS <sub>2</sub>	TSS <sub>r</sub>	<b>TSS</b> <sub>izt</sub>	Q <sub>in</sub>
Datum	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[m <sup>3</sup> /dan]
8.6.2005	215	4,8	13,4	15,2	1,2
9.6.2005	218	5,0	12,1	42,0	1,2
10.6.2005	229	5,2	20,8	38,2	1,2
20.6.2005	330	6,0	17,6	51,8	1,2
21.6.2005	334	6,2	16,6	59,0	1,2
22.6.2005	519	6,0	18,6	88,0	1,2
23.6.2005	828	5,7	19,2	144,0	1,2
24.6.2005	655	5,9	22,4	140,0	1,2
25.6.2005					1,6
25.7.2005	113	6,0	30,0	45,0	1,6
26.7.2005	112	7,9	24,6	52,6	1,6
27.7.2005	140	7,3	41,5	82,6	1,6
28.7.2005	348	7,8	23,1	66,5	1,6
3.8.2005					1,2
19.8.2005		3,5			1,2
24.8.2005		4,8	16,6		1,2
30.8.2005		7,3	15,7		1,2
1.9.2005		7,2	15,9	8,7	1,2
5.9.2005		7,5	14,8		1,2
6.9.2005		7,5	17,3	6,5	1,2
7.9.2005		7,5	13,9	9,6	1,2
8.9.2005		8,1	16,3	5,3	1,2
13.9.2005	409	7,9	15,4	8,8	1,2
14.9.2005	355	8,2	15,6	6,4	1,2
15.9.2005	292	8,0	15,1	9,7	1,2
16.9.2005	112	7,9	14,6	24,6	1,2
19.9.2005	57	7,6	15,1	19,1	1,2
21.9.2005	88	7,2	12,7		1,2
22.9.2005	252	7,1	14,1	16,6	1,2
30.9.2005		8,5	15,0		1,2
3.10.2005		8,9	18,4		1,2
4.10.2005	192	8,2	13,2	6,4	1,2
5.10.2005	130	8,0	15,1	8,6	1,2
6.10.2005	160	8,1	14,6	8,2	1,2
7.10.2005	140	8,2	13,3	6,0	1,2
	1				7
Povprečna vrednost	270	7,0	17,6	37,3	

Tabela 6: Meritve na laboratorijski pilotni naprav

### 3.3 Modeliranje procesa TOX

Model TOX (oba TOX reaktorja in usedalnik) smo realizirali v programskem paketu MATLAB.

### 3.3.1 Programski paket MATLAB

Programski paket MATLAB je izdelek podjetja MathWorks in je namenjen numeričnemu računanju in vizualizaciji. MATLAB združuje numerično analizo, matrično računanje, obdelavo signalov in grafiko. Uporabniku prijazno okolje omogoča enostavno reševanje problemov, saj so rešitve zapisane tako, kot jih zapisujemo običajno, brez tradicionalnega programiranja. Kratica MATLAB pomeni matrični laboratorij (matrix laboratory). Na začetku je bil MATLAB namenjen enostavnejšemu računanju z matrikami, saj je MATLAB interaktiven sistem, katerega osnovni element je matrika, ki ne zahteva dimenzioniranja. Slednje omogoča rešitev mnogih numeričnih problemov, med drugim omogoča tudi enostavno simulacijo našega modela TOX.

### 3.3.2 Izbira parametrov modela TOX in karakterizacija dotoka

Prvi korak postavitve našega modela TOX je bila izbira vrednosti stehiometričnih in kinetičnih parametrov modela ASM1. Za stehiometrične vrednosti parametrov modela smo privzeli vrednosti, ki jih je predlagala IAWQ raziskovalna skupina, saj so le-te vrednosti v praksi večinoma zadovoljive (Tabela 2). Ravno tako smo za vrednosti kinetičnih parametrov našega modela pri 22°C privzeli vrednosti, ki jih je prav tako predlagala IAWQ raziskovalna skupina (za 20°C), za vrednosti parametrov pri 15°C pa smo uporabili vrednosti iz študijskega modela ČN (Coop, 2002). Vrednosti parametrov ASM1 modela za 15 in 20°C so podane v Tabeli 3.

Naslednji korak je bila izbira vrednosti pretokov modela. Izbrali smo vrednosti, ki jih prikazuje Tabela 7 in ki so skladne z vrednostmi pretokov na sami laboratorijski pilotni napravi.

Simbol Enota		Vrednost v modelu TOX	
$Q_{dot}$	m³/dan	1,2	
$Q_1$	m³/dan	2,4	
$Q_2$	m³/dan	2,4	
$Q_r$	m³/dan	1,2	
Q <sub>izt</sub>	m <sup>3</sup> /dan	1,2	

**Tabela 7:** Vrednosti pretokov v modelu TOX

Za vrednosti komponent, oziroma spremenljivk stanja modela ASM1 na dotoku v proces TOX, smo privzeli vrednosti, ki so podane v Tabeli 8. Te vrednosti smo določili tako, da smo imeli na dotoku v TOX model približno enako povprečno vrednost koncentracij *TSS*, organskih snovi in dušikovih snovi, kot so bile izmerjene (Stražar in sod., 2006).

Poudariti je tudi treba, da so bile nastavljene vrednosti vseh komponent na dotoku našega modela TOX konstantne (njihove vrednosti se po času niso spreminjale), medtem ko so se vrednosti komponent na dotoku na laboratorijsko pilotno napravo tekom študije nenehno spreminjale, saj je dotok predstavljala realna usedena odpadna voda oziroma iztok iz mehanskega čiščenja CČN Domžale-Kamnik. O sami sestavi odpadne vode na dotoku, oziroma o vrednostih posameznih komponent v odpadni vodi na dotoku nimamo podatkov, zato ne vemo zagotovo, kaj točno se je na samem dotoku na laboratorijsko pilotno napravo v resnici dogajalo.

Simbol	Vrednost	Enota
$S_I$	40	gKPK/m <sup>3</sup>
$S_S$	20	gKPK/m <sup>3</sup>
$X_I$	5	gKPK/m <sup>3</sup>
$X_S$	330	gKPK/m <sup>3</sup>
$X_{B,H}$	50	gKPK/m <sup>3</sup>
$X_{B,A}$	5	gKPK/m <sup>3</sup>
$X_P$	5	gKPK/m <sup>3</sup>
$S_O$	6	gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>
$S_{NO}$	6	gN/m³
$S_{NH}$	2	gN/m³
$S_{ND}$	1	gN/m <sup>3</sup>
$X_{ND}$	1	gN/m <sup>3</sup>
$S_{ALK}$	4	gN/m <sup>3</sup>

Tabela 8: Vrednosti spremenljivk stanja na dotoku v model TOX

Da smo lahko odziv modela primerjali z meritvami, smo uporabili enačbo za izračun netopnih snovi modela *TSS* iz nekaterih spremenljivk stanja modela, kot to prikazuje Enačba (26). *TSS* smo izračunali kot vsoto netopnega počasi biorazgradljivega substrata, heterotrofne in avtotrofne biomase, produktov odmiranja biomase in netopne inertne snovi, pomnožene s pretvornim koeficientom 0,75 (g/g KPK) (Coop, 2002).

$$TSS = 0.75 \cdot \left(X_{S} + X_{BH} + X_{BA} + X_{P} + X_{I}\right)$$
(26)

#### 3.3.3 Simulacija enačb modela TOX po Eulerjevi metodi

Enačbe modela TOX smo simulirali v programskem paketu MATLAB po Eulerjevi metodi. Zaradi obsežnosti kode oziroma zapisa programa za simulacijo modela TOX je le-ta podana v Prilogi B.

Vse koncentracije komponent oziroma spremenljivke stanja obeh TOX reaktorjev in usedalnika smo spreminjali po času po naslednjih enačbah:

Prvi TOX reaktor:

$$c_{1_{n+1}} = c_{1_n} + \left(\frac{1}{V_1} \cdot \left(Q_{dot}c_{1_{i_n}} + Q_rc_{1_r} - Q_1c_{1_n}\right) + r_{c_{1_n}}\right) \cdot h, \qquad (27)$$

kjer je:

 $c_{1_n}$  vrednost koncentracije komponente v prvem TOX reaktorju v n koraku,

- $c_{1_{n+1}}$  vrednost koncentracije komponente v prvem TOX reaktorju v n+1 koraku,
- $V_1$  volumen prvega reaktorja (m<sup>3</sup>),
- *h* časovni korak,
- $r_{c_{1n}}$  stopnja spremembe spremenljivke stanja (g/m<sup>3</sup>.dan).

Drugi TOX reaktor:

$$c_{2_{n+1}} = c_{2_n} + \left(\frac{1}{V_2} \cdot Q_2 \cdot (c_{1_n} - c_{2_n}) + r_{c_{2_n}}\right) \cdot h , \qquad (28)$$

kjer je:

- $c_{2_n}$  vrednost koncentracije komponente v drugem TOX reaktorju v n koraku,
- $c_{2_{n+1}}$  vrednost koncentracije komponente v drugem TOX reaktorju v n+1 koraku,
- $V_2$  volumen drugega TOX reaktorja (m<sup>3</sup>),
- $r_{c_{2n}}$  stopnja spremembe spremenljivke stanja (g/m<sup>3</sup>.dan).

<u>Usedalnik:</u>

$$c_{u_{n+1}} = c_{u_n} + \left(\frac{1}{V_u} \cdot Q_2 \cdot (c_{2_n} - c_{u_n})\right) \cdot h, \qquad (29)$$

Kjer je:

 $c_{1_n}$  vrednost koncentracije komponente v usedalniku v n koraku,

 $c_{u_{n+1}}$  koncentracije komponente v usedalniku v n+1 koraku,

 $V_{\mu}$  volumen usedalnika (m<sup>3</sup>),

 $r_{c_{u_n}}$  stopnja spremembe spremenljivke stanja (g/m<sup>3</sup>.dan).

