

Ispitivanje korelacije TOC s BOD5 i COD na komunalnim uređajima za pročišćavanje otpadnih voda

Petković, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:444247>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Tomislav Petković

**Ispitivanje korelacije TOC s BOD₅ i COD na
komunalnim uređajima za pročišćavanje otpadnih
voda**

Diplomski rad

Osijek, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Tomislav Petković

**Ispitivanje korelacije TOC s BOD₅ i COD na
komunalnim uređajima za pročišćavanje otpadnih
voda**

Diplomski rad

Mentorica: izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredna voditeljica: Tatjana Stepinac dipl. ing. biol.

Osijek, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski sveučilišni studij Kemija; istraživački smjer

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

**ISPITIVANJE KORELACIJE TOC S BOD₅ I COD NA KOMUNALNIM
UREĐAJIMA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA**

Tomislav Petković

Rad je izrađen u: Vodovod i kanalizacija d.o.o., Karlovac, UPOV Karlovac

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Neposredni voditelj: Tatjana Stepinac, dipl. ing. biol.

Sažetak:

Biokemijska potrošnja kisika (engl. *biochemical oxygen demand*, BOD) i kemijska potrošnja kisika (engl. *chemical oxygen demand*, COD) najčešći su parametri za praćenje organskog opterećenja otpadnih voda te za projektiranje, modeliranje i analizu rada uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV). Međutim dugo vrijeme provedbe te loša preciznost i ponovljivost BOD analize i nastajanje toksičnih spojeva kroma i žive kod COD analize stvaraju potrebu za njihovom zamjenom. U ovome radu ispitana je zamjena COD i BOD₅ s ukupnim organskim ugljikom (engl. *total organic carbon*, TOC) na 3 komunalna uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, UPOV Karlovac, UPOV Koprivnica i UPOV Čakovec. Utvrđena je pozitivna linearna korelacija za COD i TOC u uzorcima ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene vode te pozitivna linearna korelacija za BOD₅ i TOC samo za uzorke ulazne otpadne vode.

Diplomski rad obuhvaća: 59 stranica, 33 slike, 14 tablica, 26 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: otpadna voda, biokemijska potrošnja kisika, kemijska potrošnja kisika, ukupni organski ugljik, korelacija

Stručno povjerenstvo za ocjenu:

1. doc. dr. sc. Marija Jozanović, predsjednica povjerenstva
2. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić, mentorica i članica
3. doc. dr. sc. Mateja Budetić, članica
4. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, zamjena člana

Rad prihvaćen:

Rad je pohranjen: u Knjižnici Odjela za kemiju, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**Department of Chemistry****Graduate University Study of Chemistry; Research study****Scientific Area: Natural Sciences****Scientific Field: Chemistry****INVESTIGATION OF CORRELATION OF TOC WITH BOD₅ AND COD ON
MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS****Tomislav Petković****Thesis completed at:** Vodovod i kanalizacija d.o.o., Karlovac, WWTP Karlovac**Supervisor:** Mirela Samardžić, PhD, associate prof.**Principal investigator:** Tatjana Stepinac, B.Sc. in Biology**Abstract**

Biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) are the most common parameters for monitoring the organic load of wastewater and for designing, modeling and analyzing the operation of wastewater treatment plants (WWTP). However, the long implementation time and the poor precision and repeatability of BOD analysis and the formation of toxic compounds of chromium and mercury in COD analysis create the need for their replacement. In this paper, the replacement of COD and BOD₅ with total organic carbon (TOC) at 3 municipal WWTP, WWTP Karlovac, WWTP Koprivnica and WWTP Čakovec, was examined. A positive linear correlation was found for COD and TOC in influent and effluent samples, and a positive linear correlation for BOD₅ and TOC was only found in influent samples.

Thesis includes: 59 pages, 33 figures, 14 tables, 26 references**Original in:** Croatian**Keywords:** wastewater, biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand, total organic carbon, correlation**Reviewers:**

1. Marija Jozanović, PhD, assist. prof., chair
2. Mirela Samardžić, PhD, associate prof., supervisor and member
3. Mateja Budetić, PhD, assist. prof., member
4. Aleksandar Sečenji, PhD, assist. prof., alternate member

Thesis accepted:

Thesis deposited: at the Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, 31 000
Osijek

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OTPADNE VODE.....	2
2.1. Kućanske otpadne vode	3
2.2. Industrijske otpadne vode.....	4
2.3. Oborinske otpadne vode.....	6
3. POKAZATELJI KAKVOĆE OTPADNIH VODA	7
3.1. Biokemijska potrošnja kisika (BOD).....	8
3.1.1. Određivanje BOD ₅ manometrijskom (respirometrijskom) metodom.....	9
3.2. Kemijska potrošnja kisika (COD).....	10
3.2.1. Određivanje COD dikromatnom metodom.....	11
3.3. Ukupni organski ugljik (TOC)	12
3.3.1. Određivanje TOC persulfatnom metodom.....	13
3.3.2. Određivanje TOC visokotemperaturnom katalitičkom oksidacijom	14
3.4. Zakonski propisi o ispuštanju otpadnih voda	15
4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA	17
4.1. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Karlovca	19
4.2. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice	21
4.3. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Čakovca.....	23
5. EKSPERIMENTALNI DIO	25
5.1. Uzorak otpadne vode	25
5.2. Laboratorijsko određivanje COD	25
5.2.1. Laboratorijsko određivanje COD na UPOV Karlovac i UPOV Koprivnica	25
5.2.2. Laboratorijsko određivanje COD na UPOV Čakovec	26
5.3. Laboratorijsko određivanje BOD ₅	28
5.3.1. Laboratorijsko određivanje BOD ₅ na UPOV Čakovec	28
5.4. Laboratorijsko određivanje TOC.....	30
5.4.1. Laboratorijsko određivanje TOC na UPOV Karlovac.....	30
5.4.2. Laboratorijsko određivanje TOC na UPOV Čakovec	31
5.4.3. Laboratorijsko određivanje TOC na UPOV Koprivnica	32
6. REZULTATI I RASPRAVA	34
6.1. Rezultati UPOV Karlovac	34
6.2. Rezultati UPOV Koprivnica	37
6.3. Rezultati UPOV Čakovec.....	40
6.4. Odnos BOD ₅ i COD	43

6.5. Odnos COD i TOC.....	48
6.6. Odnos BOD ₅ i TOC	52
7. ZAKLJUČAK.....	57
9. LITERATURA.....	58

1. UVOD

Za praćenje organskog opterećenja na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda najčešće se koriste biokemijska potrošnja kisika (engl. *biochemical oxygen demand*, BOD) i kemijska potrošnja kisika (engl. *chemical oxygen demand*, COD). BOD indirektna je mjera za mjerenje organskog opterećenja i daje informaciju o količini kisika potrebnoj za biološku razgradnju organskih spojeva otopljenih u otpadnoj vodi u unaprijed definiranom vremenskom intervalu (obično pet dana, BOD₅). Dugo vrijeme provedbe testa čini BOD₅ nepraktičnim u situacijama u kojima je rezultat potrebno dobiti što brže (primjerice za vođenje tehnološkog procesa). U takvim situacijama COD, kao brža i jednostavnija metoda predstavlja dobru alternativu. COD također je indirektna mjera za mjerenje organskog opterećenja i daje informaciju o količini kisika potrebnoj za kemijsku razgradnju organskih spojeva prisutnih u vodi. Za provedbu razgradnje organskih tvari koristi se jako oksidacijsko sredstvo, najčešće kalijev dikromat u jako kiseloj otopini. COD metoda je znatno brža od BOD₅ međutim stvara veće količine visoko toksičnog otpada.

U ovome radu bit će određeni sumarni parametri organskog opterećenja komunalne otpadne vode COD, BOD₅ i ukupni organski ugljik (engl. *total organic carbon*, TOC) u uzorcima otpadne i pročišćene vode uređaja za pročišćavanje otpadnih voda gradova Karlovca, Koprivnice i Čakovca u vremenskom periodu od mjesec dana, te iz dobivenih rezultata matematičkim metodama biti će utvrđeni njihovi međusobni odnosi. Bit će ispitano postojanje korelacije između COD, BOD₅ i TOC te će se pokušati izvesti općenita prediktivna jednadžbu za izračunavanje COD odnosno BOD₅ preko TOC-a.

2. OTPADNE VODE

Otpadna voda proizvod je svakodnevnih ljudskih aktivnosti. To je iskorištena voda iz kućanstava, bolnica, instituta, industrijskih pogona i ostalih uslužnih djelatnosti, kojoj su promijenjena fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Takvu vodu nužno je sakupiti sustavima javne odvodnje te je na primjeren način obraditi u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. Obradena voda ispušta se u prijemnike – potoke, rijeke, jezera, mora, bez štetnih posljedica za okoliš te bez narušavanja prirodnog hidrološkog ciklusa [1]. Na Slici 1. prikazani su izvori onečišćavanja vode.



Slika 1. Izvori onečišćenja vode [2]

Ispuštanje neobrađene otpadne vode u prijemnike izrazito je štetno. Povećane koncentracije hranjivih tvari u vodi uzrokuju promjene flore i faune. Biorazgradnjom dostupnih organskih tvari u vodi dolazi do smanjenja koncentracije otopljenog kisika, koji je neophodan za život biljnih i životinjskih vrsta. Porast koncentracija u vodi topljivih dušikovih spojeva (amonijak, nitriti, nitrati), kao i spojeva fosfora potiče cvjetanje algi u rijekama i jezerima i u konačnici dovodi do eutrofikacije [3].

Otpadne vode mogu se podijeliti prema porijeklu na:

- kućanske otpadne vode,
- industrijske otpadne vode,
- oborinske otpadne vode [1].

Prema načinu na koji otpadna voda dolazi u vodne sustave, mogu se razlikovati točkasti (koncentrirani) i raspršeni ispusti. Otpadne vode koje se prikupljaju kanalskim sustavima i na taj se način ispuštaju u prijamnike predstavljaju točkasti ispust. To su komunalne i industrijske otpadne vode. Oborinske vode u prijamnike dopijevanju i izravno iz atmosfere ili putem ispiranja površina šuma, polja, livada, prometnica i sl. na dugačkim potezima. Ove vode predstavljaju raspršeni ispust [4].

2.1. Kućanske otpadne vode

Kućanske otpadne vode podrazumijevaju vodu iskorištenu u kućanstvu, ugostiteljstvu, zdravstvu, uslužnim i drugim neproizvodnim djelatnostima, a još se nazivaju i „komunalne“, „fekalne“ ili „gradske“ vode. Nastaju u gradskim, prigradskim i seoskim naseljima, a njihova kakvoća ovisi o načinu življenja, sustavu snabdijevanja i odvodnje te klimatskim uvjetima.

Glavno obilježje kućanskih otpadnih voda je biološka razgradivost. Prema stupnju biološke razgradnje mogu se razlikovati:

- **svježe otpadne vode**, u kojima biološka razgradnja još nije napredovala i koncentracija otopljenog kisika nije znatno manja od one u vodovodnoj vodi,
- **odstajale vode**, u kojima je kisik potrošen za biološku razgradnju,
- **trule (septičke) vode**, u kojima se biološka razgradnja odvija u anaerobnim uvjetima [4].

Svježe kućanske otpadne vode su specifičnog mirisa (mirišu po plijesni) i sivo - smeđe boje. U kanalizacijskom sustavu zbog napredovanja biološke razgradnje postaju tamnije te zbog nastanka sumporovodika poprimaju specifičan miris po trulim jajima. Također sadrže i značajne količine krupne otpadne tvari poput papira, krpa, plastičnih vrećica, ostataka voća i povrća i dr.

U kućanskim otpadnim vodama otpadne tvari nalaze se u koloidnom i otopljenom obliku. Trećina krutih otpadnih tvari raspršena je u vodi čineći je izrazito mutnom. Kemijski sastav otpadnih tvari varira ovisno o mjestu nastanka. Može se pretpostaviti da su dvije trećine ukupnih otopljenih i raspršenih tvari organskog porijekla, od čega na bjelančevine otpada 40 – 60%, a na ugljikohidrate 25 - 50%. Najčešći pokazatelji sastava kućanskih otpadnih voda su BOD, COD, količina raspršene tvari i sadržaj mikroorganizama fekalnog porijekla [4]. U Tablici 1. prikazani su najčešći koncentracijski rasponi otpadnih tvari u kućanskoj otpadnoj vodi.

Tablica 1. Koncentracija otpadnih tvari u kućanskim otpadnim vodama [2]

POKAZATELJ	Koncentracija [mg/L]
Ukupne krute tvari	300 - 1200
Ukupne raspršene tvari	100 - 400
Ukupne otopljene tvari	250 - 850
Ukupne taložive tvari	50 - 200
BOD ₅	100 - 400
COD	200 - 1000
TOC	100 - 400
Ukupan dušik (TN)	15 - 90
Ukupan fosfor (TP)	5 - 20
pH	7 – 7,5
Kloridi	30 - 83
Sulfati	20 - 60

2.2. Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode posljedica su industrijske aktivnosti na nekom području. Sastav industrijskih otpadnih voda značajno se razlikuje ovisno o vrsti industrije i tehnološkim procesima. U načelu mogu se podijeliti u dvije skupine:

- biološki razgradive (kompatibilne),
- biološki nerazgradive (nekompatibilne) [4].

Biološki razgradive (kompatibilne) su otpadne vode koje se mogu miješati s komunalnim otpadnim vodama i odvoditi sa zajedničkim sustavom odvodnje. Primjerice vode prehrambene industrije, koje su onečišćene otpadnim materijalom prehrambenih artikala.

Biološki nerazgradive (nekompatibilne) vode potrebno je prije puštanja u sustav zajedničke odvodnje prethodno pročititi. Svrha predčišćenja je uklanjanje eksplozivnih, korozivnih i zapaljivih tvari koje bi mogle oštetiti sustav odvodnje, odnosno uklanjanje inhibitora i toksičnih tvari koje bi mogle narušiti rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Primjeri biološki nerazgradivih voda su vode metalne industrije.

Primjeri prosječne vrijednosti COD i BOD₅ neobrađenih industrijskih otpadnih voda prikazani su u Tablici 2.

Tablica 2. Prosječne vrijednosti COD i BOD₅ neobrađenih industrijskih otpadnih voda [3]

Podrijetlo	Vrsta onečišćenja	COD [mg/L]	BOD₅ [mg/L]	Omjer COD/BOD₅
klaonica	proteini, suspendirane tvari	3500	2000	1,75
šećerana	ugljikohidrati, suspendirane tvari	1150	850	1,35
mljekarstvo	ugljikohidrati, proteini, masti	1800	900	2,0
destilerija	ugljikohidrati, proteini, suspendirane tvari	60000	30000	2,0
tvornica celuloze	ugljikohidrati, lignin, sulfati, suspendirane tvari	76000	25000	3,0
tekstilna industrija	bojila	1360	760	1,79
proizvodnja guma	organske tvari, aditivi	5000	3000	1,66
kožarska industrija	proteini, sulfidi, suspendirane tvari	do 13000	do 2300	5,65
škrobara	ugljikohidrati, proteini	17000	12000	1,42

2.3. Oborinske otpadne vode

Mjesto nastanka otpadnih oborinskih voda je u atmosferi. Voda u obliku oborina (kiša, snijeg, tuča) prolazi kroz atmosferu i otapa mnoge štetne plinove, dim, čađu, prašinu te kao takva dopijeva na tlo. Na mjestima s jakom industrijskom aktivnošću oborinske otpadne vode mogu se pojaviti s jako sniženom vrijednosti pH te se takve vode nazivaju „kisele kiše“ [5].

Oborinske vode s učvršćenih površina, kao što su prometnice, trgovci, krovovi i dvorišta te neučvršćenih površina, poput poljoprivrednih zemljišta, vrtova i zelenih površina ispiru i otapaju prisutne organske i anorganske tvari. Zbog sve veće upotrebe umjetnih gnojiva, pesticida i herbicida u poljoprivredi, u otpadnim oborinskim vodama koje ispiru poljoprivredna zemljišta mogu se očekivati povećane količine nerazgrađenih pesticida i nutritivnih soli, dok se u gradskim oborinskim vodama mogu očekivati povećane koncentracije ugljikovodika i olova iz ispušnih plinova motornih vozila [6].

3. POKAZATELJI KAKVOĆE OTPADNIH VODA

Otpadne vode predstavljaju smjesu različitih vodom nošenih zagađivača. Kemijski sastav otpadnih voda ovisi o njihovom porijeklu (kućanstva, industrija, oborine) i zbog toga je vrlo varijabilan. U suštini otpadna voda sastoji se od 99,7 do 99,9% vode, što znači da svega 0,1 do 0,3% otpada na u vodi otopljene i suspendirane organske i anorganske tvari te mikroorganizme. Pokazatelji kakvoće otpadnih voda mogu se svrstati u tri skupine: fizikalni pokazatelji, kemijski pokazatelji i biološki pokazatelji.

Najznačajniji fizikalni pokazatelji su miris, boja, temperatura i mutnoća [7]. Svježija otpadna voda miriše po plijesni, a stajanjem dobiva karakterističan miris „trulih jaja“. Kroz 3 – 4 sata sav kisik prisutan u otpadnoj vodi se iscrpi, a procesima aerobne razgradnje nastaju amonijak, sumporovodik i drugi sumporovi spojevi. Boja svježije komunalne otpadne vode je siva koja stajanjem tamni. Boja industrijskih otpadnih voda varira ovisno o njihovoj namjeni. Temperatura vode značajan je pokazatelj jer utječe na biološku aktivnost bakterija prisutnih u vodi, topljivost plinova te viskoznost otpadne vode (što je temperatura viša, to je viskoznost niža). Kako u kanalizacijski sustav dolazi ugrijana voda iz domaćinstava i industrijskih postrojenja, temperatura otpadne vode viša je od temperature vode u vodoopskrbnoj mreži. Otpadna voda je mutna, a mutnoća otpadnih voda ovisi o količini suspendiranih krutih tvari prisutnih u vodi.

Najznačajniji kemijski pokazatelji su sadržaj čvrstih tvari, sadržaj organskih tvari, sadržaj dušika, sadržaj fosfora, pH, alkalitet, udio klorida te količina masti i ulja. Sadržaj krutih tvari u otpadnoj vodi utječe na izgled, bistrinu, zamućenost i boju otpadnih voda, i jedan je od najznačajnijih pokazatelja kemijskog onečišćenja. Čvrste tvari u vodi mogu se podijeliti na organske ili anorganske odnosno na suspendirane, otopljene i taložive. Ukupne čvrste tvari dobiju se uparivanjem poznatog volumena otpadne vode na 105 °C te vaganjem suhog ostatka. Količina suspendiranih krutih tvari može se odrediti propuštanjem poznatog volumena otpadne vode kroz filter papir od staklenih vlakana te vaganjem preostalog suhog ostatka. Otopljene čvrste tvari su razlika ukupnih čvrstih tvari i suspendiranih čvrstih tvari, dok su taložive čvrste tvari one koje će se u vremenskom intervalu od 2 h istaložiti na dno stožastog spremnika, zvanog Imhoffov lijevak. Sadržaj organskih tvari u vodi može se iskazati pomoću BOD, COD i TOC. BOD i COD su neizravne metode određivanja ukupne organske tvari. BOD pokazuje koliko je kisika potrebno heterotrofnim bakterijama i ostalim

mikroorganizmima za oksidaciju organske tvari prisutne u uzorku otpadne vode, dok COD predstavlja ekvivalent kisika potreban za oksidaciju organske tvari u uzorku otpadne vode pomoću jakog oksidacijskog sredstva [8]. Za razliku od BOD i COD, TOC je izravna metoda kojom se mjeri koncentraciju ukupnog organskog ugljika prisutnog u otpadnoj vodi. Ukupni dušik uključuje organski dušik, amonijak, nitrit i nitrat, a ukupan fosfor organski vezan fosfor i anorganski fosfor [9]. Dušik i fosfor su neophodni nutrijenti za rast mikroorganizama pri biološkoj obradi otpadnih voda. U otpadnoj vodi određuju se spektrofotometrijski ili pomoću ion selektivnih elektroda [3]. Svježija otpadna voda je bazična, a s vremenom pH opada zbog nastanka kiselina u procesima nitrifikacije. Efikasnost tehnoloških procesa obrade otpadnih voda ovisi o pH te je zbog toga određivanje ovog parametra od iznimne važnosti. Kloridi su mineralne soli i na njih ne utječe biološko djelovanje otpadnih voda. Kloridi koji se nalaze u otpadnoj vodi potječu iz kuhinjskog otpada, fekalija, industrije ili prodiranja slanih voda u kanalizacijske sustave (priobalna područja).

