

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Pavlin, D., 2014. Primerjava naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadne komunalne vode. Diplomaska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Kompore, B., somentor Drev, D.): 62 str.

Datum arhiviranja: 21-10-2014

University
of Ljubljana

Faculty of
*Civil and Geodetic
Engineering*



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Pavlin, D., 2014. Primerjava naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadne komunalne vode. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljani, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Kompore, B., co-supervisor Drev, D.): 62 pp.

Archiving Date: 21-10-2014

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI
PROGRAM VODARSTVO IN
KOMUNALNO INŽENIRSTVO

Kandidat:

DAVID PAVLIN

**PRIMERJAVA NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH
PROCESOV PRI ČIŠČENJU ODPADNE KOMUNALNE
VODE**

Diplomska naloga št.: 242/VKI

**COMPARISON OF ADVANCED OXIDATION
PROCESSES USED FOR MUNICIPAL WASTE WATER
TREATMENT**

Graduation thesis No.: 242/VKI

Mentor:
prof. dr. Boris Kompare

Predsednik komisije:
izr. prof. dr. Dušan Žagar

Somentor:
doc. dr. Darko Drev

Ljubljana, 17. 10. 2014

STRAN ZA POPRAVKE (ERRATA)

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

IZJAVE

Podpisani David Pavlin, izjavljam, da sem avtor diplomske naloge z naslovom :
»Primerjava naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadne komunalne vode«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v digitalnem repozitoriju.

Ljubljana, 24. 9. 2014

David Pavlin

BIBLIOGRAFIKONSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	628.32:696.135(497.4)(043.2)
Avtor:	David Pavlin
Mentor:	prof. dr. Boris Kompare
Somentor:	doc. dr. Darko Drev znan. sod. dr. Aleksandra Krivograd Klemenčič
Naslov:	Primerjava naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadne komunalne vode
Tip dokumenta:	Diplomska naloga – univerzitetni študij
Obseg in oprema:	62 str., 17 pregl., 16 graf., 12 sl., 1 pril.
Ključne besede:	odpadna komunalna voda, kemijska oksidacija, napredni oksidacijski procesi

Izvleček

Odpadna komunalna voda je lahko uporabljena kot alternativni vodni vir, vendar je potrebno s čiščenjem doseči obsežno odstranitev organskih onesnažil. Potrebno je zagotoviti tudi skoraj popolno razbarvanje ter dezinfekcijo te vode. Uporaba kemijske oksidacije in s tem naprednih oksidacijskih procesov (NOP; angl. advanced oxidation processes, AOPs) v procesih čiščenja odpadnih voda, je pomembna z vidika zagotavljanja učinkovitega odstranjevanja težje biološko razgradljivih oziroma biološko nerazgradljivih spojin. Teh spojin, ki so lahko strupene in prisotne tudi v odpadni komunalni vodi, s konvencionalnimi metodami čiščenja odpadnih voda namreč ni možno odstraniti.

Cilj diplomskega dela je testirati različne kemijske oksidante in njihove medsebojne kombinacije, ki se uporabljajo v NOP procesih in ugotoviti najbolj učinkovit NOP proces pri odstranitvi barve in kemijske potrebe po kisiku (KPK) iz odpadne komunalne vode. Prav tako je namen ugotoviti kako NOP procesi vplivajo na spremembo parametrov biokemijske potrebe po kisiku v 5 dneh (BPK₅), skupnih suspendiranih snovi (TSS), vrednosti pH, električne prevodnosti (EP), dušikovih spojin ter fosforja.

BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC:	628.32:696.135(497.4)(043.2)
Author:	David Pavlin
Supervisor:	Prof. Boris Kompare, Ph.D.
Co-supervisor:	Asist. Prof. Darko Drev, Ph.D. Res. Assoc. Aleksandra Krivograd Klemenčič, Ph.D.
Title:	Comparison of advanced oxidation processes used for municipal wastewater treatment
Document type:	Graduation Thesis - University studies
Notes:	62 p., 17 tab., 16 graph., 12 fig., 1 ann.
Key words:	municipal wastewater, chemical oxidation, advanced oxidation processes

Abstract

Municipal wastewater can be used as an alternative water source. However, it is essential to treat the wastewater, thereby achieving extensive removal of organic pollutants. It is also necessary to ensure a nearly complete decolouration and disinfection of the water. The use of chemical oxidation and thus advanced oxidation processes (AOPs) in the processes of wastewater treatment is important in terms of ensuring an efficient degradation of the more difficult biodegradable or even non-biodegradable compounds. These compounds, which are present in municipal wastewater, may be toxic and cannot be removed by conventional methods of wastewater treatment.

The purpose of this thesis is to test various chemical oxidants and their mutual combinations used in AOPs, in order to determine the most effective AOP for the removal of colour and chemical oxygen demand (COD) of municipal wastewater. The thesis also establishes how AOPs affect the change in the parameters of biochemical oxygen demand in 5 days (BOD₅), total suspended solids (TSS), pH, electrical conductivity (EC), nitrogen compounds, and phosphorus.

ZAHVALA

Rad bi se zahvalil:

Prof. dr. Borisu Komparetu za mentorstvo, dr. Aleksandri Krivograd Klemenčič ter dr. Darku Drevu za somentorstvo, nasvete in strokovno pomoč.

Laborantu Renatu Babiču, ing. kem. teh., za pomoč pri kemijskih analizah v laboratoriju Inštituta za zdravstveno hidrotehniko.

Klari Jarni, univ. dipl. biol. za nasvete glede pilotne čistilne naprave.

Osebjem Centralne čistilne naprave Domžale-Kamnik za dostop do vzorcev odpadne komunalne vode in spremstvo pri njihovem odvzemu.

Študijskim kolegom in prijateljem za spremstvo skozi študij ter Marjani in Martu za slovnično korekten izgled diplome.

Staršema, ker sta mi omogočila študij in me potrpežljivo spremljala do zaključka.

Kaji za vso njeno podporo, spodbudo ter pomoč.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	PREGLED LITERATURE	3
2.1	Pregled naprednih oksidacijskih procesov.....	3
2.1.1	Ozon	5
2.1.2	Ozon in vodikov peroksid.....	6
2.1.3	Ozon in UV svetloba	8
2.1.4	Vodikov peroksid in UV svetloba	10
2.1.5	Ostali napredni oksidacijski procesi pri čiščenju odpadnih vod.....	12
2.1.5.1	Fotokataliza s titanovim dioksidom.....	12
2.1.5.2	Fentonova in foto-Fentonova oksidacija	14
2.2	Možnosti uporabe naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadnih voda.....	16
2.2.1	Možnosti uporabe naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju industrijskih odpadnih voda	17
2.2.2	Možnosti uporabe naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju komunalnih odpadnih voda	19
2.2.2.1	Komunalna čistilna naprava Domžale-Kamnik.....	20
2.3	Uporaba naprednih oksidacijskih postopkov za dezinfekcijo vode.....	21
2.4	Zakonodaja in predpisi na področju čiščenja in odvajanja odpadnih voda	22
3	METODE IN MATERIALI	25
3.1	Opis NOP pilotne čistilne naprave	25
3.1.1	Opis delovanja NOP pilotne čistilne naprave.....	26
3.2	Opis eksperimentalnega dela	28
3.2.1	Kemijske analize vzorcev	30
4	REZULTATI.....	33
4.1	Značilnosti uporabljene komunalne odpadne vode	33
4.2	Rezultati čiščenja komunalne odpadne vode z NOP pilotno čistilno napravo	33
4.2.1	Barva.....	33
4.2.2	Kemijska potreba po kisiku	41
4.2.3	Biokemijska potreba po kisiku v petih dneh.....	42

4.2.4	Skupne suspendirane snovi	43
4.2.5	pH.....	44
4.2.6	Električna prevodnost.....	45
4.2.7	Dušikove spojine	46
4.2.8	Fosfor	47
4.3	Ocena stroškov čiščenja komunalne odpadne vode z NOP pilotno čistilno napravo.....	47
5	DISKUSIJA	49
5.1	Barva	49
5.2	Kemijska potreba po kisiku.....	51
5.3	Biokemijska potreba po kisiku v petih dneh	52
5.4	Skupne suspendirane snovi	52
5.5	pH.....	53
5.6	Električna prevodnost.....	53
5.7	Dušikove spojine.....	54
5.8	Fosfor	54
6	ZAKLJUČKI.....	55
VIRI.....		57

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Učinek čiščenja CČN Domžale-Kamnik v letu 2012 (Letno poročilo družbe JP Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik d.o.o. za leto 2012, 2013)	20
Preglednica 2: Doze ozona v različnih poskusih	27
Preglednica 3: Datumi odvzema vzorcev ter opravljenih poskusov	29
Preglednica 4: Merilne metode, uporabljene pri analiziranju izbranih parametrov.....	31
Preglednica 5: Rezultati fizikalnih in kemijskih analiz surove odpadne vode po filtriranju in njihovo povprečje	33
Preglednica 6: Sprememba barve pri različnih absorbancah za kontrolni poskus (brez uporabe NOP)	34
Preglednica 7: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus z ozonom.....	35
Preglednica 8: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus z UV svetlobo	35
Preglednica 9: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus z vodikovim peroksidom	36
Preglednica 10: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in vodikovega peroksida.....	37
Preglednica 11: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in ozona	37
Preglednica 12: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona in vodikovega peroksida.....	38
Preglednica 13: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona, vodikovega peroksida in UV svetlobe.....	39
Preglednica 14: Izmerjene vrednosti kemijske potrebe po kisiku (KPK) v vseh poskusih	41
Preglednica 15: Rezultati kemijskih analiz za amonijev dušik (NH ₄ -N), nitratni dušik (NO ₃ -N), nitritni dušik (NO ₂ -N), celotni dušik (TN), celotni dušik po Kjeldahlu (TKN), organski dušik (ON)	46
Preglednica 16: Rezultati kemijskih analiz vzorcev za celotni fosfor (TP) in ortofosfat (PO ₄ -P).....	47
Preglednica 17: Operativni stroški preiskovanih NOP procesov	48

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za kontrolni poskus (brez uporabe NOP).....	34
Grafikon 2: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus z ozonom.....	35
Grafikon 3: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus z UV svetlobo	36
Grafikon 4: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus z vodikovim peroksidom.....	36
Grafikon 5: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in vodikovega peroksida	37
Grafikon 6: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in ozona	38
Grafikon 7: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona in vodikovega peroksida.....	39
Grafikon 8: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona, vodikovega peroksida in UV svetlobe	40
Grafikon 9: Učinkovitosti odstranitve barve pri različnih absorbancah po 240 min.....	40
Grafikon 10: Sprememba vrednosti kemijske potrebe po kisiku (KPK).....	42
Grafikon 11: Učinkovitost odstranitve kemijske potrebe po kisiku (KPK)	42
Grafikon 12: Vrednosti biokemijske potrebe po kisiku (BPK ₅) v prvem in zadnjem vzorcu	43
Grafikon 13: Vrednosti skupnih suspendiranih snovi (TSS) v prvem in zadnjem vzorcu	44
Grafikon 14: Učinkovitost odstranitve skupnih suspendiranih snovi (TSS).....	44
Grafikon 15: pH vrednosti v prvem in zadnjem vzorcu	45
Grafikon 16: Vrednosti električne prevodnosti v prvem in zadnjem vzorcu	45

KAZALO SLIK

Slika 1: Lewisova strukturna formula hidroksilnega radikala; • nevezan elektron (Manahan, 2013).....	3
Slika 2: Konvencionalni reaktor (Prirejeno po Melin, 2000)	7
Slika 3: Pretočni cevni reaktor ti. »plug flow« reaktor (Prirejeno po Melin, 2000).....	8
Slika 4: Reaktor za uporabo v procesu UV svetloba in vodikov peroksid (Prirejeno po Crittenden in sod., 2005)	11
Slika 5: Shematski prikaz mehanizma fotokatalize titanovega dioksida (Mota, 2008).....	13
Slika 6: Ozon, uporabljen za čiščenje organskih obremenitev v industrijski odpadni vodi (Prirejeno po Bierbaum in sod., 2012)	18
Slika 7: Shema laboratorijske NOP pilotne čistilne naprave (Krivograd Klemenčič in sod., 2013).....	26
Slika 8: Sestavni deli NOP pilotne čistilne naprave	27
Slika 9: Mesto odvzema vzorcev na iztoku centralne čistilne naprave Domžale - Kamnik.....	28
Slika 10: Filtracija vzorcev v laboratoriju	29
Slika 11: Odvzem vzorca med poskusom.....	30
Slika 12: Analiza biokemijske potrebe po kisiku (BPK ₅) in pH.....	32

1 UVOD

Uporaba odpadne komunalne vode kot alternativnega vodnega vira za različne namene je v zadnjem času deležna vedno večje pozornosti. Po zaslugi številnih prednosti, kot so široka dostopnost, relativno stabilna količina in kakovost, je odpadna komunalna voda lahko (ponovno) uporabljena npr. v proizvodnih procesih različnih industrij, ki so, poleg kmetijstva, eden največjih porabnikov vode na svetu.

Kadar je cilj (ponovna) uporaba odpadne komunalne vode, je potrebno s čiščenjem doseči obsežno odstranitev organskih onesnažil. Potrebno je zagotoviti tudi skoraj popolno razbarvanje ter dezinfekcijo te vode.

Obstoječe in najpogosteje uporabljene biološke čistilne naprave so, v prvi vrsti, namenjene odstranjevanju lažje (bio)razgradljivih spojin, manj učinkovite pa so za odstranjevanje težje (bio)razgradljivih onesnažil. Čiščenje odpadnih voda, ki vsebujejo večje količine biološko težje razgradljivih snovi, zahteva uporabo združenih pristopov k obdelavi vode. Fizikalne, kemijske in biološke metode čiščenja ter njihove medsebojne kombinacije se pogosto uporabljajo za doseganje optimalnih rezultatov čiščenja odpadnih voda.

Uporaba kemijske oksidacije in s tem naprednih oksidacijskih procesov (NOP; angl. advanced oxidation processes, AOPs) v procesih čiščenja odpadnih voda je pomembna z vidika zagotavljanja učinkovitega odstranjevanja težje biološko razgradljivih oziroma biološko nerazgradljivih spojin. Teh spojin, ki so lahko strupene in prisotne tudi v odpadni komunalni vodi, s konvencionalnimi metodami čiščenja odpadnih voda ni možno odstraniti. Z NOP je možno razgraditi kompleksne kemijske strukture v lažje razgradljive molekule, ki se lahko nato čistijo v konvencionalnih tj. bioloških čistilnih napravah (Krivograd Klemenčič in sod., 2012).

V prihodnje bodo NOP procesi najverjetneje pridobivali veljavo tudi zaradi naraščajoče potrebe po zmanjševanju količin porabljene sveže vode v svetu. S tem pa so in tudi bodo dane priložnosti za naraščanje trenda (ponovne) uporabe že uporabljene vode, ki je po svojem izvoru bodisi industrijska bodisi odpadna komunalna. Ključ do večje uporabe NOP procesov v prihodnje leži v izboljšanju učinkovitosti samih NOP procesov, s čimer se bo, v primerjavi z nekaterimi drugimi metodami čiščenja, povečala stroškovna oziroma ekonomska upravičenost njihove uporabe.

Namen diplomskega dela je testirati različne kemijske oksidante in njihove medsebojne kombinacije, ki se uporabljajo v NOP procesih in ugotoviti najbolj učinkovit NOP proces pri odstranitvi barve in kemijske potrebe po kisiku (KPK) iz odpadne komunalne vode. Prav tako je namen ugotoviti, kako

NOP procesi vplivajo na spremembo parametrov biokemijske potrebe po kisiku v 5 dneh (BPK_5), skupnih suspendiranih snovi (TSS), vrednosti pH, električne prevodnosti (EP), dušikovih spojin ter fosforja.

Hipotezi, ki sem ju želel potrditi ali ovreči, sta:

1. Uporaba različnih oksidantov v procesih napredne oksidacije dosega različne stopnje učinkovitosti čiščenja za različne parametre.
2. NOP procesi povišajo stopnjo biorazgradljivosti, s čimer se vrednost KPK po izvedenem procesu napredne oksidacije zniža, medtem ko se vrednost BPK_5 zviša.

Diplomska naloga je sestavljena iz dveh delov. V prvem delu je zajet teoretični del naloge, ki zajema pregled, kasneje praktično uporabljenih, NOP procesov. Razložena je njihova potencialna uporaba ter pregled zakonskih predpisov, ki urejajo področje čiščenja in odvajanja odpadnih voda. V drugem delu je opisana NOP pilotna čistilna naprava, s katero so bili opravljeni poskusi. Opisan je tudi potek eksperimentalnega dela ter kemijskih analiz, nato so podani rezultati in diskusija. V zaključku pa so zapisane ugotovitve eksperimentalnega dela.

2 PREGLED LITERATURE

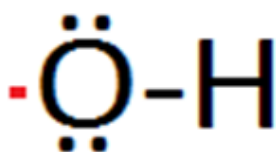
2.1 Pregled naprednih oksidacijskih procesov

Napredni oksidacijski procesi (NOP; angl. advanced oxidation processes; AOPs) omogočajo popolno oksidacijo organskih snovi, saj neselektivno spreminjajo organske snovi v ogljikov dioksid in mineralne kisline. Za razliko od klasičnih oksidantov (npr. klor) so onesnažila tu uničena v celoti, tako hlapljiva kakor tudi adsorbirajoča se (npr. na aktivno oglje). Z uporabo NOP se izognemo problemu koncentriranja ali prenašanja škodljivih snovi skozi različne faze čiščenja. Vsestransko uporabnost NOP še povečuje njihova in situ uporaba (Crittenden in sod., 2005).

Glavna karakteristika naprednih oksidacijskih procesov je generiranje hidroksilnih radikalov pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku. Ostali postopki, ki prav tako tvorijo hidroksilne radikale, kot sta npr. mokra oksidacija ali oksidacija v superkritični vodi, potrebujejo namreč povišano temperaturo ali povišan tlak (Glaze in sod., 1987).

Hidroksilni radikal je nevtralna oblika hidroksilnega iona (OH^-). Njegov zapis v skrajšani obliki Lewisove strukturne formule je prikazan na Sliki 1. Rdeča pika na Sliki 1 označuje nevezan elektron v zunanji orbitali. Zaradi pomanjkanja enega elektrona v zunanji orbitali so hidroksilni radikali zelo reaktivni elektrofilni. Neselektivno in skoraj brez izjeme reagirajo z vsemi organskimi spojinami. Njihova konstanta hitrosti reakcije drugega reda znaša od 10^8 do 10^9 L/(mol·s). To je reda velikosti najhitrejših difuzijsko omejenih reakcij med kislinami in bazami ($\sim 10^9$), kar pomeni tri do štirikrat večjo magnitudo od katerega koli drugega oksidanta (Crittenden in sod., 2005).

Hidroksilni radikali so z izjemo fluora najmočnejši znan oksidant. Njihov oksidacijski potencial je zelo visok ($E_0 = 2,8$ V) in so zato zmožni reagirati praktično z vsemi organskimi spojinami ter z oksidacijo povzročiti popolno mineralizacijo spojin (Dorfman in Adams, 1973).



Slika 1: Lewisova strukturna formula hidroksilnega radikala; • nevezan elektron (Manahan, 2013: str.174)

Obstajajo štiri tipi reakcij hidroksilnih radikalov (povzeto po Dorfman in Adams, 1973):

- Radikalna adicija, kjer se hidroksilni radikal veže na nenasičeno spojino. Pogoj zanjo je dvojna oz. trojna vez.
- Odvzem vodika, kjer nastane prosti radikal in voda.
- Prenos elektronov oz. disproporcionacija.
- Združevanje radikalov.

Prvi dve reakciji sta značilni reakciji naprednih oksidacijskih procesov. Radikalna adicija je v primerjavi z odvzemom vodika iz organske molekule mnogo hitrejša reakcija, saj oksidacija teče hitreje pri snoveh, ki vsebujejo dvojno oziroma trojno vez. Snovi, ki imajo prisotno le strukturo enojne vezi, v procesu oksidacije posledično zahtevajo višje koncentracije hidroksilnih ionov oziroma daljši reakcijski čas (Crittenden in sod., 2005).

Na učinkovitost naprednih oksidacijskih procesov močno vplivajo kemijske in fizikalne lastnosti vode, saj vodna matrica bodisi odstranjuje hidroksilne radikale oziroma deluje kot njihov »lovilec« ali pa absorbira UV svetlobo, ki je pomemben faktor pri produkciji hidroksilnih radikalov iz vodikovega peroksida oz. ozona.

Faktorji, ki pomembneje vplivajo na učinkovitost naprednih oksidacijskih procesov (povzeto po Crittenden in sod., 2005):

- karbonatno ravnotežje,
- pH,
- naravne organske snovi (NOM),
- reducirani kovinski ioni (železovi, manganovi),
- reaktivnost ne-ciljnih spojin s hidroksilnim radikalom,
- UV prepustnost vodne matrice.

V prvi vrsti delimo napredne oksidacijske procese glede na število agregatnih stanj prisotnih v procesu razgradnje na: a) homogene in b) heterogene (Loures in sod., 2013).

Pri homogenih naprednih oksidacijskih procesih se agregatno stanje med potekom reakcije ne spreminja. Vsi reaktanti in produkti morajo biti v istem agregatnem stanju, t.j. ali v kapljevini ali v plinu. V trdninah homogene reakcije niso mogoče. Homogene metode se običajno uporabljajo za degradacijo spojin, ki absorbirajo UV sevanje v ustreznem spektru valovnih dolžin, zato se nadalje delijo na podlagi prisotnosti UV svetlobe pri procesu razgradnje na (Loures in sod., 2013):

- kemične metode, kjer je kot oksidant lahko uporabljen ozon (O_3), vodikov peroksid (H_2O_2), zmes ozona in vodikovega peroksida ali Fentonov reagent ($Fe^{2+} + H_2O_2$),
- fotokemične metode, kjer so kot oksidanti uporabljene zgoraj naštet spojine, vendar v kombinaciji z dodatnim UV obsevanjem.

Heterogeni napredni oksidacijski procesi običajno vključujejo uporabo katalizatorja v procesu degradacije onesnažil. Izraz heterogen se v tem primeru navezuje na agregatno stanje raztopine, ki je tekoče, v nasprotju s katalizatorjem, ki je v trdnem agregatnem stanju, npr. katalitska oz. fotokatalitska oksidacija (Loures in sod., 2013).

2.1.1 Ozon

Čiščenje oziroma dezinfekcija z ozonom je eden bolj razširjenih načinov priprave pitne vode v svetu (von Gunten, 2003). Njegova glavna prednost pred dezinfekcijo, npr. s klorom, je v manjšem deležu stranskih produktov, ki nastajajo med procesom (Crittenden in sod., 2005).

Ozon je zelo reaktiven plin; njegovo molekulo sestavljajo trije atomi kisika, ki so povezani z eno enojno in eno dvojno kovalentno vezjo. Ozon je kisikov alotrop, ki v naravi nastaja zaradi UV žarkov v stratosferi. V industriji oziroma za potrebe čiščenja vode se ga proizvaja tako, da se kisik vodi skozi elektrode. V njih je prisotno električno polje visoke napetosti, ki cepi molekule kisika na posamezne atome, ti pa se z molekulami kisika nadalje združujejo v molekule ozona (Loures in sod., 2013).

