



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Magistrsko delo

# **ŠTUDIJA BIOLOŠKE OBDELAVE KONDENZACIJSKIH VOD PODJETJA CINKARNA CELJE**

December, 2020

Natalija Jančič



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Natalija Jančič

**Študija biološke obdelave kondenzacijskih vod  
podjetja Cinkarna Celje**

Magistrsko delo

Maribor, 2020



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

# **Študija biološke obdelave kondenzacijskih vod podjetja Cinkarna Celje**

Magistrsko delo študijskega programa II. stopnje

Študent:	Natalija Jančič
Študijski program:	magistrski študijski program II. stopnje Kemijska tehnika
Predvideni strokovni naslov:	magistrica inženirka kemijske tehnike
Mentor:	red. prof. dr. Andreja Goršek
Komentor:	izr. prof. dr. Darja Pečar
Zunanji delovni somentor:	dr. Dejan Verhovšek

Maribor, 2020



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Datum: 25.05.2020

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Statut UM–UPB 12, Uradni list RS, št. 29/2017) izdajam:

### SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

**Natalija Jančič**, študent-u/-ki študijskega programa 2. stopnje KEMIJSKA TEHNIKA, se dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja katedre za kemijsko tehnologijo.

Mentor-ica: red. prof. dr. **ANDREJA GORŠEK**, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Somentor-ica: izr. prof. dr. **DARJA PEČAR**, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

dr. **DEJAN VERHOVŠEK**, univ. dipl. kem.

**Naslov zaključnega dela:**

ŠTUDIJA BIOLOŠKE OBDELAVE KONDENZACIJSKIH VOD PODJETJA CINKARNA CELJE

**Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:**

STUDY OF BIOLOGICAL TREATMENT OF CINKARNA CELJE CONDENSATION WATERS

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je 25.05.2021. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo zaključnega dela« in ga v treh izvodih oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentor-ja/-ice in morebitne/-ga somentor-ja/-ice o ustreznosti zaključnega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.

Obvestiti:

- kandidat-a/-ko,
- mentor-ja/-ico,
- somentor-ja/-ico,
- odložiti v arhiv



DEKAN

red. prof. dr. **ZDRAVKO KRAVANJA**, univ. dipl. inž.  
kem. tehnol.



FAKULTETA ZA KEMIJO IN  
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

## Kazalo

Kazalo .....	I
Izjava.....	III
Zahvala .....	IV
Povzetek.....	V
Abstract.....	VI
Seznam tabel .....	VII
Seznam slik.....	IX
Uporabljeni simboli in kratice .....	XI
1 Uvod.....	1
1.1 Opredelitev problema.....	1
1.2 Pregled literature .....	1
1.3 Namen, hipoteze in cilji .....	2
2 Teoretični del.....	3
2.1 Industrijske odpadne vode .....	3
2.1.1 Čiščenje industrijskih odpadnih vod.....	3
2.1.2 Pomembni parametri industrijskih odpadnih vod.....	5
2.1.3 Kondenzacijske vode podjetja Cinkarna Celje .....	7
2.2 Biološko čiščenje odpadnih vod .....	12
2.2.1 Bioreaktorji.....	14
2.3 Uporaba biofilma za čiščenje odpadnih vod .....	14
2.3.1 Kapljalni bioreaktor (Trickle bed).....	16
2.4 Mikrobiološka kinetika .....	19
3 Eksperimentalni del.....	21
3.1 Materiali in metode dela .....	21
3.1.1 Materiali in aparature.....	21
3.1.2 Analizne metode .....	22
3.1.3 Mikroskopiranje.....	23
3.2 Laboratorijsko eksperimentalno delo.....	24
3.2.1 Dodatek hranil (dušik in fosfor) .....	24
3.2.2 Rast biofilma.....	24
3.2.3 Čiščenje kondenzacijske vode z aktivnim blatom .....	31
3.2.4 Hitrost biološke razgradnje posameznih organskih snovi .....	32
3.2.5 Določanje kinetike biološke reakcije.....	33
3.3 Eksperimenti na pilotni biološki čistilni napravi .....	34
3.3.1 Rast biofilma na pilotni napravi .....	35
3.3.2 Pretok in zadrževalni čas .....	38
3.3.3 Mesto vzorčenja na iztoku, namestitev difuzorjev in filtra .....	38
3.3.4 Možnost vzdrževanja biofilma .....	40
4 Rezultati in diskusija .....	41
4.1 Rezultati laboratorijskih poskusov v kapljalnem bioreaktorju .....	41
4.2 Rezultati laboratorijskih poskusov v čašah.....	43
4.2.1 Preverjanje prisotnosti biofilma na nosilcih iz pilotne naprave.....	43
4.2.2 Vpliv dodatka hranila na učinkovitost čiščenja organskih snovi.....	44
4.2.3 Rezultati čiščenja kondenzacijske vode z aktivnim blatom .....	45

4.2.4	Rast biofilma v čašah .....	46
4.2.5	Vpliv prisotnosti posameznih organskih snovi v NKV na učinkovitost čiščenja 53	
4.3	Rezultati eksperimentalnega dela na pilotni BČN .....	54
4.3.1	Rezultati prve pilotne recirkulacije .....	54
4.3.2	Rezultati druge pilotne recirkulacije .....	56
4.3.3	Rezultati tretje pilotne recirkulacije .....	58
4.3.4	Vpliv mesta vzorčenja na iztoku in difuzorjev na učinkovitost čiščenja .....	61
4.3.5	Vpliv pretoka in zadrževalnih časov na učinkovitost čiščenja <i>KPK</i> .....	61
4.3.6	Preverjanje vzdrževanja biofilma z recirkulacijo.....	62
4.4	Kinetika razgradnje organskih snovi v NKV .....	63
4.4.1	Kinetika mikrobiološke reakcije v čašah .....	64
4.4.2	Kinetika biokemijske reakcije v pilotni napravi .....	65
4.5	Karakterizacija biofilma na nosilcih in v aktivnem blatu.....	68
4.5.1	Mikroorganizmi v aktivnem blatu.....	68
4.5.2	Mikroorganizmi v laboratorijski BČN.....	69
4.5.3	Mikroorganizmi na nosilcih v čašah .....	69
5	Zaključek .....	71
6	Literatura.....	73
7	Priloge.....	76
7.1	Rezultati stalnih meritev posameznih parametrov v kondenzacijski vodi .....	76
7.2	Vrednosti <i>KPK</i> kondenzacijske vode na vtoku in iztoku naprave na različnih mestih 78	
7.3	Vrednosti vseh parametrov na vtoku in iztoku naprave na različnih mestih.....	79
7.4	Grafično določevanje konstant Monodove kinetike reakcije v čašah .....	81
7.5	Grafično določevanje konstant Monodove kinetike reakcije v pilotni napravi.....	81
8	Življenjepis .....	82

## Izjava

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelal/a sam/a, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal/a sem literaturo s področja diplomskega dela po naslednjih geslih:

**Vir:** ScienceDirect (<https://www.sciencedirect.com/>)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
<i>COD</i> removal IN biofilm bioreactor	5060
<i>COD</i> removal IN trickling filter IN wastewater	1886
industrial wastewater IN treatment IN trickling filter	2715

**Vir:** COBISS+ (<https://plus.si.cobiss.net/opac7/bib/search/advanced?db=cobib>)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
biofilm IN čiščenje	48
biološki reactor IN biofilm	7

**Vir:** NCBI (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
biofilm IN trickling filter IN wastewater	187
industrial wastewater IN <i>COD</i> removal IN biofilm	706

**Skupno število pregledanih člankov: 52**

**Skupno število pregledanih knjig: 4**

Maribor, december 2020

Natalija Jančič  
podpis

## Zahvala

Zahvaljujem se zunanjemu delovnemu mentorju v Cinkarni Celje, dr. Dejanu Verhovšku za usmerjanje, strokovno in praktično pomoč ter vsem zaposlenim, ki so me toplo sprejeli, posebej g. Marku Vrbnjaku, ki mi je pomagal pri izvajanju eksperimentov. Posebna zahvala gre vsem zaposlenim v enoti Službe kakovosti za hitro in sprotno analiziranje vzorcev. Hvala tudi študentom, ki so mi v poletnih mesecih pomagali pri izvedbi dela.

Najlepša hvala red. prof. dr. Andreji Goršek za usmerjanje pri delu in pisanju zaključne naloge ter izr. prof. dr. Darji Pečar za somentorstvo. Posebno zahvalo namenjam ge. Senki Huser iz Centralne čistilne naprave Maribor za pomoč pri mikroskopiranju.

Na koncu se zahvaljujem svojim staršem, partnerju in bližnjim prijateljem, ki so me podpirali in mi stali ob strani tekom izvajanja magistrskega dela.



## Študija biološke obdelave kondenzacijskih vod podjetja Cinkarna Celje

### Povzetek

V podjetju Cinkarna Celje že leta preizkušajo možnosti zniževanja *KPK* in *BPK* vrednosti kondenzacijskih vod. Z namenom preizkušanja biološkega čiščenja organskih snovi, ki so prisotne v kondenzacijskih vodah, je bila postavljena pilotna biološka čistilna naprava v obliki kapljalnega bioreaktorja. V notranjosti so plastični nosilci, na katerih se ob stiku z odpadno vodo tvori biofilm. Cilj preizkušanja biološkega čiščenja je bil doseči vrednosti *KPK* odpadne vode na iztoku pod 100 mg O<sub>2</sub>/L. Z laboratorijskimi eksperimenti smo želeli preveriti možnost rasti biofilma na nosilcih ob stiku s kondenzacijsko vodo in njihov učinek čiščenja.

Z začetnimi eksperimenti smo se osredotočili na razvoj aktivnega biofilma na nosilcih v pilotni napravi in v laboratoriju. Rast biofilma smo pospešili z dodajanjem očetne kisline in hranil v obliki raztopine dušika in fosforja. Količine dodatkov smo med obratovanjem prilagajali glede na porabo. Nadaljnja študija na pilotni napravi je vključevala serijo vzorčenj med kontinuiranim obratovanjem. Rezultati analiz so pokazali, da je na učinkovitost čiščenja organskih snovi vplivalo mesto vzorčenja pod čistilno napravo, kar je nakazovalo na nehomogeno obratovanje naprave. Ob kontinuiranem obratovanju smo dosegli povprečno učinkovitost čiščenja *KPK* 46 % in maksimalno 75 %. Ob določenih pogojih je bilo možno doseči iztočne vrednosti *KPK* kondenzacijske vode pod 100 mg O<sub>2</sub>/L. Z laboratorijskimi poskusi smo dokazali, da je rast biofilma na izbranih nosilcih, potopljenih v kondenzacijsko vodo z dodatki, ki pospešijo rast biofilma, možna. Z nastalim biofilmom je mogoče zmanjšati količino prisotnih organskih snovi v kondenzacijski vodi z zadostnim zadrževalnim časom.

**Ključne besede:** kondenzacijske vode, *KPK*, *BPK*<sub>5</sub>, kapljalni bioreaktor, biofilm

**UDK:** 602.42-7:665.652.5(043.2)

## Study of biological treatment of Cinkarna Celje condensation waters

### Abstract

The company Cinkarna Celje has been testing the possibilities of reducing *COD* and *BOD*<sub>5</sub> values of condensation waters for years. With the purpose of the biological cleansing of organic substances present in the condensation waters testing, a pilot biological treatment plant in the form of a trickling filter bioreactor was constructed. Inside, there are plastic carriers on which a biofilm is formed upon contact with wastewater. The goal of the biological treatment test was to achieve the outlet *COD* values of wastewaters below 100 mg O<sub>2</sub>/L. By laboratory experiments, we wished to check the possibility of biofilm growth on the carriers when in contact with condensation water and their cleaning effect.

With initial experiments, we focused on the development of active biofilm on carriers in the pilot plant and the laboratory. Biofilm growth was accelerated by the addition of acetic acid and nutrients in the form of a solution of nitrogen and phosphorus. The quantities of additives were adjusted during operation according to consumption. A further study on the pilot plant included a series of sampling during continuous operation. The results of the analyses showed that the cleaning efficiency of organic substances was influenced by the sampling location under the treatment plant, which indicated the inhomogeneous operation of the plant. With continuous operation, we achieved an average *COD* cleaning efficiency of 46% and a maximum of 75%. Under certain conditions, it was possible to achieve *COD* levels of condensation water below 100 mg O<sub>2</sub>/L. We proved with the laboratory experiments that the growth of biofilm on the selected carriers submerged in condensation water with additives that accelerate the growth of biofilm is possible. With the emerged biofilm, it is possible to reduce the amount of organic matter present in the condensation water with sufficient retention time.

**Key words:** condensation waters, *COD*, *BOD*<sub>5</sub>, bioreactor, biofilm.

**UDK:** 602.42-7:665.652.5(043.2)

## Seznam tabel

Tabela 2-1: Onesnaževalci v odpadnih vodah [8] .....	4
Tabela 2-2: Prispevek organskega omakala k vrednosti <i>KPK</i> in <i>BPK<sub>5</sub></i> NKV .....	9
Tabela 2-3: Prispevek TMP k vrednosti <i>KPK</i> in <i>BPK<sub>5</sub></i> NKV .....	9
Tabela 2-4: Prispevek organskih snovi v rudah k vrednosti <i>KPK</i> in <i>BPK<sub>5</sub></i> NKV .....	9
Tabela 2-5: Osnovni parametri NKV podjetja Cinkarna Celje .....	9
Tabela 2-6: Povprečne vrednosti parametrov stalnih vzorčenj NKV .....	10
Tabela 3-1: Uporabljene analizne metode za določevanje parametrov NKV .....	22
Tabela 3-2: Izvedba eksperimenta – Dodatek hranil .....	24
Tabela 3-3: Izvedba eksperimenta – Rast biofilma v laboratorijski napravi .....	27
Tabela 3-4: Izvedba eksperimenta – Preverjanje aktivnosti nosilcev iz BČN .....	27
Tabela 3-5: Izvedba eksperimenta – Rast biofilma v čašah .....	28
Tabela 3-6: Izvedba eksperimenta – rast biofilma v čašah (izboljšana izvedba) .....	30
Tabela 3-7: Izvedba eksperimenta – Čiščenje NKV z nosilci iz čaš .....	31
Tabela 3-8: Izvedba eksperimenta – Čiščenje NKV z aktivnim blatom .....	31
Tabela 3-9: Izvedba eksperimenta – Hitrost biološke razgradnje posameznih organskih snovi .....	33
Tabela 3-10: Izvedba eksperimenta – Določevanje mikrobiološke kinetike .....	33
Tabela 3-11: Potek aktivnosti na pilotni BČN .....	36
Tabela 3-12: Izvedba eksperimenta – Dinamika procesa razgradnje organskih snovi v pilotni napravi .....	37
Tabela 3-13: Načrt vzorčenja za preverjanje vzdrževanja biofilma z občasno recirkulacijo .....	40
Tabela 4-1: <i>KPK</i> vrednosti vode, čiščene z inertnimi nosilci in vode, čiščene z nosilci iz BČN .....	43
Tabela 4-2: Spreminjanje vrednosti <i>KPK</i> vode z dodatkom različnih količin hranila .....	44
Tabela 4-3: Spreminjanje vrednosti <i>KPK</i> s časom pri čiščenju vode z aktivnim blatom .....	45
Tabela 4-4: Učinkovitosti čiščenja <i>KPK</i> z nosilci iz različnih čaš .....	52
Tabela 4-5: Učinkovitosti čiščenja po prvi pilotni recirkulaciji .....	56
Tabela 4-6: Vrednosti <i>KPK</i> in učinkovitosti čiščenja po drugi pilotni recirkulaciji .....	57
Tabela 4-7: Učinkovitosti čiščenja <i>KPK</i> po posamezni recirkulaciji .....	60
Tabela 4-8: Vrednosti <i>KPK</i> vode na vtoku in iztoku na različnih mestih .....	61
Tabela 4-9: Zadrževalni časi in učinkovitosti čiščenja pri različnih pretokih .....	62
Tabela 4-10: Rezultati preverjanja vzdrževanja biofilma z recirkulacijo .....	62
Tabela 4-11: Vrednosti konstant Monodove kinetike (primerjava z obsegom vrednosti iz literature) .....	67
Tabela 7-1: Rezultati analiz vzorcev NKV v obdobju dveh let .....	76
Tabela 7-2: Vrednosti <i>KPK</i> pri vsakodnevem vzorčenju na pilotni napravi na različnih mestih .....	78

Tabela 7-3: Vrednosti vseh parametrov pri vsakodnevnem vzorčenju na treh različnih mestih .....	79
Tabela 7-4: Izračunane vrednosti za določevanje Monodove kinetike biokemijske reakcije v čašah.....	81
Tabela 7-5:Izračunane vrednosti za določevanje Monodove kinetike biokemijske reakcije v pilotni napravi .....	81

## Seznam slik

Slika 2-1: Spreminjanje <i>BPK</i> s časom, povzeto po [9].....	5
Slika 2-2: Časovno nihanje vrednosti <i>KPK</i> v bazenu za razklopnimi stolpi .....	11
Slika 2-3: Časovno nihanje vrednosti <i>KPK</i> celotne odpadne NKV .....	11
Slika 2-4: Aerobni in anaerobni proces čiščenja, povzeto po [23] .....	13
Slika 2-5: Koraki tvorbe biofilma, povzeto po [27] .....	15
Slika 2-6: Različne izvedbe reaktorjev z biofilmom, povzeto po [4] .....	16
Slika 2-7: Kapljalni bioreaktor, povzeto po [28] .....	17
Slika 2-8: Princip delovanja kapljalnega bioreaktorja, povzeto po [28] .....	17
Slika 2-9: Razprševalec tekočine, povzeto po [28] .....	18
Slika 2-10: Faze rasti celic, povzeto po [32] .....	19
Slika 3-1: Laboratorijska čistilna naprava .....	26
Slika 3-2: Izvedba eksperimenta – Preverjanje aktivnosti nosilcev iz BČN.....	28
Slika 3-3: Izvedba eksperimenta rasti biofilma v čašah .....	29
Slika 3-4: Izvedba eksperimenta rasti biofilma v čašah – izboljšana izvedba .....	29
Slika 3-5: Preverjanje čiščenja NKV z aktivnim blatom.....	32
Slika 3-6: Celotna izvedba pilotne BČN: mesto, kjer je nameščena potopna črpalka (A), zbirne posode (B), kolona (C), nosilci znotraj kolone (D). .....	34
Slika 3-7: Dimenzije pilotne biološke čistilne naprave .....	35
Slika 3-8: Difuzorji zraka (levo) in kartušni filter (desno) .....	38
Slika 3-9: Mesta vzorčenja na pilotni BČN po uvedenih spremembah.....	39
Slika 3-10: Mesta vzorčenja neposredno pod napravo .....	39
Slika 4-1: Vrednosti <i>KPK</i> vode med recirkulacijo na laboratorijski BČN.....	41
Slika 4-2: Razlika med potopljenim nosilcem in nosilcem v zraku v laboratorijski BČN.....	42
Slika 4-3: Cev z biofilmom .....	42
Slika 4-4: Učinkovitosti čiščenja <i>KPK</i> z inertnimi nosilci in nosilci iz pilotne naprave.....	43
Slika 4-5: Vpliv dodatka hranila na učinkovitost čiščenja NKV.....	44
Slika 4-6: Učinkovitosti čiščenja <i>KPK</i> pri manjših količinah aktivnega blata.....	45
Slika 4-7: Učinkovitosti čiščenja <i>KPK</i> pri večjih količinah aktivnega blata.....	46
Slika 4-8: Začetne in končne vrednosti <i>KPK</i> med rastjo biofilma v čašah – dodatki trikrat na teden.....	47
Slika 4-9: Začetne in končne vrednosti <i>KPK</i> med rastjo biofilma v čašah – dodatki dvakrat na teden.....	47
Slika 4-10: Gnitje biofilma na nosilcih v čašah – začetni eksperiment rasti biofilma .....	48
Slika 4-11: <i>KPK</i> vrednosti med rastjo biofilma v osnovni čaši.....	49
Slika 4-12: Nosilci z zrelim biofilmom v osnovni čaši .....	49
Slika 4-13: Vrednosti <i>KPK</i> med rastjo biofilma v čaši brez očetne kisline in z menjavo NKV .....	50
Slika 4-14: Vrednosti <i>KPK</i> med rastjo biofilma v čaši z dodanim aktivnim blatom .....	51

Slika 4-15: Vrednosti <i>KPK</i> med rastjo biofilma v čaši z alternativnimi aditivi .....	51
Slika 4-16: Primerjava nosilcev z biofilmom iz različnih čaš .....	52
Slika 4-17: Spreminjanje <i>KPK</i> vrednosti različnih snovi s časom.....	53
Slika 4-18: Učinkovitosti čiščenja <i>KPK</i> pred recirkulacijo in aditivi na pilotni BČN .....	54
Slika 4-19: Vrednosti <i>KPK</i> med prvo pilotno recirkulacijo.....	55
Slika 4-20: Spreminjanje <i>KPK</i> s časom med prvo pilotno recirkulacijo .....	55
Slika 4-21: Vrednosti <i>KPK</i> med drugo recirkulacijo .....	56
Slika 4-22: Spreminjanje <i>KPK</i> s časom med drugo pilotno recirkulacijo .....	57
Slika 4-23: Vrednosti <i>KPK</i> kontinuiranega obratovanja pilotne BČN .....	58
Slika 4-24: Iztočne vrednosti <i>KPK</i> in <i>BPK</i> <sub>5</sub> med kontinuiranim obratovanjem pilotne BČN	59
Slika 4-25: Iztočne vrednosti vsebnosti fosforja in amonijevega dušika med kontinuiranim obratovanjem pilotne BČN .....	60
Slika 4-26: Spreminjanje <i>KPK</i> in koncentracije celic v odvisnosti od časa – podatki iz čaš ..	64
Slika 4-27: Izrisan diagram za grafično določevanje konstant Monodove kinetike v čašah ..	65
Slika 4-28: Spreminjanje <i>KPK</i> in koncentracije celic v odvisnosti od časa – podatki iz pilotne BČN .....	66
Slika 4-29: Izrisan diagram za grafično določevanje konstant Monodove kinetike v pilotni napravi.....	66
Slika 4-30: Vrste mikroorganizmov v blatu. Vrsta kotačnika, večceličar (1,2); pritrjeni enoceličarji – <i>Vorticella</i> (3,4,5,6); prosto plavajoči enoceličar – pašnikar (7,9); medvedek, večceličar (8).....	68
Slika 4-31: Mikroorganizmi v laboratorijski napravi. Pršica, večceličar (1); pritrjen enoceličar – <i>Vorticella</i> (2,3); plavajoči enoceličarji – pašnikarji (3,4) .....	69
Slika 4-32: Mikroorganizmi v čašah. Nitaste bakterije (1), pritrjeni enoceličarji – <i>Vorticella</i> in bakterije (2,3) .....	70

## Uporabljeni simboli in kratice

### Simboli

<i>BPK</i>	biokemijska potreba po kisiku (mg O <sub>2</sub> /L)
<i>KPK</i>	kemijska potreba po kisiku (mg O <sub>2</sub> /L)
<i>K<sub>s</sub></i>	konstanta nasičenja substrata (mg/L)
<i>m</i>	masa (g)
<i>M</i>	molska masa (g/mol)
<i>n</i>	množina (mol)
<i>pH</i>	merilo za koncentracijo oksonijevih ionov v raztopini (-)
<i>Q</i>	volumski pretok (L/h)
<i>r<sub>c</sub></i>	volumska hitrost rasti celic (mg/L·h)
<i>r<sub>s</sub></i>	volumska hitrost porabe substrata (mg/L·h)
<i>S<sub>D</sub></i>	strupenost za vodne bolhe (-)
<i>t</i>	čas (h)
<i>T</i>	temperatura (°C)
<i>TC</i>	skupni ogljik, angl. total carbon (mg/L)
<i>TOC</i>	skupni organski ogljik, angl. total organic carbon (mg/L)
<i>TS</i>	skupne trdne snovi, angl. total solids (%)
<i>V</i>	volumen (mL)
<i>VSS</i>	hlapne suspendirane snovi, angl. volatile suspended solids (mg/L)
<i>Y<sub>C/S</sub></i>	izkoristek biomase (-)

### Grški simboli

$\sigma$	električna prevodnost (mS/cm)
$\gamma$	masna koncentracija (mg/L)
$\mu$	specifična hitrost rasti biomase (h <sup>-1</sup> )
$\mu_{\max}$	maksimalna specifična hitrost rasti biomase (h <sup>-1</sup> )
$\Delta C$	prirast biomase (mg/L)
$\Delta S$	poraba substrata (mg/L)
$\rho$	gostota (g/L)
$\tau$	zadrževalni čas (s)

### Kratice

BČN	biološka čistilna naprava
DNA	deoksiribonukleinska kislina
EPS	zunajcelični polimeri, angl. extracellular polymeric substances
HDPE	polietilen visoke gostote, angl. high-density polyethylene
IKEMA	Inštitut za kemijo, ekologijo, meritve in analitiko

IOS	Inštitut za okoljevarstvo in senzorje
ITI	Investicije in tehnološke izboljšave
MBBR	biofilmski reaktor s plavajočimi nosilci, angl. moving bed biofilm reactor
MKO	močno kisle odplake
NKV	nevtralizirana kondenzacijska voda
NLZOH	Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano
PE	poslovna enota
PVC	polivinilklorid
SFBBR	biofilmski reaktor s potopljenimi nosilci, angl. submerged fixed bed biofilm reactor
TMP	trimetilolpropan
UV	ultravijolično



## 1 Uvod

Ljudje že od začetka našega obstoja stremimo k izboljšanju življenjskega sloga, kar nas je postopoma privedlo do razvoja civilizacije, kot jo poznamo danes. Vrline, ki so nam na voljo, so omogočile izjemen razvoj gospodarstva, brez katerega si danes življenja ne moremo predstavljati. Skoraj vsaka stvar, ki jo imamo v lasti, je industrijsko proizvedena, to pa seveda pomeni veliko število industrij, ki te izdelke proizvajajo.