Najznačajniji biološki pokazatelji su bakterije, gljive, alge, protozoa i rotifere. Biološki pokazatelji odgovorni su za uspješnu obradu otpadnih voda.

3.1. Biokemijska potrošnja kisika (BOD)

BOD je neizravna mjera za količinu biorazgradive organske tvari u uzorku otpadne vode. Sa BOD se određuje količina kisika (mjerena u mg/L) potrebna za oksidaciju organske tvari biološkim djelovanjem heterotrofnih bakterija i ostalih mikroorganizama pri određenim standardnim uvjetima ispitivanja [10]. Najčešće se određuje peterodnevna biokemijska potrošnja kisika (BOD_5) kod koje se uzorci vode inkubiraju 5 dana na temperaturi od 20 °C. Oksidaciju organske tvari u uzorku otpadne vode pojednostavljeno može se pisati (1) [3]:



Što je više organske tvari prisutno u vodi, to će mikroorganizmi u vodi potrošiti više kisika za oksidaciju biorazgradive organske tvari do ugljikovog (IV) oksida i vode.

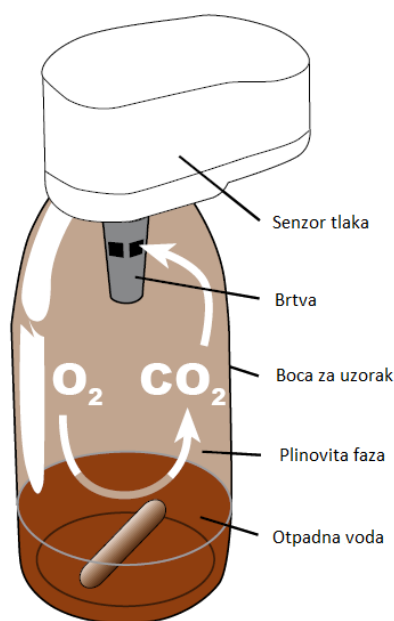
BOD test je neprecizan, izmjerene vrijednosti mogu varirati od 10 do 15% od stvarne vrijednosti BOD [11]. U uzorku otpadne vode mogu biti prisutni spojevi ili ioni koji inhibiraju biorazgradnju organske tvari, što daje nižu vrijednost BOD. Uzorak otpadne vode može biti bez dovoljnog broja ili dobrih vrsta mikroorganizama, odnosno bez dostatne

količine nutrijenata što također rezultira netočnom vrijednošću [9]. Na točnost izmjerene vrijednosti BOD mogu utjecati i procesi nitrifikacije u uzorku otpadne vode. Bakterije *Nitrosomonas* i *Nitrobacter* oksidiraju amonijak do nitrata, čime se troši otopljeni kisik u otpadnoj vodi. Proces nitrifikacije može se izbjeći dodatkom inhibitora N-aliltiouree.

Neovisno o ograničenjima, BOD je i dalje primarni pokazatelj organskog opterećenja otpadne vode i osnovni je pokazatelj kvalitete otpadne vode neophodan za projektiranje i vođenje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

3.1.1. Određivanje BOD₅ manometrijskom (respirometrijskom) metodom

Manometrijska metoda određivanja BOD₅ mjeri volumen unesenog kisika u točno određen volumen nerazrijeđenog uzorka otpadne vode. Otopina se miješa za vrijeme odvijanja testa, čime se omogućuje otapanje O₂ prisutnog u zraku iznad uzorka vode. Bakterije koje se nalaze u vodi, pri razgradnji organskih tvari troše O₂ prisutan u uzorku, a oslobađaju CO₂.



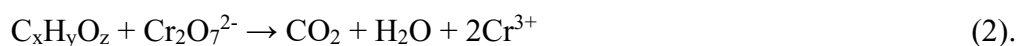
Slika 2. Sustav za određivanje BOD manometrijskom metodom [12]

Miješanjem otopine omogućuje se da koncentracija kisika u uzorku bude konstantna, odnosno da mikroorganizmi imaju dovoljnu količinu kisika potrebnog za razgradnju organskih tvari. Otapanjem, odnosno trošenjem kisika iz zraka nad uzorkom, u boci nastaje podtlak koji se registrira na manometrijskom senzoru koji se nalazi na čepu boce. Kako bi

se uklonio CO₂ iz zraka nad uzorkom, u nosač na brtvi dodaju se zrnca KOH koja na sebe vežu oslobođeni CO₂. Na Slici 2. prikazan je sustav za određivanje BOD manometrijskom metodom.

3.2. Kemijska potrošnja kisika (COD)

COD je također neizravna mjera za određivanje količine organske tvari u otpadnoj vodi, a predstavlja ekvivalent kisika potreban za oksidaciju organske tvari prisutne u vodi pomoću jakog oksidacijskog sredstva. Za oksidaciju organskih tvari najčešće se koristi kalijev dikromat koji u kiselom mediju, uz srebrov klorid kao katalizator, pri povišenoj temperaturi oksidira organske tvari (C_xH_yO_z), pri čemu se Cr⁶⁺ reducira u Cr³⁺. Pojednostavljenu jednadžbu reakcije može se pisati slijedećim izrazom (2) [3]:

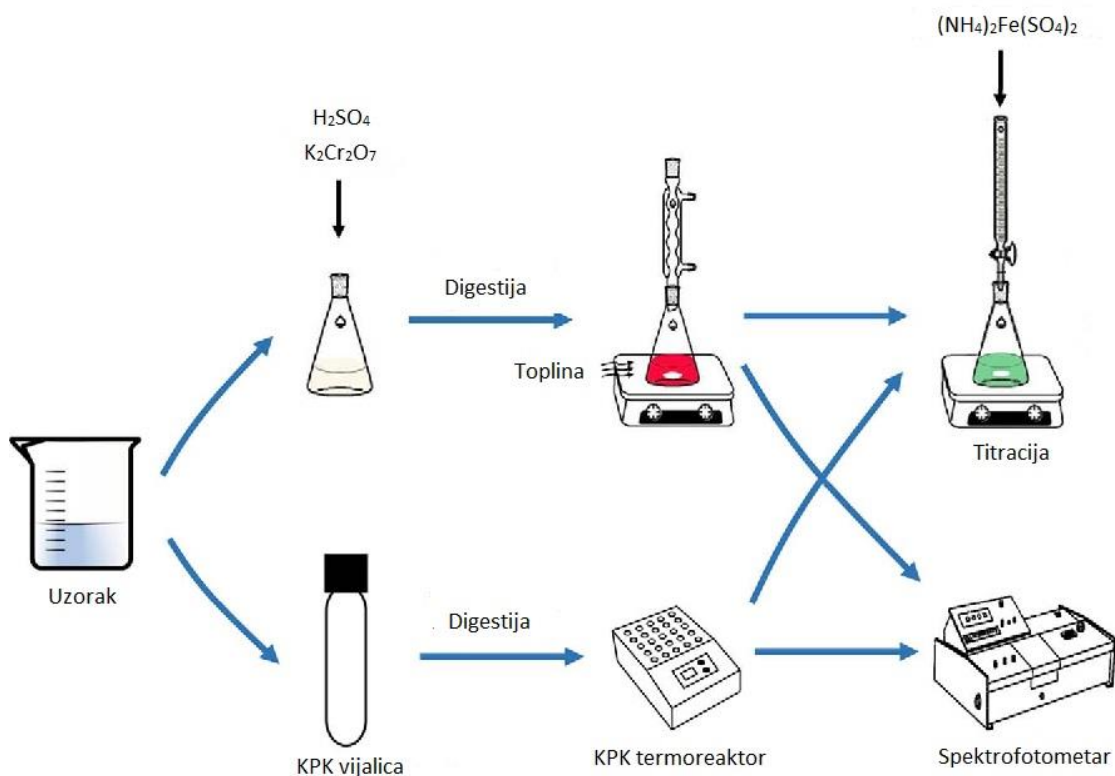


Međutim kako se oksidacija provodi jakim oksidacijskim sredstvom, isto ne prepoznaje razliku između organske tvari i interferenata prisutnih u otopini te dolazi i do njihove oksidacije. Primjerice dolazi do oksidacije iona klorida, sulfita, mangana (Mn²⁺), željeza (Fe²⁺) i dr. Ukoliko se usporedi COD sa BOD₅, COD analiza traje znatno kraće (par sati naspram nekoliko dana), jednostavnija je za provedbu i daje ponovljivije rezultate. COD vrijednost je načelno uvijek veća od BOD₅, a omjer BOD₅/COD za sirove komunalne vode iznosi od 1,5 do 3,0 (postoje iznimke u kojima mikroorganizmi iz BOD₅ mogu oksidirati organske spojeve koje reagensi korišteni kod COD ne mogu, pa je BOD₅ takvih otpadnih voda viši od COD). Viši omjeri ukazuju na prisutnost toksičnih, teško biorazgradivih ili bionerazgradivih tvari u otpadnoj vodi [10].

Najveća mana COD analize je nastanak toksičnih spojeva žive i kroma. Korištenje komercijalno dostupnih COD vijalica (Hach LCK testovi, Merck Cell tube testovi i sl.) umanjuje nastanak kemijskog otpada.

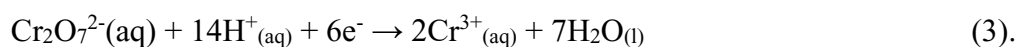
3.2.1. Određivanje COD dikromatnom metodom

Kako bi se sva organska tvar prisutna u uzorku potpuno oksidirala, u uzorak se dodaje suvišak kalijevog dikromata poznate koncentracije. Otopina se zakiseli sumpornom kiselinom te se uz refluks kuha na $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dva sata. Nakon završetka oksidacije, mjeri se količina neizreagiranog kalijevog dikromata. Višak kalijevog dikromata, određuje se titracijski; titracijom sa željezovim amonijevim sulfatom (FAS). Kao indikator dodaje se ferroin. Kada se sav višak dikromata potroši, indikator ferroin mijenja boju od plavo-zelene do crvenkasto-smeđe. Kao katalizator reakcije dodaje se srebrov nitrat. Ukoliko je u otopini prisutna velika količina kloridnih iona, isti se uklanjaju dodatkom živinog (II) sulfata. Grafički prikaz metode nalazi se na Slici 3.

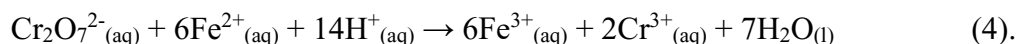


Slika 3. Određivanje COD dikromatnom metodom [13]

Oksidacija organskih tvari s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, uz njegovu redukciju do Cr^{3+} (3):



Titracija neizreagiranog dikromata s Fe^{2+} iz $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4):



COD se računa izrazom (5):

$$COD = \frac{(b-a) \cdot c(Fe^{2+}) \cdot 8000 \text{ g/mol}}{V} \quad (5),$$

gdje je:

COD – kemijska potrošnja kisika u mg O₂/L

b – volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju slijepa probe u mL

a – volumen otopine Fe²⁺ utrošen za titraciju uzorka otpadne vode u mL

V – volumen uzorka otpadne vode koji se analizira u mL

Ukoliko se COD određuje pomoću COD vijalica potrebno je slijediti upute proizvođača. U vijalicu koja sadrži smjesu potrebnih reagensa, pipetira se uzorak otpadne vode. Vijalica se grije u COD termoreaktoru 2 sata na temperaturi od ~150 °C. Po završetku digestije vrijednost COD uzorka otpadne vode odredi se spektrofotometrijski. Slika 3. prikazuje proces određivanja COD pomoću vijalica.

3.3. Ukupni organski ugljik (TOC)

TOC se može definirati kao ukupna količina ugljika kovalentno vezana u organskim spojevima u uzorku vode. TOC je nespecifična metoda, što znači da neće pokazati koji su spojevi prisutni unutar uzorka vode (većina uzoraka su složene smjese koje sadrže tisuće različitih organskih spojeva), već će informirati analitičara o sumi svih organskih ugljika prisutnih unutar tih spojeva. U usporedbi s ostalim parametrima za određivanje ukupne organske tvari (BOD₅ i COD), TOC je prikladniji i izravniji izraz ukupne organske tvari, ali ne pruža istu vrstu informacija [10].

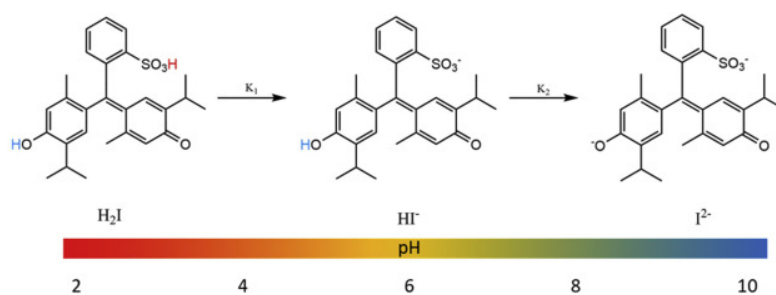
TOC je jedna od frakcija ukupnog ugljika prisutnog u otpadnoj vodi, a sve frakcije ukupnog ugljika (engl. *total carbon*, TC) navedene su u Tablici 3. Kako bi se odredio TOC, iz uzorka otpadne vode mora se ili ukloniti anorganski ugljik (engl. *inorganic carbon*, IC) (direktna metoda) ili izmjeriti anorganski ugljik (indirektna metoda). Direktnom metodom iz uzorka otpadne vode uklanja se IC te se u uzorku preostali TOC određuje izravno. Indirektnom metodom u uzorku otpadne vode određuju se IC i TC, a TOC dobiva se kao razlika izmjerenih vrijednosti: TOC = TC - IC.

Tablica 3. Različite frakcije ukupnog ugljika [10]

Frakcija ugljika	Kratica	Definicija
Ukupni ugljik	TC	
Anorganski ugljik	IC	Karbonati, hidrogenkarbonati i otopljeni CO ₂
Ukupni organski ugljik	TOC	Atomi ugljika kovalentno vezani u organskim molekulama
Suspendirani organski ugljik	POC	VOC (hlapivi organski ugljik), frakcija TOC-a koja se iz vode može ukloniti upuhivanjem zraka
Nehlapivi organski ugljik	NPOC	Frakcija TOC-a koja se iz vode ne ukloni upuhivanjem zraka
Otopljeni organski ugljik	DOC	Frakcija TOC-a koja prolazi kroz filter papir promjera pora 0,45 μm
Neotopljeni organski ugljik	NDOC	Frakcija TOC-a zadržana u filter papiru promjera pora 0,45 μm

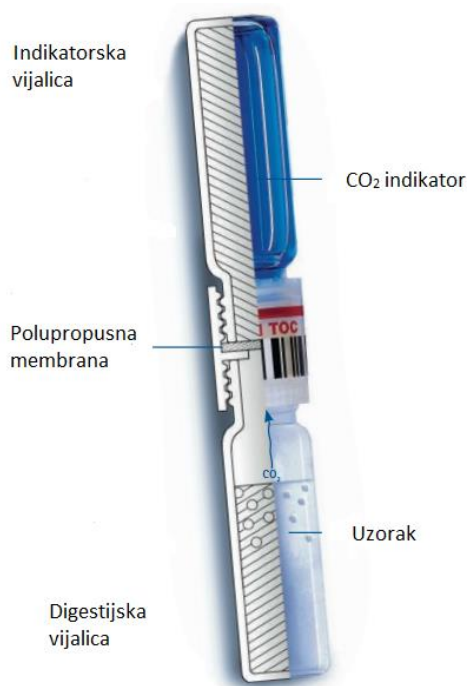
3.3.1. Određivanje TOC persulfatnom metodom

Organski ugljik se oksidira u ugljični dioksid persulfatom u prisutnosti topline ili ultraljubičastog svjetla. Oslobođeni CO₂ može se izdvojiti iz uzorka i detektirati pomoću nedisperzivnog infracrvenog (engl. *nondispersive infrared*, NDIR) detektora, kulometrijski titrirati ili odrediti nekom drugom metodom. Vijalice (kivetni testovi) od proizvođača Hach detektiraju oslobođeni CO₂ spektrofotometrijski. Dostupne su dvije vrste vijalica ovisno o načinu mjerenja TOC-a, odnosno da li se mjeri direktno ili indirektno. Kod direktnog mjerenja TOC-a, uzorak u vijalici se zakiseli i stavi u mehaničku tresilicu kako bi se izdvojio IC. U uzorku ostaje TOC koji se metodom persulfatne oksidacije transformira u CO₂. CO₂ preko polupropusne membrane prelazi u indikatorsku vijalicu, gdje mijenja pH otopine što rezultira promjenom boje indikatora timol plavo iz plave u žutu ili crvenu. Promjena boje indikatora timol plavo pri različitim pH vrijednostima prikazana je na Slici 4. Iz promjene boje indikatorske vijalice spektrofotometrijski se odredi TOC.



Slika 4. Promjena boje indikatora timol plavo ovisno o pH [14]

Za provedbu indirektne metode potrebna su dva uzorka otpadne vode. U jednom uzorku zakiseljavanjem i grijanjem iz vode se izdvaja IC, dok se u drugom uzorku zakiseljavanjem i persulfatnom oksidacijom izdvaja TC. Oslobođeni CO₂ u oba slučaja se detektira pomoću indikatorske vijalice (spektrofotometrijski) (Slika 5.). TOC se izračuna kao razlika TC-a i IC-a.



Slika 5. Shematski prikaz Hach kivetnih testova za određivanje TOC [15]

3.3.2. Određivanje TOC visokotemperaturnom katalitičkom oksidacijom

Najčešće korištena metoda oksidacije ugljikovih spojeva na CO₂ i H₂O je visokotemperaturna katalitička oksidacija. Metoda se temelji na katalitičkoj oksidaciji organskih spojeva u plinovitoj fazi, na temperaturama od 680 do 950 °C. Analiza se provodi tako da se uzorak uvodi u cijev za izgaranje napunjenu katalizatorom koji promovira redoks reakcije s kisikom (npr. oksidi ili legure Pt, Cu, Co, Ir). Prolaskom uzorka kroz cijev dolazi do oksidacije svih ugljikovih spojeva pri čemu nastaje CO₂. Produkti katalitičke oksidacije prenose se pomoću ultračistog plina nosioca (kisik, helij, argon, zrak) do uređaja za uklanjanje vlage, na kojem se dehidratiziraju i hlade. Nakon hlađenja iz produkta katalitičke

oksidacije uklanjaju se klor i ostali halogeni te se dovode na NDIR detektor, gdje se detektira nastali CO₂.

3.4. Zakonski propisi o ispuštanju otpadnih voda

U Hrvatskoj su granične vrijednosti emisija otpadnih voda propisane „Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda“ (»Narodne novine«, br. 26/2020-622), koji je donesen od strane Ministarstva zaštite okoliša i energetike temeljem članka 70. stavka 4. Zakona o vodama (»Narodne novine«, br. 66/2019).

U Tablici 4. prikazane su, za pojedine pokazatelje kakvoće voda njihove granične vrijednosti. Prema odredbama navedenog Pravilnika dozvoljava se ispuštanje pročišćenih otpadnih voda u površinske vodotokove (rijeke, potoci, melioracijski kanali) i mora.

Tablica 4. Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju trećeg (III) stupnja pročišćavanja

Pokazatelji	Granična vrijednost	Najmanji postotak smanjenja onečišćenja	Referentna metoda
Ukupne suspendirane tvari	35 mg/L	90	Filtriranje oglednog uzorka kroz filter papir s porama veličine 0,45 µm membranskom filtracijom. Sušenje na 105 °C i vaganje. Centrifugiranje oglednog uzorka (najmanje pet minuta uz srednje ubrzanje od 2800 do 3200 g), sušenje na 105 °C i vaganje.
Biokemijska potrošnja kisika BOD₅ (20 °C) bez nitrifikacije	25 mg O ₂ /L	70	Homogenizirani, nefiltrirani, nedekantirani uzorak. Utvrđeni otopljeni kisik prije i nakon petodnevne inkubacije na 20 °C ±1 °C, u potpunoj tami. Dodatak inhibitora nitrifikacije.
Kemijska potrošnja kisika COD_{Cr}	125 mg O ₂ /L	75	Homogenizirani, nefiltrirani, nedekantirani uzorak. Kalijev dikromat
Ukupni fosfor	2 mg P/L (10 000 do 100 000 ES) 1 mg P/L (veće od 100 000 ES)	80	Molekularna apsorpcijska spektrofotometrija
Ukupni dušik (organski N+NH₄-N + NO₂-N+NO₃-N)	15 mg N/L (10 000 do 100 000 ES) 10 mg N/L (veće od 100 000 ES)	70	Molekularna apsorpcijska spektrofotometrija

Primijenit će se granične vrijednosti emisija ili najmanji postotak smanjenja onečišćenja za pojedine pokazatelje.