O napredni oksidaciji oz. pospešeni oksidaciji z ozonom lahko govorimo takrat, kadar je poleg direktne oksidacije z ozonom prisotna tudi indirektna oksidacija s hidroksilnimi radikali. Med procesom sta prisotna oba tipa reakcij, le da en tip vedno dominira. Ali je to direktni ali indirektni, je odvisno od zunanjih faktorjev (temperatura, pH, kemijska sestava vode) (Crittenden in sod., 2005).

Želen način delovanja ozona v procesu napredne oksidacije je neselektiven ter posreden in poteka preko tvorbe hidroksilnih radikalov. Njihov nastanek poteka z reakcijo ozona in hidroksilnega iona po stehiometrični reakciji (Loures in sod., 2013):



Dekompozicijo ozona in s tem hitrejši nastanek hidroksilnih radikalov lahko umetno pospešimo z višanjem pH. V primeru, da se pH vrednost nahaja v območju od 8 do 10 pH, lahko govorimo o ozonaciji s povišano vrednostjo pH. Razpolovna doba ozona se z višanjem pH-ja krajša: (a) 1650 min

pri pH=7, (b) 165 min pri pH=8, (c) 16,5 min pri pH=9, (d) 1,65 min pri pH=10, (e) 0,165 min pri pH=11 (Crittenden in sod., 2005).

Razmerje med hidroksilnimi radikali in ozonom je definirano kot faktor R_c ; $R_c = [\cdot\text{OH}] / [\text{O}_3]$. Med klasično ozonacijo znaša ta vrednost od 10^{-9} do 10^{-6} in se ustali pri $\sim 10^{-8}$. Pri naprednih oksidacijskih postopkih znaša $R_c < 10^{-7}$. Kolikšen delež oksidacije onesnažila poteka s pomočjo direktnega in kolikšen delež s pomočjo indirektnega mehanizma, je v neposredni povezavi s faktorjem R_c . Pri večini anorganskih spojin oksidacija poteka po direktni poti, medtem ko mnogo organskih mikroonesnažil oksidira po indirektnem mehanizmu s hidroksilnimi radikali (Von Gunten, 2003).

2.1.2 Ozon in vodikov peroksid

Dodatek vodikovega peroksida ozonu je najpogosteje uporabljen način spremembe konvencionalne ozonacije v napredni oksidacijski proces. V primerjavi s podaljšanjem reakcijskega časa in povišanja pH vrednosti predstavlja dodatek vodikovega peroksida ozonu najcenejšo alternativo, ki se uporablja predvsem za pripravo pitne vode. Glavna prednost kombiniranja ozona z vodikovim peroksidom ni v boljši degradaciji onesnažil, temveč v pospešitvi nastanka hidroksilnih radikalov (Von Gunten, 2003).

Reakcijo nastanka hidroksilnih radikalov povzamemo z enačbo (Munter, 2001):



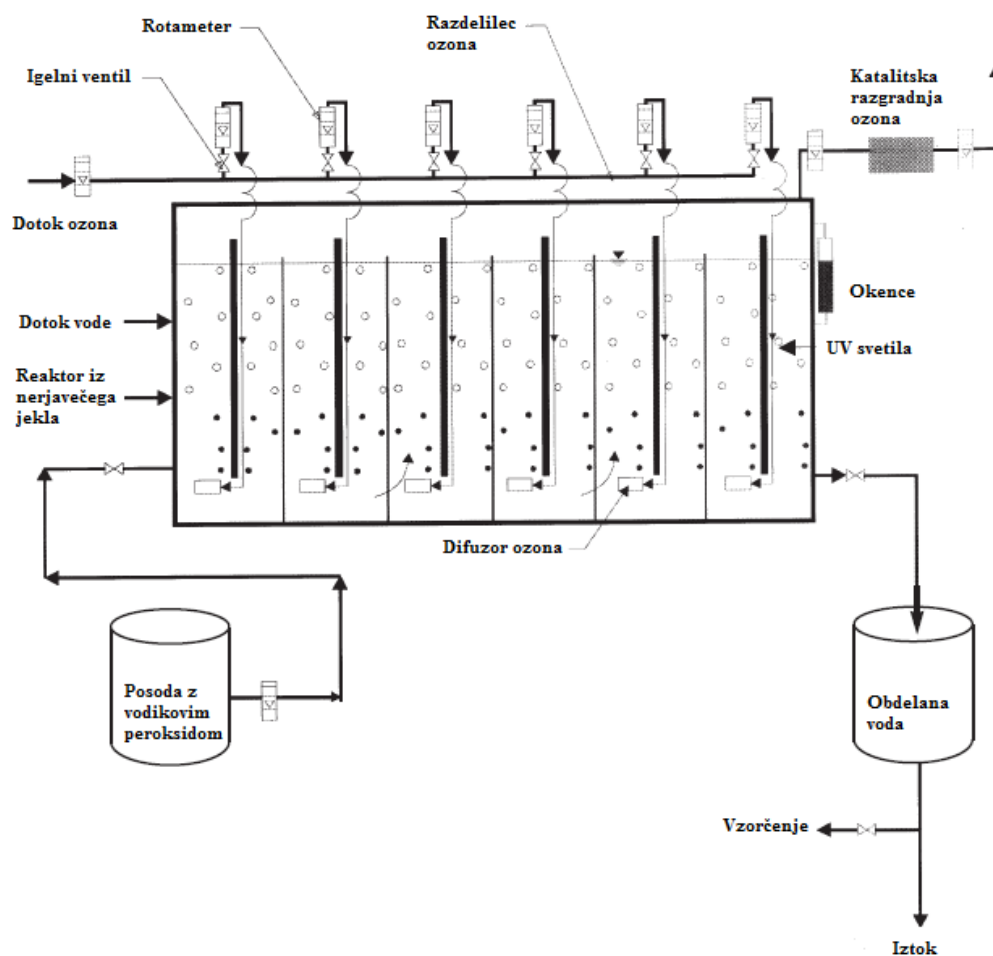
Poudariti je potrebno, da je hitrost formiranja hidroksilnih radikalov pri reakciji ozona z vodikovim peroksidom močno odvisna od pH. Ta se pri vrednostih nižjih od 5 pH zmanjša do tolikšne stopnje, da postane smiselnost procesa vprašljiva (Crittenden in sod., 2005).

Glede na stehiometrično razmerje reakcije bi lahko sklepali, da je potrebna množina 0,5 mola vodikovega peroksida za vsak mol ozona oz. masno razmerje 0,354 kg vodikovega peroksida za vsak kilogram ozona (Crittenden in sod., 2005). Pravilno razmerje med vodikovim peroksidom in ozonom pa kljub temu ni tako enoznačno določljivo, zaradi reaktivnosti ozona z organskimi snovmi v vodni matrici, zato mora biti količina ozona rahlo višja. Tu moramo biti pozorni, da ta količina po drugi strani ni previsoka, saj lahko presežni ozon kakor tudi presežni vodikov peroksid delujeta kot odstranjevalca hidroksilnih radikalov. V praksi znaša razmerje med vodikovim peroksidom in ozonom od 0,3:1 do 3:1. Razmerje je odvisno od specifičnih potreb v posameznem primeru tj. odstotka čiščenja, zelene koncentracije stranskih produktov (npr. bromid), koncentracije in tipa onesnažila, ki ga odstranjujemo ter parametrov čiščene vode. Pomembno je, da čim natančneje določimo to

razmerje, saj predstavlja prebitok vodikovega peroksida problem za kasnejšo dokončno odstranitev. Da bi zmanjšali vpliv presežnega vodikovega peroksida, se priporoča njegovo dodajanje v samostojen reaktor v več točkah ali pa uporaba več reaktorjev v seriji (Crittenden in sod., 2005).

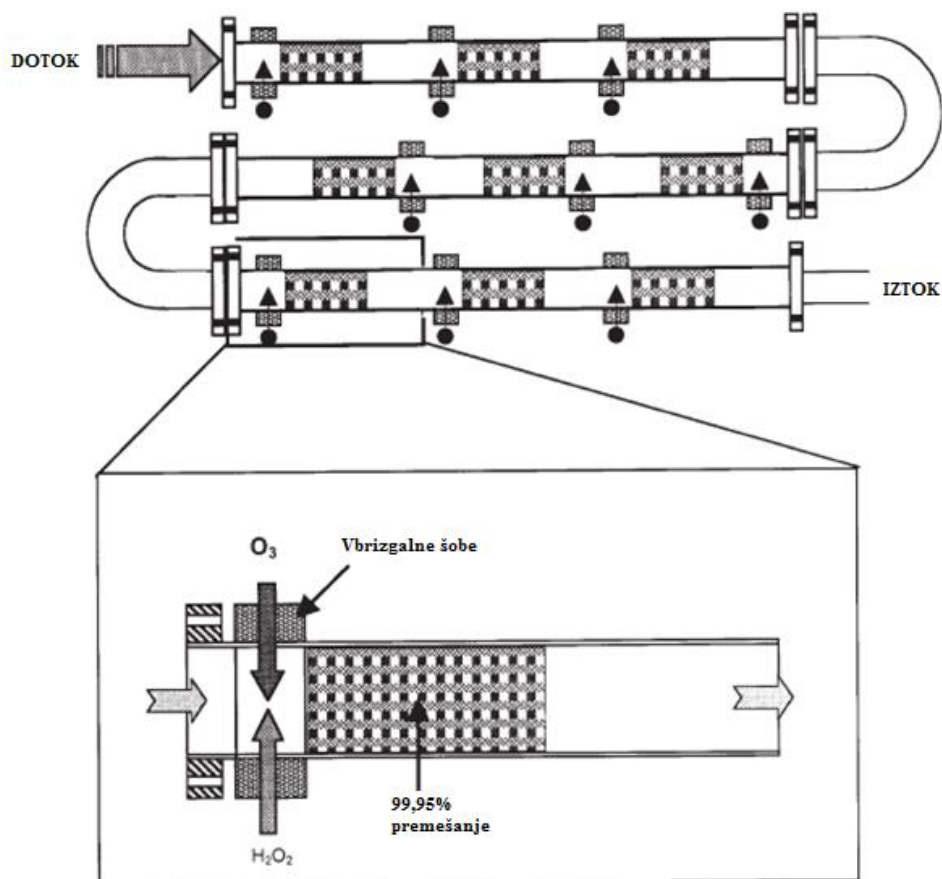
Obstaja več sistemov uporabe ozona v kombinaciji z vodikovim peroksidom, ki se razlikujejo glede na način doziranja vodikovega peroksida in ozona. Slednja se lahko dodata v reaktor istočasno ali pa se vodikov peroksid doda vodi, ki je že obdelana z ozonom oz. obratno. V širši uporabi sta dva tipa reaktorjev: 1. konvencionalni stalno mešani reaktor, 2. pretočni cevni reaktor, ti. »plug flow« reaktor (Melin, 2000).

V konvencionalnem reaktorju se ozon uvaja skozi dno reaktorja in reagira v popolnosti ali pa prebitek izhaja skozi vrh. To pomeni višje koncentracije ozona na dnu reaktorja, neodvisno od koncentracije onesažil. Višja koncentracija spodbuja reakcije ozona z ostalimi snovmi v vodi, kar lahko pripomore k nastanku stranskih produktov (bromat). Shema na Sliki 2 prikazuje sistem, ki je dodatno opremljen z UV svetili (Melin, 2000).



Slika 2: Konvencionalni reaktor (Prirejeno po Melin, 2000: str. 135)

Cevasti reaktor (glej Sliko 3) odpravlja nekatere pomanjkljivosti konvencionalnih reaktorjev, saj z natančno in večtočkovno možnostjo doziranja ozona in vodikovega peroksida v večji meri zmanjšuje nastanek stranskih produktov. To je možno zaradi prilagajanja oz. manjšanja vbrizganih količin reagentov glede na koncentracijo onesnažil, ki pada vzdolž toka skozi reaktor (Melin, 2000).



Slika 3: Pretočni cevni reaktor ti. »plug flow« reaktor (Prirejeno po Melin, 2000: str. 136)

2.1.3 Ozon in UV svetloba

Oksidacija onesnažil v primeru kombinacije ozona z UV svetlobo lahko poteka po treh vzporednih poteh, in sicer s fotolizo, direktno oksidacijo z ozonom ali s hidroksilnimi radikali. Relativni delež, ki ga posamezna reakcija prispeva h končnemu učinku čiščenja, je odvisen od vpjanja UV svetlobe in njene transformacijske sposobnosti na onesnažila ter samih karakteristik čiščene vode (Harms in sod., 2011). Ker govorimo o naprednih oksidacijskih metodah, je zaželen način oksidacija s hidroksilnimi radikali. Prvi korak je tako fotoliza ozona in nastanek vodikovega peroksida po reakciji (Crittenden in sod., 2005):



Nadaljnja reakcija, ki privede do nastanka hidroksilnih radikalov, je tako identična kot pri kombinaciji ozona z vodikovim peroksidom v poglavju 2.1.2.

Obstaja tudi možnost nastanka hidroksilnih radikalov z direktno fotolizo vodikovega peroksida, vendar ta pot v primerjavi s prejšnjo ni tako pomembna za nastanek hidroksilnih radikalov. Molarni koeficient ekstinkcije ozona je namreč pri svetlobi valovne dolžine 254 nm 199-krat večji od molarnega koeficienta ekstinkcije vodikovega peroksida, kar pomeni, da ozon v večji meri absorbira svetlobo, ki nadalje povzroči fotokemično spremembo. Fotoliza vodikovega peroksida (Harms in sod., 2011):



Kakor v primeru kombinacije ozona z vodikovim peroksidom je tudi pri kombinaciji ozona z UV svetlobo pomembno ohranjati pH v nevtralnem oz. bazičnem območju, saj je v kislem okolju nastanek hidroksilnih radikalov močno zmanjšan in se pri pH=3 kot posledica nedeljivosti vodikovega peroksida v kislem območju praktično ustavi. (Crittenden in sod., 2005).

Pri metodi kombiniranja ozona z UV svetlobo se običajno uporabljajo nizkotlačna ali srednjtlačna UV svetila, ki oddajajo svetlobo valovne dolžine od 200 nm do 300 nm. Doze UV svetlobe, ki se uporabljajo pri metodi, so običajno večje od 500 mJ/cm² (Čehovin, 2009).

Za učinkovitost procesa nastanka hidroksilnih radikalov je pomembno razmerje med ozonom in dozo UV svetlobe [J/m²] (Crittenden in sod., 2005). Formiranje hidroksilnih radikalov namreč narašča le do določene stopnje, ko je doseženo optimalno razmerje med ozonom in UV dozo. Ko pa je to razmerje preseženo, se zaradi nastanka presežnega vodikovega peroksida, ki deluje kot odstranjevalec hidroksilnih radikalov, oksidacijska učinkovitost procesa zmanjša (Crittenden in sod., 2005).

Razpad ozona in posledično nastanek hidroksilnih radikalov je v direktni povezavi z UV intenziteto. Harms in sod. (2011) so ugotovili, da je razpad ozona štirikrat hitrejši pri intenziteti $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, kot pri intenziteti $4,12 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Kombinacija ozona z UV svetlobo je zanimiva oz. učinkovita v primerih, ko je možna direktna fotoliza onesnažil (prim. aromatski halogenidi, tetrakloretilen), saj ta pripomore k iniciaciji radikalске verižne reakcije med ozonom in produkti fotolize (Crittenden in sod., 2005).

2.1.4 Vodikov peroksid in UV svetloba

Tudi pri kombinaciji UV svetlobe z vodikovim peroksidom je reakcijskih mehanizmov več. Možna je tako direktna fotoliza onesnažil kakor tudi direktna oksidacija z vodikovim peroksidom ali pa reakcija s hidroksilnimi radikali. Slednji nastanejo s fotolitsko disociacijo vodikovega peroksida (Melin, 2000). To se zgodi pod vplivom UV svetlobe z reakcijo fotolize, prikazane v poglavju 2.1.3.

Glede na molarno razmerje reakcije bi lahko pričakovali dobitek 2 molov hidroksilnih radikalov glede na reaktant. Vendar je to razmerje v praksi bliže 0,5, kot posledica združevanja radikalov z reakcijo (Loures in sod., 2013):

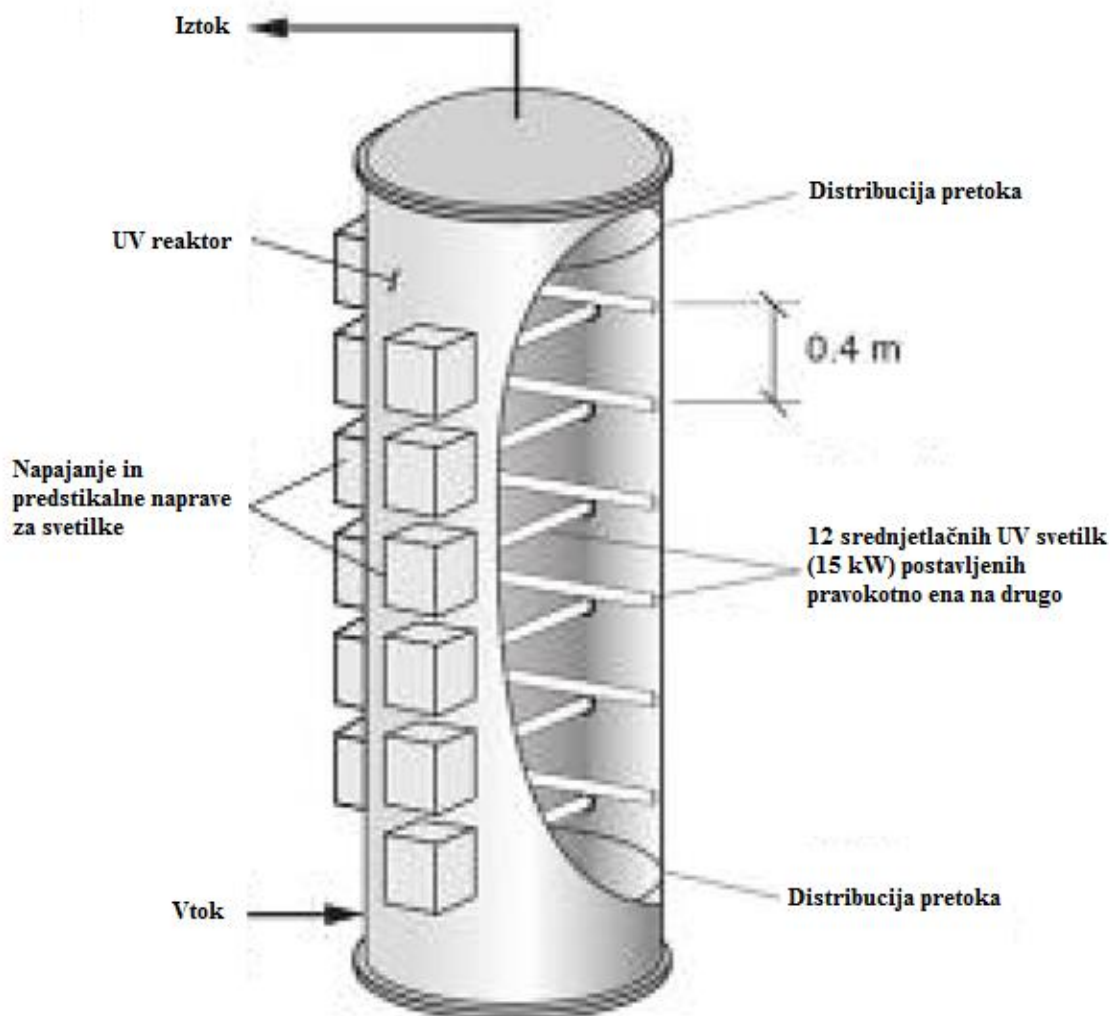


Vodikov peroksid ima pri UV svetlobi valovne dolžine 254 nm tudi mnogo manjšo molarno absorbanco ($20 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) kot ozon ($3300 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Glaze in sod., 1987). Posledično je za učinkovit proces čiščenja potrebna visoka koncentracija vodikovega peroksida, ki generira dovolj hidroksilnih radikalov. Visoke koncentracije vodikovega peroksida pa po koncu reakcije lahko pomenijo presežne koncentracije slednjega v očiščeni vodi. Če gre za pripravo pitne vode, lahko preostali vodikov peroksid posledično predstavlja tveganje za zdravje, porablja klor in moti nadaljnje procese dezinfekcije (Crittenden in sod., 2005).

Višje koncentracije hidroksilnih radikalov se pri $H_2O_2 + UV$ procesu dosegajo z uporabo srednjetačnih UV svetil, ki v primerjavi z nizkotlačnimi UV svetili oddajajo svetlobo širšega spektra (Čehovin, 2009). Vodikov peroksid namreč bolje disociira pri valovnih dolžinah manjših od 250 nm. Ne glede na uporabo srednje oz. nizkotlačnih UV svetil pa se priporoča uporaba svetil z visoko intenziteto UV svetlobe. Učinkovitost formiranja hidroksilnih radikalov se poveča s povečanjem intenzitete svetlobe in pada z višanjem UV vpojnosti vodne matrice. Vodikov peroksid mora namreč v tem primeru tekmovati z ostalimi, v vodi prisotnimi, spojinami za energijo fotona (Melin, 2000).

Tipičen reaktor, ki se uporablja za $H_2O_2 + UV$ proces, je valj, narejen iz nerjavečega jekla, ki vsebuje UV svetila, razporejena v prečnem vzorcu, kot je prikazano na Sliki 4 (Crittenden in sod., 2005). Običajna UV obsevanost, ki se uporablja pri procesu, znaša od 7 kWh do 45 kWh na 10 000 L

odpadne vode. H_2O_2 se dodaja v reaktor v eni sami točki ali pa večtočkovno. Njegova količina se določa s pomočjo pilotnega testiranja in za vsak tip vodnega vira posebej. Običajno je ocenjena kot dvakratna količina skupnega organskega ogljika (TOC) in ne manj kot 1~2 mg/L (Melin, 2000). Če predpostavimo, da znaša vrednost celotnega organskega ogljika v pitni vodi do 7 mg/L, to pomeni koncentracijo vodikovega peroksida 14 mg/L.



Slika 4: Reaktor za uporabo v procesu UV svetloba in vodikov peroksid (Prirejeno po Crittenden in sod., 2005: str. 574)

2.1.5 Ostali napredni oksidacijski procesi pri čiščenju odpadnih vod

2.1.5.1 Fotokataliza s titanovim dioksidom

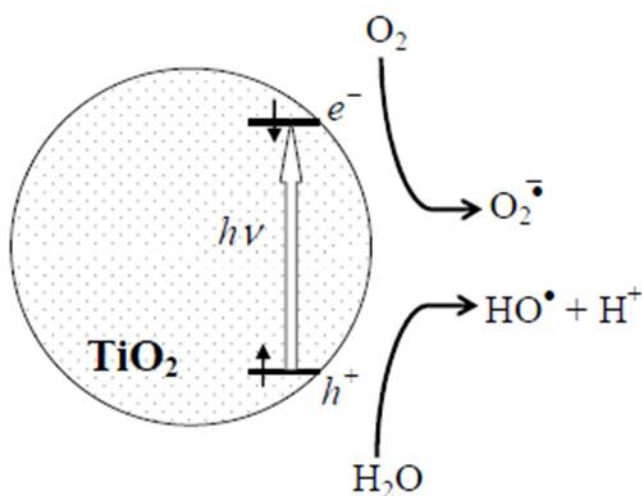
Sama beseda fotokataliza nakazuje na uporabo katalizatorja in izkoriščanje energije svetlobe. Predstavnik prvega je, v primeru naprednih oksidacijskih postopkov, titanov dioksid (TiO_2). Svetlobno valovanje pa v svojem bližnjem delu UV spektra predstavlja vir fotonov, ki s polprevodnikom, kot je TiO_2 , omogočijo nastanek hidroksilnih radikalov.

