

ANALIZA UČINKOVITOSTI SUSTAVA ZA OBRADU OTPADNIH VODA U INDUSTRIJI ZA PRERADU MLIJEKA I PROIZVODNJU MLIJEČNIH PROIZVODA

Jovakarić, Kora

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac
University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:275566>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied
Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE
STUDIJ LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE**

KORA JOVAKARIĆ

**ANALIZA UČINKOVITOSTI SUSTAVA ZA OBRADU
OTPADNIH VODA U INDUSTRIJI ZA PRERADU
MLIJEKA I PROIZVODNJU MLIJEČNIH PROIZVODA**

ZAVRŠNI RAD

KARLOVAC, 2023.

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE
STUDIJ LOVSTVA I ZAŠTITE PRIRODE**

KORA JOVAKARIĆ

**ANALIZA UČINKOVITOSTI SUSTAVA ZA OBRADU
OTPADNIH VODA U INDUSTRIJI ZA PRERADU
MLIJEKA I PROIZVODNJU MLIJEČNIH PROIZVODA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

nasl. doc. dr. sc. Sandra Zavadlav, prof. stuč. stud.

KARLOVAC, 2023.

ANALIZA UČINKOVITOSTI SUSTAVA ZA OBRADU OTPADNIH VODA U INDUSTRIJI ZA PRERADU MLIJEKA I PROIZVODNJU MLIJEČNIH PROIZVODA

SAŽETAK

Otpadne vode iz proizvodnje mlijeka i mliječnih prerađevina spadaju u skupinu visoko onečišćenih otpadnih voda te se obavezno pročišćavaju prije ispuštanja. Karakteristična opterećenja u otpadnoj vodi iz mljekarstva su organske tvari: laktoza, proteini, masti, sirutka, ostaci sredstava za čišćenje pogona. Organski sastojci u otpadnoj vodi iz proizvodnje mlijeka izraženi kao KPK-vrijednosti imaju veliki raspon kolebanja. Svrha rada bila je praćenje i analiza učinkovitosti sustava za obradu otpadnih voda mljekare motrenjem čimbenika vođenja, kakvoće otpadne vode, aktivnog mulja i obrađene otpadne vode.

Rezultati šestomjesečnog istraživanja učinkovitosti sustava za obradu otpadnih voda u industriji za preradu mlijeka i proizvodnju mliječnih proizvoda na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022. godine, uspoređeni su sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama utvrđenim Zakonom o vodama i Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda te je ocijenjena efikasnost uređaja kao uspješna.

KLJUČNE RIJEČI: industrija za preradu mlijeka, mliječni proizvodi, otpadne vode, organsko onečišćenje vode, pročišćavanje otpadne vode, uređaja za pročišćavanje otpadne vode

ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF THE WASTEWATER TREATMENT SYSTEM IN THE MILK PROCESSING INDUSTRY AND THE PRODUCTION OF DAIRY PRODUCT

ABSTRACT

Wastewaters from the production of the dairy and milk products belong to the group of highly polluted wastewaters, and must be, under any circumstance purified before discharge. Characteristic overloads in the dairy wastewater are these substances: lactose, proteins, fats, whey, residues of plant cleaning agents. Organic constituents coming from wastewater in milk production expressed as KPM – values, have a wide range of fluctuations. The purpose of the work was to monitor and analyze the effectiveness of the dairy wastewater treatment system by monitoring water factors, wastewater quality, active sludge and treated wastewaters. According to results from a six month study of effectiveness in the wastewater treatment system at an the milk processing industry and the production of dairy products. Wastewaters at the entrance and the exit of the purification device in the time period from April to September of the year 2022, were compared to the maximum allowed concentrations established by the Law on Water Management and Rulebook on wastewater emission limit values, the efficiency of the device was assessed as successful.

KEYWORDS: dairy industry wastewater, efficiency of the wastewater treatment devices, organic water pollution, wastewater treatment

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. OTPADNE VODE U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI	3
2.2. OTPADNE VODE U MLJEKARSTVU	3
2.3. KAKVOĆA OTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU	4
2.3.1. KEMIJSKA KAKVOĆA OTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU	4
2.3.2. BIOLOŠKA KAKVOĆA OTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU	6
2.3.3. FIZIKALNA KAKVOĆA OTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU	7
2.4. POSTUPCI OBRADBE OTPADNE VODE MLJEKARA	8
2.4.1. FIZIKALNO–KEMIJSKA OBRADBA OTPADNIH VODA MLJEKARA	9
2.4.2. BIOLOŠKA OBRADBA OTPADNIH VODA MLJEKARA	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. MATERIJALI	12
3.2. METODE	13
3.2.1. KPK.....	13
3.2.2. pH.....	14
3.2.3. Suspendirane čestice.....	14
3.2.4. Proizvodnja mulja.....	14
3.2.5. BPK5.....	15
4. REZULTATI.....	16
5. RASPRAVA.....	21
6. ZAKLJUČCI.....	22
7. LITERATURA	25

Popis slika

Slika 1. Shematski prikaz postupaka obradbe otpadnih voda	9
--	---

Popis grafikona

Grafikon 1. Prosječne vrijednosti mjerenih parametara KPK na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.	18
Grafikon 2. Prosječne vrijednosti mjerenih parametara pH na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.	19
Grafikon 3. Prosječne vrijednosti mjerenih parametara totalno suspendirane tvari na ulazu i suspendirane tvari na izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.....	19
Grafikon 4. Količine proizvedenog mulja iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.	20

Popis tablica

Tablica 1. Neki pokazatelji onečišćenja otpadnih voda mljekara (14).....	3
Tablica 2. Kemijska kakvoća otpadnih voda mljekare (16)	5
Tablica 3. Kemijska kakvoća otpadne vode iz prerade mlijeka; prije i nakon fizikalno (16)	5
Tablica 4. Količina prerađenog mlijeka, nastala količina otpadnih voda i organske tvari izražene kao BPK vrijednost za otpadne vode podrijetlom iz proizvodnje različitih mliječnih (12)	6
Tablica 5. Rezultati analiza otpadnih voda za Travanj 2022.....	16
Tablica 6. Rezultati analiza otpadnih voda za Rujan 2022.	17
Tablica 7. Rezultati analiza otpadnih voda za Travanj-Rujan 2022.	18