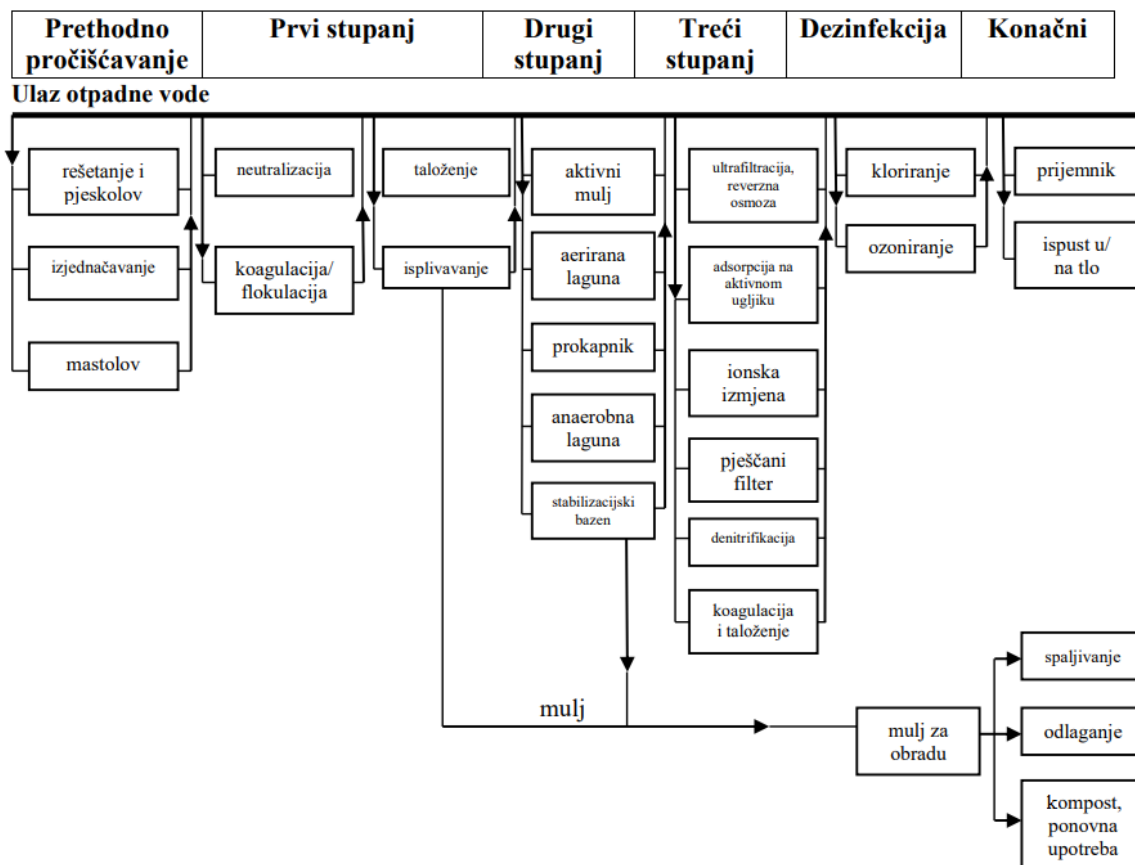
ES (ekvivalent stanovnika) predstavlja organsko biorazgradivo opterećenje od 60 g O₂ dnevno iskazano kao BOD₅.

4. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Pročišćavanje otpadnih voda je tehnološki proces koji se provodi na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda s ciljem smanjenja onečišćenja u otpadnoj vodi do onih količina kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prijamnike ne predstavljaju opasnost za život i zdravlje ljudi te ne uzrokuju štetne i neželjene promjene u okolišu. Prema stupnju pročišćavanja mogu se podijeliti na prethodni stupanj pročišćavanja, prvi, drugi i treći stupanj pročišćavanja [8]. Na Slici 6. prikazani su dijelovi tehnološke obrade otpadnih voda.

- I. Prethodni stupanj pročišćavanja (preliminarno pročišćavanje) je proces predobrade otpadnih voda (rashladnih, industrijskih, procijedih, oborinsko potencijalno onečišćujućih voda te ostalih otpadnih voda) u skladu sa zahtjevima za ispuštanje otpadnih voda u sustav javne odvodnje [8]. Ovim stupnjem pročišćavanja iz otpadnih se voda uklanjaju krupne plutajuće otpadne tvari, šljunak i pijesak. Postupci koji se primjenjuju u prethodnom stupnju pročišćavanja su rešetanje, usitnjavanje i uklanjanje pijeska i masnoća pomoću „pjeskolova“ i mastolova“ [4].
- II. Prvi stupanj pročišćavanja (primarno pročišćavanje) obrađuje komunalne otpadne vode fizikalnim i/ili kemijskim postupcima koji obuhvaćaju taloženje suspendiranih tvari, isplivavanje, zgrušnjavanje (koagulaciju), miješanje i pahuljičenje (flokulaciju). Primarnim pročišćavanjem otpadnih voda uklanjaju se taložive suspendirane tvari, što ujedno smanjuje i vrijednost BOD₅.
Iz otpadne vode uklanja se najmanje 50% suspendiranih tvari, a vrijednost BOD₅ smanjuje se barem za 20% u odnosu na ulaznu otpadnu vodu [4].
- III. Drugi stupanj pročišćavanja (sekundarno pročišćavanje) najčešće slijedi nakon preliminarnog ili primarnog pročišćavanja otpadnih voda. Biološkim i fizikalno – kemijskim postupcima smanjuje se koncentracija raspršene tvari i BOD₅ ulazne vode za 70 – 90%, a koncentracija COD barem za 75% [4].
- IV. Treći stupanj pročišćavanja (tercijarno pročišćavanje) za gradske komunalne vode slijedi uvijek nakon sekundarnog pročišćavanja. Najčešće se tercijarno

pročišćavanje koristi za uklanjanje hranjivih soli dušika i fosfora, za uklanjanje postojanih organskih tvari i za uklanjanje teških metala iz voda pročišćenih drugim stupnjem pročišćavanja. Tercijarnim pročišćavanjem pomoću fizikalno – kemijskih, bioloških i drugih postupaka smanjuju se koncentracije hranjivih soli ulazne vode za 80% [16].



Slika 6. Dijelovi tehnološke linije obrade otpadnih voda [8]

4.1. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Karlovca

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) grada Karlovca i Duge Rese maksimalnog je kapaciteta od 98.500 ES, dok prosječno biološko opterećenje iznosi oko 40.000 ES. Sustav odvodnje je mješoviti, što znači da na UPOV uz otpadne vode iz domaćinstava i industrijske otpadne vode, dolaze i oborinske vode. Uređaj ima treći stupanj pročišćavanja. Tercijarno pročišćavanje obuhvaća fizikalno-kemijske procese u pročišćavanju voda, što znači da se, osim mehaničkog dijela (kojim se uklanjaju krupne tvari iz vode, odnosno pijesak i masti) te biološkog načina (rad bakterija na razgradnji organske tvari) uz pomoć kemikalija odnosno raznih reagensa uklanjaju ili smanjuju hranjive soli (dušik i fosfor). Na Slici 7. prikazan je UPOV Karlovac.



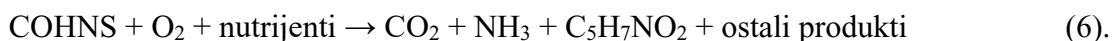
Slika 7. UPOV grada Karlovca

Kako je kapacitet mehaničkog (prethodnog) stupnja pročišćavanja hidraulički ograničen, otpadna voda grada Karlovca najprije se dovodi u retencijski bazen. Zadaća retencijskog bazena je zadržavanje razlike između maksimalnog dotoka otpadne vode iz gradske mreže i maksimalnog kapaciteta samog uređaja za pročišćavanje. Nastavak mehaničkog pročišćavanja odvija se na grubim i finim rešetkama nakon čega se otpadna voda diže na odgovarajuću kotu crpnim pumpama. Podizanjem vode omogućava se daljnji tok otpadne vode kroz sve naredne vodne linije uređaja bez potrebe bilo kakvog naknadnog podizanja. Uklanjanje pijeska i masnoća odvija se u dvolinijskom aeriranom pjeskolovu – mastolovu. Sitni pijesak u daljnjim fazama pročišćavanja može uzrokovati povećano habanje strojeva i stvaranje većih količina sedimenta. U pjeskolovu – mastolovu sitni pijesak

i slični materijali gravitacijom se talože na dno. Masnoće plivaju na površini kanala te se zgrtalicom potiskuju u kanal za odvod masnoća. Mehanički tretman na UPOV-u Karlovac završava s dva primarna kružna taložnika. Otpadna voda se putem drenažnih kanala odvodi na biološku fazu pročišćavanja, dok se primarni mulj istaložen u primarnim taložnicama pumpa na liniju mulja [17].

Biološko pročišćavanje otpadne vode odvija se u dva paralelna bioaeracijska bazena. Uz mehaničko pročišćavanje, pročišćavanje aktivnim muljem koji sadrži bakterije i jednostanične organizme kao nosioce biološkog pročišćavanja od iznimne je važnosti. Bakterije i jednostanični organizmi koriste raspoložive organske tvari kao hranu za rast i razmnožavanje.

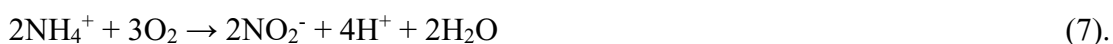
Jednadžba prikazuje aerobnu oksidaciju organskih tvari u otpadnoj vodi (6):



COHNS predstavlja prisutne organske tvari u otpadnoj vodi, a $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ je opći prikaz novih stanica (nove stanične mase).

Bioaeracijski bazeni rade na principu izmjene procesa nitrifikacije i denitrifikacije. Proces nitrifikacije je dvostupanjska oksidacija amonijaka do nitrata preko nitrita. Amonijak u otpadnoj vodi nastaje hidrolizom složenih organskih molekula, primjerice bjelančevina i aminokiselina i endogenom respiracijom biomase. Proces nitrifikacije je aerobni proces koji uglavnom provode bakterije vrste *Nitrosomonas* (nitritne bakterije, prevode amonijak u nitrite) i *Nitrobacter* (nitratne bakterije, prevode nitrite u nitrate).

Oksidacija amonijaka u nitrite pomoću *Nitrosomonas* bakterija (7):



Oksidacija nitrita u nitrate pomoću *Nitrobacter* bakterija (8):

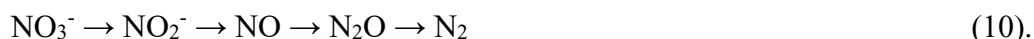


Sumarna jednadžba oksidacije za vrijeme nitrifikacije (9):

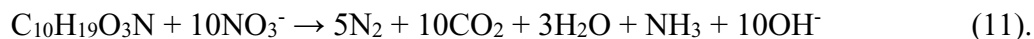


Denitrificacija je anaeroban ili anoksičan proces redukcije nitrata u plinoviti dušik, a bakterije koje ga provode nazivaju se denitrifikatori i to su primjerice *Thiobacillus denitrificans*, *Micrococcus denitrificans*, *Paracoccus denitrificans*, *Pseudomonas* i dr.

Redukcija nitrita pomoću denitrifikatora uključuje slijedeće korake (10):



Jednadžba redukcije nitrata do dušika u otpadnoj vodi ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ predstavlja opći sastav otpadne vode) (11):



Mješavina otpadne vode i mulja ravnomjerno se odvodi u dva kružna sekundarna taložnika. U sekundarnom taložniku sakuplja se biološki mulj, a pročišćena voda odvodi se u prijemnik – rijeku Kupu [17].

Nakon postupka pročišćavanja otpadne vode, primarni i biološki mulj se dehidriraju i stabiliziraju uz proizvodnju bioplina kojim se zadovoljava dio energetske potrebe samog uređaja. Dehidrirani i stabilizirani mulj privremeno se skladišti na lokaciji uređaja, na natkrivenoj vanjskoj deponiji prije konačnog odvoza na odlagalište mješovitog komunalnog otpada [18].

4.2. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice

Sustav odvodnje grada Koprivnice je mješoviti. Na UPOV-u Koprivnica zajedničkim kanalskim sustavom dovode se otpadne vode iz kućanstva i industrije, kao i oborinske vode, a kapacitet UPOV-a je 100.000 ES [19]. Na Slici 8. prikazan je UPOV Koprivnica.



Slika 8. UPOV grada Koprivnice

Prethodna obrada otpadne vode odvija se pomoću grube rešetke na kojoj se izdvaja krupni otpad, kao što su komadi drveća, krpe, lišće, plastični predmeti i sl. Mehanička obrada otpadne vode nastavlja se u automatiziranom kompaktnom uređaju koji se sastoji od fine rešetke, pjeskolova i mastolova. Sve funkcionalne jedinice kompaktnog uređaja za mehaničko pročišćavanje nalaze se unutar jednog objekta. Na finoj rešetci izdvajaju se sitniji komadi otpada koji su slobodno prošli kroz grubu rešetku (poput papira, tekstila, kuhinjskih otpadaka, opušaka cigareta, higijenskih proizvoda i sl.). Na valjkastom pjeskolovu pomoću gravitacije iz vode se izdvajaju taložive tvari (pijesak, zemlja), dok se u mastolovu s površine otpadne vode uklanjaju prisutne masnoće (masnoće iz hrane, ulje, benzin i sl.).

Postupci sekundarne (biološke) obrade otpadne vode obuhvaćaju provedbu aerobnih, anoksičnih i anaerobnih postupaka u kojima mikroorganizmi razgrađuju sastojke s ugljikom, dušikom i fosforom iz otpadne vode. Sekundarna obrada otpadne vode provodi se pomoću sekvencijalnog šaržnog reaktora (engl. *sequencing batch reactor*, SBR). Za mješovite sustave odvodnje kod kojih dolazi do značajnih varijacija kako u količini otpadne vode, tako i u opterećenju otpadne vode, SBR tehnologija pokazala se kao optimalno rješenje. SBR tehnologija predstavlja diskontinuirani (šaržni) proces biološke obrade vode, gdje se u jednom reaktoru odvijaju svi procesi obrade voda (aerobna faza, anoksična faza, anaerobna faza, sedimentacija te odvođenje pročišćene vode) [20]. UPOV Koprivnica sastoji se od četiri SBR. Ciklus biološke obrade u SBR odvija se pomoću aktivnog mulja, a provodi se u nekoliko faza. Djelomično napunjen reaktor iz prethodnog ciklusa pročišćavanja, puni se otpadnom vodom. Biološka obrada odvija se izmjenom faza aeracije i faza miješanja podnim miješalicama, čime se naizmjenično izmjenjuju procesi nitrifikacije i denitrifikacije. Po završetku faze biološkog pročišćavanja slijedi faza sedimentacije, čime dolazi do odvajanja faza između pročišćene vode i istaloženog mulja. S dna reaktora pumpama se izdvaja višak mulja u liniju mulja, a pomoću mobilnog dekantera T-oblika dekantira se pročišćena voda. Proces dekantiranja se zaustavlja čim se dosegne minimalna razina vode u reaktoru i reaktor je spreman za novi ciklus pročišćavanja. Pročišćena voda ispušta se u prijemnik [21].

Za vrijeme biološkog procesa razgradnje u SBR nastaje suvišni mulj koji se vadi i transportira tlačnim cjevovodom do silosa za mulj u kojima se akumulira, zgušnjava, aerobno stabilizira i dehidrira centrifugom. Nakon toga, mulj s 25% čvrste tvari dalje se obrađuje u tzv. MID-MIX postrojenju pri čemu nastaje konačni produkt, inertni solidifikat s više od 85% čvrste tvari. Solidifikat u obliku hidrofobnog materijala se pomoću trakastog transporterera odvodi u silos i pakira u tzv. „yumbo” vreće [22].

4.3. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Čakovca

Sustav javne odvodnje grada Čakovca je mješoviti. Uz komunalne otpadne vode na UPOV dolaze i otpadne vode iz industrije te oborinske vode. Maksimalan kapacitet UPOV-a grada Čakovca iznosi 75.000 ES. Na UPOV-u Čakovec provodi se trostupanjnsko pročišćavanje otpadnih voda (1. stupanj - mehaničko, 2. stupanj - biološko, 3. stupanj – uklanjanje dušika i fosfora). Na Slici 9. prikazan je UPOV Čakovec.



Slika 9. UPOV grada Čakovca

Mehaničko pročišćavanje počinje na dovodnom kolektoru elektromotornom drobilicom. Arhimedovim vijcima se otpadna voda diže na fina sita na finomehaničku obradu. Obrada vode nastavlja se uklanjanjem pijeska i ulja na pjeskolovu i mastolovu. Na primarnim taložnicama iz otpadnih voda izdvajaju se preostale taložive i plivajuće suspendirane otpadne tvari. Taloženjem nastaje primarni mulj.

U vodi koja otječe na daljnju obradu u bioaeracijske bazene ostaju samo otopljene organske i anorganske tvari. Smjesa otpadnih voda i biološkog mulja u bioaeracijskim bazenima miješa se podvodnim elektromješalicama, uz paralelno uvođenje zraka pomoću aeratora. Biološko obaranje fosfora provodi se u anoksičnim selektorima. Biološkim tretmanom smanjuju se količine BOD, COD, suspendiranih tvari, dušika i fosfora. Biološki tretman sastoji se od anaerobne faze za uklanjanje fosfora, aerobne faze za uklanjanje ugljika i provođenje procesa nitrifikacije te anoksične faze u kojoj se provodi denitrifikacija. Dodatno obaranje fosfora moguće je provesti doziranjem kemikalija (željezo (III) klorid), međutim isto se koristi samo u iznimnim slučajevima. Kompletan proces biološke obrade otpadnih voda (proces nitrifikacije - denitrifikacije i obaranja fosfora i dušika) je

automatiziran i vodi se pomoću *on-line* analizatora koji u realnom vremenu mjere parametre bitne za vođenje procesa biološkog pročišćavanja ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, suspendirane tvari i otopljeni kisik) i RTC (engl. *real-time control*) softverskog rješenja proizvođača Hach. Nakon obrade u bioaeracijskim bazenima i selektoru, voda otječe u sekundarne taložnice. U sekundarnim taložnicama voda se izbistri te se kao pročišćena voda gravitacijski odvodi u prijemnik – potok Trnavu. Na dnu sekundarnih taložnika, taloži se biološki mulj koji se crpkama vraća u bioaeracijski bazen.

U primarnim se ugušćivačima primarni mulj i višak biološkog mulja ujednačeno ugušćuju te im se volumen smanji 4 – 5 puta u odnosu na ulazne količine. Zgusnuti mulj prepumpava se u bazene za stabilizaciju mulja, gdje se idućih 40 dana pomoću aerobnih procesa stabilizira. Stabilizirani mulj prebacuje se na polja za ozemljavanje mulja na kojima se mulj dodatno biološki obrađuje. Pomoću biljaka (obična trska, lat. *Phragmites australis*) kroz vremenski period od 6 do 10 godina mulj se dodatno isušuje i mineralizira. Na taj se način postiže održivi razvitak, zatvara se kružni tok tvari u prirodi, tj. tvar se vraća na njezino ishodište [23].

5. EKSPERIMENTALNI DIO

5.1. Uzorak otpadne vode

Za izradu eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada prikupljeni su uzorci na ulazima i izlazima UPOV-a Karlovac, Koprivnica i Čakovec. Uzorci su prikupljeni svaki radni dan u vremenskom periodu od 4 - 6 tjedana. Isti su sakupljeni pomoću automatskih uzorkivača, koji su na svim uređajima postavljeni nakon pjeskolova i mastolova za ulazni uzorak, odnosno nakon sekundarnih taložnika za izlazni uzorak. Na svim uređajima korišteni su automatski uzorkivači proizvođača Hach, SAD, konfigurirani za sakupljanje kompozitnog uzorka.

Kompozitni uzorak sakupljao se u vremenskom intervalu od 24 sata „grab sample“ metodom, odnosno svakih sat vremena automatski je uzorkovano 500 mL otpadne ili pročišćene vode, koja je doprinijela ukupnom kompozitnom uzorku. Takav uzorak predstavlja prosječno opterećenje vode tokom 24 sata.

Sakupljeni uzorci dopremljeni su u laboratorije u odgovarajućim termostatiranim kontejnerima i analizirani. Prije provedbe same analize uzorke je potrebno homogenizirati pomoću laboratorijskog homogenizatora kako bi se ujednačio sastav uzorka.

