

NARUČITELJ: HRVATSKE VODE
Ulica grada Vukovara 220
10000 Zagreb
Klasa: 325-01/18-10/26
Urbroj: 374-21-2-18-7
Datum: 06. 11. 2018.

IZVRŠITELJ: COMPREHENSIVE WATER TECHNOLOGY d.o.o.
Marulićev trg 19
10000 Zagreb
Broj: 3/2018
Datum: 12.11.2018.

**UTVRĐIVANJE TEMPERATURNO OVISNIH
KINETIČKIH PARAMETARA
UKLANJANJA ŽELJEZA MANGANA I AMONIJAKA
IZ PODZEMNIH VODA**

Zagreb, studeni 2019.

COMPREHENSIVE WATER TECHNOLOGY d.o.o.
Marulićev trg 19
10000 Zagreb

**UTVRĐIVANJE TEMPERATURNO OVISNIH
KINETIČKIH PARAMETARA
UKLANJANJA ŽELJEZA MANGANA I AMONIJAKA
IZ PODZEMNIH VODA**

*Prof. dr. sc. Laszlo Sipos, dipl. ing. kem., emeritus
Mr. sc. Marinko Markić, dipl. ing. el.
Matija Cvetnić, mag. ing. cheming.
Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča*

Voditelj projekta:

Prof. dr. sc. Laszlo Sipos, emeritus

Predsjednik uprave:

Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

*Comprehensive Water
Technology d.o.o.
Zagreb*

S A D R Ž A J

1. UVOD.....	4
2. PROGRAM ISTRAŽIVANJA	5
3. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	6
4. TEORIJSKI OSNOVI KINETIKE PROCESA NA ISPUNI BIOLOŠKIH FILTARA	6
5. PILOT POSTROJENJA KORIŠTENA PRI PROVEDENIM ISTRAŽIVANJIMA	11
5.1 Pilot postrojenje na Vodocrpililštu Gaj.....	12
5.2 Pilot postrojenje na Vodocrpilištu Jasenovac	18
5.3 Pilot postrojenje na Vodocrpilištu Žeravinec kod Pisarevine	18
6. REZULTATI STRAŽIVANJA	23
6.1 Eksperimentalni podaci promjene koncentracija po dubini filterske ispune pri biološkoj filtraciji.....	23
6.2 Rezultati statističke obrade podataka	38
7. ZAKLJUČAK.....	40

UTVRĐIVANJE TEMPERATURNO OVISNIH KINETIČKIH PARAMETARA UKLANJANJA ŽELJEZA MANGANA I AMONIJAKA IZ PODZEMNIH VODA

*Prof. dr. sc. Laszlo Sipos, dipl. ing. kem., emeritus
Mr. sc. Marinko Markić, dipl. ing. el.
Matija Cvetnić, mag. ing. cheming.
Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča*

1. UVOD

Podzemne vode na području Slavonije u pravilu sadržavaju povećane koncentracije željeza, mangana i amonijaka, a mjestimično i arsena. Za njihovo uklanjanje u postupcima priprave pitke vode uspješno se primjenjuju biološki postupci. U pogonu je danas u Hrvatskoj gotovo dvadeset novoizgrađenih takvih postrojenja. Pri projektiranju, uhodavanju i pogonu većini tih postrojenja nije bilo nikakvih poteškoća. Postrojenja su uhodana u nekoliko tjedana i savršeno funkcioniraju čitav niz godina.

Problemi su sejavljali s uhodavanjem i pogonom postrojenja samo na tri lokacije: u Jasenovcu, na Vodocrpilištu Gaj, te u Pisarovini. Od svih pokazatelja kakvoće podzemnih voda zajednička im je relativno niska temperatura sirove podzemne vode od približno 12°C . Pretpostavka je da je usporena kinetika procesa i prirasta biomase na toj relativno niskoj temperaturi su glavni razlozi uočenih problema s uhodavanjem i radom postrojenja na navedenim lokacijama.

Pristupilo se, stoga, ispitivanjima kinetike procesa i prirasta biomase, ovisno o temperaturi i protoku sirove vode, uz pomoć pilot postrojenja posebno prilagođenim planiranim istraživanjima, a koji se sastoje od

1. Toplinske pumpe s izmjenjivačem topline i termostatom za podešavanje temperature zahvaćene sirove vode u području od 5°C do 25°C, kapaciteta 1.5 m³/h;
2. Aeratora i separatora voda/zrak za postizanje zasićenosti vode kisikom do 25 mg/L, kapaciteta do 1.5 m³/h vode;
3. Sustava PSA (Pressure Swing Adsorption) za obogaćivanje, po potrebi, zraka kisikom, kapaciteta 0.1 kg/h;
4. Biološkog filtera s visinom ispune 1.8 m, kapaciteta 1.5 m³, s mogućnošću uzimanja uzoraka vode na različitim dubinama filterske ispune;
5. Taložnika za separaciju mulja iz ispirne vode;
6. Sustava za automatsko mjerjenje kisika i uzimanje uzoraka vode u pojedinim fazama prerade; te
7. Sustava za automatsko vođenje čitavog procesa prerade vode.

2. PROGRAM ISTRAŽIVANJA

Za vrijeme rada pilot postrojenja pratit će se kakvoća sirove vode, a i vode u pojedinim fazama prerade, temeljem kemijskih analiza ključnih za definiranje tehnološkog procesa prerade vode. Koristit će se, kako standardni kemijski, tako i suvremeni instrumentalni IC (Ion Chromatography) i ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) postupci analize. Od pokazatelja kakvoće vode određivat će se najvažniji kemijski pokazatelji kakvoće u pogledu tehnološkog postupaka pročišćavanja kao što su: temperatura, pH, el. provodnost, slobodni CO₂, indeks stabilnosti, UV₂₅₄ apsorbancija, permanganatni broj, alkalitet, tvrdoća, kalcij, magnezij, ukupni dušik, ukupni fosfor, željezo, mangan, arsen, amonijak, nitriti, nitrati, organski dušik, kloridi, sulfati.

Pored toga, izradit će se i kompletna analiza šezdesetak elemenata suvremenom ICP-MS tehnikom.

Ispitivanja će se provesti kombinirano na vodocrpilištu u Gaj, Pisarovini, te na vodocrpilištu u Jasenovcu. Predviđa se da će terenski radovi na svakoj lokaciji trajati predvidivo 4 mjeseca. Računa se s obradom najmanje sto (100) uzoraka s obzirom na temeljne pokazatelje kakvoće, te 15 uzoraka na kompletne analize, po lokaciji.

3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj planiranih ispitivanja je određivanje kinetičkih parametara procesa uklanjanja željeza, mangana, amonijaka i arsena ovisno o temperaturi.

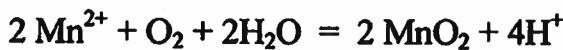
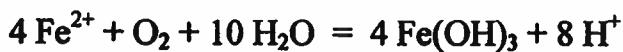
Poznavanje temperaturnu ovisnost navedenih kinetičkih parametra znatno će povećati pouzdanost izrade projektne dokumentacije postrojenja za uklanjanje željeza, mangana i amonijaka u svrhu pripravu vode za piće. Ti pokazatelji, naime, nisu poznati i nisu do sada uzimani u obzir pri projektiranju postrojenja.

4. TEORIJSKI OSNOVI KINETIKE PROCESA NA ISPUNI BIOLOŠKIH FILTARA

Uklanjanje željeza, mangana i amonijaka odvija se na površini čestica biološkog filtra. Biološki filtri za tu namjenu punjeni su u pravilu kvarcnim pijeskom, antracitom ili granulama aktivnoga ugljena. Mogu biti jednoslojni, dvoslojni ili višeslojni. Za uklanjanja željeza, mangana i amonijaka najčešće se koristi jednoslojni biološki filteri, punjeni kvarcnim pijeskom, ili dvoslojni, punjeni kvarcnim pijeskom koji čini donji sloj te

antracitom, koji čini gornji sloj biološkog filtra. Na česticama ispune biološkog filtra stvara se tijekom uhodavanja, koja može trajati i nekoliko mjeseci, biofilm. Biofilm je biološki aktiavan i na njemu se odvijaju biološki procesi uklanjanja željeza, mangana i amonijaka.

Procesi uklanjanja željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda na biološkim filtrima mogu se opisati ovim jednadžbama:



Polazeći od stehiometrijskih odnosa željeza, mangana i kisika u tim jednadžbama, može se zaključiti da uklanjanje 1 mg/L željeza troši 0,14 mg/L kisika, a uklanjanje 1 mg/L mangana 0,29 mg/L kisika.

Jasno je da se oksidacija i uklanjanje željezovih(II) i manganovih(II) iona, tj. iona Fe^{2+} i Mn^{2+} iz podzemnih voda na biološkim filtrima odvija kemijskim procesima, ali uz sudjelovanje mikroorganizama kojih se nalaze u bio filmu na površini čestica filterske ispune. Posebno je to važno pri oksidaciji mangana jer je kemijska, a i kemijsko-katalitička, oksidacija mangana kisikom iz zraka iznimno spora pri vrijednostima pH < 8.

Na biološkim filtrima, osim uklanjanja željeza i mangana, uspješno se iz podzemnih voda uklanjuju i spojevi dušika, prije svega amonijak. Proses se provodi u dva stupnja. U prvom se stupnju amonijak prevodi u nitrite, s pomoću skupine bakterija, poznate kao *Nitrosomonas*. Kasnije se nitriti prevode u nitrate drugom skupinom bakterija, *Nitrobacter*. Procesi se mogu opisati ovim kemijskim jednadžbama:



Biološkom oksidacijom (nitrifikacijom), amonijak troši bitnu količinu kisika. Za oksidaciju jednog mola iona amonijaka (NH_4^+), u nitrat ion (NO_3^-), teorijski se troše dvije molekule kisika (O_2). Iz toga slijedi da se za uklanjanje 1 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ troši 4.6 mg/L kisika.

Uređaji za biološku filtraciju najčešće koriste miješanu populaciju mikroorganizama koji se nalaze na površini pijeska kao biofilm. Osim procesa vezanih uz biološku aktivnost mikroorganizama, važni su na pijesku i procesi adsorbcije, desorpcije, različiti katalitički procesi te mehanička filtracija.

Željezo mangan i amonijak mogu se, prema tome, učinkovito uklanjati u postrojenju za preradu vode koji se sastoji od aeratora i biofiltra. U aeratoru se sirova voda obogaćuje kisikom iz zraka dok se u biofiltru, na površini kvarcnoga pijeska na kojoj se nalazi imobilizirana biomasa, odvija biološka oksidacija željeza, mangana i amonijaka.

Podzemna voda, ovisno o sadržaju željeza, mangana i amonijaka troši kisik za njihovu oksidaciju tijekom filtracije. Računajući s tipičnim, prosječnim sastavom podzemnih voda o 1 mg/L Fe, 0,2 mg/L Mn i 1 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$, teorijski se troše ove količine kisika:

$$\text{Fe: } 1 \text{ mg/L Fe} * 0,14 \text{ mg/L O}_2 / 1 \text{ mg/L Fe} = 0,140 \text{ mg/L}$$

$$\text{Mn: } 0,2 \text{ mg/L Mn} * 0,29 \text{ mg/L O}_2 / 1 \text{ mg/L Mn} = 0,058 \text{ mg/L}$$

$$\text{NH}_3: 1 \text{ mg/L N} * 4,6 \text{ mg/L O}_2 / 1 \text{ mg/L N} = \underline{\underline{4.600 \text{ mg/L}}}$$

$$\text{Ukupno: } \underline{\underline{4.798 \text{ mg/L}}}$$

Prema tome, podzemna voda prije navedenog prosječnog sastava teorijski troši pri uklanjanju željeza, mangana i amonijaka približno 5 mg/L kisika.

Budući da se procesi oksidacije i uklanjanja kako željeza i mangana, tako i amonijaka odvijaju reakcijama s kisikom u biofilmu na površini čestica filterske ispune, logično je da svi prije navedeni reaktanti moraju odgovarajućim mehanizmima biti dopremljeni na površinu biofilma. Ključni proces pri tome je, svakako, difuzija otopljenih čestica reaktanata kroz granični sloj otopine uz površinu biofilma. Ali i sam proces difuzije reaktanata u dubinu biofilma.