### 1.1 Opredelitev problema

Razvoj industrije prinaša številne prednosti, vendar po drugi strani predstavlja velik vir vodnega onesnaženja. Hiter gospodarski razvoj pomeni več industrij in posledično več onesnaženja. Ogromno tovarn za procese izdelave različnih produktov uporablja svežo, pitno vodo, ki jo nato onesnaženo vrača nazaj v okolje, tako da jo izliva v reke, jezera in morja. Takšno ravnanje lahko privede do nepovratne degradacije okolja, zato je ključno ukrepati. [1] Za vzdrževanje stabilnosti okolja in zdravja ljudi je potrebno upoštevati predpisane zakone ter uporabiti učinkovit nadzor nad izpustom onesnažil v vodotok. Posledično se po vsem svetu razvijajo razne tehnološke in znanstvene metode, ki bi rešile problematiko konstantnega onesnaževanja. V razvitih državah se osredotočajo predvsem na odstranjevanje organskih snovi in ostankov živil, da ne presežejo meje, ki je določena s standardi. [2]

Veliko industrij se je s problematiko onesnaženih odpadnih vod spopadlo z uporabo bioloških čistilnih sistemov, kot so npr. kapljalni filtracijski sistemi, biofiltracija in reaktorji s fluidizirano plastjo. Zadnja leta se raziskovalci močno osredotočajo na uporabo tehnologije biofilmov za čiščenje odpadnih vod, za kar se uporabljajo reaktorji z nosilci. Ti predstavljajo alternativo tradicionalnim metodam čiščenja odpadnih vod, hkrati pa so učinkovitejši. [3]

### 1.2 Pregled literature

V poznih letih 19. stoletja se je zaradi porasta človeške populacije začela stopnjevati onesnaženost rek in jezer. Potreba po učinkovitem čiščenju odpadnih vod je bila posledično vse večja. Prve čistilne naprave za čiščenje odpadnih vod so vključevale samo primarno čiščenje. Na področju čiščenja odpadnih vod je dolgo prevladovala Velika Britanija, ki je leta 1880 začela z delovanjem kapljalne biološke čistilne naprave z nosilci. Podobne biološke čistilne naprave z nosilci in čistilne naprave z aktivnim blatom so prišle v široko uporabo povsod po Evropi v prvi polovici 20. stoletja. [4]

Leta 2012 so znanstveniki Vianna, de Melo in Neto proučevali možnost čiščenja sanitarnih odplak z uporabo pilotne čistilne naprave z nosilci. [5] Nosilci so bili narejeni iz olupljenih in dehidriranih sadežev rastline *Luffa cylindrica*. Naprava je bila zgrajena iz treh vzporednih kolon, napoljenih s sadeži in ene kolone, napolnjene s kamni. Povprečen pretok vode skozi eno kolono je znašal 2 mL/s s povprečnimi vednostmi  $KPK$  451 mg O<sub>2</sub>/L in  $BPK_{5,20}$  216 mg O<sub>2</sub>/L. Učinkovitost čiščenja so spremljali z merjenjem  $KPK$  in  $BPK_{5,20}$ . Povprečna izračunana učinkovitost čiščenja  $BPK_{5,20}$  celotnega sistema s primarnim in sekundarnim usedalnikom je bila 80 % in učinkovitost čiščenja  $KPK$  66 %.

Preverjena je bila tudi možnost uporabe reaktorja z biofilmom za čiščenje odplak iz mleinarske industrije v laboratorijskem merilu na Univerzi v Moskvi. [6] Laboratorijska naprava je vsebovala nosilce iz HDPE (polietilen visoke gostote, angl. high-density polyethylene),

katerih volumen je znašal 90 L. Študija je vključevala določanje parametrov odpadne vode, torej *BPK*, *KPK*, *TOC*, vsebnost dušika in fosforja. Vrednosti na vstopu v napravo so znašale za *KPK* od 740 mg O<sub>2</sub>/L do 810 mg O<sub>2</sub>/L in *BPK* od 460 mg O<sub>2</sub>/L do 540 mg O<sub>2</sub>/L. Povprečni učinkovitosti čiščenja *BPK* in *KPK* brez recirkulacije sta bili 87,3 % in 78,3 % in s 100 % recirkulacijo 95,2 % in 85,5 %.

V Nemčiji so podobno tehniko čiščenja industrijske odpadne vode preizkusili v industriji proizvodnje piva s pilotno biološko čistilno napravo s premerom 40 cm in višino 180 cm. [1] Napolnili so jo z nosilci iz gruča. Za napravo so montirali usedalnik in črpalko za možnost recirkulacije. Vrednosti *KPK* vstopne vode s pretokom do 556 mL/min so znašale od 2000 mg O<sub>2</sub>/L do 6000 mg O<sub>2</sub>/L. Merili so učinkovitost čiščenja pri aerobnih in anaerobnih pogojih z določevanjem *KPK*. Povprečna dosežena učinkovitost čiščenja je bila (84,42 ± 6,5) %.

### 1.3 Namen, hipoteze in cilji

Odpadne nevtralizirane kondenzacijske vode (NKV) podjetja Cinkarna Celje so obremenjene z visoko vsebnostjo organskih onesnažil, ki jih izražamo s parametroma *KPK* in *BPK*<sub>5</sub>. Podjetje stremi k znižanju teh vrednosti, predvsem zaradi načrtovanja uporabe reverzne osmoze, ki jo bodo uvedli z namenom zmanjšanja količine zajete vode iz reke Hudinje. Uvedba procesa reverzne osmoze prinaša procesni pogoj, da morajo biti vrednosti *KPK* na vtoku v napravo nižje od 100 mg O<sub>2</sub>/L. Poleg tega se bo z uporabo reverzne osmoze zmanjšala količina manj obremenjene odpadne vode podjetja, posledično pa se bo povečala koncentracija organskih snovi (*KPK* in *BPK*<sub>5</sub>) na mestu izliva v vodotok. Cilj podjetja je kljub spremembam ostati znotraj zakonodajno predpisanih mej, torej je potrebno najti rešitev za znižanje vrednosti *KPK* in *BPK*<sub>5</sub> v NKV. K problemu smo pristopili s preučevanjem biološkega čiščenja NKV, kar je podrobneje predstavljeno v magistrski nalogi.

Namen raziskovalnega dela je bil preučevanje možnosti zmanjšanja onesnaženosti NKV (vrednosti *KPK* in *BPK*<sub>5</sub>) z uporabo pilotne biološke čistilne naprave (BČN), ki so jo sestavili v podjetju. Naprava vsebuje nosilce z biofilmom.

Zastavili smo si naslednje cilje raziskovalnega dela:

- preizkusiti koncept sedanje pilotne čistilne naprave,
- preveriti možnosti zniževanja *KPK* in *BPK*<sub>5</sub> vrednosti,
- ovrednotiti rezultate in na podlagi tega zasnovati scale-up čistilne naprave.

S predhodnimi analizami je bilo ugotovljeno, da je kondenzacijska odpadna voda dobro biološko razgradljiva, saj znaša razmerje med *BPK* in *KPK* parametroma približno 0,5. Na podlagi ugotovljenega smo predpostavili, da bo BČN po izvedeni študiji omogočala zadostno znižanje *KPK* in *BPK*<sub>5</sub> vrednosti.

Magistrsko delo sestavljata teoretični in eksperimentalni del. V teoretičnem delu je na kratko predstavljena teorija biološkega čiščenja industrijskih odpadnih vod. V besedilu so zajete lastnosti industrijskih odpadnih vod, biološko čiščenje, najpomembnejši parametri vod, ki jih je potrebno spremljati pri biološkem čiščenju, opis bioreaktorjev, teorija biofilma in osnove mikrobiološke kinetike. Sledi opis eksperimentalnega dela, ki zajema laboratorijske eksperimente v čašah in na laboratorijski biološki čistilni napravi ter delo na pilotni biološki čistilni napravi. Na koncu so opisani rezultati in ugotovitve, ki so na kratko povzeti v zaključku dela.

## 2 Teoretični del

Na učinkovito čiščenje industrijskih odpadnih vod vpliva več pomembnih parametrov. Treba je poznati natančno sestavo odpadne vode, njeno biološko razgradljivost in primerno napravo za najbolj učinkovito čiščenje.

V nadaljevanju povzemamo teoretične osnove, ki jih je potrebno poznati za kvalitetno izvedeno eksperimentalno delo.

### 2.1 Industrijske odpadne vode

Industrije imajo za izpust vode v okolje tri možnosti:

- neposredni izpust v vodotok brez predhodnega čiščenja,
- izpust vode v skupni odtok, ki vodi v občinsko čistilno napravo,
- ločeno čiščenje industrijske vode pred izpustom v vodotok.

Izbira teh možnosti je odvisna od kapacitete samočiščenja, vrednosti prisotnih onesnažil in morebitnih tehnoloških prednosti pri mešanju industrijske vode s komunalno odpadno vodo. [7] [8]

Industrijske odpadne vode običajno delimo na biološko razgradljive, ki se lahko mešajo z občinsko odpadno vodo, in biološko nerazgradljive, ki jih je treba predhodno očistiti. Slednje izhajajo predvsem iz kemijskih industrij. Nekatere vode med uporabo v industriji ne spremenijo svojih kemijskih in fizikalnih lastnosti. Takšne tipe vod lahko brez težav odvajajo v kanalni odtok. Mnoge industrije uporabljajo vodo tudi kot hladilno sredstvo, pri čemer večji del vode izpari. Posledično se koncentracija soli v vodi poveča, poleg tega pride do termičnega onesnaženja vode. Težava industrijskih odpadnih vod je predvsem v tem, da ima vsaka specifično sestavo in zato vsak proces čiščenja ni primeren za vse tipe vode. [7]

#### 2.1.1 Čiščenje industrijskih odpadnih vod

Čiščenje industrijskih odpadnih vod je lahko delno ali v celoti biološki proces. Lahko gre za proces, tipičen za čiščenje sanitarne odpadne vode, ali za specifičen proces, ki je namenjen čiščenju natančno določenega tipa odpadne vode. Faktorji, ki jih je potrebno upoštevati pri načrtovanju čiščenja, so naslednji:

- sezonsko odvisno odvajanje odpadnih vod,
- visoka koncentracija onesnažil,
- slaba biorazgradljivost in toksičnost odpadne vode.

Najpomembnejši onesnaževalci odpadnih vod so naštetih in opisani v tabeli 2-1.

Tabela 2-1: Onesnaževalci v odpadnih vodah [8]

ONESNAŽEVALEC	VZROK POMEMBNOСТИ
<b>Suspendirane snovi</b>	Ob izlitju onesnažene vode v vodne vire lahko suspendirane snovi povzročijo anaerobne pogoje in nastanek blata.
<b>Hranilne snovi</b>	Fosfat, dušik in ogljik so za rast bistveni elementi. Izliv onesnažene vode v vodno okolje lahko v primeru visokih koncentracij hranilnih snovi povzroči rast nezaželenih organizmov. Ob izlitju na zemeljske površine povzroči onesnaženje podtalnih vod.
<b>Prednostni onesnaževalci</b>	Seznam prednostnih onesnaževalcev zajema organske in anorganske snovi, ki so znane kot karcinogene, mutagene, teratogene ali akutno strupene.
<b>Trdovratni organski onesnaževalci</b>	Nekatere organske snovi, ki jih vsebujejo industrijske odpadne vode, se ne očistijo s tradicionalnimi metodami. Takšni so npr. nekateri surfaktanti, fenoli in pesticidi.
<b>Težke kovine</b>	So produkt raznih industrijskih in komercialnih aktivnosti. Čiščenje je potrebno v primeru ponovne uporabe onesnažene vode.
<b>Raztopljene anorganske snovi</b>	V dotok sanitarne vode se običajno dodajo snovi, kot so kalcij, natrij in sulfati, ki jih je treba v primeru ponovne uporabe odpadne vode odstraniti.

Ves proces čiščenja je odvisen od tipa odpadne vode in od zahtev čiščenja. Proces sestavlja več stopenj; po navadi vsebuje nevtralizacijo, fizikalno, kemijsko in biološko čiščenje.

Tradicionalne metode za čiščenje industrijskih vod so zajemale kemijsko in fizikalno čiščenje, kar je omogočilo odstranjevanje težkih kovin, kot so krom, nikelj, cink, kadmij, idr. To je omogočilo spopad industrijske civilizacije s problemom varnosti pitja vode in neprijetnega vonja površinskih vod. Danes se zakoni mejnih vrednosti osredotočajo predvsem na *BPK<sub>5</sub>* vrednosti, bolj kot na prisotnost kovin. Poleg tradicionalnih metod, je potrebno najti nove metode, ki bodo združevale fizikalno in kemijsko čiščenje z biološkim čiščenjem. [9]

Učinkovitost čiščenja industrijskih odpadnih vod spremljamo z merjenjem določenih parametrov. V nadaljevanju magistrskega dela bodo za nas pomembni naslednji parametri:

- *BPK<sub>5</sub>*,
- *KPK*,
- vsebnost dušika in fosforja in
- vsebnost suhe snovi.

## 2.1.2 Pomembni parametri industrijskih odpadnih vod

### Biokemijska potreba po kisiku – *BPK*

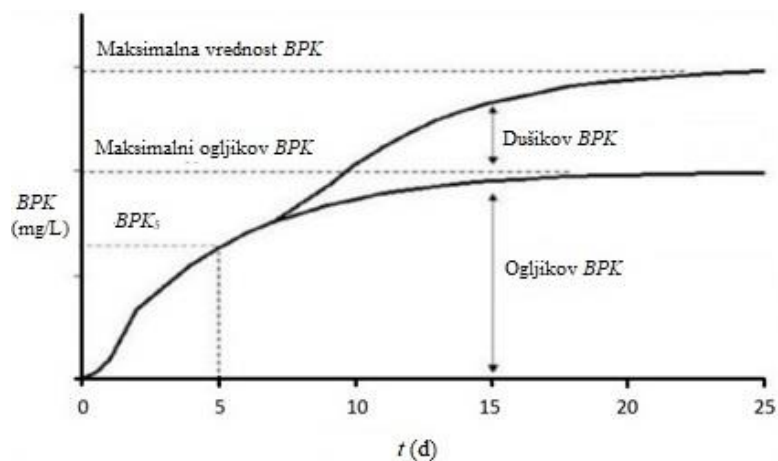
Parameter, imenovan *BPK* (biokemijska potreba po kisiku), nam pove količino kisika, ki ga pri procesu aerobnega razkroja organskih snovi pri določeni temperaturi porabijo bakterije in drugi mikroorganizmi. Vir *BPK* sta biorazgradljiv organski ogljik in dušik. Organske spojine nastanejo kot stranski produkti razgradnje ostankov živali in rastlin, lahko pa so produkt človeške aktivnosti (odpadne vode). Osnovni reakciji razgradnje organskih snovi sta prikazani z enačbama (2.1) in (2.2.) [10]



Odpadna voda z visoko vsebnostjo *BPK* lahko povzroči pomanjkanje raztopljenega kisika v vodnem okolju, kar posledično škoduje vodnemu življenju. Škodljivost prisotnih organskih snovi je razlog za razvoj analitičnih metod za določevanje *BPK*. Poraba kisika je odvisna od koncentracije organskih snovi, števila in aktivnosti mikroorganizmov, temperature itd. Pri analitičnem procesu določanja *BPK* je torej potrebno standardizirati pogoje, da so rezultati lahko primerljivi. [10]

Pri odpadnih vodah se parameter *BPK* pogosto uporablja za ugotavljanje "moči" odpadne vode, saj velja, da večja kot je vrednost *BPK*, bolj koncentrirana je odpadna voda z organskimi onesnaževalci. Prav tako lahko z vrednostjo *BPK* ocenimo vpliv onesnažene vode na okolje, saj merimo masno koncentracijo vsega porabljenega kisika, ne samo koncentracije specifične organske snovi. Z merjenjem *BPK* vode pred in po čiščenju najenostavneje ugotovimo učinkovitost biološkega čiščenja.

Za kvantitativno določanje *BPK* so razvite številne metode, ki se uporabljajo tudi za določevanje stopnje porabljanja kisika v vodnih vzorcih. Teoretično spreminjanje količine *BPK* s časom prikazuje graf na sliki 2-1. Potreba po kisiku s časom narašča in se po določenem času začne asimptotično približevati maksimalni vrednosti. Prikazani sta dve stopnji razkroja. V prvi stopnji se razkrajajo predvsem ogljikove organske spojine, v drugi dušikove organske spojine. Proces razgradnje ogljikovih spojin se prične takoj, medtem ko se razgradnja dušikovih spojin začne nekje po desetih dneh. [9]



Slika 2-1: Spreminjanje *BPK* s časom, povzeto po [9]

Pri določanju *BPK* običajno uporabljamo razredčevalne metode. Vzorce razredčimo do določene koncentracije, s čimer povečamo razredčevalno napako in spremenimo pogoje. Koncentracijo kisika v vzorcu izmerimo pred in po preteku določenega obdobja (5 ali 10 d) skladiščenja pri konstantni temperaturi.

Najpogosteje se meri petdnevni *BPK* (*BPK*<sub>5</sub>). Pripravljen vzorec se skladišči pri konstantnih in vseskozi kontroliranih pogojih. Vsebnost raztopljenega kisika se izmeri pred in po skladiščenju. Načeloma obdobje petih dni ni dovolj za dokončno oksidacijo organskih snovi, vendar v teh dneh poteče faza prilagajanja mikroorganizmov in približno od 40 % do 80 % oksidacije. *BPK*<sub>5</sub> se izrazi v mg porabljenega kisika na liter, torej je potrebno izračunati razliko med začetno in končno masno koncentracijo raztopljenega kisika, kot je prikazano z enačbo 2.3. [9]

$$BPK_5 = \gamma_{O_2} - \gamma_{O_2,0} \quad (2.3)$$

kjer je:

$\gamma_{O_2}$  končna masna koncentracija kisika (mg O<sub>2</sub>/L)

$\gamma_{O_2,0}$  začetna masna koncentracija kisika (mg O<sub>2</sub>/L)

### **Kemijska potreba po kisiku (*KPK*)**

Kemijska potreba po kisiku je merilo za porabo kisika, ki je potreben za kemijsko razgradnjo organskih snovi. Izrazi se kot masa porabljenega kisika na volumen vzorca. S pomočjo tega parametra lahko sklepamo o jakosti onesnaženja odpadnih vod. Z vrednostjo *KPK* lahko hitro ocenimo vso vsebnost razgradljivih in nerazgradljivih organskih onesnažil v vzorcu vode.

Za določanje *KPK* so v uporabi že določene tradicionalne metode. Najpogostejši postopek je tak, da pri določenih pogojih oksidiramo prisotne organske nečistoče in iz porabe reagenta določimo količino organskih spojin. Določimo lahko torej količino vse organske snovi, ne moremo pa ločiti med biološko razgradljivimi in nerazgradljivimi snovmi. Nujno je, da meritve *KPK* torej dopolnujemo z meritvami *BPK*, saj nam *BPK* poda še množino porabljenega kisika za razgradnjo organskih snovi pri takšnih pogojih, kot so v naravi.

Danes se pri analitični metodi določanja vrednosti *KPK* kot oksidant največkrat uporablja kalijev dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Potreben je še srebrov sulfat kot katalizator v mediju žveplove kisline pri temperaturi okoli 148 °C. V žveplove kisline se s pomočjo kalijevega dikromata oksidira večina prisotnih organskih snovi v ogljikov dioksid in vodo. Danes so na razpolago že avtomatske naprave za določevanje *KPK*, ki vzamejo veliko manj časa in so dovolj zanesljive. [10]

### **Dušik in fosfor**

Bistvena elementa za rast in razvoj mikroorganizmov sta dušik in fosfor. Spojine, ki so zgrajene iz teh elementov, imenujemo nutrienti. Poleg dušika in fosforja so kot hranila pomembni tudi elementi v sledovih, kot npr. železo, žveplo, kalij, magnezij, kalcij, natrij, klor, baker, nikelj itd. [10]

Obstajata dve vrsti dušika, organski in anorganski. Med organski dušik štejemo vse organske molekule, ki sestavljajo žive organizme. Primeri anorganskega dušika pa so nitrati, nitriti, amonijak in atmosferski dušik. Najdemo jih tudi v fekalijah in ostankih živali. Metabolizem dušika poteka, tako da se organski dušik najprej pretvori v amonij, nato v nitrit in nitrat. Del dušika se porabi za tvorbo nove biomase.