Za uporabo v postopkih čiščenja voda mora biti dober fotokatalizator biološko in kemično inerten ter stabilen, prav tako mora biti poceni in nestrupen. Da bi bil polprevodnik fotokemično dovolj aktiven, mora biti redoks potencial foto-generirane vrzeli v valenčnem pasu tega polprevodnika dovolj pozitiven. Samo takrat generira hidroksilne radikale, ki nadalje oksidirajo v vodi prisotna onesnažila. Redoks potencial elektrona v prevodnem pasu pa mora biti dovolj negativen, da je sposoben reducirati absorbiran kisik iz vode. Snovi, ki se lahko uporabijo kot fotokatalizatorji, so silicij (Si), cinkov oksid (ZnO), kadmijev sulfid (CdS), cinkov sulfid (ZnS), železov(III) oksid (Fe_2O_3), stroncijev titanat (SrTiO_3), titanov dioksid (TiO_2), kositrov dioksid (SnO_2), itd. (Shatendra, 2012).

TiO_2 se je za številne organske in anorganske spojine izkazal kot odličen fotokatalizator pri procesih foto-kemijske oksidacije zaradi ugodne energijske razlike med normalnim in vzbujenim stanjem (Mota, 2008).

Titan (Ti) je deveti najpogostejši element zemeljske skorje. Pri normalnih pogojih gre za trdno snov s tališčem pri 1840°C , tudi pri povišanih temperaturah pa ohranja stabilnost in kemijsko nereaktivnost. V svoji najstabilnejši obliki je oksid, ki ga najdemo v treh možnih kristalnih strukturah: brukit (TiO_2), anataz (TiO_2) in rutil (TiO_2). Razlikujejo se v kristalnem sistemu, in sicer sta anataz in rutil kristalizirana v tetragonalnem, brukit pa v ortorombnem sistemu. Le rutil in anataz sta pomembna v foto-katalitskih procesih. Anataz izkazuje tudi najvišjo fotokatalitsko aktivnost v večini reakcij, njegov redukcijski potencial znaša $E_g = 3,20 \text{ eV}$. Kot katalizator razgradnje onesnažil je najpogosteje v uporabi mešanica anataza in rutila v obliki prahu, ki jo suspendiramo v vodni raztopini. Tako pridobljeno suspenzijo se nato obseva z UV svetlobo v reaktorju (Černigoj, 2007).

V (polprevodnik) absorbiran foton povzroči premik elektrona (e^-) iz zunanje orbitale valenčnega pasu v prevodni pas, kot je prikazano na Sliki 5. Izkoristi se razlika v potencialu med valenčnim in prevodnim pasom. Zaradi prehoda elektrona iz valenčnega v prevodni pas nastane vrzel (h^+) v valenčnem pasu, sam elektron pa se lahko prosto giblje v prevodnem pasu (Mota, 2008).



Slika 5: Shematski prikaz mehanizma fotokatalize titanovega dioksida (Mota, 2008: str. 132)

Del vrzeli in elektronov v prevodnem pasu se uspe prerazporediti, še preden poteče kakršna koli kemijska reakcija na površini, kar pomeni, da se energija svetlobe preprosto izgubi v obliki nastanka toplote ali spremembe barve. Določenemu delu vrzeli ter elektronov prevodnega pasu vseeno uspe reagirati z adsorbiranimi onesnažili. Vrzeli so zaradi svojega pozitivnega oksidacijskega potenciala (2,9 V) sposobne oksidirati skoraj vse kemikalije. Posledično je tako možna oksidacija vode, ki povzroči nastanek hidroksilnih radikalov po reakciji (Crittenden in sod., 2005):



Po drugi strani pa elektron v prevodnem pasu zaradi svojega redukcijskega potenciala (0,3V) reducira kisik ali vodikov ion, odvisno od pH in koncentracije kisika (Mota, 2008):



pH ima lahko na učinkovitost fotokatalitske oksidacije zelo močan vpliv, ki je v veliki meri odvisen od tipa onesnažila, ki ga skušamo odstraniti, kakor tudi od ničelne točke naboja polprevodnika (zPc) tj. elektrostatične interakcije med površino katalizatorja in onesnažila. Adsorpcija onesnaževala in s tem stopnja degradacije bo največja v bližini točke ravnotežnega naboja polprevodnika (zPc), ki znaša za titanov dioksid, v vodni raztopini, $pH_{zPc} = 6$. Za nekatera onesnažila, ki so predstavniki šibkih kislin, se stopnja fotolitske oksidacije povečuje z nižanjem pH-ja glede na pH_{zPc} , zaradi povečane adsorpcije

pri kislih pogojih. Pri drugih snoveh, kjer hidroliza teče pri alkalnih pogojih, je lahko stopnja fotokatalitske oksidacije boljša pri višjem pH-ju glede na pH_{zpc} (Černigoj, 2007).

Vrednosti pH ne moremo enoznačno določiti oziroma je generalizirati glede na povečanje oziroma zmanjšanje učinkovitosti degradacije onesnažil pri fotokatalitskih reakcijah. Priporočljivi so laboratorijski poskusi za določanje optimalnih vrednosti pH za posamezno spojino (Matthews, 1992).

Tudi samo koncentracija katalizatorja se najučinkoviteje določi z laboratorijskimi poskusi, saj je v neposredni povezavi z začetnimi koncentracijami reaktantov. Po preseženi optimalni koncentraciji katalizatorja prične namreč njegova presežna količina, zaradi slabe svetlobne prepustnosti, zavirati proces fotokatalize. Slaba svetlobna prepustnost pa ob zadostnem redčenju reaktantov ali zagotovljenem zadostnem mešanju v reaktorju ne predstavlja večjega problema, je pa to povezano z dodatnimi stroški (Melin, 2000).

V določenih primerih se je izkazalo, da dodatek vodikovega peroksida pripomore k višji hitrosti reakcije. To se pripisuje višjemu oksidacijskemu potencialu vodikovega peroksida v primerjavi s kisikom. Vodikov peroksid je poleg tega sposoben generirati dodatne hidroksilne radikale, kot je bilo opisano v prejšnjih poglavjih (Crittenden in sod., 2005).

2.1.5.2 Fentonova in foto-Fentonova oksidacija

Fentonov reagent je raztopina vodikovega peroksida in železovih ionov, ki jo je leta 1894 odkril kemik Henry John Horstman Fenton (1854-1924). Že takrat je poročal, da ima ta raztopina v kislem mediju visoko oksidacijsko moč, vendar so šele v šestdesetih letih preteklega stoletja fentonov reagent prvič uporabili v procesu oksidacije toksičnih organskih spojin. Miniti je moralo še naslednjih trideset let, da so v zgodnjih devetdesetih letih sistemu dodali dodatno komponento, UV svetlobo (Mota, 2008).

Temeljni princip Fentonove oksidacije je nastanek hidroksilnih ionov, ki nastanejo, ko železove soli in vodikov peroksid dodamo v zakisano, onesnaženo vodo. Železovi ioni (Fe^{2+}) in H_2O_2 skupaj reagirajo in tvorijo hidroksilne radikale z reakcijo (Crittenden in sod., 2005):



Železovi ioni (Fe^{3+}), ki nastanejo pri reakciji (9), lahko nadalje reagirajo z H_2O_2 prisotnem v mediju; reakciji (10) in (11). Tvorijo se hidroperoksidni radikali ($HO_2\cdot$) (Crittenden in sod., 2005):



Reakcija (10) je mnogo počasnejša od reakcije (11), kar pomeni, da se proces oksidacije upočasni po spremembi Fe^{2+} v Fe^{3+} . Nadaljnje reakcije potekajo med železovimi ioni ter reaktivnimi kisikovimi spojinami (Mota, 2008):



Pomembna je čim bolj optimalna določitev razmerja med železovimi ioni in vodikovim peroksidom. Kadar so prisotne višje koncentracije železovih ionov (Fe^{2+}) kot H_2O_2 , hidroksilni radikali, tvorjeni v reakciji (9), reagirajo z ioni Fe^{2+} po reakciji (12), namesto da bi oksidirali onesnažilo. Razmerje, ki se je izkazalo za najučinkovitejše, znaša 1:2 v prid H_2O_2 . Običajno pa se priporoča razmerje 1:5, s katerim se dosegajo podobno dobri rezultati in uporabi manj reagentov. Fentonov proces se odvija do trenutka, ko železov ion (Fe^{2+}) oksidira v ion železa (Fe^{3+}). Takrat se ustavi generiranje hidroksilnih radikalov in s tem se zaključi proces degradiranja onesnažil. Da bi reakcija potekala nemoteno, je potrebno konstantno dodajanje železovega(II) iona (Mota, 2008).

Druga omejitev pri Fentonovem postopku je nujnost zagotavljanja nizkega pH raztopine (< 5). Optimalen pH za reakcijo se nahaja v kislem območju in znaša pH=3. Pri vrednostih pH nižjih od pH=2,5 se tvori $(Fe(H_2O)_6)$, ki zelo počasi reagira z H_2O_2 in posledično tvori manjše količine hidroksilnih radikalov. Če pa je pH nevtralen oz. bazičen, je njegovo zmanjšanje nujen predpogoj za reakcijo. Pri bazičnem pH se namreč tvorita železova hidroksida, kot sta $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, ki ne reagirata z H_2O_2 , kar pomeni, da se oksidacija ne zgodi (Mota, 2008).

Popolne mineralizacije onesnažil s klasično Fentonovo oksidacijo ni možno doseči. Glavna pomanjkljivost postopka je tako možen nastanek strupenih vmesnih produktov in nastanek odvečne gošče s povečano koncentracijo železa (Litter, 2005).

UV svetloba, v kombinaciji s Fentonovim reagentom, močno izboljša učinkovitost »temnega« Fentonovega postopka oksidacije z višjo stopnjo regeneracije katalizatorja, tj. železovega iona Fe^{2+} in posledično povečanim številom formiranih hidroksilnih radikalov (Mota, 2008).

Hidroksilni radikali se v primeru foto-Fentonovega postopka tvorijo s sledečimi reakcijami: a) s fotolizo vodikovega peroksida, b) z redoks reakcijo železovega iona (Fe^{3+}) z H_2O_2 in c) s fotolizo železovega kompleksa ($Fe(OH)_2$); reakcija (18) (Munter, 2001).



Spekter valovne dolžine svetlobe, potrebne za fotolizo kompleksa, lahko znaša celo 410 nm, kar pomeni, da je foto-Fentonov postopek možen tudi pri uporabi sončne svetlobe. To še posebej velja ob prisotnosti oksalatnih ionov ($C_2O_4^{2-}$), ki z ioni železa (Fe^{3+}) tvorijo kompleks. Slednji lahko absorbira svetlobo valovne dolžine do 570 nm, kar predstavlja velik del vidnega spektra svetlobe (Mota, 2008).

Na sam proces foto-Fentonove oksidacije, podobno kot v njeni »zatemnjeni« različici, pomembno vpliva tudi vrednost pH raztopine ter začetna koncentracija reaktantov, tj. vodikovega peroksida in železovih ionov. Koncentracija slednjih je lahko mnogo manjša kot pri klasičnem Fentonu, saj v povečanih koncentracijah povzročajo motnost in ovirajo prodor UV sevanja v raztopino. S tem ogrožajo regeneracijo Fe^{2+} ionov in zmanjšujejo stopnjo razgradnje. Ker je vnos železovih ionov pri foto-Fentonovem postopku manjši kot pri klasični obliki te metode, je manjša tudi količina odpadne gošče in koncentracije železa v njej. Optimalen pH metode znaša $pH = 2,6-3,0$ (Loures in sod., 2013).

2.2 Možnosti uporabe naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadnih voda

Učinkovita raba virov je postavljena zelo visoko na evropski in mednarodni agendi (Evropska komisija, 2010). Pomanjkanje vodnih virov in povečevanje pritiska na vodne ekosisteme predstavljajo potrebo po vedno večjem varovanju vodnih virov. Zmanjševanje porabe sveže vode ter odstranjevanje biološko nerazgradljivih snovi zatorej predstavljata temeljna motiva za uporabo naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju odpadnih voda.

Biološko težko razgradljivih oziroma biološko nerazgradljivih organskih snovi ne moremo v celoti odstraniti s klasičnimi, tj. biološkimi metodami čiščenja, lahko pa jih odstranimo s kemično oksidacijo (Mota, 2008). Kemično oksidacijo lahko uporabimo kot predstopnjo biološkega čiščenja, s katero pretvorimo težje biološko razgradljive snovi v lažje biološko razgradljive, s tem se lahko zmanjša

toksičnost vode in kondicionira odpadno vodo za nadaljnjo obdelavo. Kemično oksidacijo lahko uporabimo tudi kot zaključno fazo čiščenja odpadne vode po biološkem čiščenju, saj je z njo možno odstraniti biološko težko oz. nerazgradljive snovi (Mota, 2008; Krivograd Klemenčič in sod., 2012).

2.2.1 Možnosti uporabe naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju industrijskih odpadnih voda

Kljub dejstvu, da so biološke metode čiščenja odpadne vode, v primerjavi s kemijskimi metodami, kamor prištevamo napredne oksidacijske procese, običajno cenejše in okolju prijaznejše, se pojavlja vedno več literature (npr. Heponiemi in Lassi, 2012; Mota, 2008), v kateri avtorji svetujejo kombiniranje bioloških metod čiščenja z ostalimi metodami čiščenja v primerih, ko gre za industrijske odpadne vode. Konvencionalne metode čiščenja namreč vedno težje izpolnjujejo zahteve okoljske zakonodaje, ki ureja področje voda, kar posledično pomeni veliko stroškovno obremenitev industrije, kjer ta voda nastaja. Stroškovna obremenitev je namreč sestavljena iz stroškov, ki jih predstavlja cena oskrbe z vodo, cena okoljskih dajatev in cena čiščenja odpadnih voda znotraj samih industrijskih obratov. Visoka poraba pitne vode v proizvodnih procesih in povečevanje stroškovne učinkovitosti čiščenja sta tako glavna motiva za uporabo naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju industrijskih odpadnih voda (Drev in sod., 2012).

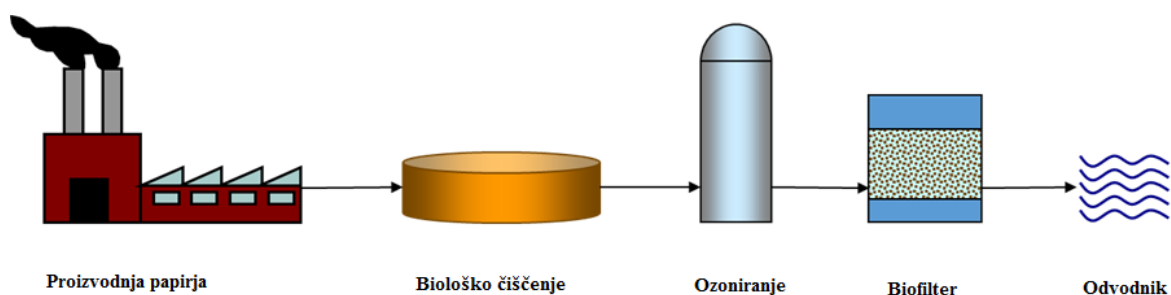
Napredni oksidacijski procesi se običajno uporabljajo za odstranjevanje oz. razgradnjo težko (bio)razgradljivih organskih snovi iz odpadne vode, ki prihaja iz več industrijskih panog (Spletni vir 2):

- petrokemična industrija,
- kemična industrija,
- živilsko predelovalna industrija,
- tekstilna industrija,
- kovinska in galvanska industrija,
- farmacevtska industrija.

Uporaba naprednih oksidacijskih procesov je zelo pogosta v industrijah, ki proizvajajo manjše volumne visoko onesnažene vode s težko razgradljivimi snovmi, kot je npr. kemična industrija (Dincer in sod., 2008). Različni napredni oksidacijski procesi pa so praviloma stroškovno zelo zahtevni za čiščenje velikih volumnov onesnažene vode, ki nastajajo v tekstilni, papirni in živilsko predelovalni industriji (CORNET AOP4Water, Final report, 2013).

Kot zelo uspešno tehnika za čiščenje industrijske odpadne vode se je izkazalo kombiniranje klasične biološke razgradnje z naprednimi oksidacijskimi procesi, saj ti omogočajo razgradnjo težje (bio)razgradljivih organskih snovi v lažje (bio)razgradljive snovi, ki se jih lahko nadalje odstranjuje s klasično biološko stopnjo čiščenja. Popolna mineralizacija onesnažil je tako dosežena šele po končanem biološkem čiščenju (Mota, 2008). Dodatna prednost kombiniranja obeh metod je tudi v skrajšanju zadrževalnih časov, ki so prisotni pri klasičnih tj. bioloških procesih čiščenja in zmanjšanju porabe reagentov v fazi napredne oksidacije (European Commission, 2006).

S tehnologijo kombinacije ozona in biološke faze z nizko obremenitvijo, ki sledi osnovnemu biološkemu čiščenju, je bilo v dveh papirnicah v Nemčiji in Avstriji doseženo 90 % zmanjšanje organske obremenitve v odpadni vodi. Opisana kombinacija ozoniranja in biološke faze, prikazana na Sliki 6, ima poleg povečanja biorazgradljivosti pozitivne učinke tudi na razbarvanje in zniževanje adsorblijivih organskih halogenov (AOX) (Bierbaum in sod., 2012).



Slika 6: Ozon, uporabljen za čiščenje organskih obremenitev v industrijski odpadni vodi (Prirejeno po Bierbaum in sod., 2012: str. 2179)

Primarni cilj obdelave industrijske odpadne vode s pomočjo naprednih oksidacijskih procesov je doseganje zahtevanih kriterijev glede mejnih vrednosti parametrov, ki dovoljujejo odvajanje odpadne vode v javno kanalizacijsko omrežje. Vsekakor pa je glede na t.i. »najboljše razpoložljive tehnologije« oz. »Best Available Techniques« (BAT), ki so določene za posamezne industrijske panoge, zaželena uporaba naprednih oksidacijskih procesov pri recikliranju oziroma ponovni uporabi očiščene odpadne vode v proizvodnih procesih tekstilne, papirne in živilsko predelovalne industrije (CORNET AOP4Water, Final report, 2013). V določenih primerih, kot je to v primeru tekstilne industrije, predstavljajo glavni problem barvila, ki se nahajajo v odpadni vodi. V primeru živilsko predelovalne industrije sta glavna problema visoki vrednosti KPK in BPK₅ odpadne vode. Proces napredne oksidacije, ki je uporabljen v posameznem primeru čiščenja, je tako v prvi vrsti izbran glede na sestavo odpadne vode oz. prisotnih onesnažil v njej. Najpogosteje je pri procesu čiščenja industrijske odpadne vode uporabljen ozon, ki se ga zaradi potrebe po večji ekonomičnosti kombinira bodisi z vodikovim peroksidom ali z UV svetlobo (Heponiemi in Lassi, 2012).

2.2.2 Možnosti uporabe naprednih oksidacijskih procesov pri čiščenju komunalnih odpadnih voda

Trenutno se napredni oksidacijski procesi ne uporabljajo za čiščenje odpadnih komunalnih voda, ki iztekajo v okolje razen v primeru (CORNET AOP4Water, Final report, 2013):

- razkuževanja odpadnih voda, ki so bile podvržene konvencionalnemu čiščenju (tj. v tropskem podnebj),
- razkuževanja odpadnih voda, ki prihajajo iz virov z visokim potencialnim tveganjem kontaminacije z mikrobi (npr. bolnišnice).

V obeh zgoraj navedenih primerih je ozon ali pa ozon v kombinaciji z vodikovim peroksidom oz. UV svetlobo uporabljen kot alternativa kloriranju ali obsevanju z UV svetlobo. To pomeni, da so trenutno napredni oksidacijski procesi uporabljeni v procesih čiščenja odpadne komunalne vode le s ciljem primarne dezinfekcije.

V primerjavi s kloriranjem ima ozoniranje več prednosti (CORNET AOP4Water, Final report, 2013):

- je bolj učinkovito pri uničevanju bakterij, cist in virusov,
- potrebni so krajši kontaktni časi,
- učinkovitost razkuževanja je manj odvisna od pH in temperature,
- ozon viša nivo raztopljenega kisika v obdelani vodi,
- manj toksični stranski produkti dezinfekcije,
- brez ostankov v prečiščeni odpadni vodi,
- zmanjšanje KPK, barve, vonja.

Potrebno je poudariti, da je ozon sam ali tudi v kombinaciji z vodikovim peroksidom oziroma UV svetlobo, učinkovit in primeren oksidant v primeru primarne dezinfekcije, kar pomeni, da je njegov dezinfekcijski učinek časovno omejen. Za vzdrževanje dezinfekcijskega učinka oz. sekundarno dezinfekcijo predstavlja kloriranje boljše izbiro (Crittenden in sod., 2005).

Napredni oksidacijski procesi so lahko uporabljeni tudi kot terciarna stopnja čiščenja komunalnih odpadnih voda. Visoko uporabnost izkazujejo pri odstranjevanju raznih mikroonesnažil, ki so prisotna v farmacevtskih izdelkih, v izdelkih za osebno nego, v ostankih industrijskih kemikalij ter različnih snovi, ki delujejo kot hormonski motilci. Kljub temu da se je učinkovitost naprednih oksidacijskih procesov v terciarni stopnji čiščenja v veliko raziskavah izkazala in potrdila (npr. Nakrst in sod., 2010), ni znan noben primer dejanske uporabe. Razlog za to gre verjetno iskati v pomanjkanju

ustrezne zakonodaje na področju odstranjevanja mikro-onesnažil in relativni stroškovni zahtevnosti uporabe NOP pri visokih volumnih vode.

V zadnjem času se pojavlja vedno večje število študij (npr. CORNET AOP4Water, Final report, 2013), ki proučujejo možnost ponovne uporabe komunalne odpadne vode v raznih industrijskih procesih. Za zelo uspešne se izkazujejo ravno napredni oksidacijski procesi. Obstaja že nekaj primerov ponovne uporabe komunalnih odpadnih voda v industriji, vendar so omejeni le na rabo vode za hlajenje in čiščenje tal. Kot razlogi za zelo majhen delež, ki ga zastopa ponovna uporaba prečiščene komunalne vode v industrijskih procesih, se običajno navaja pomanjkanje ustrezne zakonodaje, visoki stroški proizvodnje vode s primerno kakovostjo in pomanjkanje informacij o tehnologiji napredne oksidacije ter s tem povezanih tveganj.