Zamislimo li biofilm na česticama filterske ispune, proces dopreme reaktanata na površinu biofilma i njihovo uklanjanje možemo opisati relacijama prikazanih u nastavku.

Nalaze li se filterska ispuna kao stacionarna faza u cijevnom reaktoru kroz koji proteče podzemna voda, uz pretpostavku da su procesi kontrolirani prijenosom tvari, promjene koncentracije aktivnih tvari uzduž cijevnog reaktora mogu se definirati jednadžbom (T. Štembal, M. Markić, N. Ribičić, F. Briški i L. Sipos, „Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia – Pilot plant studies“, Process Biochemistry 40 (2005) 327 – 335):

$$C_A/C_{Ao} = \exp (- (k_c a / U) L) \quad (1)$$

Gdje su:

C_{Ao} - početna koncentracija supstancije A;

C_A - koncentracija supstancije A nakon prolaska kroz reaktor duljine L ;

k_c - koeficijent prijenosa tvari (m/s);

a - specifična površina filtarske ispune (m^2/m^3);

U - brzina protoka vode kroz cijevni reaktor ($(m^3/s)/m^2 = m/s$); a

L - dubina filtarske ispune.

Međutim, koeficijent prijenosa tvari k_c funkcija je i brzine protoka U , a i karakteristika filtarske ispune. Zato se u cijevnim bioreaktorima, prokapnicima, a i u bioreaktorima s ispunom od kvarcnog pijeska, primjenjuje opća jednadžba u obliku:

$$C_A/C_{A_0} = \exp(- (k/U^n) L) \quad (2)$$

Gdje su:

k – koeficijent pretvorbe (h^{-1}), a

n – koeficijent karakteristike medija.

Vrijednosti k i n u jednadžbi (2) moraju se odrediti eksperimentalno pomoću pilot postrojenja. No, u mnogim slučajevima može se koristiti da je $n = 1$, bez značajnijih pogrešaka.

Vrijednosti koeficijenata k i n u jednadžbi (2), za procese uklanjanja željeza, mangana i amonijaka, mogu se odrediti na temelju eksperimentalnih podataka metodom najmanjih kvadrata pomoću relacije:

$$\ln(C_A/C_{A_0}) = - (k/U^n) L \quad (3)$$

Vrijednosti k i n uklanjanja željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda detaljno su istraživani i određivani na nekoliko tipičnih lokacija sjeverne Hrvatske (1).

U ovom radu provedena su ispitivanja ovisnosti ovih kinetičkih parametara ovisno o temperaturi podzemne vode. Korištena je pri tome modificirana jednadžba (3). Naime, provodi li se proces uklanjanja željeza, mangana i amonijaka pri konstantnom protoku podzemne vode, ali pri različitim temperaturama, vrijede relacije:

$$k^* t = k / U^n \quad (4)$$

$$\ln(C_A/C_{A_0}) = - k^* t L \quad (5)$$

Prema tome, ispitivanjima je eksperimentalno utvrđivana vrijednost k^* ovisno o temperaturi t .

Ispitivanja su provedena pilot postrojenjima na tri različite lokacije s tipično relativno niskim temperaturama podzemnih voda. To su vodocrpilišta: Gaj, Jasenovac i Pisarovina.

5. PILOT POSTROJENJA KORIŠTENA PRI PROVEDENIM ISTRAŽIVANJIMA

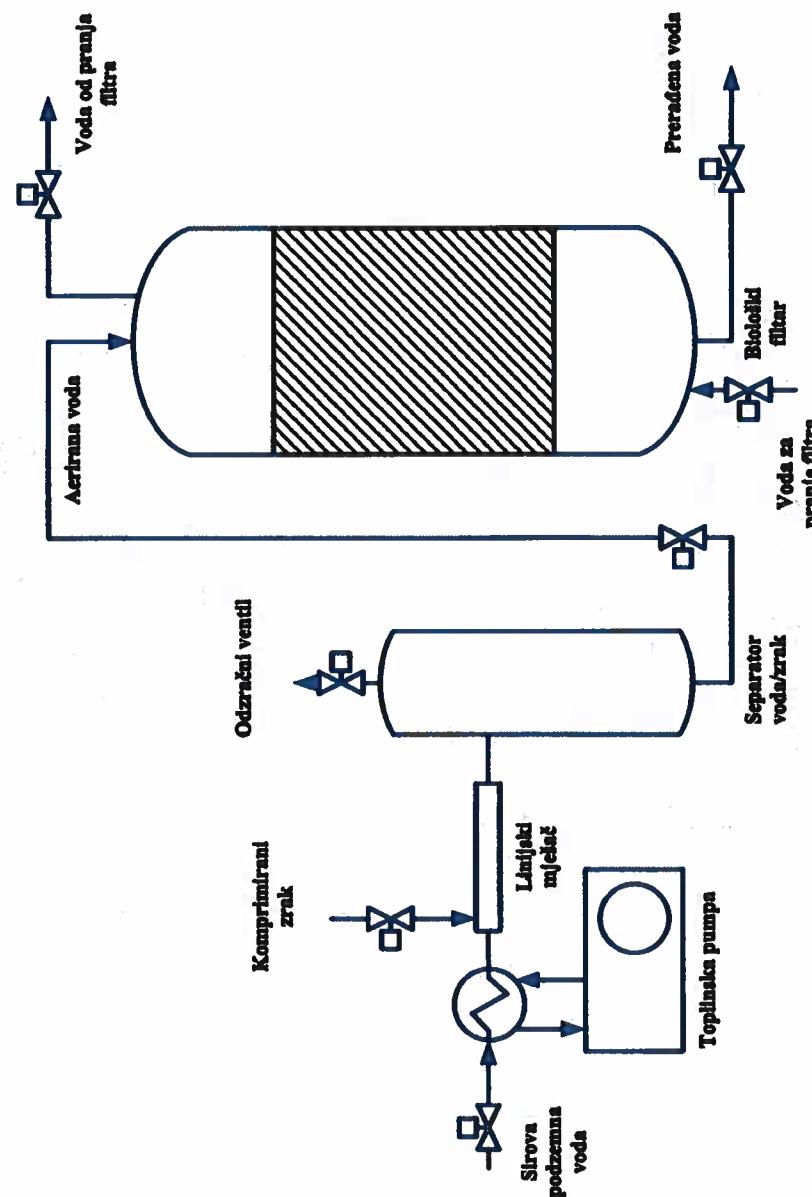
Ovisno o situaciji i raspoloživoj opremi na svakoj lokaciji korišten je poseban tip pilot postrojenja.

5.1 Pilot postrojenje na Vodocrpilištu Gaj

Istraživanja su započeta početkom studenog 2018. godine, kompletiranjem i instalacijom dijela opreme na lokaciji Vodocrpilišta „Gaj“. Od opreme je instaliran sustav toplinskih pumpi, aerator sa separatorom zraka iz vode, biološki filter, te sustav za automatsko vođenje procesa. Shematski prikaz instaliranog pilot postrojenja nalazi se na slici 5.1.1., a fotografija na slici 5.1.2.

Ispunu filtra čini kvarcni pjesak i antracit, a pokrenuto je uhodavanje bioloških procesa uklanjanja željeza, mangana i amonijaka pri prirodnoj temperaturi podzemne vode. Proces je trajao gotovo dva mjeseca.

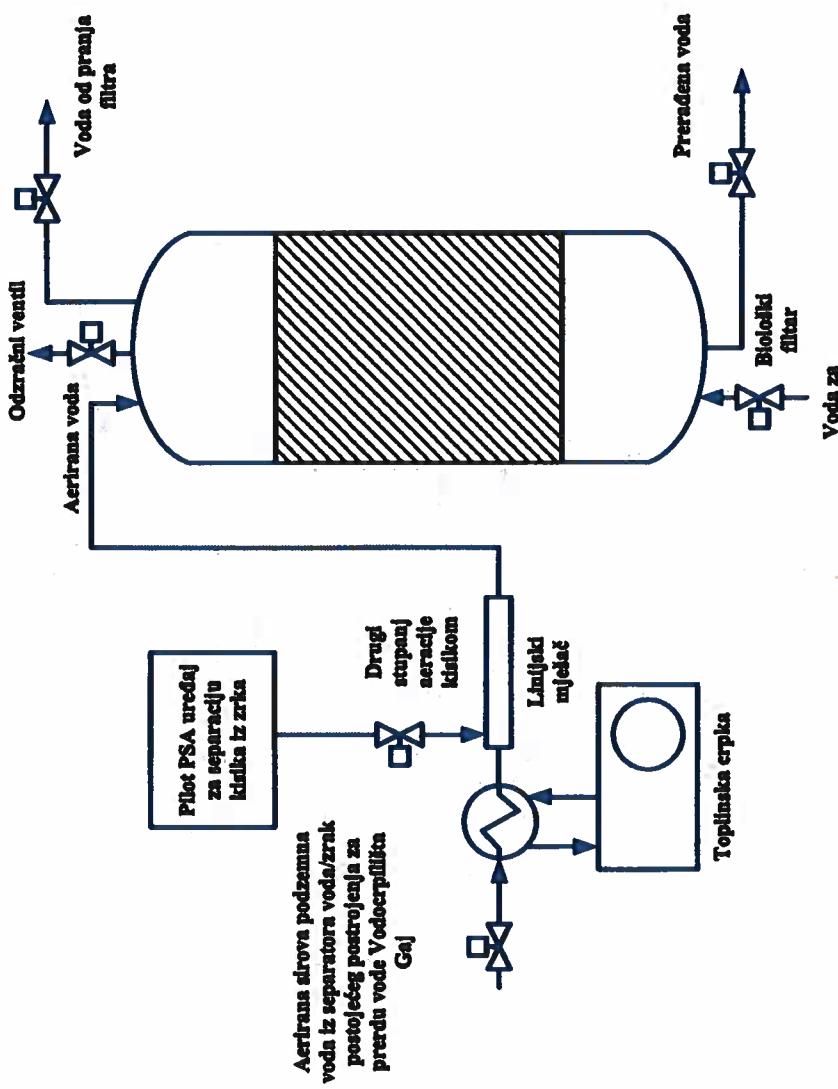
U lipnju 2019. provedena je rekonstrukcija pilot postrojenja. Pilot postrojenje je pri toj rekonstrukciji priključeno, kako na sirovu aeriranu vodu postojećeg postrojenja na Vodocrpilištu Gaj, tako i na sustav automatskog upravljanja tog postrojenja. Nadalje, modificiran je i sustav za aeraciju uvođenjem aeracije vode zrakom i kisikom u dva odvojena stupnja. Opskrba kisikom riješena je uz pomoć pilot PSA sustava za separaciju kisika iz zraka. Shematski prikaz kompletног modificiranog pilot postrojenja na Vodocrpilištu Gaj nalazi se na slici 5.1.3., a fotografija na slici 5.1.4. Na žalost, ubrzo nakon stavljanja pilot postrojenja ponovo u pogon, došlo je do začepljenja lamela toplinskog izmjenjivača. Pristupilo se, stoga, izradi toplinskog izmjenjivača koji se ne začepljuje u vlastitoj režiji. Fotografija tog izmjenjivača topline u sklopu s toplinskom pumpom nalazi se na slici 5.1.5.