5.2. Laboratorijsko određivanje COD

Određivanje COD na UPOV Karlovac i UPOV Koprivnica provodi se pomoću kivetnih testova LCK314 i LCK514 proizvođača Hach. UPOV Čakovec koristi vlastitu spektrofotometrijsku metodu.

5.2.1. Laboratorijsko određivanje COD na UPOV Karlovac i UPOV Koprivnica

Kemikalije:

- Kivetni testovi LCK314 (15 – 150 mg/L O₂), Hach, SAD
- Kivetni testovi LCK514 (100 – 2000 mg/L O₂), Hach, SAD

Pribor:

- Varijabilna pipeta s nastavcima, Hach, SAD
- Termoreaktor HT200s, Hach, SAD
- VIS spektrofotometar DR3900, Hach, SAD

Postupak:

Određivanje COD izvršeno je pomoću kivetnih testova LCK314 i LCK315. Mjerenje je izvršeno prema uputi proizvođača. Kivetu s reagensom prije upotrebe potrebno je dobro protresti kako bi se suspendirani talog reagensa dispergirao u otopini. U kivetu je potrebno varijabilnom pipetom dodati 2 mL homogeniziranog uzorka i lagano protresti. Kiveta se zatim zagrijava u termoreaktoru HT200s na temperaturi od 148 °C 120 minuta kako bi se provela digestija uzorka. Po završetku digestije, kiveta se lagano protrese i ostavi 10 minuta da se ohladi na sobnoj temperaturi. Spektrofotometrom DR3900 odredi se vrijednost COD.

5.2.2. Laboratorijsko određivanje COD na UPOV Čakovec

Kemikalije:

- Otopina kalijevog dikromata – $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,10 \text{ M}$
- Otopina sumporne kiseline – $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8 \text{ M}$
- Otopina živinog (II) sulfata – $c(\text{HgSO}_4) = 0,02 \text{ M}$
- Otopina srebrovog sulfata – $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,0385 \text{ M}$
- Destilirana voda

Pribor:

- UV-VIS spektrofotometar DR6000, Hach, SAD
- Brzi termoreaktor HT200s, Hach, SAD
- Analitička vaga BYY 22, Boeco, Njemačka
- Staklene kivete promjera 13 mm sa čepom, Hach, SAD
- Varijabilne pipete, Hach, SAD

Postupak:

Metoda UPOV-a Čakovec odgovara metodi opisanoj u HRN ISO 15705:2002 normi. Mjerni rang metode je od 0 – 1.000 mg/L O₂.

Kako se u ovome slučaju radi o rutinskoj metodi koju UPOV Čakovec provodi na dnevnoj bazi, kalibracijska krivulja je već određena i snimljena u spektrofotometar DR6000 kao metoda 15. Točnost mjerenja provjerena je pomoću LCA703 Addista multi parametarskog standarda, Hach.

Za pripremu oksidacijskog reagensa potrebno je pripremiti slijedeće otopine:

Otopina kalijevog dikromata – $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,10 \text{ M}$

Za pripremu 250 mL otopine, potrebno je odvagati 7,3545 g kalijevog dikromata (Sigma Aldrich, Njemačka), prethodno osušenog na 105 °C, u 150 mL destilirane vode. Tako pripremljenoj otopini potrebno je pažljivo dodati 40 mL konc. sumporne kiseline te dopuniti odmjernu tikvicu do oznake.

Otopina sumporne kiseline – $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8 \text{ M}$

Za pripremu 200 mL otopine, potrebno je u 180 mL destilirane vode dodati 20 mL konc. sumporne kiseline (Kemika, Hrvatska).

Otopina živinog (II) sulfata – $c(\text{HgSO}_4) = 0,02 \text{ M}$

Za pripremu 30 mL otopine živinog (II) sulfata, potrebno je otopiti 6 g živinog (II) sulfata (Merck, Njemačka) u 30 mL 1,8 M sumporne kiseline.

Otopina srebrovog sulfata – $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,0385 \text{ M}$

Za pripremu 1 L otopine srebrovog sulfata, potrebno je otopiti 12 g srebrovog sulfata (Kemika, Hrvatska) u 1 L sumporne kiseline (Kemika, Hrvatska).

Oksidacijski reagens dobije se miješanjem pripremljenih otopina u slijedećim omjerima: 75 mL otopine kalijevog dikromata – $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,10 \text{ M}$, 30 mL otopine živinog (II) sulfata – $c(\text{HgSO}_4) = 0,02 \text{ M}$ i 375 mL otopine srebrovog sulfata – $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,0385 \text{ M}$. 3.0 mL tako pripremljenog reagensa odmjeri se u čiste kivete promjera 13 mm i začepi čepom.

U pripremljene kivete s oksidacijskim reagensom pomoću varijabilne pipete prenese se 2 mL homogeniziranog uzorka otpadne vode i začepi. Kiveta se lagano protrese i stavi u

termoreaktor HT200s na kojem se odabere i uključi program za COD, odnosno kiveta se grije na temperaturi od 148 °C 120 minuta. Po završetku programa kiveta se izvadi iz termoreaktora i postavi na stalak za kivete te ohladi na sobnoj temperaturi 10 minuta. Ohlađena kiveta umetne su u spektrofotometar DR6000 i odabirom željenog programa dobije se vrijednost COD u uzorku otpadne vode izražena u mg/L.

5.3. Laboratorijsko određivanje BOD₅

Određivanje BOD₅ na UPOV Karlovac, UPOV Koprivnica i UPOV Čakovec provodi se pomoću manometrijske metode. Za provedbu mjerenja na UPOV Karlovac i UPOV Koprivnica korišten je BOD Direct Plus sustav proizvođača Hach, SAD, dok je na UPOV Čakovec korišten OxiTop sustav proizvođača WTW, Njemačka. Kako oba sustava rade na istim načelima i imaju istu pripremu uzorka u nastavku je opisano određivanje BOD₅ pomoću OxiTop sustava. Sve navedeno može se primijeniti i za određivanje BOD₅ pomoću BOD Direct Plus sustava.

5.3.1. Laboratorijsko određivanje BOD₅ na UPOV Čakovec

Kemikalije:

- Tablete natrijevog hidroksida – NaOH, WTW, Njemačka
- Inhibitor nitrifikacije – γ (N – aliltiourea) = 5 g/L, WTW, Njemačka

Pribor:

- Manometrijski sustav za određivanje BOD OxiTop, WTW, Njemačka
- Magnetsko postolje sa 6 mjesta, WTW, Njemačka
- Gumene brtve za BOD boce, WTW, Njemačka
- BOD boce od tamnog stakla, $V = 510$ mL
- Magneti za miješanje
- Inkubator (termostat), Lovibond, Njemačka
- Menzura
- pH metar, HQ30d s PHC101 sondom, Hach, SAD
- Homogenizator D500, Scilogex, SAD

Postupak:

Kod normalnih komunalnih uzoraka mikrobiološka aktivnost, kao i količina prisutnih mikroorganizama je dovoljna tako da nikakav dodatan tretman uzoraka nije potreban. Ukoliko je otpadna voda zagađena toksinima koji inhibiraju biološku aktivnost, ili ukoliko se pH čistog uzorka otpadne vode nalazi izvan raspona od pH 6 do pH 9 može se pretpostaviti da je biologija uzorka narušena te je potrebno uzorak nacijepiti.

Za odabir pogodnog volumena uzorka otpadne vode potrebno je procijeniti očekivanu vrijednost BOD₅. Za komunalne UPOV može se pretpostaviti da je očekivani BOD₅ jednak 80% izmjerene vrijednosti COD.

Tablica 5. Odabir volumena uzorka za pojedino mjerno područje, korekcijskog faktora i broja kapi inhibitora nitrifikacije (ATU)

MJERNO PODRUČJE [mg/L]	VOLUMEN UZORKA [mL]	FAKTOR	BROJ KAPI ATU
0 – 40	432	1	9
0 – 80	365	2	7
0 – 200	250	5	5
0 – 400	164	10	3
0 – 800	97	20	2
0 – 2.000	43,5	50	1
0 – 4.000	22,7	100	1

Prema očekivanoj vrijednosti BOD određeni volumen homogeniziranog uzorka prebaci se u tamnu bocu u kojoj će se vršiti mjerenje. U uzorak je prema Tablici 5. potrebno dodati određen broj kapi inhibitora nitrifikacije, magnet za miješanje, a u gumenu brtvu 1 - 2 tablete natrijeva hidroksida koje služe za apsorpciju oslobođenog ugljičnog dioksida.

Respiratorski OxiTop senzori zašarafe se čvrsto na boce. Istovremenim pritiskom tipaka S i M senzor se nulira, na ekranu se pokažu dvije nule, i mjerenje započinje. Boce se postave na magnetsko postolje te se zajedno s postoljem prebace u inkubator u kojem se na temperaturi od 20 °C inkubiraju 5 dana.

Nakon 5 dana rezultati mjerenja se očitaju. Pritiskom na tipku S na senzoru se očitaju dnevni rezultati mjerenja za svaki pojedini dan, a pritiskom na tipku M trenutni rezultati mjerenja.

Kako bi se izračunala vrijednost BOD₅, potrebno je očitani rezultat s OxiTop senzora pomnožiti s faktorom navedenim u Tablici 5.

$$\text{BOD}_5 \text{ u mg/L} = \text{očitana vrijednost} \cdot \text{faktor}$$

5.4. Laboratorijsko određivanje TOC

Određivanje TOC provodi se na UPOV Karlovac i UPOV Čakovec pomoću kivetnih testova proizvođača Hach. UPOV Karlovac koristi testove LCK385 i LCK386 koji za određivanje TOC koriste metodu pročišćavanja, dok UPOV Čakovec koristi testove LCK380 i LCK381 koji su bazirani na metodi razlike. Kod metode pročišćavanja uzorak se najprije pročisti pomoću fizikalnih i kemijskih metoda od TIC, nakon čega se odredi u uzorku preostali TOC. Metoda razlike koristi drugačiju logiku. Najprije se kemijskim postupcima iz uzorka istisne TIC koji se izmjeri, a daljnjom digestijom uzorka odredi se TC. TOC se dobije kao razlika izmjerenog TC i TIC. Na UPOV Koprivnica za mjerenja TOC koristi se automatski analizator Shimadzu TOC-V_{CPN}.

5.4.1. Laboratorijsko određivanje TOC na UPOV Karlovac

Kemikalije:

- Kivetni testovi LCK385 (3-30 mg/L C), Hach, SAD
- Kivetni testovi LCK386 (30-300 mg/L C), Hach, SAD

Pribor:

- Varijabilna pipeta, Hach, SAD
- Tresilica TOC-X5, Hach, SAD
- Termoreaktor LT200, Hach, SAD
- Spektrofotometar, DR3900, Hach, SAD

Postupak:

Za određivanje TOC na UPOV Karlovac koriste se kivetni testovi LCK385 i LCK386, koji zajedno pokrivaju mjerni raspon od 3 do 300 mg/L C. Jedno pakiranje testova sadrži reakcijske kivete, indikatorske kivete i čepove s dvostrukim navojem koji sadrže polupropusnu membranu. Mjerenje TOC izvršeno je prema uputi proizvođača. Varijabilnom pipetom prenese se 1 mL uzorka homogenizirane otpadne vode u reakcijsku kivetu. Otvorena reakcijska kiveta stavi se u utor za kivete na Tresilici TOC-X5. Poklopac s ventilatorom namjesti se iznad kivete i uključi se program. Program traje 5 minuta i po završetku tresilica ispusti zvučni signal. Odmah po završetku pripreme uzorka otvori se plava indikatorska kiveta te se na nju našarafi čep s dvojnim navojem. Tako pripremljena indikatorska kiveta našarafi se s drugom stranom čepa na prethodno pripremljeni uzorak. Bitno je da ova kombinacija kiveta stoji vertikalno i nikako se ne smije protresti. Kivete se stave u termoreaktor LT200 prethodno ugrijan na 100 °C i griju se 120 minuta. Po završetku digestije kivete se ohlade na sobnu temperaturu, preokrenu tako da je indikatorska kiveta s donje strane i izmjere na spektrofotometru DR3900. Spektrofotometar prepoznaje umetnutu kivetu i automatski odabire željeni program i ispisuje rezultat.

5.4.2. Laboratorijsko određivanje TOC na UPOV Čakovec

- Kivetni testovi LCK380 (2-65 mg/L C), Hach, SAD
- Kivetni testovi LCK381 (60-735 mg/L C), Hach, SAD

Pribor:

- Dispenser za praškaste reagense LCW912, Hach, SAD
- Varijabilna pipeta, Hach, SAD
- Termoreaktor LT200, Hach, SAD
- Spektrofotometar, DR6000, Hach SAD

Postupak:

Određivanje TOC na UPOV Čakovec izvedeno je pomoću kivetnih testova LCK385 i LCK386, koji zajedno pokrivaju mjerni raspon od 2 do 735 mg/L C. Jedno pakiranje testova sadrži reakcijske kivete za određivanje TIC, reakcijske kivete za određivanje TC, plave indikatorske kivete, bočicu reagens A i čepove s dvostrukim navojem koji sadrže

polupropusnu membranu. Mjerenje TOC izvršeno je prema uputi proizvođača. Dispenser za praškaste reagense LCW912 našarafi se na bočicu reagensa A. U reakcijsku kivetu za TC pomoću dispenzera doda se jedna mjerica reagensa A. U istu kivetu varijabilnom pipetom prenese se 0.2 mL uzorka homogenizirane otpadne vode. U reakcijsku kivetu za TIC, varijabilnom pipetom prenese se 1.0 mL uzorka homogenizirane otpadne vode. Kivete se zatvore originalnim čepovima i lagano protresu. Otvore se dvije plave indikatorske kivete te se na njih našarafe čepovi s dvojnim navojem. Ovako pripremljene indikatorske kivete našarafe se s drugom stranom čepa na prethodno pripremljene uzorke u reakcijskim kivetama. Na ovaj način pripremljene kombinacije kiveta ne smiju se protresti. Kivete se stave u termoreaktor LT200 prethodno ugrijan na 100 °C i griju se 120 minuta. Po završetku digestije kivete se ohlade na sobnu temperaturu, preokrenu se tako da je indikatorska kiveta s donje strane i izmjere na spektrofotometru DR3900. Najprije se izmjeri kombinacija kiveta za TC, a zatim i kombinacija kiveta za TIC.

5.4.3. Laboratorijsko određivanje TOC na UPOV Koprivnica

Kemikalije:

- Voda za TOC analizu, 78533-1L, Sigma-Aldrich, SAD
- Certificirani referentni materijal (CRM) TOC 1000 mg/L, TOC1000-100ML, Sigma-Aldrich, SAD
- Klorovodična kiselina 30%, Suprapur®, 1003180500, Merck, Njemačka

Pribor:

- TOC analizator TOC-V_{CPH/CPN} s autosamplrom ASI-V, Shimadzu, Japan

Postupak:

U homogeniziranim uzorcima otpadne vode koncentracija TOC određena je metodom visokotemperaturne katalitičke oksidacije pomoću analizatora ugljika, Shimadzu TOC-V_{CPH/CPN}. 15 mL uzoraka otpadne vode odmjeri se u vijalice namijenjene za rad s uređajem. Instrument samostalno pomoću autosamplera ASI-V uzima mikrolitarske količine uzorka iz vijalica i iste analizira. Princip rada instrumenta zasniva se na katalitičkom sagorijevanju tekućeg uzorka na temperaturi od 680 °C u struji vrlo čistog zraka te mjerenju

nastalog ugljikovog dioksida NDIR spektroskopijom. Analizator iz uzorka određuje TC i IC. TOC vrijednost izražena je kao razlika TC i IC.

6. REZULTATI I RASPRAVA

6.1. Rezultati UPOV Karlovac

Na UPOV Karlovac COD, BOD₅ i TOC određeni su u 15 uzoraka ulazne otpadne vode i 15 uzoraka izlazne pročišćene vode. Izmjerene vrijednosti navedene su u Tablici 6. za ulaznu otpadnu vodu i Tablici 7. za izlaznu pročišćenu vodu.

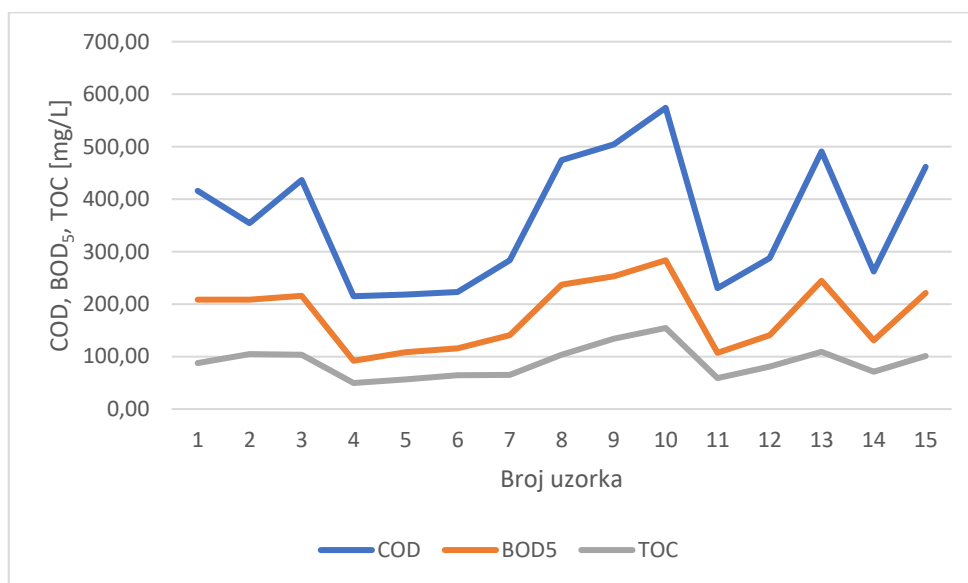
Tablica 6. Izmjerene vrijednosti COD, BOD₅ i TOC te odnosi BOD₅/COD, COD/TOC i BOD₅/TOC na UPOV Karlovac za uzorke ulazne otpadne vode

Broj uzorka	COD [mg/L]	BOD ₅ [mg/L]	TOC [mg/L]	BOD ₅ /COD	COD/TOC	BOD ₅ /TOC
1	416,00	208,50	87,65	0,50	4,75	2,38
2	354,50	208,50	105,00	0,59	3,38	1,99
3	436,50	216,00	103,50	0,49	4,22	2,09
4	215,00	92,00	49,70	0,43	4,33	1,85
5	218,50	108,50	56,85	0,50	3,84	1,91
6	223,00	115,50	64,65	0,52	3,45	1,79
7	283,50	140,50	65,35	0,50	4,34	2,15
8	474,50	237,00	103,50	0,50	4,58	2,29
9	504,50	253,00	134,00	0,50	3,76	1,89
10	574,00	283,50	154,50	0,49	3,72	1,83
11	230,50	107,00	58,75	0,46	3,92	1,82
12	287,50	141,00	80,95	0,49	3,55	1,74
13	491,00	244,50	109,35	0,50	4,49	2,24
14	262,00	131,00	71,00	0,50	3,69	1,85
15	461,50	221,00	101,30	0,48	4,56	2,18
\bar{x}	362,17	180,50	89,74	0,50	4,04	2,00

Eksperimentalno određene vrijednosti za uzorke ulazne otpadne vode na UPOV Karlovac kreću se za COD u rasponu od 215,00 do 574,00 mg/L O₂, za BOD₅ od 92,00 do 283,50 mg/L O₂ i za TOC u rasponu od 49,70 do 154,50 mg/L C, dok izračunate prosječne vrijednosti iznose za COD 362,17 mg/L, za BOD₅ 180,50 mg/L i za TOC 89,74 mg/L. Standardne devijacije (*s*) iznose za COD 123,49 mg/L O₂, za BOD₅ 63,17 mg/L O₂ i za TOC 29,99 mg/L C. Prosječne vrijednosti omjera BOD₅/COD, COD/TOC, BOD₅/TOC iznose 0,50, 4,04 i 2,00.

Iz izmjerenih podataka uočava se mala varijaciju u opterećenju ulazne otpadne vode u sakupljenim uzorcima. Grafički prikaz ulaznog opterećenja po uzorcima prikazan je na Slici 10. Može se zaključiti da je opterećenje ulazne otpadne vode stabilno, odnosno da je ulazna

otpadna voda ujednačenog sastava. Male varijacije posljedica su vremenskih utjecaja (padaline) što se na grafu očituje u smanjenoj vrijednosti organskog opterećenja, odnosno povećanoj emisiji organskih tvari iz industrije što se očituje u povećanju organskog opterećenja.