# 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Glavni namen postavitve matematičnega modela so bile simulacijske analize modela, torej prikaz dinamičnih odzivov modela TOX na neke želene spremembe, kot je na primer sprememba ene od obratovalnih konstant modela. Pri validaciji modela pa smo opazovali njegove odzive in ugotavljali ali so ti odzivi skladni s pričakovanimi odzivi. Ugotovili smo, da so vrednosti modela v območju meritev, in model sprejeli kot zadovoljiv. Seveda pa simulacijski odzivi, ki smo jih pri modelu dobili, predstavljajo le približne odzive realnega pilotnega sistema, na dano spremembo. Pri simulacijskih analizah smo s simulacijami želeli pokazati spreminjanje koncentracij netopnih snovi v procesu TOX glede na spreminjanje nekaterih obratovalnih pogojev, kot je na primer sprememba pretoka dotoka, sprememba velikosti koncentracij na dotoku in sprememba koncentracije raztopljenega kisika. Odziv modela smo uporabili tudi za izračun učinka odstranjevanja netopnih snovi in ga primerjali z učinkom odstranjevanja, ki smo ga dobili iz meritev.

### 4.1 Simulacija modela TOX

Simulacijski model v tem diplomskem delu je matematični zapis modela pilotne čistilne naprave, prirejen tako, da smo lahko z njim izvajali simulacije v Matlabu.

Inicializacija, oziroma prvi zagon matematičnega programa simulacijskega modela, je potekala tako, da smo na začetku simulirali model pri konstantnem dotoku tako dolgo, da so se vse koncentracije, ki smo jih opazovali, ustalile. Čas simulacije smo pri inicializaciji postavili na 400 dni. V tem obdobju so se vrednosti spremenljivk stanja modela ustalile, nato pa smo za vsa začetna stanja koncentracij obeh TOX reaktorjev in usedalnika, nastavili nove, ustaljene vrednosti spremenljivk. S tem smo precej skrajšali čas vseh nadaljnjih simulacij.

### 4.2 Validacija modela TOX

Z validacijo kalibriranega matematičnega modela ugotovimo ali naš model uspešno napoveduje koncentracije procesnih spremenljivk pri dinamičnih pogojih. Makinia in Wells (2000) v svojem članku navajata validacijo stacionarnega stanja in dinamično validacijo. Razlika med njima je v tem, da pri validaciji stacionarnega stanja preverjamo rešitev matematičnega modela le v eni točki delovanja, medtem ko se dinamična validacija izvaja v širšem območju delovanja.

Bližja kot je napoved modela realnim eksperimentalnim podatkom, večje je zaupanje v tak matematični model in v njegove napovedi oziroma simulacije. Najbolj je verjetno, da bo matematični model z veliko gotovostjo dobro opisoval stanje čistilne naprave, kjer so se izvajale meritve. Večja negotovost oziroma dvom v rešitev matematičnega modela se lahko pojavi pri napovedi delovanja izven stanja obratovanja, kjer so se izvajale meritve. Napačna napoved in s tem napačen model se lahko pojavi tudi zaradi napačne kalibracije, kjer lahko določen pomemben parameter prevzame vrednost oziroma težo drugega parametra.

Validacija našega modela je bila izvedena na dinamičen način. Uporabili smo dinamični matematični model z znanimi kinetičnimi in stehiometričnimi vrednostmi parametrov. Za validacijo modela smo uporabili vrednosti parametrov ASM1 modela, pri 20°C (Tabela 3), saj smo se želeli kar najbolje približati pogojem na realni pilotni napravi, kjer je bila vzdrževana temperatura suspenzije aktivnega blata okoli 22°C. Vrednosti vseh začetnih stanj obeh reaktorjev so bile enake vrednostim komponent na dotoku (Tabela 7). Ker gre za dinamičen model, smo morali vsako morebitno nastalo spremembo obratovanja pilotne naprave upoštevati tudi v modelu. To pomeni, da smo spreminjali obratovalne pogoje. Po 20. dnevu obratovanja so na pilotni ČN povišali vrednost pretoka na dotoku iz 1,2 na 1,6 m<sup>3</sup>/dan, oziroma so skrajšali *HRT* iz 8 na 6 ur. Enako smo storili tudi mi v simulaciji modela TOX. Na 20. dan simulacije smo povečali dotok v prvi TOX reaktor, s čimer so se posledično povečali tudi vsi ostali pretoki. Opazovali smo, ali se bo model pravilno odzval. Pretok na dotoku smo 50. dan, tako kot na meritvah, zopet vrnili na osnovno vrednost dotoka.

Pri dinamičnem odzivu matematičnega modela smo dobili vrednosti *TSS* v reaktorjih in usedalniku procesa TOX v odvisnosti od časa. Validacija modela TOX z meritvami, je prikazana na Slikah 18 do 21.



Slika 18: Prikaz pretoka na dotoku.



Slika 19: Ujemanje meritev TSS2\_m z odzivom modela TSS2.



Slika 20: Ujemanje meritev TSSr\_m z odzivom modela TSSr.



Slika 21: Ujemanje meritev TSSizt\_m z odzivom modela TSS<sub>izt</sub>.

Pri validaciji modela TOX smo primerjali vrednosti koncentracij netopne snovi modela (TSS<sub>2</sub>, TSS<sub>r</sub>, TSS<sub>izt</sub>) z vrednostmi koncentracij iz meritev (TSS2\_m, TSSr\_m, TSSizt\_m). Iz Slike 19 je razvidno, da dosežemo večino časa kar dobro ujemanje med koncentracijama TSS<sub>2</sub> in TSS2 m. Še boljše ujemanje je razvidno iz Šlike 20. kjer gre za prikaz koncentracij TSSr in TSSr\_m. Pri koncentraciji netopne snovi na iztoku TSS<sub>izt</sub> (Slika 21) pa je ujemanje modela z meritvami v zadnjem obdobju slabše, saj so povprečne vrednosti koncentracije TSS<sub>izt</sub> modela (72 mg/L) precej višje od povprečnih vrednosti, ki smo jih dobili iz meritev (36,8 mg/L). Do tega odstopanja je verjetno prišlo zaradi tega, ker ne vemo, kaj točno se je dogajalo s koncentracijami komponent na samem dotoku na pilotno napravo. Vemo le, da so se vrednosti koncentracij na dotoku spreminjale. Poleg tega je možno, da se je v tem času odstranila večja količina netopnih snovi iz naprave (visok TSS<sub>irt</sub>), s čimer se je količina netopnih snovi v napravi nato zmanjšala. Še enkrat pa je treba tudi poudariti, da se nastavljene vrednosti vseh komponent v našem modelu TOX na dotoku po času niso spreminjale, medtem ko so se vrednosti komponent na dotoku na laboratorijsko pilotno napravo tekom študije nenehno spreminjale, saj je dotok na napravo predstavljal iztok iz mehanskega čiščenja CČN Domžale-Kamnik. Boljše ujemanje med modelom in meritvami bi tako verjetno lahko dosegli, če bi imeli na voljo dodatne meritve komponent na dotoku v proces TOX.

Kot smo že opisali v podpoglavju Meritve na pilotni laboratorijski napravi, dušikovih komponent nismo opazovali, lahko pa za primer povemo, da smo imeli na dotoku v model TN okoli 15 mg/L, na iztoku iz modela pa smo dobili TN 16,4 mg/L. Razlika v

skupnem dušiku na iztoku med modelom in meritvami je bila tako praktično zanemarljiva.

Na podlagi validacije modela procesa TOX smo sprejeli model kot zadovoljiv in ga kot takega uporabili za izvajanje simulacijskih analiz.

### 4.3 Simulacijske analize modela TOX

Simulacijske analize smo opravili z vrednostmi parametrov ASM1 modela pri 15°C (Tabela 3). Takšen pristop se nam je zdel smiseln zaradi tega, ker smo želeli opazovati odzive modela pri povprečni letni temperaturi odpadne vode in ne pri nadpovprečno temperaturi (20°C), ki jo imamo samo v poletnih mesecih.

Pri simulacijskih analizah so nas v prvi vrsti zanimali procesi odstranjevanja netopnih komponent izraženih kot koncentracija celotne netopne snovi *TSS* v sistemu in stopnja oziroma delež le-teh, ki se v procesih TOX odstrani, saj je bil glavni namen postavitve TOX sistema ravno razgradnja netopnih komponent sistema brez dodatnega iztoka za odvečno blato.

Izvedli smo tri simulacijske analize. Najprej simulacijsko analizo vpliva pretoka dotoka v TOX proces, nato analizo vpliva vrednosti koncentracij na dotoku v TOX proces in na koncu še analizo vpliva koncentracij kisika v obeh TOX reaktorjih. Rezultate smo predstavili grafično, zraven pa podali tudi opise in obrazložitve vzrokov oziroma razlogov za dobljene odzive oziroma rezultate.

#### 4.3.1 Simulacijska analiza vpliva pretoka na dotoku

Za vsak sistem lahko poiščemo njegove statične in dinamične lastnosti, oziroma karakteristike. Statična karakteristika sistema podaja zvezo med vhodno in izhodno veličino v ustaljenem, oziroma stacionarnem stanju. Za določitev statične karakteristike sistema smo v tem primeru spreminjali le velikost pretoka odpadne vode na dotoku v prvi TOX reaktor. Osnovni pretok na dotoku je na ČN znašal 1,2 m<sup>3</sup>/dan. Za dosego ustaljenih stanj modela smo potrebovali čas simulacije okoli 100 dni. Karakteristika, ki smo jo pri tem dobili, predstavlja statično karakteristiko sistema, ki kaže odvisnost koncentracij *TSS* v ustaljenem stanju od vrednosti pretoka na dotoku.

Na Slikah 22 do 24 so prikazane ustaljene vrednosti spremenljivk stanja pri različnih vrednostih pretoka na dotoku (statične karakteristike) in sicer posamično za  $TSS_2$ ,  $TSS_r$  in  $TSS_{izt}$ .







Slika 23: Vpliv pretoka na dotoku na TSS<sub>r</sub>.





Statične karakteristike vpliva  $Q_{dot}$  na opazovane koncentracije *TSS* niso linearne. Pri nizkih vrednostih pretoka dotoka je naklon karakteristik večji in pri visokih vrednostih manjši. Naklon karakteristik je pri osnovnem pretoku dotoka 1,2 m<sup>3</sup>/dan majhen. Če bi na primer želeli zmanjšati povprečno koncentracijo *TSS<sub>izt</sub>* za polovico, bi morali v našem primeru zmanjšati pretok dotoka Q<sub>dot</sub> za okoli 10 krat, torej iz 1,2 m<sup>3</sup>/dan na približno 0,12 m<sup>3</sup>/dan, oziroma bi morali povečati HRT naprave iz 8 na 80 ur!