Fosfor je ključni element za rast alg in drugih organizmov, saj pospešuje fotosintezo. V odpadni vodi se pojavlja v obliki fosfatnih spojin  $\text{PO}_4^{3-}$ . Izvor fosfatov v površinskih odpadnih vodah so komunalne odpadne vode. Skupne čistilne naprave imajo predpisane mejne vrednosti fosforja v iztoku. [11]

Visoke vrednosti fosforja in dušika v vodi so problematične predvsem za vodno življenje. Ker oba elementa močno pospešujeta rast mikroorganizmov, lahko v površinskih vodah povzročita prekomerno razraščanje alg. Alge tvorijo plast na površini, ki blokira sončno svetlobo, ki je potrebna za rast ostalih organizmov. Ko alge odmrejo, se začnejo razkrajati in porabijo ogromne količine raztopljenega kisika, kar povzroči umiranje drugih organizmov v vodi, kot so ribe, raki ipd. Proces je znan pod imenom eutrofikacija. [12]

### Vsebnost suhe snovi

*TS* (skupne trdne snovi, angl. total solids) so masa snovi, ki jo dobimo po uparevanju in sušenju pri temperaturi 105 °C. Gre za vsoto nehlapnih raztopljenih in neraztopljenih snovi. Skupno suho snov predstavljajo anorganske soli, organske snovi, netopne in topne soli.

Prevelika količina suhe snovi v rekah je pogost problem. Vzrokov za preveliko količino suhe snovi v vodi je veliko; npr. zaradi erozije zemlje, kmetijskih odplak, mestnih odplak, industrijskih odpadkov, ki vsebujejo velike količine suspendiranih delcev, pesticidov in tudi mikroorganizmov ter živalskih ostankov. Suha snov ima lahko velik negativen vpliv na organizme. Visoka vsebnost suhe snovi poveča motnost vode, kar zmanjša količino svetlobe, ki prodre v vodo in s tem manjša stopnjo fotosinteze. Motna voda, ki vsebuje veliko suspendiranih delcev, se segreje hitreje, kot čista voda, saj suspendirani delci absorbirajo sončno svetlobo. Ta pojav vodi do številnih problemov, ki so povezani s povišano temperaturo vode. [10]

Skupne trdne snovi delimo na:

- hlapne suspendirane snovi (angl. volatile suspended solids), ki predstavljajo maso snovi, kjer delci celotne suhe snovi izhlapijo pri temperaturi 500 °C–550 °C;
- fiksne suspendirane snovi (angl. fixed suspended solids), ki predstavljajo maso snovi, ki ostane po sežigu celotne suhe snovi. Te snovi so večinoma anorganske soli. [11]

Velik prispevek k vsej količini suhe snovi imajo raztopljene snovi. Pogosto je masa raztopljene suhe snovi celo večja od mase suspendiranih delcev. Raztopljene snovi zajemajo topne kalcijeve, kloridne, bikarbonatne, nitratne in fosfatne soli.

### 2.1.3 Kondenzacijske vode podjetja Cinkarna Celje

Podjetje Cinkarna Celje je bilo ustanovljeno leta 1873. Na začetku je bilo podjetje bolj metalurško usmerjeno, po letu 1968 je s postopnim razvojem prešlo v kemijsko-predelovalno podjetje, ki se osredotoča predvsem na proizvodnjo in trženje pigmenta titanovega dioksida. Podjetje sestavljajo različne PE (poslovne enote):

- PE Titanov dioksid,
- PE Metalurgija,
- PE Kemija Mozirje
- PE Kemija Celje,
- PE Polimeri in
- PE za Vzdrževanje in energetiko.

Proizvodnja  $\text{TiO}_2$  poteka po sulfatnem postopku in jo v podjetju delijo na tri dele: Črni del, Beli del in Končno predelavo produkta. Postopek proizvodnje  $\text{TiO}_2$  se začne v Črnem delu z

razklopom titanonosnih rud. Surovine, ki so za ta postopek potrebne, so žindra črne barve in ilmenit temno sive barve, ki ju uvažajo, ter trdno žveplo, iz katerega proizvedejo žveplovo kislino. Rude fino zmeljejo in jih dostavijo na razklopni stolp, kjer poteče razklop z žveplovo kislino. Nastali produkt titanil sulfat večstopenjsko očistijo in ga nato na Belem delu postopka hidrolizirajo. Nastali hidratizirani gel perejo, dodajo snovi za usmerjaje rasti kristalov, osušijo in kalcinirajo. Končna obdelava produkta zajema predvsem površinsko obdelavo snovi, pri čemer na delce  $\text{TiO}_2$  oborijo hidratizirane okside aluminija, silicija ali cirkonija, odvisno od zahtev kupca. Nastane bel produkt, ki se uporablja kot pigment, zaradi sposobnosti zaščite materialov pred svetlobnimi in vremenskimi vplivi ter izjemne prekrivne moči. Vsebujejo ga barve, laki, umetne mase, papir itd.  $\text{TiO}_2$  se uporablja tudi v nano obliki pri proizvodnji katalizatorjev, v kozmetiki (maskare, šminke, pudri, senčila in zaščitne kreme proti soncu), čiščenju vod, plastični embalaži, samočistilnih fasadah in v prihodnji široko obetajoči proizvodnji t.i. nanokompozitnih materialov. Poleg zelenega proizvoda nastaja tudi odpadna žveplova kislina, ki jo delno reciklirajo, preostali del pa nevtralizirajo. Nevtralizacija poteka v dveh stopnjah:

1. nevtralizacija z apnencem ( $\text{CaCO}_3$ ) do vrednosti  $pH$  2,5. Nastali produkt je bela sadra;
2. nevtralizacija z apnom ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) do sprejemljive vrednosti  $pH$  (nevtralno). Nastali produkt je rdeča sadra.

Bela sadra je tržni produkt, medtem ko se rdeča sadra kot odpadni produkt odlaga na deponijo. [13] [14]

Za nalogo je predvsem pomembno poznavanje NKV podjetja in njihove poti skozi proizvodnjo. Pot se začne s črpanjem vode iz reke Hudinje. Ta voda potuje v obrat Priprave vode, kjer dobimo tri tipe vod: filtrirano, dekarbonatizirano in demineralizirano vodo. Ta voda se uporablja na različnih delih proizvodnje. V bazenu pri obratu za razklop rud se zbira voda, ki se je predhodno uporabila za pranje natrijevega titanata, voda iz dekanterjev površinske obdelave in filtrirana voda iz priprave vod. Na tem mestu v NKV vstopijo organske komponente, ki se uporabljajo za izboljšanje mletja in omakanje kalcinata. Ta voda je alkalna in se uporabi pri spiranju dimnih plinov, ki nastanejo pri reakciji razklopa rud. Po spiranju se v teh vodah poveča količina žveplovih spojin in alkalijskih elementov, poveča se tudi vsebnost organskih snovi, ki so izražene s parametrom  $KPK$ . Odplake imajo še vedno visok  $pH$ , zato jih je potrebno nevtralizirati. Za nevtralizacijo se uporabljajo močno kisle odplake (MKO), ki so stranski produkt hidrolize titanil sulfata. Nevtralizirana voda se nato zbistri v bistrilnih stolpih z dodajanjem koagulantov in flokulantov. V zadnji stopnji se mora voda pred izlivom v reko Hudinjo ohladiti v zračnih hladilnih stolpih. [15]

Zanimivo je, da vrednosti parametrov  $KPK$  in  $BPK$  nakazujeta na vsebnost organskih substanc v vodi, Cinkarna Celje pa velja za anorgansko industrijo. Predvideva se, da so viri prisotnih organskih snovi naslednji [16][17]:

1. **flokulanti**, ki se uporabljajo v fazi bistrenja črne raztopine in bistrenja nevtralizirane odpadne vode. V preteklosti je bilo ugotovljeno, da imajo majhen prispevek k vrednosti  $KPK$  kondenzacijskih vod, saj se dodajajo v majhnih količinah;
2. **organsko omakalo** (vodna disperzija polimera na osnovi akrilamida), ki se uporablja za pretvorbo suhega kalcinata v suspenzijo. V tabeli 2-2 so navedene izmerjene vrednosti  $KPK$  in  $BPK_5$  koncentracij aktivnih snovi v vodi, določenih glede na dovajanje komponente v suspenzijo 1500 g  $\text{TiO}_2/\text{L}$  vode. Omakalo ima vpliv na povečano vrednost  $KPK$ , ne pa tudi  $BPK_5$ ;



Tabela 2-2: Prispevek organskega omakala k vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* NKV

<b>Delež omakala glede na vsebnost pigmenta v vodi:</b> <b>1500 g TiO<sub>2</sub>/L</b>	<b>γ<sub>aktivne snovi</sub></b> <b>(g/L)</b>	<b><i>KPK</i></b> <b>(mg O<sub>2</sub>/ L)</b>	<b><i>BPK<sub>5</sub></i></b> <b>(mg O<sub>2</sub>/ L)</b>
0,15 %	1,16	269	< 3,0
0,20 %	1,56	306	< 3,0

- 3. sredstvo za izboljšanje mletja (trimetilolpropan oz. TMP)**, ki se uporablja samo na enem izmed mlinov, ki so v uporabi. Posledično TMP v kondenzacijskih vodah ni vedno prisoten. Teoretične vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* za TMP določenih koncentracij v vodi so prikazane v tabeli 2-3. Ustrezne koncentracije so določene glede na dovajanje komponente v suspenzijo 1500 g TiO<sub>2</sub>/L vode;

Tabela 2-3: Prispevek TMP k vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* NKV

<b>Dovajanje TMP na 5–6 t kalcinata (1500 g TiO<sub>2</sub>/L)</b>	<b>γ<sub>aktivne snovi</sub></b> <b>(g/L)</b>	<b><i>KPK</i></b> <b>(mg O<sub>2</sub>/ L)</b>	<b><i>BPK<sub>5</sub></i></b> <b>(mg O<sub>2</sub>/ L)</b>
12 L/h	0,55	1048	< 3,0
18 L/h	0,81	1435	/

- 4. prispevek *TC* in *TOC* iz rud**, ki sta prisotna tako v žlindri kot tudi v ilmenitu. Organske snovi iz rud preidejo v vodo pri reakciji razklopa. Tabela 2-4 prikazuje rezultate analiz vzorcev, ki so bili odvzeti iz zbirnega bazena vode za razklopnimi stolpi med reakcijo. Vidi se, da imata oba tipa rud velik prispevek k vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>*. Visok delež organskih snovi v rudah je biološko razgradljivih, kar je razvidno iz vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* v tabeli 2-4.

Tabela 2-4: Prispevek organskih snovi v rudah k vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* NKV

<b>Tip rude</b>	<b><i>KPK</i> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b><i>BPK<sub>5</sub></i> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
Žlindra	353	263
Ilmenit	255	211

V preteklosti so bile splošne značilnosti nevtralizirane NKV podjetja Cinkarna Celje večkrat preverjene. Po barvi, motnosti in vonju voda ne daje vtisa močno obremenjene vode. Analize fizikalno-kemijskih parametrov so pokazale, da je voda rahlo alkalna in ima visoko električno prevodnost, kar kaže na visoko vsebnost raztopljenih snovi. Voda ni toksična. Rezultati analiz osnovnih parametrov in vsebnosti nekaterih soli ter kovin so prikazani v tabeli 2-5. [18][19]

Tabela 2-5: Osnovni parametri NKV podjetja Cinkarna Celje

<b>Parameter</b>	<b>Enota</b>	<b>Vrednost</b>
<i>pH</i>	/	7,89
$\sigma$	mS/cm	15,7
<i>T</i>	°C	21,8
<i>KPK</i>	mg O <sub>2</sub> /L	200,3
<i>BPK<sub>5</sub></i>	mg O <sub>2</sub> /L	95,3

<i>BPK<sub>5</sub>/KPK</i>	/	0,48
<i>TOC</i>	mg/L	24
Motnost	NTU	46
Vsebnost Cl <sup>-</sup>	mg/L	11,2
Vsebnost SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	6324
Vsebnost S <sup>2-</sup>	mg/L	0,02
Vsebnost Ca	mg/L	596,3
Vsebnost Fe	mg/L	9,9
Vsebnost Mg	mg/L	70,5
Vsebnost Mn	mg/L	1,04
Vsebnost Na	mg/L	2281
Vsebnost SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>3</sub> /L	81,9
<i>S<sub>D</sub></i>	/	1,1

Povprečne vrednosti parametrov zadnjih vzorčenj NKV podjetja Cinkarna Celje, navedenih v poglavju 2.1.2, so prikazane v tabeli 2-6. Vse vrednosti so zabeležene v prilogi 7.1.

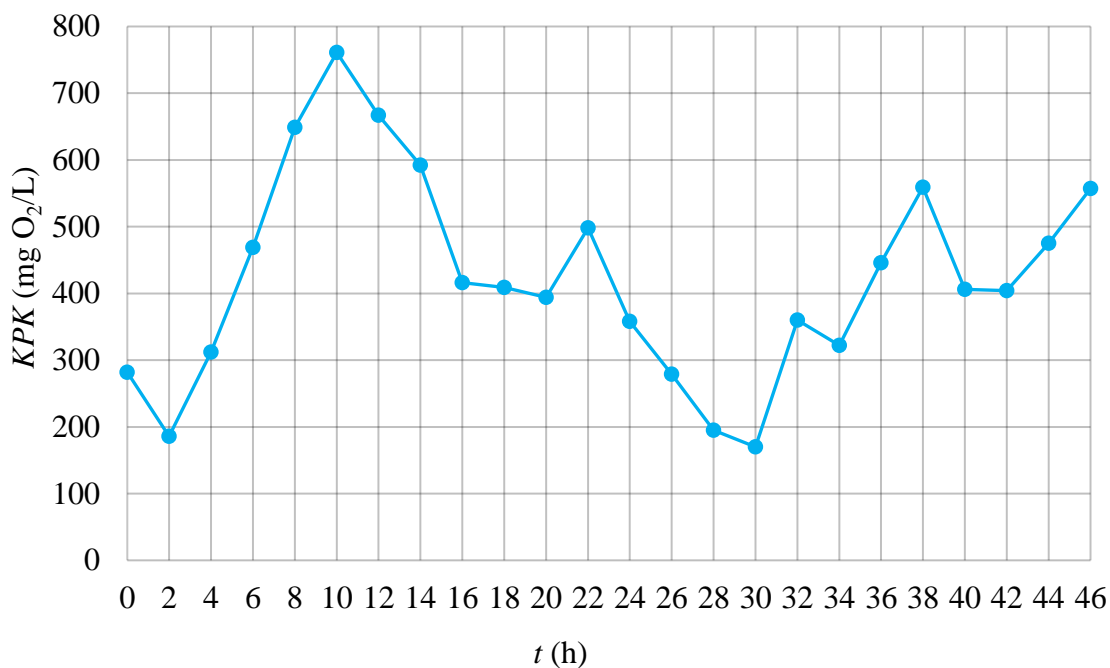
Tabela 2-6: Povprečne vrednosti parametrov stalnih vzorčenj NKV

Časovni razpon vzorčenja	Parameter	Povprečna vrednost	Minimalna vrednost	Maksimalna vrednost
Od 31. 1. 2018 do 28. 9. 2020	<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)	240	102	391
	<i>BPK<sub>5</sub></i> (mg O <sub>2</sub> /L)	154	0	370
Od 25. 5. 2020 do 28. 9. 2020	Vsebnost amonija (NH <sub>4</sub> -N) (mg/L)	< 0,50	/	/
	Celokupni fosfor (mg/L)	< 0,05	/	/
	Vsebnost snovi po sušenju (%)	0,97	0,70	1,80

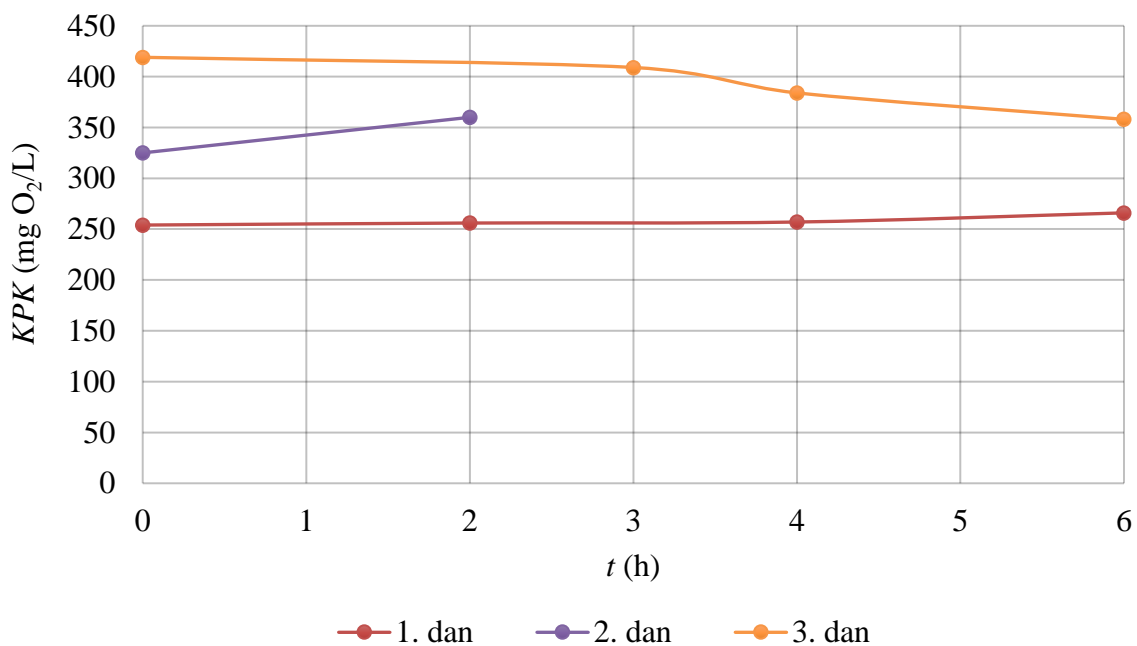
Razvidno je, da vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* kondenzacijske vode nihata. Nihanje vsebnosti organskih snovi v NKV je odvisno od treh faktorjev, ki se spreminjajo med proizvodnjo:

- faze razklopa (reakcija, mirovanje, raztapljanje),
- tipa pigmenta, ki se v danem trenutku proizvaja,
- tipa mletja, ki določa uporabo vrste sredstva za izboljšanje mletja.

Nihanja *KPK* vrednosti so najbolj opazna v bazenu za razklopnimi stolpi, kjer se zbirajo alkalne odplake po razklopu skupaj z dekantatom iz pranja pigmenta. Graf na sliki 2-2 prikazuje nihanja vrednosti *KPK* vode v bazenu. Vzorci so bili odvzeti na vsaki dve uri v obdobju dveh dni.

Slika 2-2: Časovno nihanje vrednosti *KPK* v bazenu za razklopnimi stolpi

Vrednosti *KPK* vode po nevtralizaciji, tik pred izlivom v Hudinjo, kjer se zbira celotna količina odpadnih vod iz proizvodnje, niso tako podvržene časovnemu nihanju. Nihanje vrednosti je prisotno bolj na dnevnem nivoju. Graf na sliki 2-3 prikazuje spreminjanje vrednosti *KPK* s časom. Vzorci so bili odvzeti znotraj dopoldanske izmene v obdobju treh dni.

Slika 2-3: Časovno nihanje vrednosti *KPK* celotne odpadne NKV

Zakonodajno predpisani mejni vrednosti parametrov *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* znašata:

*KPK*: 300 mg O<sub>2</sub>/L

*BPK<sub>5</sub>*: 40 mg O<sub>2</sub>/L

Meja za *KPK* je bila sprejeta s posebno titanovsko uredbo. Navedeni meji veljata za povprečno vrednost vseh iztokov podjetja Cinkarna Celje.

Podjetje stremi k znižanju količine vode, ki jo črpa iz vodotokov, zato preučuje možnost uporabe procesa reverzne osmoze. Z uvedbo procesa reverzne osmoze se soočajo z dvema izzivoma in sicer:

1. podjetje bo zmanjšalo odvzem vode iz vodotoka (reka Hudinja). Reverzno osmozo namerava podjetje uvesti za čiščenje dveh glavnih virov odpadnih vod, in sicer t. i. prelivnih vod, ki so produkt po zgoščevanju rdeče sadre in NKV, ki so tema magistrske naloge. Prelivne vode predstavljajo približno dve tretjini celotnega izpusta in praktično niso obremenjene s *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* vrednostmi. NKV predstavljajo približno eno tretjino celotnega izpusta in so precej obremenjene s *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* vrednostmi.

Zakonodajno predpisani meji za *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* veljata za povprečno vrednost celokupnega iztoka. Uvedba reverzne osmoze za prelivno vodo bo zmanjšala količino vode, ki je trenutno na razpolago za redčenje celotnega iztoka, kar pomeni, da bodo povprečne vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* v izpustu narasle. Poleg tega podjetje namerava povečati proizvodno kapaciteto in uvesti določene spremembe v proizvodnji, kar bo predvidoma zvišalo vrednost *BPK<sub>5</sub>* in znižalo vrednost *KPK* NKV.

Iz tega izhaja vprašanje, kako znižati vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* na nivoju NKV, da bo podjetje tudi po uvedbi reverzne osmoze (in širitvi osnovne proizvodnje) ostalo znotraj zakonodajno predpisanih vrednosti v izpustu za *KPK* in *BPK<sub>5</sub>*;

2. uvedba reverzne osmoze tudi za NKV prinaša pogoj, da je vrednost *KPK* za vstopno NKV v napravo že v osnovi pod 100 mg O<sub>2</sub>/L (procesni pogoj).

Pred postavitvijo pilotne BČN so v podjetju preverjali možnost znižanja *KPK* in *BPK* vrednosti z različnimi kemijskimi postopki oksidacije. V sodelovanju s podjetjem IOS (Inštitut za okoljevarstvo in senzorje) so preverjali možnosti zniževanja *KPK* z:

- ozoniranjem,
- s perokson postopkom,
- UV obsevanjem,
- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postopkom in
- uvajanjem kisika.