2.2.2.1 Komunalna čistilna naprava Domžale-Kamnik

Komunalna odpadna voda za potrebe diplomske naloge je bila odvzeta na komunalni čistilni napravi Domžale-Kamnik (KČN Domžale-Kamnik), zato na tem mestu podajam kratek opis te čistilne naprave.

KČN Domžale-Kamnik je dvostopenjska biološka čistilna naprava z anaerobno stabilizacijo blata. Projektirana je na 200.000 PE_{B60} (populacijski ekvivalent enak 60 g BPK₅ na prebivalca na dan). Njena povprečna obremenitev pa znaša 100.000 PE_{B60}. Sama čistilna naprava je namenjena za odstranjevanje ogljikovih komponent iz odpadne vode, ni pa projektirana za odstranjevanje dušika in fosforja. Na čistilno napravo doteka mešanica komunalne, industrijske in padavinske odpadne vode iz občin Domžale, Kamnik, Mengeš in Trzin. Število prebivalcev, ki odvaja vodo na KČN Domžale-Kamnik, je 53.000, delež industrijske odpadne vode, ki priteka nanjo znaša 37 % po volumnu in 44 % po parametru KPK, povprečna vrednost KPK za dotok znaša 504 mg/L, povprečen volumski dotok pa 830 m³/h (Spletni vir 1). Povprečni letni učinek čiščenja KČN Domžale-Kamnik za leto 2012 je podan v preglednici 1.

Preglednica 1: Učinek čiščenja CČN Domžale-Kamnik v letu 2012 (Letno poročilo družbe JP Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik d.o.o. za leto 2012, 2013: str. 17)

Parameter	Učinek čiščenja
KPK	95,80 %
BPK ₅	98,60 %
celotni fosfor	57,20 %
celotni dušik	46,10 %

2.3 Uporaba naprednih oksidacijskih postopkov za dezinfekcijo vode

Klor je še vedno najpogosteje uporabljeno dezinfekcijsko sredstvo za pripravo pitne vode in dezinfekcijo vode na številnih drugih področjih (Čehovin, 2009). Bistvena prednost dezinfekcijskih sredstev, ki temeljijo na kloru, je v vzdrževanju dezinfekcijskega učinka, s čimer je zagotovljena varnost uporabnikom ob potencialnem naknadnem onesnaženju (pitne) vode. V primeru dezinfekcije bazenskih, tehnoloških, industrijskih, odpadnih voda je sekundarna dezinfekcija manj pomembna, uporaba NOP pa s tem bolj primerna (Weiner, 2013).

Ozon je bil prvič uporabljen za dezinfekcijo bazenske vode, kakor tudi za oksidacijo onesnažil v bazenski vodi, v šestdesetih letih preteklega stoletja (Zwiener in sod., 2005). Prednost uporabe ozona pri pripravi bazenskih voda je v zmanjšanju potrebnih količin sekundarnega dezinfekcijskega sredstva (klora) in s tem zmanjšanju dražilnih učinkov na kopalca (Degremont, 2007). Z nadomeščanjem klora z ozonom se prav tako preprečuje nastanek kloraminov in trihalometanov (THM) v bazenskih vodah. Zwiener in sod. (2005) so ugotovili, da z uporabo NOP v bazenskih vodah ne le preprečimo nastanek THM in ostalih stranskih produktov dezinfekcije s klorom, temveč se te lahko tudi učinkovito naknadno odstranjuje. Za najbolj učinkovit proces se je izkazala kombinacija vodikovega peroksida in ozona, pri kateri je bila, v primerjavi s klasično uporabo ozona, dokazana tudi višja stopnja odstranitve skupnega organskega ogljika (TOC).

Uporaba NOP za potrebe dezinfekcije pitne vode je v veliki meri odvisna od vodne matrice konkretne vode oziroma njenih kemijskih in fizikalnih lastnosti ter prisotnih onesnažil. Uporabnost NOP za namene priprave pitne vode začne namreč naraščati šele v primeru prisotnosti mikroonesnažil v vodi (Melin, 2000). Pri odstranjevanju metil tetra-butil etra (MTBE, zamenjava za svinec v motornih gorivih - preprečevanje prezgodnjega vžiga goriva v pregretem motorju) iz pitne vode je v Združenih državah že v uporabi kombinacija H_2O_2/O_3 . Poznan je tudi primer uspešnega odstranjevanja tetrakloroetena (PCE) s pomočjo H_2O_2/UV procesa v vodarni v Kanadi (Melin, 2000).

Ko govorimo o pripravi pitne vode z NOP, je potrebno upoštevati tudi možen nastanek določenih stranskih produktov. Reakcije s hidroksilnimi radikali tvorijo reaktivne organske radikale, ti pa nadalje hitro oksidirajo in se nato povezujejo z raztopljenim kisikom ter tvorijo peroksi radikale ($ROO\cdot$). Slednji so nato podvrženi verižnim reakcijam, ki tvorijo paleto oksidiranih stranskih produktov. Molska masa stranskih produktov predstavlja < 40 % delež glede na molsko maso spojine, ki se jo odstranjuje. Najpomembnejši stranski produkt predstavljajo karboksilne kisline, ki, glede na ostale stranske produkte zaradi nižje konstante reakcije, razpadajo počasneje. Poleg karboksilnih kislin predstavljajo skrb tudi halogenirane očetne kisline, ki so stranski produkt oksidacije halogeniranih alkenov npr. trikloroetena. Ob vsem tem moramo poudariti, da so ob zadostnem reakcijskem času

skoraj vsi (> 99 %) stranski produkti uničeni. Same koncentracije stranskih produktov (aldehidi, ketonske kisline, karboksilne kisline) razpada naravnih organskih snovi v pripravi pitne vode z ozonom ne predstavljajo nevarnosti za človeško zdravje. Njihova biorazgradljivost je v primerjavi z njihovimi »starševskimi« spojinami, naravnimi organskimi snovmi (NOM) mnogo večja (Crittenden in sod., 2005). Pri uporabi ozona kot samostojnega oksidanta ali v kombinaciji z drugimi oksidanti (npr. NOP) se tvorita dva tipa stranskih produktov. Prvi so organske narave in so posledica razpada molekul naravnih organskih snovi (NOM). V največji meri gre za aldehide in ketonske kisline. Drugi tip predstavlja anorganski bromat (BrO_3^-), ki je posledica prisotnosti bromidnega iona (Br^-) v surovi vodi. (Crittenden in sod., 2005).

2.4 Zakonodaja in predpisi na področju čiščenja in odvajanja odpadnih voda

Za širše razumevanje področja čiščenja in odvajanja odpadne vode, kamor uvrščamo tudi čiščenje z naprednimi oksidacijskimi procesi, je potrebno poznati zakonsko podlago, ki ureja področje čistilnih naprav ter zakonodajo, ki določa mejne vrednosti emisij iz teh naprav.

Temeljni zakon širšega področja varstva okolja, kamor uvrščamo čiščenje odpadnih voda, ureja Zakon o varstvu okolja (UL RS, št. 39/2006). Ta s ciljem preprečevanja in zmanjšanja obremenjevanja okolja, trajnostne rabe naravnih virov ohranjanja in izboljšanja kakovosti okolja, zmanjšanja rabe energije in večje uporaba obnovljivih virov energije, odpravljanja posledic obremenjevanja okolja, izboljšanja porušenega naravnega ravnovesja in ponovnega vzpostavljanja njegovih regeneracijskih sposobnost, povečevanja snovne učinkovitosti proizvodnje in potrošnje ter opuščanje in nadomeščanje uporabe nevarnih snovi določa temeljna načela varstva okolja in ukrepe na dotičnem področju (povzeto po UL RS, št. 39/2006).

Iz zgoraj omenjenega zakona izhaja cela vrsta podzakonskih predpisov, ki podrobneje urejajo odvajanje in čiščenje odpadnih voda. V prvi vrsti je tu Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (UL RS, št. 64/2012), ki prvenstveno določa mejne vrednosti emisije snovi in toplote v vode in javno kanalizacijo.

Področje čistilnih naprav in njihovih emisij pokriva Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav (UL RS, št. 45/07, 63/09, 105/10), katere določbe se uporabljajo za odvajanje in čiščenje komunalne odpadne vode, ki se odvaja neposredno ali posredno v vode. Določbe te uredbe se med drugim uporabljajo tudi za vode, ki so po svoji sestavi mešanice komunalne in industrijske odpadne vode in se odvajajo v javno kanalizacijo.

V primeru odpadne vode, ki nastaja izključno v industrijski ali storitveni dejavnosti, so zahteve zakonodaje za celo vrsto posameznih industrijskih naprav oz. posameznih industrijskih dejavnosti predpisane v obliki uredb (40 uredb), ki določajo mejne vrednosti emisij in ukrepe v zvezi za njihovo zmanjševanje v vsaki od teh naprav oz. dejavnosti.

Ta stran je namenoma prazna.

3 METODE IN MATERIALI

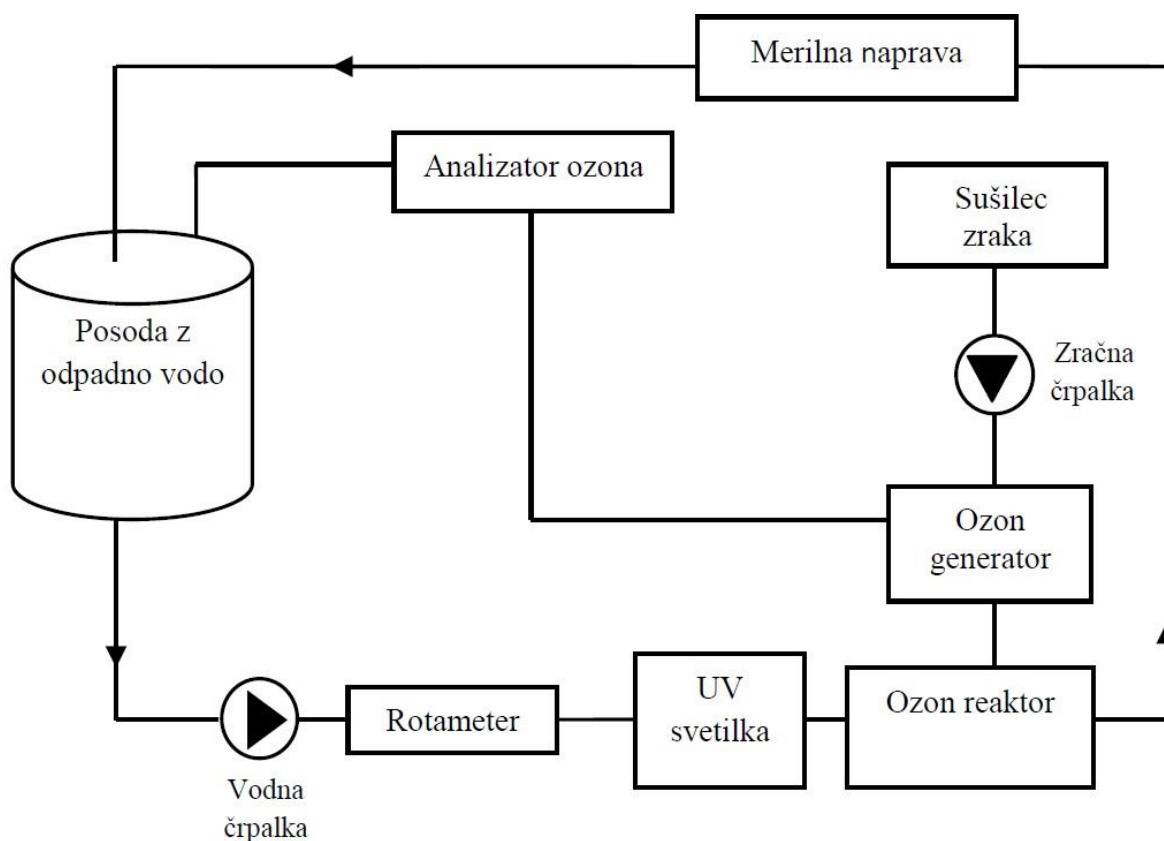
Poskuse sem izvajal na odpadni komunalni vodi, odvzeti na iztoku CČN Domžale-Kamnik v obdobju od 29. januarja 2013 do 4. junija 2013. Delo s pridobljenimi vzorci je potekalo na laboratorijski pilotni čistilni napravi za napredne oksidacijske postopke (NOP pilotna čistilna naprava), ki je locirana v laboratoriju Fakultete za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani, Inštituta za zdravstveno hidrotehniko, kjer so bile opravljene tudi vse kemijske analize.

3.1 Opis NOP pilotne čistilne naprave

NOP pilotna čistilna naprava je bila izdelana v okviru mednarodnega raziskovalnega projekta Cornet z naslovom »Zmanjševanje porabe sveže vode v industriji s ponovno uporabo (recikliranjem) odpadnih voda, očiščenih z naprednimi oksidacijskimi postopki (AOP)« in akronimom AOP4WATER. Naprava je zasnovana na način, da lahko na njej izvajamo oziroma poljubno kombiniramo več različnih procesov oksidacije. Modularna zasnova naprave namreč omogoča, da posamezne procesne module preprosto vklopimo ali izklopimo glede na željen način delovanja oz. čiščenja.

NOP pilotna čistilna naprava (Slika 7) je sestavljena iz plastične posode oziroma rezervoarja za odpadno vodo (v mojem primeru komunalno odpadno vodo), vodne črpalke (Iwaki Magnet Pump, Iwaki co. LTD), zračne črpalke (KNF Neuberger), modula sušilca zraka (Lufttrockner module LTM 110-60, AquaCare), reaktorja ozona (Ozonreaktor OZR 75, AquaCare), generatorja ozona (BasiTech III, AquaCare, 500 mg/h), analizatorja ozona (BMT 964 C, BMT Messtechnik), rotametra (GEMÜ 55/21/14), merilne naprave (Consort C3040) in UV svetilke (Sterilight copper, Viqua, 12 W).

Volumen rezervoarja za odpadno vodo znaša 15,0 L. Minimalen volumen odpadne vode v rezervoarju, ki še omogoča nemoteno delovanje naprave, znaša 3,0 L. Volumen same pilotne naprave pa znaša 4,0 L. Na začetku posameznega poskusa je v napravi krožilo maksimalno 7,7 L vode. Sama količina vzorčene vode v kroženju se je med poskusi zaradi vmesnega odvzemanja vzorcev manjšala in na koncu dosegla minimalno količino 7,0 L.



Slika 7: Shema laboratorijske NOP pilotne čistilne naprave (Krivograd Klemenčič in sod., 2013: str. 36)

3.1.1 Opis delovanja NOP pilotne čistilne naprave

Na NOP pilotni napravi sem opravil poskuse z naslednjimi oksidanti oz. njihovimi kombinacijami:

- ozon (O_3),
- ultravijolična svetloba (UV),
- vodikov peroksid (H_2O_2),
- UV + H_2O_2 ,
- O_3 + H_2O_2 ,
- O_3 + UV,
- O_3 + UV + H_2O_2 ,
- kontrolni poskus (brez uporabe NOP procesov).

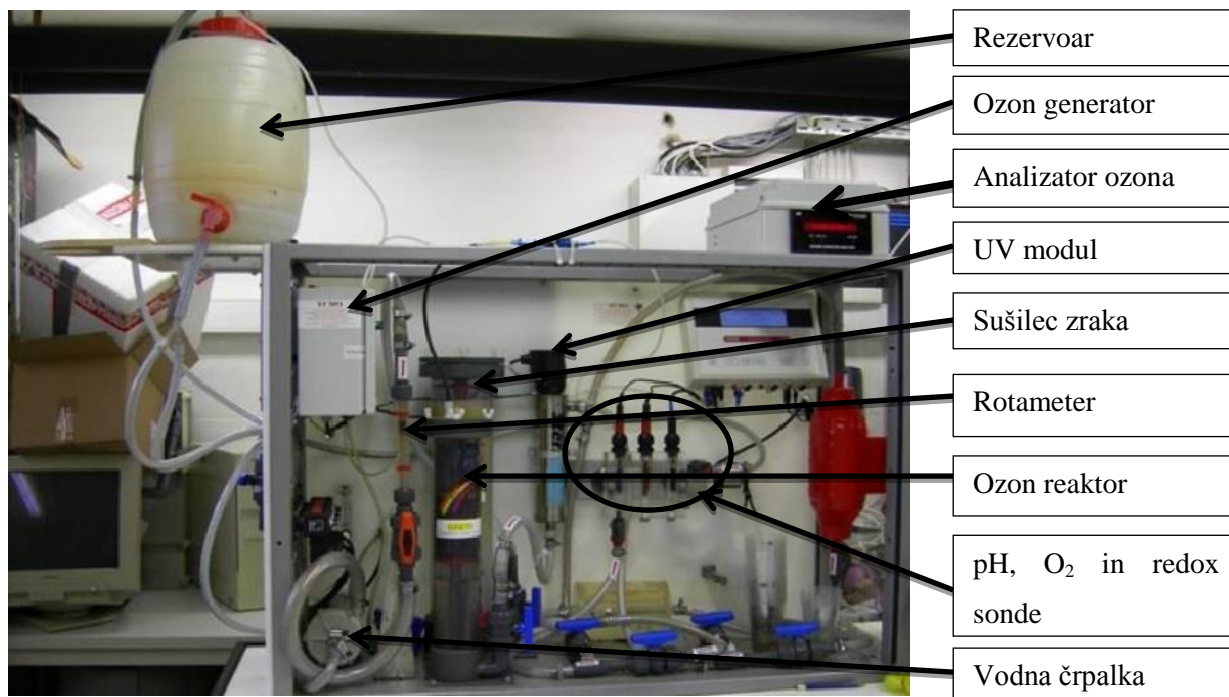
Ozon, ki se uporablja za ozonacijo v pilotni napravi, je proizveden iz posušenega zraka z maksimalno možno produkcijo 500 mg/h, sam tok zraka v sistemu pa je omejen na 1 L/min. Zrak se pred vstopom v generator ozona suši s pomočjo »silica« gela. Tok zraka se regulira z rotametrom, ki je postavljen za zračno črpalko. V reaktorju ozona (Slika 8) se ta uvaja skozi dno reaktorja in se nato topi ter reagira s snovmi v vodi, medtem ko se dviguje skozi vodni stolp reaktorja.

Med izvajanjem poskusov ob prisotnosti ozona se je njegova koncentracija merila z analizatorjem ozona na vhodnem (generator ozona) in izhodnem (posoda z odpadno vodo) merilnem mestu. Meritev koncentracije ozona je potekala izmenično med merilnima mestoma. Zabeležene doze ozona v NOP poskusih, kjer je bil uporabljen ozon, so prikazane v preglednici 2. Merilna naprava je znotraj sistema merila tudi vrednosti redoks potenciala, pH, temperaturo in vsebnost kisika v testirani vodi. Interval beleženja vrednosti zaznanih z merilno napravo je znašal 30 s.

Preglednica 2: Doze ozona v različnih poskusih

Poskus	Doza ozona [g/m ³]
O ₃	6,1-11,8
UV+ O ₃	5,6-9,7
O ₃ + H ₂ O ₂	4,8-6,2
H ₂ O ₂ + O ₃ +UV	6,2-7,0

UV svetlobo zagotavlja svetilo z nazivno močjo 12 W, dejanska moč žarnice pa znaša 10 W. UV doza, ki jo svetilo zmožno zagotavljati, znaša več kot 40 mJ/cm². Maksimalen pretok skozi modul svetila je 15 L/min.



Slika 8: Sestavni deli NOP pilotne čistilne naprave

Vodikov peroksid (H₂O₂) je bil na samem začetku posameznega poskusa dodan direktno v posodo z odpadno vodo. Dozirana količina H₂O₂ je bila preračunana po metodi Kim s sod. (1997), ki predvideva doziranje 2,125 g H₂O₂ na vsak gram KPK. Za preizkušeno odpadno vodo je količina znašala 2,1 mL 30 % raztopine vodikovega peroksida.

Sistem je v celoti obratoval v neprekinjenem tj. krožnem načinu s pretokom vodnega toka vzorca 60 L/h. Pretok vzorca je bil reguliran z rotametrom, postavljenim za vodno črpalko. Čas zadrževanja vodnega vzorca v NOP pilotni čistilni napravi je bil podaljšan z recirkulacijo testirane vode, kar je tudi omogočilo, da se je voda popolnoma premešala.

Upravljanje NOP pilotne čistilne naprave poteka preko računalniškega programa Micro Cleaning Plant, s pomočjo katerega vklopamo in izklopamo posamezne komponente sistema.

3.2 Opis eksperimentalnega dela

Odvzem vzorcev komunalne odpadne vode na CČN Domžale-Kamnik je potekal na iztoku iz čistilne naprave (Slika 9). Vzorci odpadne vode so bili vedno odvzeti na dan opravljanja kemijskih analiz, s čimer sem se izognil daljšemu hranjenju odvzetih vzorcev. Odvzem vzorcev je vedno potekal med tednom v jutranjem času (ob 8. uri), s čimer sem želel zagotoviti medsebojno podobno sestavo vzorcev odpadne vode. Poskuse sem izvajal od 29. januarja 2013 do 4. junija 2013. Datumi odvzema vzorcev in izvedeni poskusi so prikazani v Preglednici 3. Čas analiziranja vzorcev je bil, zaradi tehničnih razlogov ter zasedenosti pilotne NOP čistilne naprave, podaljšan iz predvidenega meseca dni na pol leta.



Slika 9: Mesto odvzema vzorcev na iztoku centralne čistilne naprave Domžale – Kamnik

Preglednica 3: Datumi odvzema vzorcev ter opravljenih poskusov

Datum odvzema vzorca in datum analize	Opravljen poskus
29. 1. 2013	Kontrolni poskus (brez uporabe NOP)
30. 1. 2013	O ₃
31. 1. 2013	UV
5. 2. 2013	H ₂ O ₂
20. 2. 2013	UV + H ₂ O ₂
20. 5. 2013	UV + O ₃
3. 6. 2013	O ₃ + H ₂ O ₂
4. 6. 2013	H ₂ O ₂ + O ₃ + UV

Z namenom delne odstranitve neraztopljenih trdnih snovi so bili vzorci surove odpadne vode, po transportu v laboratorij, prefiltrirani s filtri (Sartorius-stedim, Grade 388, 10-15 μm , osnovna teža 84 g/m^2). Neraztopljene trdne snovi bi namreč v primeru vnosa v NOP pilotno čistilno napravo lahko povzročale tehnične težave oziroma povzročile zamašitev ventilov na napravi. Filtriranje je potekalo s pomočjo presesalne buče, vodne črpalke in Büchnerjevega lijaja, v katerega je bil položen filterski papir. Postopek filtracije je prikazan na Sliki 10.



Slika 10: Filtracija vzorcev v laboratoriju

Pred začetkom poskusa je bilo potrebno napolniti rezervoar NOP pilotne naprave s cca. 14 L prefiltrirane odpadne vode. Presežen volumen je bil potreben zaradi spiranja NOP pilotne naprave in egaliziranja testiranega vzorca v NOP pilotni čistilni napravi.