Na tem mestu je potrebno omeniti tudi netočnost uporabljenega modela usedalnika pri zelo visokih pretokih dotoka v proces TOX. Model usedalnika predpostavlja, da je razmerje med koncentracijo netopne snovi, ki izstopa iz usedalnika skozi iztok in ki vstopa v usedalnik vedno 0.01, kar pri visokih pretokih v realnem usedalniku ne velja. Pri visokih pretokih se namreč usedanje v realnem usedalniku poslabša in tako mnogo več netopne snovi izteka skozi iztok usedalnika. Torej, z modelom, ki ga uporabljamo lahko dobimo realne rezultate kvečjemu pri nekajkratnem osnovnem dotoku, pri višjih pa ne.

Poseben pomen za ocenjevanje lastnosti sistema imajo tudi dinamični odzivi sistema, ki opisujejo obnašanje sistema v odvisnosti od časa pri spreminjanju vhodnega signala.

V našem primeru smo pri dinamičnih odzivih sistema opazovali časovni potek koncentracij *TSS*<sub>2</sub>, *TSS*<sub>r</sub> in *TSS*<sub>izt</sub> pri spremembi pretoka dotoka in sicer v dveh primerih. Prvi primer predstavlja spremembo pretoka dotoka po 20. dnevu iz osnovnega 1,2 m<sup>3</sup>/dan na polovičnega 0,6 m<sup>3</sup>/dan in nato ponovno spremembo pretoka dotoka nazaj na osnovni dotok (50. dan). Tako smo simulirali tridesetdnevno obdobje pri manjši hidravlični obremenitvi (torej pri krajšem *HRT*). V drugem primeru simulacije dinamičnih odzivov smo sprememba je prav tako nastopila na 20. dan simulacije, 50. dan pa smo pretok na dotoku zopet nastavili nazaj na osnovno vrednost. S tem smo dobili simulacijo modela za tridesetdnevno obdobje pri večji hidravlični obremenitvi.

Na Sliki 25 so prikazane spremembe pretoka na dotoku  $Q_{dot}$  na polovično vrednost, na Slikah 26 do 28 pa so prikazani dinamični odzivi posameznih koncentracij *TSS* (*TSS*<sub>2</sub>, *TSS*<sub>r</sub>, *TSS*<sub>izt</sub>).



Slika 25: Dinamični potek spremembe pretoka na dotoku.







*Slika 27*: Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>r</sub> na spremembe pretoka na dotoku.



*Slika 28*: Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>izt</sub> na spremembe pretoka na dotoku.

Iz grafov dinamičnih odzivov koncentracij *TSS* na spremembe pretoka dotoka na polovično vrednost vidimo, da se koncentracije  $TSS_2$ ,  $TSS_r$  in  $TSS_{izt}$  v 30 dneh znižajo za okoli 17%. Opaziti je tudi, da se vrednosti koncentracij na vseh grafih v 30 dneh še niso ustalile. Za dosego ustaljenega stanja bi tako potrebovali daljši čas simulacije, kar pomeni, da se koncentracije *TSS* pri spremembi pretoka dotoka spreminjajo zelo počasi.

Na Sliki 29 je prikazan dinamični potek spremembe pretoka dotoka  $Q_{dot}$  na dvojno vrednost (2,4 m<sup>3</sup>/dan), Slike 30 do 32 pa prikazujejo dinamične odzive posameznih koncentracij *TSS* (*TSS*<sub>2</sub>, *TSS*<sub>r</sub>, *TSS*<sub>izt</sub>).



Slika 29: Dinamični potek spremembe pretoka na dotoku.



Slika 30: Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>2</sub> na spremembe pretoka na dotoku.



*Slika 31:* Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>r</sub> na spremembe pretoka na dotoku.



*Slika 32:* Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>izt</sub> na spremembe pretoka na dotoku.

Iz potekov dinamičnih odzivov koncentracij *TSS* pri spremembi pretoka dotoka na dvojno vrednost je razvidno, da se koncentracije *TSS* zvišajo. Koncentracije *TSS*<sub>2</sub>, *TSS*<sub>r</sub> in *TSS*<sub>izt</sub> se pri tej simulaciji v 30 dneh povečajo za okoli 20%. Iz potekov tudi opazimo, da se nobena od koncentracij *TSS* pri spremembi pretoka dotoka v 30 dneh še ni ustalila, kar pomeni, da se koncentracije *TSS* ustalijo zelo počasi.

4.3.2 Simulacijska analiza vpliva koncentracij komponent na dotoku

Pri tej simulaciji smo spreminjali velikost koncentracij vseh komponent modela na dotoku v prvi TOX reaktor in pri tem opazovali, kako se bo model obnašal. Statične karakteristike sistema smo dobili tako, da smo dovolj dolgo simulirali model pri različnih koncentracijah komponent na dotoku, oziroma pri različnem korekcijskem

faktorju koncentracij dotoka. Pri tem korekcijski faktor ena predstavlja osnovno vrednost komponent dotoka. Statične karakteristike v tem primeru tako kažejo odvisnost koncentracij *TSS* modela v ustaljenem stanju od koncentracij na dotoku.

Na Slikah 33 do 35 so prikazane ustaljene vrednosti spremenljivk stanja pri različnih vrednostih koncentracij na dotoku, in sicer posamično za koncentracijo  $TSS_2$ ,  $TSS_r$  in  $TSS_{izt}$ .



Slika 33: Vpliv vrednosti koncentracij na dotoku na TSS<sub>2</sub>.



Slika 34: Vpliv vrednosti koncentracij na dotoku na TSS<sub>r</sub>.



#### Slika 35: Vpliv vrednosti koncentracij na dotoku na TSS<sub>izt</sub>.

Vpliv koncentracij dotoka na koncentracije *TSS* je linearen. Tako velja, da če se povečajo koncentracije na dotoku za enkrat, se za enkrat povečajo tudi koncentracije *TSS*. To tudi pomeni, da je vpliv sprememb koncentracij na dotoku na proces velik.

Dinamične odzive vpliva koncentracij komponent na dotoku na koncentracije *TSS* smo dobili tako, da smo simulirali odziv modela na spremembo koncentracij komponent na dotoku. Vrednosti koncentracij komponent na dotoku smo, podobno kot pri dinamičnih simulacijah pri spremembi pretoka dotoka, spremenili po 19. dnevu simulacije. Pri tem smo spremenili vrednosti koncentracij vseh komponent na dotoku v TOX reaktor in sicer na polovične oziroma dvojne osnovne vrednosti koncentracij. Po 30. dneh takega obratovanja smo nato vrednosti teh koncentracij zopet vrnili na osnovno vrednost. Tako smo dobili odzive, ki prikazujejo, kaj se z modelom dogaja, če zmanjšamo oziroma povečano obremenitev na dotoku. Dotoka in ostalih pretokov pri tej simulaciji nismo spreminjali, saj smo želeli dobiti odzive modela le na spremembe koncentracij na dotoku. Dinamični poteki in odzivi koncentracij *TSS* modela na spremembo koncentracij na dotoku so podani na Slikah 37 do 43.



Slika 36: Dinamični potek sprememb koncentracij na dotoku



**Slika 37:** Dinamični odzivi koncentracije TSS<sub>2</sub> na spremembe koncentracij na dotoku.



*Slika 38:* Dinamični odzivi koncentracije TSS<sub>r</sub> na spremembe koncentracij na dotoku.



*Slika 39:* Dinamični odzivi koncentracije TSS<sub>izt</sub> na spremembe koncentracij na dotoku.



Slika 40: Dinamični potek sprememb koncentracij na dotoku.



**Slika 41:** Dinamični odzivi koncentracije TSS<sub>2</sub> na spremembe koncentracij na dotoku.



*Slika 42:* Dinamični odzivi koncentracije TSS<sub>r</sub> na spremembe koncentracij na dotoku.



*Slika* 43: Dinamični odzivi koncentracije TSS<sub>izt</sub> na spremembe koncentracij na dotoku.

Opazimo, da so se koncentracije *TSS* pri podvojenih vrednostih koncentracij komponent dotoka v 30 dneh povečale za okoli 80%. Pri spremembi koncentracij na dotoku na polovične vrednosti pa so se koncentracije *TSS* po 30 dneh zmanjšale za okoli 33 %. Iz dinamičnih odzivov modela na spremembe koncentracij komponent na dotoku vidimo, da se vrednosti modela v 30 dneh še niso ustalile. To kaže, da se koncentracije *TSS* tudi pri spremembi koncentracij na dotoku spreminjajo zelo počasi.

# 4.3.3 Simulacijska analiza vpliva koncentracije raztopljenega kisika v TOX reaktorjih

Pri tej analizi smo spreminjali koncentracijo raztopljenega kisika v obeh TOX reaktorjih in na samem dotoku v TOX sistem in sicer od 0 do 6 mg O<sub>2</sub>/L. Zanimalo nas je katera je tista koncentracija raztopljenega kisika, pri kateri še vsi procesi potekajo v celoti. Namen teh simulacij je bil tako ugotoviti, do katere spodnje vrednosti še lahko zmanjšamo koncentracijo raztopljenega kisika, kar nam v realni napravi pomeni nižje stroške prezračevanja, saj so stroški prezračevanja povezani ravno s količino zraka, ki ga je v reaktorje potrebno vpihovati.

Na Slikah 44, 45 in 46 so prikazani rezultati vpliva koncentracije raztopljenega kisika na ustaljene vrednosti (statične karakteristike sistema) koncentracije netopne snovi v drugem TOX reaktorju ( $TSS_2$ ), v reciklu ( $TSS_r$ ) in na iztoku ( $TSS_{izt}$ ).



Slika 44: Vpliv koncentracije raztopljenega kisika na koncentracijo TSS<sub>2</sub>



Slika 45: Vpliv koncentracije raztopljenega kisika na koncentracijo TSS<sub>r</sub>



Slika 46: Vpliv koncentracije raztopljenega kisika na koncentracijo TSS<sub>izt</sub>

Kot vidimo, dobimo z modelom dobro čiščenje tudi pri zelo nizkih koncentracijah raztopljenega kisika, temu pa ni tako v realnosti, kjer morajo biti koncentracije raztopljenega kisika višje. Na pilotni napravi so bile uporabljene višje koncentracije raztopljenega kisika predvsem zaradi varnosti (zaradi spremenljivega dotoka, problema plavajočega blata pri nizkih koncentracijah kisika, spreminjanja temperature, spreminjanja komponent na dotoku, itd.). Model kaže, da koncentracije raztopljenega kisika ne smejo biti nič ali zelo nizke. S stališča stroškov prezračevanja pa tudi ni smiselno, da so previsoke. Verjetno bi lahko bile koncentracije kisika približno vsaj za polovico nižje od dejanskih (okoli 3 mg/l).