1. UVOD

Otpadne vode prehrambene industrije imaju svojstvo visokog organskog onečišćenje i promjenjivost sastava kao posljedica diskontinuiranih proizvodnih procesa. Upotreba HNO₃ (dušične kiseline) i H₃PO₄ (fosfatne kiseline) za čišćenje i pranje pogona proizvodnih procesa prerade mlijeka imaju također velik utjecaj na sastav otpadnih voda. Čimbenici diskontinuiranih procesa i pranja u prehrambenoj industriji povezani zajedno povećavaju složenost obradbe otpadnih voda prehrambene industrije (ANDREOTTOLA, 2002). Organski sastojci u otpadnoj vodi iz proizvodnje mlijeka izraženi kao KPK-vrijednosti kolebaju u rasponu vrijednosti od 2500 do 6500 mg O₂ /l (DANALEWICH, 1998), (RAJESHKUMAR i JAYACHANDRAN, 2004). Sirutka koja je sastavni dio otpadnih voda pri preradi mlijeka u sir ima višestruko veće organsko onečišćenje od otpadne vode iz prerade mlijeka. Miješanjem tih otpadnih voda nastaju otpadne vode sa većim organskim onečišćenjem, a koje izraženo kao KPK vrijednost iznosi od 5000 do 15000 mgO₂/l (FARIZOGLU i sur., 2004), (SAIKALY i sur., 2004). Sastojke prisutne u otpadnoj vodi, ugljikohidrate, niže masnih kiseline, bjelančevine i aminokiseline, mikroorganizmi mogu lako i brzo razgraditi primjenom aerobnih ili anaerobnih postupaka obradbe (JUNKINS i sur., 1983). Tehnologija aktivnog mulja (aerobni ili anaerobni proces obradbe) pokazala se uspješnom za obradbu otpadnih voda u kojima su prisutni lako razgradivi sastojci. Razvijeni su postupci sa aktivnim muljem kao jednostupnjeviti i dvostupnjeviti procesi, razvijeni su bioreaktori, sustavi za prozračivanje, zatim su određeni čimbenici okoliša te su određeni parametri za njihovo vođenje i upravljanje (GRADY i sur., 1999). Obradba otpadnih voda tehnologijom aktivnog mulja danas je suvremeni biotehnološki postupak. Smatra se da je to uzgoj najveće količine mikroorganizama u kontinuiranom procesu, temeljeno na kinetičkim spoznajama mikrobnog rasta i oksidacije organske tvari (FOCHT i CHANG, 1975). Pročišćavanje otpadne vode u industriji za preradu mlijeka i proizvodnju mliječnih proizvoda provodi se aerobnom obradom otpadne vode tehnologijom aktivnog mulja. U aerobnoj razgradnji heterotrofni sastojaka otpadne vode sudjeluje više vrsta mikroorganizama, primjerice: bakterije, kvasci, alge, protozoe, metazoe i druge manje zastupljene vrste. Oni čine prirodnu mikrobnu zajednicu nazvanu aktivni mulj (JUNKINS i sur., 1983), FOCHT i CHANG 1975). Uobičajeno je da su u otpadnim vodama iz prehrambene industrije prisutne bjelančevine. Za hidrolizu bjelančevina do

aminokiselina su potrebne specifične vrste hidroliznih bakterija i dugo vrijeme zadržavanja u reaktoru (veći volumeni reaktora), kako bi se istovremeno odvijala hidroliza, nitrifikacija i denitrifikacija (CLOETE i THOMAS 1997). Ekološki čimbenici procesa obradbe otpadne vode tehnologijom aktivnog mulja su: pH, temperatura, koncentracija sastojaka u otpadnoj vodi kao supstratu, koncentracija otopljenog kisika, koncentracija biomase aktivnog mulja, vrijeme zadržavanja i drugi (GRADY i sur., 1999, WAGNER i sur., 1993). Promjenjivost kakvoće otpadnih voda prehrambene industrije utječe na promjenu mikrobiološke kakvoće aktivnog mulja te pojavu filamentoznih mikroorganizama. Stoga se sve veća pozornost daje određivanju i motrenju mikrobiološke kakvoće aktivnog mulja (SAIKALY i sur., 2004). Tvornica na lokaciji ima vlastiti uređaj za pročišćavanje otpadnih voda kapaciteta 1100 m³/dan. Uređaj je mehaničko-kemijsko-biološki, i sastoji se od: prepumpne stanice, egalizacijskog bazena, postrojenja za flotaciju, dva bazena za biološku obradu otpadne vode i postrojenja za sekundarnu flotaciju mulja. Nakon pročišćavanja izlazna otpadna voda zadovoljava granične vrijednosti iz Vodopravne dozvole. Sve tehnološke i sanitarne otpadne vode putem prepumpne stanice pročišćavaju se na uređaju i nakon postupka pročišćavanja ispuštaju se putem KMO-1 u javnu kanalizaciju grada. U slučaju nestanka el. energije ili prevelikog hidrauličkog udara otpadne vode se ispuštaju preko KMO-3 u javnu kanalizaciju grada.

Dio oborinskih voda i sanitarnih voda iz restorana društvene prehrane ispuštaju se nakon odvajanja U/V preko KMO-2 u javnu kanalizaciju grada.

2. OPĆI DIO

2.1. OTPADNE VODE U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Otpadne vode u prehrambenoj industriji karakterizira visoko organsko onečišćenje i promjenjivost sastava do kojeg dolazi diskontinuiranim procesima. Upotreba dušične i fosfatne kiseline za čišćenje i pranje pogona proizvodnih procesa. Povećava složenost obradbe otpadnih voda prehrambene industrije (ANDREOTTOLA, 2002).

2.2. OTPADNE VODE U MLJEKARSTVU

Mljekarska industrija spada u skupinu prehrambenih industrija koja upotrebljava velike količine vode. Na jednu tonu prerađenog mlijeka u mliječne proizvode troši se od 1,0 do 5,0 m³ vode za potrebe prerade mlijeka i potrebe pranja pogona (CLOETE i THOMAS E. 1997).

U proizvodnji sira, za preradu 1 tone usirenog mlijeka potrošnja vode iznosi 0,8 do 4 m³ (SPREER, 1997).

Tablica 1. Neki pokazatelji onečišćenja otpadnih voda mljekara (BAN, 1978)

GLAVNI PROIZVOD	OTPADNA VODA (m³/t mlijeka)	KPK (kg/t mlijeka)	MASNOĆE (kg/t mlijeka)
Maslac	0,07 – 0,10	0,1 – 0,3	0,01 – 0,02
Konzumno mlijeko	0,03 – 0,09	0,1 – 0,4	0,01 – 0,04
Sir	0,16 – 0,23	0,4 – 0,7	0,006 – 0,03
Havarti sir	0,60 – 1,00	1,4 – 2,1	0,2 – 0,3

Diskontinuirani proizvodni procesi industrije za preradu mlijeka za posljedicu imaju vrlo promjenjive količine otpadnih voda onečišćenih velikim koncentracijama otpadnog

organskog materijala. Ispuštene u okoliš takve otpadne vode se razgrađuju pri čemu troše znatne količine otopljenog kisika.

Svojstveno za otpadne vode iz prerade mlijeka je raznolika pH-vrijednost, može biti kisela, neutralna i alkalna. (ANDREOTTOLA, 2002).

Otpadne vode iz proizvodnje mlijeka se mogu razvrstati u skupine prema:

- podrijetlu otpadnih voda
- sastavu otpadnih voda
- mogućnosti obradbe
- djelovanju na okoliš (CLOETE i THOMAS, 1997).

2.3. KAKVOĆA OTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU

Onečišćenje otpadne vode ovisi o količini organskih sastojaka u otpadnoj vodi. Količinom suspendiranih čestica, kemijskom i biokemijskom potrošnjom kisika određujemo razina onečišćenja otpadne vode (KPK i BPK5 mg/L)

Kakvoća otpadnih voda mljekara razvrstana je prema tipu određivanja na:

- kemijsku kakvoću
- biološku kakvoću
- fizikalnu kakvoću

Za određivanje sastojaka koji čine onečišćenje u otpadnoj vodi upotrebljavaju se metode propisane ISO standardima ili standardima različitih udruženja priznatih u svijetu (MICHAEL i HUMMELMOSE, 1999).

2.3.1. KEMIJSKA KAKVOĆA OTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU

Kemijsko onečišćenje otpadnih voda čine sastojci organskog i anorganskog podrijetla kao topljive i netopljive tvari, tablični prikaz (tablica 2 i 3) (SUNDSTROM i sur., 1979).

Tablica 2. Kemijska kakvoća otpadnih voda mljekare (SUNDSTROM i sur., 1979).