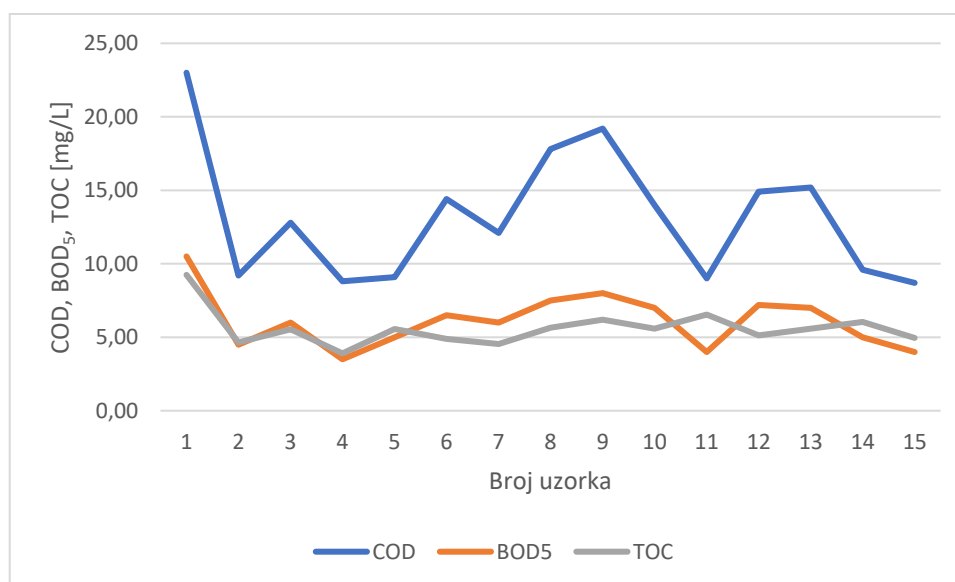
Slika 10. Grafički prikaz organskog opterećenja ulazne otpadne vode UPOV Karlovac

Tablica 7. Izmjerene vrijednosti COD, BOD₅ i TOC te odnosi BOD₅/COD, COD/TOC i BOD₅/TOC na UPOV Karlovac za uzorke izlazne pročišćene vode

Broj uzorka	COD [mg/L]	BOD ₅ [mg/L]	TOC [mg/L]	BOD ₅ /COD	COD/TOC	BOD ₅ /TOC
1	23,00	10,50	9,25	0,46	2,49	1,14
2	9,20	4,50	4,65	0,49	1,98	0,97
3	12,80	6,00	5,55	0,47	2,31	1,08
4	8,80	3,50	3,91	0,40	2,25	0,90
5	9,10	5,00	5,57	0,55	1,63	0,90
6	14,40	6,50	4,88	0,45	2,95	1,33
7	12,10	6,00	4,53	0,50	2,67	1,32
8	17,80	7,50	5,66	0,42	3,14	1,33
9	19,20	8,00	6,21	0,42	3,09	1,29
10	14,00	7,00	5,59	0,50	2,50	1,25
11	9,00	4,00	6,54	0,44	1,38	0,61
12	14,90	7,20	5,13	0,48	2,91	1,40
13	15,20	7,00	5,58	0,46	2,72	1,25
14	9,60	5,00	6,05	0,52	1,59	0,83
15	8,70	4,00	4,95	0,46	1,76	0,81
\bar{x}	13,19	6,11	5,60	0,47	2,36	1,09

Eksperimentalno određene vrijednosti za uzorke izlazne pročišćene vode na UPOV Karlovac kreću se za COD u rasponu od 8,70 do 23,00 mg/L O₂, za BOD₅ od 3,50 do 10,50 mg/L O₂ i za TOC u rasponu od 3,91 do 9,25 mg/L C, dok izračunate prosječne vrijednosti iznose za COD 13,19 mg/L, za BOD₅ 6,11 mg/L O₂ i za TOC 5,60 mg/L C. Standardne devijacije (*s*) iznose za COD 4,37 mg/L O₂, za BOD₅ 1,86 mg/L O₂ i za TOC 1,22 mg/L C. Prosječne vrijednosti omjera BOD₅/COD, COD/TOC, BOD₅/TOC iznose 0,47, 2,36 i 1,09.

Iz izmjerenih podataka uočava se mala varijacija u opterećenju izlazne pročišćene vode u sakupljenim uzorcima, odnosno može se primijetiti da je izlazna pročišćena voda ujednačene kvalitete. Grafički prikaz izlaznog organskog opterećenja po uzorcima prikazan je na Slici 11.



Slika 11. Grafički prikaz organskog opterećenja izlazne pročišćene vode UPOV Karlovac

Za UPOV Karlovac iz dobivenih rezultata može se izraziti i postotak uklanjanja pojedinog pokazatelja (COD, BOD₅ ili TOC).

Postotak uklanjanja pokazatelja izračunat je slijedećim izrazom:

$$\% \text{ uklanjanja} = \frac{(x - x_0)}{x} \cdot 100$$

gdje su *x* i *x*₀ prosječne vrijednosti COD, BOD₅ ili TOC ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene vode.

Na UPOV Karlovac postoci uklanjanja iznose: za COD 96,36%, za BOD₅ 96,62% i za TOC 93,76%.

6.2. Rezultati UPOV Koprivnica

Na UPOV Koprivnica COD, BOD₅ i TOC određeni su u 15 uzoraka ulazne otpadne vode i 15 uzoraka izlazne pročišćene vode. Izmjerene vrijednosti navedene su u Tablici 8. za ulaznu otpadnu vodu i Tablici 9. za izlaznu pročišćenu vodu.

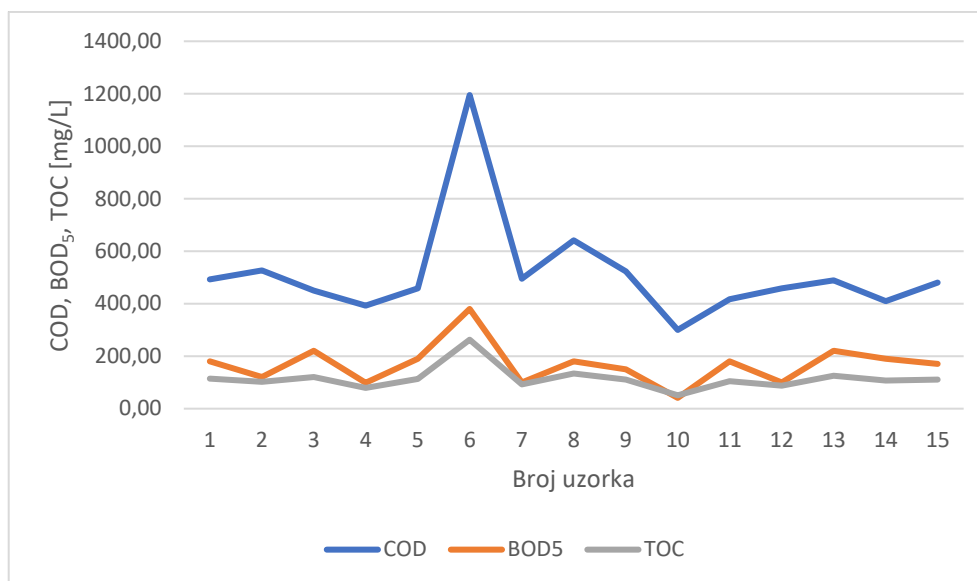
Tablica 8. Izmjerene vrijednosti COD, BOD₅ i TOC, te odnosi BOD₅/COD, COD/TOC i BOD₅/TOC na UPOV Koprivnica za uzorke ulazne otpadne vode

Broj uzorka	COD [mg/L]	BOD ₅ [mg/L]	TOC [mg/L]	BOD ₅ /COD	COD/TOC	BOD ₅ /TOC
1	493,00	180,00	114,87	0,37	4,29	1,57
2	527,00	120,00	102,68	0,23	5,13	1,17
3	450,00	220,00	120,32	0,49	3,74	1,83
4	392,00	98,00	78,80	0,25	4,97	1,24
5	458,00	190,00	113,04	0,41	4,05	1,68
6	1195,00	380,00	262,79	0,32	4,55	1,45
7	495,00	100,00	92,91	0,20	5,33	1,08
8	641,00	180,00	134,34	0,28	4,77	1,34
9	523,00	150,00	110,48	0,29	4,73	1,36
10	300,00	41,00	50,86	0,14	5,90	0,81
11	417,00	180,00	104,87	0,43	3,98	1,72
12	459,00	100,00	88,17	0,22	5,21	1,13
13	489,00	220,00	125,45	0,45	3,90	1,75
14	410,00	190,00	106,73	0,46	3,84	1,78
15	481,00	170,00	110,51	0,35	4,35	1,54
\bar{x}	515,33	167,93	114,46	0,33	4,58	1,43

Eksperimentalno određene vrijednosti za uzorke ulazne otpadne vode na UPOV Koprivnica kreću se za COD u rasponu od 300,00 do 1195,00 mg/L O₂, za BOD₅ od 41,00 do 380,00 mg/L O₂ i za TOC u rasponu od 50,86 do 262,79 mg/L C, dok izračunate prosječne vrijednosti iznose za COD 515,33 mg/L O₂, za BOD₅ 167,93 mg/L O₂ i za TOC 114,46 mg/L C. Standardne devijacije (*s*) iznose za COD 202,45 mg/L O₂, za BOD₅ 77,76 mg/L O₂ i za TOC 45,79 mg/L C. Prosječne vrijednosti omjera BOD₅/COD, COD/TOC, BOD₅/TOC iznose 0,33, 4,58 i 1,43.

Iz izmjerenih podataka uočava se mala varijacija u opterećenju ulazne otpadne vode u sakupljenim uzorcima, uz iznimku uzorka 6. gdje je zabilježen značajan skok u svim mjenim pokazateljima. Značajno povećanje organskog opterećenja potječe iz industrijskih

izvora. Grafički prikaz ulaznog opterećenja ulazne otpadne vode po uzorcima prikazan je na Slici 12.



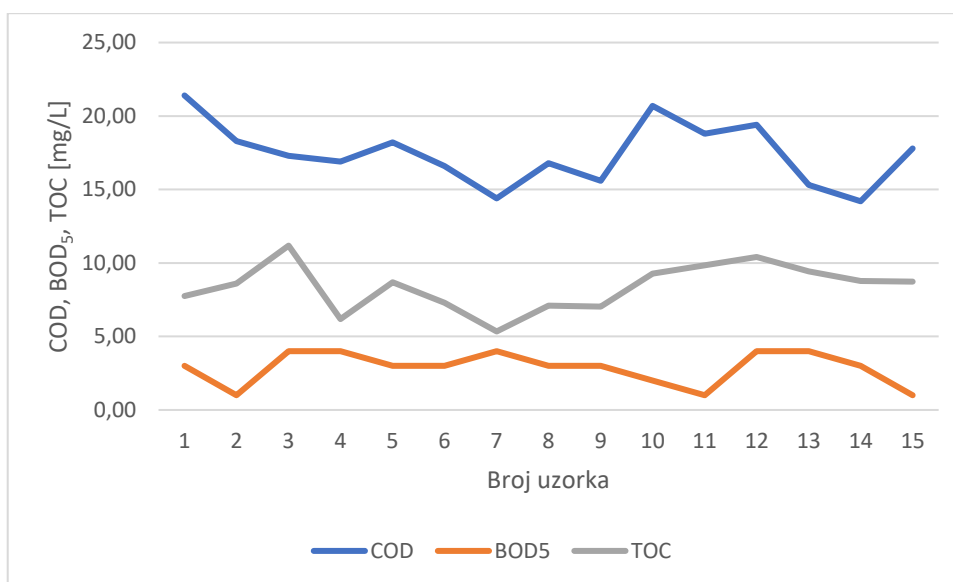
Slika 12 Grafički prikaz organskog opterećenja ulazne otpadne vode UPOV Koprivnica

Tablica 9. Izmjerene vrijednosti COD, BOD₅ i TOC te odnosi BOD₅/COD, COD/TOC i BOD₅/TOC na UPOV Koprivnica za uzorke izlazne pročišćene vode

Broj uzorka	COD [mg/L]	BOD ₅ [mg/L]	TOC [mg/L]	BOD ₅ /COD	COD/TOC	BOD ₅ /TOC
1	21,40	3,00	7,76	0,14	2,76	0,39
2	18,30	1,00	8,60	0,05	2,13	0,12
3	17,30	4,00	11,18	0,23	1,55	0,36
4	16,90	4,00	6,18	0,24	2,73	0,65
5	18,20	3,00	8,68	0,16	2,10	0,35
6	16,60	3,00	7,29	0,18	2,28	0,41
7	14,40	4,00	5,34	0,28	2,70	0,75
8	16,80	3,00	7,09	0,18	2,37	0,42
9	15,60	3,00	7,03	0,19	2,22	0,43
10	20,70	2,00	9,27	0,10	2,23	0,22
11	18,80	1,00	9,84	0,05	1,91	0,10
12	19,40	4,00	10,41	0,21	1,86	0,38
13	15,30	4,00	9,42	0,26	1,62	0,42
14	14,20	3,00	8,78	0,21	1,62	0,34
15	17,80	1,00	8,74	0,06	2,04	0,11
\bar{x}	17,45	2,87	8,37	0,17	2,14	0,36

Eksperimentalno određene vrijednosti za uzorke izlazne pročišćene vode na UPOV Koprivnica kreću se za COD u rasponu od 14,20 do 21,40 mg/L O₂, za BOD₅ od 1,00 do 4,00 mg/L O₂ i za TOC u rasponu od 5,34 do 11,18 mg/L C, dok izračunate prosječne vrijednosti iznose za COD 17,45 mg/L O₂, za BOD₅ 2,87 mg/L O₂ i za TOC 8,37 mg/L C. Standardne devijacije (*s*) iznose za COD 2,11 mg/L O₂, za BOD₅ 1,13 mg/L O₂ i za TOC 1,59 mg/L C. Prosječne vrijednosti omjera BOD₅/COD, COD/TOC, BOD₅/TOC iznose 0,17, 2,14 i 0,36.

Iz izmjerenih podataka uočava se mala varijacija u opterećenju izlazne pročišćene vode u sakupljenim uzorcima, odnosno može se primijetiti da je izlazna pročišćena voda ujednačene kvalitete. Grafički prikaz izlaznog organskog opterećenja po uzorcima prikazan je na Slici 13.



Slika 13. Grafički prikaz organskog opterećenja izlazne pročišćene vode UPOV Koprivnica

Na UPOV Koprivnica postotak uklanjanja pojedinog pokazatelja (COD, BOD₅ i TOC) iznosi redom: za COD 96,61%, za BOD₅ 98,29% i za TOC 92,68%.

6.3. Rezultati UPOV Čakovec

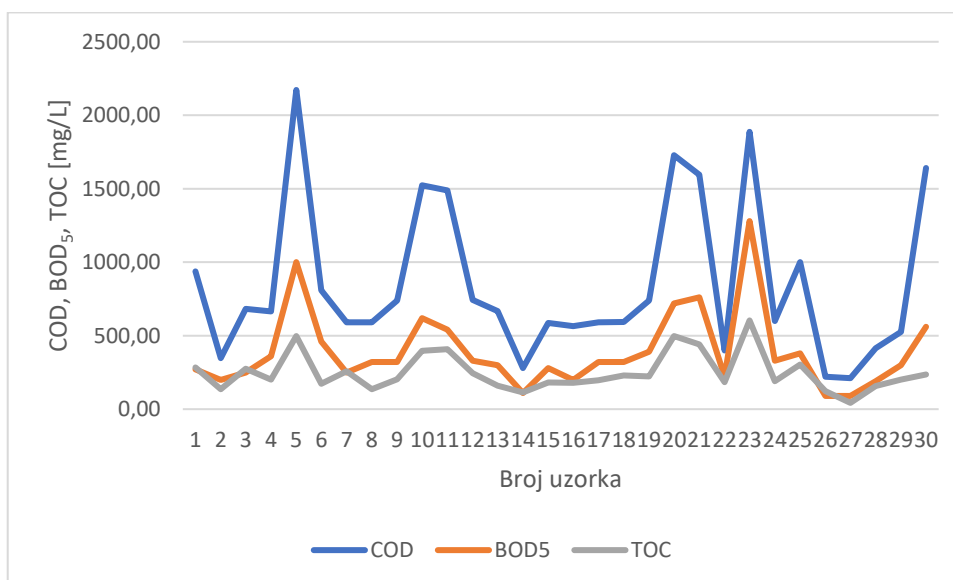
Na UPOV Čakovec COD, BOD₅ i TOC određeni su u 30 uzoraka ulazne otpadne vode i 30 uzoraka izlazne pročišćene vode. Izmjerene vrijednosti navedene su u Tablici 10. za ulaznu otpadnu vodu i Tablici 11. za izlaznu pročišćenu vodu.

Tablica 10. Izmjerene vrijednosti COD, BOD₅ i TOC te odnosi BOD₅/COD, COD/TOC i BOD₅/TOC na UPOV Čakovec za uzorke ulazne otpadne vode

Broj uzorka	COD [mg/L]	BOD ₅ [mg/L]	TOC [mg/L]	BOD ₅ /COD	COD/TOC	BOD ₅ /TOC
1	937,00	270,00	283,00	0,29	3,31	0,95
2	346,00	200,00	135,00	0,58	2,56	1,48
3	682,00	250,00	276,00	0,37	2,47	0,91
4	666,00	360,00	202,00	0,54	3,30	1,78
5	2172,00	1000,00	498,00	0,46	4,36	2,01
6	808,00	460,00	172,00	0,57	4,70	2,67
7	590,00	250,00	258,00	0,42	2,29	0,97
8	590,00	320,00	136,00	0,54	4,34	2,35
9	740,00	320,00	204,00	0,43	3,63	1,57
10	1524,00	620,00	397,00	0,41	3,84	1,56
11	1488,00	540,00	408,00	0,36	3,65	1,32
12	743,00	330,00	244,00	0,44	3,05	1,35
13	668,00	300,00	159,00	0,45	4,20	1,89
14	279,00	110,00	113,00	0,39	2,47	0,97
15	587,00	280,00	182,00	0,48	3,23	1,54
16	564,00	200,00	179,00	0,35	3,15	1,12
17	592,00	320,00	197,00	0,54	3,01	1,62
18	593,00	320,00	230,00	0,54	2,58	1,39
19	739,00	390,00	223,00	0,53	3,31	1,75
20	1728,00	720,00	498,00	0,42	3,47	1,45
21	1596,00	760,00	441,00	0,48	3,62	1,72
22	399,00	220,00	183,00	0,55	2,18	1,20
23	1888,00	1280,00	604,00	0,68	3,13	2,12
24	599,00	330,00	191,00	0,55	3,14	1,73
25	1000,00	380,00	303,00	0,38	3,30	1,25
26	221,00	90,00	123,00	0,41	1,80	0,73
27	211,00	90,00	42,90	0,43	4,92	2,10
28	415,00	190,00	157,00	0,46	2,64	1,21
29	526,00	300,00	202,00	0,57	2,60	1,49
30	1642,00	560,00	236,00	0,34	6,96	2,37
\bar{x}	851,10	392,00	249,23	0,47	3,37	1,55

Eksperimentalno određene vrijednosti za uzorke ulazne otpadne vode na UPOV Čakovec kreću se za COD u rasponu od 211,00 do 2172,00 mg/L O₂, za BOD₅ od 90,00 do 1280,00 mg/L O₂ i za TOC u rasponu od 42,90 do 604,00 mg/L C, dok izračunate prosječne vrijednosti iznose za COD 851,10 mg/L, za BOD₅ 392,00 mg/L i za TOC 249,23 mg/L. Standardne devijacije (s) iznose za COD 530,69 mg/L O₂, za BOD₅ 264,46 mg/L O₂ i za TOC 130,19 mg/L C. Prosječne vrijednosti omjera BOD₅/COD, COD/TOC, BOD₅/TOC iznose 0,47, 3,37 i 1,55.

Iz izmjerenih podataka uočava se poprilična varijacija u opterećenju ulazne otpadne vode u sakupljenim uzorcima. Grafički prikaz ulaznog opterećenja ulazne otpadne vode po uzorcima prikazan je na Slici 14. Na Slici 14. može se primijetiti 6 značajnih skokova od prosječne vrijednosti za sve pokazatelje organskog opterećenja. Značajno povećanje organskog opterećenja potječe iz industrijskih izvora.