Izvedli smo tudi dinamične analize vpliva koncentracije raztopljenega kisika na koncentracije *TSS*. Simulacije smo izvedli tako, da smo po 20. dnevu spremenili koncentracijo raztopljenega kisika iz 6 na 0 mg/l, po 30 dneh pa smo koncentracijo kisika vrnili nazaj na 6 mg/L. Rezultati dinamičnih odzivov na spremembe koncentracij raztopljenega kisika so podani na Slikah 47 do 50.



*Slika* 47: Dinamični potek sprememb koncentracije raztopljenega kisika.



**Slika 48:** Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>2</sub> na spremembe koncentracije raztopljenega kisika.



*Slika 49:* Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>r</sub> na spremembe koncentracije raztopljenega kisika.



*Slika 50:* Dinamičen odziv koncentracije TSS<sub>izt</sub> na spremembe koncentracije raztopljenega kisika.

Iz dinamičnih odzivov koncentracij *TSS* na spremembe koncentracije raztopljenega kisika vidimo, da se vrednosti komponent v času 30 dni še niso ustalile. Odsotnost kisika pomeni zaustavitev rasti biomase v sistemu. Posledično dobimo na iztoku zato višjo koncentracijo netopne snovi  $TSS_{izt}$ , saj so biološki procesi v TOX reaktorju zaustavljeni, končna oksidacija organske snovi zato ne poteka več, netopna snov pa zaradi tega uhaja iz naprave skozi iztok. Koncentracije *TSS* se tudi pri spremembi koncentracije kisika zelo počasi spreminjajo in sicer v časovnem obdobju nekaj tednov.

### 4.4 Učinek odstranjevanja netopnih snovi v procesu TOX

Uspešnost odstranjevanja netopne snovi lahko v našem primeru ocenjujemo s primerjavo koncentracij netopnih snovi *TSS* na dotoku in iztoku procesa TOX. Povprečna vrednost netopnih snovi po modelu je bila na dotoku 296 mg/L in iztoku 72 mg/L, povprečna vrednost netopnih snovi iz meritev na dotoku pa je bila 270 mg/L, in na iztoku 37 mg/L. Povprečni učinek odstranjevanja netopnih snovi po modelu je tako znašal 75,5%, medtem ko je bil povprečni učinek odstranjevanja netopnih snovi iz meritev malo višji in sicer 86,4%. Vidimo, da proces TOX dobro odstranjuje odvečne netopne snovi. Z modelom bi se učinku odstranjevanja iz meritev verjetno lahko še bolj približali, če bi imeli na voljo dodatne meritve ali ocene nekaterih netopnih komponent na dotoku v TOX ( $X_{BH}$ ,  $X_{BA}$ ,  $X_S$ ,  $X_I$ ,  $X_P$ ). Boljše ujemanje bi verjetno tudi lahko dosegli, če bi spremenili vrednosti nekaterih kinetičnih parametrov modela ASM1. Zaradi zahtevnosti te naloge pa ta izziv ostaja, kot ena od možnosti, za nadaljnje raziskovalno delo.

# 5 ZAKLJUČKI

V diplomskem delu je bila prikazana postavitev dinamičnega matematičnega modela laboratorijske pilotne naprave končne oksidacije TOX, ki se uporablja za odstranjevanje odvečnih netopnih snovi v čistilni napravi.

Matematičen model smo validirali z meritvami koncentracij *TSS* na procesu TOX za obdobje štirih mesecev. Validacija je pokazala, da se koncentracije *TSS* modela v nekaterih obdobjih študije dobro ujemajo z meritvami *TSS* na laboratorijski pilotni napravi, v določenih obdobjih pa so odstopanja modela velika. Do teh odstopanj je prišlo tudi zaradi tega, ker se vrednosti komponent na dotoku v model niso spreminjale, medtem ko so se vrednosti komponent na dotoku v laboratorijsko pilotno napravo nenehno spreminjale, saj je dotok na napravo predstavljal iztok iz mehanskega čiščenja ČN Domžale-Kamnik. Boljše ujemanje bi tako lahko dosegli, če bi imeli na voljo dodatne meritve komponent na dotoku v TOX.

Kljub delnemu odstopanju modela od meritev smo sprejeli model kot zadovoljiv in ga uporabili za izvajanje simulacijskih analiz. Naredili smo simulacijske analize vpliva spremembe pretoka na dotoku, spremembe koncentracij na dotoku in spremembe koncentracij raztopljenega kisika na koncentracije TSS. Ugotovili smo, da je vpliv pretoka na dotoku v TOX na koncentracije TSS, pri nizkih vrednostih pretoka večji kot pri visokih vrednostih. To v našem primeru pomeni, da če želimo zmanjšati koncentracije TSS na polovične vrednosti, moramo zmanjšati pretok na dotoku za približno desetkrat. Vpliv spremembe koncentracij komponent na dotoku na koncentracije TSS je velik in velja, da če se koncentracije komponent na dotoku povečajo za enkrat, se za enkrat povečajo tudi koncentracije TSS. Model tudi kaže, da bi lahko bile koncentracije kisika v aerobnih reaktorjih procesa TOX vsaj za polovico nižje od dejansko uporabljenih, s čimer bi lahko precej zmanjšali stroške prezračevanja, odstranjevanja netopnih snovi pa s tem ne bi poslabšali. Dinamični odzivi modela na spremembe obratovalnih konstant pa so pokazali, da se koncentracije TSS procesa TOX zelo počasi spreminjajo in sicer v časovnem obdobju nekaj tednov.

Izračunani so bili tudi učinki odstranjevanja netopnih snovi procesa TOX po modelu in iz meritev. Povprečni učinek odstranjevanja netopnih snovi po modelu je bil 75,5%, medtem ko je bil iz meritev malo višji in enak 86,4%. Kljub nekoliko manjšemu učinku odstranjevanja netopnih snovi modela, lahko govorimo o dobrem učinku odstranjevanja netopnih snovi v procesu TOX.

Kot možnost za nadaljnje delo, bi bila dopolnitev modela s podatki o vrednostih posameznih komponent na dotoku v proces TOX. Nadalje bi lahko popravili vrednosti nekaterih kinetičnih parametrov modela ASM1. V model pa bi lahko tudi dodali temperaturno odvisnost nekaterih kinetičnih parametrov modela ASM1. Matematični model TOX bi lahko tako nadalje uporabili za dimenzioniranje in analiziranje ČN.

### **6 VIRI IN LITERATURA**

- Abbassi B., Dullstein S., Rabiger N. (2000): *Minimization of excess sludge production by increase of oxygen concentration in activated sludge flocs; experimental and theoretical approach*, Water Research, Vol. 34, Number 1, str. 139-146.
- Alberts, B., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Walter, P. (2002): *Molecular Biology of the Cell,* 4th edition. Garland Science, 1616 str.
- Birk-Levstek M. (2002): *Modeliranje dinamičnega delovanja pilotne biološke čistilne naprave za odstranjevanje ogljikovih in dušikovih spojin*. Magistrsko delo. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani.
- Copp, J., B. (ed.) (2002). *The COST Simulation Benchmark Description and Simulator Manual*. ISBN 92-894-1658-0, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Dupont, R., Sinkjær, O. (1994): *Optimisation of wastewater treatment plant by means of computer models.* Water Science and Technology str. 181-190.
- Eckenfelder, W.W., Grau, P. (1992): Activated Sludge Processes Design and Control Theory and Practice. Water quality Management Library. Vol.1, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster.
- Grady, L., C., L., Daigger, G., T., Lim, H., C.(1999): *Biological Wastewater Treatment*, 2. izdaja, Marcel Dekker, USA.
- Härtel, L. and Pöpel, H.J. (1991): *A dynamic secondary clarifier model including processes of sludge thickening*. Water Science and Technology, Volume 25, Number 6, str. 267-284.
- Henze, M., Grady, C., P., L., Gujer, W., Marais, G. v. R., Matsuo, T. (1987): *Activated sludge model No. 1*, IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1, IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment, England.
- Henze, M., Harremoes, P., Jansen, J. C., Arvin, E. (1995). *Wastewater Treatment* - *Biological and Chemical Processes*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany: 383 str.
- Kelly, H.G. (2005): *Emerging Processes in Biosolids Treatment*, J. Environ. Eng. Sci., str. 175-186.
- Kompare B., Atanasova N., Uršič M., Drev D., Vahtar M. (2007): *Male čistilne naprave na območju razpršene poselitve.* 1. izdaja. Ljubljana, Slovenija. FGG-IZH Ljubljana, ICRO Domžale: 57 str.
- Lessard, P. and Beck, M.B. (1991): Dynamic modeling of wastewater treatment processes: its current status. *Environ. Sci. Technol.*, Volume 25, Number 1, str. 30-39.