SASTOJCI	KOLIČINA (mg/l)
KPK	2000 – 6000
BPK5	1200 – 4000
Suspendirane čestice	350 – 1000
Hlapljive suspendirane čestice	330 – 940
Ukupne masnoće	300 – 500
Ukupni dušik (Kjeldahl)	50 – 60
Ukupni fosfati	20 – 50
Alkalitet (kao CaCO ₃)	150 – 300
pH -vrijednost	8 – 11

Tablica 3. Kemijska kakvoća otpadne vode iz prerade mlijeka; prije i nakon fizikalno kemijske obrade (SUNDSTROM i sur., 1979).

SASTOJCI	KOLIČINA (mg/l)	
PRIJE OBRADBE		NAKON OBRADBE
KPK	500 - 3000	500
BPK5	300 - 1500	500
Suspendirane čestice	200 - 1200	0
Hlapive suspendirane čestice	100 - 1000	0
Ukupni fosfor	20 - 600	23
Ukupni dušik	50 - 200	25

Količine otpadnih voda nastale iz poznatih količina prerađenog mlijeka (tablica 4) (CLOETE i THOMAS, 1997).

Tablica 4. Količina prerađenog mlijeka, nastala količina otpadnih voda i organske tvari izražene kao BPK vrijednost za otpadne vode podrijetlom iz proizvodnje različitih mliječnih (CLOETE i THOMAS, 1997).

VRSTA PROIZVODA	KOLIČIJNA PRERAĐENOG MLIJEKA (kg/dan)	BPK (kg/t)	KOLIČINA OTPADNE VODE (kg/kg)
Konzumno mlijeko	227 000	0,2	0,1
Svježi sir	272 400	2,0	0,8
Mlijeko i svježi sir	211 110	1,8	1,1
Mlijeko i maslac	135 200	0,9	0,8
Sirutka u prahu	227 000	0,2	5,9
Mlijeko u prahu i maslac	90 800	3,0	2,5

Otpadne vode podrijetlom iz proizvodnje mlijeka i fermentiranih mliječnih proizvoda znatno su manjeg onečišćenja od otpadnih voda podrijetlom iz proizvodnje sira (CLOETE i THOMAS, 1997).

2.3.2. BIOLOŠKA KAKVOĆAOTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU

Otpadne vode porijeklom iz mljekarstva obzirom na prisustvo organskih sastojaka koji su lako razgradivi u svom sastavu imaju različite vrste mikroorganizama kao nativnu kulturu. (GRADY i sur., 1999).

Vrste organizama u otpadnim vodama iz mljekarstva možemo podijeliti na:

- Organizmi koji sudjeluju u biološkim procesima razgradnje sastojaka u otpadnoj vodi.

Najistaknutije su bakterije, alge, kvasci, protozoe, metazoe.

Kao hranjivi supstrat koriste iz otpadne vode ugljik, dušik i fosfor.

Rastom doprinose mikrobiološkoj kakvoći aktivnog mulja.

- Patogeni organizmi

Mogu obitavati, ako se otpadne vode iz mljekarstva miješaju sa sanitarnim otpadnim vodama. Uzrokuju bolesti kod ljudi i životinja (GRADY i sur., 1999).

2.3.3. FIZIKALNA KAKVOĆA OTPADNIH VODA U MLJEKARSTVU

Vrlo važno fizikalno svojstvo otpadnih voda u mljekarstvu je koncentracija suspendiranih čestica.

Fizikalnu kakvoću otpadnih voda u mljekarstvu određuju: koncentracija ukupnih suspendiranih čestica, pH-vrijednost, temperatura, zamućenost, boja i miris.

- koncentracija suspendiranih čestica
predstavlja netopljive i suspendirane krutine i topljive spojeve otopljene u vodi. Organske tvari sastoje se uglavnom od proteina, ugljikohidrata i masti. Između 40 i 65 % od suhe tvari u prosječnoj otpadnoj vodi su suspendirani.
- pH-vrijednost
ovisno o podrijetlu otpadne vode, pH- vrijednost koleba 8-4,5 u mljekarstvu, dok se u sirarstvu gdje je tekući nusproizvod sirutka pH-vrijednost kreće i do ispod 3.

Pri provedbi bioloških procesa ciljana pH-vrijednost je 7-8.

- temperatura

vrlo važan čimbenik koji utječe na koncentraciju otopljenog kisika o kojem ovisi rast i razvoj mikroorganizama u otpadnoj vodi.

Povoljna temperatura je 25 – 30 °C, više temperature smanjuju koncentraciju otopljenog kisika što utječe negativno na odvijanje bioloških procesa.

- zamućenost

Vrlo važan pokazatelj količine suspendiranih i koloidnih čestica.

- boja

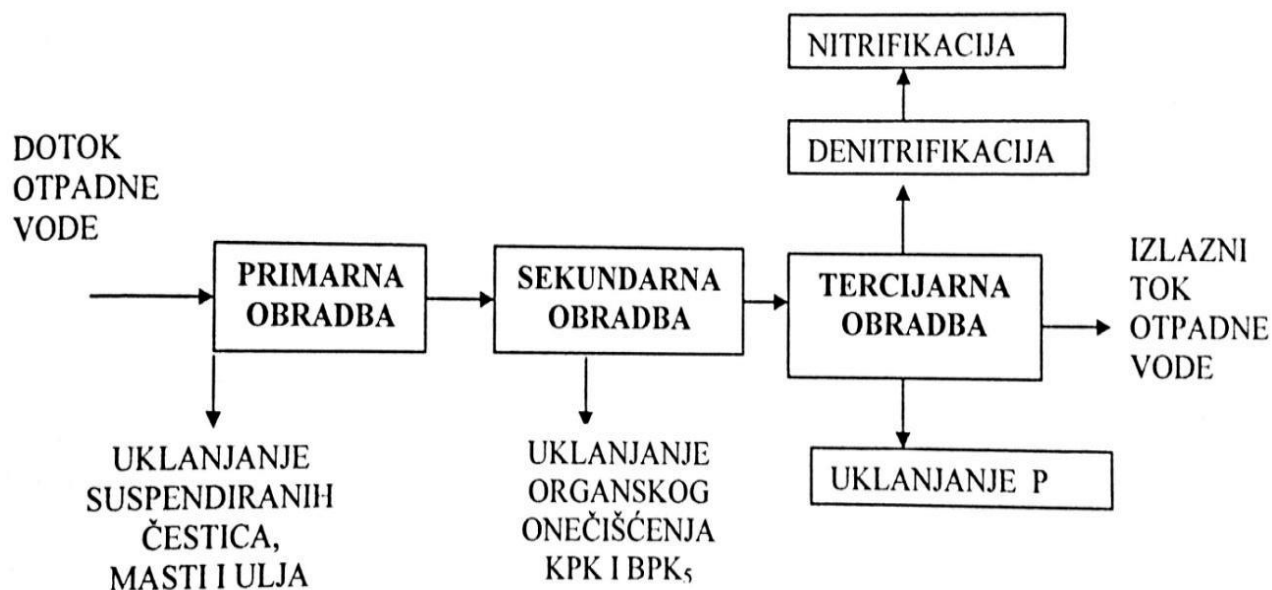
bijelo-žutu do svijetlo sivu boju ima svježša otpadna voda iz mljekarske industrije s vremenom se u otpadnoj vodi počinju odvijati biokemijski i fizikalni procesi koji dovode do tamnjena boje u smeđu.

- miris

Razgradnja organskih sastojaka u otpadnoj vodi kao posljedicu ima specifičan miris otpade vode iz mljekarske industrije (CLOETE i THOMAS, 1997).

