

## VRIJEME REAKCIJE I AKTIVNOST AKTIVNOG MULJA KOD RAZLIČITIH KONCENTRACIJA FENOLA

I. MUNJKO,\* Z. PAVLETIĆ\*\* i RUŽICA MIKLIČAN\*

OKI\* i Institut za botaniku Sveučilišta,\*\* Zagreb

U radu su navedeni dobiveni rezultati biološke razgradnje fenola pomoću aktivnog mulja iz tanka za aeraciju OKI-Zagreb. Aktivnost mulja i vrijeme reakcije određivali smo kod različite koncentracije fenola (od 100 do 1850 mg/l) i različitih pH-vrijednosti (od 0 do 14), što je grafički prikazano na slikama 1—7. U svim pokusima biološke razgradnje fenola fenol je poslužio kao jedini izvor ugljika mikroorganizmima, dok su se soli dušika i fosfora dodavale u obliku umjetnih gnojiva tipa NPK i KAN.

Biološki sistemi za pročišćavanje otpadnih voda sadržavaju mješovitu kulturu mikroorganizama, koja u toku rada mijenja svoj sastav kvantitativno i kvalitativno. Takva promjena sastava mješovite kulture mikroorganizama u pahuljicama aktivnog mulja nema značenja samo u pogledu održavanja biološke ravnoteže, nego se odražava i na kvalitetu pročišćene vode. To nam pruža mogućnost kontrole rada biološkog sistema za pročišćavanje i upozorava na kvalitetu izlaznog toka otpadne fenolne vode. Npr. ulazni tok otpadne vode u aeracijski tank u prosjeku sadržava 1000 mg fenola/l, a izlazni tok vode iz aeracijskog tanka sadržava oko 16 mg fenola/l. Već iz ovog podatka vidimo kolika je važnost biološke mase aktivnog mulja, koju čine bakterije, fungi, a kod niskih opterećenja aktivnog mulja fenolom (ispod 100 mg/l) alge, protozoi i nematodi (*Zoophagus* sp.), kada obavlja svoje životne funkcije (1).

Da bi se osigurala funkcija biološke mase u aktivnom mulju, potrebno je osim otpadne fenolne vode dodavati zrak, hranjive soli dušika i fosfora, te niskotlačnu paru a po potrebi i svježu vodu, uz čestu kontrolu aktivnosti aktivnog mulja (2, 3, 5-trifeniltetrazolijev klorid test — TTC test, resazurin-test, mikroskopska kontrola aktivnog mulja, broj bakterija u millilitru, najvjerojatniji broj koliformnih bakterija u 100 ml vode — NBK/100 ml, određivanje fiziološke aktivnosti mulja).

Za aktivnost aktivnog mulja odgovorni su parametri koji karakteriziraju sastav otpadne vode iz pogona fenol-aceton, a to su velike oscilacije.

cije koncentracije fenola od 0,14 do 8,0 g/l, pH-vrijednosti od 1,9 do 12,0, aceton od 0,01 do 1,5%, te ostali ugljikovodici (acetofenon, mesitiloksid, kumen, alfa-metilstiren), koje određujemo kao ulja pomoću IR-spektroskopije (JUS HZ1 —151), a njihove vrijednosti kreću se od 0,01 do 0,8 g/l otpadne vode prije biološkog tretmana.

Osim spomenutih parametara koji dolaze s otpadnom vodom iz pogona fenol-aceton u fenolno-uljni separator a zatim u bazen za izjednačavanje, nalaze se suspendirane materije (organskog i anorganskog porijekla), koje u spomenutim bazonima stvaraju mulj, dok se u tanku za aeraciju aglomeriraju u samom aktivnom mulju, te ometaju procese biorazgradnje fenola.

U našoj literaturi ima podataka o biorazgradnji fenola s pomoću čistih (2—8) i mješovitih kultura mikroorganizama (9—14). Također su rađena ispitivanja utjecaja nekih ugljikovodika petrokemijske industrije na biorazgradnju fenola s pomoću aktivnog mulja (15, 16).

#### MATERIJAL I METODE RADA

U pokusima s aktivnim muljem, kojim se biološki defenoliziraju otpadne vode pogona fenol-aceton, određivali smo fiziološku aktivnost mulja i vrijeme reakcije kod različitih koncentracija fenola od 100 do 1850 mg/l, pH-vrijednosti od 0 do 14 i temperature 4, 20 i 37°C.

#### AKTIVNI MULJ

Aktivni mulj za laboratorijske pokuse uzimali smo izravno iz tanka za aeraciju i bez prethodne aklimatizacije stavljeni u eksperiment.