Poskus se je pričel, ko so bili, za posamezen poskus, nastavljeni obratovalni parametri NOP pilotne čistilne naprave (pretok vzorca skozi sistem, tok zraka) in vklopljene potrebne komponente oziroma moduli. V primeru analize vodikovega peroksida pa je bilo potrebno ob pričetku poskusa dodati slednjega v rezervoar.

Opravil sem poskuse s tremi različnimi vrstami oksidantov, in sicer vodikovim peroksidom, ozonom ter UV svetlobo in njihovimi medsebojnimi kombinacijami (Preglednica 3). Vsak od poskusov je trajal 240 minut. Med poskusi sem v rednih časovnih intervalih po 40 minut odvezal 100 mL vzorca iz NOP pilotne čistilne naprave. Pri vsakem poskusu je bilo tako odvzetih 7 vzorcev. Na Sliki 11 je prikazan odvzem vzorca med poskusom.



Slika 11: Odvzem vzorca med poskusom

3.2.1 Kemijske analize vzorcev

Vsi pridobljeni vzorci so bili analizirani v kemijskem laboratoriju Inštituta za zdravstveno hidrotehniko Fakultete za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani.

Za vse vzorce so bile izmerjene oziroma analizirane vrednosti barve pri 436 nm, 525 nm in 620 nm. Pri vzorcih, kjer v procesu oksidacije ni bil uporabljen vodikov peroksid, je bila prav tako za vse vzorce izmerjena kemijska potreba po kisiku (KPK). V primeru uporabe vodikovega peroksida v posameznem poskusu smo se odločili, da izvedemo analizo KPK le za prvi in zadnji vzorec. Prebitek

vodikovega peroksida v vzorcu namreč onemogoča natančno meritev KPK in ga je bilo zato pred samo analizo potrebno odstraniti, kar pa je bilo tehnično izvedljivo le za dva vzorca.

Analizirani parametri prvega in zadnjega (tj. sedmega vzorca) pri vsakem od poskusov so bili:

- kemijska potreba po kisiku (KPK),
- biokemijska potreba po kisiku v 5 dneh (BPK₅),
- skupne suspendirane snovi (TSS),
- pH,
- električna prevodnost (EP),
- amonijev dušik (NH₄⁺-N),
- nitratni dušik (NO₃⁻-N),
- nitritni dušik (NO₂⁻-N)
- celotni dušik (TN)
- celotni dušik po Kjeldahlu (TKN)
- organski dušik (ON),
- celotni fosfor (TP),
- ortofosfat (PO₄³⁻P).

Analizne oziroma merilne metode, uporabljene za analiziranje izbranih parametrov, so prikazane v Preglednici 4. Za analiziranje parametrov barve, KPK, TSS, NH₄, NO₃, NO₂, TN, TKN, ON, TP, PO₄ smo uporabili prenosni spektrofotometer HACH DR 2800. Za analiziranje parametra BPK₅ je bil uporabljen manometer TWT Oxi top (Slika 12) in za analiziranje parametra EP multimeter HACH HQ 40d. Za analiziranje pH je bil uporabljen analizator Eutech CyberScan pH 510.

Preglednica 4: Merilne metode, uporabljene pri analiziranju izbranih parametrov

Parameter	Enota	Merilna metoda
Barva (436 nm, 525 nm, 620 nm)	m ⁻¹	SIST EN ISO 7887
KPK	mg/L	ISO 6060
BPK ₅	mg/L	SIST EN 1899 - 2
TSS	mg/L	SIST ISO 11923
pH	/	ISO 10523
EP	μS/cm	elektrometrično
NH ₄ -N	mg/L	ISO 7150 - 1,2
NO ₃ -N	mg/L	SIST ISO 7890 - 1
NO ₂ -N	mg/L	SIST EN 26777
TN	mg/L	/
TKN	mg/L	SIST EN 25663

Parameter	Enota	Merilna metoda
ON	mg/L	/
TP	mg/L	ISO 6878 -1
PO ₄ -P	mg/L	ISO 6878 -1



Slika 12: Analiza biokemijske potrebe po kisiku (BPK₅) in pH

4 REZULTATI

4.1 Značilnosti uporabljene komunalne odpadne vode

Rezultati kemijskih analiz prefiltrirane odpadne komunalne vode so prikazani v Preglednici 5. Število analiziranih vzorcev se ujema s številom opravljenih poskusov na NOP pilotni čistilni napravi (tj. osem vzorcev oz. poskusov). Vsi vzorci so bili odvzeti na dan analize, kot je to opisano v poglavju 3.2. Prav tako vsi analizirani parametri že pred obdelavo v NOP pilotni čistilni napravi zadostujejo mejnim vrednostim parametrov odpadne vode, ki se sme odvajati iz komunalne čistilne naprave in so zahtevane za izpust očiščene vode v vodotok. To je pričakovano, saj gre za iztok iz delujoče komunalne čistilne naprave. Zaradi razlik v vrednostih izmerjenih parametrov posameznih vzorcev je v Preglednici 5 naveden tudi stolpec s povprečnimi vrednostmi parametrov.

Preglednica 5: Rezultati fizikalnih in kemijskih analiz surove odpadne vode po filtriranju in njihovo povprečje

Parameter	Enota	Izmerjene vrednosti								Povprečje
		Kontrolni	O ₃	UV	H ₂ O ₂	UV + H ₂ O ₂	O ₃ + UV	O ₃ + H ₂ O ₂	O ₃ + H ₂ O ₂ +UV	
Barva:										
436nm	m ⁻¹	1,79	1,93	1,9	1,4	2,23	1,69	1,59	1,58	1,76
525nm	m ⁻¹	0,717	0,791	0,716	0,571	0,832	0,814	0,803	0,859	0,763
620nm	m ⁻¹	0,466	0,528	0,463	0,422	0,567	0,545	0,515	0,612	0,515
KPK	mg/L	38	34	32	24	43	47	43	37	37
BPK ₅	mg/L	21	13	11	16	15	8	6	4	12
TSS	mg/L	5	6	5	4	7	5	5	5	5
pH	-	7,11	7,27	7,4	7,44	7,48	7,3	7,49	7,38	7,36
EP	μS/cm	1020	932	951	842	947	729	781	901	888
NH ₄ -N	mg/L	4,55	4,5	3,09	3,72	13,3	0,65	0,43	0,42	3,83
NO ₃ -N	mg/L	7,6	9,9	8,9	7,2	4,8	6,9	6,6	8,2	7,5
NO ₂ -N	mg/L	0,478	0,351	0,247	0,268	0,148	0,123	0,067	0,052	0,22
TN	mg/L	13,08	16,3	13,7	15	27,5	8,5	18,7	10,8	15,45
TKN	mg/L	5	6	4,5	7,5	22,5	1,5	12	2,5	7,7
ON	mg/L	0,45	1,5	1,4	3,8	9,2	0,9	11,6	2,1	3,87
TP	mg/L	3,07	3,07	3,52	2,84	3,58	3,64	2,52	2,76	3,13
PO ₄ -P	mg/L	2,64	2,97	3,22	1,86	2,58	2,7	2,03	2,53	2,57

4.2 Rezultati čiščenja komunalne odpadne vode z NOP pilotno čistilno napravo

4.2.1 Barva

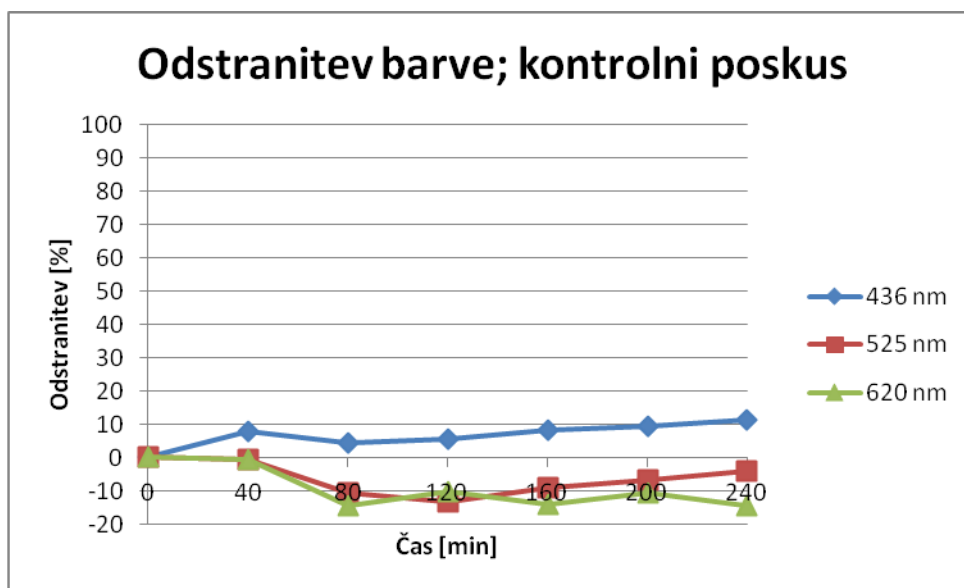
V Preglednicah 6 do 13 so, za vse opravljene poskuse v nalogi, prikazane izmerjene vrednosti barve pri različnih absorbancah (436 nm, 525 nm, 620 nm). Vzorci posameznega poskusa so bili odvzeti iz pilotne naprave v rednih časovnih intervalih po 40 minut. To pomeni, da je bil vzorec 0 odvzet pred

začetkom posameznega NOP procesa ali vklopa kombinacije različnih NOP procesov oziroma dodatka vodikovega peroksida v rezervoar. Vzorec 1 je bil odvzet po 40 minutah, vzorec 2 po 80 minutah, vzorec 3 po 120 minutah, vzorec 4 po 160 minutah, vzorec 5 po 200 minutah ter vzorec 6 po preteklem času 240 minut.

V Grafikonih 1 do 8 so, za vse poskuse opravljene v nalogi, prikazane učinkovitosti odstranitve barve pri različnih absorbancah (436 nm, 525 nm, 620 nm), in sicer v odvisnosti od časa trajanja NOP poskusa.

Preglednica 6: Sprememba barve pri različnih absorbancah za kontrolni poskus (brez uporabe NOP)

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436 nm	m ⁻¹	1,79	1,65	1,71	1,69	1,64	1,62	1,59
525 nm	m ⁻¹	0,717	0,72	0,793	0,812	0,782	0,765	0,745
620 nm	m ⁻¹	0,466	0,468	0,534	0,514	0,532	0,515	0,533

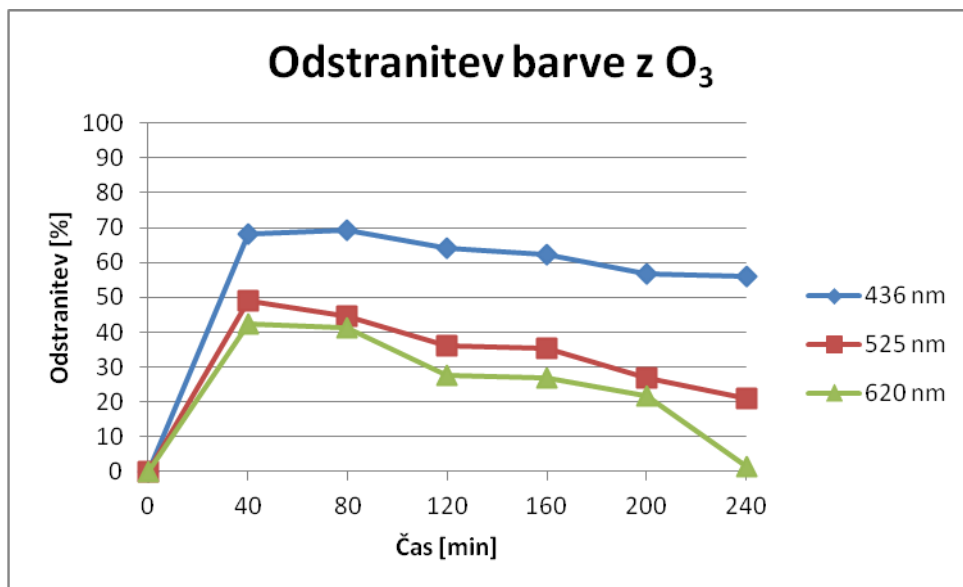


Grafikon 1: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za kontrolni poskus (brez uporabe NOP)

Iz Grafikona 1 je razvidno, da ni prišlo do znatnih sprememb oziroma do odstranitve barve pri kontrolnem poskusu, ko ni bil uporabljen oksidant. Po 240 minutah je bila pri 436 nm zaznana 11 % odstranitev barve, medtem ko je bila, pri valovnih dolžinah 525 nm in 620 nm, sprememba oziroma odstranitev barve negativna. Sprememba je znašala - 4 % (pri 525 nm) ter - 14 % (pri 620 nm).

Preglednica 7: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus z ozonom

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436nm	m ⁻¹	1,93	0,617	0,592	0,693	0,729	0,835	0,846
525nm	m ⁻¹	0,791	0,403	0,438	0,505	0,511	0,578	0,626
620nm	m ⁻¹	0,528	0,305	0,311	0,383	0,385	0,413	0,521

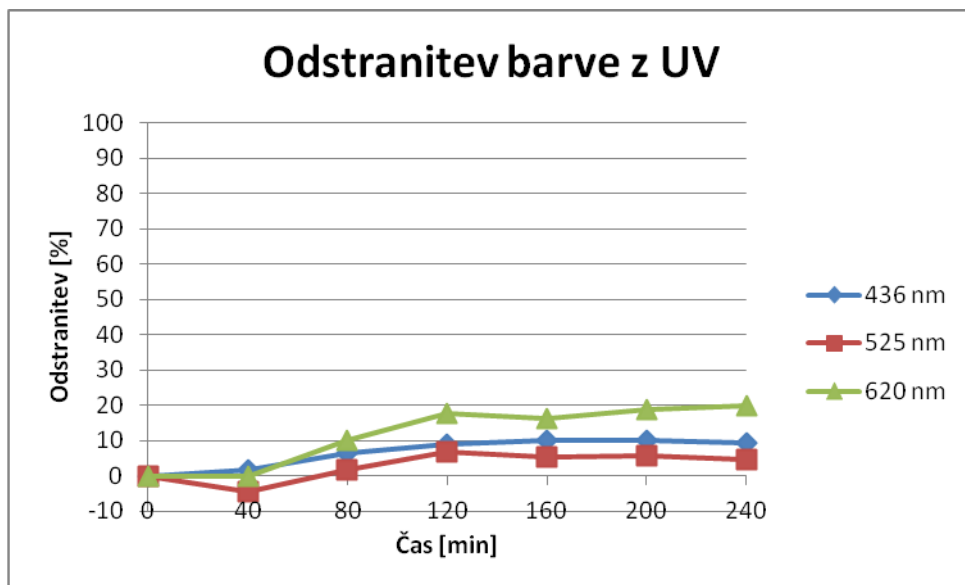


Grafikon 2: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus z ozonom

Kot je prikazano na Grafikonu 2, je bil znaten delež razbarvanja v primeru uporabe ozona dosežen po preteku 40 minut, in sicer 68 % pri 436 nm, 49 % pri 525 nm in 42 % pri 620 nm. Rezultati kažejo zmanjševanje odstotka odstranitve barve vse do 240 minute, ko je odstranitev barve znašala 56 % pri 436 nm, 21 % pri 525 nm ter 1 % pri 620 nm.

Preglednica 8: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus z UV svetlobo

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436nm	m ⁻¹	1,9	1,87	1,78	1,73	1,71	1,71	1,72
525nm	m ⁻¹	0,716	0,748	0,703	0,668	0,678	0,675	0,682
620nm	m ⁻¹	0,463	0,464	0,416	0,381	0,387	0,376	0,371

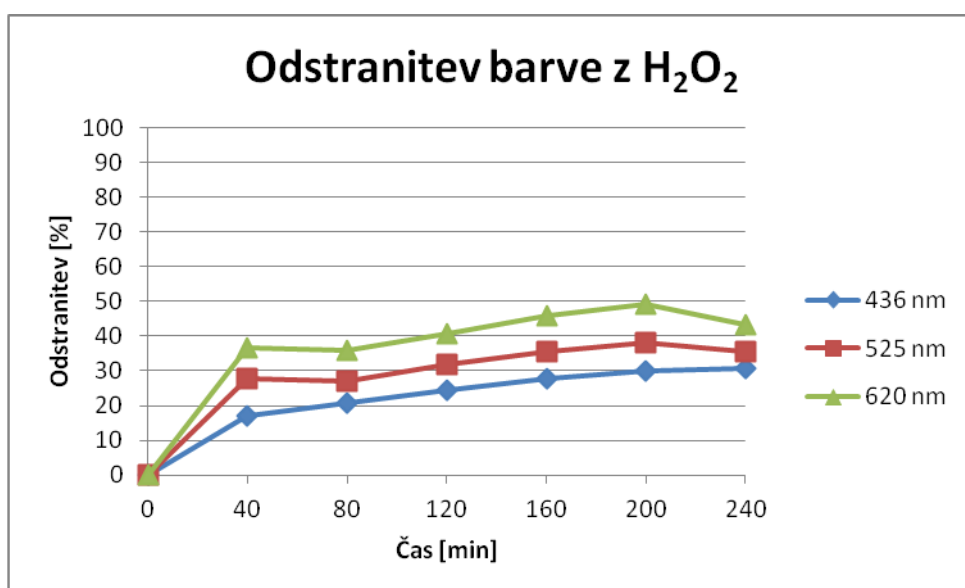


Grafikon 3: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus z UV svetlobo

Grafikon 3 kaže, da je bila, v primeru odstranjevanja barve z UV svetlobo, dosežena 9 % odstranitev barve pri 436 nm, 5 % odstranitev barve pri 525 nm in 20 % odstranitev barve pri 620 nm.

Preglednica 9: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus z vodikovim peroksidom

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436nm	m^{-1}	1,4	1,16	1,11	1,06	1,01	0,979	0,969
525nm	m^{-1}	0,571	0,412	0,417	0,39	0,369	0,354	0,369
620nm	m^{-1}	0,422	0,267	0,27	0,25	0,228	0,215	0,239

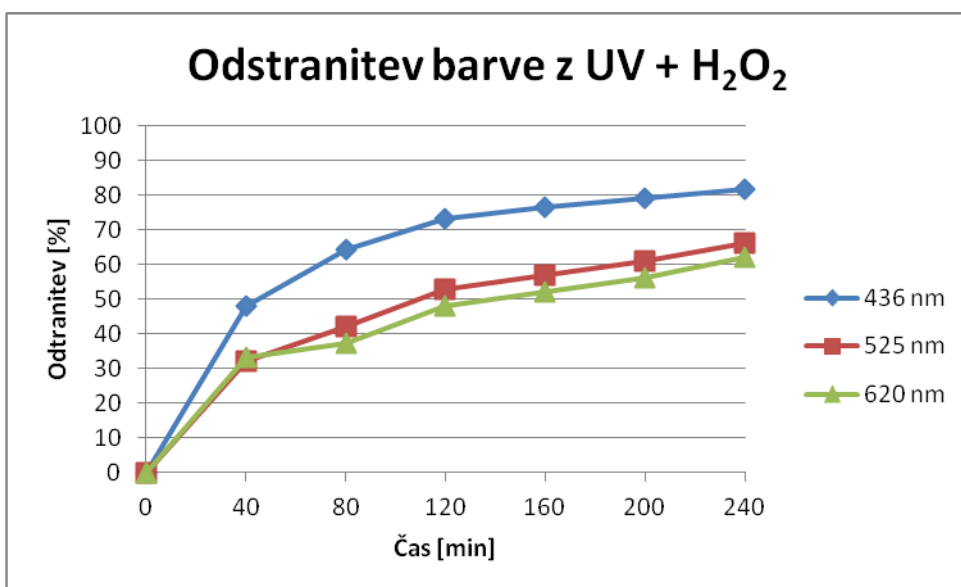


Grafikon 4: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus z vodikovim peroksidom

Grafikon 4 prikazuje odstranitev barve v primeru uporabe vodikovega peroksida. Za valovni dolžini 525 nm in 620 nm je bil delež odstranitve barve najvišji po pretečenih 200 minutah in je znašal 38 % odstranitev pri 525 nm ter 49 % odstranitev pri 620 nm. Po preteku 240 minut je odstranitev barve znašala 31 % pri 436 nm in le 35 % pri 525 nm ter 43 % pri 620nm.

Preglednica 10: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in vodikovega peroksida

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436nm	m ⁻¹	2,23	1,16	0,795	0,599	0,527	0,469	0,407
525nm	m ⁻¹	0,832	0,566	0,482	0,391	0,358	0,324	0,28
620nm	m ⁻¹	0,567	0,378	0,356	0,295	0,271	0,248	0,215

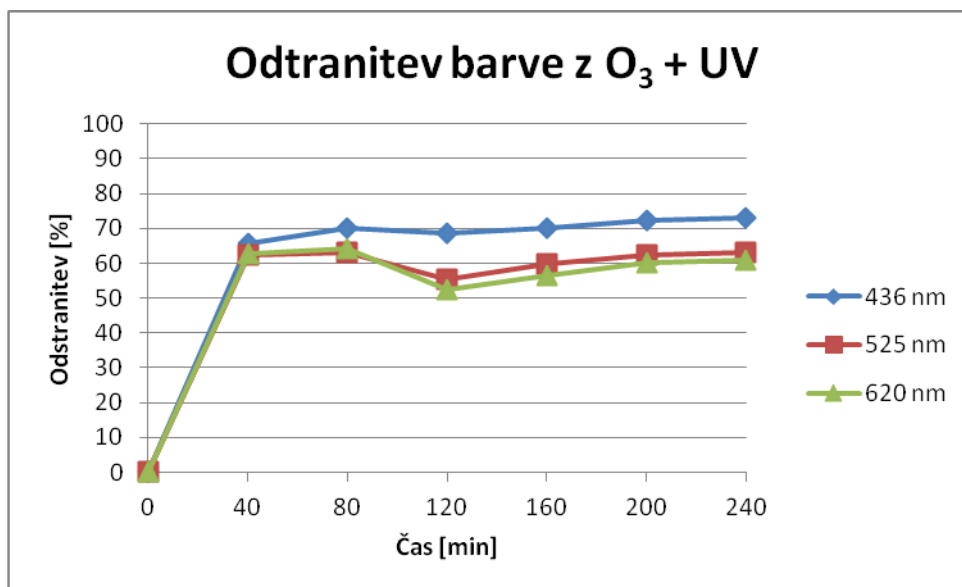


Grafikon 5: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in vodikovega peroksida

Na Grafikonu 5 je prikazana učinkovitost odstranitve barve s kombinacijo vodikovega peroksida in UV svetlobe. S kombinacijo je bila dosežena 82 % odstranitev barve pri 436 nm, 66 % odstranitev barve pri 525 nm in 62 % odstranitev barve pri 620 nm.