Z vsemi metodami so dosegli določen učinek na znižanje *KPK* in *BPK* vrednosti. Med vsemi preizkušenimi metodami se je za najbolj učinkovitega izkazal UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> postopek. [19]

Zaradi bistveno nižjih investicijskih in obratovalnih stroškov so se odločili najprej preveriti možnost biološkega čiščenja NKV. Odpadna voda podjetja velja za dobro biološko razgradljivo vodo, saj znaša razmerje med *BPK* in *KPK* parametroma približno 0,5. [20]

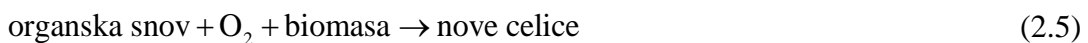
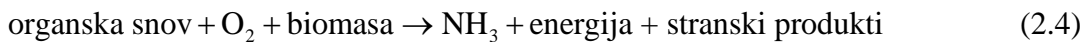
## 2.2 Biološko čiščenje odpadnih vod

Biološko čiščenje odpadnih vod je vrsta čiščenja, ki uporablja naravne, biološke procese, ki omogočajo razgradnjo organskih komponent. Obsega širok spekter znanja biologije in biokemije. Čistilne naprave na osnovi biološkega čiščenja postajajo učinkovita in ekonomsko sprejemljiva alternativa fizikalno-kemijskim metodam čiščenja. [21]

Proces biološkega čiščenja poteka na osnovi bioloških reakcij razgradnje organskih komponent, kar v prisotnih mikroorganizmih poteka naravno. Torej je osnovni princip čiščenja mikrobiološka razgradnja organskih snovi v raztopljenem in koloidnem stanju, pri čemer izkoriščamo naravni proces samoočiščevanja. Mikrobito pri tem izpostavimo optimalnim pogojem za maksimalno razmnoževanje, saj je posledično učinek čiščenja veliko večji, kot pri naravnih procesih. Mikroorganizmi, ki jih uporabljamo pri biološkem čiščenju, so različnih vrst, običajno so to bakterije, alge in glive. Hranilo za biomaso je po navadi odpadna voda, če ima zadostno koncentracijo vseh potrebnih snovi za optimalno rast mikroorganizmov. V nasprotnem primeru je potrebno določeno količino hranila dodati. V bioreaktorju poteče biokonverzija raztopljenih organskih snovi v bakterijsko biomaso. Z ločevanjem biomase od vode dobimo prečiščeno vodo. [22]

Mikroorganizmi običajno razgrajujejo organske snovi z dvema različnima biološkima procesoma:

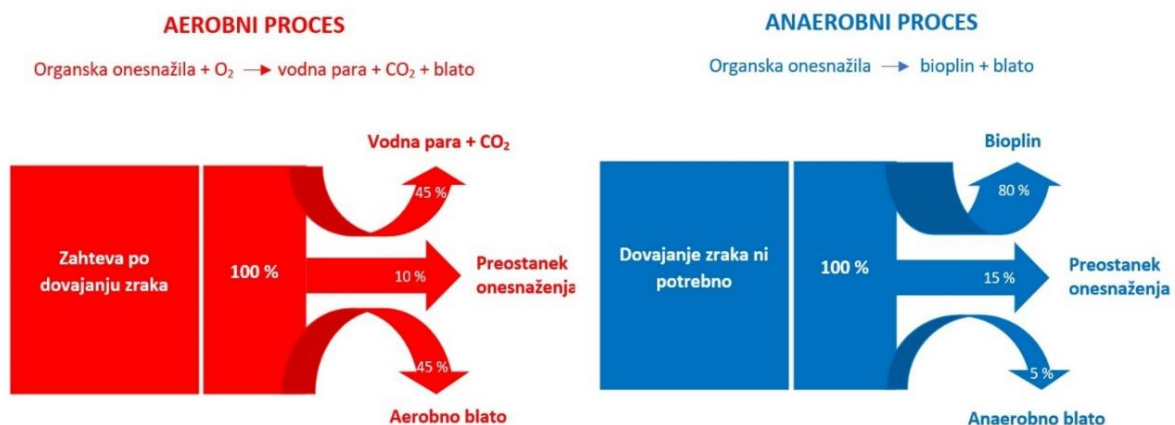
- biološka oksidacija, ki je prikazana z reakcijo (2.4) in
- biosinteza, ki je prikazana z reakcijo (2.5).



Pogoji obratovanja pri biološkem čiščenju so odvisni od vrste mikroorganizmov. Poznamo:

- aerobne procese,
- anaerobne procese in
- mešane (aerobno-anaerobne) procese.

Slika 2-4 prikazuje osnovne razlike med aerobnim in anaerobnim procesom čiščenja.



Slika 2-4: Aerobni in anaerobni proces čiščenja, povzeto po [23]

Za aerobne procese je značilno, da proces čiščenja deluje ob prisotnosti kisika, zato je izjemno pomembno učinkovito dovajanje kisika v reaktor – aeracija. Aerobno čiščenje omogoča čiščenje različnih vrst odpadnih vod. Prednost je krajši zagonski in bivalni čas procesa. Zaradi konstantnega dovajanja kisika je poraba energije pri takšnih procesih zelo velika.

Problematiko predstavlja tudi velika količina odpadnega mulja, ki ga dobimo kot nekoristni stranski produkt po čiščenju. Aerobni mikroorganizmi so občutljivi na nenadne spremembe, kar za proces ni dobro.

Anaerobni procesi potekajo brez prisotnosti kisika, torej obstajajo vrste mikroorganizmov, pri katerih se organske snovi razgradijo na drugačen način. Proces se uporablja predvsem za čiščenje močno onesnaženih odpadnih vod in za nadaljnjo obdelavo biološkega mulja iz čistilnih naprav. Proces je stroškovno ugodnejši, saj dovajanje kisika ni potrebno, porabi se tudi manj hranil in manj je proizvedenega odpadnega mulja. Kot stranski produkt biološke razgradnje nastaja metan, ki ga lahko uporabimo kot vir energije. Pri tem postopku predstavljajo problematiko onesnaževalci, ki lahko nastajajo pri razgradnji, kot so npr.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  in  $\text{CN}^-$ . Za razliko od aerobnih procesov so pri anaerobnih zagonski časi daljši, produkti, ki jih dobimo po anaerobni razgradnji niso končni, potrebujemo še dokončno obdelavo pred izpustom v vodotok. [22][24]

### 2.2.1 Bioreaktorji

Za čiščenje odpadnih vod se uporabljajo posebne čistilne naprave v obliki bioreaktorjev. Beseda bioreaktor opisuje sistem, ki vzdržuje umetno biološko okolje. Gre za veliko posodo, v kateri potekajo biokemijski procesi ob prisotnosti mikroorganizmov (bakterije, alge in glive), ali biokemijske substance, pridobljene iz mikroorganizmov (encimi). Naprave so običajno cilindrične oblike in so narejene iz nerjavečega jekla. Natančna zgradba reaktorja je odvisna od namena in načina čiščenja. Nekateri procesi potrebujejo intenzivno mešanje, drugi ne. Izjemnega pomena je tudi načrtovanje učinkovitega dovajanja s kisikom v primeru aerobnega procesa. [22]

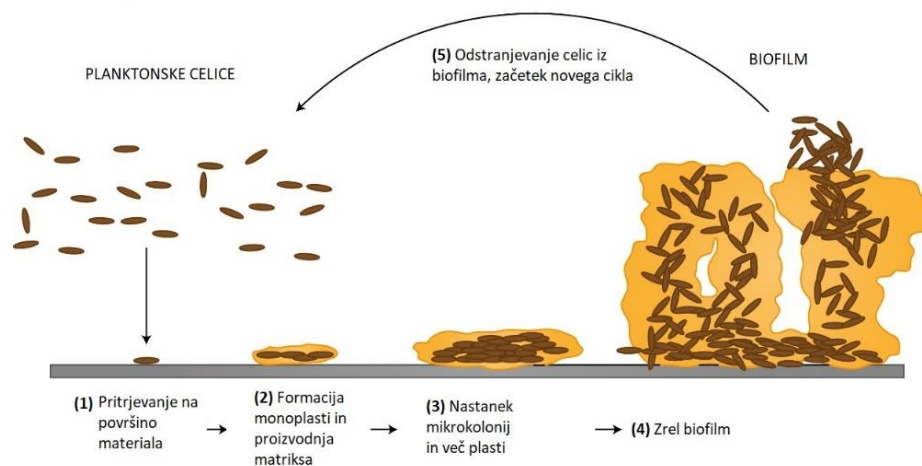
V nadaljevanju se bomo osredotočili na reaktorje z biofilmom, ki sodijo v skupino kapljalnih bioreaktorjev z nasuto plastjo. Takšen reaktor je bil uporabljen kot pilotna čistilna naprava pri našem raziskovalnem delu.

## 2.3 Uporaba biofilma za čiščenje odpadnih vod

Mikroorganizmi se na površine nosilcev s pomočjo polisaharidov povežejo v kompleksne strukture, ki jih imenujemo biofilm. V naravi se pogosto dogaja, da mikroorganizmi na površinah rastejo v združbi, povezani s polimeri, ki jih celice izločajo same. Združba mikroorganizmom omogoča boljše medsebojno povezanost in komunikacijo, ob tem jih tudi varuje pred zunanji silami in vnosom raznih strupenih snovi. Biofilmska skupnost je najbolj razširjena oblika mikroorganizmov v naravi. [25]

Večinski del celotnega ogljika biofilma predstavljajo EPS (zunajcelični polimeri, angl. extracellular polymeric substances), ki so sestavljeni pretežno iz polisaharidov. Molekule polisaharidov se povezujejo z drugimi makromolekulami. Struktura polimerov je odvisna predvsem od organizmov, ki jih proizvajajo. Z rastjo biofilma se količina EPS povečuje. Na količino EPS vpliva koncentracija za mikroorganizme pomembnih snovi v mediju, saj pomanjkanje hrane in stres pospeši njihovo izločanje. Vpliv na izločanje mikroorganizmov ima tudi način mešanja, saj lahko intenzivno mešanje privede do močnih strižnih sil, ki vplivajo na mikrobno aktivnost in zmanjšajo izločanje EPS. Glavna vloga EPS je povezovanje in varovanje mikroorganizmov, medtem ko pri pritrjevanju na površino nimajo nobene vloge. [26]

Razvoj in oblikovanje biofilma lahko opišemo v petih korakih, ki so prikazani na sliki 2-5.



Slika 2-5: Koraki tvorbe biofilma, povzeto po [27]

Začetek nastanka biofilma so mikroorganizmi, ki pridejo v kontakt z ustrežno površino nosilca, na katerega se trdno pritrjuje s posebnimi površinskimi strukturami (fibrili ali polimeri). V začetni fazi je pritrnitev še reverzibilna. Bakterije nato začnejo izločati zaščitno monoplast, sestavljeno iz zunajceličnih polisaharidov, strukturnih proteinov in nukleinskih kislin. Skupaj oblikujejo matriks, v katerem na začetku prevladuje zunajcelična DNA, kasneje se pridružijo še zunajcelični polisaharidi in strukturni proteini. V naslednji stopnji se začne tvorjenje mikrokolonij, kar privede do učinkovitejše medcelične komunikacije in intenzivnejše rasti celic. Struktura biofilma postaja vse bolj tridimenzionalna in pritrnitev celic prehaja v nepovratno. V zadnji stopnji se nekaj celic iz zrelega biofilma odstrani in dispergira v medij kot planktonske celice, ki lahko začnejo tvoriti nov biofilm. [27]

Vrste vezi, s katerimi se mikroorganizmi povezujejo med sabo in na površino so večinoma Van der Waalsove sile, elektrostatske sile in kislinsko-bazne interakcije. Povezave so lahko specifične ali nespecifične.

Z rastjo mikroorganizmov postaja plast biofilma vedno debelejša, predvsem proti vrhu reaktorja, saj se količina hranil po reaktorju navzdol znižuje. V primeru, da biofilm zraste preveč, nekateri deli ne dobijo dovolj kisika, kar privede do razvoja anaerobnih mikroorganizmov. Produkti anaerobnega razkroja in neprestana rast biofilma povzročita razpadanje vezi, ki vežejo mikroorganizme na površino nosilcev. Mikroorganizmi nato preidejo v medij in potujejo v odtok, kjer lahko povzročijo zamašitev. Problem zamašitve lahko prepreči kvalitetno narejen reaktorski odtočni sistem. [28]

Parametri, ki vplivajo na stabilno pritrjen biofilmski sistem na površino nosilca, so naslednji:

### 1. Karakteristike nosilcev

Na tvorbo biofilma vpliva predvsem hrapavost površine, ki je za pritrjevanje mikroorganizmov ugodna, saj poveča površino za vezavo. Za nepovratno tvorbo biofilma je pomembna tudi hidrofobna površina nosilcev, saj pride med celico mikroorganizma in površino do hidrofobnih interakcij.

### 2. Tvorba polimernega filma

V začetnem stiku med trdno površino in tekočim medijem običajno pride do tvorbe tanke plasti filma polimerov, ki so prisotni v vodnem mediju. Prisotnost tega filma na površini nosilcev vzpodbudi pritrjevanje mikroorganizmov.

### 3. Hidrodinamika

Celice se v vodnem mediju obnašajo kot delci. S hitrim mešanjem zmanjšamo debelino filma na meji med medijem in nosilcem in tako celice lažje pridejo do površine nosilca. Če mešamo pri zelo visokih obratih, lahko pride do odlepljanja mikroorganizmov od površine zaradi prevelike strižne sile.

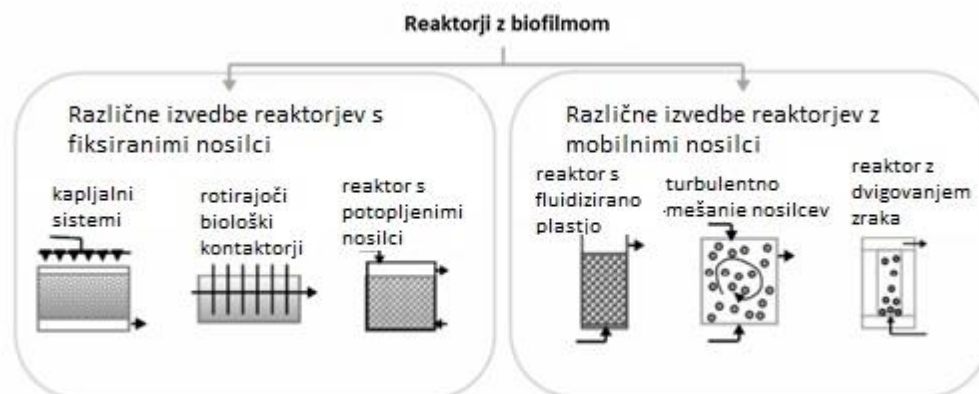
### 4. Karakteristike vodnega okolja

Na hitrost formacije biofilma vplivajo mnogi parametri, kot npr. *pH*, količina hranil, ionska moč in temperatura.

### 5. Lastnosti mikrobnih celic

Tako kot pri lastnostih nosilcev je tudi pri celicah pomembna hidrofobnost površine, kar jim omogoča prisotnost raznih hidrofobnih komponent znotraj migetalk. [29]

Številne prednosti bioloških reaktorjev s pritrjeno biomaso so pripomogle k njihovi široki uporabi. Aplikacije so se pojavile v industrijskih panogah, kot tudi komunalnih podjetjih. Reaktorji z biofilmom se v glavnem ločijo na podlagi fiksiranih ali mobilnih nosilcev. Pri fiksiranih sistemih so nosilci statični, voda se preliva preko nosilcev, ki imajo na svoji površini tvorjen biofilm. Voda lahko kaplja preko nosilcev, ali pa so nosilci potopljeni v vodo. Mobilni sistemi vsebujejo plavajoče nosilce, kar omogoča visok pretok vpihanega zraka in vstopne vode. Mobilnost nosilcev je lahko zagotovljena tudi z mehanskim mešanjem. [4] Na sliki 2-6 so prikazane različne izvedbe reaktorjev z biofilmom.



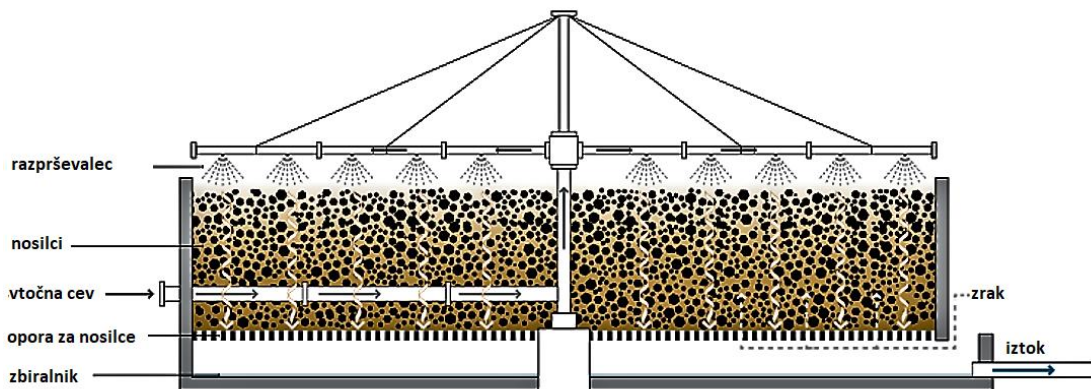
Slika 2-6: Različne izvedbe reaktorjev z biofilmom, povzeto po [4]

#### 2.3.1 Kapljalni bioreaktor (Trickle bed)

Kapljalni bioreaktorski sistem je za čiščenje industrijskih vod v uporabi že več kot 100 let. Največkrat se uporablja v kombinaciji z drugimi procesi čiščenja za doseganje večje učinkovitosti. Enostopenjski kapljalni bioreaktor običajno sestavlja razdelilec tekočine na vrhu, cilindrična posoda napolnjena z medijem, odtočni sistem, črpalka in cev za recirkulacijo, če je ta potrebna. [30]

Primer kapljalnega bioreaktorja prikazuje slika 2-7.



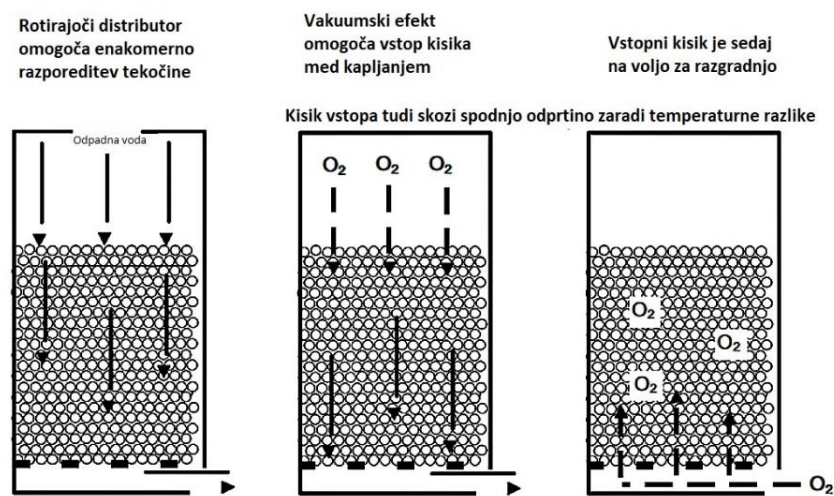


Slika 2-7: Kapljalni bioreaktor, povzeto po [28]

V osnovi reaktor deluje tako, da v zgornjem delu odstrani organske snovi in s tem omogoči razrast nitrifikacijskih bakterij, ki omogočajo nitrifikacijo v spodnjem delu.

Na vrhu preko rotirajočega distributorja vstopa onesnažena voda v obliki kapljic, ki je najprej izpostavljena plasti zraka, nato potuje preko plasti nosilcev. Znotraj bioreaktorja se nahajajo nosilci oz. nasuta plast z visoko poroznostjo, ki omogočajo razgradnjo organskih snovi s pomočjo aerobnih mehanizmov.[3] Material ima zaradi poroznosti visoko specifično površino. Organske snovi razgradijo mikroorganizmi, ki sestavljajo biofilm na površini nosilcev.[5] Nosilci so lahko iz različnih materialov, npr. kamni, grušč, razrezane PVC plastenke ali posebno oblikovan plastičen material. Na površino nosilcev se pritrdijo mikroorganizmi in tako tvorijo biofilm. Majhne organske molekule difundirajo v notranjost biofilma in zagotavljajo hrano za mikrobiološko rast, torej pride do oksidacije organskih snovi, pri čemer nastane ogljikov dioksid in voda. Biološka reakcija razgradnje je eksotermna, kar privede do sproščanja toplote, ki s konvekcijo segreje notranji zrak in pospeši menjavo zraka. [30]

Princip delovanja kapljalnega bioreaktorja je predstavljen na sliki 2-8.



Slika 2-8: Princip delovanja kapljalnega bioreaktorja, povzeto po [28]

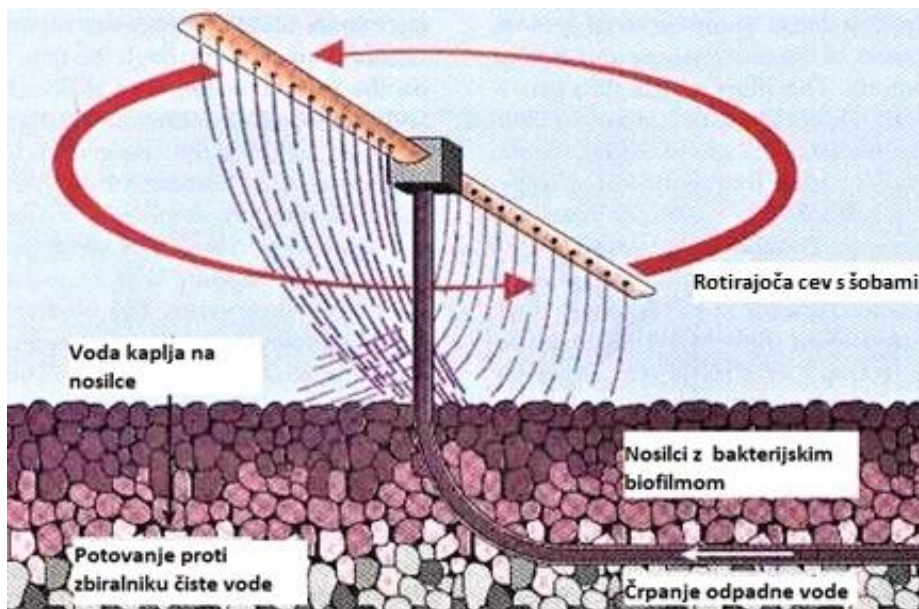
Pri načrtovanju kapljalnih bioreaktorjev je potrebno upoštevati tri glavne faktorje:

### 1. Vrsto nosilcev

Idealni material, ki se uporabi za nosilce, mora imeti nizko ceno, visoko vzdržljivost, in visoko razmerje med površino in volumnom. Material mora biti lahek in mora omogočati enostavno kroženje zraka. Delci morajo biti enakomerno veliki in razporejeni. Zaželeni so materiali z večjimi porami, saj zmanjšajo možnosti za zamašitev in omogočijo dobro kroženje zraka.