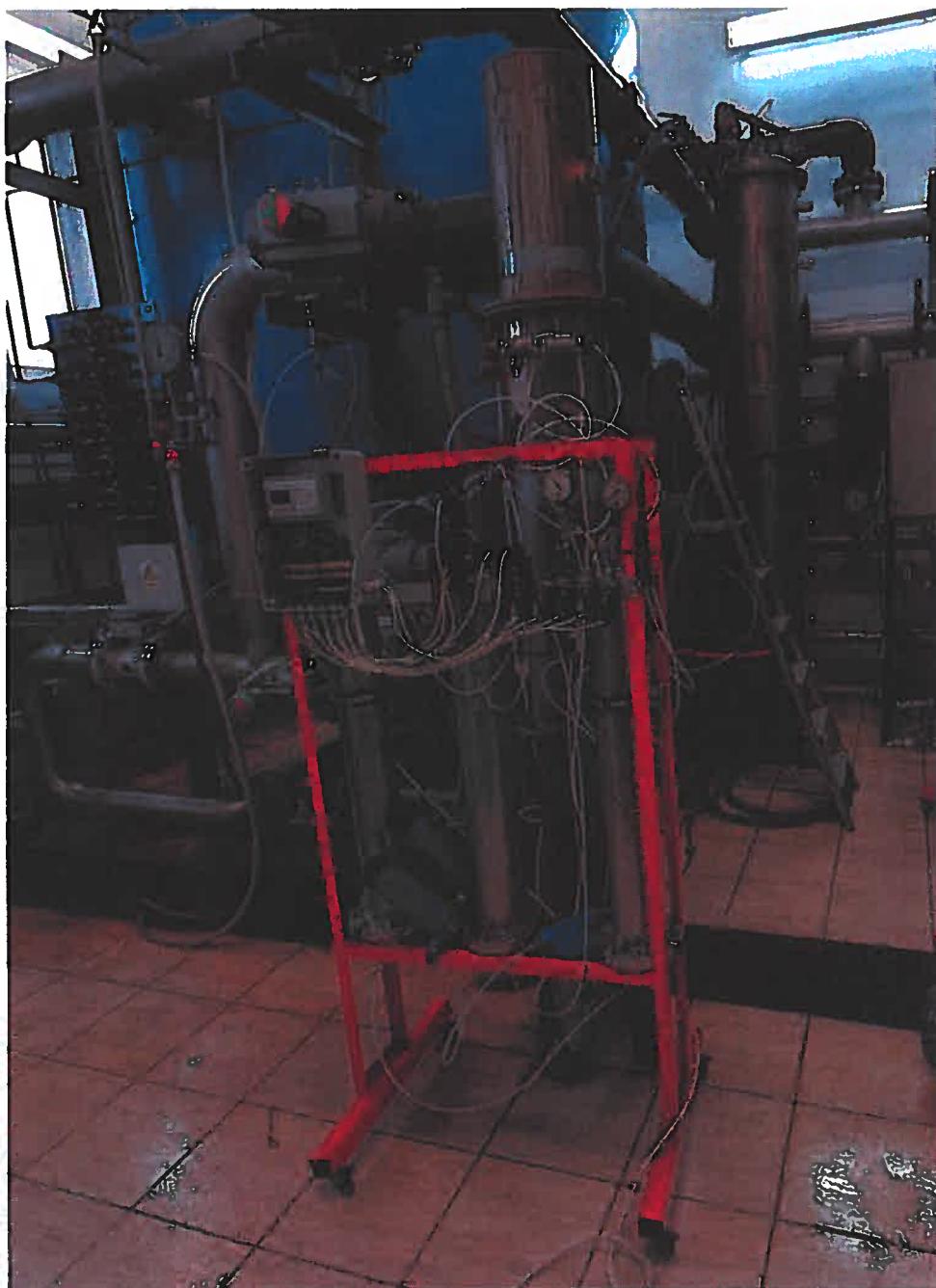
Slika 5.1.1. Shematski prikaz pilot postrojenja za pokuse uklanjanja željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda pri različitim temperaturama.



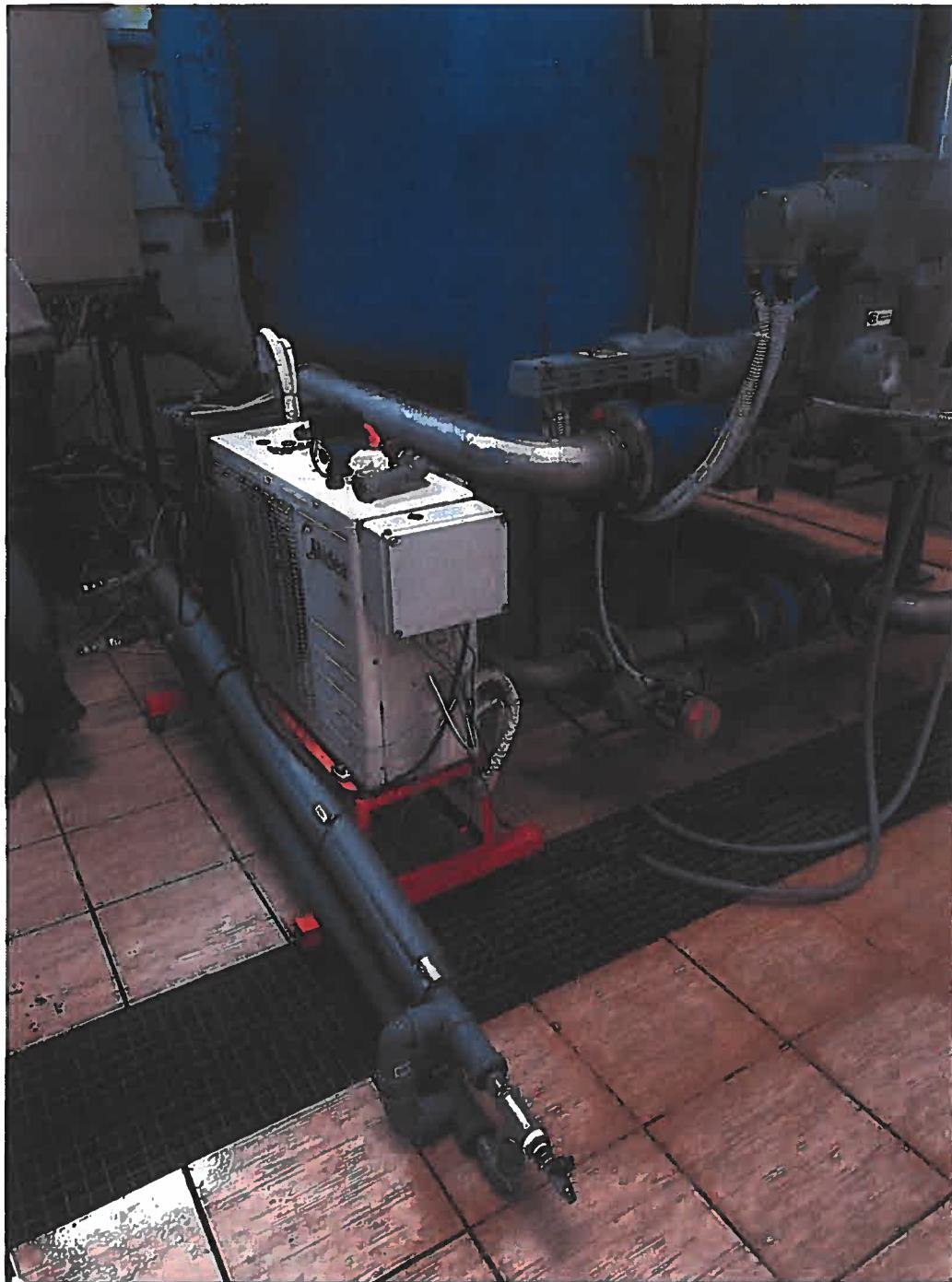
Slika 5.1.2. Fotografija instaliranog pilot postrojenja na Vodocrpilištu Gaj



Slika 5.1.3. Shematski prikaz pilot postrojenja s aeracijom zrakom i kisikom u dva stupnja za pokuse uklanjanja željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda pri različitim temperaturama



Slika 5.1.4. Fotografija pilot postrojenja na Vodocrpilištu Gaj nakon modifikacije sustava za aeraciju sukladno shematskom prikazu na slici 5.1.3.



Slika 5.1.5. Fotografija novoizgrađenog izmjenjivača topline, otpornog na začepljivanje, u sklopu s toplinskom crpkom.

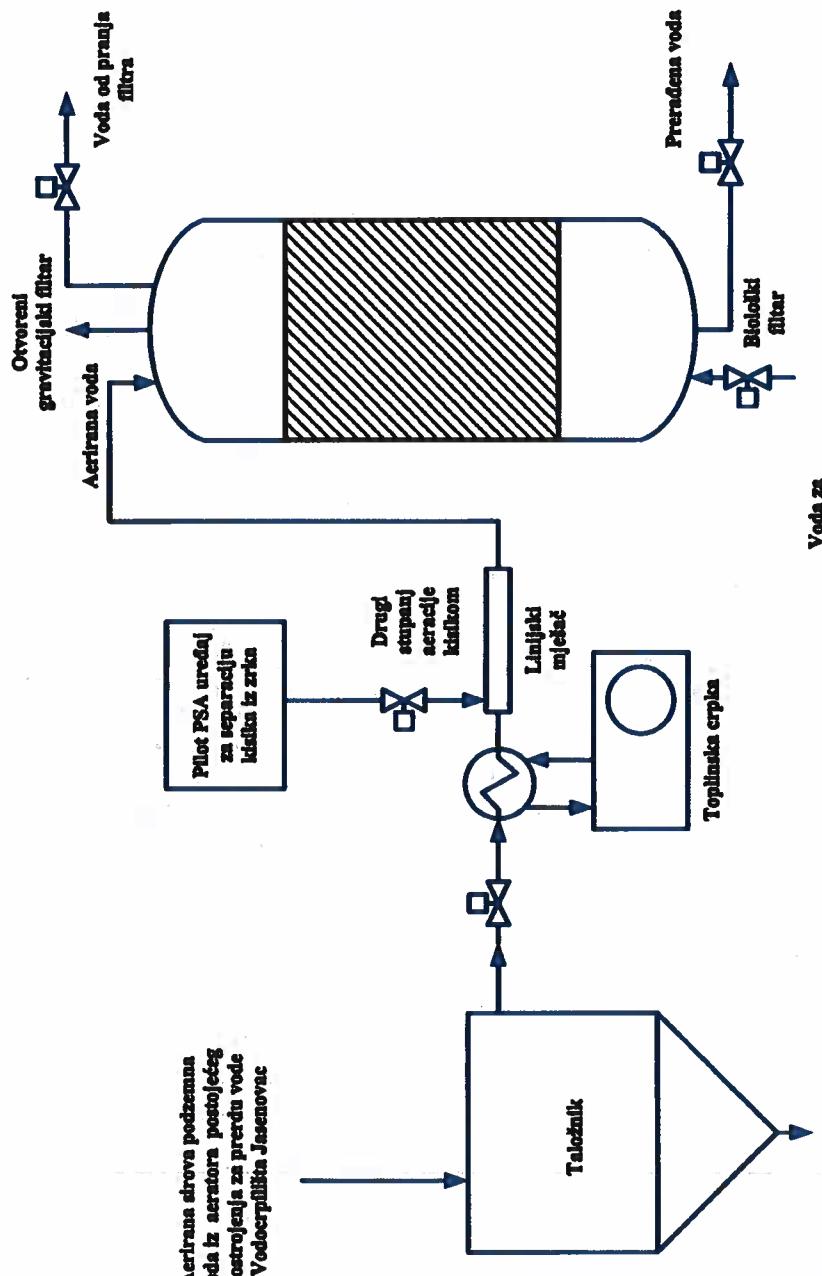
5.2 Pilot postrojenje na Vodocrpilištu Jasenovac

Podzemne vode Jasenovca karakterizira izuzetno izuzetno visoka koncentracija željeza, a i amonijaka. Pilot postrojenje je prilagođeno tim karakteristikama vode. Prije biološke filtracije instalirana je, stoga, aeracija i taloženje radi uklanjanja moguće što većih količina željeza iz vode zbog sprečavanja začepljena i potrebe za učestalim pranjem filtra. Primjenjuje se, naime, otvorena gravitacijska filtracija. Nadalje, zbog velikih koncentracija amonijaka, te potrebe za koncentracijama kisika u vodi $> 20 \text{ mg/L NH}_3\text{-N}$ pri biološkoj filtraciji, primjenjuje se aeracija zrakom i kisikom u dva stupnja. Promjena temperature vode pri pokusima filtracije s protokom vode od $1 \text{ m}^3/\text{h}$ postiže se toplinskom crpkom.

Shematski prikaz pilot postrojenja instaliranog u Jasenovcu nalazi se na slici 5.2.1., a fotografija istoga na slici 5.2.2.