Preglednica 11: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in ozona

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436nm	m ⁻¹	1,69	0,578	0,507	0,533	0,503	0,466	0,456
525nm	m ⁻¹	0,814	0,308	0,301	0,363	0,327	0,307	0,302
620nm	m ⁻¹	0,545	0,203	0,196	0,259	0,238	0,218	0,213

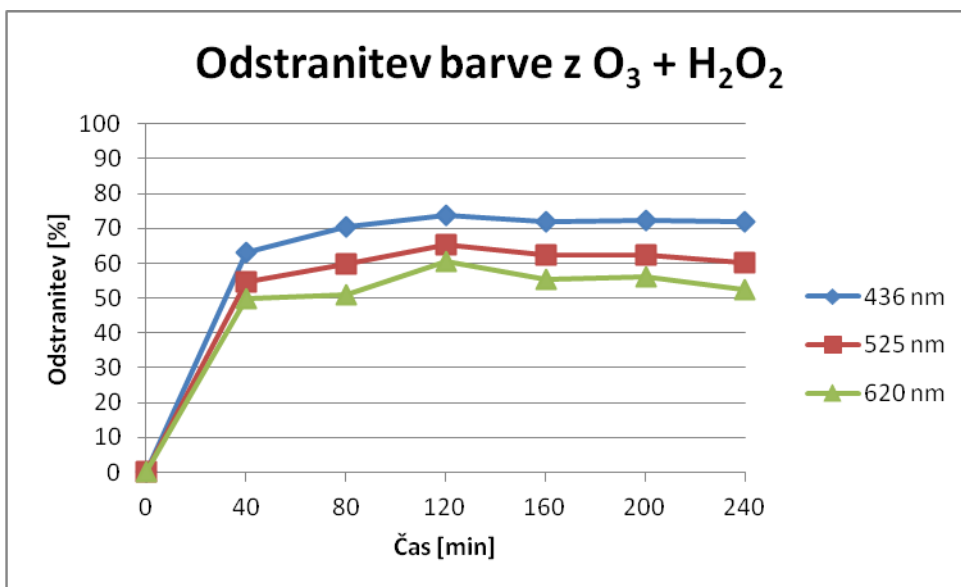


Grafikon 6: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo UV svetlobe in ozona

Grafikon 6 prikazuje odstranitev barve v primeru kombinacije ozona in UV svetlobe. Največje razbarvanje je bilo doseženo po 80 minutah, in sicer pri valovnih dolžinah 525 nm in 620 nm. Razbarvanje je znašalo 63 % pri 525 nm in 64 % pri 620 nm. Delež odstranjene barve se med nadaljevanjem poskusa ni bistveno spreminjal. Končna odstranitev barve je tako znašala 73 % pri 436 nm, 63 % pri 525 nm in 61 % pri 620 nm.

Preglednica 12: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona in vodikovega peroksida

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436nm	m ⁻¹	1,59	0,585	0,468	0,42	0,444	0,44	0,446
525nm	m ⁻¹	0,803	0,363	0,323	0,278	0,301	0,301	0,321
620nm	m ⁻¹	0,515	0,258	0,252	0,203	0,229	0,227	0,246

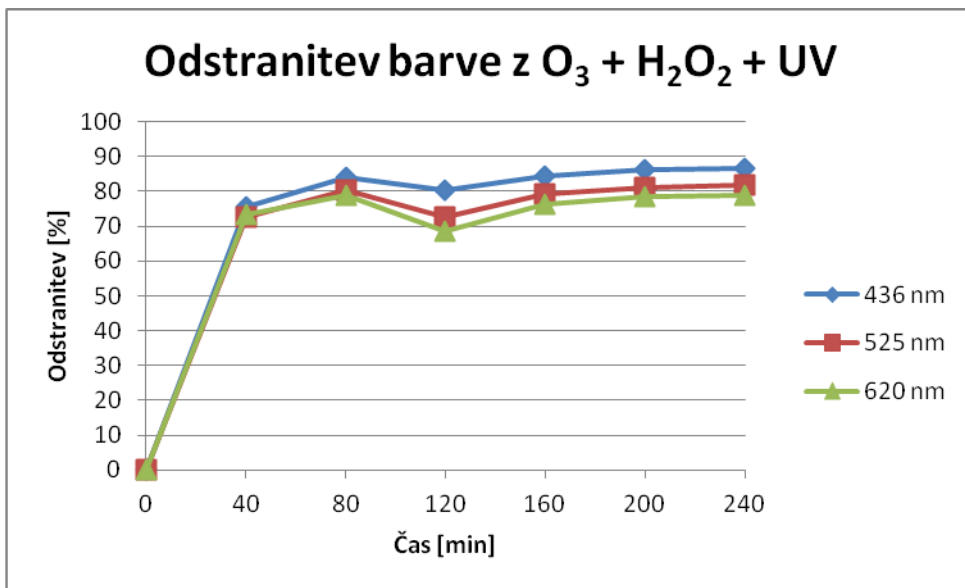


Grafikon 7: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona in vodikovega peroksida

Na Grafikonu 7 je prikazana odstranitev barve s kombinacijo ozona in vodikovega peroksida, ki je izkazala najvišjo stopnjo razbarvanja odpadne vode po 120 minutah. Takrat je delež odstranitve barve znašal 74 % pri 436 nm, 65 % pri 525 nm in 61 % pri 620 nm. Po preteku 240 minut je delež odstranitve barve znašal 72 % pri 436 nm, 60 % pri 525 nm in 52 % pri 620 nm.

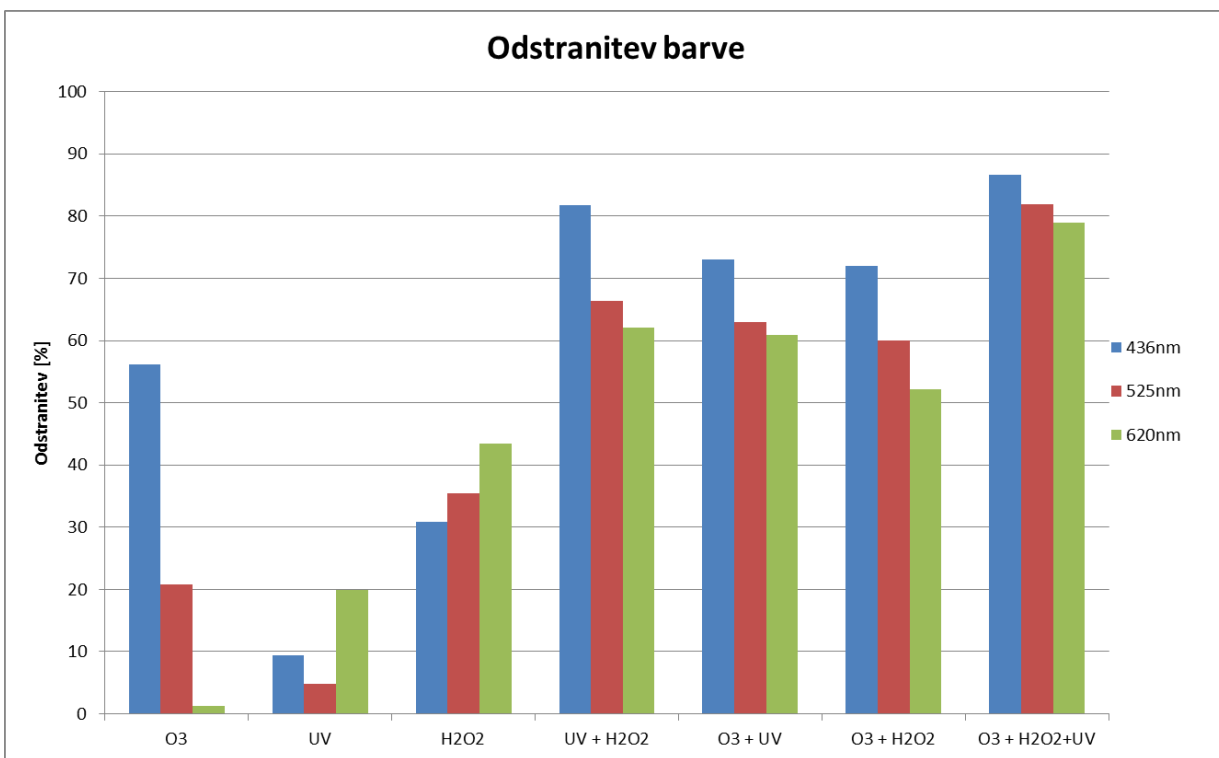
Preglednica 13: Sprememba barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona, vodikovega peroksida in UV svetlobe

Barva	Enota	Vzorec 0	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
436nm	m ⁻¹	1,58	0,386	0,253	0,31	0,244	0,22	0,212
525nm	m ⁻¹	0,859	0,235	0,169	0,234	0,179	0,163	0,156
620nm	m ⁻¹	0,612	0,164	0,13	0,193	0,146	0,131	0,129



Grafikon 8: Učinkovitost odstranitve barve pri različnih absorbancah za poskus s kombinacijo ozona, vodikovega peroksida in UV svetlobe

Grafikon 8 prikazuje delež odstranitve barve v odpadni vodi pri kombinaciji vseh treh oksidacijskih sredstev (tj. ozona, vodikovega peroksida, UV svetlobe). Po preteku 240 minut v NOP pilotni napravi je bila dosežena 87 % odstranitev barve pri 436 nm, 82 % odstranitev barve pri 525 nm in 79 % odstranitev barve pri 620 nm.



Grafikon 9: Učinkovitosti odstranitve barve pri različnih absorbancah po 240 min

Na grafikonu 9 je prikazan delež odstranitve barve v odpadni vodi za vse opravljene poskuse po 240 min pri absorbancah 436 nm, 525 nm in 620 nm.

4.2.2 Kemijska potreba po kisiku

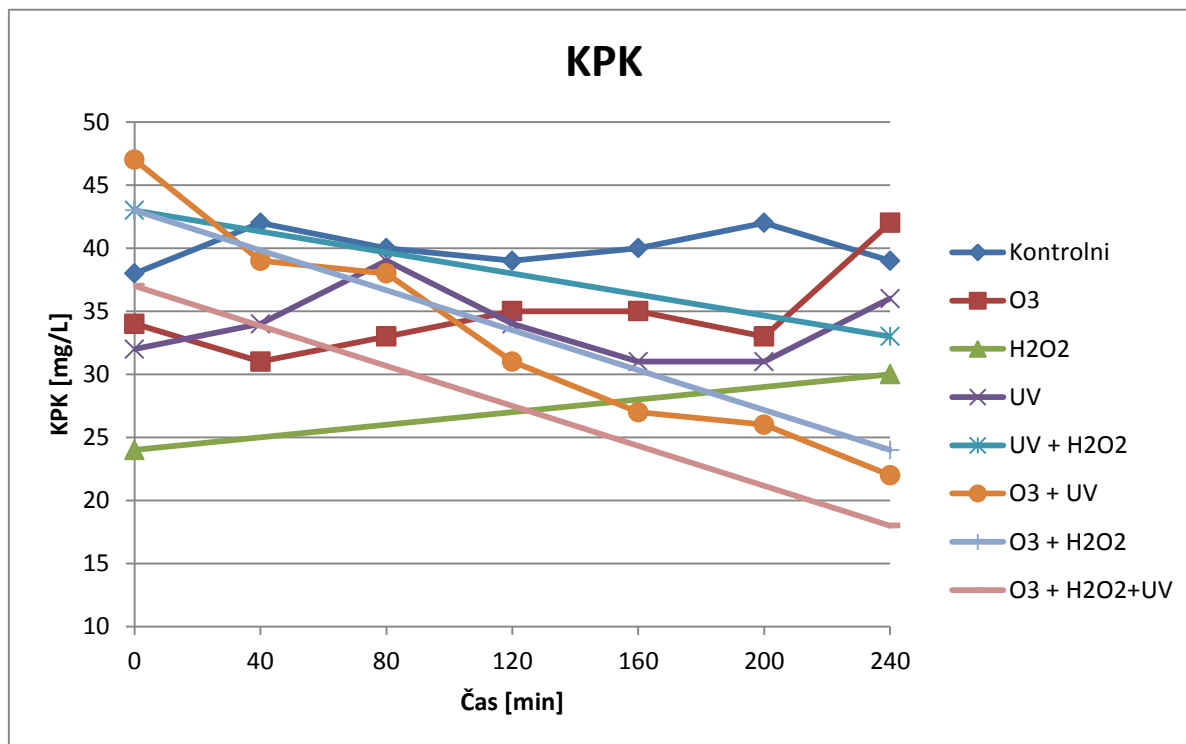
V Preglednici 14 so zbrane izmerjene vrednosti KPK. Analize KPK so bile izvedene na začetku (Vzorec 0) ter na koncu vsakega poskusa (Vzorec 6). V primeru, ko v preizkušnem NOP procesu ni bil prisoten vodikov peroksid, so bile vmesne meritve KPK izvedene v ciklih po 40 minut.

Grafični prikaz spremembe KPK tekom posameznih poskusov je prikazan na Grafikonu 10. V primeru uporabljene kombinacije več oksidantov je vrednost KPK v NOP poskusih padala. V poskusih, kjer je bil uporabljen le en oksidant (O_3 , H_2O_2 , UV) pa se je vrednosti KPK v vseh treh primerih povežala.

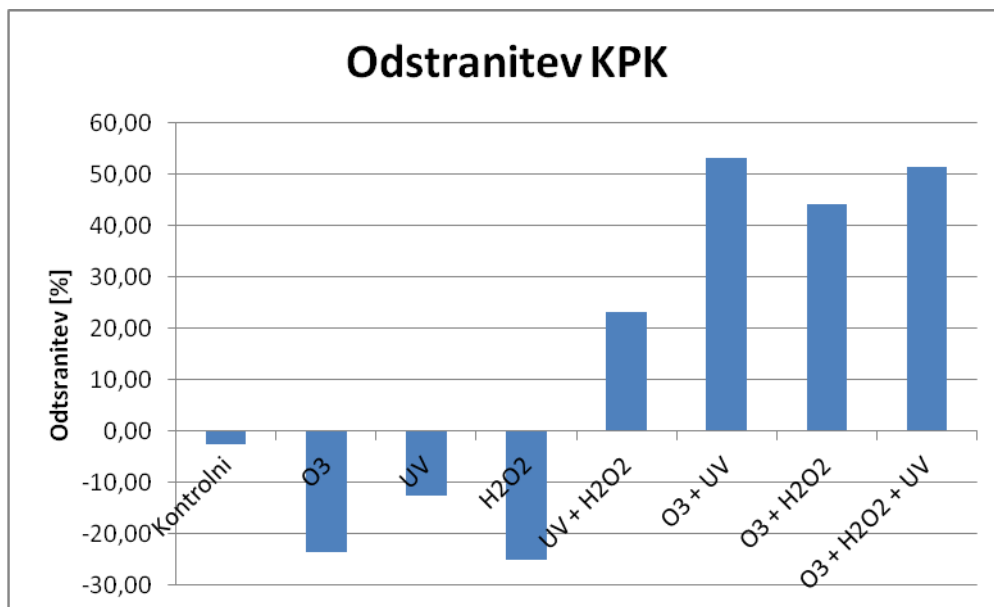
Končna odstranitev KPK po 240 minutah za različne uporabljene kombinacije NOP je prikazana na Grafikonu 11.

Preglednica 14: Izmerjene vrednosti kemijske potrebe po kisiku (KPK) v vseh poskusih

KPK	Enota	Kontrolni	O_3	UV	H_2O_2	UV + H_2O_2	O_3 + UV	O_3 + H_2O_2	O_3 + H_2O_2 + UV
Vzorec 0	mg/L	38	34	32	24	43	47	43	37
Vzorec 1	mg/L	42	31	34	-	-	39	-	-
Vzorec 2	mg/L	40	33	39	-	-	38	-	-
Vzorec 3	mg/L	39	35	34	-	-	31	-	-
Vzorec 4	mg/L	40	35	31	-	-	27	-	-
Vzorec 5	mg/L	42	33	31	-	-	26	-	-
Vzorec 6	mg/L	39	42	36	30	33	22	24	18



Grafikon 10: Sprememba vrednosti kemijske potrebe po kisiku (KPK)

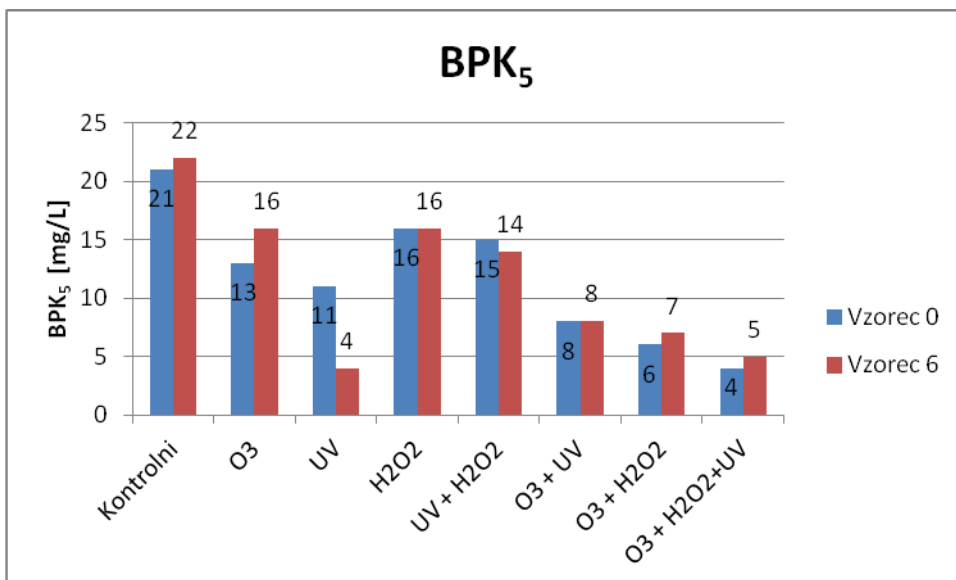


Grafikon 11: Učinkovitost odstranitve kemijske potrebe po kisiku (KPK)

4.2.3 Biokemijska potreba po kisiku v petih dneh

Na Grafikonu 12 so prikazane vrednosti biokemijske potrebe po kisiku v petih dneh (BPK_5), in sicer v prvem in zadnjem vzorcu izvedenih NOP poskusov. Vrednosti BPK_5 v začetnih in končnih vzorcih so

se višale v primeru kontrolnega poskusa, poskusa z ozonom, poskusa s kombinacijo ozona in vodikovega peroksida, poskusa s kombinacijo ozona, vodikovega peroksida in UV svetlobe. Pri ostalih poskusih pa so se vrednosti BPK_5 manjšale oziroma so ostale enake.

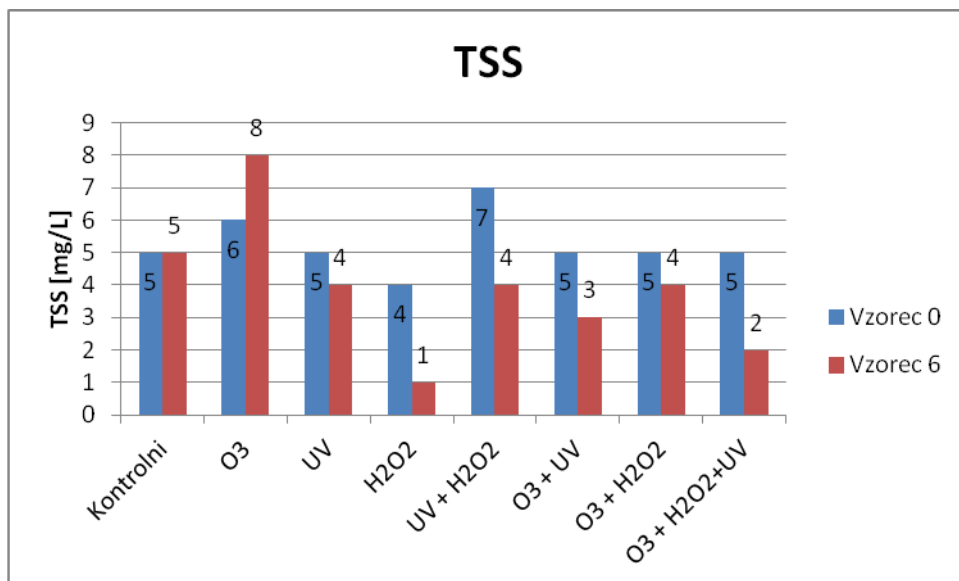


Grafikon 12: Vrednosti biokemijske potrebe po kisiku (BPK_5) v prvem in zadnjem vzorcu

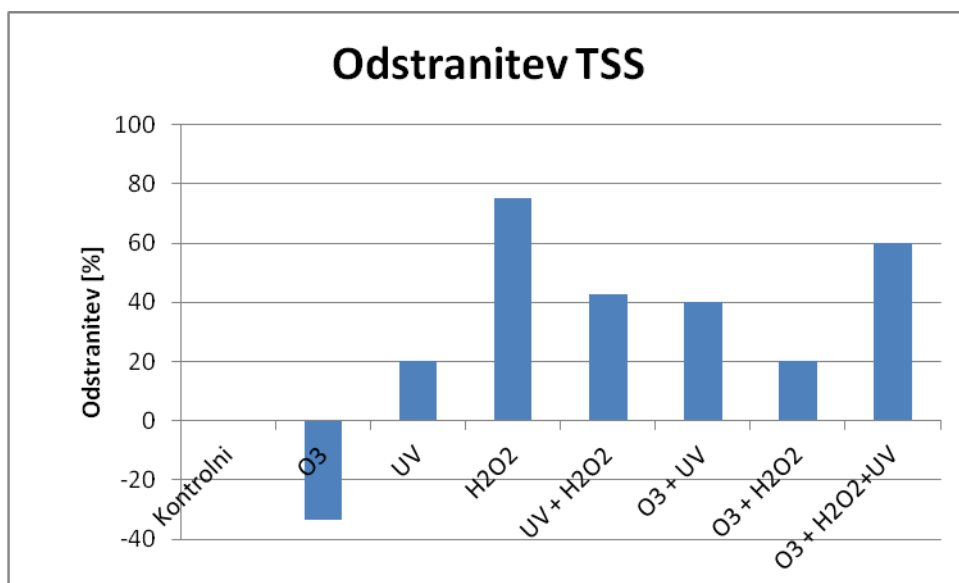
4.2.4 Skupne suspendirane snovi

Grafikon 13 prikazuje vrednosti skupnih suspendiranih snovi (TSS), in sicer v prvem in zadnjem vzorcu izvedenih NOP poskusov. Vrednosti TSS v začetnih in končnih vzorcih so se, razen v primeru NOP poskusa z ozonom, manjšale oziroma so ostale enake.

Končna odstranitev TSS za različne uporabljene kombinacije NOP je prikazana na Grafikonu 14.