#### METODIKA RADA

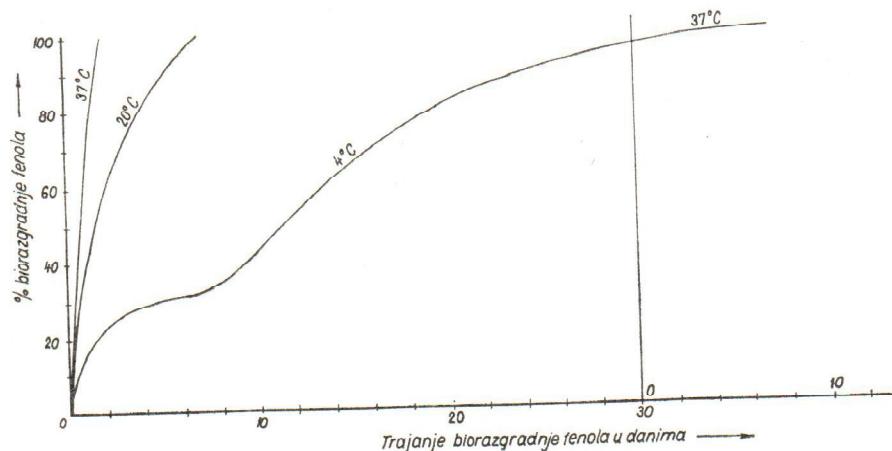
Za pokuse uzimali smo po 5 ml aktivnog mulja i stavljaju u cenco bočice od 300 ml, u koje je prethodno stavljeno 200 ml otopine koja je sadržavala određenu koncentraciju fenola, pH-vrijednost (6—8) i količinu hranjivih soli (250 mg NPK\* 17:8:9), to se stavljalo na određenu temperaturu 4, 20 i 37°C, te inkubiralo najmanje 30 dana, a potrebi i duže. Količina aktivnog mulja od 5 ml po probi (200 ml otopine) odredili smo nakon niza laboratorijskih pokusa s količinama od 0,1 do 20 ml mulja za 50, 100 i 200 ml probe, kod raznih koncentracija fenola od 50, 100, 200, 500 i 1000 mg/l uz dodatak 0,3%tnog diamonijeva fosfata i 0,3%tnog amonijeva nitrata, kod pH 7,5, za 48 sati. Prosječan broj bakterija u tim pokusima iznosio je  $500 \times 10^6$  u ml aktivnog mulja.

Pokusi biorazgradnje fenola u ovom radu praćeni su 30 dana. Prije i nakon svakog pokusa (2, 4, 7, 14 i 30 dana) mjerjen je preostali fenol, pH-vrijednost, NBK/100 ml, ukupan broj bakterija u ml, uz TTC i resazurin-test.

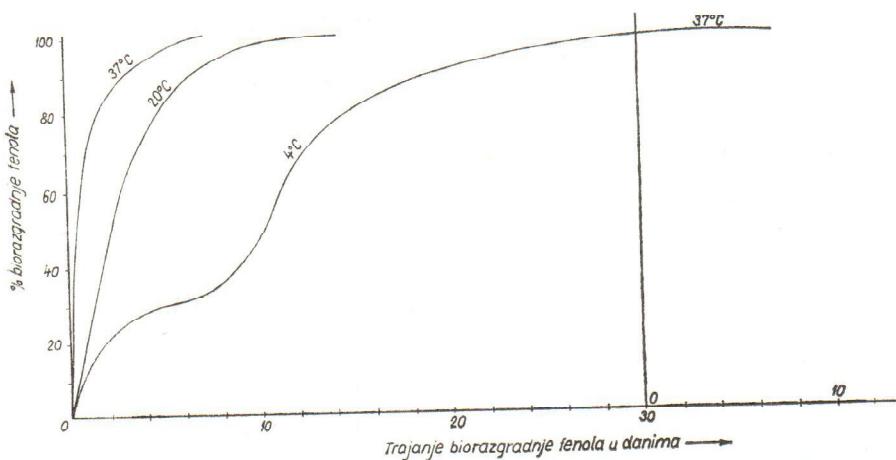
\* NPK i KAN su umjetna gnojiva Tvornice petrokemijskih proizvoda Kunita.