### 2. Način razprševanja

Za doseg učinkovitega čiščenja in preprečevanja neprijetnih vonjav je potreben zadostni pretok zraka. Najpogosteje uporabljeni so rotirajoči razprševalci, saj enakomerno porazdelijo tekočino po reaktorju. Rotirajoči razprševalec je zgrajen iz vertikalno postavljenega centralnega nosilca, ki ima zgoraj pritrjeni dve radialni cevi z odprtini oz. šobami. Primer razprševalca je prikazan na sliki 2-9.



Slika 2-9: Razprševalec tekočine, povzeto po [28]

### 3. Odtočni sistem

Odtočni sistem mora biti narejen tako, da omogoča dostopnost zraka pri maksimalni stopnji polnjenja. Pod medijem se nahaja perforirana plošča, ki omogoča odvajanje odvečne biomase. Reaktor ima običajno vgrajeno možnost recirkulacije za izboljšanje učinkovitosti. [28]

Učinkovitost čiščenja s takšnimi sistemi zavisi od mnogih faktorjev, kot npr. organske in volumetrične obremenitve vode, vrste medija znotraj reaktorja, temperature, prepihovanja idr. Kapljalni bioreaktorski sistemi so narejeni predvsem za odstranjevanje *BPK*. Učinkovitost odstranjevanja  $BPK_{5,20}$  po navadi ne preseže vrednosti 85 %. [5] Učinkovitost odstranjevanja trdnih snovi je za razliko od odstranjevanja organskih snovi slabša, zaradi česar je priporočeno predčiščenje. Poleg razpada organskih snovi pride tudi do nitrifikacije. Učinkovitost

odstranjevanja celotnega dušika variira od 0 % do 35 %, učinkovitost odstranjevanja fosforja od 10 % do 15 %. [28]

Uporaba nosilcev biofilma znotraj reaktorja ima številne prednosti v primerjavi s konvencionalnimi metodami z aktivnim blatom, kot na primer nižjo porabo energije, manj proizvedene biomase zaradi počasnejše rasti mikroorganizmov, krajši čas obdelave, fleksibilnost operacije in krajši zadrževalni časi. [4][31]

## 2.4 Mikrobiološka kinetika

Mikrobiološka kinetika je definirana na osnovi mehanizma, predstavljenega z enačbo (2.6).



Mikroorganizmi se ob prisotnosti ustrezne hrane (substrata S) z njo hranijo in posledično razmnožujejo ter izločajo produkt R. Reakcijo, ki jo celice C omogočajo, imenujemo fermentacija.

Čiščenje odpadnih vod je primer fermentacije, pri kateri se celice prehranjujejo z organskimi odpadnimi snovmi v vodi. Nastali produkti so neškodljivi za okolje (npr. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>). Pri operacijah čiščenja odpadnih vod nas tako zanima predvsem poraba substrata.

Rast celic v okolju enakomerne sestave ima šest faz, ki jih prikazuje diagram na sliki 2-10.



Slika 2-10: Faze rasti celic, povzeto po [32]

V fazi mirovanja celic je stopnja rasti enaka nič, saj se celice v tej stopnji šele prilagajajo na novo okolje. Sledi pospešena faza rasti, ki hitro preide v linearno. Kmalu začne v mediju primanjkovati hranil, zato preidejo celice v fazo zaostajanja. V stacionarni fazi ni več rasti celic in kmalu začnejo celice odmirati. [24]

V obdobju faze rasti in zaostajanja je hitrost rasti celic odvisna od koncentracije hranil v mediju. Po navadi na rast celic najbolj vpliva ena sama snov, ki jo imenujemo rast omejujoč substrat. Običajno gre za vir dušika ali ogljika. Odvisnost hitrosti rasti celic od koncentracije substrata lahko opišemo z Monodovo kinetiko, prikazano z enačbo (2.7). [32]

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \gamma_S}{K_S + \gamma_S} \quad (2.7)$$

kjer je:

- $\mu$         specifična hitrost rasti biomase ( $\text{h}^{-1}$ )
- $\mu_{\max}$     maksimalna specifična hitrost rasti biomase ( $\text{h}^{-1}$ )
- $\gamma_S$         masna koncentracija rast omejujočega substrata (mg/L)
- $K_S$         konstanta nasičenja substrata, koncentracija substrata, pri kateri je specifična hitrost rasti mikroorganizmov enaka polovici maksimalne specifične hitrosti rasti mikroorganizmov (mg/L).

Za stehiometrično enačbo (2.6) lahko zapišemo izraz za izkoristek kot zvezo med substratom in produktom oz. biomaso. Za določanje kinetike čiščenja odpadnih vod nas najbolj zanima izkoristek, ki je zveza med nastalo biomaso in porabljenim substratom ter je predstavljen z enačbo (2.8). Izkoristek lahko izračunamo kot kvocient spremembe v masi celic in spremembe v masi substrata ob predpostavki, da so izkoristki konstantni pri vseh sestavah. [24]

$$Y_{C/S} = \frac{\Delta C}{\Delta S} = \frac{\gamma_C - \gamma_{C0}}{\gamma_{S0} - \gamma_S} \quad (2.8)$$

kjer je:

- $Y_{C/S}$     izkoristek biomase (-)
- $\Delta C$      prirast biomase (mg/L)
- $\Delta S$      poraba substrata (mg/L)
- $\gamma_C$      končna masna koncentracija celic (mg/L)
- $\gamma_{C0}$     začetna masna koncentracija celic (mg/L)
- $\gamma_{S0}$     začetna masna koncentracija substrata (mg/L)
- $\gamma_S$      končna masna koncentracija substrata (mg/L).

Izkoristek biomase je pomemben predvsem pri preračunavanju med hitrostjo porabe substrata in hitrostjo rasti celic, kar prikazuje enačba (2.9). [24]

$$r_C = -r_S \cdot Y_{C/S} \quad (2.9)$$

kjer je:

- $r_C$         hitrost rasti celic (mg/L·h)
- $-r_S$       hitrost porabe substrata (mg/L·h).

### 3 Eksperimentalni del

Pred začetkom eksperimentalnega dela je bila pilotna BČN že postavljena in je že nekaj časa obratovala kontinuirano, vendar so rezultati stalnih vzorčenj nakazovali na nizko učinkovitost čiščenja organskih snovi. Predvidevali smo, da je vzrok za nezadostne učinkovitosti čiščenja prenizka aktivnost biofilma. Na podlagi teh predvidevanj smo si zastavili ustrezne začetne eksperimente, s katerimi smo preverjali, kako povečati aktivnost biofilma. Izvajali smo jih vzporedno v laboratorijskem in pilotnem merilu. Z zrelim biofilmom na nosilcih smo nadaljevali eksperimentalno delo, s katerim smo preverili vpliv raznih parametrov na učinkovitost čiščenja odpadne vode.

Aktivnost biofilma smo spremljali z rednim vzorčenjem in določevanjem parametrov *KPK*, *BPK<sub>5</sub>*, vsebnost celokupnega fosforja, vsebnost amonijevega dušika in vsebnost snovi po sušenju. Vse analize, razen vsebnosti amonijevega dušika, so bile določene znotraj podjetja v posebni enoti Služba kakovosti. Analize amonijevega dušika so sprva opravljali na NLZOH (Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano) in nato v podjetju IKEMA (Inštitut za kemijo, ekologijo, meritve in analitiko).

#### 3.1 Materiali in metode dela

##### 3.1.1 Materiali in aparature

Pri izvajanju eksperimentalnega dela smo uporabili naslednji laboratorijski pribor in opremo:

- plastične čaše ( $V = 5\text{ L}$ ),
- plastične merilne valje ( $V = 50\text{ mL}$ ,  $100\text{ mL}$ ,  $2000\text{ mL}$ ),
- magnetne za magnetna mešala,
- avtomatsko pipeto Eppendorf Reference,
- plastične kapalke,
- zajemalke,
- plastično embalažo za vzorčenje ( $V = 100\text{ mL}$ ,  $200\text{ mL}$ ,  $250\text{ mL}$ ,  $500\text{ mL}$ ,  $1000\text{ mL}$ ,  $2000\text{ mL}$ ),
- filtrirni papir premera  $240\text{ mm}$  (MN 640 d),
- nučo,
- erlenmajerico za vakuumsko filtriranje ( $V = 5\text{ L}$ ).

Uporabili smo spodaj naštetih kemikalije:

- 100 % očetno kislino,
- 4 M žveplovo(VI) kislino,
- hranilo za rast mikroorganizmov (vodna raztopina z visoko vsebnostjo dušika in fosforja),
- aktivno blato iz Centralne čistilne naprave Celje,
- raztopino TMP ( $\gamma = 360\text{ g/L}$ ),
- polimer na osnovi akrilamida (40 % aktivne snovi),

- saharozo,
- ureo.

V laboratoriju smo uporabili naslednje aparature:

- magnetno mešalo (IKA RCT basic, Heidolph MR Hei-Mix S),
- optični mikroskop Jenaval Carl Zeiss,
- laboratorijsko tehniko KERN PFB.

V podjetju Cinkarna Celje smo za preverjanje biološke razgradnje NKV sestavili pilotno in laboratorijsko BČN v obliki kapljalnega bioreaktorja. Uporabili smo spodaj navedene aparature.

Pilotna BČN:

- vakuumsko črpalko,
- potopno črpalko,
- peristaltično črpalko,
- kartušni filter,
- difuzorje zraka.

Laboratorijska BČN:

- peristaltično črpalko.

### 3.1.2 Analizne metode

Za analizo vzorcev odpadne in obdelane vode so se uporabile standardne analizne metode za določevanje parametrov *KPK*, *BPK<sub>5</sub>*, totalni fosfor, vsebnost amonijevega dušika in totalne snovi. Podrobnosti so predstavljene v tabeli 3-1.

Tabela 3-1: Uporabljene analizne metode za določevanje parametrov NKV

Parameter	Metoda	Standard	Mesto opravljanja analize
<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)	Redoks titracija z uporabo dikromata (VI) in Fe(II) po redukciji v refluksu	SIST ISO 6060: 1996	Služba kakovosti (Cinkarna Celje)
	Kivetni test Aparatura: VIS spektrofotometer NANOCOLOR VIS II, MACHERY-NAGEL	ISO 15705: 2002	Služba kakovosti (Cinkarna Celje)

<b><i>BPK<sub>5</sub></i></b> <b>(mg O<sub>2</sub>/L)</b>	Metoda razredčevanja in cepljenja z dodatkom alitiosečnine, za vodne vzorce, elektrokemijska ali jodometrična določitev raztopljenega kisika	SIST EN ISO 5815-1: 2019	Služba kakovosti (Cinkarna Celje)
<b>Totalni fosfor</b> <b>(mg/L)</b>	Spektrometrija z uporabo amonmolibdata po oksidaciji s peroksidisulfatom	SIST EN ISO 6878: 2004	Služba kakovosti (Cinkarna Celje)
<b>Amonijev dušik</b> <b>(mg/L)</b>	Analiza amonija v odpadnih vodah z destilacijo in titracijo	SIST ISO 5664: 1996 ISO 5664: 1984	NLZOH IKEMA
<b>Totalne snovi</b> <b>(%)</b>	Gravimetrična metoda	Interna metoda	Služba kakovosti (Cinkarna Celje)

Vzorce za navedene analize smo zajemali v polietilenske posode z volumni 100 mL, 200 mL, 250 mL, 500 mL in 2000 mL, odvisno od vrste analize in potrebne količine vzorca, in sicer:

- določevanje *KPK*: 100 mL, 200 mL ali 250 mL,
- določevanje *KPK*, *BPK<sub>5</sub>*, totalne snovi, totalni fosfor: 2000 mL,
- določevanje amonijevega dušika: 500 mL.

Če so bili vzorci vode motni, kar je bila posledica težav v proizvodnem procesu (neučinkovito odstranjevanje prisotnega FeS v NKV), smo jih pustili posedati 1 do 2 uri in ločili vodo od usedline z dekantiranjem. Če se FeS ni dobro posedal, smo vzorec prefiltrirali.

Vzorce za določevanje amonijevega dušika smo konzervirali s koncentrirano žveplovo(VI) kislino.

### 3.1.3 Mikroskopiranje

Biofilm smo opazovali z optičnim mikroskopom Jenaval Carl Zeiss. Opazovanje mikroorganizmov smo izvedli po naslednjih korakih:

1. pripravili smo moker preparat: na objektno stekelce smo kapnili vodo in previdno dodali delček nastrganega biofilma. Ko smo delali z aktivnim blatom, smo na steklo kapnili zmes blata in vode. Na objektno steklo smo položili krovno steklo pod kotom 45 ° in pazili, da v preparatu ni mehurčkov;
2. objektiv smo nastavili na najmanjšo povečavo;
3. vzorec na stekelcu smo namestili na ustrezno mesto na mikroskopu;
4. višino vzorca smo nastavili z makrometrskim vijakom na najvišji položaj;
5. ob opazovanju vzorca smo počasi spuščali mizico, dokler se ni pojavila slika;
6. sliko smo izostrili z mikrometrskim vijakom;
7. z revolverjem smo nastavili željeno povečavo.

Mikroorganizme smo opazovali pri 125-kratni, 250-kratni in 400-kratni povečavi.

## 3.2 Laboratorijsko eksperimentalno delo

Laboratorijsko delo smo izvajali vzporedno s pilotnimi eksperimenti v laboratorijskih prostorih PE Titanov dioksid, znotraj skupine ITI (Investicije in tehnološke izboljšave). Za poskuse smo uporabili NKV, ki smo jo zajeli pred vstopom v čistilno napravo, nosilce smo zajeli z vrha čistilne naprave.

### 3.2.1 Dodatek hranil (dušik in fosfor)

S šaržnimi eksperimenti v čašah smo želeli preveriti, ali se učinkovitost poveča pri dodatku določene količine hranila, ki je vsebovalo visoke koncentracije dušika in fosforja. Rezultati v tabeli 2-6 kažejo nizko vsebnost dušika in fosforja v NKV, kar za rast mikroorganizmov ni ugodno. Posledično bi bilo treba ob uporabi biološkega čiščenja v vodo dodajati hranilo za optimalno rast biofilma.

Eksperiment je potekal tako, da smo v čaše nalili NKV in dodali določeno količino nosilcev. V vsako čašo smo dodali različno količino hranila. Učinkovitost čiščenja smo določili z merjenjem *KPK* vrednosti vode pred čiščenjem in po čiščenju. Podrobnosti izvedbe eksperimenta so predstavljene v tabeli 3-2.

Tabela 3-2: Izvedba eksperimenta – Dodatek hranil

<b>Vrsta čaše</b>	Plastične, 5L	
<b>Volumen NKV</b>	4 L	
<b>Število nosilcev</b>	15	
<b>Vrsta nosilcev</b>	Nosilci iz BČN	
<b>Količina hranila</b>	<u>1. čaša:</u> 0 mL	<u>3. čaša:</u> 5,0 mL
	<u>2. čaša:</u> 2,5 mL	<u>4. čaša:</u> 7,5 mL
<b>Čas eksperimenta</b>	4 dni	
<b>Pogostost vzorčenja</b>	Pred, po enem dnevu in po štirih dneh	
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)	
<b>Prepihanje s kisikom</b>	NE	

Med izvajanjem eksperimentov smo količinsko ustrezni dodatek hranil prilagodili po nasvetu sodelujočih iz podjetja Aqua consult, in sicer v količini 0,1 L/m<sup>3</sup>. Z rednimi vzorčenji smo preverjali sprotno porabo hranil in tako preprečili kopičenje.

### 3.2.2 Rast biofilma

Izvedli smo laboratorijske eksperimente, s katerimi smo preverili, ali je možno na danih nosilcih pri določenih pogojih dobiti polno aktiven biofilm, ki bo znižal parametra *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* pod določeno mejno vrednost. Rast biofilma smo vzpodbudili z dodatkom:

- hranila v obliki raztopine dušika in fosforja in
- oetne kisline, s katero smo dvignili *KPK* kondenzacijske vode.

Količino dovedene oetne kisline smo izračunali na osnovi množinskega razmerja pri reakciji med kisikom in oetno kislino, prikazani z enačbo (3.1).





Izračunali smo, koliko očetne kisline je treba dodati, da bo vrednost *KPK* kondenzacijske vode npr. približno 500 mg O<sub>2</sub>/L.

**Izračun:**

iz enačbe (3.1) smo dobili množinsko razmerje, ki ga opisuje enačba (3.2). Po naslednjem postopku smo ga pretvorili v masno razmerje med očetno kislino in porabljenim kisikom, ki je predstavljeno z enačbo (3.3).

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}}}{\frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}} = \frac{2}{1} \quad (3.2)$$

$$\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{2 \cdot M_{\text{O}_2}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,07 \quad (3.3)$$

kjer je:

$n_{\text{O}_2}$	množina kisika (mol)
$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	množina očetne kisline (mol)
$M_{\text{O}_2}$	molska masa kisika (g/mol)
$M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	molska masa očetne kisline (g/mol)
$m_{\text{O}_2}$	masa kisika (g)
$m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	masa očetne kisline (g).

$$M_{\text{O}_2} = 32,0 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,1 \text{ g/mol}$$

Glede na to, da je *KPK* kondenzacijske vode oz. masa porabljenega kisika na 1 L približno 200 mg, nam manjka količina organskih snovi, ki ustreza 300 mg O<sub>2</sub>. Iz razmerja enačbe (3.4) sledi:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{O}_2}}{1,07} \quad (3.4)$$

Kot rezultat smo dobili maso očetne kisline, ki jo je treba dovesti v 1 L kondenzacijske vode, da dobimo *KPK* vrednost približno enako 500 mg O<sub>2</sub>/L. Glede na dan volumen NKV smo preračunali maso potrebne očetne kisline in s pomočjo podatka o gostoti očetne kisline volumen, izpeljan iz enačbe (3.5). Dobili smo torej podatek o volumnu 100 % očetne kisline, ki jo je treba dodati k danemu volumnu NKV, da dobimo želeno vrednost *KPK*.

$$\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (3.5)$$

kjer je:

$\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}}$       gostota očetne kisline (g/L)

$V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$       volumen očetne kisline (L).

$$\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1050 \text{ g/L}$$

Po podobnem postopku smo preračunali tudi ustrezno količino dodatka saharoze, ki smo jo kot vir ogljika za rast biofilma uporabili pri kasnejših eksperimentih. Izhajali smo iz kemijske enačbe reakcije (3.6).



Postavili smo si laboratorijsko napravo (kapljalni bioreaktor), s katero smo se želeli približati izvedbi pilotne BČN. Izvedba laboratorijske kapljalne naprave je prikazana na sliki 3-1. Na napravi smo vzpostavili recirkulacijo NKV, saj je bil naš prvotni namen vzgojiti biofilm. Uporabili smo črpalko, s katero smo črpali vodo iz vedra preko cevi na vrh naprave. V cev smo naredili luknjice. Voda je kapljala preko nosilcev in nato iz spodnjega dela naprave odtekala nazaj v vedro.



Slika 3-1: Laboratorijska čistilna naprava

V vedro smo dodajali količino hranila, preračunano sorazmerno glede na volumen recirkulirane vode v pilotni BČN. Volumen dodane očetne kisline je bil tolikšen, da smo dobili začetno vrednosti *KPK* uporabljene kondenzacijske vode 500 mg O<sub>2</sub>/L. Za izračun smo uporabili zgornji postopek. Podrobnosti izvedbe so predstavljene v tabeli 3-3.

Tabela 3-3: Izvedba eksperimenta – Rast biofilma v laboratorijski napravi

<b>Volumen vode v vedru</b>	14 L
<b>Število nosilcev v napravi</b>	22
<b>Količina dovedenih aditivov</b>	$V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,74 \text{ mL}$ $V_{\text{hranila}} = 3,53 \text{ mL}$ (začetni) $V_{\text{hranila}} = 1,40 \text{ mL}$ (prilagojen)
<b>Pogostost dovajanja aditivov</b>	Ponedeljek, torek, sreda Kasneje vsak dan
<b>Vzorčenje</b>	Pred dodatkom aditivov
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)

Izvedbo naprave in dodajanje aditivov smo med obratovanjem prilagajali.

Vzporedno z laboratorijsko pretočno napravo smo izvajali eksperimente še šaržno v čašah, kjer so bili nosilci potopljeni v NKV. Glavni namen teh eksperimentov je bil dobiti zrel biofilm v laboratoriju. Poleg tega smo s tem tudi preverili, ali bi bila za čiščenje NKV primerna tudi katera izmed drugačnih izvedb reaktorjev, kot sta npr. MBBR (biofilmski reaktor s plavajočimi nosilci, angl. moving bed biofilm reactor) ali SFBBR (biofilmski reaktor s potopljenimi nosilci, angl. submerged fixed bed biofilm reactor).

Najprej smo z enostavnim eksperimentom v čašah preverili, ali je biofilm na nosilcih v biološki čistilni napravi do neke mere že prisoten, saj smo v tistem obdobju dosegali približno 15 % učinkovitosti čiščenja z enkratnim prehodom čez kolono. Nosilce smo odvzeli iz zgornjega dela BČN. Postavili smo si dve čaši z NKV, v eno dodali inertne nosilce, v drugo pa nosilce iz BČN. Porabo organskih snovi smo spremljali z meritvami KPK. Natančen opis eksperimenta je predstavljen v tabeli 3-4. Izvedba eksperimenta je predstavljena na sliki 3-2.

Tabela 3-4: Izvedba eksperimenta – Preverjanje aktivnosti nosilcev iz BČN

<b>Vrsta čaš</b>	Plastične, 5L
<b>Volumen NKV</b>	4 L
<b>Število nosilcev</b>	15
<b>Vrsta nosilcev</b>	<u>1. čaša</u> : inertni nosilci <u>2. čaša</u> : nosilci iz BČN (vrh naprave)
<b>Pogostost vzorčenja</b>	Pred, po enem dnevu in po štirih dneh
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Prepihovanje s kisikom</b>	NE



Slika 3-2: Izvedba eksperimenta – Preverjanje aktivnosti nosilcev iz BČN

Sledila je postavitve čaš, v katerih smo želeli dobiti zrel biofilm na nosilcih. Eksperimente smo izvajali tako, da smo kondenzacijsko vodo v čašah s potopljenimi nosilci mešali z magnetnim mešalom. V prvi dve čaši smo dodali očetno kislino v dveh različnih količinah, v drugi dve smo poleg očetne kisline dodali tudi hranilo, katerega dodatek smo kasneje prilagodili. Potrebno količino očetne kisline smo preračunali s postopkom, predstavljenim na strani 24.