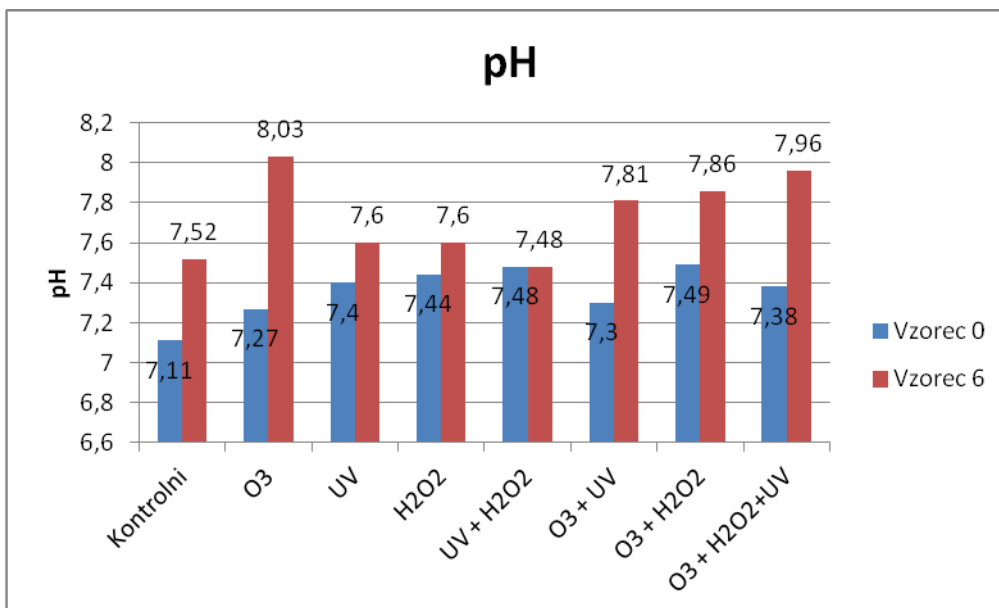
Grafikon 13: Vrednosti skupnih suspendiranih snovi (TSS) v prvem in zadnjem vzorcu



Grafikon 14: Učinkovitost odstranitve skupnih suspendiranih snovi (TSS)

4.2.5 pH

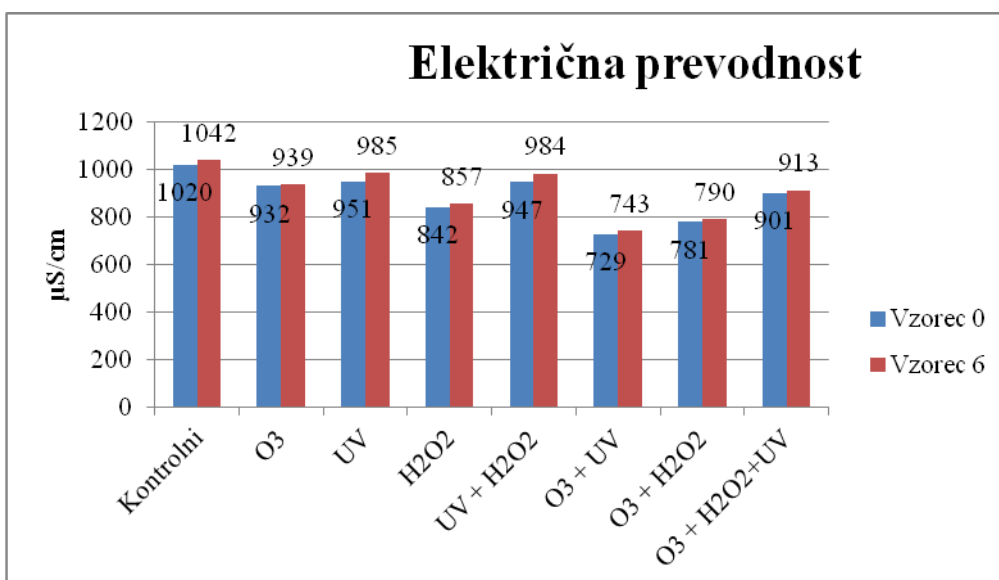
Na Grafikonu 15 so prikazane vrednosti pH, in sicer v prvem in zadnjem vzorcu vseh izvedenih NOP poskusov. Vrednosti pH vzorcev so se pri vseh izvedenih NOP poskusih zvišale, razen v primeru kombinacije UV + H₂O₂, ko je vrednost pH ostala enaka.



Grafikon 15: pH vrednosti v prvem in zadnjem vzorcu

4.2.6 Električna prevodnost

Na Grafikonu 16 so prikazane vrednosti električne prevodnosti v prvem in zadnjem vzorcu vseh izvedenih NOP poskusov. Vrednosti električne prevodnosti vzorcev so se pri vseh izvedenih NOP poskusih zvišale.



Grafikon 16: Vrednosti električne prevodnosti v prvem in zadnjem vzorcu

4.2.7 Dušikove spojine

V Preglednici 15 so zbrane vrednosti dušikovih spojin (NH_4 , NO_3 , NO_2 , TN, TKN, ON) v prvem in zadnjem vzorcu vseh izvedenih NOP poskusov.

Preglednica 15: Rezultati kemijskih analiz za amonijev dušik ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitratni dušik ($\text{NO}_3\text{-N}$), nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$), celotni dušik (TN), celotni dušik po Kjeldahlu (TKN), organski dušik (ON)

Poskus		$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/L]	$\text{NO}_3\text{-N}$ [mg/L]	$\text{NO}_2\text{-N}$ [mg/L]	TN [mg/L]	TKN [mg/L]	ON [mg/L]
Kontrolni	Vzorec 0	4,55	7,6	0,478	13,08	5	0,45
	Vzorec 6	4,54	7,5	0,493	15,49	7,5	2,96
O ₃	Vzorec 0	4,5	9,9	0,351	16,3	6	1,5
	Vzorec 6	4,46	10,8	0,002	16,8	6	1,5
UV	Vzorec 0	3,09	8,9	0,247	13,7	4,5	1,4
	Vzorec 6	3,28	9,7	0,427	14,6	4,5	1,2
H ₂ O ₂	Vzorec 0	3,72	7,2	0,268	15	7,5	3,8
	Vzorec 6	3,51	7,9	0,249	15,6	7,5	4
UV + H ₂ O ₂	Vzorec 0	13,3	4,8	0,148	27,5	22,5	9,2
	Vzorec 6	12,4	5,4	0,052	28	22,5	10,1
O ₃ + UV	Vzorec 0	0,65	6,9	0,123	8,5	1,5	0,9
	Vzorec 6	1,03	8,3	0,001	12,8	4,5	3,5
O ₃ + H ₂ O ₂	Vzorec 0	0,43	6,6	0,067	18,7	12	11,6
	Vzorec 6	0,96	7,4	0,003	11,9	4,5	3,5
O ₃ + H ₂ O ₂ +UV	Vzorec 0	0,42	8,2	0,052	10,8	2,5	2,1
	Vzorec 6	0,8	9,2	0,003	11,7	2,5	1,7

4.2.8 Fosfor

V Preglednici 16 so zbrane vrednosti celotnega fosforja (TP) in ortofosfata (PO₄-P), in sicer v prvem in zadnjem vzorcu vseh izvedenih NOP poskusov

Preglednica 16: Rezultati kemijskih analiz vzorcev za celotni fosfor (TP) in ortofosfat (PO₄-P)

Poskus		TP [mg/L]	PO ₄ -P [mg/L]
Kontrolni	Vzorec 0	3,07	2,64
	Vzorec 6	2,83	1,93
O ₃	Vzorec 0	3,07	2,97
	Vzorec 6	2,98	2,84
UV	Vzorec 0	3,52	3,22
	Vzorec 6	3,55	3,23
H ₂ O ₂	Vzorec 0	2,84	1,86
	Vzorec 6	2,38	1,93
UV + H ₂ O ₂	Vzorec 0	3,58	2,58
	Vzorec 6	3,69	2,83
O ₃ + UV	Vzorec 0	3,64	2,7
	Vzorec 6	3,42	2,29
O ₃ + H ₂ O ₂	Vzorec 0	2,52	2,03
	Vzorec 6	1,94	1,79
O ₃ + H ₂ O ₂ +UV	Vzorec 0	2,76	2,53
	Vzorec 6	3,18	2,18

4.3 Ocena stroškov čiščenja komunalne odpadne vode z NOP pilotno čistilno napravo

Glede na stroške, ki jih na eni strani predstavlja cena čiščenja odpadnih (komunalnih) voda, na drugi pa cena oskrbe s čisto vodo ter okoljske dajatve, se lahko ocenjuje ekonomsko upravičenost potencialne (ponovne) uporabe očiščene vode. Vse to ob predpostavki, da je zadoščeno zahtevanim kriterijem kvalitete vode.

V okviru diplomskega dela sem ocenil operativne stroške za preiskovane NOP procese v NOP pilotni čistilni napravi. Za potrebe izračuna stroškov je bila upoštevana cena elektrike, izračunana kot srednja vrednost, upošteva visoko (0,01048 EUR) ter nizko tarifo (0,00812 EUR), ki jo za oskrbo z električno energijo plačuje CCN Domžale – Kamnik. Privzeta je bila tudi cena za 30 % H₂O₂, ki za industrijo znaša cca. 0,49 EUR/kg. Vsi stroški, prikazani v Preglednici 17, veljajo oziroma so

izračunani za obdelavo 1 m³ odpadne komunalne vode v NOP pilotni čistilni napravi. Količina dodanega vodikovega peroksida je bila za vse NOP procese enaka; v Preglednici 17 izražena v kilogramih. Dejanska količina, ki je bila dodana pri poskusih, je znašala 2,1 mL oz. 2,3 g in je bila, med kontrolnim poskusom, določena glede na maksimalno izmerjeno vrednost KPK (42 mg/L). Poraba električne energije NOP pilotne čistilne naprave ter njenih sestavnih delov je razdelana za različne kombinacije NOP procesov in prikazana v prilogi A. Sama količina odstranjenega KPK, s tem pa tudi stroški na gram odstranjenega KPK, so odvisni od intenzivnosti posameznega NOP procesa in s tem veljavni le za izbrane nastavitve NOP pilotne čistilne naprave opisane v poglavju 3.1.1.

Glede primerjave skupnih stroškov (EUR/m³) med posameznimi NOP procesi se je za stroškovno najzahtevnejšo posamezno oksidacijsko sredstvo izkazal vodikov peroksid, ki mu sledita ozon in obsevanje z UV svetlobo. Skladno s stroški posameznih oksidacijskih sredstev so se stroškovno razlikovale tudi kombinacije teh sredstev, kar pomeni da je v kombinacijah oksidacijskih sredstev vodikov peroksid, kljub višji porabi energije pri procesu ozoniranja oz. UV obsevanja ali uporabi obeh procesov hkrati, dodal večji delež k porastu skupnih stroškov čiščenja.

Za direktno primerjavo izbranih NOP procesov je potrebno upoštevati njihove učinke čiščenja. V primerjavi stroškov (v EUR) glede na maso odstranjenega KPK-ja se je najbolje izkazala kombinacija O₃+UV, za dvakrat dražji sta se izkazali kombinaciji O₃ + H₂O₂ ter O₃ + UV + H₂O₂, za štirikrat dražji NOP proces, glede na odstranitev KPK, pa kombinacija H₂O₂ + UV. V direktni primerjavi niso bili upoštevani poskusi, kjer so bila uporabljena posamezna oksidacijska sredstva, saj je KPK v teh primerih med poskusi naraščal.

Preglednica 17: Operativni stroški preiskovanih NOP procesov

	Poskus						
	UV	O ₃	H ₂ O ₂	O ₃ + UV	O ₃ + H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + UV	O ₃ + UV + H ₂ O ₂
Poraba energije [kWh]	21,90	25,27	20,34	26,83	25,27	21,90	26,83
30% H₂O₂ [kg]			0,303		0,303	0,303	0,303
Stroški [EUR/m³]*	0,212	0,245	0,346	0,260	0,394	0,361	0,409
g odstranjenega KPK/m³	neg.**	neg.**	neg.**	25	21	10	19
EUR/g odstranjenega KPK				0,01	0,02	0,04	0,02

Opombe:

* Privzeta cena za kWh električne energije znaša 0,0097 EUR (CČN Domžale - Kamnik), privzeta cena 30 % vodikovega peroksida za industrijo je 0,49 EUR/kg (osebna korespondenca)

**neg. = negativna odstranitev

5 DISKUSIJA

5.1 Barva

Glede na rezultate opravljenih NOP poskusov, ki so podani v poglavju 4.2.1, se je za najbolj učinkovit NOP proces pri odstranjevanju barve izkazala kombinacija $O_3 + H_2O_2 + UV$, s katero je bila pri 436 nm dosežena 87 % odstranitev barve, pri 525 nm 82 % odstranitev barve in pri 620 nm 79 % odstranitev barve. Tudi Muthukumar in sod. (2005) so ugotovili, da je kombinacija $O_3 + H_2O_2 + UV$ zelo učinkovita za odstranjevanje barvil, saj so z omenjeno kombinacijo dosegli popolno razbarvanje testiranega vzorca tekstilne odpadne vode.

Grafikon 9 nam prikazuje, da je bilo čiščenje komunalne odpadne vode s kombinacijami $O_3 + H_2O_2$, $H_2O_2 + UV$, $O_3 + UV$ manj učinkovito pri odstranitvi barve, in sicer za vse tri preizkušene absorbance. V primerjavi z uporabo le enega oksidanta O_3 , H_2O_2 oziroma UV pa so se vse tri zgoraj našete kombinacije izkazale za učinkovitejše. Najmanj učinkovita izmed treh kombinacij je bila kombinacija $O_3 + H_2O_2$ z 72 % odstranitvijo barve pri 436 nm, 60 % odstranitvijo barve pri 525 nm in 52 % odstranitvijo barve pri 620 nm. Sledila ji je kombinacija $O_3 + UV$ s 73 % odstranitvijo barve pri 436 nm, s 63 % odstranitvijo barve pri 525 nm in s 61 % odstranitvijo barve pri 620 nm. S kombinacijo $H_2O_2 + UV$ je odstranjen delež barve znašal 82 % pri 436 nm, 66 % pri 525 nm in 62 % pri 620 nm.

Ob poskusu z uporabo O_3 kot samostojnega oksidanta (Grafikon 2 v poglavju 4.2.1.) se je po odvzemu prvega vzorca (po 40 minutah) pričelo luščenje predhodno prisotnih oblog v rezervoarju za odpadno vodo NOP pilotne čistilne naprave. Predvidevam lahko, da je iz tega razloga delež odstranjene barve po odvzemu prvega vzorca začel upadati. Ob upoštevanju odstranitvi barve po 40 minutah je bila z uporabo O_3 dosežena 68 % odstranitev pri 436 nm, 49 % odstranitev pri 525 nm in 42 % odstranitev pri 620 nm. Po pretečenih 240 minutah je znašal delež odstranitve barve z uporabo O_3 56 % pri 436 nm, 21 % pri 525 nm ter 1 % pri 620 nm. Manjša odstranitev barve je bila dosežena z uporabo H_2O_2 pri valovni dolžini 436 nm, kjer je delež odstranitve znašal 31 %, 35 % odstranitev barve pri 525 nm ter 43 % odstranitev barve pri 620 nm. Splošno gledano pa je bil najmanjši delež odstranitve barve dosežen z uporabo UV svetlobe. Dosežena je bila 9 % odstranitev barve pri 436 nm, 5 % odstranitev barve pri 525 nm in 20 % odstranitev barve pri 620 nm.

Glede primerjave deleža odstranitve barve pri uporabi dveh oksidantov v primerih kombinacij NOP procesov ($O_3 + H_2O_2$, $H_2O_2 + UV$, $O_3 + UV$) ni bilo zaznati večjih razlik med posameznimi NOP kombinacijami. Kljub temu je opaziti, da je uporaba UV svetlobe v kombinaciji bodisi z H_2O_2 bodisi z O_3 prispevala k povečanemu razbarvanju komunalne odpadne vode.

Thanh in sod. (2011) so analizirali odstranjevanje barve iz permeata membranskega bioreaktorja (MBR), ki se uporablja za čiščenje tekstilne odpadne vode. Primerjali so učinkovitost posameznih NOP procesov pri odstranjevanju barve in KPK. Ob uporabi O_3 je bilo odstranjeno 41 % barve, pri uporabi kombinacije $O_3 + H_2O_2$ je bila dosežena 53 % odstranitev barve in pri kombinaciji $O_3 + UV$ 54 % odstranitev barve. Rezultati, ki so jih pridobili, so skladni z rezultati, pridobljenimi v tej diplomski nalogi, saj se je pri odstranitvi barve kombinacija $O_3 + UV$ izkazala za rahlo učinkovitejšo od kombinacije $O_3 + H_2O_2$. Direktna fotoliza barvila oziroma onesnažila z UV svetlobo najverjetneje pripomore k izboljšanju dovzetnosti nastalih produktov fotolize za nadaljnje reakcije z O_3 ali H_2O_2 in hidroksilnimi radikali, nastalimi v reakcijah med UV svetlobo in H_2O_2 oziroma O_3 . Rezultati opravljenih analiz v tej diplomski nalogi potrjujejo pomen, ki ga ima fotoliza z UV svetlobo pri dekompoziciji prisotnih barvil v vodnem vzorcu. S kombinacijo $O_3 + UV$ in $H_2O_2 + UV$ je bila namreč dosežena višja stopnja odstranitve barve kot pri kombinaciji $O_3 + H_2O_2$.

Rezultati, ki smo jih pridobili, so v precejšnjem delu skladni z rezultati raziskave Kos in sod. (2003), v kateri so analizirali učinkovitost NOP procesov za razbarvanje več različnih tipov tekstilne odpadne vode. Popolno razbarvanje odpadne vode je bilo tako doseženo ob uporabi kombinacije $O_3 + H_2O_2 + UV$ in ob uporabi kombinacije le dveh oksidantov (O_3 , H_2O_2 , UV). Čas do razbarvanja je bil pri uporabi kombinacije treh oksidantov ustrezno krajši. Pri uporabi le enega oksidanta do popolnega razbarvanja ni prišlo. Vrsta odpadne vode, prisotnost določenih onesnažil, količina uporabljenih oksidantov, zlasti vodikovega peroksida, se je v raziskavi izkazala za bistveno pri odstranjevanju barvil. Pri povišanju količine uporabljenega H_2O_2 , nad določeno mejo, se je izkazalo, da razbarvanje poteka počasneje. Presežni vodikov peroksid lahko namreč deluje kot lovilec hidroksilnih radikalov. Prav tako je bilo ugotovljeno, da pH vrednost čiščene vode vpliva na razbarvanje. Boljši rezultati so bili doseženi v kislih ($pH \approx 4$) kot bazičnih raztopinah ($pH \approx 10$). Da bi lahko preverili vpliv, ki ga lahko ima presežni vodikov peroksid in različne vrednosti pH-ja na odstranitev barve iz odpadne komunalne vode, bi bilo v prihodnje smiselno izvesti dodatne raziskave. Različne količine uporabljenih oksidantov in pH vrednost čiščene vode lahko glede na raziskavo Kos in sod. (2003) bistveno vplivajo na stopnjo razbarvanja odpadne vode.

Rezultati odstranitve barve s kombinacijo $UV + H_2O_2$ niso skladni s predhodnimi rezultati, pridobljenimi na isti NOP čistilni napravi, kjer je bila prav tako analizirana komunalna odpadna voda (Krivograd Klemenčič in sod., 2013). Kombinacija $UV + H_2O_2$ se je v mojem primeru izkazala za učinkovito, medtem ko rezultati raziskave Krivograd Klemenčič in sod. (2013) kažejo nasprotno. Možni razlog za to bi lahko bila različna sestava uporabljene surove odpadne vode.

5.2 Kemijska potreba po kisiku

KPK je eden najpogosteje uporabljenih parametrov za ugotavljanje količine organskih snovi v odpadni komunalni vodi. V Grafikonu 11 v poglavju 4.2.2 je prikazan delež odstranitve vrednosti KPK po 240 minutah za različne uporabljene kombinacije NOP. Delež odstranitve KPK po 240 minutah je bil ob uporabi posamičnega oksidanta negativen. Ob uporabi O_3 je KPK narasel za 24 %. Ob uporabi UV je KPK narasel za 13 % in ob uporabi H_2O_2 za 25 %. Pri vseh ostalih izvedenih NOP poskusih je bila dosežena le delna odstranitev KPK. Za najuspešnejšo se je izkazala kombinacija $O_3 + UV$ s 53 % odstranitvijo KPK. Sledila je kombinacija $O_3 + H_2O_2 + UV$ z odstranjenimi 51 %. S kombinacijama $O_3 + H_2O_2$ oz. $H_2O_2 + UV$ je bila dosežena 44 % oziroma 23 % odstranitev KPK.

Rezultati odstranitve KPK so v večjem delu skladni z rezultati projekta CORNET AOP4Water (2013). V okviru omenjenega projekta je bilo ugotovljeno, da pri odstranitvi KPK v primeru odpadne komunalne vode najvišji delež odstranitve KPK izkazuje kombinacija $O_3 + UV$ (39 %). Sledi ji kombinacija $O_3 + H_2O_2 + UV$ (33 %), tej pa kombinacija $O_3 + H_2O_2$ (18 %). Krivograd in sod. (2013) so proučevali možnost ponovne uporabe komunalne odpadne vode v papirni industriji in analizirali učinkovitost odstranjevanja KPK. Najučinkovitejša NOP kombinacija, pri odstranitvi KPK, je bila $O_3 + UV$ (25 %), sledila je kombinacija $H_2O_2 + UV$ (19 %). Opazimo lahko, da rezultati, ki so bili pridobljeni z analizo v tem diplomskem delu, potrjujejo ugotovitev, da je najuspešnejša kombinacija oksidantov za odstranjevanje KPK iz odpadne komunalne vode kombinacija $O_3 + UV$. Minimalno razliko, ki se je pojavila pri deležu odstranitve KPK, gre najverjetneje pripisati manjšim razlikam v sestavi uporabljene odpadne komunalne vode ter razlikam v koncentracijah uporabljenih oksidantov.

Za razliko od deležev odstranitve KPK v primeru tekstilne odpadne vode, odpadne vode iz živilsko predelovalne industrije ipd. je v primeru odpadne komunalne vode verjetno možno doseči le omejeno zmanjšanje KPK. Muthukumar in sod. (2005) ter Thanh in sod. (2011) so namreč z medsebojnimi kombinacijami oksidantov (O_3 , H_2O_2 , UV) dosegli več kot 55 % zmanjšanje KPK v primeru tekstilne odpadne vode. V primeru uporabe kombinacije $O_3 + UV$ za čiščenje odpadne vode obrata za predelavo paradižnika je znašal delež odstranitve KPK 90 % in v primeru kombinacije $O_3 + H_2O_2$ 86 % (Beltran in sod., 1997).

Zaključkov glede odstranitve KPK ob uporabi posamičnih oksidantov (O_3 , UV, H_2O_2) na podlagi omenjenih rezultatov KPK analiz ne morem podajati, saj natančnost analize ni bila zadostna. To nam nakazujejo nihajoče vrednosti KPK v vzorcih, prikazanih v Preglednici 14 in Grafikonu 10 v poglavju 4.2.2. Če bi lahko zagotovili večjo natančnost meritev, bi bilo morda v prihodnje smiselno omenjene analize ponoviti. Na tem mestu lahko podam le mnenje o povečanju vrednosti KPK v primeru uporabe H_2O_2 . Znano je, da lahko rezidualni vodikov peroksid povzroči zvišanje oziroma pozitivno napako

izmerjenih vrednosti KPK (Talinli, 1992). Na začetku posameznega poskusa je namreč dodana količina H_2O_2 znašala 2,1 ml in je bila določena glede na, med kontrolnim poskusom, maksimalno izmerjeno vrednost KPK, ki je znašala 42 mg/L. V primeru NOP poskusa z H_2O_2 je začetna vrednost KPK znašala le 24 mg/L, dodana količina H_2O_2 pa je bila preračunana za vrednost 42 mg/L. To je najverjetneje povzročilo pojav presežnega H_2O_2 , ki je najverjetnejši vzrok za precenjeno vrednost KPK. V tem primeru se je potrdil pomen čim natančnejšega določanja količine dodanega vodikovega peroksida, kar je bilo poudarjeno v poglavju 2.1.2.