5.3 Pilot postrojenje na Vodocrpilištu Žeravinec kod Pisarevine

Vodu Vodocrpilišta Žeravinec kod Pisarovine karakteriziraju relativno male koncentracija željeza, mangana, a i amonijaka. Štoviše, amonijak se nalazi u koncentracijama $<0.5 \text{ mg/L NH}_4^+$, što zadovoljava „Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013). Međutim, zbog smetnje amonijaka pri kloriranju vode, neophodno je amonijak potpuno ukloniti. Temperatura sirove podzemne vode vodocrpilišta je 14°C .



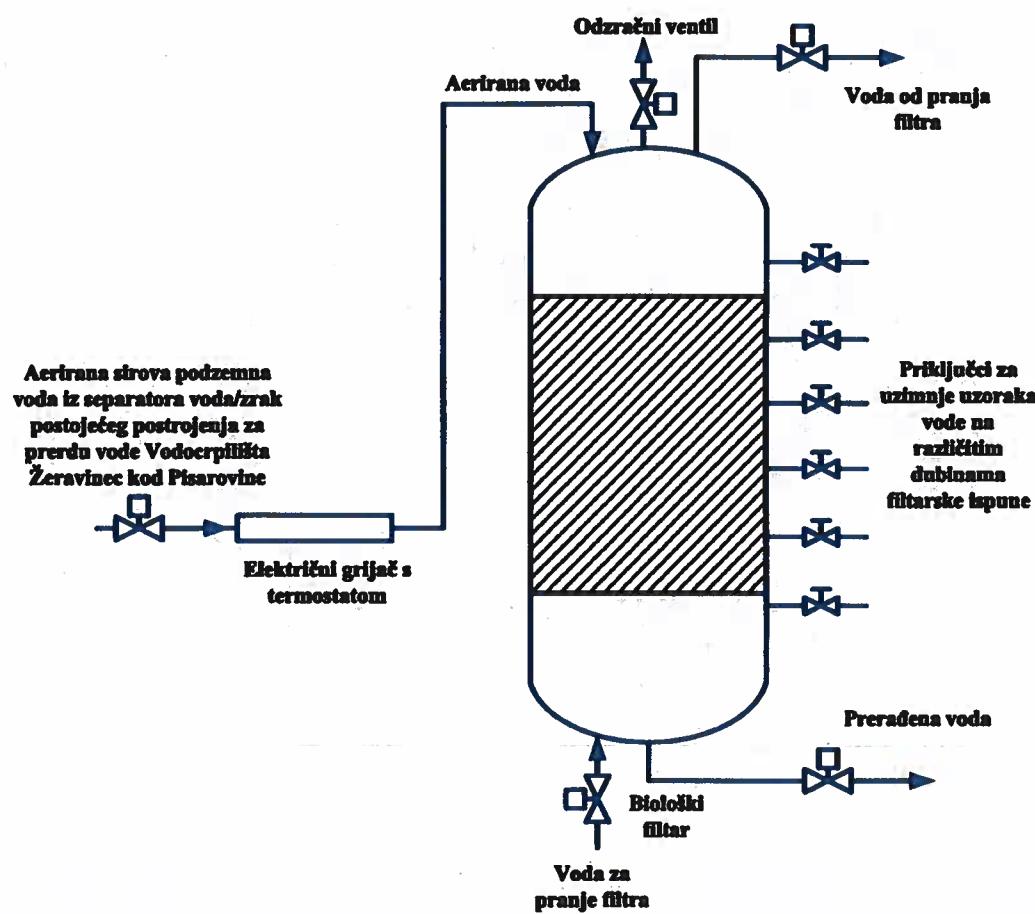
Slika 5.2.1. Shematski prikaz pilot postrojenja s aeracijom zrakom i kisikom u dva stupnja za pokuse uklanjanja željeza, mangana i amonijak iz podzemnih voda Vodocrpilišta Jasenovac



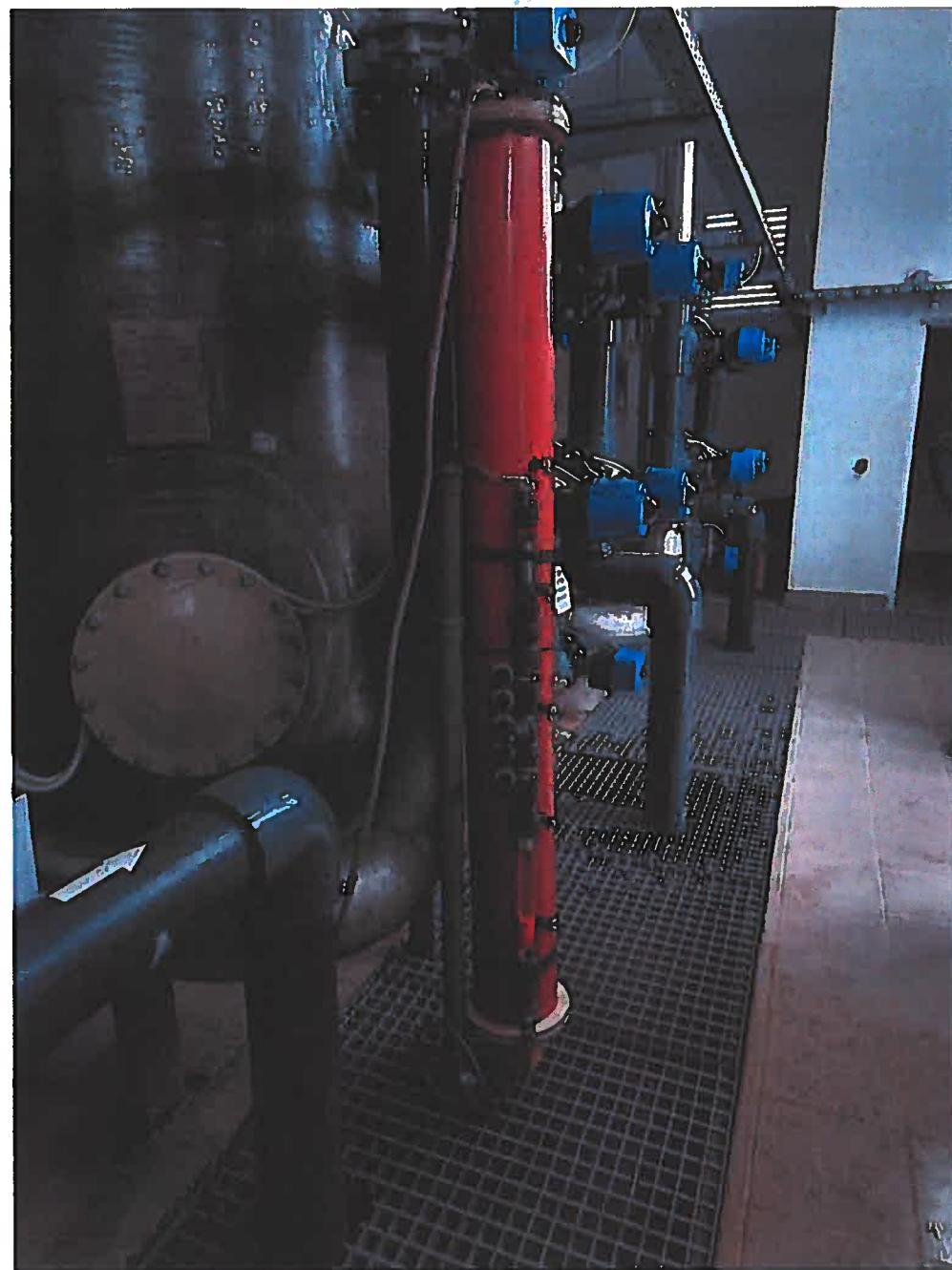
Slika 5.2.2. Fotografija pilot postrojenja s taložnikom i međuspremnikom (lijevo) za pokuse uklanjanja željeza, mangana i amonijak iz podzemnih voda Vodocrpilišta Jasenovac

Pilot postrojenje na Vodocrpilištu Žeravinec kod Pisarovine malog je kapaciteta od svega 200 L/h, što omogućava promjenu temperature vode pri pokusima električnom grijalicom ugrađenom u dovodni cjevovod aerirane vode. Zahvaća se aerirana voda iz postojećeg sustava za preradu vode.

Shematski prikaz pilot postrojenja na Vodocrpilištu Žeravinec kod Pisarovine nalazi se na slici 5.3.1., a fotografija na slici 5.3.2.



Slika 5.3.1. Shematski prikaz pilot postrojenja na Vodocrpilištu Žeravinec kod Pisarovine



Slika 5.3.1. Fotografija instaliranog pilot postrojenja na Vodocrpilištu Žeravinec kod Pisarovine

6. REZULTATI STRAŽIVANJA

Kao što je već prije istaknuto, u ovom radu provedena su ispitivanja kinetičkih parametara procesa uklanjanja željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda pri biološkoj filtraciji, ovisno o temperaturi podzemne vode. Korištena je pri tome modificirana jednadžba (3). Naime, provodi li se proces uklanjanja željeza, mangana i amonijaka pri konstantnom protoku podzemne vode, ali pri različitim temperaturama, vrijede relacije:

$$k^* t = k / U^n \quad (4)$$

$$\ln(C_A/C_{A_0}) = - k^* t L \quad (5)$$

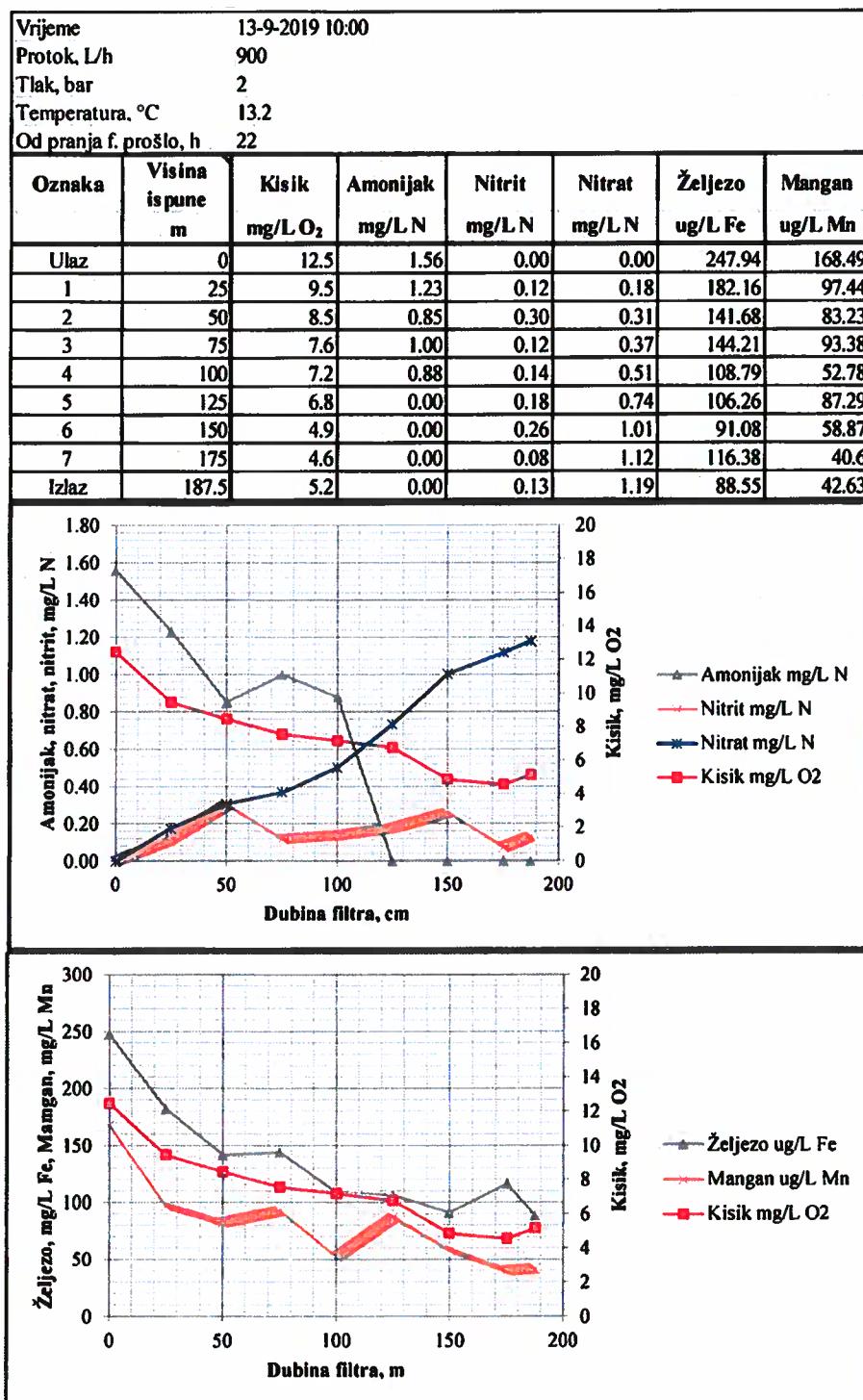
Prema tome, traži se linearном regresijom vrijednost konstante k^* pri različitim temperaturama t vode na temelju promjene koncentracije željeza, mangana i amonijaka po dubini filterske ispune.