Dodana količina očetne kisline:

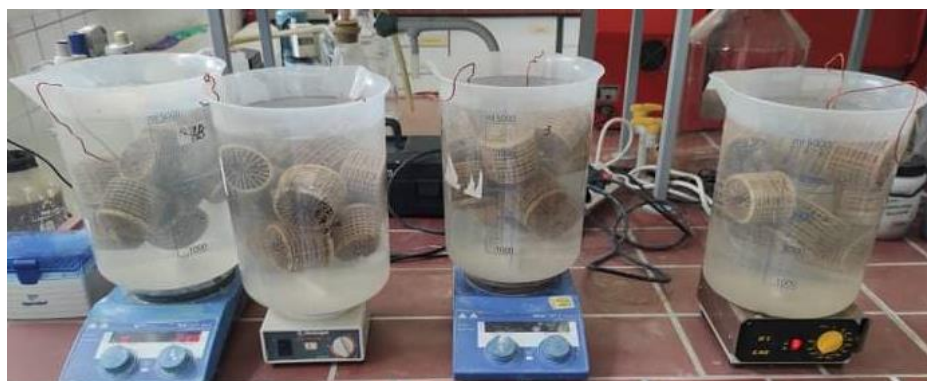
- $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,34 \text{ mL}$  ustreza vrednosti *KPK* kondenzacijske vode  $500 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ,
- $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,56 \text{ mL}$  ustreza vrednosti *KPK* kondenzacijske vode  $1000 \text{ mg O}_2/\text{L}$ .

Podrobnosti izvedbe eksperimenta rasti biofilma v čašah so predstavljene v tabeli 3-5. Izvedba eksperimenta je predstavljena na sliki 3-3.

Tabela 3-5: Izvedba eksperimenta – Rast biofilma v čašah

<b>Vrsta čaš</b>	Plastične, 5L
<b>Volumen NKV</b>	5 L
<b>Število nosilcev</b>	9
<b>Vrsta nosilcev</b>	Nosilci iz BČN (vrh naprave)
<b>Količina aditivov</b>	<u>1. čaša:</u> $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,34 \text{ mL}$
	<u>2. čaša:</u> $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,56 \text{ mL}$
	<u>3. čaša:</u> $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,34 \text{ mL}$
	$V_{\text{hranila}} = 1,26 \text{ mL}$ (začetni)
	$V_{\text{hranila}} = 0,5 \text{ mL}$ (prilagojen)

	<b>4. čaša:</b> $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,56 \text{ mL}$ $V_{\text{hranila}} = 2,52 \text{ mL (začetni)}$ $V_{\text{hranila}} = 1,0 \text{ mL (prilagojen)}$
<b>Pogostost dovajanja aditivov</b>	Ponedeljek, torek, sreda Prilagojeno: dvakrat na teden
<b>Pogostost vzorčenja</b>	Pred vsakim dodatkom aditivov (trikrat oz. dvakrat na teden)
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Hitrost mešanja</b>	200 min <sup>-1</sup>
<b>Prepihovanje s kisikom</b>	NE



Slika 3-3: Izvedba eksperimenta rasti biofilma v čašah

Izvedbo smo kasneje izboljšali s konstantnim dovajanjem zraka v vodo z namenom zagotavljanja zadostne koncentracije raztopljenega kisika v vodi. Izvedba je prikazana na sliki 3-4.



Slika 3-4: Izvedba eksperimenta rasti biofilma v čašah – izboljšana izvedba

Ob ugotovitvi, da pri takšnih pogojih obratovanja dobimo zrel biofilm na nosilcih, smo dodatno preverili ali:

- je možna tvorba biofilma brez dodajanja oetne kisline, kjer so edini vir ogljika organske snovi v NKV,
- inokulacija nosilcev z aktivnim blatom pospeši in izboljša tvorbo biofilma,
- je možna tvorba biofilma z dodajanjem saharoze in uree.

Podrobnosti eksperimenta rasti biofilma z dovajanjem zraka v čaše so prikazane v tabeli 3-6.

Tabela 3-6: Izvedba eksperimenta – rast biofilma v čašah (izboljšana izvedba)

<b>Vrsta čaše</b>	Plastične, 5L
<b>Volumen NKV</b>	5 L
<b>Število nosilcev</b>	9
<b>Vrsta nosilcev</b>	Nosilci iz BČN (vrh naprave)
<b>Razlike v čašah</b>	<p><u>1. čaša</u> (osnovna): Dodajanje oetne kisline in hranila.</p> <p><u>2. čaša</u>: Dodajanje hranila v NKV, ki se sproti menjuje.</p> <p><u>3. čaša</u>: Dodajanje oetne kisline in hranila ter začetna inokulacija z blatom.</p> <p><u>4. čaša</u>: Dodajanje alternativnih aditivov: mešanica saharoze in uree.</p>
<b>Količina aditivov</b>	<p><u>1. čaša</u>:</p> $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,34 \text{ mL}$ $V_{\text{hranila}} = 0,5 \text{ mL}$ <hr/> <p><u>2. čaša</u>:</p> $V_{\text{hranila}} = 0,5 \text{ mL}$ <hr/> <p><u>3. čaša</u>:</p> $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,34 \text{ mL}$ $V_{\text{hranila}} = 0,5 \text{ mL}$ $V_{\text{blata}} = 150 \text{ mL (dodatek samo na začetku izvajanja)}$ <hr/> <p><u>4. čaša</u>:</p> $V_{\text{mešanice}} = 50 \text{ mL}$ <p>Razmerje mešanice: saharoza : urea = 5 : 1</p>
<b>Pogostost dovajanja aditivov</b>	Prilagajanje glede na porabo (dvakrat oz. trikrat na teden).
<b>Pogostost vzorčenja</b>	Pred vsakim dodatkom aditivov
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Hitrost mešanja</b>	200 min <sup>-1</sup>
<b>Prepihanje s kisikom</b>	DA

Za izračun potrebne količine saharoze smo uporabili izračun na strani 24, le da smo za določitev množinskega razmerja med saharozo in porabljenim kisikom uporabili enačbo (3.6).

Preverili smo tudi, ali je možno s tvorjenim biofilmom na dobljenih nosilcih iz vseh čaš očistiti NKV in kolikšne učinkovitosti čiščenja je možno doseči. Tako smo lahko primerjali aktivnost biofilma posameznih nosilcev. Podrobnosti izvedbe eksperimenta so opisane v tabeli 3-7.

Tabela 3-7: Izvedba eksperimenta – Čiščenje NKV z nosilci iz čaš

<b>Vrsta čaše</b>	Plastične, 5L
<b>Volumen NKV</b>	5 L
<b>Število nosilcev</b>	9
<b>Vrsta nosilcev</b>	<p><u>1. čaša</u>: inertni nosilci.</p> <p><u>2. čaša</u> (osnovna): nosilci iz čaše, v katero smo dodajali očetno kislino in hranilo.</p> <p><u>3. čaša</u>: nosilci iz čaše, v katero smo dodajali samo hranila, NKV se je menjevala sproti.</p> <p><u>4. čaša</u>: nosilci iz čaše, v katero smo dodajali očetno kislino in hranilo ter na začetku aktivno blato.</p> <p><u>5. čaša</u>: nosilci iz čaše, v katero smo dodajali alternativne aditive: mešanica saharoze in uree.</p>
<b>Pogostost vzorčenja</b>	0 h, 4 h, 24 h
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Hitrost mešanja</b>	200 min <sup>-1</sup>
<b>Prepihovanje s kisikom</b>	DA

Biofilm, ki se je tvoril na nosilcih v laboratoriju, smo karakterizirali z optičnim mikroskopom. Poleg biofilma smo želeli prepoznati tudi mikroorganizme, prisotne v aktivnem blatu Centralne čistilne naprave Celje. Tehnike mikroskopiranja in prepoznavanja vrst mikroorganizmov smo se naučili na Centralni čistilni napravi Maribor pod mentorstvom gospe Senke Husar. Metoda je opisana v poglavju 3.1.3.

### 3.2.3 Čiščenje kondenzacijske vode z aktivnim blatom

Izvedli smo eksperiment, s katerim smo preverili, ali so vrste mikroorganizmov, prisotne v aktivnem blatu, zmožne očistiti NKV podjetja Cinkarna Celje. Aktivno blato smo pridobili na Centralni čistilni napravi Celje. Podrobnosti eksperimenta čiščenja NKV z aktivnim blatom so predstavljene v tabeli 3-8.

Tabela 3-8: Izvedba eksperimenta – Čiščenje NKV z aktivnim blatom

<b>Vrsta čaše</b>	Plastična, 5L	
<b>Volumen NKV</b>	4 L	
<b>Količina dodanega blata</b>	Prva izvedba:	Druga izvedba:
	<u>1. čaša</u> : 480 mL	<u>1. čaša</u> : 1280 mL
	<u>2. čaša</u> : 640 mL	<u>2. čaša</u> : 1600 mL
	<u>3. čaša</u> : 800 mL	



<b>Časovni intervali vzorčenja</b>	Prva izvedba: 0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h Druga izvedba: 0 h, 2 h, 4 h, 24 h, 48 h
<b>Hitrost mešanja</b>	150 min <sup>-1</sup>
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Prepihovanje s kisikom</b>	DA

Pripravili smo si čaše z enako količino NKV in različno količino aktivnega blata. Vsebinsko v čašah smo mešali in vzorčili na določene časovne intervale. Z drugo ponovitvijo smo preverili, ali dosežemo večjo učinkovitost čiščenja z večjimi količinami dodanega blata in z daljšim zadrževalnim časom. Dodali smo dvakratno količino optimalnih količin iz prejšnjega eksperimenta (2 x 640 mL in 2 x 800 mL). Izvedba eksperimenta čiščenja NKV z aktivnim blatom je prikazana na sliki 3-5.



Slika 3-5: Preverjanje čiščenja NKV z aktivnim blatom

Vzorcem smo izmerili vrednost *KPK* in s tem ovrednotili učinkovitost čiščenja NKV z aktivnim blatom.

### 3.2.4 Hitrost biološke razgradnje posameznih organskih snovi

Z nosilci z aktivnim biofilmom iz čaš smo želeli preveriti hitrost čiščenja posameznih organskih snovi, ki trenutno prispevajo največ k vrednosti *KPK* kondenzacijskih vod. Pripravili smo si sintetični raztopini:

- TMP (trimetilolpropana), ki se uporablja kot sredstvo za izboljšanje mletja in
- polimera na osnovi akrilamida, ki ga uporabljajo za omakanje kalcinata.

Poleg teh dveh snovi prispevajo k vrednosti *KPK* še organske snovi, ki so prisotne v žlindri in ilmenitu. Te snovi smo zajeli z vzorčenjem vode v bazenu za razklopni stolpi med fazo reakcije razklopa rud. V raztopine smo potopili nosilce z biofilmom in ob konstantnem mešanju ter preprihovanjem s kisikom vzorčili vodo na določena časovna obdobja. Dodatne informacije o izvedbi eksperimenta so predstavljene v tabeli 3-9.



Tabela 3-9: Izvedba eksperimenta – Hitrost biološke razgradnje posameznih organskih snovi

<b>Vrsta čaše</b>	Plastične, 5 L
<b>Volumen odpadne vode</b>	5 L
<b>Število nosilcev</b>	9
<b>Vrsta nosilcev</b>	Nosilci z biofilmom, ki je nastal pri eksperimentu rasti biofilma v čaši z dodanim aktivnim blatom.
<b>Vrste odpadne vode</b>	1. čaša: voda, ki vsebuje <i>TC</i> in <i>TOC</i> iz rud (žlindra in ilmenit), ki ima <i>KPK</i> vrednost približno 350 mg O <sub>2</sub> /L. 2. čaša: sintetična raztopina TMP, ki ustreza <i>KPK</i> vrednosti približno 350 mg O <sub>2</sub> /L. 3. čaša: sintetična raztopina polimera na osnovi akrilamida, ki ustreza <i>KPK</i> vrednosti približno 350 mg O <sub>2</sub> /L.
<b>Hitrost mešanja</b>	200 min <sup>-1</sup>
<b>Časovni intervali vzorčenja</b>	0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 24 h
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Prepihanje s kisikom</b>	DA

### 3.2.5 Določanje kinetike biološke reakcije

Kinetiko biokemijske reakcije (degradacije organskih nečistoč v kondenzacijski vodi) smo določali s šaržnim poskusom v čašah. Vsi pogoji so bili enaki, kot pri eksperimentu rasti biofilma, le da v sistem nismo dodali očetne kisline. Vzorčili smo vodo na določena časovna obdobja v roku dveh dni in vzorcem določili vrednost *KPK*, ki je v tem primeru predstavljala količino substrata (organskih snovi). Podrobnosti izvedbe eksperimenta za določevanje mikrobiološke kinetike so predstavljene v tabeli 3-10.

Tabela 3-10: Izvedba eksperimenta – Določevanje mikrobiološke kinetike

<b>Vrsta čaše</b>	Plastična, 5 L
<b>Volumen NKV</b>	5 L
<b>Število nosilcev</b>	9
<b>Vrsta odpadne vode</b>	Surova NKV
<b>Vrsta nosilcev</b>	Nosilci z biofilmom, ki je nastal pri eksperimentu rasti biofilma v čaši z dodanim aktivnim blatom.
<b>Hitrost mešanja</b>	200 min <sup>-1</sup>
<b>Časovni intervali vzorčenja</b>	0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 24 h, 28 h, 48 h
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)
<b>Prepihanje s kisikom</b>	DA

Iz dobljenih eksperimentalnih podatkov smo preračunali konstante Monodove kinetike.

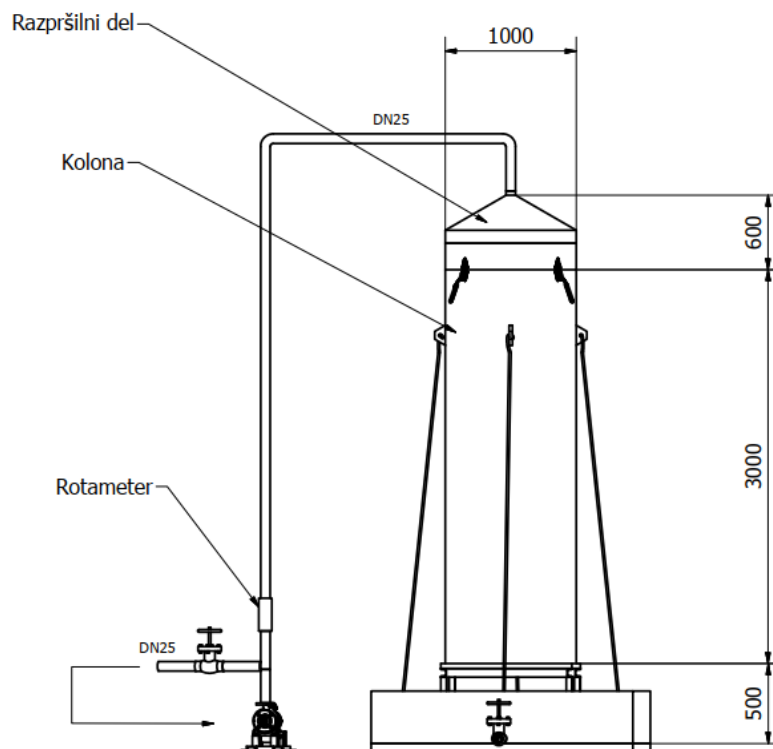
### 3.3 Eksperimenti na pilotni biološki čistilni napravi

Pilotna BČN je bila v podjetju postavljena z namenom preizkusa znižanja  $KPK$  in  $BPK_5$  vrednosti NKV. Če je razmerje  $KPK$  proti  $BPK_5$  manjše od 2, veljajo odpadne vode za dobro biološko razgradljive. NKV podjetja Cinkarna Celje imajo ob normalnem poteku proizvodnje povprečne vrednosti  $KPK$  okoli 200 mg/L in  $BPK_5$  100 mg/L, zato se lahko predvideva, da so dokaj dobro biološko razgradljive. Celotna postavitev sistema čiščenja je prikazana na sliki 3-6.



Slika 3-6: Celotna izvedba pilotne BČN: mesto, kjer je nameščena potopna črpalka (A), zbirne posode (B), kolona (C), nosilci znotraj kolone (D).

Pilotna čistilna naprava ima obliko kapljalnega bioreaktorja z nosilci. Izvedba BČN temelji na prostem toku NKV z vrha stolpa skozi kolono. Voda iz obrata nevtralizacije potuje v potopno črpalko, nameščeno na mestu A, kjer se zbirajo vzorci pred čiščenjem. Pred vstopom v čistilno napravo se voda zbira v dveh zbirnih posodah z volumnom 1 m<sup>3</sup>, ki sta prav tako prikazani na sliki 3-6, pod oznako B. Postavljeni sta bili z namenom zalaganja NKV, ko pride do prekinitve v proizvodnji. S pomočjo črpalke se voda črpa na vrh čistilne naprave, kjer se razprši na majhne kapljice z razprševalcem. Onesnažena voda v kapljicah potuje preko plastičnih nosilcev z biofilmom, in se očiščena zbira v lovilni posodi (bazenu pod napravo). Čistilna naprava je prikazana na sliki 3-6, pod oznako C. Nosilci v čistilni napravi so prikazani pod oznako D. Dimenzije naprave so prikazane na sliki 3-7.



Slika 3-7: Dimenzije pilotne biološke čistilne naprave

Od samega začetka obratovanja pilotne BČN so se izvajala stalna vzorčenja z namenom določevanja parametra *KPK*, ki je merilo za vsebnost prisotnih organskih snovi na vtoku in iztoku čistilne naprave. Ob začetku izvajanja eksperimentalnega dela smo vzorčili enkrat tedensko (ob ponedeljkih) in določali vse parametre, ki so naštetih v poglavju 2.1.2. Vzorčenje NKV pred vstopom v čistilno napravo je potekalo na vzorčnem mestu A, vzorce iztoka iz čistilne naprave smo odvzeli iz bazena pod napravo (oznaka C).

### 3.3.1 Rast biofilma na pilotni napravi

Glede na nizke vsebnosti dušika in fosforja v NKV, ki sta nujno potrebna za razvoj biofilma [33], smo se odločili za vzpostavitev recirkulacije v sistemu in konstantno dovajanje hranila. Poleg dodajanja hranila smo *KPK* zviševali z dodatkom očetne kisline. Po recirkulaciji smo napravo preklpili na kontinuirano obratovanje in preverili povečanje učinkovitosti čiščenja z vzorčenjem NKV na vtoku in iztoku naprave. Postopek smo ponavljali, dokler nismo dosegli konstantnih učinkovitosti čiščenja.

Hranilo smo na začetku dovajali po občutku, in sicer v količini 0,25 ml/L NKV, nato smo količino zmanjšali na 0,1 mL/L. Volumen vode pri recirkulaciji je znašal približno 400 L.

Potek aktivnosti na pilotni BČN je prikazan v tabeli 3-11.

Tabela 3-11: Potek aktivnosti na pilotni BČN

<b>Recirkulacija prvič</b>	3. 6.–12. 6. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aditivi se dodajajo ob ponedeljkih, sredah in petkih v količinah: <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 100 \text{ mL}</math> <math>V_{\text{hranila}} = 100 \text{ mL}</math></li> <li>• Redna vzorčenja pred dodatkom aditivov za spremljanje <i>KPK</i>.</li> </ul>
	13. 6.–15. 6. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aditivi se dodajajo ob ponedeljkih, sredah in petkih v količinah: <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 100 \text{ mL}</math> <math>V_{\text{hranila}} = 300 \text{ mL}</math></li> <li>• Redna vzorčenja pred dodatkom aditivov za spremljanje <i>KPK</i>.</li> </ul>
	17. 6.–19. 6. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aditivi se dodajajo ob ponedeljkih, sredah in petkih v količinah: <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 100 \text{ mL}</math> <math>V_{\text{hranila}} = 40 \text{ mL}</math></li> <li>• Redna vzorčenja pred dodatkom aditivov za spremljanje <i>KPK</i>.</li> </ul>
<b>Kontinuirano obratovanje</b>	19. 6.–24. 6. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vzorčenje na vtoku in iztoku dvakrat.</li> <li>• Pogoji obratovanja: <math>Q = \text{od } 550 \text{ L/h do } 750 \text{ L/h}</math> <math>\tau = \text{od } 100 \text{ s do } 175 \text{ s}</math></li> </ul>
<b>Recirkulacija drugič</b>	24. 6.–30. 6. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vsakodnevno dodajanje aditivov v količinah: <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 200 \text{ mL}</math> <math>V_{\text{hranila}} = 80 \text{ mL}</math></li> <li>• Redna vzorčenja pred dodatkom aditivov za spremljanje <i>KPK</i>.</li> </ul>
	1. 7.–3. 7. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dodatek aktivnega blata v proces reciklucije v količini 15 L.</li> <li>• Vsakodnevno dodajanje aditivov v količinah: <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 200 \text{ mL}</math> <math>V_{\text{hranila}} = 80 \text{ mL}</math>.</li> <li>• Redna vzorčenja pred dodatkom aditivov za spremljanje <i>KPK</i>.</li> </ul>
	6. 7.–13. 7. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vsakodnevno dodajanje aditivov v količinah: <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 200 \text{ mL}</math> <math>V_{\text{hranila}} = 40 \text{ mL}</math>.</li> </ul>
	15. 7.–21. 7. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vsakodnevno dodajanje aditivov v količinah, dvakrat na dan: <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 200 \text{ mL}</math> <math>V_{\text{hranila}} = 40 \text{ mL}</math>.</li> </ul>
<b>Kontinuirano obratovanje</b>	21. 7.–29. 7. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vzorčenje na vtoku in iztoku pet dni zaporedoma (tudi dvakrat na dan).</li> </ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>Pogoji obratovanja:  <math>Q =</math> od 550 L/h do 750 L/h  <math>\tau =</math> od 100 s do 175 s</li> </ul>
<b>Recirkulacija tretjič</b>	30. 7.– 3. 8. 2020	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vsakodnevno dodajanje aditivov v količinah:  <math>V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 200 \text{ mL}</math></li> <li><math>V_{\text{hranila}} = 40 \text{ mL}</math>.</li> </ul>
<b>Kontinuirano obratovanje</b>	Od 4. 8. 2020 dalje	<ul style="list-style-type: none"> <li>Namestitev črpalke za kontinuirano dovajanje hranil s pretokom 100 mL/h (kasneje 50 mL/h).</li> <li>Namestitev difuzorjev zraka in kartušnega filtra.</li> <li>Vzorčenje na večih mestih.</li> <li>Krajša vmesna preklapljanja na recirkulacijo ob pomanjkanju NKV.</li> <li>Pogoji obratovanja:  <math>Q =</math> od 550 L/h do 750 L/h  <math>\tau =</math> od 100 s do 175 s</li> </ul>

Med procesom recirkulacije vode na pilotni napravi smo izvedli poskus, s katerim smo preverili dinamiko procesa biološke razgradnje organskih snovi na pilotni napravi. Želeli smo ugotoviti, ali je hitrost porabe organskih snovi dovolj hitra, da lahko vzpostavimo kontinuirano obratovanje. Zjutraj smo dodali aditive in vzorčili vodo iz bazena tik po dodatku aditivov, da smo dobili podatek vsebnosti organskih snovi ob času nič. Nato smo vzorčili vodo iz bazena na določena časovna obdobja. Podrobnosti eksperimenta ugotavljanja dinamike procesa so predstavljene v tabeli 3-12.