- Levstek M., Burica O., Stražar M., Hvala N. (2001): *A study of the MBBR nitrogen removal process.* 9th IWA Specialised Conference Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, Conference Proceedings (poster papers), 1st-4th Sept 2003, Praha, Czech Republic, str. 19-26.
- Lindberg C.F. (1997): *Control and estimation strategies applied to the activated sludge processes*. Doctoral thesis, Uppsal university, Sweden.
- Liu Y, Tay JH.( 2001): *Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process*. Biotechnol Adv; str. 97-107.
- Ludzak, P., Ettinger, M.B. (1962): *Controlling operation to minimize activated sludge effluent nitrogen*. J. Water Pollution Control Fed., str. 920-931.
- Makinia, J., Wells. S. A. (2000): A general model of activated sludge reactor with dispersive flow – I. model development and parameter estimation. Water Research, Vol. 34, Number 10, str. 3987-3996.
- Matko D. (1992): *Identifikacije*. Fakulteta za elektrotehniko Univerze v Ljubljani.
- Michalova, M.; Matulova, D. (2005): Management of Sewage Sludge and Biowaste in the Czech Republic – State of the Art. Proceedings of the 10<sup>th</sup> European Biosolids and Biowaste Conference, Session 02 [CD-ROM]; Wakefield, UK, Nov 13-16; Aqua Enviro Technology Transfer: Wakefield, UK.
- Monod J. (1949): *The growth of bacterial cultures*. Ann. Rev. Microbiol. 3, str. 371-394.
- Orhon, D., Artan, P.A. (1991): *Modelling of activated sludge systems*. A Techonomic Publishing Company, Lancester, Pennsylvania, USA.
- Otterpohl, H., Harremoës, P., Capodaglio, A.G., Hellström, B.G., Henze, M., Jensen, K.N., Lynggard-Jensen, A., Søeberg, R. (1993): *Wastewater treatment plants under transient loading-performance, modeling and control.* Water Science and Technology, Volume 27, Number 12, str. 71-115.
- Otterpohl, R., Freund, M. (1992): *Dynamic models for clarifier of activated sludge plants with dry and wet weather flows.* Water Science and Technology. Volume 26, Number 5, str. 1391-1400.
- Roš M. (2001): *Biološko čiščenje odpadne vode*. GV Založba, Ljubljana.
- Roš M. (2005): *Sistemi čiščenja s problematiko odpadnega blata*. Kemijski inštitut, Ljubljana, Slovenija. 9 str., <u>www.sdzv-drustvo.si</u> (dostopno 4.10.2007).
- Rouse, J.D., Burica, O., Stražar, M., Levstek, M. (2006): A pilot-plant study of a moving-bed biofilm reactor system using PVA gel as a biocarrier for removals of organic carbon nad nitrogen. Zbornik IWA konference: Biofilm Systems VI; Amsterdam, Nizozemska: 10 str.
- Rouse, J.D., Yazaki, D., Cheng, Y., Koyama, T. and Furukawa, K. (2004): *Swimbed technology as an innovative attached-growth process for high-rate wastewater treatment*. Japanese Journal of Water Treatment Biology, Vol. 40, Number 3, str. 115-124.

- Rowlands, C. L. (2005): A Decade of Biosolids Development: 1995 to 2005. Proceeding of 10<sup>th</sup> European Biosolids and Biowaste Conference, Session 01, [CD-ROM]; Wakefield, UK, Nov 13-16; Aqua Enviro Technology Transfer: Wakefield, UK.
- Sakai, Y., Fukase, T., Yasui H., Shibata M. (2001): An activated sludge process without excess sludge production, Water Science and Technology: Adv;19(2), str. 97-107.
- Stražar M., Levstek M., Burica O., Rouse J.D. (2006): MBBR postopek čiščenja odpadne vode s PVA-gel nosilci, predstavljeno na simpoziju "Vodni dnevi 2006", 18-19. okt. 2006, Portorož, Slovenija: 10 str. <u>http://www.ccndomzale.si/ccn/index.php?option=com content&task=view&id=65&Itemid=245</u> (dostopno 28.1.2008)
- Takács, I., Patry, G.G., Nolasco, D. (1991): *A dynamic model of the clarification-thickening process*. Water research, Volume 25, Number 10, str. 1263-1271.
- Tchobanoglous, G. (1991): *Constructed wetlands: natural treatment system. p. 992-1002. In G. Tchobanoglous.* Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse. 3. ed. Metcaft. & Eddy. Mc Graw-Hill, Toronto: 1334 str.
- The MathWorks, Inc. MATLAB, *Using MATLAB*, Natick, 1999. <u>http://www.mathworks.com/products/matlab/</u> (dostopno 4.10.2007).
- Zec, M. (1997): *Modeliranje in simulacija bioloških procesov čiščenja odpadnih voda za namene načrtovanja vodenja*, Magistrska naloga, Fakulteta za elektrotehniko Univerze v Ljubljani.
- Zec, M. (1999): Vrednotenje in uporaba matematičnih modelov biološkega čiščenja odpadnih voda. Doktorska disertacija. Fakulteta za elektrotehniko Univerze v Ljubljani.
- Zupančič B. (1995): *Simulacija dinamičnih sistemov,* Fakulteta za elektrotehniko, Ljubljana: 282 str.

### PRILOGA A: BIOLOŠKI PROCESI IN REAKCIJE MODELA ASM1

### **BIOLOŠKI PROCESI**

V ASM1 modelu nastopa 8 bioloških procesov razgradnje odpadne vode  $\rho_i$ , ki jih zaradi lažje preglednosti lahko razdelimo glede na skupino mikroorganizmov, ki v procesu sodeluje (Gujer in sod., 2000).

#### 1. Aerobna rast heterotrofne biomase

Na račun heterotrofne biomase se porablja topni hitro razgradljivi substrat, pri čemer se porablja kisik. Kisik nastopa v preklopni funkciji, ki ustavi aerobno rast pri nizkih koncentracijah raztopljenega kisika.

Rast biomase modeliramo z Monodovo kinetiko (Monod, 1949), kjer se uporablja preklopno (saturacijsko) funkcijo oblike  $\left(\frac{S_s}{K_s + S_s}\right)$ . Aerobno rast heterotrofne biomase omejujejo hraniva, predvsem topni hitro razgradljivi substrat in koncentracija

kisika. Učinek posamezne sestavine v modelu je prikazan s saturacijsko funkcijo, ki ni idealni zapis, vendar so napake pri tem majhne. Ta način je izbran zaradi enostavnosti, saj te funkcije omogočajo zaustavitev vseh bioloških procesov, ko se koncentracije približajo nični vrednosti. Proces aerobne rasti heterotrofne biomase predstavlja naslednja enačba:

$$\rho_1 = \mu_H \left( \frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left( \frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \right) X_{B,H}.$$
(1A)

### 2. Anoksična rast heterotrofnih organizmov

Anoksična rast heterotrofov je omejena z nitratom kot mejnim elektronskim akceptorjem. Ob odsotnosti kisika so heterotrofni organizmi zmožni uporabljati nitrat kot elektronski akceptor in topni hitro razgradljivi substrat kot hranivo. Pri procesu nastaja heterotrofna biomasa in dušikov plin. Dušikov plin je končni produkt redukcije nitrata, kar se odrazi v spremembi alkalnosti. Za opis procesa se uporablja enako Monodovo kinetiko kot pri aerobni rasti, sprememba je le pri kinetičnem izrazu, ki je pomnožen s korekcijskim faktorjem za anoksično rast heterotrofov  $\eta_g$ , za katerega velja ( $\eta_g < 1$ ).

Odstranjevanje substrata pod anoksičnimi pogoji je počasnejše kot pod aerobnimi pogoji. To pa zaradi tega, ker je maksimalna hitrost rasti heterotrofov  $\mu_h$  nižja pod anoksičnimi pogoji in zaradi tega, ker je samo manjši del heterotrofne mase zmožen delovati z nitratom kot omejitvenim elektronskim akceptorjem. Anoksična rast je odvisna od koncentracije nitrata, podobno kot je aerobna rast omejena s koncentracijo raztopljenega kisika. Zato je anoksična rast ob prisotnosti kisika

omejena z izrazom  $\left(\frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O}\right)$ . Koeficient  $K_{O,H}$  ima enako vrednost kot v izrazu za

aerobno rast. Preklopna funkcija se pri aerobni rasti zmanjšuje, pri anoksični rasti pa povečuje. Enačba procesa anoksične rasti heterotrofov se glasi:

$$\rho_2 = \mu_H \left( \frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left( \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H} \,.$$
(2A)

#### 3. Aerobna rast avtotrofnih organizmov

Raztopljen amonijev dušik služi kot energetski vir za rast avtotrofnih nitrificirajočih organizmov, kjer kot končni produkt nastaja nitrat. Pri tem se porablja kisik v odvisnosti od tega, koliko amonijevega dušika se oksidira. Za izražanje odvisnosti med avtotrofno rastjo in raztopljeno koncentracijo amonijevega dušika in kisikom uporabimo dvojno saturacijsko funkcijo, pri čemer sta oba kinetična parametra za haterotrofno in avtotrofno rast in razkroj ( $K_{NH}$ ,  $K_{O,A}$ ) majhna. Enačba procesa aerobne rasti avtotrofne biomase je:

$$\rho_{3} = \mu_{A} \left( \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left( \frac{S_{O}}{K_{O,A} + S_{O}} \right) X_{B,A}.$$
(3A)

#### 4. Razkroj heterotrofnih organizmov

Razkroj heterotrofnih organizmov je modeliran v skladu s hipotezo o regeneraciji poginulih organizmov. Ko organizem odmre, del odmrlega materiala smatramo kot nerazgradljivi material, ostali del pa predstavlja netopni počasi razgradljivi substrat, ki služi kot hrana za mikroorganizme. Počasi razgradljivi substrat se hidrolizira, pri čemer se sprošča hitrorazgradljivi substrat. Če so razmere aerobne, bo ta substrat uporabljen za izgradnjo novih celic na račun kisika. Če pa so razmere anoksične, se bo celična rast pojavila na račun nitrata. Če nista prisotna niti kisik niti nitrat, se rast celic ne bo izvršila in razgradljive snovi se bodo akumulirale. Ponovno se bodo uporabile, ko se bodo zopet vzpostavili aerobni ali anoksični pogoji. Enačba procesa za razkroj heterotrofnih organizmov se glasi:

$$\rho_4 = b_H X_{B,H} \,. \tag{4A}$$

#### 5. Razkroj avtotrofnih organizmov

Razkroj avtotrofnih organizmov je obravnavan povsem enako kot razkroj heterotrofnih organizmov. Razkroj avtotrofnih organizmov nastane predvsem zaradi predatorstva in razkroja. Velikost koeficienta razkroja za avtotrofne bakterije je manjša kot za heterotrofne bakterije. Enačba procesa razkroja avtotrotrofnih organizmov se glasi:

$$\rho_5 = b_A X_{B,A} \,. \tag{5A}$$

#### 6. Amonifikacija raztopljenega organskega dušika

Sprememba biomase v netopni počasi razgradljiv substrat in nato v topni hitro razgradljiv substrat je povezana z vzporedno pretvorbo organskega dušika v amoniak s pomočjo heterotrofnih organizmov. Vodikovi ioni, ki se pri procesu pretvorbe porabijo, se kažejo kot sprememba alkalnosti. Enačba procesa je empirične narave, vendar se je pri modeliranju izkazala za primerno, če je povezana z enačbo procesa hidrolize ujetega organskega dušika:

$$\rho_6 = k_a S_{ND} X_{B,H} \,. \tag{6A}$$

#### 7. Hidroliza ujetih organskih snovi

Netopni počasi razgradljivi substrat, ujet v maso aktivnega blata, se izvencelično s pomočjo hidrolize razgradi na topni hitrorazgradljivi substrat, ki je dostopen organizmom za njihovo celično rast. Proces poteka v aerobnih in anoksičnih pogojih. Proces hidrolize je s faktorjem  $\eta_h$  ( $\eta_h < 1$ ), zmanjšan pod anoksičnimi pogoji:

$$\rho_{7} = k_{h} \frac{X_{S} / X_{B,H}}{K_{X} + (X_{S} / X_{B,H})} \left[ \left( \frac{S_{O}}{K_{O,H} + S_{O}} \right) + \eta_{h} \left( \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_{O}} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_{B,H} . (7A)$$