Slika 14. Grafički prikaz organskog opterećenja ulazne otpadne vode UPOV Čakovec

Tablica 11. Izmjerene vrijednosti COD, BOD₅ i TOC te odnosi BOD₅/COD, COD/TOC i BOD₅/TOC na UPOV Čakovec za uzorke izlazne pročišćene vode

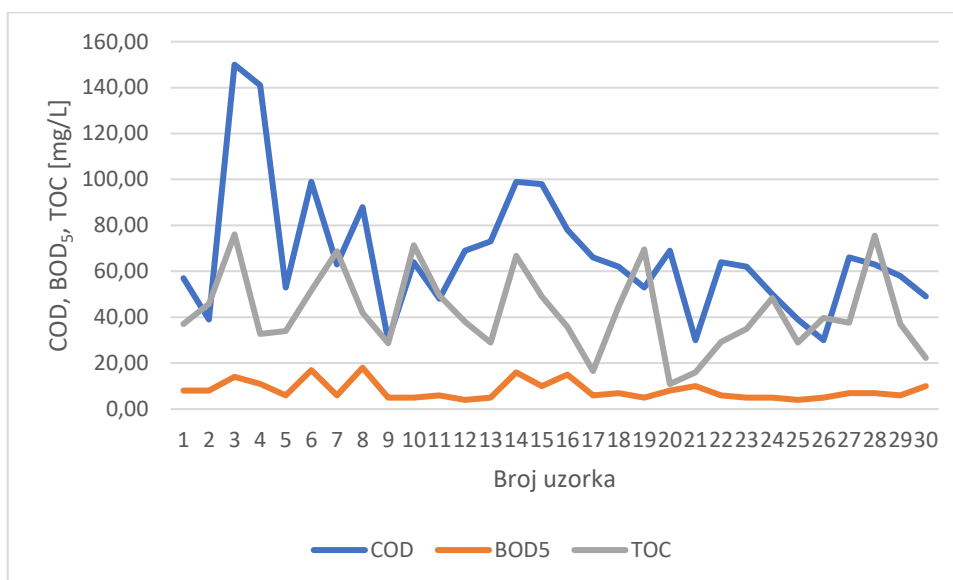
Broj uzorka	COD [mg/L]	BOD ₅ [mg/L]	TOC [mg/L]	BOD ₅ /COD	COD/TOC	BOD ₅ /TOC
1	57,00	8,00	37,00	0,14	1,54	0,22
2	39,00	8,00	45,90	0,21	0,85	0,17
3	150,00	14,00	76,10	0,09	1,97	0,18
4	141,00	11,00	32,70	0,08	4,31	0,34
5	53,00	6,00	34,00	0,11	1,56	0,18

6	99,00	17,00	51,70	0,17	1,91	0,33
7	63,00	6,00	68,70	0,10	0,92	0,09
8	88,00	18,00	42,00	0,20	2,10	0,43
9	30,00	5,00	28,70	0,17	1,05	0,17
10	64,00	5,00	71,40	0,08	0,90	0,07
11	48,00	6,00	49,40	0,13	0,97	0,12
12	69,00	4,00	38,00	0,06	1,82	0,11
13	73,00	5,00	29,00	0,07	2,52	0,17
14	99,00	16,00	66,70	0,16	1,48	0,24
15	98,00	10,00	49,10	0,10	2,00	0,20
16	78,00	15,00	35,80	0,19	2,18	0,42
17	66,00	6,00	16,60	0,09	3,98	0,36
18	62,00	7,00	44,70	0,11	1,39	0,16
19	53,00	5,00	69,50	0,09	0,76	0,07
20	69,00	8,00	10,90	0,12	6,33	0,73
21	30,00	10,00	16,00	0,33	1,88	0,63
22	64,00	6,00	29,20	0,09	2,19	0,21
23	62,00	5,00	35,00	0,08	1,77	0,14
24	50,00	5,00	48,30	0,10	1,04	0,10
25	39,00	4,00	28,90	0,10	1,35	0,14
26	30,00	5,00	39,70	0,17	0,76	0,13
27	66,00	7,00	37,60	0,11	1,76	0,19
28	63,00	7,00	75,50	0,11	0,83	0,09
29	58,00	6,00	37,10	0,10	1,56	0,16
30	49,00	10,00	22,30	0,20	2,20	0,45
\bar{x}	67,00	8,17	42,25	0,13	1,86	0,23

Eksperimentalno određene vrijednosti za uzorke izlazne pročišćene vode na UPOV Čakovec kreću se za COD u rasponu od 30,00 do 150,00 mg/L O₂, za BOD₅ od 4,00 do 18,00 mg/L O₂ i za TOC u rasponu od 10,90 do 76,10 mg/L C, dok izračunate prosječne vrijednosti iznose za COD 67,00 mg/L O₂, za BOD₅ 8,17 mg/L O₂ i za TOC 42,25 mg/L C. Standardne devijacije (*s*) iznose za COD 5,26 mg/L O₂, za BOD₅ 0,74 mg/L O₂ i za TOC 3,30 mg/L C. Prosječne vrijednosti omjera BOD₅/COD, COD/TOC, BOD₅/TOC iznose 0,13, 1,86 i 0,23.

Iz izmjerenih podataka uočava se značajna varijacija u opterećenju izlazne pročišćene vode u sakupljenim uzorcima. Grafički prikaz izlaznog organskog opterećenja po uzorcima prikazan je na Slici 15. Na Slici 15. može se primijetiti da je biorazgradiva komponenta otpadne vode UPOV-a Čakovec poprilično stabilna, BOD₅ ima ujednačenu vrijednost. Vrijednosti COD i TOC su osjetno povišene u pročišćenoj vodi i dosežu 150

mg/L odnosno 76,10 mg/L. Iz dobivenih podataka uočava se podudarnost između COD i TOC. Može se zaključiti da s obzirom na stabilnost biološke komponente otpadne vode, otpadne vode grada Čakovca značajno su opterećene i biološki nerazgradivim otpadnim tvarima.



Slika 15. Grafički prikaz organskog opterećenja izlazne pročišćene vode UPOV Čakovec

Na UPOV Čakovec postotak uklanjanja pojedinog pokazatelja (COD, BOD₅ i TOC) iznosi redom: za COD 92,13%, za BOD₅ 97,92% i za TOC 83,05%.

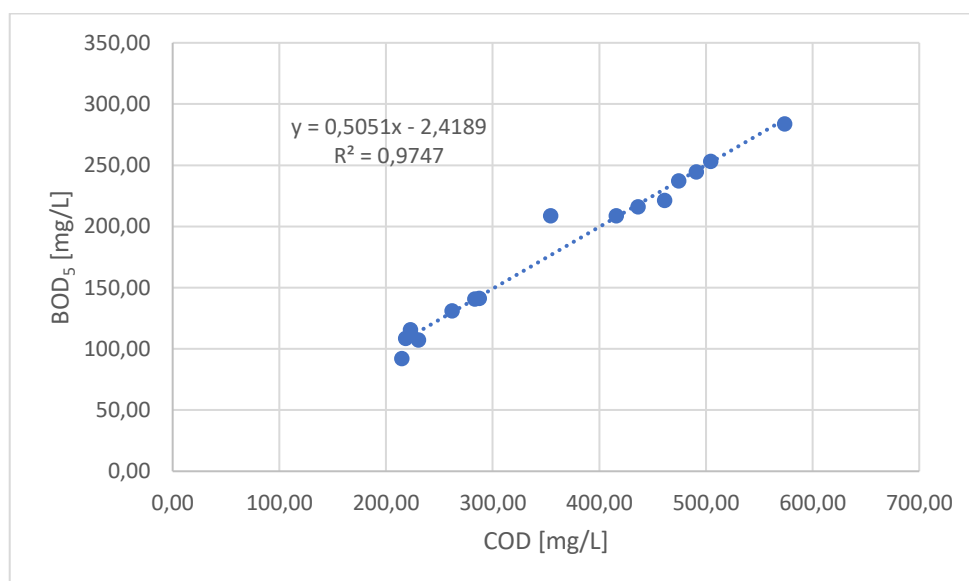
6.4. Odnos BOD₅ i COD

COD i BOD najčešće su korišteni parametri za karakterizaciju organskog opterećenja otpadne vode. COD se koristi za određivanje ekvivalenta kisika organske tvari koja se može oksidirati jakim kemijskim oksidacijskim sredstvom (obično kalijevim dikromatom) u kiselom mediju. COD se obično izražava kao masa utrošenog kisika po volumenu otopine. Međutim, jaki oksidansi korišteni u COD testovima ne razlikuju anorganske i organske spojeve. Dolazi i do oksidacije prisutnih anorganskih spojeva kao što su primjerice kationi metala (željezo, kobalt i dr.), anioni (kloridi, jodidi, bromidi, nitriti, sulfiti, sulfidi i dr.) te jaki reducenski poput vodikova peroksida. Također ne dolazi do oksidacije svih prisutnih organskih spojeva, primjerice fenol, toluen i benzen ne podliježu oksidaciji dikromatom, a heterociklički spojevi koji sadrže dušik (npr. piridin) troše znatno manje K₂Cr₂O₇ nego što se teoretski pretpostavlja.

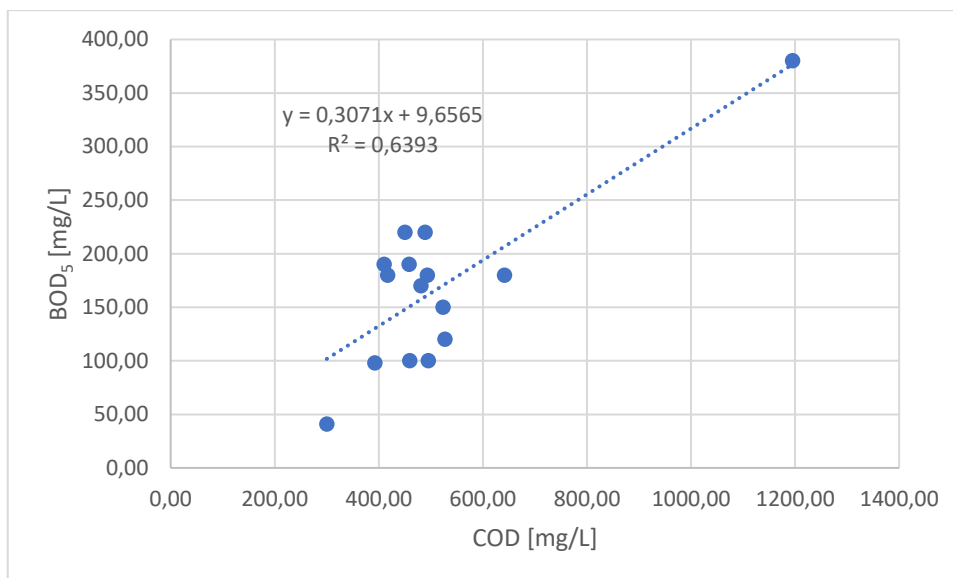
BOD je količina otopljenog kisika (engl. *dissolved oxygen*, DO) potrebna aerobnim biološkim organizmima za razgradnju organskog materijala prisutnog u danom uzorku vode na određenoj temperaturi tijekom određenog vremenskog razdoblja. BOD vrijednost se najčešće izražava u miligramima kisika potrošenog po litri uzorka tijekom 5 dana inkubacije na 20 °C. Kako COD određuje sve spojeve u uzorku koji mogu biti oksidirani, a BOD određuje samo organsku tvar koja može biti biološki oksidirana pomoću mikroorganizama, vrijednost COD je uvijek veća od BOD.

Iako je cilj ovoga rada ispitati korelaciju između spomenutih parametara i TOC zbog dobro dokumentiranog odnosa u literaturnim izvorima odnos između BOD₅ i COD korišten je kao kontrola. Omjer BOD₅ i COD često se koristi kao pokazatelj kapaciteta biorazgradnje otpadne vode i zove se indeks biorazgradivosti (engl. *biodegradability indeks*, BI). Abdallaa i Hammamb utvrdili su da indeks biorazgradivosti varira između 0,3 i 0,96 za komunalne otpadne vode, odnosno indeks ovisi o matrici u kojoj se određuje i specifičan je za svaku fazu pročišćavanja svakog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Također je uočena linearna korelacija između BOD₅ i COD izmjerenih na ulaznim uzorcima otpadne vode [24]. Al-Sulaiman i Khudair navode da indeks biorazgradivosti za ulazne uzorke komunalne otpadne vode varira između 0,23 i 0,69 [25].

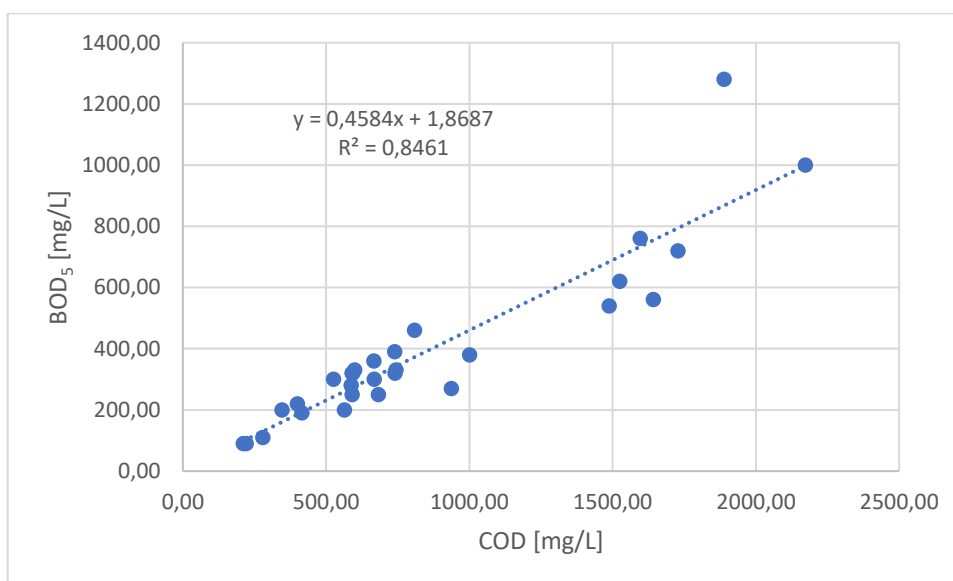
Temeljem izmjerenih podataka za vrijednosti BOD₅ i COD navedenih u Tablicama 6. – 11. nacrtani su grafovi ovisnosti BOD₅ o COD za uzorke ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene vode UPOV Karlovac, UPOV Koprivnica i UPOV Čakovec (Slike 16. – 21.).



Slika 16. Linearna ovisnost BOD₅ o COD za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Karlovac



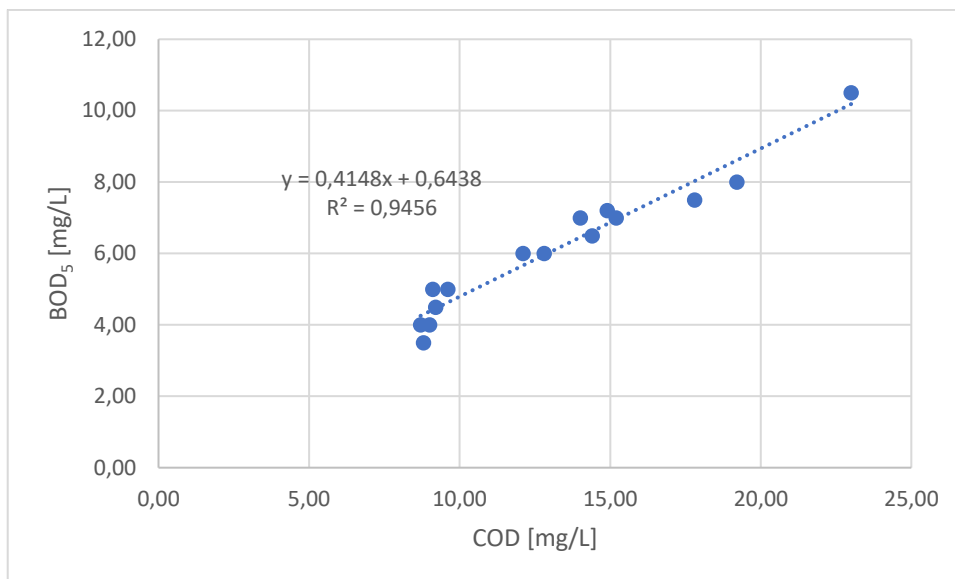
Slika 17. Linearna ovisnost BOD₅ o COD za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Koprivnica



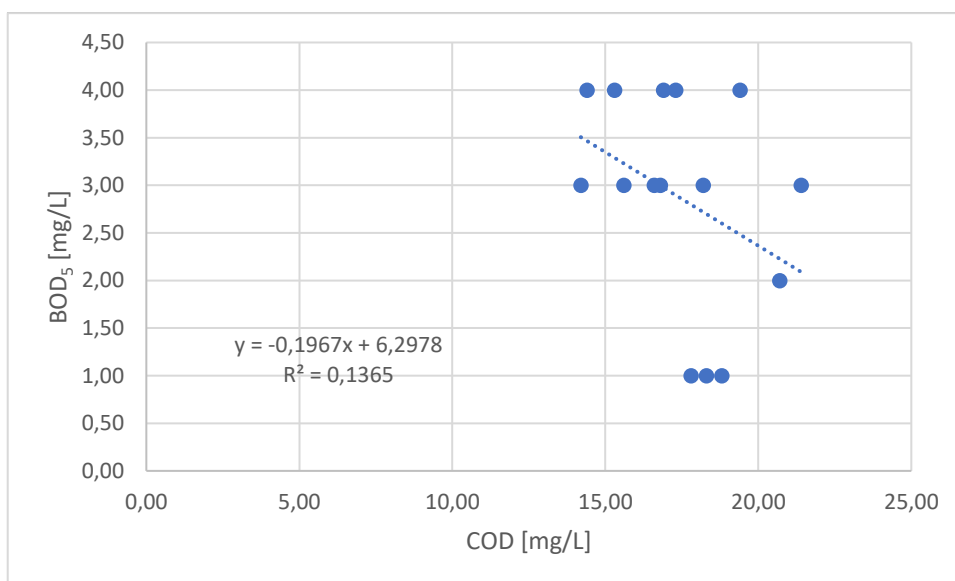
Slika 18. Linearna ovisnost BOD₅ o COD za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Čakovec

Na slikama koje prikazuju uzorke ulazne otpadne vode uočena je vrlo dobra pozitivna linearna korelacija za UPOV Karlovac i UPOV Čakovec, te dobra pozitivna linearna korelacija za UPOV Koprivnica. Regresijski koeficijenti i koeficijenti determinacije iznose $b = 0,5051$ i $R^2 = 0,9747$ za UPOV Karlovac, $b = 0,3071$ i $R^2 = 0,6393$ za UPOV Koprivnica i $b = 0,4584$ i $R^2 = 0,8461$ za UPOV Čakovec (Tablica 12.). Izračunate vrijednosti regresijskih koeficijenta dobro se podudaraju s prosječnim omjerima BOD₅/COD

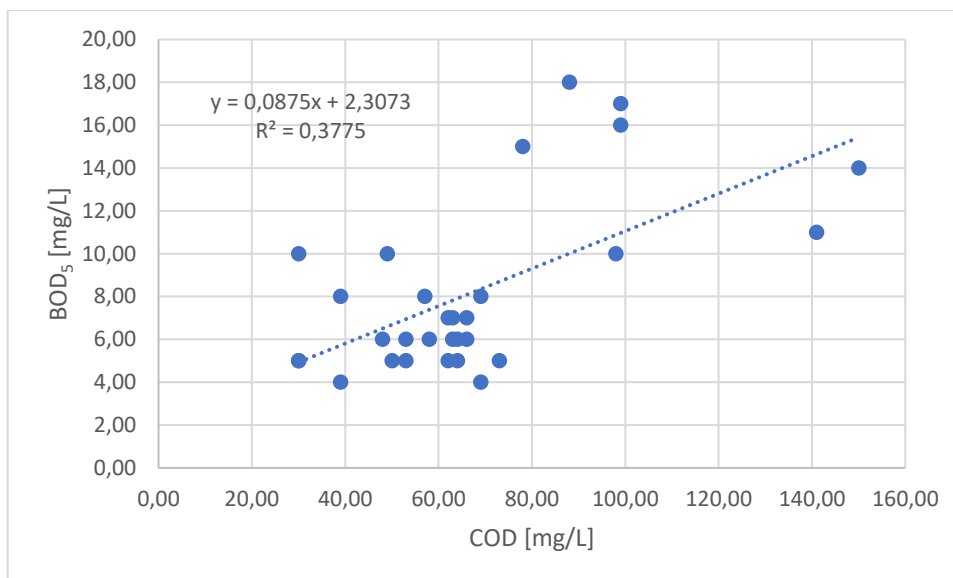
izračunatih na temelju eksperimentalno određenih podataka, a koji iznose 0,50 za UPOV Karlovac, 0,33 za UPOV Koprivnica i 0,47 za UPOV Čakovec.