2.4. POSTUPCI OBRADBE OTPADNE VODE MLJEKARA

Postupci obradbe otpadnih voda vrše se postupcima koji mogu biti fizikalni, kemijski i biološki. Obzirom na specifičnosti otpadnih voda mljekara potrebno je obuhvatiti sve navedene postupke (HARPER i sur., 1972). Cilj obrade otpadnih voda je smanjenje otopljenih organskih sastojaka izraženih kao KPK i BPK5 vrijednost uz smanjenje koncentracije suspendiranih čestica i broja patogenih organizama, ako se obrađena otpadna voda ispušta u osjetljiv ekosustav potrebno je prethodno provoditi procese uklanjanja hranjivih tvari (N i P) (INCE, 1998). Sustav za obradbu otpadnih voda čine pojedinačni procesi i operacije koji imaju svrhu obradbu otpadne vode do zakonom propisanih razina (Slika 1.) (CLOETE i THOMAS, 1997), (ARROJO i sur., 2004).



Slika 1. Shematski prikaz postupaka obradbe otpadnih voda

Kod učinkovite provedbe obradbe otpadne vode, treba poznavati slijedeće:

- dnevne količina otpadne vode
- minimalne i maksimalne satne protoke
- kakvoću otpadne vode
- dinamiku proizvodnog procesa
- količinu i vrijeme nastajanja onečišćenja
- mogućnost razdvajanja otpadnih voda prema stupnju onečišćenja (oborinska, sanitarna i tehnološka otpadna voda)
- mogućnost obradbe na mjestu nastanka («in situ») (SPREER, 1997).

2.4.1. FIZIKALNO–KEMIJSKA OBRADBA OTPADNIH VODA MLJEKARA

Fizikalno – kemijski postupci obradbe otpadnih voda mljekara su: neutralizacija, koagulacija, flotacija i taloženje. Uporabom ovih postupaka mogu se odstraniti neotopljena a djelomično i koloidna onečišćenja iz otpadnih voda mljekara (HARPER i sur., 1972).

Predobradba:

Predobradba obuhvaća automatsko cijedenje preko rešetaka, uklanjanje čestica šljunka i pijeska, uklanjanje masti, ujednačavanje protoka i onečišćenja. Smanjuje se količina suspendiranih čestica, odvaja se sloj masnoće s površine otpadne vode i ujednačavaju se koncentracije sastojaka otpadnih tvari u vodi (HARPER i sur., 1972).

Izjednačavanje:

Otpadne vode koje dolaze na obradbu mijenjaju se tijekom dana po sastavu i količini. Stoga ih je potrebno izjednačiti kako bi se spriječio tzv. "protočni val" koji može uzrokovati probleme u radu uređaja. Izjednačavanje otpadnih voda omogućuje izjednačavanje pH-vrijednosti otpadnih voda te razrjeđenje onečišćenja u otpadnoj vodi (HARPER i sur., 1972).

Neutralizacija:

Postupak optimiziranja pH-vrijednosti na vrijednost povoljnu za odvijanje bioloških procesa, (neutralno pH-područje). Optimiziranje se provodi dodatkom: NaOH (natrijev hidroksid, „kaustična soda“), NH₄OH (amonijev hidroksid), Na₂CO₃ (natrijev karbonat, kristalna soda), H₂SO₄ (sumporna kiselina), HCl (klorovodična kiselina, solna kiselina) (HARPER i sur., 1972), (AHMED i CHUGHAI, 1992).

Odstranjivanje zrnatih, pahuljastih i plivajućih čestica:

Neometano taloženje čestica: prema teoriji taloženja ubrzava se do momenta kada se gravitacijska sila ne izjednači sa silom trenja. Dalje se taloženje odvija konstantnom brzinom. Brzina taloženja ovisi o obliku čestica.

Neometano taloženje flokulirajućih čestica: većina suspendiranih čestica u otpadnoj vodi međusobno se povezuju u veće nakupine (flokule) koje se brže talože. Taj fenomen se naziva flokulacija (HARPER i sur., 1972). Slojevito taloženje: pri većim koncentracijama suspendiranih čestica flokulirajuće čestice se međusobno povezuju i talože formirajući jedan sloj sa jasno vidljivim slojem taloga i bistre tekućine. Ovo svojstvo ima aktivni mulj. Taloženje uz dodatak sredstva za flokulaciju: s ciljem poboljšanja taloženja čestica, u otpadnu vodu se dodaju: Aluminijsulfat, željezo-sulfat, željezo-klorid i vapno kao sredstva za koagulaciju.

Flotacija – isplivavanje, plivajuće čestice isplivavaju na površinu

Odstranjivanje plivajućih čestica (masti i ulja) i nekih suspendiranih čestica istih svojstava (AHMED i CHUGHTAI, 1992).

2.4.2. BIOLOŠKA OBRADBA OTPADNIH VODA MLJEKARA

U otpadnim vodama mljekara prisutne su lako razgradive otpadne tvari, koje se vrlo lagano obrađuju biološkim postupcima, često uobičajenom tehnologijom aktivnog mulja kao aerobni ili anaerobni postupak ((HARPER i sur., 1972). U provedbi postupka biološkog pročišćavanja otpadnih voda sudjeluju različite vrste mikroorganizama koji razgrađuju organske sastojke. Konačni produkti razgradnje su CO₂, H₂O, NH₃, SO₄²⁻, CH₄ i biomasa mikroorganizama. Često se pri odvijanju biološkog procesa odvija i razgradnja koloidnih čestica postupcima hidrolize ((HARPER i sur., 1972). Učinkovitost biološkog postupka pročišćavanja ovisi o prisutnim mikroorganizmima i o sastavu otpadne vode, pa se postupci biološke obradbe mogu provoditi kao:

Aerobni postupci:

Mikroorganizmi za izmjenu tvari, osobito ukoliko ih čine bjelančevine, upotrebljavaju kisik koji se dovodi zrakom, pri čemu heterotrofni mikroorganizmi razgrađuju organske sastojke, a autotrofni mikroorganizmi razgrađuju anorganske sastojke, amonijak u nitrit i nitrat. Aerobni heterotrofni mikroorganizmi upotrebljavaju otopljene sastojke otpadne vode kao izvore ugljika i energije prevodeći ih u mikrobnu biomasu, CO₂, NH₄⁺ i vodu.

Anaerobni postupci :

Ovim postupkom odvija se anaerobna razgradnja organskih sastojaka, primjerice: ugljikohidrata, masti i proteina. Heterotrofni mikroorganizmi, fakultativno anaerobni i obvezatno anaerobni mikroorganizmi reakcijama hidrolize razgrađuju organske sastojke složene kemijske strukture prisutne u otpadnoj vodi. Pri tome, fakultativno anaerobni mikroorganizmi sudjeluju u stvaranju CH₃COOH (octene kiseline), CO₂ (ugljični dioksid) i H₂ (vodik), a metanogene kulture kao obvezatni anaerobi reduciraju sastojke sa metilnom skupinom CH₃OH (metanol), CH₃COOH (octena kiselina), NH₂CH₃ (metil-amin) prevodeći ih u CH₄ (metan) bioplin.

Pri tom procesu nastaje mala količina biomase anaerobnih mikroorganizama ((HARPER i sur., 1972).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Praćeni su pokazatelji u neobrađenoj otpadnoj vodi i u otpadnoj vodi nakon primarnog i biološkog postupka pročišćavanja. Određivane su vrijednosti ovih pokazatelja:

- KPK
- pH
- Suspendirane čestice
- Proizvodnja mulja
- BPK5

3.1. MATERIJALI

Uzorci:

Kompozitni uzorci dnevne otpadne vode iz mljekare.