#### 8. Hidroliza ujetega organskega dušika

Razgradljivi suspendirani organski dušik se razčleni v raztopljeni organski dušik, ki je na enak način kot topni hitrorazgradljivi substrat dostopen organizmom za njihovo celično rast. Enačba za proces hidrolize ujetega organskega dušika se glasi:

$$\rho_{8} = k_{h} \frac{X_{s} / X_{B,H}}{K_{x} + (X_{s} / X_{B,H})} \left| \begin{pmatrix} \frac{S_{o}}{K_{OH} + S_{o}} \end{pmatrix} + \eta_{h} \left( \frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_{o}} \right) \left( \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right| \frac{X_{ND}}{X_{s}} X_{B,H}.$$
(8A)

### **REAKCIJE MODELA**

Biološki procesi opisujejo aktivnosti biomase, ki vplivajo na reakcije oz. spremembe spremenljivk stanja. Stopnje sprememb spremenljivk stanja  $r_i$  (g/(m<sup>3</sup> dan)) oz. hitrost pretvorbe spremenljivk so z biološkimi procesi povezane na naslednji način:

•  $S_I$  (i = 1)

Koncentracija topne nerazgradljive snovi ali inertni topni organski material se v procesu čiščenja odpadne vode ne razgrajuje in je del vstopnega organskega materiala. Za to komponento velja, da skozi proces čiščenja prehaja nespremenjena, saj se pod vplivom bioloških reakcij ne spremeni.  $S_I$  tako zapusti sistem z isto koncentracijo, kot je prišla. Stopnja spremembe spremenljivke  $S_I$  se glasi:

$$r_1 = 0$$
. (9A)

•  $S_S$  (i = 2)

<u>Koncentracija hitro biorazgradljivega substrata</u> se zmanjšuje na račun rasti heterotrofnih organizmov tako v aerobnih kot anoksičnih pogojih in se povečuje s hidrolizo netopnega počasi razgradljivega substrata. Stopnjo spremembe spremenljivke  $S_s$  je zapisana z enačbo:

$$r_2 = -\frac{1}{Y_H}\rho_1 - \frac{1}{Y_H}\rho_2 + \rho_7.$$
(10A)

•  $X_I$  (i = 3)

Za <u>koncentracijo netopne nerazgradljive ali inertne organske snovi</u> ravno tako kot za  $S_I$  velja, da skozi proces čiščenja prehaja nespremenjena.  $X_I$  tudi ni neposredno vključen v proces, saj se akumulira v aktivnem blatu kot inertna trdna snov in se iz sistema odstrani z odvečnim blatom. Stopnja spremembe spremenljivke  $X_I$  se glasi:

$$r_3 = 0.$$
 (11A)

•  $X_S$  (i = 4)

<u>Koncentracija počasi biorazgradljivega substrata</u> se povečuje s poginom bakterij in zmanjšuje v procesu hidrolize. Stopnja spremembe spremenljivke  $X_s$  se glasi:

$$r_4 = (1 - f_p)\rho_4 + (1 - f_p)\rho_5 - \rho_7.$$
(12A)

•  $X_{B,H}$  (i = 5)

Na spreminjanje <u>koncentracije heterotrofnih organizmov biomase</u> vplivajo trije različni procesi (aerobna rast, anoksična rast in razkroj oz. odmiranje). Stopnja spremembe stanja spremenljivke  $X_{B,H}$  se tako glasi:

$$r_5 = \rho_1 + \rho_2 - \rho_4. \tag{13A}$$

•  $X_{B,A}$  (i = 6)

Situacija za <u>koncentracijo avtotrofne biomase j</u>e preprostejša, saj avtotrofni organizmi ne morejo rasti v anoksičnih pogojih, torej gre v enačbi za stopnjo spremembe spremenljivke  $X_I$  le za proces aerobne rasti in razkroj avtotrofov:

$$r_6 = \rho_3 - \rho_5. \tag{14A}$$

•  $X_P$  (i = 7)

Najkrajša enačba modela je tista, ki opisuje <u>koncentracijo suspendiranih produktov</u>, ki nastanejo pri razkroju biomase. Stopnja spremembe spremenljivke  $X_P$  se glasi:

$$r_7 = f_P \rho_4 + f_P \rho_5.$$
(15A)

•  $S_O$  (i = 8)

<u>Koncentracija kisika</u> v odpadni vodi se porablja pri aerobni rasti tako heterotrofnih kot avtotrofnih organizmov. Enačba stopnje spremembe spremenljivke  $S_O$  je:

$$r_8 = -\frac{1 - Y_H}{Y_H} \rho_1 - \frac{4.57 - Y_A}{Y_A} \rho_3.$$
(16A)

•  $S_{NO}$  (i = 9)

<u>Koncentracija nitrata</u> je vključena samo v dveh procesih (anoksična rast heterotrofov in aerobna rast avtotrofov). Stopnja spremembe spremenljivke  $S_{NO}$  se povečuje z nitrifikacijo in zmanjšuje z denitrifikacijo:

$$r_9 = -\frac{1 - Y_H}{2.86 \cdot Y_H} \rho_2 + \frac{1}{Y_A} \rho_3.$$
(17A)

•  $S_{NH}$  (i = 10)

Na stopnjo spremembe <u>koncentracije amonijevega dušika</u>vpliva rast vseh mikroorganizmov, ki uporabljajo amonijev dušik kot vir dušika za vključevanje v svojo celično maso. Koncentracija se tako zmanjšuje v procesih nitrifikacije in se povečuje kot produkt amonifikacije raztopljenega organskega dušika. To pripelje do kompleksne reakcije, ki je zapisana kot:

$$r_{10} = -i_{XB} \cdot \rho_1 - i_{XB} \cdot \rho_2 - \left(i_{XB} + \frac{1}{Y_A}\right)\rho_3 + \rho_6.$$
(18A)

•  $S_{ND}$  (i = 11)

Na koncentracijo raztopljenega organskega dušika vplivata proces amonifikacije in hidrolize, kar zapišemo z naslednjim izrazom:

$$r_{11} = -\rho_6 + \rho_8 \,. \tag{19A}$$

•  $X_{ND}$  (i = 12)

Podobno kot pri koncentraciji počasi biorazgradljivega substrata, se <u>koncentracija</u> <u>suspendiranega organskega dušika</u> povečuje z razkrojem biomase in zmanjšuje s procesom hidrolize. Stopnja spremembe spremenljivke  $X_{ND}$ , je tako zapisana:

$$r_{12} = (i_{XB} - f_P \cdot i_{XP})\rho_4 + (i_{XB} - f_P \cdot i_{XP})\rho_5 - \rho_8.$$
(20A)

•  $S_{ALK}$  (i = 13)

<u>Alkaliteta</u>, izražena kot  $HCO_3^-$ , je indikator pojava nizkega pH, ki lahko zavre določene biološke procese. Povečuje se pri denitrifikaciji in znižuje pri nitrifikaciji. Enačba stopnje spremembe spremenljivke  $S_{ALK}$  se glasi:

$$r_{13} = -\frac{i_{XB}}{14}\rho_1 + \left(\frac{1-Y_H}{14\cdot 2.86\cdot Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}\right)\rho_2 - \left(\frac{i_{XB}}{14} + \frac{1}{7Y_A}\right)\rho_3 + \frac{1}{14}\rho_6.$$
 (21A)

#### PRILOGA B: KODA PROGRAMA ZA SIMULACIJO MODELA TOX

%Izbris vseh spremenljivk in slik clear all close all

%Definiranje parametrov Y\_H = 0.67; %Koeficient prirasta heterotrofne biomase [gKPK/gKPK]  $Y_A = 0.24;$ %Koeficient prirasta avtotrofne biomase [gKPK/gN] i\_XB = 0.086; %Delež dušika v biomasi [gN/gKPK] i\_XP = 0.06; %Delež dušika v netopnih produktih biomase [gN/gKPK]  $mu_H = 6.0;$ %Maksimalna specifična hitrost rasti heterotrofne biomase [1/dan] %Maksimalna specifična hitrost rasti avtotrofne biomase [1/dan]  $mu_A = 0.8;$  $ny_g = 0.8;$ %Korekcijski faktor za maksimalno specifično hitrost rasti heterotrofne biomase v anoksičnih razmerah [-]  $ny_{h} = 0.4;$ %Korekcijski faktor za hidrolizo v anoksičnih razmerah [-] K S = 20.0;%Koeficient polovičnega nasičenja za heterotrofno biomaso [gKPK/m3] K OH = 0.2;%Koeficient polovičnega nasičenja kisika za heterotrofno biomaso [gO2/m3]  $K_OA = 0.4;$ %Koeficient polovičnega nasičenja kisika za avtotrofno biomaso [gO2/m3]  $K_NO = 0.5;$ %Koeficient polovičnega nasičenja nitratnega dušika za heterotrofno biomaso [gN/m3]  $K_NH = 1.0;$ %Koeficient polovičnega nasičenja amonijevega dušika za avtotrofno biomaso [gN/m3] %Koeficient polovičnega nasičenja za hidrolizo počasi biorazgradljivega substrata [gKPK/(gKPK.dan)] K X = 0.03; $b_H = 0.62;$ %Koeficient odmiranja heterotrofne biomase [1/dan]  $b_A = 0.2;$ %Koeficient odmiranja avtotrofne biomase [1/dan]  $k_h = 3.0;$ %Maksimalna specifična hitrost hidrolize [gKPK/(gKPK.dan)]  $k_a = 0.08;$ %Koeficient amonifikacije [m3/(gKPK.dan)]  $f_P = 0.08;$ %Delež biomase, ki se pretvori v netopne produkte [-]

nX = 99;

%Vektor topnih/netopnih snovi za usedalnik pptrS = 0; pptrX = 1;

%Volumni V1=0.2; % m3 V2=0.2; % m3 Vu = 0.15; % m3 usedalnik

%Pretoki Qin=1.2; %dotok [m3/dan] Qr=Qin; %recikel [m3/dan] Q1=Qin+Qr; Q2=Q1;