Slika 19. Linearna ovisnost BOD₅ o COD za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Karlovac



Slika 20. Linearna ovisnost BOD₅ o COD za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Koprivnica



Slika 21. Linearna ovisnost BOD₅ o COD za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Čakovec

Na slikama koje prikazuju uzorke izlazne pročišćene vode uočena je vrlo dobra pozitivna linearna korelacija za UPOV Karlovac i srednje dobra pozitivna linearna korelacija za UPOV Čakovec. Kod UPOV-a Koprivnica dolazi do raspršenja i grupiranja dobivenih rezultata i nije uočena linearna ovisnost. Regresijski koeficijenti i koeficijenti determinacije iznose $b = 0,4148$ i $R^2 = 0,9456$ za UPOV Karlovac i $b = 0,0875$ i $R^2 = 0,3775$ za UPOV Čakovec (Tablica 12.). Izračunate vrijednosti regresijskih koeficijenta diskretno odstupaju od prosječnih omjera BOD₅/COD izračunatih na temelju eksperimentalno određenih podataka, a koji iznose 0,47 za UPOV Karlovac i 0,13 za UPOV Čakovec.

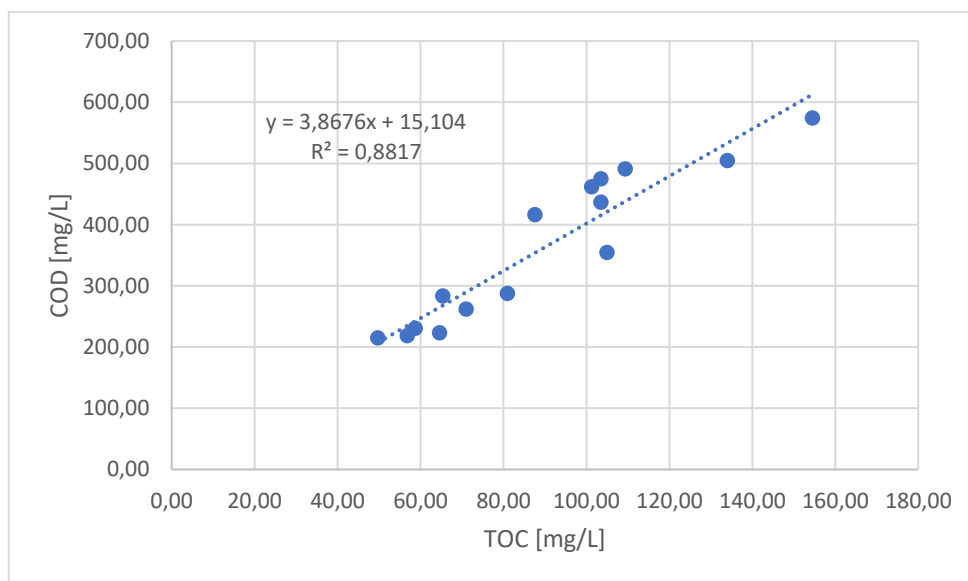
Tablica 12. Linearna korelacija BOD₅ i COD dobivena regresijskom analizom za ulazne uzorke otpadne vode i izlazne uzorke pročišćene vode

Odnos	Regresijska jednadžba	R ²
BOD ₅ :COD UPOV Karlovac (ulaz)	$BOD_5 = 0,5051 \cdot COD - 2,4198$	0,9747
BOD ₅ :COD UPOV Koprivnica (ulaz)	$BOD_5 = 0,3071 \cdot COD + 9,6565$	0,9456
BOD ₅ :COD UPOV Čakovec (ulaz)	$BOD_5 = 0,4584 \cdot COD + 1,8687$	0,8461
BOD ₅ :COD UPOV Karlovac (izlaz)	$BOD_5 = 0,4148 \cdot COD + 0,6438$	0,9456
BOD ₅ :COD UPOV Koprivnica (izlaz)	$BOD_5 = -0,1967 \cdot COD + 6,2978$	0,1365
BOD ₅ :COD UPOV Čakovec (izlaz)	$BOD_5 = 0,0875 \cdot COD + 2,3073$	0,3775

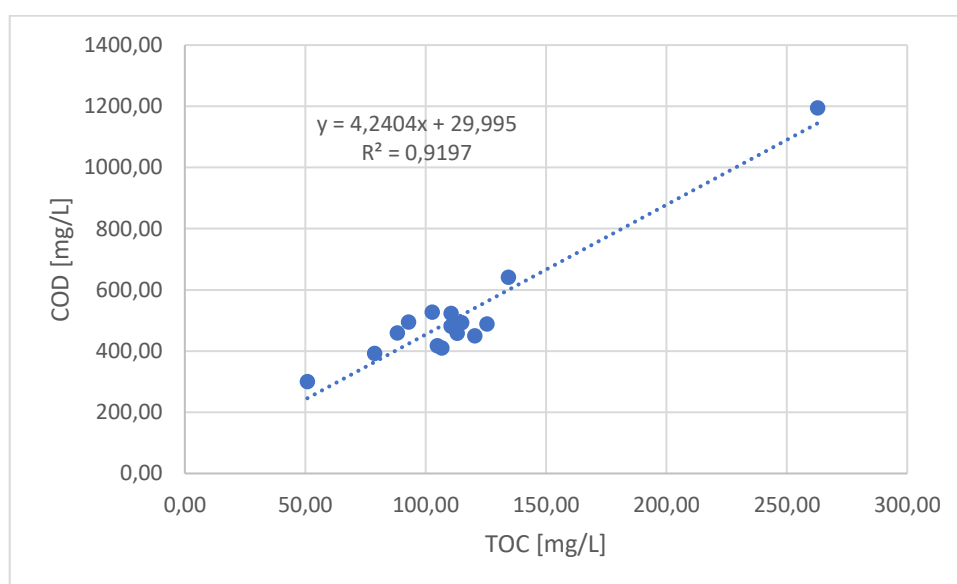
Dobiveni rezultati za uzorke ulazne otpadne vode u skladu su sa rezultatima iz literaturnih izvora.

6.5. Odnos COD i TOC

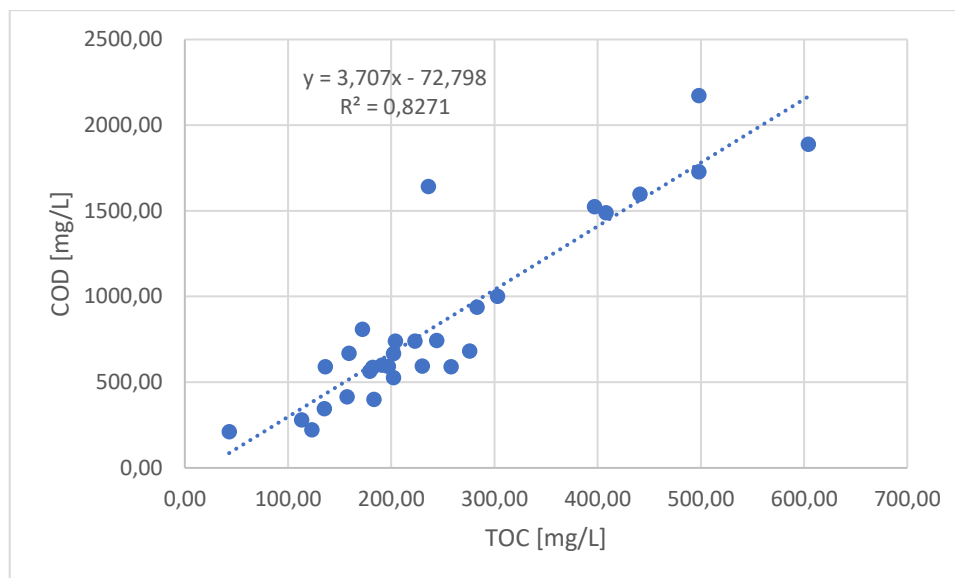
Iz izmjerenih podataka za vrijednosti COD i TOC navedenih u Tablicama 6. – 11. nacrtani su grafovi ovisnosti COD o TOC za uzorke ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene vode UPOV-a Karlovac, UPOV-a Koprivnica i UPOV-a Čakovec (Slike 22. – 27.).



Slika 22. Linearna ovisnost COD o TOC za ulazne otpadne vode UPOV Karlovac



Slika 23. Linearna ovisnost COD o TOC za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Koprivnica

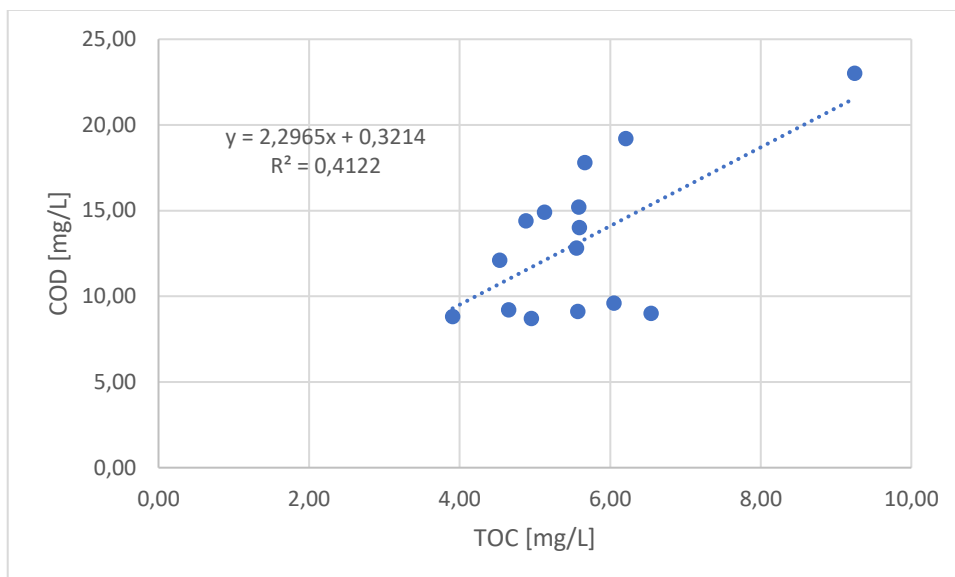


Slika 24. Linearna ovisnost COD o TOC za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Čakovec

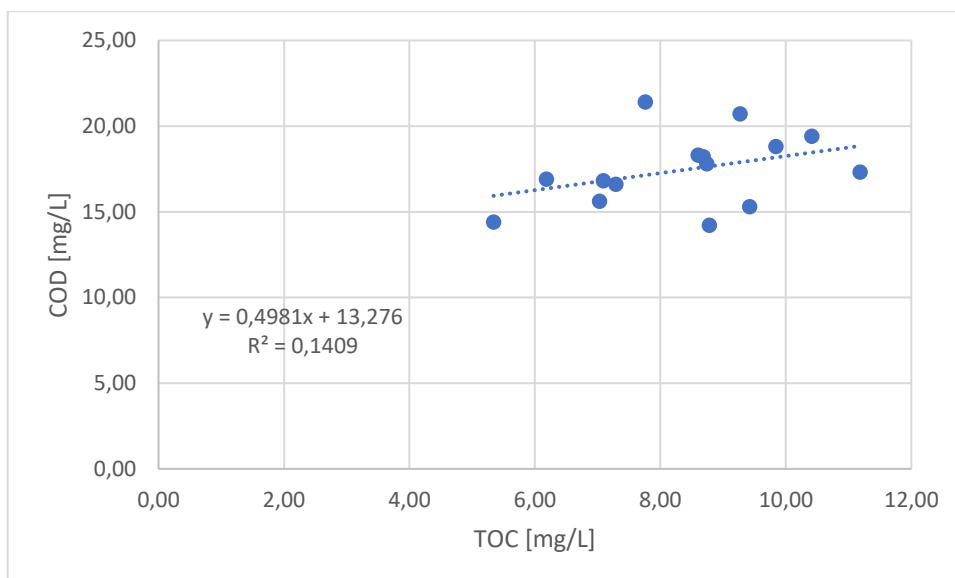
Na slikama koje prikazuju uzorke ulazne otpadne vode uočena je vrlo dobra pozitivna linearna korelacija za sva tri uređaja. Regresijski koeficijenti i koeficijenti determinacije iznose $b = 3,8676$ i $R^2 = 0,8817$ za UPOV Karlovac, $b = 4,2404$ i $R^2 = 0,9197$ za UPOV Koprivnica i $b = 3,707$ i $R^2 = 0,8271$ za UPOV Čakovec (Tablica 13.). Izračunate vrijednosti regresijskih koeficijenta dobro se podudaraju s prosječnim omjerima COD/TOC izračunatim na temelju eksperimentalno određenih podataka, a koji iznose 4,04 za UPOV Karlovac, 4,58 za UPOV Koprivnica i 3,37 za UPOV Čakovec.

D. Dubber i N. F. Gray u literaturnom izvoru potvrđuju postojanje linearne korelacije između COD i TOC u ulaznim otpadnim vodama, a općenita regresijska jednadžba za ispitane uređaje za pročišćavanje otpadnih voda iznosi $COD = 49,2 + 3,00 \cdot TOC$ [26]. Rezultati dobiveni na UPOV Karlovac, UPOV Koprivnica i UPOV Čakovec nešto su viši od onih u literaturnom izvoru, međutim može se zaključiti da se dobro podudaraju. Sve ispitane otpadne vode mješovitog su sadržaja, što znači da su sastavljene od komunalnih, oborinskih, ali i industrijskih otpadnih voda. Karlovac, Koprivnica i Čakovec vrlo su industrijski razvijeni gradovi u Republici Hrvatskoj s osobito razvijenom prehrambenom industrijom. U Karlovcu su prisutni Heineken, P.P.K. Karlovac mesna industrija i KIM mljekara Karlovac, u Koprivnici se nalaze Podravka, Belupo, Carlsberg i Danica mesna industrija, dok su u Čakovcu smješteni Mesna industrija Vajda, PP Pipo Čakovec i CWS Boco (industrijska praonica rublja). Iz navedenog može se zaključiti da industrijske otpadne

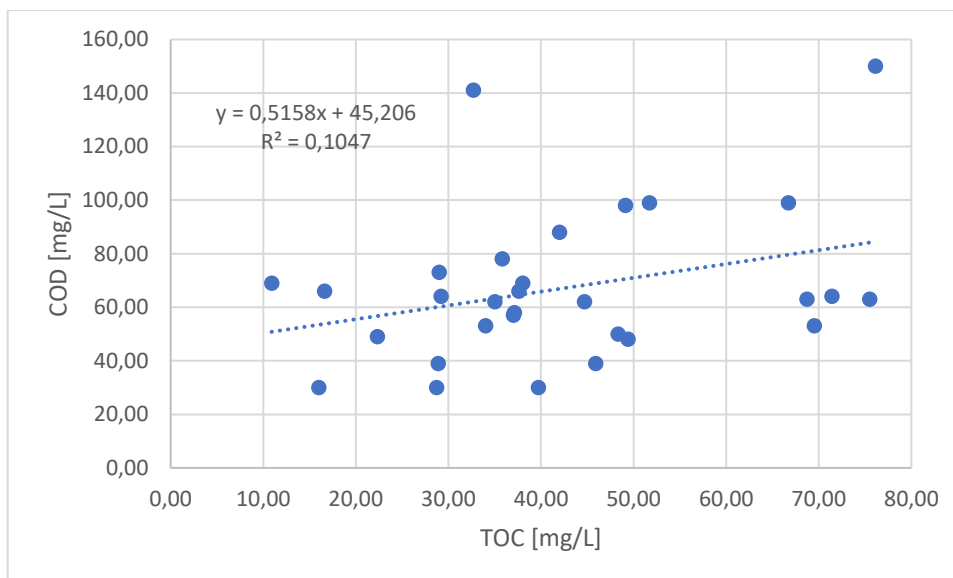
vode značajno pridonose opterećenju komunalnih otpadnih voda na području gradova Karlovca, Koprivnice i Čakovca, što u konačnici rezultira većim vrijednostima regresijskih koeficijenta. Industrijske otpadne vode smjesa su kompleksnih organskih tvari i anorganskih soli, koje više pridonose prirastu COD, nego TOC.



Slika 25. Linearna ovisnost COD o TOC za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Karlovac



Slika 26. Linearna ovisnost COD o TOC za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Koprivnica



Slika 27. Linearna ovisnost COD o TOC za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Čakovec

Na slikama koje prikazuju uzorke izlazne pročišćene vode uočena je srednje dobra pozitivna linearna korelacija za UPOV Karlovac, dok u slučaju UPOV-a Koprivnica i UPOV-a Čakovec nije uočena linearna korelacija. Regresijski koeficijenti i koeficijenti determinacije iznose $b = 2,2965$ i $R^2 = 0,4122$ za UPOV Karlovac, $b = 0,4981$ i $R^2 = 0,1409$ za UPOV Koprivnica i $b = 0,5158$ i $R^2 = 0,1047$ za UPOV Čakovec (Tablica 13.). Izračunate vrijednosti regresijskih koeficijenta dobro se podudaraju s prosječnim omjerom COD/TOC izračunatim na temelju eksperimentalno određenih podataka samo u slučaju UPOV-a Karlovac, koji iznosi 2,36. U slučaju UPOV-a Koprivnica i UPOV-a Čakovec uočena su velika odstupanja. Pročišćene otpadne vode na UPOV Koprivnica i UPOV Čakovec značajno su opterećene biološki nerazgradivim i teže razgradivim organskim tvarima. Prosječni omjeri COD/TOC UPOV Koprivnica iznosi 2,14, a za UPOV Čakovec 1,86.

D. Dubber i N. F. Gray u svome radu potvrđuju postojanje linearne korelacije između COD i TOC u izlaznim pročišćenim vodama te izvide općenitu regresijsku jednadžbu za ispitane UPOV koja iznosi: $COD = 7,25 + 2,99 \cdot TOC$ [26]. Rezultat dobiven za korelaciju COD s TOC za UPOV Karlovac u skladu je s literaturnim izvorom.

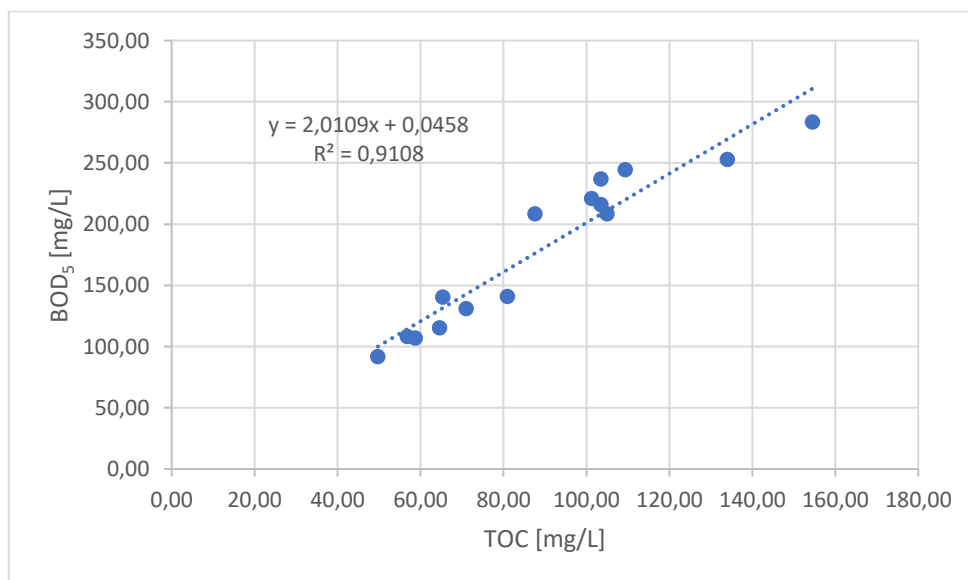
U Tablici 13. navedene su regresijske jednadžbe i koeficijenti determinacije za uzorke ulazne otpadne i izlazne pročišćene vode UPOV-a Karlovac, UPOV-a, Koprivnica i UPOV-a Čakovec.