Instalirani su mjerni instrumenti: mjerač protoka, pH-sonda i aparat za automatsko uzimanje uzoraka.

Dnevno se kompozitni uzorci uzimaju za potrebe laboratorijskih ispitivanja.

Kemikalije:

Optimiziranje pH se provodi dodatkom: NaOH (natrijev hidroksid, „kaustična soda“), NH₄OH (amonijev hidroksid), Na₂CO₃ (natrijev karbonat, kristalna soda), H₂SO₄ (sumporna kiselina), HCl (klorovodična kiselina, solna kiselina). Sredstva za flokulaciju: aluminij-sulfat, željezo-sulfat, željezo-klorid i vapno kao sredstva za koagulaciju. (Zetag i Brenntaflock 185).

3.2. METODE

Pokazatelji se kontinuirano mjere i očitavaju neposredno na automatskim mjeračima, koji su spojeni na sustav za automatsku regulaciju kojim se upravlja i provodi nadzor nad procesom. Motrenjem pH u egalizacijskom bazenu te koncentracije otopljenog kisika u dva bioeracijska bazena te se kompozitni uzorci uzimaju za potrebe laboratorijskih ispitivanja karakteristika otpadnih voda, sa svrhom utvrđivanja ulaznih parametara i optimizacije tehnološkog procesa pročišćavanja otpadne vode.

Određivane su vrijednosti ovih pokazatelja:

1. KPK
2. pH
3. Suspendirane čestice
4. Proizvodnja mulja
5. BPK5

3.2.1. KPK

KPK-kemijska potrošnja kisika određuje ukupnu koncentraciju tvari u otpadnoj vodi, koje oksidiraju uz prisustvo oksidacijskih sredstava poput (kalijevog dikromata) $K_2Cr_2O_7$ ili koncentrirane (sumporne kiseline) H_2SO_4 i katalizatora (srebrov sulfat).

Instrumenti: spektrofotometar

Postupak: U kivete treba staviti 2 ml uzorka otpadne vode, zatvoriti čepom, promiješati, staviti u digestivni grijaći blok - KPK reaktor na 2h pri temperaturi od 150 °C. Nakon hlađenja do sobne temperature izmjeriti apsorbanciju na valnoj duljini 600 nm u odnosu na slijepu probu u spektrofotometru. Na spektrometru se automatski pojavi vrijednost. Slijepa proba se radi na isti način sa destiliranom vodom.

Kemikalije: reagensi usklađeni sa ISO standardima (otopina kalij-dikromata) $K_2Cr_2O_7$, (sumporna kiselina) H_2SO_4 , (otopina živa sulfata, otopina srebro sulfata).

3.2.2. pH

pH-koncentracija slobodnih vodikovih iona.

Instrumenti: pH metar

Postupak: Obzirom da temperatura utječe na pH, potrebno je zagrijati uzorak na 20 °C. pH sonda stavlja se u uzorak te se očita prikazana vrijednost na pH-metru.

3.2.3. Suspendirane čestice

Topive i netopive raspršene tvari u vodi. Filter od staklenih vlakana potrebno je vagnuti i zabilježiti odvagu, nakon sušenja i hlađenja u eksikatoru.

Instrument: uređaj za membransku filtraciju I analitička vaga

Postupak: Uzorke temperirati na sobnu temperaturu. 500 ml uzorka se filtrira preko prethodno izvaganog filtera od staklenih vlakana 0,7 µm, tako što se se stavlja na uređaj za membransku filtraciju pod sniženim tlakom, ispire malom količinom destilirane vode. Izmiješani uzorak profiltrira se preko filtera, ponovno se ispire malom količinom destilirane vode i stavlja u sušionik na 105 ± 2 °C oko 60 minuta. Zatim nakon sušenja filter se stavlja u eksikator na hlađenje najmanje 30 – 60 minuta. Nakon hlađenja se važe i zabilježi se odvaga.

3.2.4. Proizvodnja mulja

Količina proizvedenog mulja se ne centrifugira i odvozi se sa oko 2,5% s.tvari. Sav nastali mulj odvozi se u Bioplinsko postrojenje u blizini.

Instrument: halogeni analizator vlage

Postupak: U prethodno tariranu aluminijsku posudu ulijeva se minimalno 5 g uzorka mulja te se nakon zvučnog signala očitava izmjerena vrijednost suhe tvari u % tj. u g/l.

3.2.5. BPK5

Biokemijska potrošnja kisika za period od pet dana

Instrument: OxiTop mikroprocesor

Postupak: Temperatura uzorka mora biti 20 °C, pH na 6 - 8. U staklenu tikvicu ili menzuru stavlja se homogenizirani uzorak, zatim se prebaci u bočicu od tamnog stakla. Doda se određeni broj kapi inhibitora nitrifikacije (1 kap na 50 ml uzorka), stavlja se magnetič u bočicu i digitalni gumeni nastavak OxiTop na grlo bočice. Bočica se zatvara OxiTop-om, nakon toga se vrši istovremeni pritiskak na tipke (na zaslonu se pojavljuje „00“). Stavlja se u prethodno podešen termostat na 20 ± 1 °C, tako da se magnetič u bočici okreće. Nakon 5 dana očitava se rezultat. Pomoću izmjerene razlike na početku i nakon pet dana, tlakova u boci digitalnim senzorom te volumena analizirane otpadne vode, izračunava se BPK5 vrijednosti.

4. REZULTATI

Tablica 5. Rezultati analiza otpadnih voda za Travanj 2022.