Kod pokusa na nižim temperaturama i višim koncentracijama fenola, probe smo stavljali na  $37^{\circ}\text{C}$  i držali ih do potpune razgradnje fenola. Ovi pokusi rađeni su tijekom 1969. do 1972. godine, a njihove prosječne vrijednosti dane su u slikama 1—6. Na slici 7 prikazali smo djelovanje različitih pH-vrijednosti na prosječnu vrijednost fenola u aeracijskom tanku dobivenu na osnovi svakodnevnih analiza otpadne vode kroz 6 godina (od 1965. do 1970). Količine preostalog fenola u probi određivali smo po standarnoj metodi JUS HZ1—147.

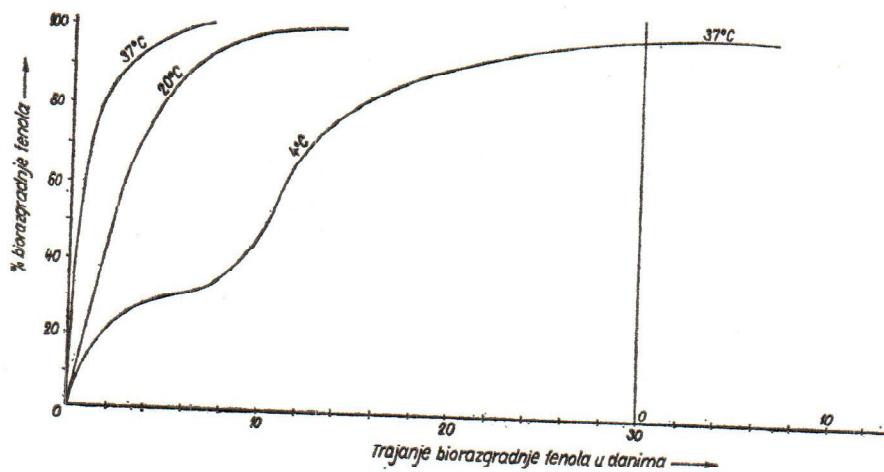
Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama od 1 do 7 (sl. 1—7).



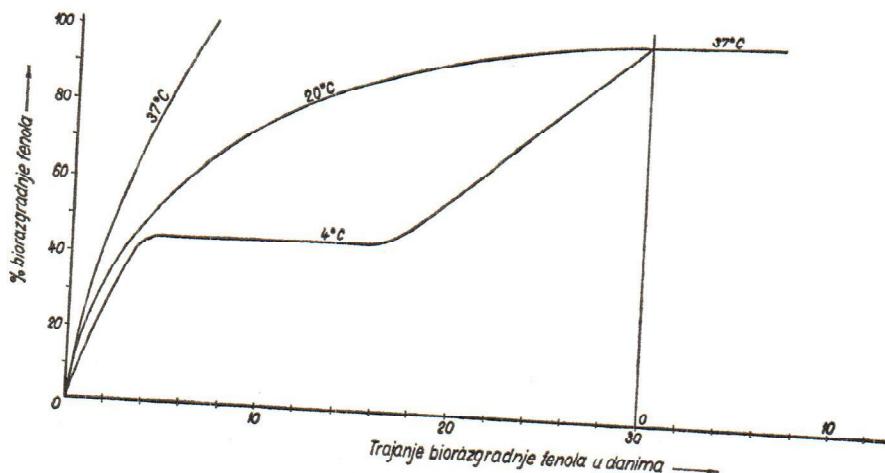
Sl. 1. Biorazgradnja fenola od  $100 \text{ mg/l}$  pomoću aktivnog mulja kod temperatura  $4^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  i  $37^{\circ}\text{C}$



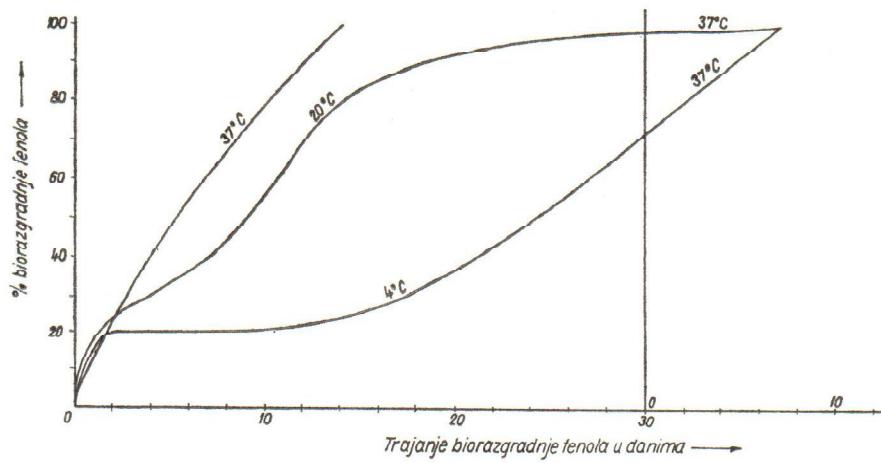
Sl. 2. Biorazgradnja fenola od  $500 \text{ mg/l}$  pomoću aktivnog mulja kod temperatura  $4^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  i  $37^{\circ}\text{C}$