Tabela 3-12: Izvedba eksperimenta – Dinamika procesa razgradnje organskih snovi v pilotni napravi

<b>Volumen vode v bazenu</b>	400 L
<b>Količina dovedenih aditivov</b>	1. recirkulacija: $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 100 \text{ mL}$ $V_{\text{hranila}} = 40 \text{ mL}$
	2. recirkulacija (prvi poskus): $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 200 \text{ mL}$ $V_{\text{hranila}} = 40 \text{ mL}$
	2. recirkulacija (drugi poskus): $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0 \text{ mL}$ $V_{\text{hranila}} = 40 \text{ mL}$
	1. recirkulacija: 0 h, 2 h, 4 h, 6 h
	2. recirkulacija: 0 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h
	<b>Pogostost vzorčenja</b>
<b>Vrsta analize vzorcev</b>	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)

Iz dobljenih rezultatov eksperimenta, kjer smo preverjali samo porabo naravno prisotnih organskih snovi v NKV, smo določili konstante Monodove kinetike.

### 3.3.2 Pretok in zadrževalni čas

Pilotna naprava je obratovala s pretokom NKV čez kolono z vrednostmi od 550 L/h do 750 L/h. Pretok ni bil konstanten zaradi problemov zamašitve pršilnih šob in zamašitve filtra, ki smo ga dodali kasneje, zato zadrževalni čas ni bil vedno enak. Želeli smo preveriti, ali imajo majhna nihanja v zadrževalnem času velik vpliv na učinkovitosti čiščenja *KPK*.

Najprej smo pomerili zadrževalni čas pri določenem pretoku. Napravo smo izklopili in počakali, da iz naprave odteče vsa voda. Nato smo napravo ponovno vklopili in začeli meriti čas, ko je iz šob prišla prva kapljica. Merjenje časa smo ustavili, ko smo zaznali prvo kapljico vode pod čistilno napravo.

Učinkovitost čiščenja pri posameznih pretokih smo določili z vzorčenjem na vtoku in iztoku naprave.

Pretoki vode skozi napravo: 550 L/h, 600 L/h, 650 L/h, 700 L/h, 750 L/h.

### 3.3.3 Mesto vzorčenja na iztoku, namestitvev difuzorjev in filtra

Z namenom dodatnega izboljšanja učinkovitosti čiščenja NKV, smo v obstoječ sistem po zadnji recirkulaciji uvedli naslednje spremembe:

- namestitev difuzorjev zraka v obe cisterni (oznaka b in c na sliki 3-9), saj smo predpostavili, da bo to nekoliko znižalo *KPK* vrednost pred vstopom v kolono;
- namestitev kartušnega filtra med cisternami in napravo, saj so se zaradi mešanja vode z usedlino v cisternah zabile luknjice na razprševalcu vode na vrhu kolone.

Difuzorji zraka in kartušni filter sta prikazana na sliki 3-8.



Slika 3-8: Difuzorji zraka (levo) in kartušni filter (desno)

Učinek difuzorjev na učinkovitost čiščenja *KPK* smo preverili z vzorčenjem na naslednjih mestih:

- mesto, kjer je nameščena potopna črpalka (surova ohlajena NKV),
- prva cisterna z difuzorjem,
- druga cisterna z difuzorjem,
- zbirna posoda pod napravo,
- iztočna cev, ki predstavlja vso prečiščeno vodo.

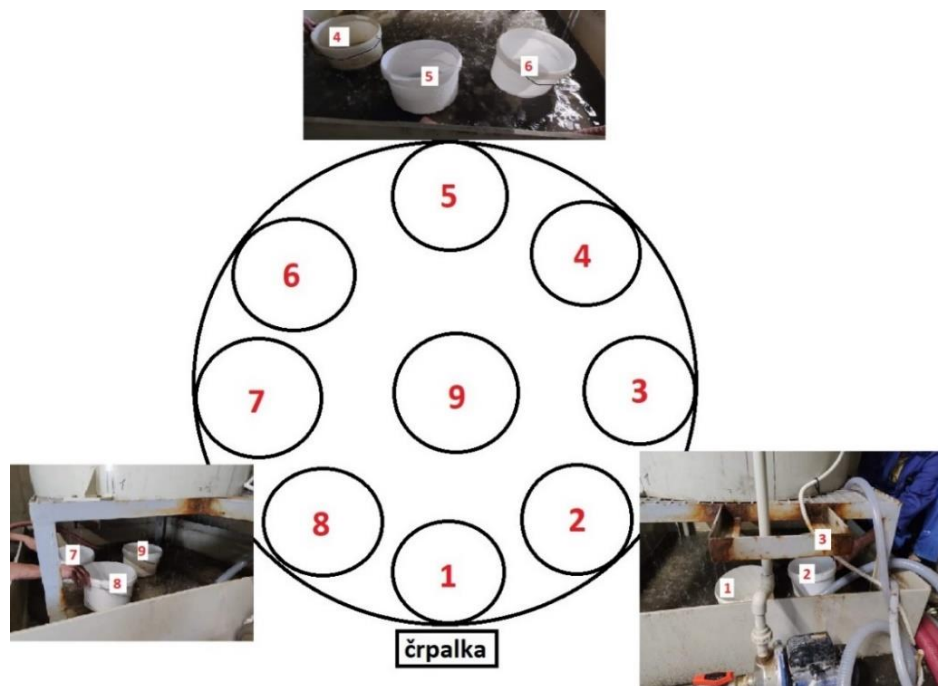


Mesta vzorčenja so prikazana na sliki 3-9.



Slika 3-9: Mesta vzorčenja na pilotni BČN po uvedenih spremembah

Poleg učinka difuzorjev smo želeli preveriti, ali ima mesto vzorčenja neposredno pod čistilno napravo vpliv na iztočno vrednost *KPK* in posledično učinkovitost čiščenja. Pred tem smo vzorčili obdelano vodo, tako da smo vedro nastavili na razna mesta pod napravo. Pozicije vzorčenja pod napravo so prikazane na sliki 3-10. Mesto vzorčenja glede na celotni sistem je mesto d, slika 3-9.



Slika 3-10: Mesta vzorčenja neposredno pod napravo

### 3.3.4 Možnost vzdrževanja biofilma

Na koncu svojega dela smo se spopadli s problemom, kako nastal biofilm vzdrževati. Ob kontinuiranem obratovanju naprave in konstantnem dovajanju hranila je bil biofilm obstojen, vendar smo vodo dodatno onesnaževali, saj se dodane snovi iz hranila pri enem prehodu čez napravo nikoli niso porabile v celoti. Preverili smo, ali bi bilo možno vzdrževanje nastale biomase z občasno recirkulacijo.

Eksperiment je potekal tri tedne. Vsak teden je:

- od ponedeljka do srede pilotna naprava obratovala v fazi recirkulacije z dodajanjem aditivov,
- od srede do ponedeljka naslednjega tedna naprava obratovala kontinuirano brez dovajanja aditivov.

Med kontinuiranem obratovanjem smo vzorčili en dan po vzpostavitvi in pet dni po vzpostavitvi kontinuiranega obratovanja, da bi preverili, ali se učinkovitost čiščenja med tem obdobjem poslabša. Določili smo parameter *KPK*. Načrt vzorčenja na pilotni napravi je prikazan v tabeli 3-13.

Tabela 3-13: Načrt vzorčenja za preverjanje vzdrževanja biofilma z občasno recirkulacijo

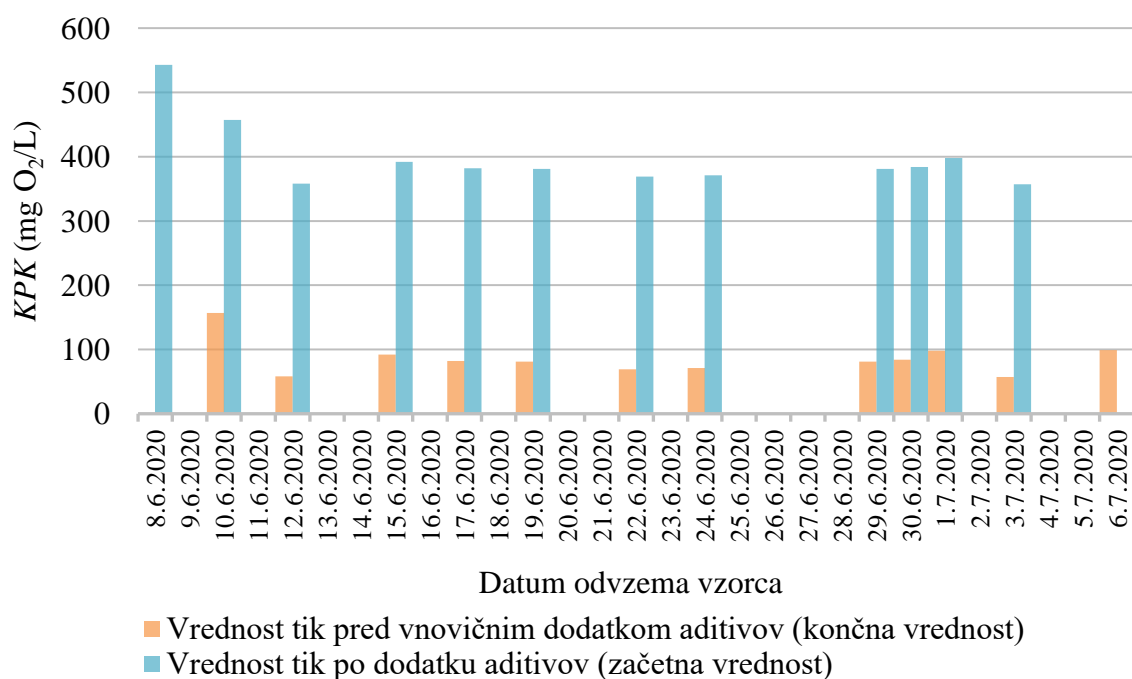
Način obratovanja	Časovno obdobje	Vzorčenje
Recirkulacija	31. 8.–2. 9. 2020	
Kontinuirano obratovanje	2. 9.–7. 9. 2020	3. 9. in 7. 9. 2020
Recirkulacija	7. 9.–9. 9. 2020	
Kontinuirano obratovanje	9. 9.–14. 9. 2020	10. 9. in 14. 9. 2020
Recirkulacija	14. 9.–16. 9. 2020	
Kontinuirano obratovanje	16. 9.–21. 9. 2020	17. 9. in 21. 9. 2020



## 4 Rezultati in diskusija

### 4.1 Rezultati laboratorijskih poskusov v kapljalnem bioreaktorju

Na postavljeni laboratorijski napravi, opisani v poglavju 3.2.2, je bila možna samo recirkulacija NKV z dodajanjem ustreznih aditivov. Kroženje NKV z namenom tvorbe biofilma na nosilcih smo začeli vzporedno z vzpostavitvijo recirkulacije na pilotni BČN. Podrobnosti izvedbe so predstavljene v tabeli 3-3. Pred vsakim vnovičnim dodatkom aditivov smo NKV vzorčili za analizo *KPK*, zato da bi preprečili kopičenje organskih snovi in spremljali njihovo porabo. Ustrezne začetne vrednosti (vrednosti tik po dodatku aditivov) smo preračunali iz končnih vrednosti s postopkom, opisanim na strani 24. Vrednosti *KPK* med recirkulacijo vode na laboratorijski napravi so prikazane na sliki 4-1.



Slika 4-1: Vrednosti *KPK* vode med recirkulacijo na laboratorijski BČN

Iz slike 4-1 je razvidno, da se je *KPK* že od samega začetka obratovanja porabljal sproti. Po približno enem tednu so končne vrednosti (po dveh oz. treh dneh zadrževalnega časa glede na začetno vrednost) padle pod 100 mg O<sub>2</sub>/L. Tvorbe biofilma med procesom recirkulacije s prostim očesom ni bilo zaznati. Določeno časovno obdobje je bila na površini nosilcev prisotna sluz, ki se ni nikoli razvila v zrel biofilm. Na koncu meseca junija smo opazili, da sluzi na nosilcih ni bilo več prisotne. Vzrok za razkroj še nezrelega biofilma je lahko pomanjkanje hrane, saj od 25. 6. do 29. 6. v vodo nismo dodajali hranila in očetne kisline. Voda v vedru je po tem obdobju postala motna. [34] Proti koncu obratovanja smo dodajali aditive vsak dan. Iz slike 4-1 je razvidno, da se je večina organskih snovi porabila v roku enega dneva.

Poleg napisane problematike se izvedba eksperimenta ni pokazala za najbolj uspešno. V spodnjem delu naprave so bili nosilci potopljeni v vodo. Ti nosilci so sčasoma postali črne barve in neprijetnega vonja. Nabiranje črne snovi na nosilcih in smrad je znak gnitja

mikroorganizmov, zato lahko predvidevamo, da mikroorganizmi na potopljenih nosilcih niso imeli dovolj kisika, saj v spodnjem delu kolone ni bilo dovoda zraka. Na sliki 4-2 levo je prikazan nosilec, ki je bil skozi ves čas obratovanja potopljen v vodo in na desni nosilec, ki je bil v zraku.



Slika 4-2: Razlika med potopljenim nosilcem in nosilcem v zraku v laboratorijski BČN

Kljub nadaljnemu dodajanju aditivov in poskušanju izboljšanja izvedbe procesa, se biofilm na nosilcih v večjih količinah ni tvoril, tvoril se je na stenah cevi, preko katerih je črpalka vodo črpala na vrh naprave. Biofilm je delno zamašil cev in zmanjšal pretok vode. Cev z biofilmom prikazuje slika 4-3.



Slika 4-3: Cev z biofilmom

Problem je bilo tudi razmerje med površino, ki je na voljo za rast biofilma in volumen reaktorja. Za tako majhno napravo so bili nosilci preveliki. Znotraj naprave so se posledično neenakomerno porazdelili, kar seveda pomeni manjšo površino, ki je na voljo za rast biofilma. Nosilci so bili tudi manj omočeni in velika količina vode je stekla neposredno na dno posode.

Zaradi stalnih težav smo z izvedbo laboratorijske naprave prekinili in se osredotočili na tvorbo biofilma v čašah.

## 4.2 Rezultati laboratorijskih poskusov v čašah

Z laboratorijskimi eksperimenti v čašah smo simulirali šaržni reaktor s potopljenimi nosilci. Ovrednotili smo možnost biološkega čiščenja NKV. Poleg tega smo želeli ugotoviti, ali je mogoče vzgojiti biofilm v laboratoriju in ovrednotiti prisotnost biofilma. Z dobljenim aktivnim biofilmom smo izvajali še druge eksperimente, katerih izvedba na pilotni napravi ni bila mogoča.

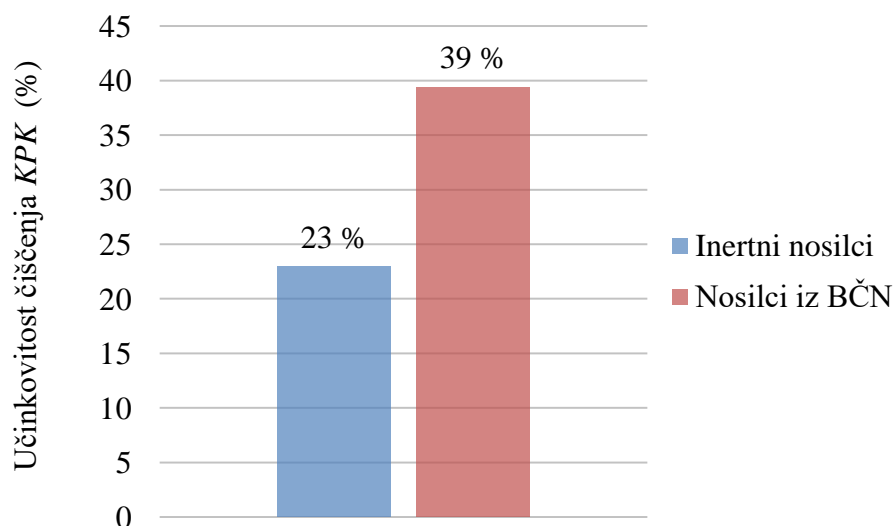
### 4.2.1 Preverjanje prisotnosti biofilma na nosilcih iz pilotne naprave

Preverili smo razliko v učinkovitosti čiščenja NKV, ki jo dosežemo s popolnoma inertnimi nosilci in nosilci iz pilotne BČN. Merili smo vrednost  $KPK$  vode pred čiščenjem ( $KPK_{pred}$ ) in  $KPK$  vode po določenem kontaktnem času z nosilci ( $KPK_{po}$ ). Podrobnosti izvedbe so zapisane v tabeli 3-4. To nam je do neke mere pokazalo prisotnost biofilma na nosilcih v pilotni BČN. Rezultati analiz vsebnosti organskih snovi pred čiščenjem in po določenem obdobju čiščenja so prikazani v tabeli 4-1.

Tabela 4-1:  $KPK$  vrednosti vode, čiščene z inertnimi nosilci in vode, čiščene z nosilci iz BČN

	$KPK_{pred}$	$KPK_{po} (\tau = 1 \text{ d})$	$KPK_{po} (\tau = 4 \text{ d})$
	mg O <sub>2</sub> /L	mg O <sub>2</sub> /L	mg O <sub>2</sub> /L
<b>Inertni nosilci</b>	231	290	178
<b>Nosilci iz BČN</b>	231	218	140

Dosežene učinkovitosti čiščenja po štirih dneh z obema vrstama nosilcev so prikazane na sliki 4-4.



Slika 4-4: Učinkovitosti čiščenja  $KPK$  z inertnimi nosilci in nosilci iz pilotne naprave

Iz slike 4-4 je razvidno, da je učinkovitost čiščenja NKV z nosilci iz BČN po dovolj dolgem zadrževalnem času približno dvakrat večja. Po tako dolgem časovnem obdobju so začele

organske snovi ob prisotnem kisiku razpadati, kar bi lahko pojasnilo doseženo samo 23 % učinkovitost čiščenja z inertnimi nosilci.

#### 4.2.2 Vpliv dodatka hranila na učinkovitost čiščenja organskih snovi

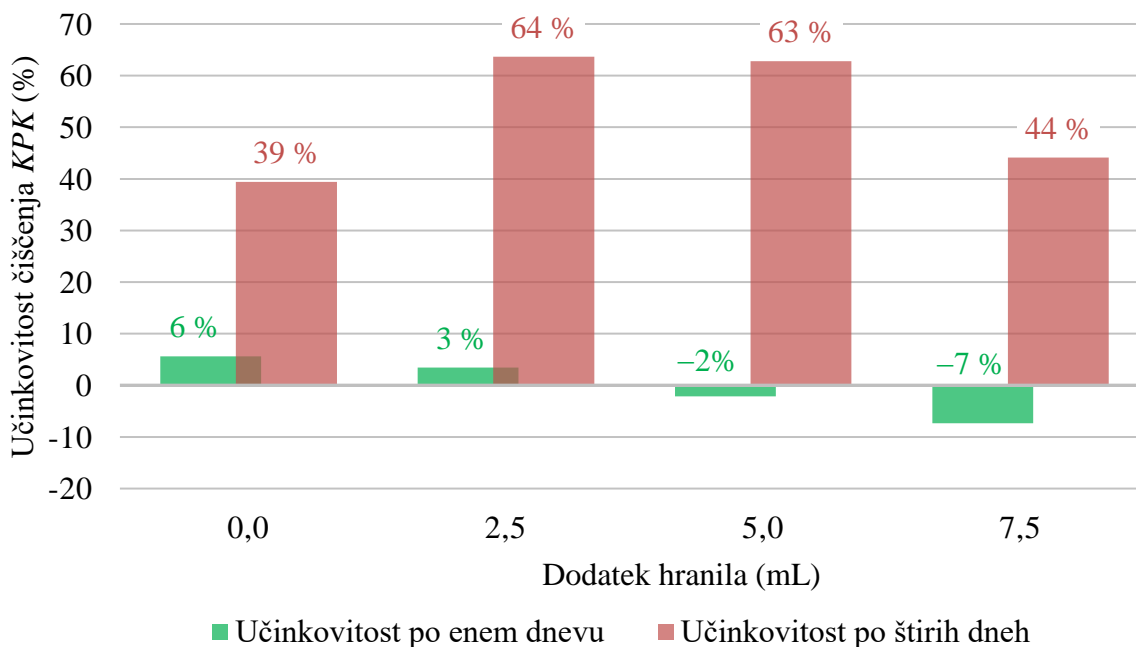
Z izvedenim eksperimentom smo želeli preveriti, ali je učinkovitost čiščenja boljša ob dodatku hranila, ki je potreben za rast mikroorganizmov. Merili smo vrednost *KPK* vode pred čiščenjem in *KPK* vode po določenem zadrževalnem času. V čaše smo dodali različne količine dodatka, ki vsebuje dušik in fosfor, nosilce iz naprave in svežo kondenzacijsko vodo.

Čaše smo pustili stati na sobni temperaturi in odvzeli vzorce za določitev *KPK*, prvič po enem dnevu in drugič po štirih dneh. Eksperiment je opisan v tabeli 3-2. Rezultati meritev so prikazani v tabeli 4-2.

Tabela 4-2: Spreminjanje vrednosti *KPK* vode z dodatkom različnih količin hranila

$V_{\text{hranila}}$	$KPK_{\text{pred}}$	$KPK_{\text{po}} (\tau = 1 \text{ d})$	$KPK_{\text{po}} (\tau = 4 \text{ d})$
mL	mg O <sub>2</sub> /L	mg O <sub>2</sub> /L	mg O <sub>2</sub> /L
0,0	231	218	140
2,5	231	223	84
5,0	231	236	86
7,5	231	248	129

Iz izmerjenih *KPK* vrednosti smo preračunali učinkovitosti čiščenja, ki so prikazane na sliki 4-5.



Slika 4-5: Vpliv dodatka hranila na učinkovitost čiščenja NKV

Iz rezultatov na sliki 4-5 je razvidno, da se učinek čiščenja pokaže šele po štirih dneh. Učinkovitost čiščenja se je ob dodatku hranila izboljšala, vendar je pomembno, da aditiva ni preveč. Vidimo, da smo pri manjši količini aditiva dosegli večjo učinkovitost čiščenja, kot pri

vejši količini. Treba je upoštevati, da v vodo, v katero so bili potopljeni nosilci, ni bilo dovajanja zraka in mešanja, zato je bil potreben zadrževalni čas za doseg želenih učinkov čiščenja daljši. Na uporabljenih nosilcih takrat še ni bilo vidno prisotnega biofilma.