5.3 Biokemijska potreba po kisiku v petih dneh

Predvideval sem, da bo izmerjena vrednost vzorcev BPK_5 , pridobljena po izvedenih NOP procesih, višja kot pred obdelavo v NOP pilotni napravi, in sicer za vse tipe oksidantov in njihovih kombinacij. Hipoteza, da NOP procesi povzročijo razpad kompleksnih kemijskih struktur v enostavneje (bio)razgradljive, s čimer bi se izmerjena vrednost BPK_5 zvišala, se ni potrdila v celoti. Glede na rezultate, prikazane na Grafikonu 12 v poglavju 4.2.3, se je vrednost BPK_5 sicer zvišala v primeru uporabe O_3 ter kombinacij $O_3 + H_2O_2$ in $O_3 + H_2O_2 + UV$, v vseh ostalih poskusih pa je vrednost parametra ostala nespremenjena oziroma se je v primeru UV in $UV + H_2O_2$ celo znižala. Lahko sklepamo, da je ozon tako močen oksidant, da je povzročil razpad dolgih težko razgradljivih spojin v krajše lažje biološko razgradljive snovi, kar je skladno z raziskavo Beltran in sod. (1999), kjer je bilo po uporabi ozona doseženo povečanje razmerja BPK_5/KPK . Dano razmerje namreč podaja oceno biorazgradljivosti. Pri uporabi ozona se je namreč BPK_5 rahlo povišal. Ob uporabi H_2O_2 in UV to niti ni bilo pričakovano, saj je njun oksidacijski potencial ustrezno nižji.

Biorazgradljivost preiskovane komunalne odpadne vode se je za vse medsebojne kombinacije oksidantov (O_3 , H_2O_2 , UV) povečala. Začetno razmerje BPK_5/KPK se je v primeru kombinacije $O_3 + H_2O_2$ povišalo iz 0,14 na 0,29. V primeru $O_3 + UV$ se je razmerje BPK_5/KPK povišalo iz 0,17 na 0,36 in v primeru kombinacije $O_3 + H_2O_2 + UV$ je razmerje BPK_5/KPK narastlo iz 0,11 na 0,28. Pri kombinaciji $UV + H_2O_2$ je razmerje BPK_5/KPK narastlo iz začetne vrednosti 0,35 na 0,42 izključno zaradi zmanjšanja vrednosti KPK po koncu poskusa. Rezultati spremembe biorazgradljivosti, pridobljeni v tej diplomski nalogi, se tako skladajo z rezultati raziskave Zhaoqian in sod. (2012), pri kateri je bilo ugotovljeno povišanje stopnje biorazgradljivosti odpadne komunalne vode ob uporabi $O_3 + UV$ NOP procesa.

5.4 Skupne suspendirane snovi

Kot je prikazano na Grafikonu 14 v poglavju 4.2.4, so se vsi analizirani NOP procesi, z izjemo procesa, pri katerem je bil dodan O_3 , izkazali kot uspešni pri zmanjševanju skupnih neraztopljenih

snovi (TSS). Najvišji delež odstranitve TSS je bil zabeležen pri uporabi H_2O_2 , in sicer je delež odstranitve znašal 75 %. Sledile so kombinacije oksidantov $O_3 + H_2O_2 + UV$, kjer je delež odstranitve znašal 60 %, $UV + H_2O_2$ z deležem odstranitve 43 %, $O_3 + UV$ z deležem odstranitve 40 %, $O_3 + H_2O_2$, pri katerem je delež odstranitve TSS znašal 20 % in UV z deležem odstranitve 20 %. Pri uporabi O_3 kot samostojnega oksidanta je bil rezultat negativen. Kot je bilo že omenjeno, se je po približno 40 minutah od pričetka poskusa pričelo luščenje predhodno prisotnih oblog v rezervoarju za odpadno vodo NOP pilotne čistilne naprave. Omenjeno je verjetno povzročilo povečanje vrednosti TSS za 33 %. Pri analiziranju rezultatov učinkovitosti odstranjevanja TSS se moramo zavedati dejstva, da so bile absolutne izmerjene vrednosti med analizami relativno nizke (1 – 8 mg/L), saj je bila uporabljena surova odpadna komunalna voda pred NOP obdelavo filtrirana, kar pomeni, da se vrednosti TSS v nefiltrirani odpadni komunalni vodi običajno bistveno razlikujejo od analiziranih. V prihodnje bi bilo morda smiselno eksperiment ponoviti na napravi, ki omogoča obdelavo nefiltrirane odpadne komunalne vode. Na podlagi rezultatov, pridobljenih na omenjen način, bi lahko z večjo gotovostjo podali zaključke o učinkovitosti odstranitve TSS.

5.5 pH

Vrednost parametra pH se je pri vseh opravljenih poskusih nahajala v rahlo bazičnem območju (7,11 - 8,03). Sama vrednost parametra pH je narastla pri vseh opravljenih poskusih oziroma je za primer $UV + H_2O_2$ ostala nespremenjena (glej Grafikon 15, poglavje 4.2.5). Naraščanje vrednosti pH lahko pripišemo ozračanju oziroma mešanju vzorca v NOP pilotni napravi. Prav tako je bilo med poskusi zabeleženo naraščanje temperature testirane vode v NOP pilotni napravi. Temperatura testirane odpadne komunalne vode je med testiranjem narastla od 3 °C do 10 °C. Znano je, da s segrevanjem dosežemo oziroma pospešimo izhajanje prebitnega CO_2 iz vode, kar bi prav tako lahko pripomoglo k višanju pH-ja.

V prihodnje bi bilo smiselno analizirati učinkovitost posameznega NOP procesa pri različnih vrednostih pH odpadne komunalne vode, kot so to storili Kos in sod. (2003) in Muthukumar in sod. (2005) za tekstilno odpadno vodo in ugotovili, da povišanje vrednosti pH vpliva na višanje deleža razbarvanja odpadne vode. Predvidevamo lahko, da bi z višjim pH-jem podoben učinek dosegli v primeru odpadne komunalne vode.

5.6 Električna prevodnost

Izmerjene vrednosti električne prevodnosti, prikazane na Grafikonu 16 v poglavju 4.2.6, so se pri vseh izvedenih NOP poskusih zvišale. Glede na zaznan dvig temperature testirane vode med poskusi in same definicije električne prevodnosti, ki pravi, da je električna prevodnost odvisna od prisotnosti

ionov v vodi, od njihove koncentracije, gibljivosti in naboja ter od temperature vode ob merjenju (IVZ RS, 2011), lahko morda sklepamo, da je povečanje električne prevodnosti vzorcev v neposredni povezavi prav z zadnjim. Prav tako bi lahko določen delež naraščanja vrednosti električne prevodnosti pripisali povišanemu številu kemijskih reakcij, ki se pojavljajo pri NOP procesih.

5.7 Dušikove spojine

Ker je kroženje dušika in z njim predvsem nitrifikacija eden ključnih biokemičnih procesov, ki potekajo pri klasičnem čiščenju odpadnih voda, so v preglednici 15 v poglavju 4.8 zbrani rezultati kemijskih analiz za amonijev dušik ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitratni dušik ($\text{NO}_3\text{-N}$), nitritni dušik ($\text{NO}_2\text{-N}$), celotni dušik (TN), celotni dušik po Kjeldahlu (TKN) ter organski dušik (ON). Glede na zbrane rezultate kemijskih analiz lahko zaključimo, da NOP poskusi niso vplivali na spremembe merjenih parametrov.

5.8 Fosfor

V Preglednici 16 v poglavju 4.9 prikazani rezultati kemijskih analiz vzorcev za celotni fosfor (TP) in ortofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$) ne prikazujejo nobenih bistvenih sprememb koncentracije teh dveh parametrov. Razlike v vrednostih vzorcev, vzeti pred opravljenimi in po opravljenih NOP testiranjih, so v območju merilne napake.

6 ZAKLJUČKI

Zaradi pomanjkanja vodnih virov oziroma zavedanja o pomenu varovanja obstoječih vodnih virov iščemo vedno nove alternativne vodne vire. Odpadna komunalna voda bi lahko predstavljala alternativni vodni vir za ponovno uporabo. Ponovna uporaba (recikliranje) odpadne komunalne vode je pogojena z izboljšanjem učinkovitosti njenega čiščenja. Napredni oksidacijski procesi (NOP) se na področju čiščenja odpadnih voda izkazujejo za primerljive z drugimi metodami čiščenja (membranska tehnologija ipd.).

Napredni oksidacijski procesi predstavljajo način, ki vodi do nastanka hidroksilnih radikalov. Hidroksilni radikali (z izjemo fluora najmočnejši znani oksidanti) v procesu obdelave onesnažil, delujejo kot primarni oksidant in so proizvedeni z oksidacijskimi sredstvi, kot so ozon, vodikov peroksid, UV svetloba in homogena oziroma heterogena katalizo. Da bi povečali ekonomsko upravičenost NOP procesov, se omenjena oksidacijska sredstva kombinirajo med seboj z namenom doseganja boljše oziroma višje stopnje oksidacije.

V diplomski nalogi smo analizirali učinkovitost posameznih kemijskih sredstev oziroma oksidantov kakor tudi učinkovitost njihovih medsebojnih kombinacij pri odstranitvi barve in kemijske potrebe po kisiku v primeru odpadne komunalne vode. Z namenom ugotovitve vpliva NOP na spremembo parametrov skupnih suspendiranih snovi, vrednosti pH, električne prevodnosti, dušikovih spojin, fosforja, biokemijske potrebe po kisiku v 5 dneh, so bili vsi naštetni parametri tudi analizirani.

S pomočjo rezultatov kemijskih analiz smo ugotavljali resničnost v uvodu postavljenih hipotez. Hipoteza, da z uporaba različnih oksidantov dosežemo različno učinkovitost čiščenja za različne parametre, se je potrdila v celoti. Kot najbolj učinkovit NOP proces pri odstranjevanju barve se je izkazala kombinacija $O_3 + H_2O_2 + UV$, s katero je bila pri 436 nm dosežena 87 % odstranitev barve, pri 525 nm 82 % odstranitev barve in pri 620 nm 79 % odstranitev barve. Pri odstranjevanju KPK se je za najuspešnejšo izkazala kombinacija $O_3 + UV$ z 53 % odstranitvijo KPK. Najvišji delež odstranitve TSS je bil zabeležen pri uporabi H_2O_2 , in sicer je delež odstranitve znašal 75 %. Hipoteza, da NOP procesi povzročijo razpad kompleksnih kemijskih struktur v enostavnejše (bio)razgradljive, s čimer bi se naj izmerjena vrednost BPK_5 zvišala, KPK pa znižala, se je potrdila le delno. Vrednost BPK_5 se je sicer zvišala v primeru uporabe O_3 ter kombinacij $O_3 + H_2O_2$ in $O_3 + H_2O_2 + UV$. V primerih vseh ostalih uporabljenih oksidantov oziroma njihovih kombinacij pa je vrednost parametra BPK_5 ostala nespremenjena oziroma se je celo znižala. Stopnja biorazgradljivosti je tako v večjem delu narastla zaradi zmanjšanja vrednosti KPK.

V diplomski nalogi izmerjene vrednosti parametra pH in izmerjene vrednosti električne prevodnosti so se pri vseh izvedenih NOP poskusih zvišale. Glede na zbrane rezultate kemijskih analiz lahko ugotovimo tudi, da NOP poskusi niso vplivali na spremembe merjenih parametrov dušikovih spojin, celotnega fosforja in ortofosfata.

Kljub dejstvu, da je v primeru ponovne uporabe odpadne komunalne vode potrebno zagotavljati mikrobiološka ustreznost oziroma ustrezno stopnjo dezinfekcije, posebne analize za to niso potrebne, saj raziskave (CORNET AOP4Water, 2013) kažejo, da vsi, v diplomskem delu opisani NOP procesi, zagotavljajo popolno mikrobiološko ustreznost že po 40. minutah. Poleg omenjenega bi bilo smiselno v nadaljnjih raziskavah opisane NOP procese nadgraditi z biološko stopnjo čiščenja, kot to že predlagajo avtorji sorodnih raziskav (npr. Schmidt in Lange 2000; Kaindl 2011; Krivograd Klemenčič in sod., 2012). Šele nadaljnji poskusi, ki bi vključevali kombinacijo NOP procesov in biološko razgradnjo, bi namreč lahko pokazali pravo učinkovitost NOP procesov za odstranjevanje organskih snovi v procesu čiščenja odpadnih komunalnih voda.

Diplomsko delo, poleg znanstvenega prispevka, ponuja tudi številne rezultate in predloge za nadaljnje raziskave naprednih oksidacijskih procesov. Diplomaska naloga podaja tudi strokovno podporo sorodnim raziskavam, ki dokazujejo učinkovitost naprednih oksidacijskih procesov. Proučevani procesi bi si po mojem mnenju zaslužili prostor pri čiščenju odpadnih komunalnih voda in s tem omogočili ponovno uporabo odpadne komunalne vode za različne namene. Želim si, da bi dobljeni rezultati služili pri potencialnem izboljšanju procesov čiščenja na CČN Domžale- Kamnik.

VIRI

Beltran, F.J., Encinar, J.M., Gonzalez, J.F. 1997. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research*, 31/10: 2415-2428.

Beltran, F.J., Garcia-Araya, J., Alvarez, P.M. 1999. Wine distillery wastewater degradation. 1. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47/9: 3911-3918.

Bierbaum, S., Escabasse, J.Y., Well, A., Kompare, B., Drev, D., Krivograd Klemenčič, A. 2012. Reducing fresh water consumption in paper industry by recycling AOP – treated effluents. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21/8a: 2178-2184.

CORNET AOP4Water. 2013. Final report, Reducing fresh water consumption in high water volume consuming industries by recycling AOP treated effluents
http://www.cornet-aop4water.eu/fileadmin/PTS/APO4WATER/Dokumente/AOP4Water_report.pdf
(Pridobljeno 06.07.2014.)

Crittenden, J. (ur.), Rhodes Trussell, R. (ur.), Hand, D.W. (ur.), Howe, K.J. (ur.), Tchobanoglous, G. (ur.) 2005. *Water Treatment: Principles and Design - Second Edition*. Hoboken, New Jersey, Združene države Amerike, John Wiley and Sons Inc., Montgomery Watson Harza: 1948 str.

Čehovin, M. 2009. *Uporaba UV svetlobe v zdravstveni hidrotehniko – tehnološki, tehnični in inženirski vidiki*, Diplomsko naloga, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, samozaložba M. Čehovin: 143 str.

Černigoj, U. 2007. *Photodegradation OF organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: Novel routes towards higher efficiency*, Doktorska dizertacija, Nova Gorica, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za podiplomski študij, samozaložba U. Černigoj: 89 str.

Degremont. (ur.) 2007. *Water Treatment Handbook*, 7th edition. Lavosier: 1928 str.

Dincer, A. R., Karakaya, N., Gunes, E., Gunes, Y. 2008. Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (AOP) based on H₂O₂. *Global NEST Journal*, 10/1: 31-38.

Dorfman, L. M., Adams, G. E. 1973. Reactivity of hydroxyl radical in aqueous solutions, Združene države Amerike, National bureau of standards, U.S. Department of commerce: 59 str.

Drev, D., Krivograd Klemenčič, A., Panjan, J., Kompare, B. 2012. Raziskava onesnaženosti odpadnih voda v slovenski tekstilni industriji ter ekonomska upravičenost njihovega učinkovitega čiščenja. Organizacija, 45/2: 90-100.

European Commission: Integrated Pollution and Control reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries, August 2006.

http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/fdm_bref_0806.pdf (Pridobljeno 16.08.2013.)

Evropska komisija, 3.3.2010. Sporočilo komisije Evropa 2020, Strategija za pametno, trajnostno in vključujočo rast, Bruselj, COM(2010): 34 str.

http://ec.europa.eu/eu2020/pdf/1_SL_ACT_part1_v1.pdf (Pridobljeno 06.07.2014.)

Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. Ozone: Sci. Eng, 9: 335–352.

Harms, L L. et al. 2011. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, Združene države Amerike, John Wiley and Sons Inc.: 960 str.

Heponiemi, A., Lassi, U. 2012. Advanced Oxidation Processes in Food Industry Wastewater Treatment – A Review, Food Industrial Processes - Methods and Equipment, Dr. Benjamin Valdez (Ed.), ISBN: 978-953-307-905-9, InTech, DOI: 10.5772/33341

<http://www.intechopen.com/books/food-industrial-processes-methods-and-equipment/advanced-oxidation-processes-in-food-industry-wastewater-treatment-a-review> (Pridobljeno 16.08.2014.)

Inštitut za varovanje zdravja Republike Slovenije (IVZ RS). 2011. Parametri, ki jih določamo v pitni vodi

http://www.ivz.si/Mp.aspx?ni=115&pi=5&_5_id=405&_5_PageIndex=0&_5_groupId=245&_5_newsCategory=&_5_action>ShowNewsFull&pl=115-5.0. (Pridobljeno 25.06. 2013.)

Kaindl, N. 2011. Mill experience from 6 years of advanced effluent treatment with ozone and biofiltration. In PTS Environment Symposium 2011, Öller H.-J., Hutter A. and Bierbaum S. (eds.), PTS, Munich, 2011, proceedings PTS-WU 1108.

Kim, S.M., Geissen, S.U., Vogelpohl, A. 1997. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, 35/4: 239-248.

Kos, L., Perkowski, J. 2003. Decolouration of Real Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 11/4 (43): 81-85.

Krivograd Klemenčič, A. et al. 2012. Recycling of textile wastewaters treated with various combinations of advanced oxidation processes (AOP) – Recikliranje tekstilnih odpadnih voda očiščenih z različnimi kombinacijami naprednih oksidacijskih postopkov (AOP). *Acta hydrotechnica*, 25/42: 31–39.

Krivograd Klemenčič, A., Jarni K., Bierbaum S. 2013. Možnost ponovne uporabe komunalne odpadne vode v papirni industriji. *Papir*, 10/XLI: 35-38.

Letno poročilo družbe JP Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik d.o.o. za leto 2012, April 2013
<http://www.domzale.si/download/3706/6.ccnjunpdf.pdf> (Pridobljeno 01.07.2014.)

Litter M.I. 2005. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Boule, P. (ur.), Bahnemann, D. (ur.), Robertson, P. (ur.), *The Handbook of Environmental Chemistry, Part 2 / 2M* Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag: 325-366.

Loures, C. C. A. et al. 2013. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, 5/2: 102-120.

Manahan, S. E. 2013. Fundamentals of environmental and toxicological chemistry. Združene države Amerike, CRC press, Taylor Francis Group: 614 str.

Matthews, R. W., McEvoy S.R. 1992. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis. *Solar Energy*, 49/6: 507-513.

Melin, G. (ur.) 2000. Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water. Združene države Amerike, Center for Groundwater Restoration and Protection, National Water Research Institute: 410 str.

Mota, A. L. N., Albuquerque L. F., Beltrame L. T. C., Chiavone-Filho O., Machulek Jr. A., Nascimento C. A. O. 2008. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A review, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2/3: 122-142.

Munter, R. 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50/2: 59-80.

Muthukumar, M., Sargunamani, D., Selvakumar, N. 2005. Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes, *Dyes and Pigments* 65: 151-158.

Nakrst, J., Bistan, M., Tišler, T., Zagorc-Končan, J., Žgajnar Gotvajn, A. 2010. Feasibility of Fenton's Oxidation for Removal of Estrogens from Aqueous Solutions. *Acta Chim. Slov.*, 57: 90–99.

Predstavitev mednarodnega projekta Cornet št. 9 – AOP4WATER. 2011. *Tekstilec*, letn. 54. št. 7-9: 185-189.

Schmidt, T., Lange, S. 2000. Treatment of paper mill effluents by the use of ozone and biological systems: large scale application at Lang Papier, Ettringen (Germany), TAPPI 2000 Environmental Conference & Trade Fair, Denver, May 6 – 10, 2000.

Shatendra, K. S. (ur.) 2012. *X-Ray Spectroscopy*.

<http://www.intechopen.com/books/x-ray-spectroscopy> (Pridobljeno 02.01.2014.)

Talinli, I., Anderson G. K. 1992. Interference OF hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water research*, 26/1: 107-110.

Thanh, B. X., Quyen, V. T. K., Dan, N. P. 2011. Removal of Non-Biodegradable Organic Matters from Membrane Bioreactor Permeate By Oxidation Processes. *Journal of Water Sustainability*, 1/3: 289–299.

Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo. UL RS, št. 64/2012

Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav . UL RS, št. 45/07, 63/09, 105/10

Von Gunten, U. 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37: 1443–1467.

Weiner, E. R. 2013. Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide – third edition. Združene države Amerike, CRC Press, Taylor Francis Group: 618 str.

Zakon o varstvu okolja. UL RS, št. 39/2006

Zhaoqian, J., Shiwei, C. 2012. Combined Application of UV Photolysis and Ozonation with Biological Aerating Filter in Tertiary Wastewater Treatment. International Journal of Photoenergy, vol. 2012: 6 str.

<http://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/140605/> (Pridobljeno dne 26.08.2014.)

Zwiener, C., Kunz, F., Glauner, T., Frimmel, F. H. 2005. Elimination of Swimming Pool Water Disinfection By-products with Advanced Oxidation Processes (AOPs). Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 33/6: 585–594.

Spletni viri:

1. <http://www.ccn-domzale.si/index.php/proces-ienja/uinek-ienja/uvod.html>
(Pridobljeno 11.05.2014.)
2. <http://www.ast-water.com/products.asp?water=863&page=874> (Pridobljeno 12.05.2014.)

Ta stran je namenoma prazna.

SEZNAM PRILOG

PRILOGA A: Poraba električne energije NOP pilotne čistilne naprave ter njenih sestavnih delov

Ta stran je namenoma prazna

PRILOGA A: Poraba električne energije NOP pilotne čistilne naprave ter njenih sestavnih delov

Preglednica A.1: Poraba električne energije sestavnih delov NOP pilotne čistilne naprave razdelana za različne kombinacije NOP procesov

Porabnik	Poraba energije [kWh]	kWh/m³ odpadne vode
Vodna črpalka	0,045	
Generator ozona	0,017	
UV svetilka	0,012	
Peristaltična črpalka	0,0024	
EDAM 8067	0,0012	
EDAM 8044	0,0012	
EX9520	0,0012	
Zračna črpalka	0,006	
3 magnetni ventili	0,036	
Releji	0,0036	
Merilna naprava	0,006	
Analizator ozona	0,015	
Računalnik	0,06	
NOP pilotna naprava (O₃, UV)	0,2066	26,83
NOP pilotna naprava (O₃)	0,1946	25,27
NOP pilotna naprava (UV)	0,1686	21,90
NOP pilotna naprava (brez O₃, UV)	0,1566	20,34