6.1 Eksperimentalni podaci promjene koncentracija po dubini filterske ispune pri biološkoj filtraciji

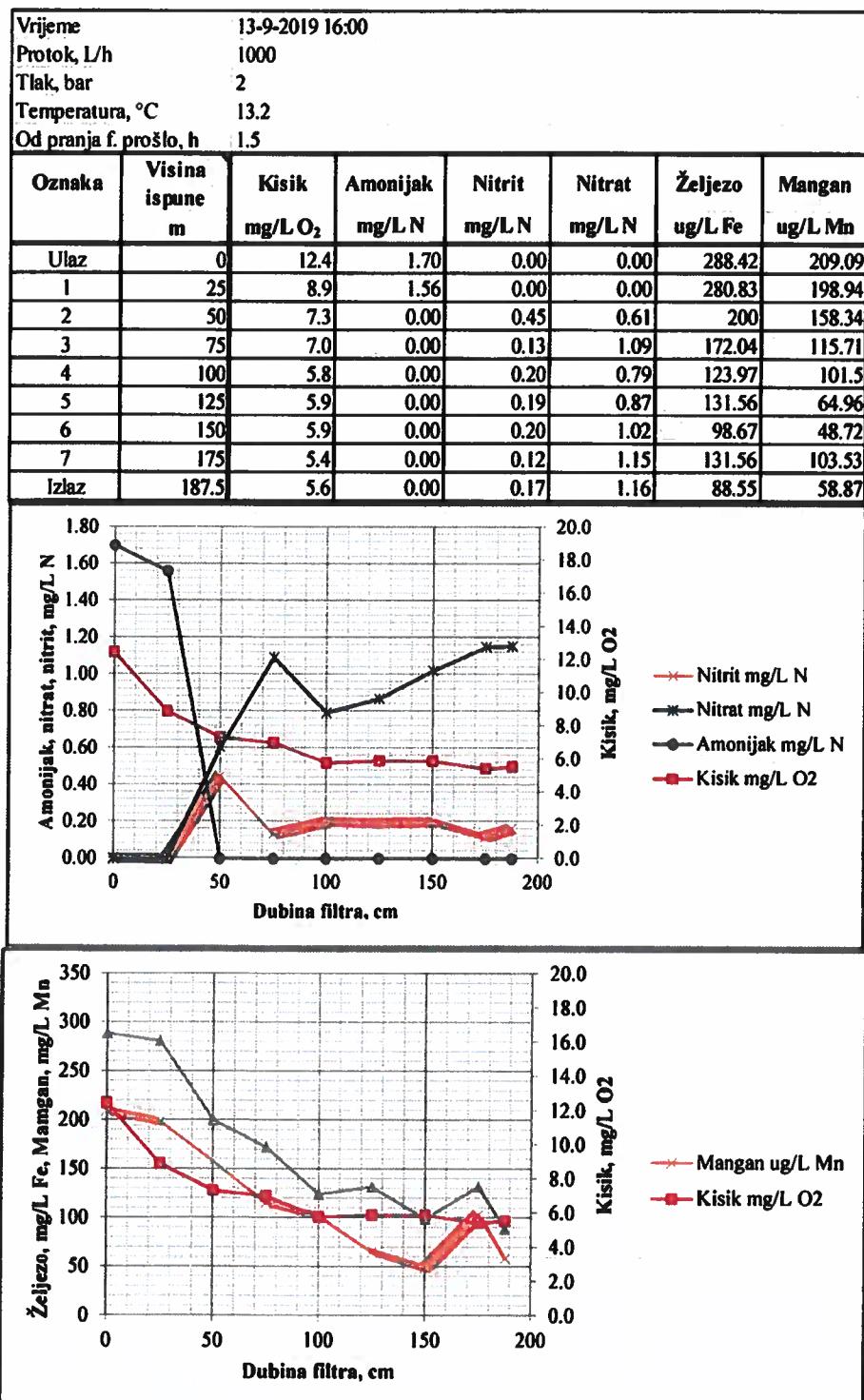
U tablicama od 1 do 14 u nastavku prikazani su tablično i grafički eksperimentalno dobiveni vrijednosti masenih koncentracija željeza, mangana, amonijak, nitrita, nitrata i kisika po dubini filterske ispune, pri različitim temperaturama.

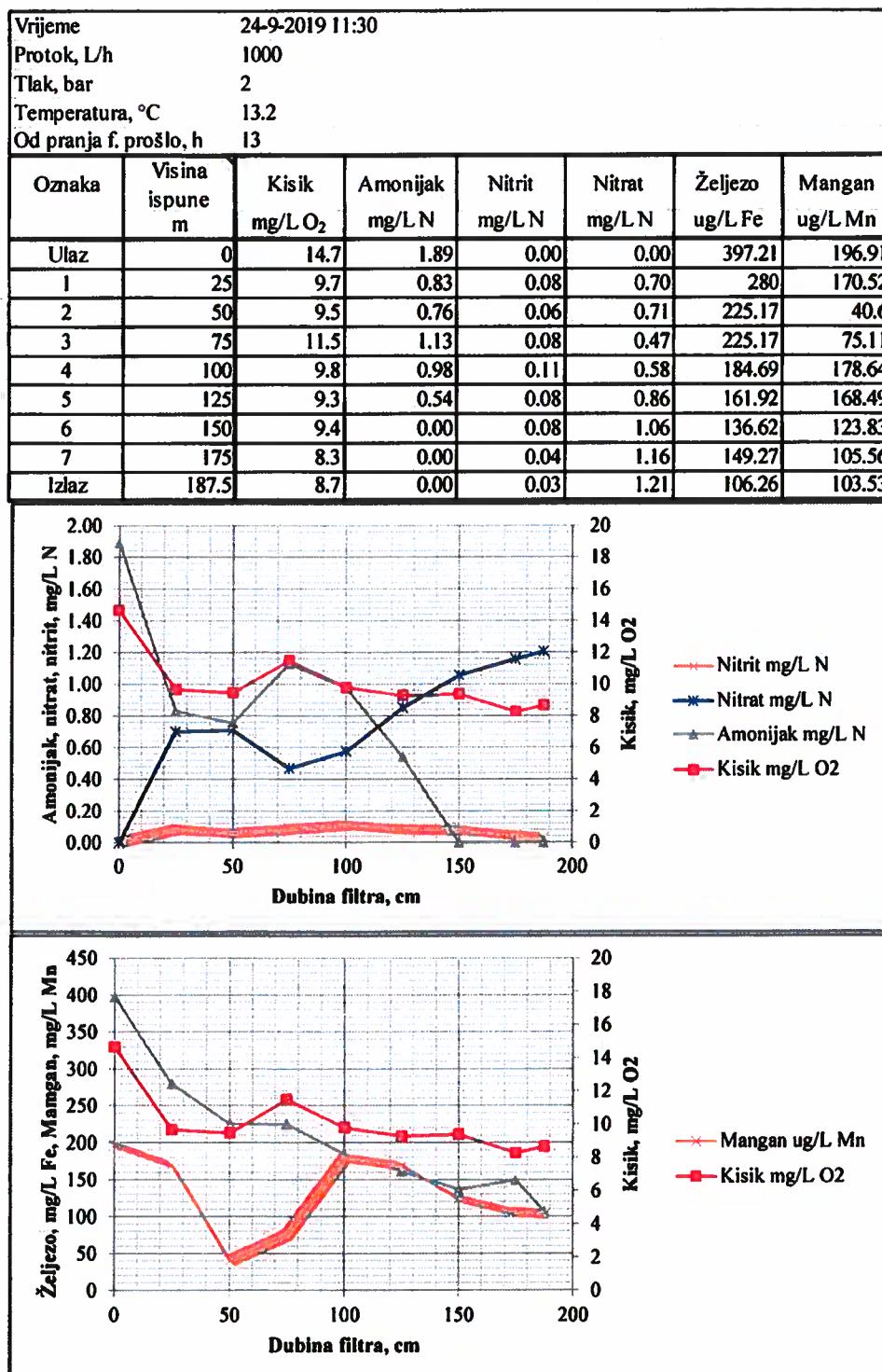
Rezultati su zatim statistički obrađeni koristeći programski paket XLSTAT, dodatak programu EXCEL tvrtke Microsoft. Zbog instrumentalnih poteškoća oko određivanja amonijaka, statistička obrada podataka provedena je s njihovim procijenjenim koncentracijama na temelju nitrata, kao konačnog produkta oksidacije amonijaka.