%Casovni korak, koncni cas in stevilo korakov dt=1e-5; %časovni korak [dan] T=723; %cas simulacije [dan]

T1=619; %dan prve spremembe pretoka T2=658; %dan ponovne spremembe pretoka

N=round(T/dt); %stevilo korakov

N1=round(T1/dt); %korak, ob prvi spremembi pretoka N2=round(T2/dt); %korak, ob drugi spremembi pretoka

%Koncentracije na dotoku v TOX %Koncentracije so v [g/m3], kar je enako, kot v [mg/L] Slin=60; %g/m3 SSin=1; Xlin=8; XSin=4; XBHin=200; XBAin=15; XPin=8; SOin=6; SNOin=8.6; SNOin=8.6; SNDin=1; XNDin=1; SALKin=4;

%Zacetna stanja so enaka vrednosti na dotoku [g/m3] (v enacbah ne dobimo deljenja z niclo) SI1old=60; %začetna stanja TOX-1 [g/m3]

SS1old=0.50921; XI1old=800; XS1old=46.467; XBH1old=4365.6; XBA1old=708.87; XP1old=4162.3; SO1old=6; SNO1old=20.796; SNH1old=0.0459; SND1old=0.49446; XND1old=3.9009; SALK1old=2.875;

#### %Zacetna stanja TOX-2 [g/m3]

SI2old=60; SS2old=0.5056; XI2old=800; XS2old=45.822; XBH2old=4326.4; XBA2old=706.64; XP2old=4171.2; SO2old=6; SNO2old=23.477; SNH2old=0.026629; SND2old=0.47346; XND2old=3.7421; SALK2old=2.6821;

#### %Zacetna stanja v usedalniku [g/m3] - enaka kot v TOX-2

Sluold=60; SSuold=0.5056; XIuold=800; XSuold=45.822; XBHuold=4326.4; XBAuold=706.64; XPuold=4171.2; SOuold=6; SNOuold=23.477; SNHuold=0.026629; SNDuold=0.47346; XNDuold=3.7421; SALKuold=2.6821;

# E = Q2/Qr;ffS = (1-pptrS\*nX/100); % Korekcijski faktor za topne snovi za izračun effluent in recikel

ffX = (1-pptrX\*nX/100); % Korekcijski faktor za netopne snovi za izračun effluent in recikel

#### %Zacetne vrednosti v effluentu [g/m3]

Sleffold=60; SSeffold=0.5056; Xleffold=8; XSeffold=0.45822; XBHeffold=43.264; XBAeffold=7.0664; XPeffold=41.712; SOeffold=6; SNOeffold=23.477; SNHeffold=0.026629; SNDeffold=0.47346; XNDeffold=0.037421; SALKeffold=2.6821;

#### %Začetne vrednosti v reciklu

SIrold=60; SSrold=0.5056; XIrold=1592; XSrold=91.186; XBHrold=8609.5; XBArold=1406.2; XProld=8300.6; SOrold=6; SNOrold=23.477; SNHrold=0.026629; SNDrold=0.47346; XNDrold=7.4468; SALKrold=2.6821;

#### %Izracun TSS

$$\label{eq:transform} \begin{split} TSS1=&0.75*(XI1old+XS1old+XBH1old+XBA1old+XP1old);\\ TSS2=&0.75*(XI2old+XS2old+XBH2old+XBA2old+XP2old);\\ TSSu=&0.75*(XIuold+XSuold+XBHuold+XBAuold+XPuold);\\ TSSeff=&0.75*(XIeffold+XSeffold+XBHeffold+XBAeffold+XPeffold);\\ TSSr=&0.75*(XIrold+XSrold+XBHrold+XBArold+XProld); \end{split}$$

#### %HRT za tox1 in tox2

HRTizrac=((V1+V2)/Qin)\*24; %ure

%Zapis zacetnih vrednosti v vektorje

tvec(1)=0;

tox1(1;:)=[SI1old,SS1old,XI1old,XS1old,XBH1old,XBA1old,XP1old,SO1old,SNO1old,SNH1old,SND1old,XND1old,SALK1ol d,TSS1];

tox2(1,:)=[SI2old,SS2old,XI2old,XS2old,XBH2old,XBA2old,XP2old,SO2old,SNO2old,SNH2old,SND2old,XND2old,SALK2ol d,TSS2];

usedalnik(1,:)=[Sluold,SSuold,Xluold,XSuold,XBHuold,XBAuold,XPuold,SOuold,SNOuold,SNHuold,SNDuold,XNDuold,SALKuold,TSSu];

recikel(1,:)=[SIrold,SSrold,XIrold,XSrold,XBHrold,XBArold,XProld,SOrold,SNOrold,SNHrold,SNDrold,XNDrold,SALKrold, TSSr];

efluent(1,:)=[Sleffold,SSeffold,XIeffold,XSeffold,XBHeffold,XBAeffold,XPeffold,SOeffold,SNDeffol

HRT(1,:)=[HRTizrac];

tic

for i=1:N %racunanje koncentracij v N trenutkih

%Sprememba pretokov if (i==N1)Qin=1.6; %pretok [m3/dan] Qr=Qin; %[m3/dan] Q1=Qin+Qr; Q2=Q1; end if (i==N2)Qin=1.2; %pretok [m3/dan] Qr=Qin; %[m3/dan] Q1=Qin+Qr; Q2=Q1; end %Procesi v TOX1 proc11 = mu\_H\*(SS1old/(K\_S+SS1old))\*(SO1old/(K\_OH+SO1old))\*XBH1old; proc21 = mu\_H\*(SS1old/(K\_S+SS1old))\*(K\_OH/(K\_OH+SO1old))\*(SNO1old/(K\_NO+SNO1old))\*ny\_g\*XBH1old; proc31 = mu\_A\*(SNH1old/(K\_NH+SNH1old))\*(SO1old/(K\_OA+SO1old))\*XBA1old; proc41 = b\_H\*XBH1old; proc51 = b\_A\*XBA1old; proc61 = k\_a\*SND1old\*XBH1old; proc71 =  $k_h^*((XS1old/XBH1old))/(K_X+(XS1old/XBH1old)))*((SO1old/(K_OH+SO1old))+ny_h^*(K_OH/(K_OH+SO1old))*(SNO1old)))$ /(K\_NO+SNO1old)))\*XBH1old; proc81 = proc71\*XND1old/XS1old; %Reakcije v TOX1 reac11 = 0: reac21 = (-proc11-proc21)/Y\_H+proc71; reac31 = 0:  $reac41 = (1-f_P)*(proc41+proc51)-proc71;$ reac51 = proc11+proc21-proc41; reac61 = proc31-proc51; reac71 =  $f_P*(proc41+proc51);$  $reac81 = -((1-Y_H)/Y_H)*proc11-((4.57-Y_A)/Y_A)*proc31;$ reac91 = -((1-Y\_H)/(2.86\*Y\_H))\*proc21+proc31/Y\_A;  $reac101 = -i_XB^*(proc11+proc21)-(i_XB+(1/Y_A))^*proc31+proc61;$ reac111 = -proc61+proc81;reac121 =  $(i_XB-f_P*i_XP)*(proc41+proc51)-proc81;$  $reac131 = -i_XB/14*proc11 + ((1-Y_H)/(14*2.86*Y_H) - (i_XB/14))*proc21 - ((i_XB/14) + 1/(7*Y_A))*proc31 + proc61/14;$ %Izracun diferencialnih enacb po Eulerjevi metodi za TOX1