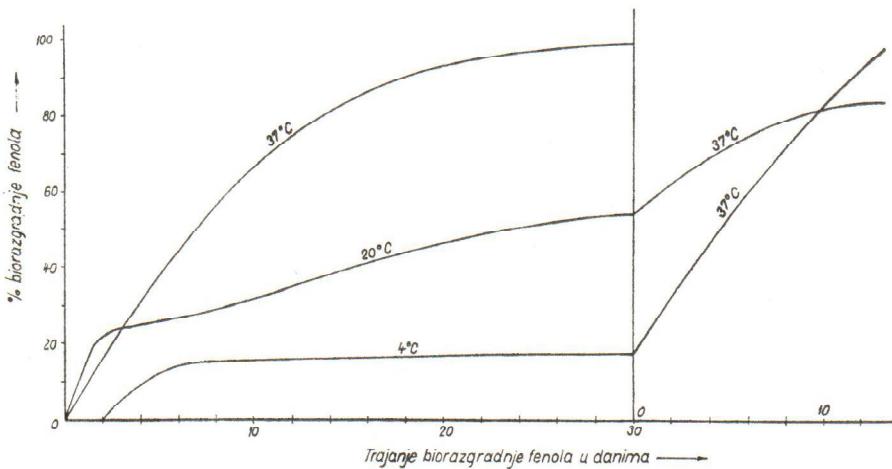
Sl. 3. Biorazgradnja fenola od 750 mg/l pomoću aktivnog mulja kod temperatura 4°C, 20°C i 37°C



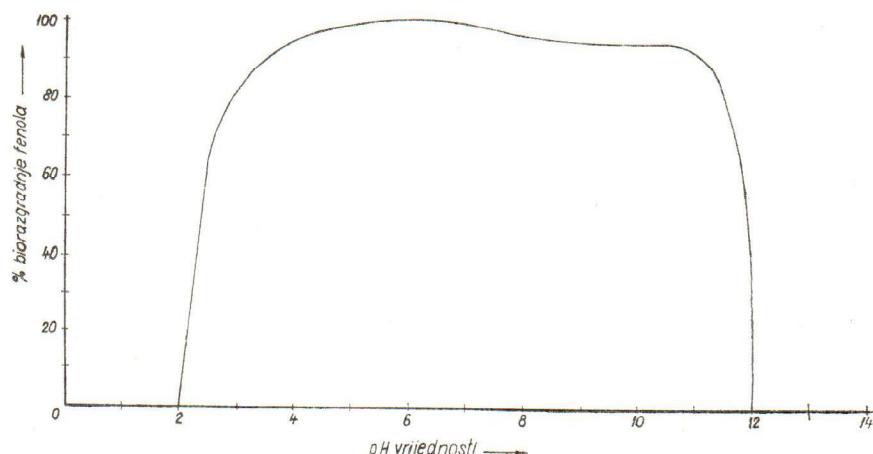
Sl. 4. Biorazgradnja fenola od 1250 mg/l pomoću aktivnog mulja kod temperatura 4°C, 20°C i 37°C



Sl. 5. Biorazgradnja fenola od 1500 mg/l pomoću aktivnog mulja kod temperatura 4°C, 20°C i 37°C



Sl. 6. Biorazgradnja fenola od 1850 mg/l pomoću aktivnog mulja kod temperatura 4°C, 20°C i 37°C



Sl. 7. Biorazgradnja fenola od 300 mg/l aktivnim muljem pri različitim pH vrijednostima kroz 7 dana kod 37°C

#### DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Iz dobivenih prosječnih rezultata ispitivanja, prikazanih u slikama 1—7, vidimo da su temperatura, koncentracija fenola i pH vrijednost osnovni ekološki faktori koji utječu na vrijeme reakcije biološke razgradnje fenola a time na broj i vrstu mikroorganizama i porast biomase aktivnog mulja. Zapažen je nagli porast postotka biološke razgradnje fenola kod svih koncentracija u prvih 24 do 48 sati, ali zbog niske temperature medija i nedovoljne aeracije probe u laboratorijskim pokusima, dolazi do faze usporavanja biorazgradnje fenola. Stavimo li probu ponovno na optimalnu temperaturu od 37°C dokazujemo nagli pad koncentracije fenola.