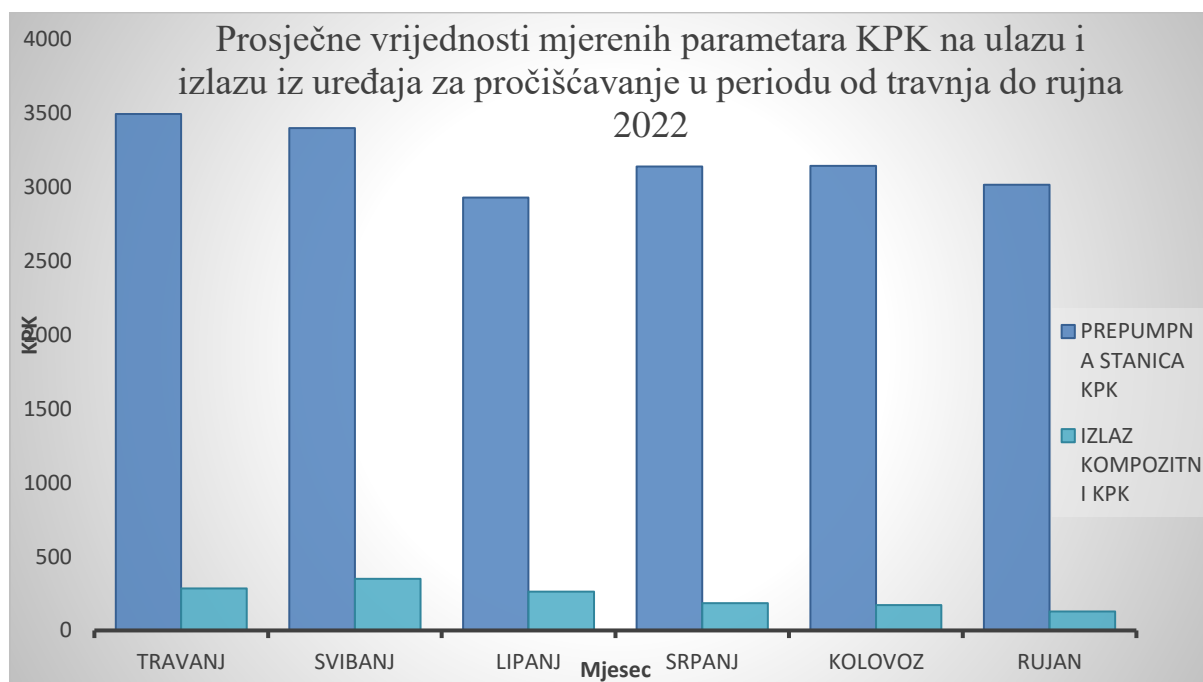
DATUM	PREPUPNA STANICA KPK	pH PREPUPNE STANICE	L OXI MLTSS	IZLAZ KOMPOZITNI KPK	pH IZLAZ	SUSP. TV	Dnevni odvoz mulja (kg)	BPK 5 mg/l
1.4.2022	2742	9,29	2910	624	8,11	290	53410	305
2.4.2022	2931	6,22	2860	520	8,11	230	50110	258
3.4.2022	2865	7,04	2660	407	8,04	180	/	248
4.4.2022	4081	9,22	2960	317	8,12	90	26550	112
5.4.2022	3800	7,15	3390	505	8,28	120	26840	293
6.4.2022	3405	7,68	3180	334	8,18	80	48120	179
7.4.2022	2776	7,33	2960	304	8,01	110	23650	117
8.4.2022	2844	9,90	2790	166	8,03	90	48620	70
9.4.2022	2936	8,97	2830	121	7,97	80	23500	67
10.4.2022	2734	9,81	2580	204	8,08	110	/	127
11.4.2022	2877	9,95	2790	96,1	8,10	100	23820	55
12.4.2022	4617	7,32	2890	190	7,97	100	41240	117
13.4.2022	3940	6,62	3050	502	7,73	160	23820	267
14.4.2022	3476	5,92	3110	263	7,67	110	/	153
15.4.2022	3142	8,74	2990	194	7,87	130	46650	113
16.4.2022	3160	9,76	3280	214	8,16	130	45140	126
17.4.2022	4070	7,32	3330	112	8,05	120	/	71
18.4.2022	5137	8,07	3420	216	7,89	130	48370	113
19.4.2022	4106	7,61	3280	270	7,94	170	49150	142
20.4.2022	3765	6,83	2800	447	8,10	160	47520	233
21.4.2022	4031	6,97	2510	183	7,76	80	50580	70
22.4.2022	2734	9,71	2580	189	8,02	110	26950	124
23.4.2022	2640	6,85	2600	247	7,94	140	26790	128
24.4.2022	2799	7,08	3060	212	7,91	100	/	142
25.4.2022	2663	6,75	3040	268	7,92	140	47490	131
26.4.2022	2199	6,13	2700	289	7,44	90	49670	146
27.4.2022	3253	7,57	2830	371	7,57	110	25320	209
28.4.2022	3825	7,55	2940	311	7,48	100	26790	157
29.4.2022	6825	6,75	3080	274	7,80	200	22350	164
30.4.2022	4468	8,79	2810	202	7,88	170	50480	154
PROSIJEK	3495	7,83	2940	285	7,94	131,00	38117	153
UKUPNO							952930	4591

Tablica 6. Rezultati analiza otpadnih voda za Rujan 2022.

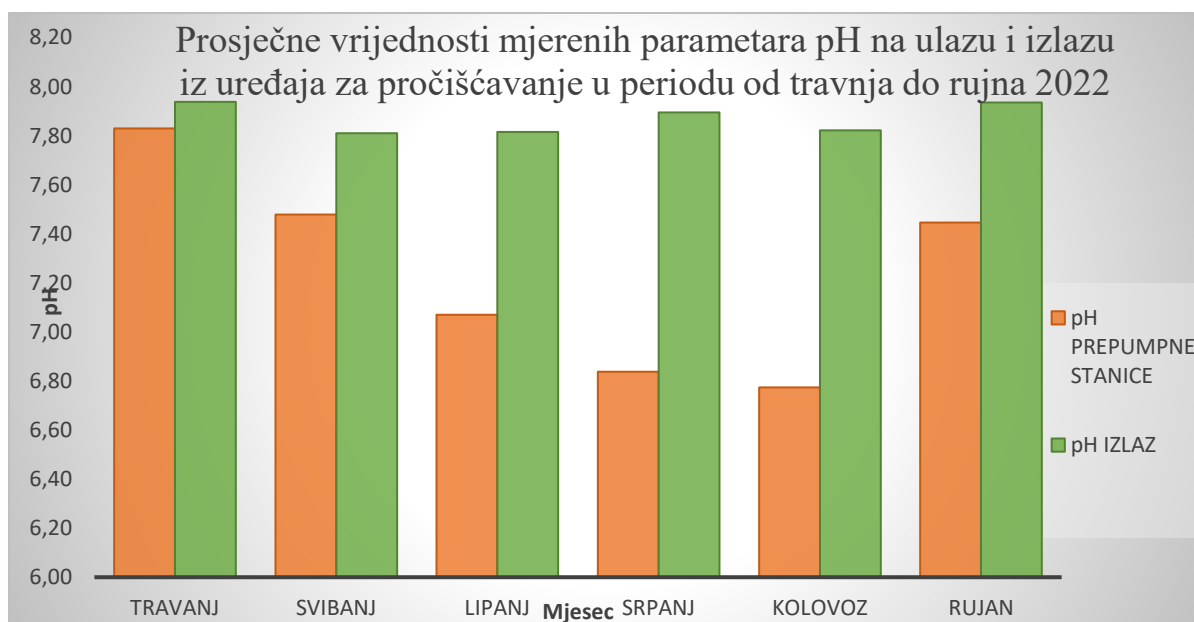
DATUM	PREPUMPN A STANICA KPK	pH PREPUM PNE STANICE	L OXI MLTSS	IZLAZ KOMPOZITNI KPK	pH IZLAZ	SUSP. TV	Dnevni odvoz mulja (kg)	BPK 5 mg/l
1.9.2022	2415	6,27	2780	198	7,64	90	46160	99
2.9.2022	4197	9,01	3030	94,3	7,86	90	45720	49
3.9.2022	3674	6,73	3120	134	7,77	90	21750	68
4.9.2022	2872	7,31	3210	96	8,01	80	21060	46
5.9.2022	2964	6,97	2980	99	7,93	90	22890	44
6.9.2022	2892	7,73	2530	82	7,94	80	46270	58
7.9.2022	2686	5,80	2520	67	7,98	80	22620	38
8.9.2022	2385	8,16	2780	76	7,96	90	22950	47
9.9.2022	2000	7,20	2670	163	7,88	120	44560	73
10.9.2022	2100	7,85	2490	118	7,84	130	40350	66
11.9.2022	2762	7,24	2690	134	7,84	110	/	74
12.9.2022	2641	7,61	2810	97	7,86	100	23330	65
13.9.2022	2533	8,02	2760	126	7,87	110	46130	66
14.9.2022	2965	7,24	2780	98	8,19	90	45790	54
15.9.2022	3920	6,77	2850	96,9	8,19	90	22380	51
16.9.2022	2261	6,91	2930	416	8,22	120	43110	267
17.9.2022	1800	8,32	2530	224	8,25	150	43860	186
18.9.2022	1950	8,80	2400	156	7,88	130	/	67
19.9.2022	2796	7,61	2690	142	7,83	110	44750	63
20.9.2022	2946	6,97	2740	138	7,83	100	43880	72
21.9.2022	3011	7,25	3150	96	8,03	80	45690	66
22.9.2022	4161	7,95	2890	64	7,92	60	23200	15
23.9.2022	2928	6,99	3180	165	7,97	100	45520	66
24.9.2022	3150	9,41	3060	40,7	8,11	100	23130	10
25.9.2022	3638	6,42	2850	60	7,51	100	/	36
26.9.2022	5036	6,58	3610	42	7,85	180	46180	16
27.9.2022	2735	9,20	3420	47,5	7,99	100	46280	34
28.9.2022	2963	7,69	3220	86,7	7,96	100	45800	44
29.9.2022	4279	6,97	3010	201	8,13	140	23100	109
30.9.2022	3862	6,41	2920	272	7,83	120	46380	155
PROSIJEK	3017	7,45	2887	128	7,94	104,33	36772	70
UKUPNO							992840	2104