Tablica 1



Tablica 2



Tablica 3

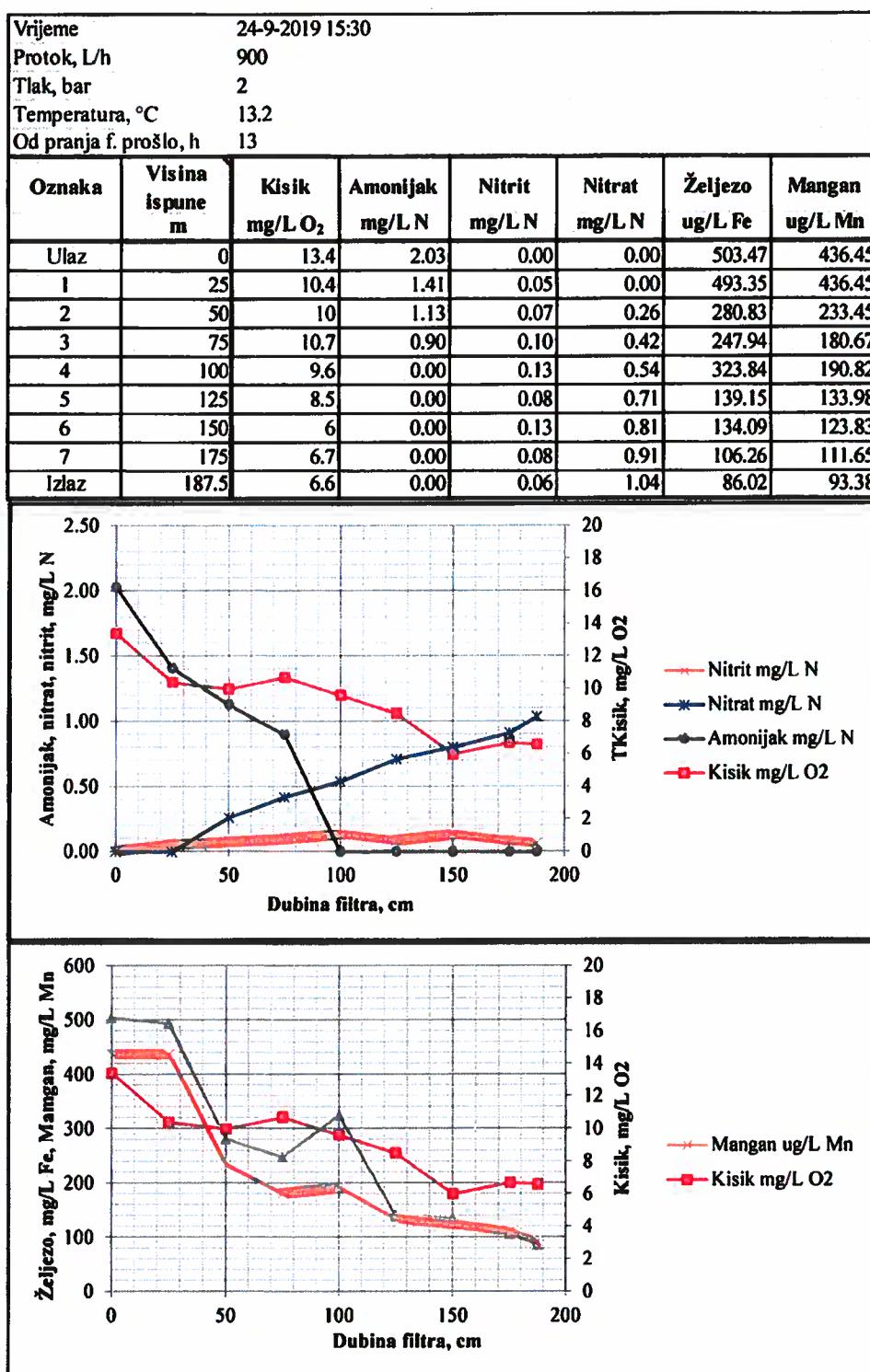
Tablica 4

Vrijeme	24-9-2019 11:30						
Protok, L/h	1000						
Tlak, bar	2						
Temperatura, °C	13.2						
Od pranja f. prošlo, h	13						
Oznaka	Visina ispune m	Kisik mg/L O ₂	Amonijak mg/L N	Nitrit mg/L N	Nitrat mg/L N	Željezo ug/L Fe	Mangan ug/L Mn
Ulaz	0	14.7	1.89	0.00	0.00	397.21	196.91
1	25	9.7	0.83	0.08	0.70	280	170.52
2	50	9.5	0.76	0.06	0.71	225.17	40.6
3	75	11.5	1.13	0.08	0.47	225.17	75.11
4	100	9.8	0.98	0.11	0.58	184.69	178.64
5	125	9.3	0.54	0.08	0.86	161.92	168.49
6	150	9.4	0.00	0.08	1.06	136.62	123.83
7	175	8.3	0.00	0.04	1.16	149.27	105.56
Izlaz	187.5	8.7	0.00	0.03	1.21	106.26	103.53

Dubina filtra, cm	TK Kisik, mg/L O ₂	Nitrit, nitrat, nitrit, mg/L N	Amonijak, mg/L N	Kisik, mg/L O ₂
0	20	2.00	2.00	14.7
25	15	1.40	1.40	9.7
50	12	1.20	1.20	9.5
75	10	1.30	1.30	11.5
100	8	1.15	0.00	9.8
125	7	0.80	0.00	9.3
150	6	0.70	0.00	0.00
175	5	0.75	0.00	0.00
187.5	4	1.05	0.00	8.7

Dubina filtra, cm	Kisik, ug/L O ₂	Željezo, Mangan, mg/L Fe, Mn
0	20	400
25	15	200
50	10	50
75	12	250
100	10	200
125	8	200
150	7	200
175	5	180
187.5	4	100

Tablica 5



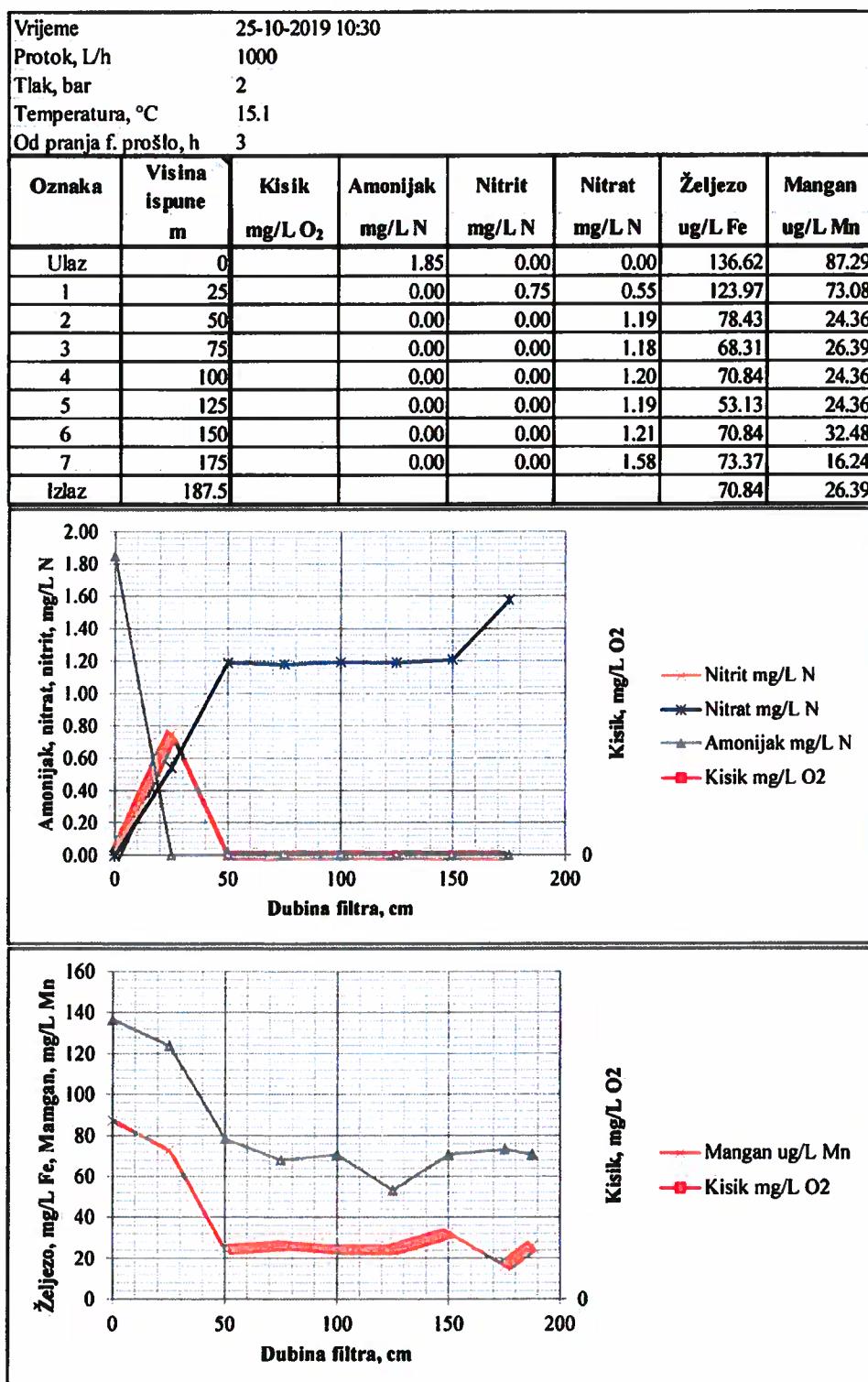
Tablica 6

Vrijeme		18-10-2019 11:00					
Protok, L/h		870					
Tlak, bar		2					
Temperatura, °C		15.1					
Od pranja f. prošlo, h		3					
Oznaka	Visina ispunе m	Kisik mg/L O ₂	Amonijak mg/L N	Nitrit mg/L N	Nitrat mg/L N	Željezo ug/L Fe	Mangan ug/L Mn
Ulaz	0		1.90	0.00	0.00	75.9	97.44
1	25		0.00	0.00	1.38	43.01	52.78
2	50		0.00	0.00	1.07	53.13	30.45
3	75		0.00	0.00	1.34	45.54	26.39
4	100		0.00	0.00	1.21	63.25	10.15
5	125		0.00	0.00	1.11	75.9	18.27
6	150		0.00	0.00	1.10	48.07	18.27
7	175		0.00	0.00	1.16	73.37	26.39
Izlaz	187.5		0.00	0.00	1.14	32.89	14.21

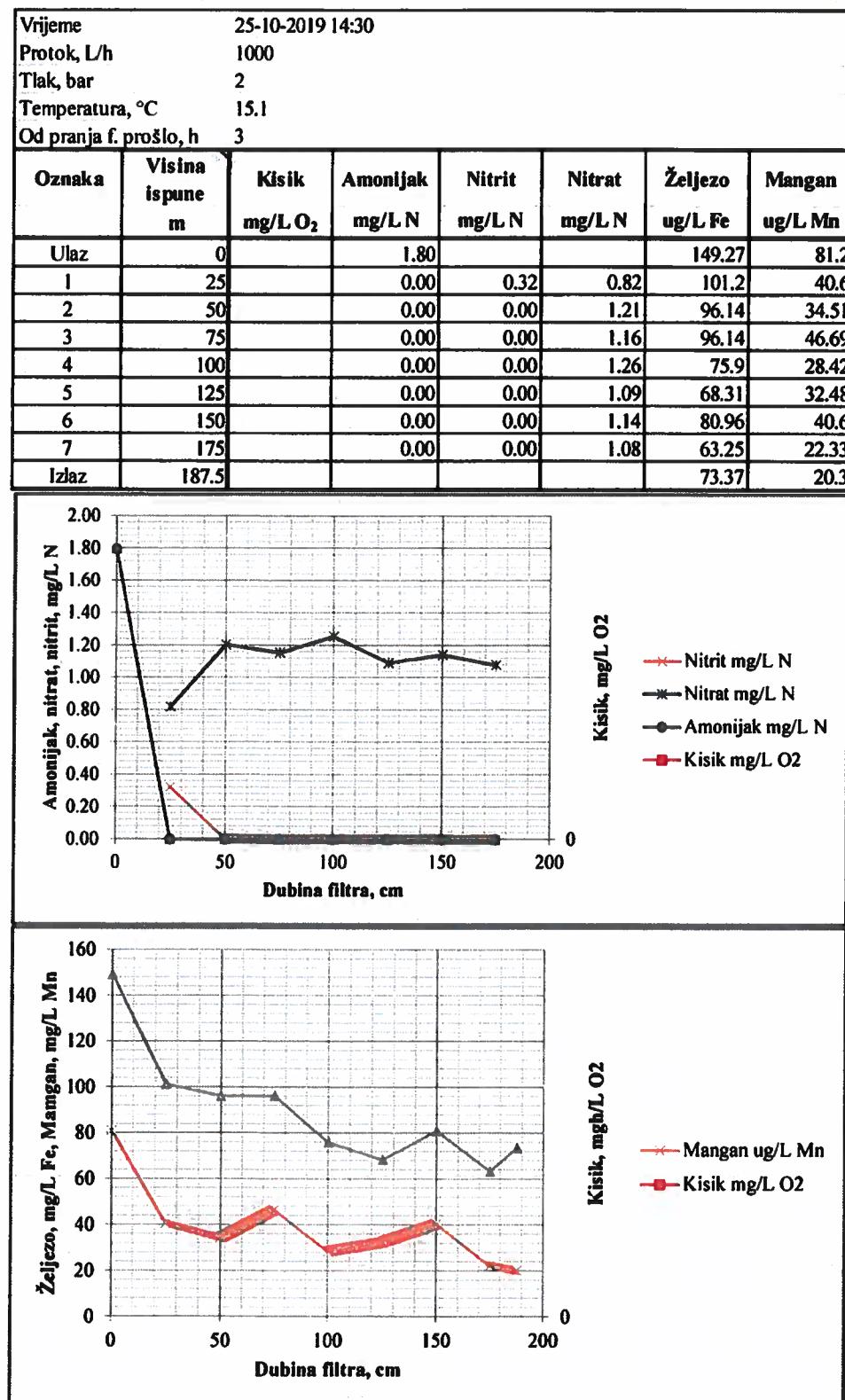
Dubina filtra, cm	Amonijak mg/L N	Nitrit mg/L N	Nitrat mg/L N	Kisik mg/L O ₂
0	1.90	0.00	0.00	0.00
25	0.00	1.38	1.38	1.90
50	0.00	1.07	1.07	1.90
75	0.00	1.34	1.34	1.90
100	0.00	1.21	1.21	1.90
125	0.00	1.11	1.11	1.90
150	0.00	1.10	1.10	1.90
175	0.00	1.16	1.16	1.90
Izlaz	0.00	1.14	1.14	1.90