$$\label{eq:SI10} \begin{split} SI1new &= SI10ld + dt^*(1/V1^*(Qin^*SIn+Qr^*SIrold-Q1^*SI1old) + reac11);\\ SS1new &= SS10ld + dt^*(1/V1^*(Qin^*SSin+Qr^*SSrold-Q1^*SS10ld) + reac21); \end{split}$$
XI1new = XI1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*XIin+Qr\*XIrold-Q1\*XI1old)+reac31); XS1new = XS1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*XSin+Qr\*XSrold-Q1\*XS1old)+reac41); XBH1new = XBH1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*XBHin+Qr\*XBHrold-Q1\*XBH1old)+reac51); XBA1new = XBA1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*XBAin+Qr\*XBArold-Q1\*XBA1old)+reac61); XP1new = XP1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*XPin+Qr\*XProld-Q1\*XP1old)+reac71); SO1new = SO1old;SNO1new = SNO1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*SNOin+Qr\*SNOrold-Q1\*SNO1old)+reac91); SNH1new = SNH1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*SNHin+Qr\*SNHrold-Q1\*SNH1old)+reac101); SND1new = SND1old+dt\*(1/V1\*(Oin\*SNDin+Or\*SNDrold-O1\*SND1old)+reac111); XND1new = XND1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*XNDin+Qr\*XNDrold-Q1\*XND1old)+reac121); SALK1new = SALK1old+dt\*(1/V1\*(Qin\*SALKin+Qr\*SALKrold-Q1\*SALK1old)+reac131); %Procesi TOX2  $proc12 = mu_H*(SS2old/(K_S+SS2old))*(SO2old/(K_OH+SO2old))*XBH2old;$ proc22 = mu H\*(SS2old/(K S+SS2old))\*(K OH/(K OH+SO2old))\*(SNO2old/(K NO+SNO2old))\*ny g\*XBH2old; proc32 = mu\_A\*(SNH2old/(K\_NH+SNH2old))\*(SO2old/(K\_OA+SO2old))\*XBA2old; proc42 = b\_H\*XBH2old; proc52 = b\_A\*XBA2old; proc62 = k\_a\*SND2old\*XBH2old; proc72 = $k_h^*((XS2old/XBH2old)/(K_X+(XS2old/XBH2old)))*((SO2old/(K_OH+SO2old))+ny_h^*(K_OH+(K_OH+SO2old))*(SNO2Old))*(SNO2Old))*(SNO2Old))*(SNO2Old))*(SNO2Old))*(SNO2OLd))*(SNO2OLd))*(SNO2OLd))*(SNO2OLd))*(SNO2OLd))*(SNO2OLd))*(SNO2OLd)*(SNO2OLd))*$ /(K NO+SNO2old)))\*XBH2old; proc82 = proc71\*XND2old/XS2old; %Reakcije v TOX2 reac12 = 0;reac22 = (-proc12-proc22)/Y\_H+proc72; reac32 = 0;reac42 = (1-f\_P)\*(proc42+proc52)-proc72; reac52 = proc12+proc22-proc42; reac62 = proc32-proc52;  $reac72 = f_P*(proc42+proc52);$ reac82 =  $-((1-Y_H)/Y_H)*$ proc12- $((4.57-Y_A)/Y_A)*$ proc32;  $reac92 = -((1-Y_H)/(2.86*Y_H))*proc22+proc32/Y_A;$  $reac102 = -i_XB^*(proc12+proc22)-(i_XB+(1/Y_A))^*proc32+proc62;$ reac112 = -proc62 + proc82;reac122 =  $(i_XB-f_P*i_XP)*(proc42+proc52)-proc82;$  $reac132 = -i_XB/14*proc12 + ((1-Y_H)/(14*2.66*Y_H) - (i_XB/14))*proc22 - ((i_XB/14) + 1/(7*Y_A))*proc32 + proc62/14; (i_XB/14) + 1/(7*Y_A))*proc62/14; (i_XB/14) + 1/(7*Y_A))*proc62/14; (i_XB/14) + 1/(7*Y_A))*proc62/14; (i_XB/14) + 1/(7*Y_A))*proc62/14; (i_XB/14) + 1/(7*Y_A))*proc6$ %Izracun diferencialnih enacb po Eulerjevi metodi za TOX2 SI2new = SI2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(SI1old-SI2old)+reac12);SS2new = SS2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(SS1old-SS2old)+reac22);XI2new = XI2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(XI1old-XI2old)+reac32); XS2new = XS2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(XS1old-XS2old)+reac42);XBH2new = XBH2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(XBH1old-XBH2old)+reac52); XBA2new = XBA2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(XBA1old-XBA2old)+reac62); XP2new = XP2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(XP1old-XP2old)+reac72);SO2new = SO2old:SNO2new = SNO2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(SNO1old-SNO2old)+reac92); SNH2new = SNH2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(SNH1old-SNH2old)+reac102); SND2new = SND2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(SND1old-SND2old)+reac112); XND2new = XND2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(XND1old-XND2old)+reac122); SALK2new = SALK2old+dt\*(1/V2\*Q2\*(SALK1old-SALK2old)+reac132); %Izracun diferencialnih enacb po Eulerjevi metodi za usedalnik SIunew = SIuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(SI2old-SIuold)); % mesanje brez reakcij SSunew = SSuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(SS2old-SSuold)); XIunew = XIuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(XI2old-XIuold)); XSunew = XSuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(XS2old-XSuold)); XBHunew = XBHuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(XBH2old-XBHuold)); XBAunew = XBAuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(XBA2old-XBAuold)); XPunew = XPuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(XP2old-XPuold)); SOunew = SOuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(SO2old-SOuold)); SNOunew = SNOuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(SNO2old-SNOuold)); SNHunew = SNHuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(SNH2old-SNHuold)); SNDunew = SNDuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(SND2old-SNDuold)); XNDunew = XNDuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(XND2old-XNDuold)); SALKunew = SALKuold+dt\*(1/Vu\*Q2\*(SALK2old-SALKuold)); %Koncentracije morajo biti vecje od 0 %TOX1

if (SI1new < 0) SI1new=0; end if (XI1new < 0) XI1new=0; end

if (XBH1new < 0) XBH1new=0; end

if (XBA1new < 0) XBA1new=0; end

if (XP1new < 0) XP1new=0; end if (SO1new < 0) SO1new=0; end if (SNO1new < 0) SNO1new=0; end if (SNH1new < 0) SNH1new=0; end if (SND1new < 0) SND1new=0; end if (XND1new < 0) SALK1new=0; end

## %TOX2

if (SI2new < 0) SI2new=0; end if (XI2new < 0) XI2new=0; end if (XBH2new < 0) XBH2new=0; end if (XBA2new < 0) XBA2new=0; end if (XP2new < 0) XP2new=0; end if (SO2new < 0) SNO2new=0; end if (SND2new < 0) SND2new=0; end if (SND2new < 0) SND2new=0; end if (XND2new < 0) XND2new=0; end if (XND2new < 0) XND2new=0; end if (SALK2new < 0) SALK2new=0; end

### %usedalnik

if (Slunew < 0) Slunew=0; end if (Xlunew < 0) Xlunew=0; end if (XBHunew < 0) XBHunew=0; end if (XBAunew < 0) XBAunew=0; end if (XPunew < 0) XPunew=0; end if (SOunew < 0) SOUnew=0; end if (SNUnew < 0) SNHunew=0; end if (SNDunew < 0) SNDunew=0; end if (XNDunew < 0) XNDunew=0; end if (XALKunew < 0) SALKunew=0; end

E = Q2/Qr;

### ffS = (1-pptrS\*nX/100); % Korekcijski faktor za topne snovi v effluentu in reciklu ffX = (1-pptrX\*nX/100); % Korekcijski faktor za netopne snovi v effluentu in reciklu

### %Izracun vrednosti v effluentu [g/m3]

Sleffnew=ffS\*Slunew; SSeffnew=ffS\*SSunew; Xleffnew=ffX\*Xlunew; XSeffnew=ffX\*XBHunew; XBHeffnew=ffX\*XBHunew; XBAeffnew=ffX\*XBAunew; SOeffnew=ffS\*SOunew; SNOeffnew=ffS\*SNOunew; SNHeffnew=ffS\*SNDunew; XNDeffnew=ffX\*XNDunew; XNDeffnew=ffX\*XNDunew; SALKeffnew=ffS\*SALKunew;

## %Izracun vrednosti v reciklu [g/m3]

SIrnew=((1-ffS)\*E+ffS)\*SIunew; SSrnew=((1-ffS)\*E+ffS)\*SSunew; XIrnew=((1-ffX)\*E+ffX)\*XIunew; XSrnew=((1-ffX)\*E+ffX)\*XSunew; XBHrnew=((1-ffX)\*E+ffX)\*XBHunew; XBArnew=((1-ffX)\*E+ffX)\*XBAunew; XPrnew=((1-ffX)\*E+ffX)\*XPunew; SOrnew=((1-ffS)\*E+ffS)\*SOunew; SNOrnew=((1-ffS)\*E+ffS)\*SNDunew; SNDrnew=((1-ffS)\*E+ffS)\*SNDunew; XNDrnew=((1-ffS)\*E+ffS)\*SNDunew; SALKrnew=((1-ffS)\*E+ffS)\*SALKunew;

#### %Izracun TSS

TSS1=0.75\*(XI1new+XS1new+XBH1new+XBA1new+XP1new); TSS2=0.75\*(XI2new+XS2new+XBH2new+XBA2new+XP2new); TSSu=0.75\*(XIunew+XSunew+XBHunew+XBAunew+XPunew); TSSeff=0.75\*(XIeffnew+XSeffnew+XBHeffnew+XBAeffnew+XPeffnew); TSSr=0.75\*(XIrnew+XSrnew+XBHrnew+XBArnew+XPrnew);

## HRTizrac=((V1+V2)/Qin)\*24; %ure

### %prepis koncentracij iz novih v stare %Koncentracije v TOX1

%Noncentracije v TOAT SIIold=SIInew; SSIold=SSInew; XIIold=XIInew; XSIold=XBH1new; XBA1old=XBH1new; XBA1old=XBA1new; SO1old=SO1new; SNO1old=SNO1new; SND1old=SND1new; SND1old=SND1new; SND1old=SND1new; SALK1old=SALK1new;

# %Koncentracije v TOX2

SI2old=SI2new; SS2old=SS2new; XI2old=XI2new; XS2old=XS2new; XBH2old=XBH2new; XBA2old=XBA2new; XP2old=XP2new; SO2old=SO2new; SNO2old=SNO2new; SNH2old=SNH2new; SND2old=SND2new; XND2old=XND2new; SALK2old=SALK2new;

## %Koncentracije v usedalniku

Sluold=Slunew; SSuold=SSunew; Xluold=XIunew; XSuold=XSHunew; XBHuold=XBHunew; XBAuold=XBAunew; SOuold=XPunew; SOuold=SOunew; SNOuold=SNOunew; SNHuold=SNHunew; XNDuold=SNDunew; XNDuold=XNDunew; SALKuold=SALKunew;

## %Koncentracije v reciklu

SIrold=SIrnew; SSrold=SSrnew; XIrold=XIrnew; XSrold=XSrnew; XBHrold=XBHrnew; XBArold=XBArnew; XProld=XPrnew; SOrold=SOrnew; SNOrold=SNOrnew; SNDrold=SNDrnew; XNDrold=SNDrnew; SALKrold=SALKrnew;

#### %Koncentracije v efluentu SIeffold=SIeffnew;

Steffold=Steffnew; Xleffold=Xleffnew; XSeffold=XSeffnew; XBHeffold=XBHeffnew; XBAeffold=XBAeffnew; XPeffold=XPeffnew; SOeffold=SOeffnew; SNOeffold=SNOeffnew; SNHeffold=SNHeffnew; SNDeffold=SNDeffnew; XNDeffold=XNDeffnew; SALKeffold=SALKeffnew;

%Shranjevanje rezultatov vsakih 1/10 dneva if (rem(i\*dt,1/10)==0) i\*dt tvec=[tvec;i\*dt];

tox1=[tox1;S11new,SS1new,XI1new,XS1new,XBH1new,XBA1new,XP1new,SO1new,SNO1new,SND1new,SND1new,XND1n ew,SALK1new,TSS1];

tox2=[tox2;Sl2new,SS2new,XI2new,XS2new,XBH2new,XBA2new,XP2new,SO2new,SNO2new,SNH2new,SND2new,XND2new,SND2new,XND2new,SNLK2new,TSS2];

usedalnik=[usedalnik;SIunew,SSunew,XIunew,XSunew,XBHunew,XBAunew,XPunew,SOunew,SNOunew,SNDunew,SNDunew,SALKunew,TSSu];

recikel=[recikel;SIrnew,SSrnew,XIrnew,XBHrnew,XBArnew,XPrnew,SOrnew,SNOrnew,SNDrnew,XNDrnew,XNDrnew,XSIrnew,TSSr];

efluent = [efluent; Sleffnew, SSeffnew, XIeffnew, XBHeffnew, XBAeffnew, XPeffnew, SOeffnew, SNOeffnew, SNDeffnew, SNDeffnew, SNDeffnew, SNDeffnew, SALKeffnew, TSSeff];

HRT=[HRT;HRTizrac];

end

end