Tablica 7. Rezultati analiza otpadnih voda za Travanj-Rujan 2022.

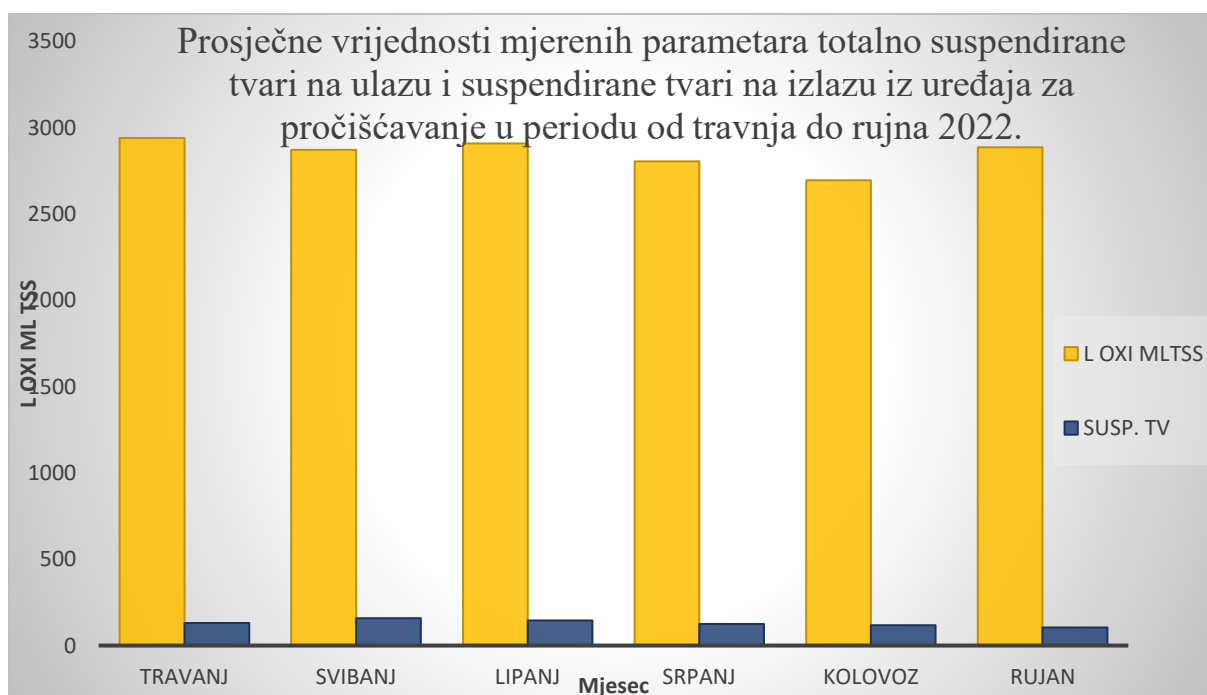
DATUM	PREPUMPNA STANICA KPK	pH PREPUMPNE STANICE	L OXI MLTSS	IZLAZ KOMPOZITNI KPK	pH IZLAZ	SUSP. TV	Dnevni odvoz mulja (kg)	BPK 5 mg/l
Travanj	3495	7,83	2940	285	7,94	131	38117	153
Svibanj	3401	7,48	2872	348	7,81	159	41238	215
Lipanj	2930	7,07	2909	263	7,82	146	34304	160
Srpanj	3140	6,84	2806	185	7,89	126	40677	114
Kolovoz	3145	6,77	2696	172	7,82	117	38381	99
Rujan	3017	7,45	2887	128	7,94	104	36772	70



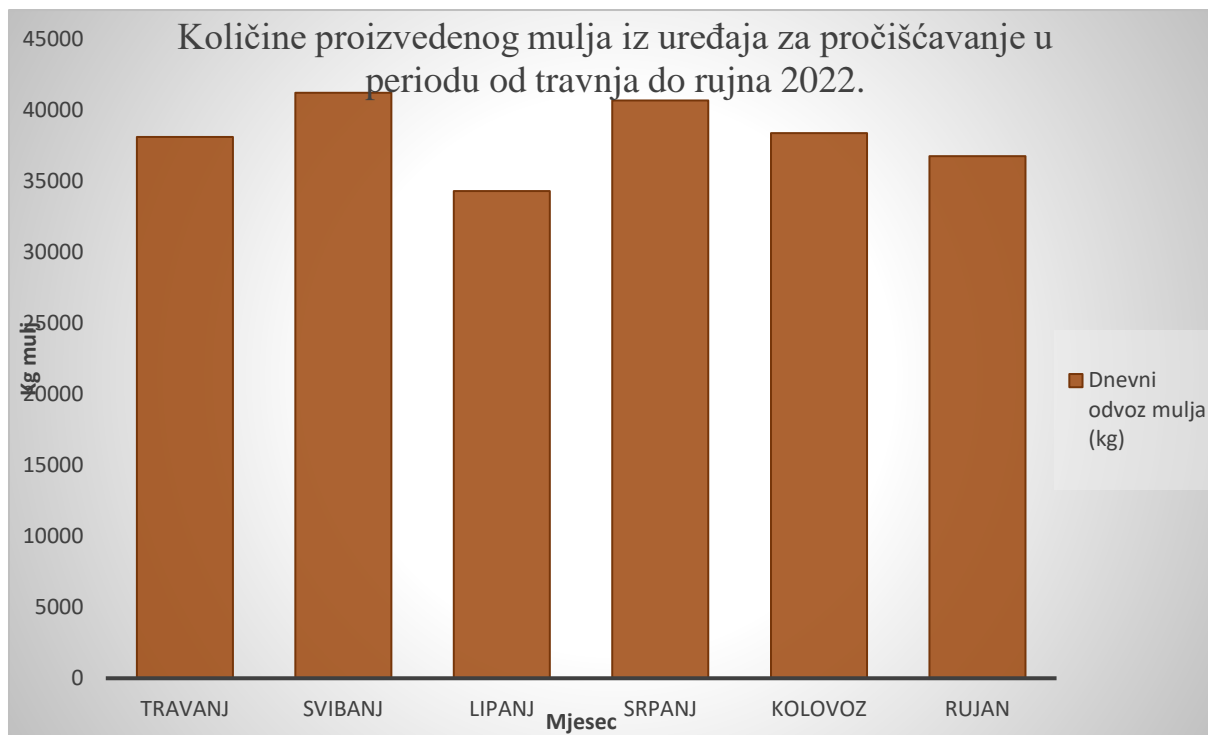
Grafikon 1. Prosječne vrijednosti mjerenih parametara KPK na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.