Dubina filtra, cm	Željezo ug/L Mn	Kisik mg/L O ₂
0	97.44	0.00
25	43.01	1.90
50	30.45	1.90
75	26.39	1.90
100	10.15	1.90
125	18.27	1.90
150	18.27	1.90
175	26.39	1.90
Izlaz	14.21	1.90

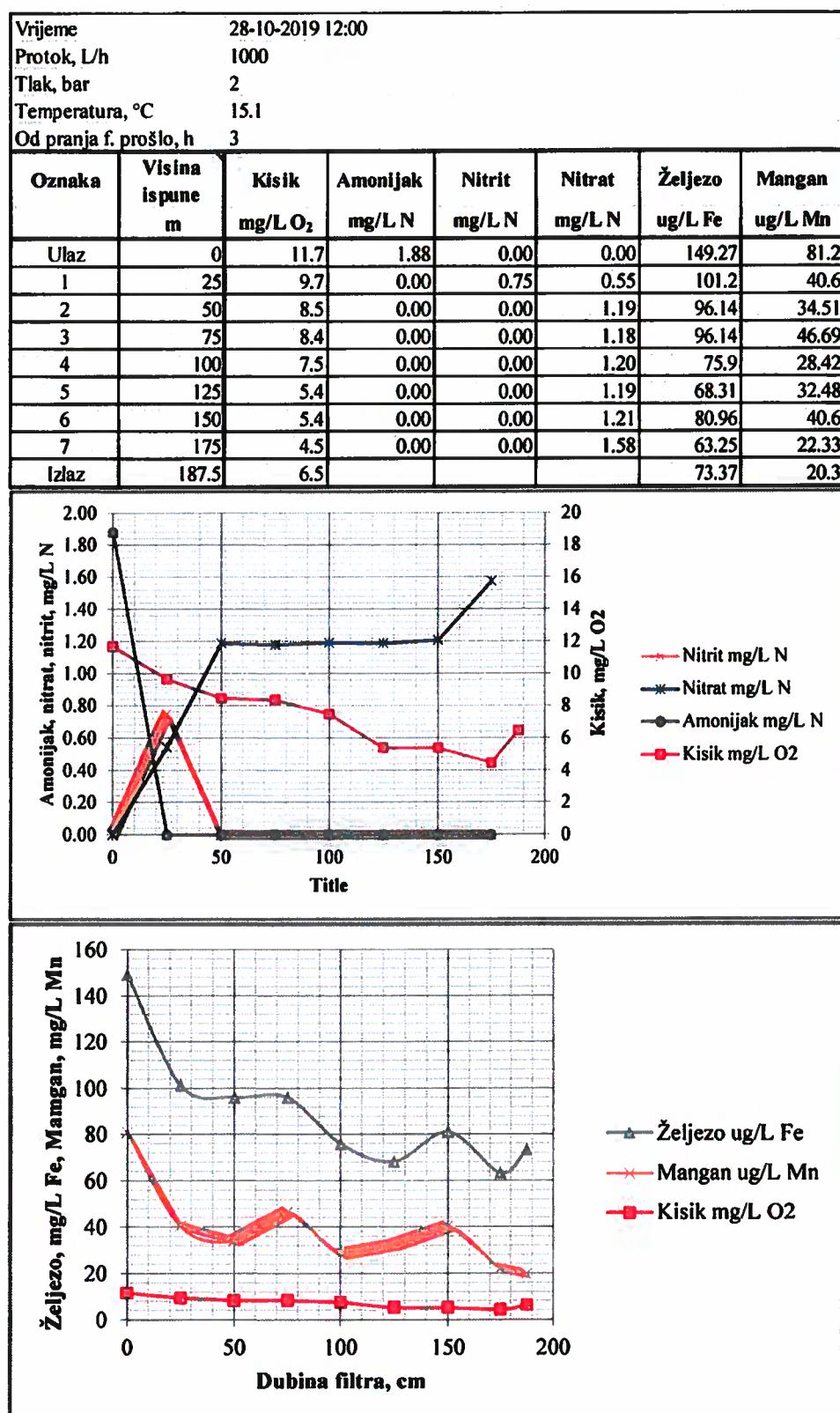
Tablica 7

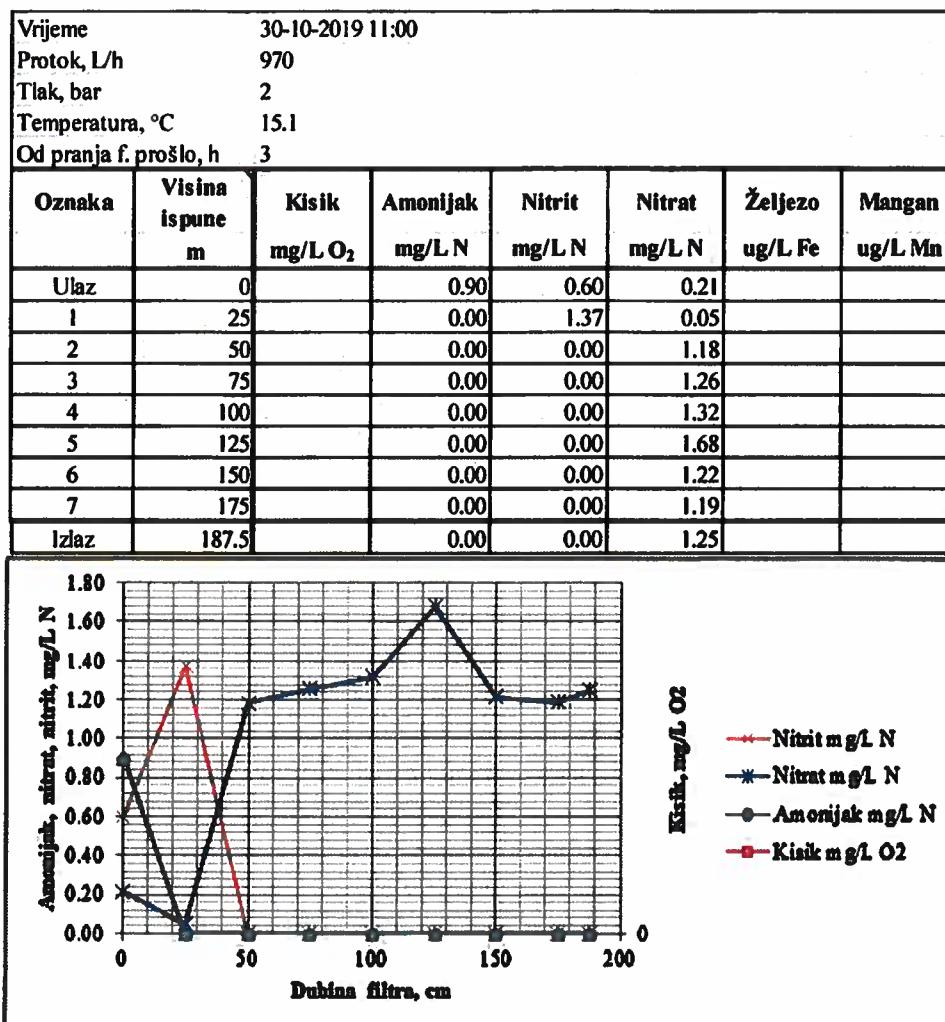


Tablica 8



Tablica 9



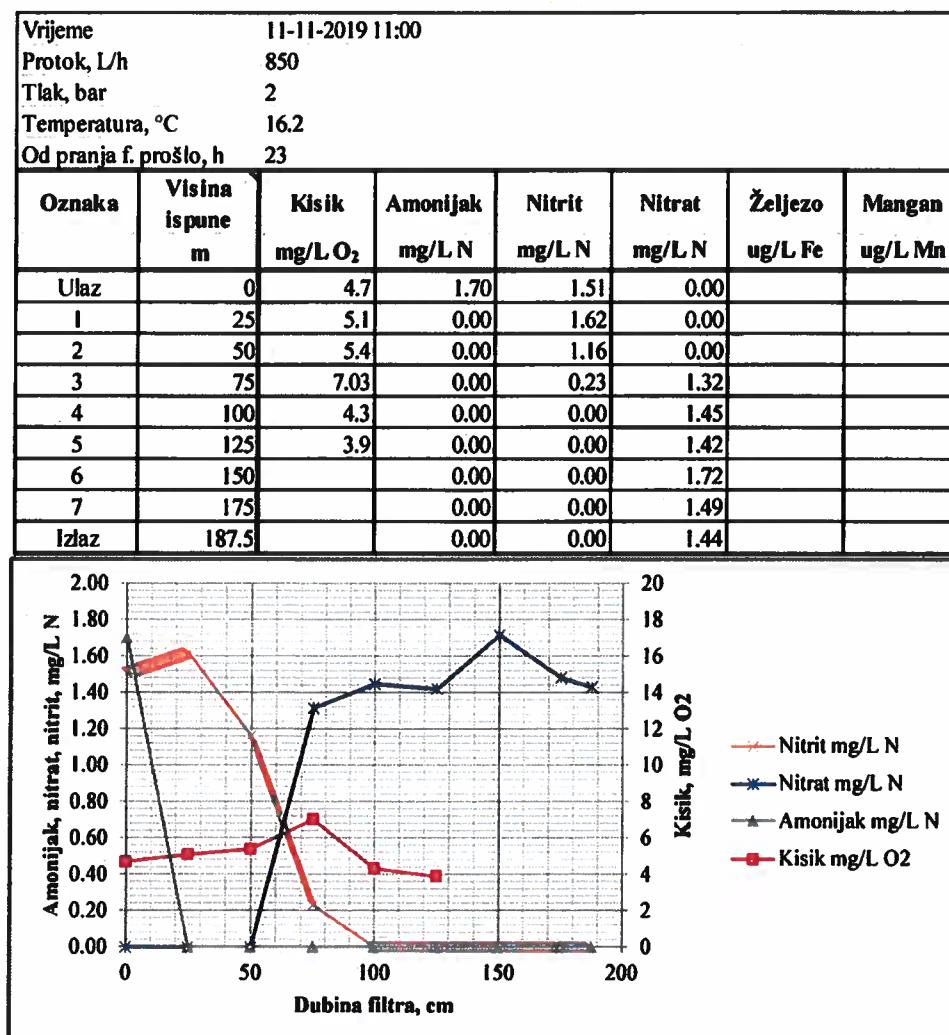
Tablica 10

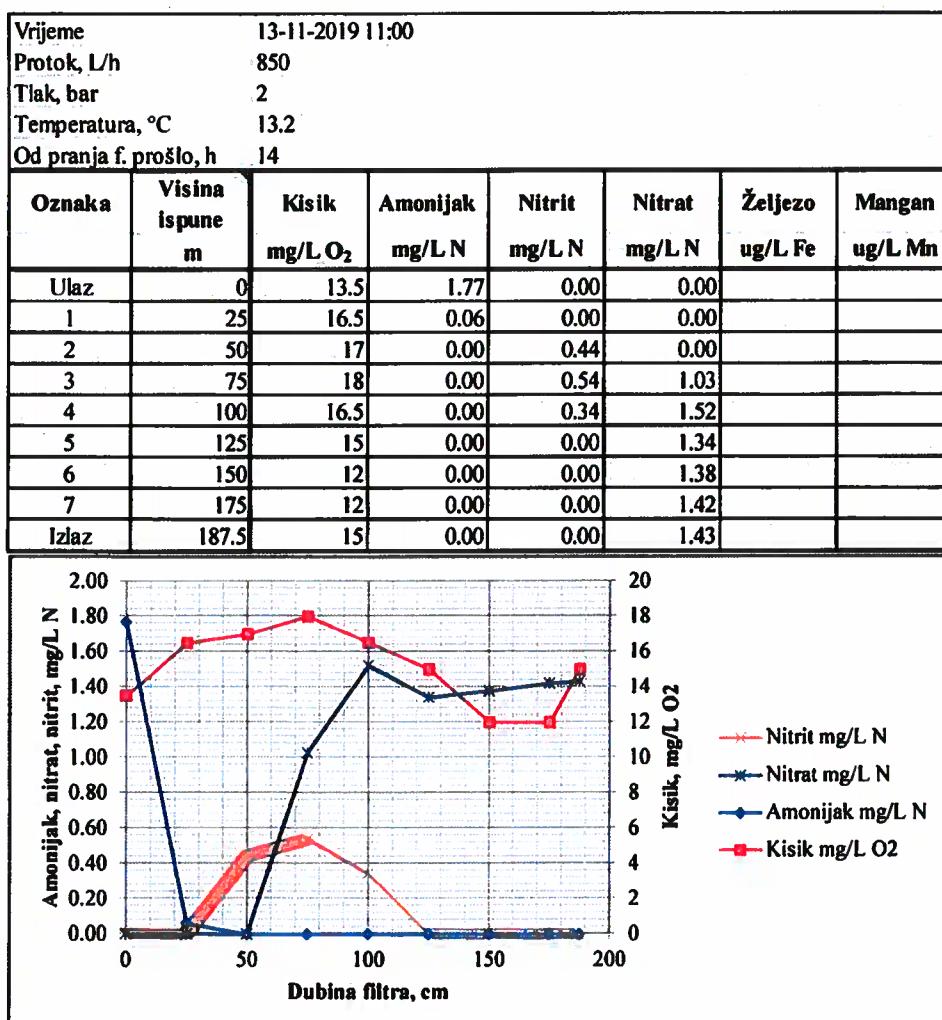
Tablica 11

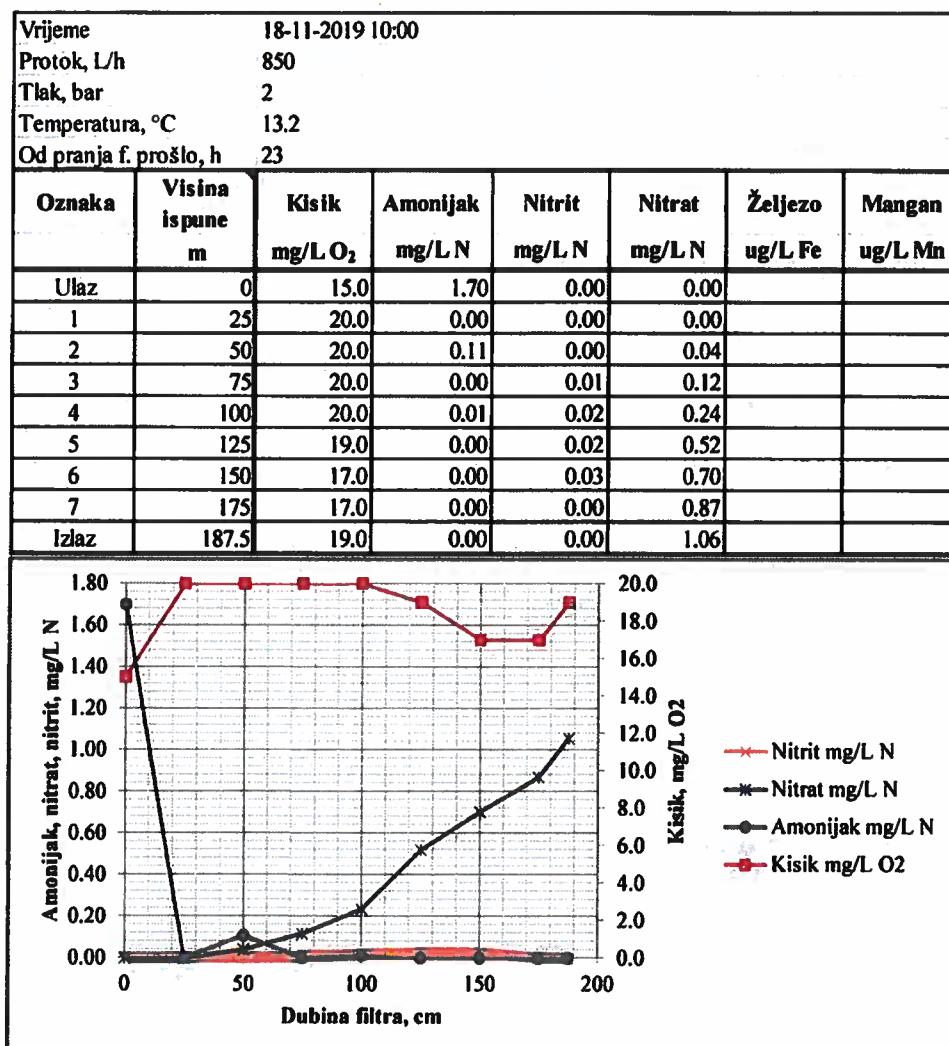
Vrijeme		6-11-2019 18:00						
Protok, L/h		970						
Tlak, bar		2						
Temperatura, °C		16.2						
Od pranja f. prošlo, h		3						
Oznaka	Visina ispune m	Kisik mg/L O ₂	Amonijak mg/L N	Nitrit mg/L N	Nitrat mg/L N	Željezo ug/L Fe	Mangan ug/L Mn	
Ulez	0	15	1.70	0.00	0.00	75.9	97.44	
1	25	10.5	1.67	0.00	0.00	43.01	52.78	
2	50	9.6	1.12	0.05	0.25	53.13	30.45	
3	75	9.4	1.16	0.04	0.31	45.54	26.39	
4	100	7.8	0.00	0.08	0.53	63.25	10.15	
5	125	6.8	0.00	0.06	0.92	75.9	18.27	
6	150	6.7	0.00	0.01	1.30	48.07	18.27	
7	175	6.1	0.00	0.00	1.33	73.37	26.39	
Izlez	187.5	6.4	0.00	0.00	1.47	32.89	14.21	

The graph plots three parameters against depth of filtration (0 to 200 cm). The y-axis has two scales: the left scale for Ammonium, Nitrite, and Nitrate ranges from 0.00 to 1.80 mg/L N; the right scale for Oxygen (O₂) ranges from 0 to 20 mg/L O₂. Ammonium (blue line with asterisks) starts at ~1.7 mg/L N at 0 cm and drops sharply to near zero by 100 cm. Nitrite (red line with crosses) starts at ~1.4 mg/L N and decreases steadily to ~0.6 mg/L N at 200 cm. Nitrate (black line with squares) starts at ~0.0 mg/L N and increases to ~1.47 mg/L N at 187.5 cm.

The graph plots two parameters against depth of filtration (0 to 200 cm). The y-axis has two scales: the left scale for Iron (Fe) and Manganese (Mn) ranges from 0 to 120 mg/L; the right scale for Oxygen (O₂) ranges from 0 to 20 mg/L O₂. Iron (blue line with triangles) starts at ~75 mg/L Fe at 0 cm and fluctuates between 40 and 75 mg/L Fe until 150 cm, then rises to ~75 mg/L Fe at 187.5 cm. Manganese (red line with squares) starts at ~95 mg/L Mn at 0 cm and decreases steadily to ~35 mg/L Mn at 200 cm. Oxygen (black line with crosses) starts at ~15 mg/L O₂ at 0 cm and drops sharply to near zero by 100 cm.

Tablica 12

Tablica 13

Tablica 14

6.2 Rezultati statističke obrade podataka

Statističkom analizom svih eksperimentalnih podataka, koristeći programski paket XLSTAT, dodatak programu EXCEL tvrtke Microsoft, izračunate su vrijednosti konstanti k^* , definirane jednadžbom. Dobiveni rezultati sumirani su u tablici 6.1.