Pokusi na različitim pH-vrijednostima pokazuju nam da aktivni mulj može podnijeti jako niske (pH 3) i vrlo visoke (pH 11) pH-vrijednosti a da ostane biološki aktivan. To je važno znati radi vođenja procesa biološke defenolizacije otpadnih voda, kada nam zataji automatika za reguliranje pH-vrijednosti otpadne vode u fenolno-uljnom separatoru.

Kod biološke defenolizacije otpadnih voda ne smijemo zanemariti ekscese aktivnog mulja, te fazu usporavanja i endogenu fazu aktivnog mulja.

Dobiveni rezultati biološke razgradnje fenola pokazuju da je za naše prilike, gdje još nema automatskog vođenja procesa biološke defenolizacije, najpovoljnija temperatura od 37 °C, pH-vrijednost 6 do 8, koncentracija fenola do 500 mg/l, uz dodatak NPK 17:8:9 i KAN-a, a broj bakterija u ml aktivnog mulja da se kreće oko  $300 \times 10^6$ . Tada imamo biološku razgradnju fenola za 24 do 48 sati preko 90 do 99%.

Kod većih koncentracija fenola (iznad 500 mg/l) i nižih temperatura vrijeme potpune biorazgradnje fenola jako se produžuje

#### Literatura

1. Vujičić, N., Munjko, I.: II savjetovanje »Otpadne vode«, Beograd, 1971, Zbornik referata, str. 37.
2. Munjko, I., Pavletić, Z., Stilinović, B.: Mikrobiologija, 7 (1970) 155.
3. Munjko, I.: III jugoslovenski kongres za čisto in uporabno kemijo, Ljubljana, 1972, Izvlečki referatov, IX-31.
4. Munjko, I.: Voda sanit. teh., 2 (1972) 32.
5. Munjko, I.: Poljoprivreda i šumarstvo, 18 (1972) 29.
6. Munjko, I., Hitrec, Z.: II kongres mikrobiologa Jugoslavije, Opatija, 1972, Sažeci, L-316.
7. Maloseja, Ž., Pavletić, Z., Munjko, I.: Acta Bot. Croat., 31 (1972) 129.
8. Pavletić, Z., Munjko, I., Stilinović, B., Džingov, A.: Acta Bot. Croat., 31 (1972) 123.
9. Munjko, I.: I kongres o vodama Jugoslavije, Beograd, 1969, Zbornik referata II, str. 98.
10. Munjko, I.: Zaštita materijala, 19 (1971) 159.
11. Brkljačić, V., Sauer, M., Johanić, V.: II kongres mikrobiologa Jugoslavije, Opatija, 1972, Sažeci, L-368.
12. Munjko, I., Mikličan, R.: Poljoprivreda i šumarstvo, 17 (1971) 95.
13. Strelac, V., Sauer, M., Johanić, V.: I jugoslavenski simpozij »Kemija i okoliš«, Zagreb, 1973, Sinopsisi, str. 474.
14. Munjko, I., Stilinović, B., Vujičić, N.: Zaštita mater., 18 (1970) 297.
15. Munjko, I., Pavletić, Z., Stilinović, B.: II kongres mikrobiologa Jugoslavije, Opatija, 1972, Sažeci, L-365.
16. Munjko, I.: Voda sanit. teh., 2 (1972) 34.

#### Summary

#### REACTION TIME AND SLUDGE ACTIVITY AT DIFFERENT PHENOL CONCENTRATIONS

In the experiment with activated sludge (1969—1972), by which waste waters in the Organo-Chemical Industry (OKI) are dephenolized, the sludge activity and reaction time were determined: 1. at different phenol concentrations (from 100—1850 mg/l), pH = 6—8 and temperatures of 4°, 20° and 37°C during 30 days, and 2. at pH = 0—14, at 37°C and 300 mg phenol/l during 7 days.

The pH values, the most probable number of coliforms, and the total number of bacteria were determined and TTC and resazurin test were done before and after the experiment. The results show that the optimal temperature is 37°C, when over 90% of phenol in a concentration of 500 mg/l was decomposed (the number of bacteria was  $300 \times 10^6$ /ml of activated sludge) at pH = 6—8 and NPK 17:8:9 in 2 days. At higher phenol concentrations and lower temperature the time of total biodecomposition was very prolonged.

Laboratory for Water Research OKI,  
and Institute of Botany,  
University of Zagreb, Zagreb