Grafikon 2. Prosječne vrijednosti mjerenih parametara pH na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.



Grafikon 3. Prosječne vrijednosti mjerenih parametara totalno suspendirane tvari na ulazu i suspendirane tvari na izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.



Grafikon 4. Količine proizvedenog mulja iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022.

5. RASPRAVA

Obzirom na kemijsku kakvoću, otpadne vode nastale pri preradi mlijeka i proizvodnji mliječnih proizvoda, pokazatelji prikazani tablicom 7. Odnosno KPK, pH, suspendirane čestice, proizvodnja mulja i BPK5, kako tvrde autori mogu se smatrati biološki razgradive otpadne vode, odnosno jednostavni supstrati za biološke procese, aerobne ili anaerobne (SUNDSTROM i sur., 1979), LEVY i sur., 1973), MUNAVALLI i SALER, 2009).

Motrenjem KPK i pH-vrijednosti tijekom šest mjeseci 2022.godine, mogu se uočiti kolebanja tih pokazatelja sa povećanjem njihove vrijednosti u travnja i svibnja, te ustaljene vrijednosti tijekom lipnja, srpnja, kolovoza i rujna.

Motrenje KPK i BPK5-vrijednosti, te suspendiranih čestica tijekom šest mjeseci 2022.godine pokazuju neznatna kolebanja vrijednosti, dok su suspendirane čestice maksimalnu vrijednost pokazale tijekom motrenja kakvoće otpadne vode u svibnju i minimalnu vrijednost tijekom rujna 2022. godine (Tablica 7.).

Omjer KPK-vrijednosti naprama BPK5-vrijednosti određen iz analitičkih pokazatelja kakvoće otpadne vode na što mnogi autori ukazuju je dobra biološka razgradivost takvih otpadnih voda (CLOETE i THOMAS, 1997), SUNDSTROM i sur., 1979).

Tehnologija aktivnog mulja za obradbu otpadne vode iz prerade mlijeka može biti učinkovita s obzirom na uklanjanje organskog onečišćenja te sastojaka sa dušikom.(POSAVAC, 2008)

6. ZAKLJUČCI

Rezultati šestomjesečnog istraživanja učinkovitosti sustava za obradu otpadnih voda na ulazu i izlazu iz uređaja za pročišćavanje u periodu od travnja do rujna 2022. godine, uspoređeni su s maksimalno dozvoljenim koncentracijama utvrđenim Zakonom o vodama i Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda te je ocijenjena efikasnost uređaja kao uspješna.

POPIS KRATICA:

KPK Kemijska potrošnja kisika

BPK Biokemijska potrošnja kisika

ISO Međunarodna udruga za standardizaciju (International Organization for Standardization)

BPK5 Biokemijska potrošnja kisika za period od 5 dana

MLTSS Suha tvar aktivnog mulja

IZJAVA

„Pod punom odgovornošću vlastoručnim potpisom potvrđujem da je ovo moj autorski rad čiji niti jedan dio nije nastao preslikavanjem, kopiranjem ili plagiranjem tuđeg sadržaja. Prilikom izrade rada koristio/la sam tuđe radove navedene u popisu literature, ali nisam kopirao/la niti jedan njihov dio osim citata za koje sam naveo/la autora i izvor te ih jasno označio navodnim znakovima. U slučaju da se u bilo kojem trenutku dokaže suprotno, spreman sam snositi sve posljedice uključujući i poništenje javne isprave stečene dijelom i na temelju ovog rada.“

U Karlovcu, 5.5.2023.

Vlastoručni potpis

Ime i prezime studenta

7. LITERATURA

1. ANDREOTTOLA, G. i sur. (2002): Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 45 (12), 321-328.
2. DANALEWICH, J. R., i sur. (1998): Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. *Water Research*, 32 (12), 3555-3568.
3. RAJESHKUMAR, K., JAYACHANDRAN, K. (2004): Treatment of dairy wastewater using a selected bacterial isolate, *Alcaligenes* sp. MMRR 7. *Applied biochemistry and biotechnology*, 118, 65-72.
4. FARIZOGLU, BURHANETTIN i sur. (2004): Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 39 (12), 2283-2291.
5. SAIKALY, PASCAL E., OERTHER, DANIEL B. (2004): Bacterial competition in activated sludge: theoretical analysis of varying solids retention times on diversity. *Microbial ecology*, 48, 274-284.
6. JUNKINS, RANDY, DEENY, K. J. ECKHOFF, T. H. (1983): *The activated Sludge Process*. Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 48106 Literatura
7. GRADY, C. P. L., DAIGGER, GLEN T., KIM, H. C. (1999): Biological wastewater treatment, revised and expanded. *New York: Marcel Dekker Inc*, 7 (13), 1076 – 1128.
8. FOCHT, D. D., CHANG, A. C. (1975): Nitrification and denitrification processes related to waste water treatment. *Advances in applied microbiology*, 19, 153-186.
9. WAGNER, MICHAEL i sur., (1993): Probing activated sludge with oligonucleotides specific for proteobacteria: inadequacy of culture-dependent methods for describing microbial community structure. *Applied and environmental microbiology*, 59 (5), 1520-1525.
10. CLOETE, THOMAS E., (1997): Muyima, Ndjoko Yei Osee (ed.). *Microbial community analysis*. IWA Publishing, Scientific and Technical Report 5., University Press, Cambridge (GB), 320-418.
11. SPREER, E. (1997): *Technologie der Milchverarbeitung*. Hamburg: B. Behr's Verlag GmbH & Co, 487-503.

12. BAN, S. (1978): Biokemijsko-inženjerski pristup rješavanja otpadnih voda prehrambene i fermentacijske industrije. *Zbornik radova savjetovanja, Otpadne vode prehrambene i fermentacijske industrije, Portorož*, 149-153.
13. MICHAEL, E., HUMMELMOSE, B. (1999): Cleaner Production Assessment in Dairy Processing. *United Nation Environment Programme, Danish Ministry of Environment and Energy Literatura*
14. SUNDSTROM, DONALD W. i sur. (1979): Response of biological reactors to the addition of powdered activated carbon. *Water Research*, 13 (12), 1225-1231.
15. POSAVAC, S. (2008): *Učinkovitost sustava za obradu otpadnih voda Dukat d.d. tvornice „SIRELA“ Bjelovar*, Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, 96.
16. INCE, O. (1998): Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water research*, 32 (9), 2707-2713.
17. ARROJO, B., i sur. (2004): Nitrite production in a granular sequencing batch reactor. *Environmental Biotechnology ESEB 2004*, 447-450.
18. HARPER, W. JAMES, BLAISDELL, JOHN LEWIS, GROSSHOPF, JACK. (1972): *Dairy food plant wastes and waste treatment practices*. US Environmental Protection Agency.
19. AHMED, K., CHUGHTAI, M. I. D. (1992): Environmental degradation and its control in Pakistan. *Science Technology and Development*, 11 (4), 1-7.
20. LEVY, J., CAMPBELL, J.J.R., BLACKBURN, T.H. (1973): Ecological relationships of procaryotes. U: *Introductory microbiology*, John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto, 371-416.
21. MUNAVALLI, G. R., SALER, P. S. (2009): Treatment of dairy wastewater by water hyacinth. *Water Science and Technology*, 59 (4), 713-722.