Temperatura 0C	Fe		Mn		NH3	
	k*	SD	k*	SD	k*	SD
13.2	-0.800	0.165	-0.936	0.250	-1.061	0.531
15.1	-0.755	0.155	-1.536	0.273	-0.712	0.975
16.1	-0.770	-	-2.020	-	-0.386	-

Evidentna je osjetna promjena vrijednosti k^* 's temperaturom u slučaju mangana i amonijaka. Te su promjene pri uklanjanju željeza gotovo zanemarive.

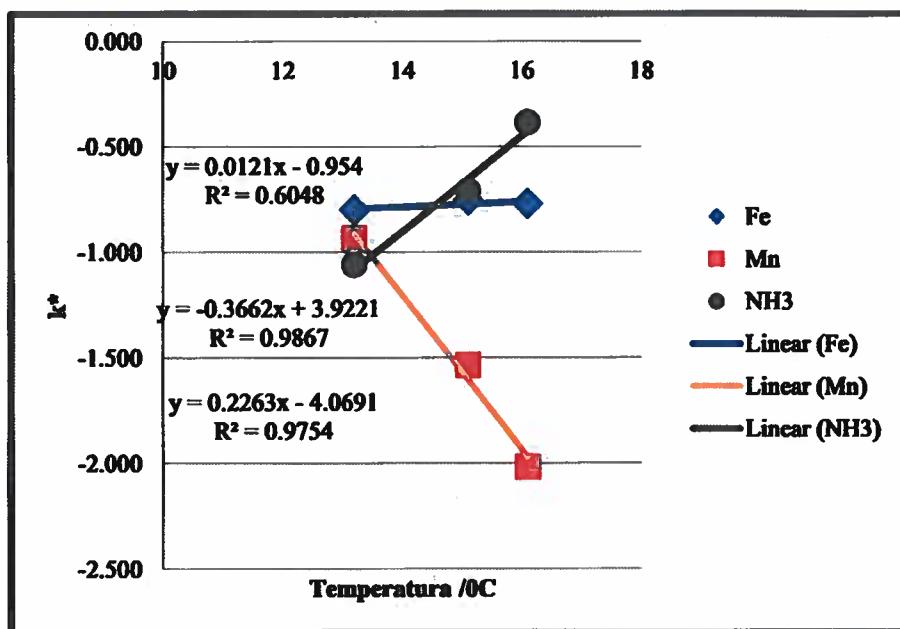
Korelacija između vrijednosti k^* i temperature t , vidljiva je na dijagramima prikazanim na slici 6.1.

Sukladno rezultatima naših ispitivanja, ovisnosti vrijednosti k^* o temperaturi t , za željezo, mangan i amonijak mogu se definirati ovim jednadžbama:

$$k^*(\text{Fe}) = 0.0121 t - 0.954 \quad (R^2 = 0.6048)$$

$$k^*(\text{Mn}) = -0.3662 t + 3,922 \quad (R^2 = 0.9867)$$

$$k^*(\text{NH3}) = 0.2263 t - 4.069 \quad (R^2 = 0.9754)$$



Slika 6.1. Korelacija između vrijednosti kinetičkog parametra k^ i temperature pri procesima uklanjanja željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda biološkom filtracijo.*

Posebno se ističe da naši rezultati jednoznačno upućuju na potrebu uzimanja u obzir temperature vode pri dimenzioniranju bioloških filtera za uklanjanje željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda. To nameće ujedno i potrebu, nastavka započetih istraživanja i definiranje koeficijenata k^* s većom statističkom pouzdanošću.

7. ZAKLJUČAK

Radovi na realizaciji projekta pod naslovom: „Utvrđivanje temperaturno ovisnih kinetičkih parametara uklanjanja željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda“ izvedeni su sukladno Planu i programu radova.

Utvrđena je signifikantna korelacija između vrijednosti kinetičkog parametra procesa uklanjanja željeza, mangana i amonijaka, k^* , i temperature, t , podzemne vode pri biološkoj filtraciji.

Sukladno rezultatima naših ispitivanja, ovisnost vrijednosti $k^*/(m^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ o temperaturi $t /(^{\circ}\text{C})$, za željezo, mangan i amonijak mogu se definirati ovim jednadžbama:

$$k^*(\text{Fe}) = 0.0121 t - 0.954 \quad (R^2 = 0.6048)$$

$$k^*(\text{Mn}) = -0.3662 t + 3,922 \quad (R^2 = 0.9867)$$

$$k^*(\text{NH}_3) = 0.2263 t - 4.069 \quad (R^2 = 0.9754)$$

Rezultati provedenih istraživanja jednoznačno upućuju na potrebu uzimanja u obzir temperature vode pri dimenzioniranju bioloških filtera za uklanjanje željeza, mangana i amonijaka iz podzemnih voda. To ujedno nameće i potrebu nastavka započetih istraživanja i definiranje koeficijenata k^* s još većom statističkom pouzdanošću.

Zagreb, 22. 11. 2019.



Prof. dr. sc. Laszlo Sipos, emeritus