Tablica 13. Linearna korelacija COD i TOC dobivena regresijskom analizom za ulazne uzorke otpadne vode i izlazne uzorke pročišćene vode

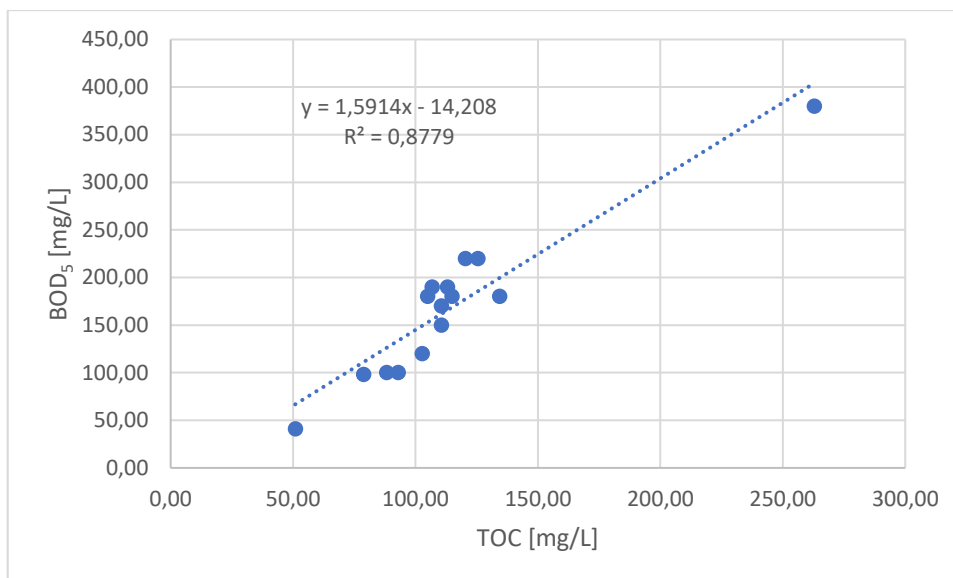
Odnos	Regresijska jednadžba	R ²
COD:TOC UPOV Karlovac (ulaz)	$COD = 3,8676 \cdot TOC + 15,104$	0,8817
COD:TOC UPOV Koprivnica (ulaz)	$COD = 4,2404 \cdot TOC + 29,995$	0,9197
COD:TOC UPOV Čakovec (ulaz)	$COD = 3,707 \cdot TOC + 72,798$	0,8271
COD:TOC UPOV Karlovac (izlaz)	$COD = 2,2965 \cdot TOC + 0,3214$	0,4122
COD:TOC UPOV Koprivnica (izlaz)	$COD = 0,4981 \cdot TOC + 13,276$	0,1409
COD:TOC UPOV Čakovec (izlaz)	$COD = 0,5158 \cdot TOC + 45,206$	0,1047

6.6. Odnos BOD₅ i TOC

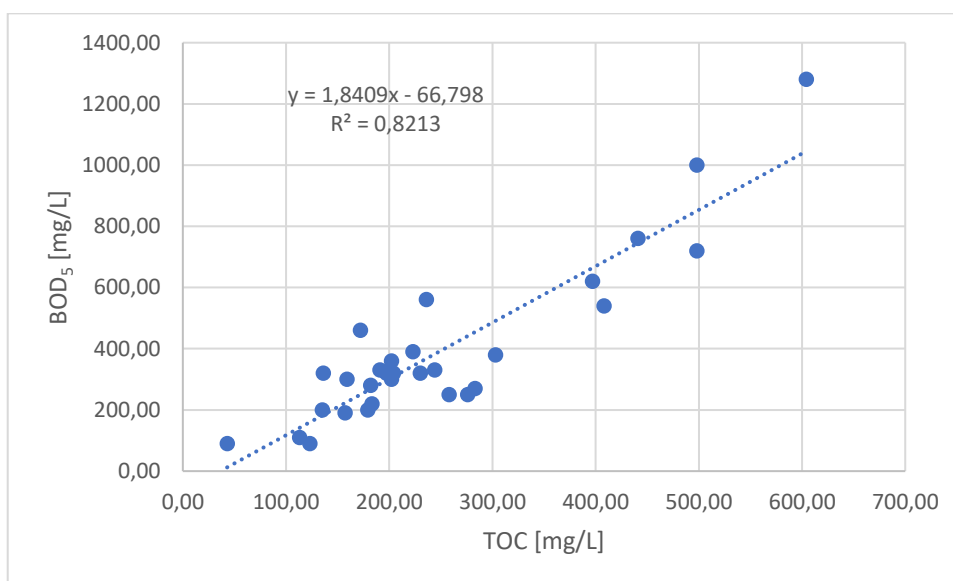
Iz izmjerenih podataka za vrijednosti BOD₅ i TOC navedenih u Tablicama 6. – 11. nacrtani su grafovi ovisnosti BOD₅ o TOC za uzorke ulazne otpadne vode i izlazne pročišćene vode UPOV-a Karlovac, UPOV-a Koprivnica i UPOV-a Čakovec (Slike 28. – 33.).



Slika 28. Linearna ovisnost BOD₅ o TOC za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Karlovac



Slika 29. Linearna ovisnost BOD₅ o TOC za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Koprivnica

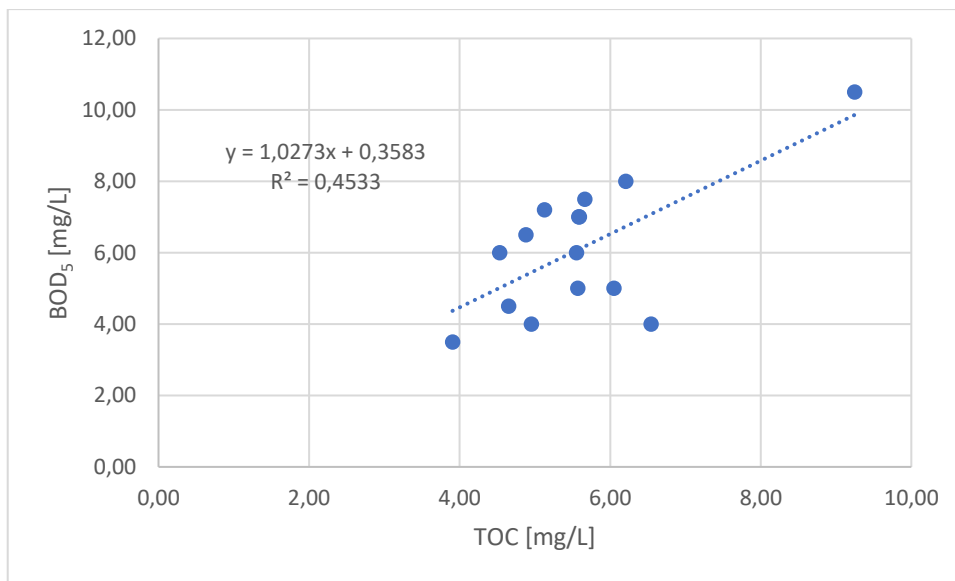


Slika 30. Linearna ovisnost BOD₅ o TOC za uzorke ulazne otpadne vode UPOV Čakovec

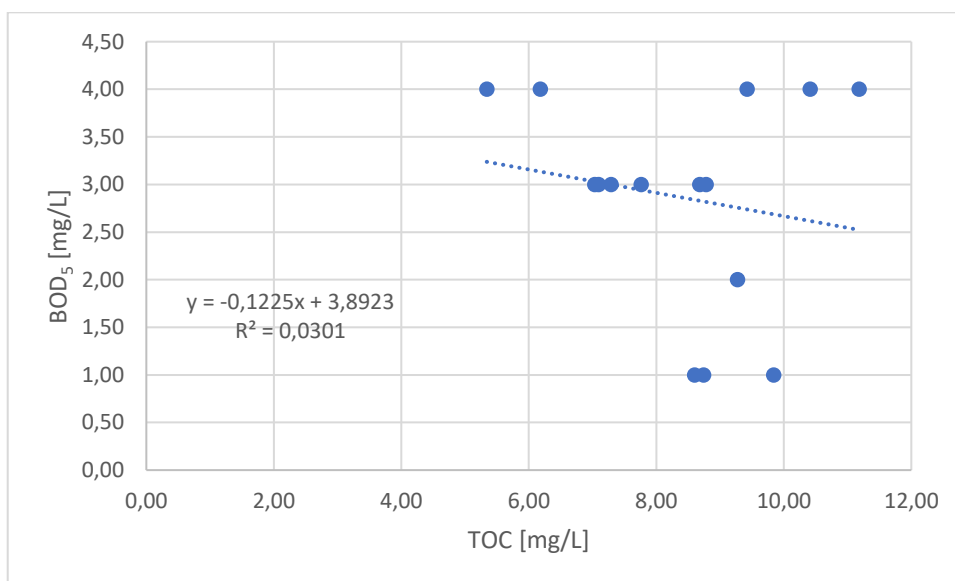
Na slikama koje prikazuju uzorke ulazne otpadne vode uočena je vrlo dobra pozitivna linearna korelacija za sva tri uređaja. Regresijski koeficijenti i koeficijenti determinacije iznose $b = 2,0109$ i $R^2 = 0,9108$ za UPOV Karlovac, $b = 1,5914$ i $R^2 = 0,8779$ za UPOV Koprivnica i $b = 1,8409$ i $R^2 = 0,8213$ za UPOV Čakovec (Tablica 14.). Izračunate vrijednosti regresijskih koeficijenta dobro se podudaraju s prosječnim omjerima BOD₅/TOC

izračunatim na temelju eksperimentalno određenih podataka, a koji iznose 2,00 za UPOV Karlovac, 1,43 za UPOV Koprivnica i 1,55 za UPOV Čakovec.

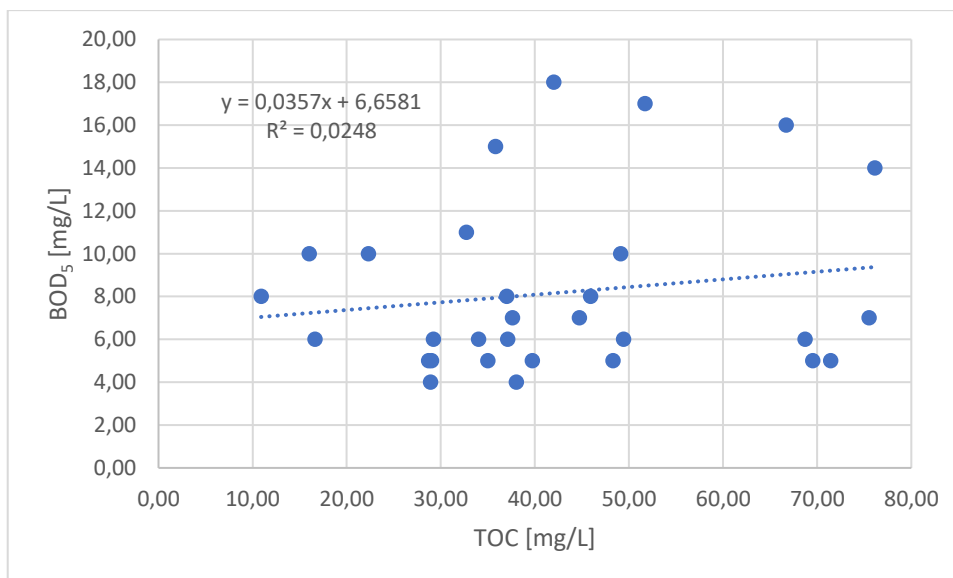
D. Dubber i N. F. Gray u literaturnom izvoru potvrđuju postojanje linearne korelacije između BOD₅ i TOC u ulaznim otpadnim vodama, a općenita regresijska jednadžba za ispitane UPOV iznosi: BOD₅ = 23,7 + 1,68 · TOC [26]. Dobiveni rezultati za sva tri uređaja u skladu su s literaturnim izvorom.



Slika 31. Linearna ovisnost BOD₅ o TOC za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Karlovac



Slika 32. Linearna ovisnost BOD₅ o TOC za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Koprivnica



Slika 33. Linearna ovisnost BOD₅ o TOC za uzorke izlazne pročišćene vode UPOV Čakovec

Na slikama koje prikazuju uzorke izlazne pročišćene vode uočena je srednje dobra pozitivna linearna korelacija za UPOV Karlovac, dok u slučaju UPOV-a Koprivnica i UPOV-a Čakovec nije uočena linearna korelacija. Regresijski koeficijenti i koeficijenti determinacije iznose $b = 1,0273$ i $R^2 = 0,4533$ za UPOV Karlovac, $b = -0,1225$ i $R^2 = 0,0301$ za UPOV Koprivnica i $b = 0,0357$ i $R^2 = 0,0248$ za UPOV Čakovec (Tablica 14.). Izračunate vrijednosti regresijskih koeficijenta dobro se podudaraju s prosječnim omjerima BOD₅/TOC izračunatim na temelju eksperimentalno određenih podataka samo u slučaju UPOV-a Karlovac, koji iznosi 1,09. U slučaju UPOV-a Koprivnica i UPOV-a Čakovec uočeno je veliko odstupanje između vrijednosti. Pročišćene otpadne vode na UPOV Koprivnica i UPOV Čakovec značajno su opterećene biološki nerazgradivim i teže razgradivim organskim tvarima. Prosječni omjeri BOD₅/TOC za UPOV Koprivnica iznosi 0,36, a za UPOV Čakovec 0,23.

D. Dubber i N. F. Gray ne nalaze značajnu linearnu korelaciju za izlaznim pročišćenim otpadnim vodama. Dobiveni rezultati za UPOV Koprivnica i UPOV Čakovec podudaraju se s literaturnim izvorom. U slučaju UPOV Karlovac uočena je srednje dobra linearna korelacija.

Tablica 14. Linearna korelacija BOD₅ i TOC dobivena regresijskom analizom za ulazne uzorke otpadne vode i izlazne uzorke pročišćene vode

Odnos	Regresijska jednadžba	R ²
BOD ₅ :TOC UPOV Karlovac (ulaz)	$BOD_5 = 2,0109 \cdot TOC + 0,0458$	0,9108
BOD ₅ :TOC UPOV Koprivnica (ulaz)	$BOD_5 = 1,5914 \cdot TOC + 14,208$	0,8779
BOD ₅ :TOC UPOV Čakovec (ulaz)	$BOD_5 = 1,8409 \cdot TOC + 66,798$	0,8213
BOD ₅ :TOC UPOV Karlovac (izlaz)	$BOD_5 = 1,0273 \cdot TOC + 0,3583$	0,4533
BOD ₅ :TOC UPOV Koprivnica (izlaz)	$BOD_5 = -0,1225 \cdot TOC + 3,8923$	0,0301
BOD ₅ :TOC UPOV Čakovec (izlaz)	$BOD_5 = 0,0357 \cdot TOC + 6,6581$	0,0248

7. ZAKLJUČAK

Sumarni parametri organskog opterećenja otpadnih voda mogu se podijeliti na indirektne, u koje pripadaju BOD i COD te direktne u koje pripada TOC. Indirektni parametri organsko opterećenje izražavaju preko količine kisika koju mikroorganizmi koriste za razgradnju organskih tvari (BOD), odnosno količine kisika potrebnog za kemijsku oksidaciju organske tvari (COD). Direktni parametri mjere točnu količinu organskog ugljika prisutnog u organskim tvarima.

Na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda postoji pozitivna linearna korelacija između vrijednosti BOD₅ i COD za ulaznu otpadnu vodu i izlaznu pročišćenu vodu. Omjer BOD₅/COD opada sa svakim stupnjem čišćenja (najveći je u netretiranoj otpadnoj vodi, a najmanji je u pročišćenoj vodi). Omjer BOD₅/COD naziva se još i indeks biodegradacije i daje informaciju o toksičnosti otpadne vode. Ukoliko je vrijednost veća od 0,5 otpadna voda se smatra biorazgradivom.

Između COD i TOC-a u ulaznoj otpadnoj vodi uređaja za pročišćavanje postoji vrlo jaka pozitivna linearna korelacije. U pročišćenoj vodi postoji srednje jaka pozitivna linearna korelacija.

Između BOD₅ i TOC-a u ulaznoj otpadnoj vodi uređaja za pročišćavanje postoji vrlo jaka pozitivna linearna korelacija. U pročišćenoj otpadnoj vodi ne postoji značajna linearna korelacija.

Korelacija COD i TOC odnosno BOD₅ i TOC ovisi o ujednačenosti sastava komunalne otpadne vode. Što otpadna voda više varira sastavom, to je korelacija lošija.

Mjerenje TOC-a na uređajima za pročišćavanje otpadnih vode može poslužiti za prediktivno određivanje COD i BOD₅ u ulaznoj otpadnoj vodi i za određivanje COD u pročišćenoj vodi.

Zbog varijabilnosti sastava komunalnih otpadnih voda nije moguće izvesti opći izraz za izražavanje COD ili BOD₅ parametara preko TOC-a te je potrebno za svaki uređaj za pročišćavanje otpadnih voda odrediti korelaciju između željenih parametara.

Kako se sastav otpadne vode mijenja u svim fazama pročišćavanja, potrebno je odrediti korelaciju između COD i TOC, odnosno BOD₅ i TOC za svaku fazu procesa u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda.

9. LITERATURA

- 1 Z. Jurac, *Otpadne vode*, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.
- 2 A. Štrkalj, *Onečišćenje i zaštita voda*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- 3 F. Briški, *Zaštita okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Element, Zagreb, 2016.
- 4 S. Tedeschi, *Zaštita voda*, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
- 5 M. Henze, Y. Comeau, *Biological Wastewater Treatment: Principles Modelling and Design*, IWA Publishing, London, 2002.
- 6 H. Felber, M. Fischer, *Priručnik za tehničke voditelje uređaja za pročišćavanje*, TCC Danubius, F. Hirthamme, 17. izd., München, 2014.
- 7 E. Roberts Alley, *Water quality control Handbook*, McGraw - Hill, 2. izd., New York, 2007.
- 8 B. Tušar, *Pročišćavanje otpadnih voda*, Kigen, Zagreb, 2009.
- 9 M. von Sperling, *Wastewater characteristics, treatment and disposal*, IWA Publishing, London, 2007.
- 10 L. M. L. Nollet, *Handbook of water analysis*, CRC Press, 2. izd., Boca Raton, 2007.
- 11 M. Bortman, P. Brimblecombe, M. A. Cunningham, W. P. Cunningham, W. Freedman, *Environmental encyclopedia*, Gale, 3. izd., New York, 2003.
- 12 <https://sites.google.com/site/khltrds/bod-measurement-system-oxidirect>, 20.01.2023.
- 13 J. Ma, *Determination of chemical oxygen demand in aqueous samples with non-electrochemical methods*, Trends in Environmental Analytical Chemistry 14 (2007) 37-43.
- 14 E. Hudson – Heck, R. H. Byrne, *Purification and characterization of thymol blue for spectrophotometric pH measurements in rivers, estuaries, and oceans*, Analytica Chimica Acta 1090 (2019) 91-99.
- 15 Hach, *DOC062.52.00405, Product information, Laboratory analysis cuvette test, TOC*

- 16 B. Cybulski, G. Schwentner, *Priručnik za operativnu analizu za uređaje za pročišćavanje otpadnih voda*, TCC Danubius, F.Hirthammer, 2. izd., München, 2012.
- 17 M. Marget, *Diplomski rad: Analiza kakvoće otpadne vode na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda primjenom metode RAPS*, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2019.
- 18 K. Matan, *Diplomski rad: Utjecaj dušika iz pročišćene otpadne vode na ekološko stanje rijeke Kupe*, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2022.
- 19 D. Vouk, D. Nakić, D. Malus, M. Šiljeg, L. Valek Žulj, *Izveštaj br. 8 – Fizikalne i kemijske karakteristike mulja*, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, 2016.
- 20 M. L. Davis, *Water and Wastewater engineering: Design principles and practice*, McGraw Hill, New York, 2003.
- 21 <https://www.kcvode.hr/upov/>, 20.01.2023.
- 22 I. Mlinarić, *Diplomski rad: Biološko pročišćavanje otpadnih voda na području grada Koprivnice*, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet Varaždin, Varaždin, 2018.
- 23 <https://medjimurske-vode.hr/procistaci-otpadnih-voda/>, 20.01.2023.
- 24 K. Z. Abdallaa, G. Hammam, *Correlation between Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Various Wastewater Treatment Plants in Egypt to Obtain the Biodegradability Indices*, International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR) 13 (2014) 42-48.
- 25 A. M. Al-Sulaiman, B. H. Khudair, *Correlation between BOD5 and COD for Al-Diwaniyah wastewater treatment plants to obtain the biodegradability indices*, Pak. J. Biotechnol. 15 (2018) 423-427.
- 26 D. Dubber, N. F. Gray, *Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste*, Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 45 (2010) 1595-600.