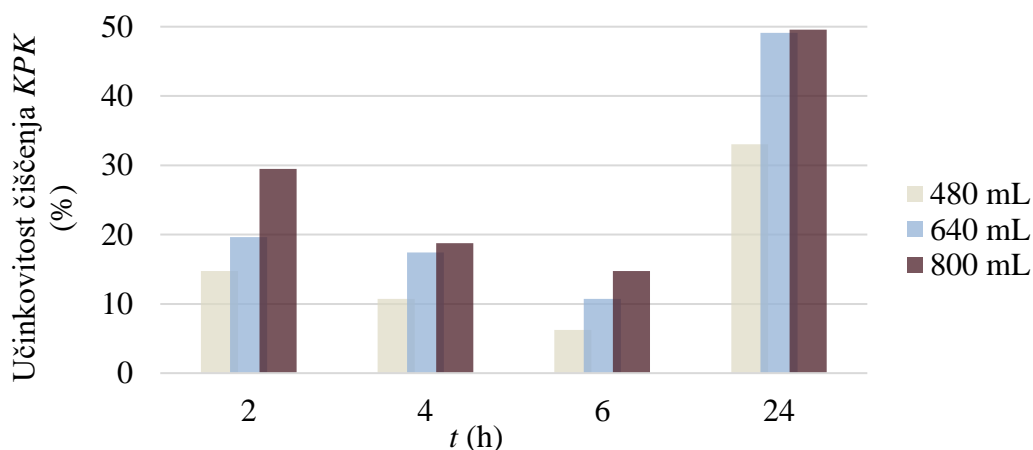
#### 4.2.3 Rezultati čiščenja kondenzacijske vode z aktivnim blatom

Rezultati poskusa učinkovitosti čiščenja z aktivnim blatom iz Centralne čistilne naprave Celje so prikazani v spodnjih tabelah. Naredili smo dva eksperimenta. V prvem smo preverili učinkovitost čiščenja pri različnih količinah dodanega blata, v drugem smo podaljšali kontaktni čas in količino uporabljenega blata. Podrobnosti eksperimenta so predstavljene v tabeli 3-8. Rezultati analiz *KPK* obeh eksperimentov so prikazani v tabeli 4-3.

Tabela 4-3: Spreminjanje vrednosti *KPK* s časom pri čiščenju vode z aktivnim blatom

<i>t</i> (h)	<i>V</i> <sub>blata</sub> (mL)				
	480	640	800	1280	1600
	<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)				
0	224	224	224	290	290
2	191	180	158	241	209
4	200	185	182	240	204
6	210	200	191	/	/
24	150	114	113	267	231
28	/	/	/	249	228
48	/	/	/	171	214

Na sliki 4-6 so prikazane dosežene učinkovitosti po določenem časovnem obdobju za prvi izveden eksperiment.

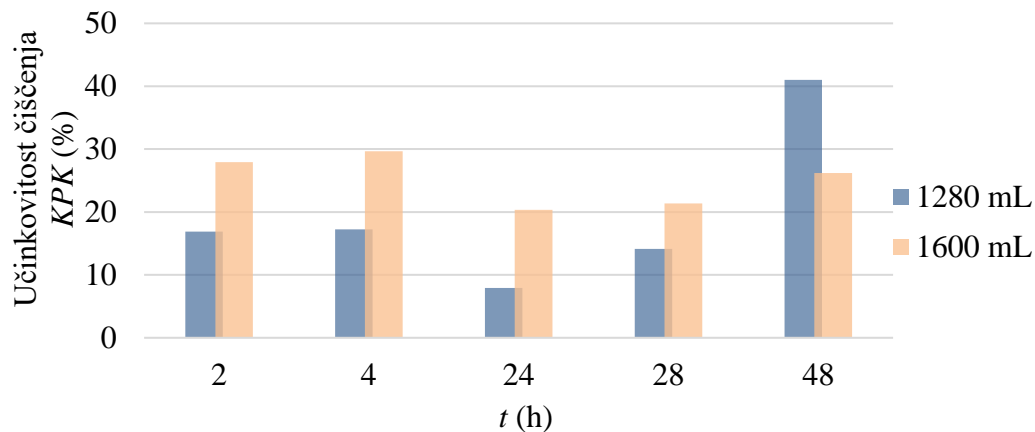


Slika 4-6: Učinkovitosti čiščenja *KPK* pri manjših količinah aktivnega blata

Iz slike 4-6 je razvidno, da smo dosegli dokaj visoke učinkovitosti čiščenja pri dodatku 640 in 800 mL aktivnega blata. Konkretna razlika v izmerjenih vrednostih *KPK* je bila dosežena šele po enem dnevu, vendar je bila kljub temu nižja od pričakovane, saj končna vrednost *KPK* ni

padla pod 100 mg O<sub>2</sub>/L. Da bi preverili, ali lahko dosežemo večjo učinkovitost, smo povečali količino dodanega blata. Prav tako smo podaljšali časovno obdobje vzorčenja na dva dni.

Rezultati učinkovitosti čiščenja pri večjih količinah dodanega blata in daljšem časovnem obdobju so prikazani na sliki 4-7.



Slika 4-7: Učinkovitosti čiščenja *KPK* pri večjih količinah aktivnega blata

Iz grafov na slikah 4-6 in 4-7 je razvidno, da je pri večjih količinah blata dosežena nižja učinkovitost čiščenja, kot pri manjših. Tudi daljši zadrževalni časi niso pripomogli k nižjim končnim vrednostim *KPK*. Upoštevati je potrebno tudi težave pri izvedbi eksperimenta, npr. premalo nadzora nad izvajanjem dela v popoldanskem času in ponoči, saj se dovod zraka prekine zaradi spremembe višine vodne gladine v čašah.

Podobni poskusi so bili izvedeni že leta 2012, ko so z njimi preverjali biorazgradljivost kondenzacijske vode podjetja Cinkarna Celje. Razlika v poskusu je bila ta, da so eksperiment izvajali več dni, torej so imeli mikroorganizmi na voljo več časa za adaptacijo na NKV in sčasoma so se rezultati učinkovitosti čiščenja izboljšali. [35]

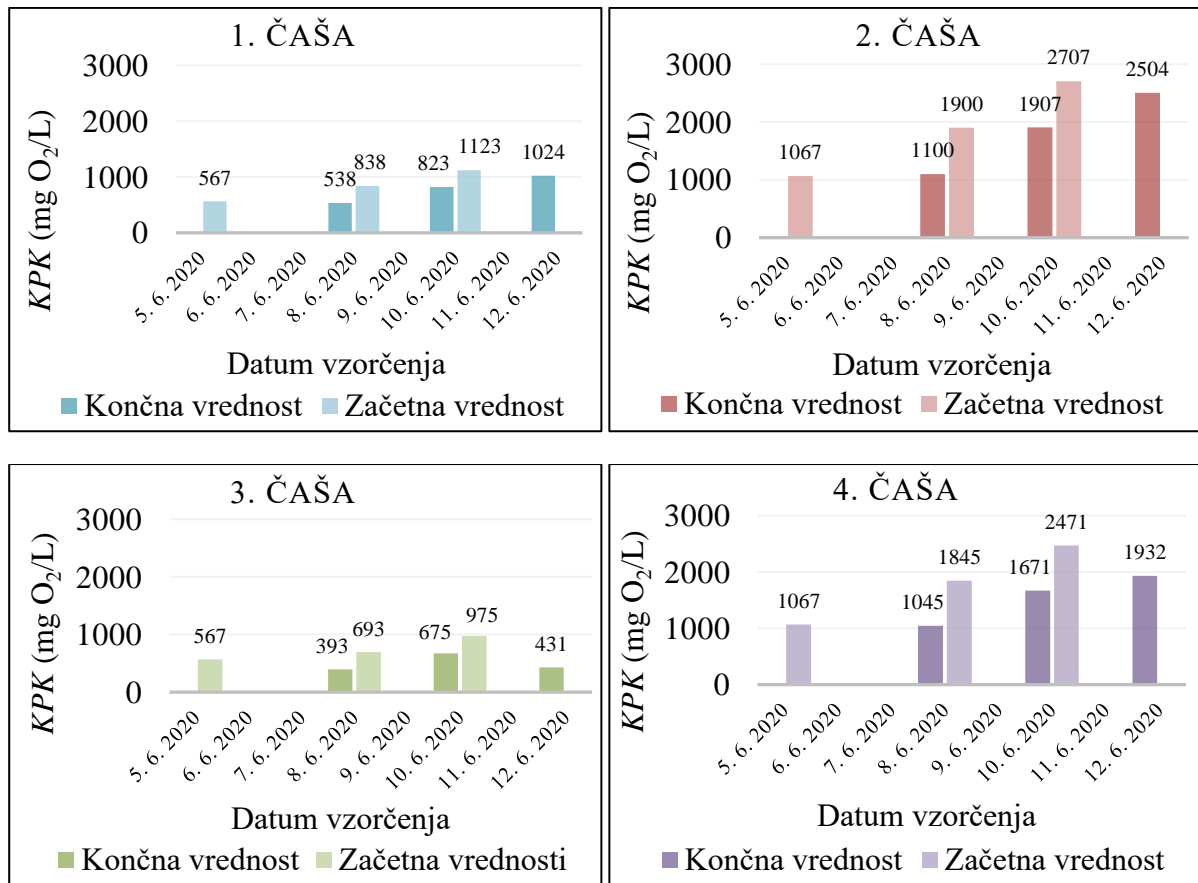
#### 4.2.4 Rast biofilma v čašah

Začetni eksperiment smo izvajali v štirih čašah, v katerih smo spreminjali količino dodanih aditivov (ocetna kislina in hranilo). Dodajanje aditivov je bilo sledeče:

1. čaša: ocetna kislina, ki ustreza *KPK* = 500 mg O<sub>2</sub>/L,
2. čaša: ocetna kislina, ki ustreza *KPK* = 1000 mg O<sub>2</sub>/L,
3. čaša: ocetna kislina, ki ustreza *KPK* = 500 mg O<sub>2</sub>/L in hranilo,
4. čaša: ocetna kislina, ki ustreza *KPK* = 1000 mg O<sub>2</sub>/L in dvakratna količina hranila.

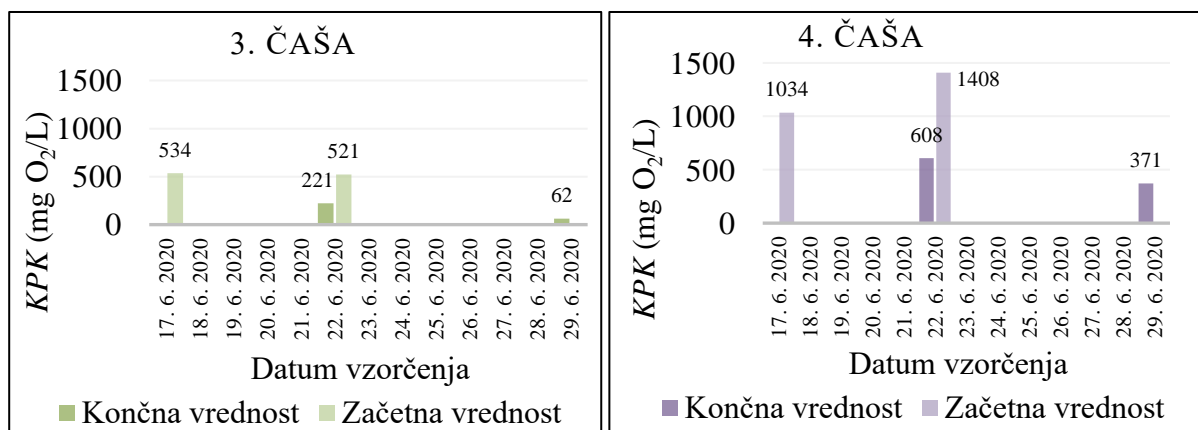
Natančne količine dodanih aditivov so navedene v tabeli 3-5.

Biofilm se je po približno treh dneh začel vidno tvoriti na nosilcih v čašah z dodanim hranilom. V čašah, ki so vsebovale samo dodano ocetno kislino, ni bilo vidne nobene spremembe. Prisotnost biofilma smo potrdili tudi z rednimi vzorčenji za določitev vrednosti *KPK*. V vsaki čaši smo vodo vzorčili pred vsakim vnovičnim dodatkom aditivov (končna vrednosti). Iz teh vrednosti smo preračunali ustrezne začetne vrednosti z izračunom na strani 24. Grafi na sliki 4-8 prikazujejo preračunane začetne in izmerjene končne vrednosti *KPK* v vseh štirih čašah v prvem tednu obratovanja.



Slika 4-8: Začetne in končne vrednosti KPK med rastjo biofilma v čašah – dodatki trikrat na teden

Iz grafov na sliki 4-8 lahko razberemo, da se v čašah brez dodanega hranila očetna kislina ni porabljala sproti. V čašah z dodanim hranilom smo zaznali rahlo porabo organskih snovi, vendar se kljub temu niso porabile v celoti do naslednjega dodatka. V velikih količinah je očetna kislina za mikroorganizme škodljiva, zato smo se odločili, da jo bomo dodajali v daljših časovnih obdobjih. [36] V 3. in 4. čašo smo torej dovajali enako količino aditivov dvakrat na teden. Grafa na sliki 4-9 prikazujeta porabo očetne kisline v čašah z dovajanjem hranila in očetne kisline na daljše časovne intervale.



Slika 4-9: Začetne in končne vrednosti KPK med rastjo biofilma v čašah – dodatki dvakrat na teden



Iz grafov na sliki 4-9 je razvidno, da je kopičenje očetne kisline ob dodajanju aditivov na daljša časovna obdobja manjše, kar daje mikroorganizmom večjo možnost in boljše pogoje za razvoj biofilma. To je bilo vidno tudi v čašah. Z rednimi vzorčenji vode v čašah smo ugotovili, da je najbolje dodajati manjšo količino očetne kisline (količina, ki ustreza *KPK* vrednosti 500 mg/L) na začetku na daljša časovna obdobja, dokler se poraba organskih snovi ne pospeši.

Biofilm se je na nosilcih tvoril do neke mere, nato je začel gniti, saj se je med procesom porabil ves raztopljen kisik v vodi. Mešanje z magnetnim mešalom očitno ni omogočilo zadostne koncentracije kisika v vodi. Nosilci so postali črni, iz čaš je bilo zaznati neprijeten vonj. Končno stanje nosilcev v čašah je prikazano na sliki 4-10. Biofilm se ni vezal na površino nosilcev, ampak se je nabiral na gladini vode, kar potrjuje, da v vodi ni bilo dovolj kisika.

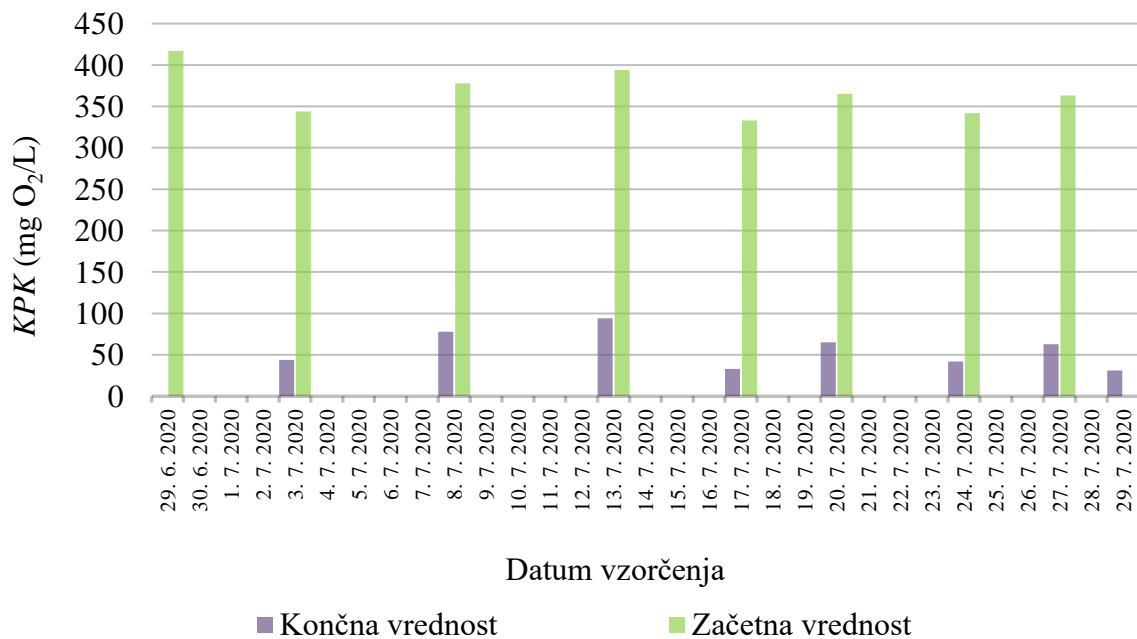


Slika 4-10: Gnitje biofilma na nosilcih v čašah – začetni eksperiment rasti biofilma

V naslednjem eksperimentu smo izboljšali izvedbo dela. Začeli smo z eno čašo, v katero smo nalili NKV in dodali nosilce. Vsebino smo mešali z magnetnim mešalom in jo hkrati preprihovali z zrakom. Očetno kislino smo dodajali na začetku dvakrat na teden in pred dodatki vzorčili vodo za določitev vrednosti *KPK*. Ko so rezultati analiz vzorcev nakazovali na sprotno porabo očetne kisline, smo začeli s pogostejšim dodajanjem aditivov (trikrat na teden).

Pred vsakim dodatkom aditivov smo vodo vzorčili za analizo *KPK*, da bi se prepričali, ali se organske snovi porabljajo sprotno. Iz izmerjenih vrednosti smo z izračuni, prikazanimi na strani 24, preračunali ustrezne začetne vrednosti tik po dodatku aditiva. Glede na meritve smo prilagajali količino in pogostost dodajanja aditivov. Podrobnosti eksperimenta so prikazane v tabeli 3-6. Vrednosti *KPK* vode v čaši so prikazane na sliki 4-11.





Slika 4-11: KPK vrednosti med rastjo biofilma v osnovni čaši

Iz slike 4-11 vidimo, da se je dodana očetna kislina na začetku porabila v roku štirih oz. petih dni. Po 20. 7. 2020 smo začeli s pogostejšim dodajanjem aditivov in s tem rast pospešili. Končna vrednost KPK pred dodatkom aditivov je vsakič padla pod 100 mg O<sub>2</sub>/L.

Biofilm se je na nosilcih pojavil dokaj hitro (med 4. in 5. dnevom), vendar se dolgo časa ni vezal ireverzibilno, kar pomeni, da se je nastala biomasa od površine odlepila, ko smo vzeli nosilce iz vode. Po opažanjih je biofilm prešel v zrelo dobo po približno dveh tednih. Zrelost biofilma je bilo opaziti tudi po barvi, saj je prešel v temnejšo, rahlo sivkasto barvo. [37] Nosilci z biofilmom osnovne čaše so prikazani na sliki 4-12.

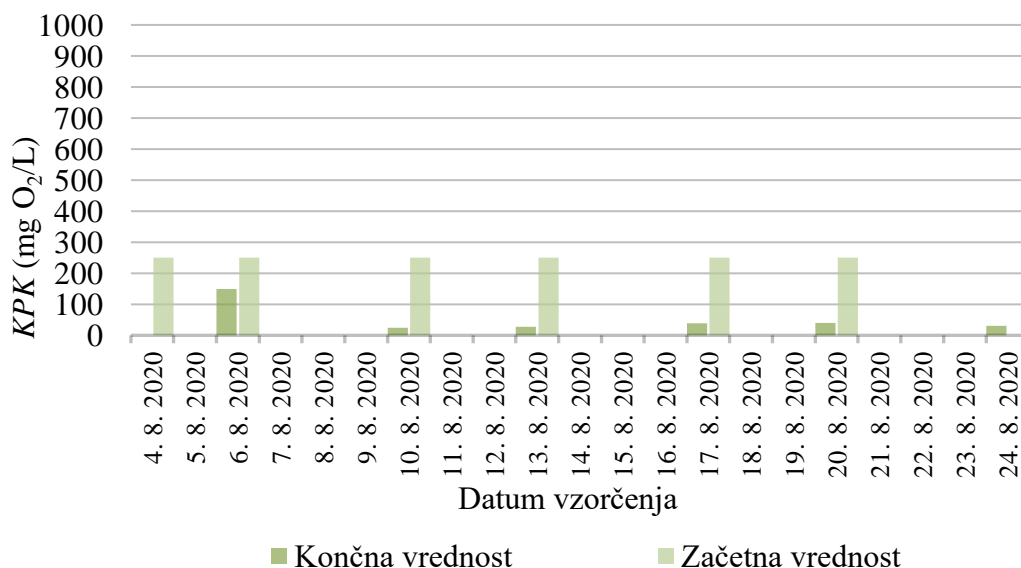


Slika 4-12: Nosilci z zrelim biofilmom v osnovni čaši

Preverili smo, ali je možno vzgojiti biofilm tudi pri drugačnih pogojih. Dodatno smo poleg osnovne čaše preverili še tri različne možnosti.

### 1. Tvorba biofilma brez dodajanja oetne kisline in z redno menjavo NKV

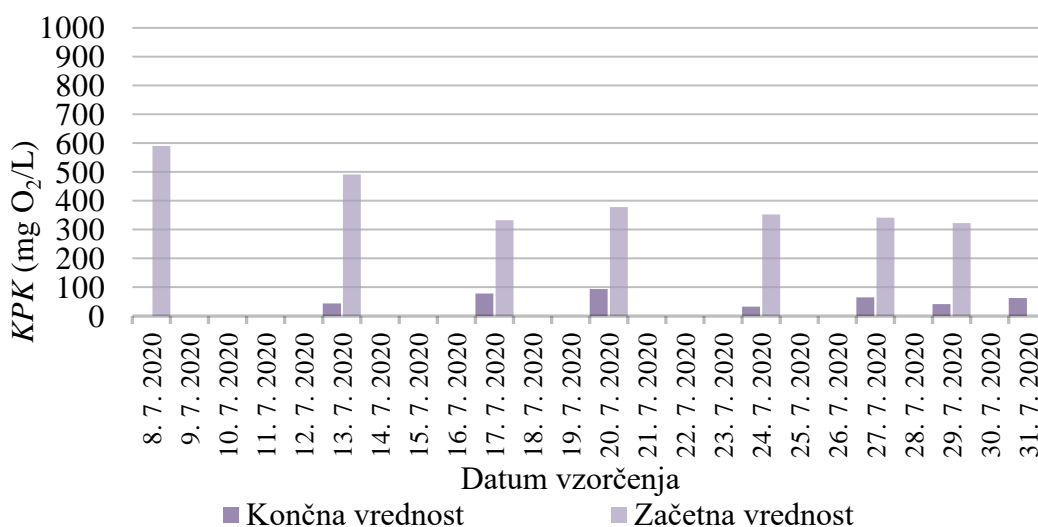
Preverili smo, ali organske snovi, ki so naravno prisotne v kondenzacijski vodi, predstavljajo dovolj hrane za razvoj biofilma. Izvedba eksperimenta je bila podobna, kot pri osnovni čaši, le da smo kondenzacijsko vodo v čašah menjevali dvakrat na teden in ob menjavi dodali hranilo. Opazili smo nekaj prisotnega biofilma, vendar se ta po treh tednih ni tvoril v večjih količinah in ni prešel v zrelo dobo. Na nosilcih je bila prisotna majhna količina prozorne sluzi, ki ni bila vidna s prostim očesom. V čaši smo zaznali prisotnost suspendirane biomase. Nosilci z biofilmom so prikazani na sliki 4-16, pod oznako 1. Rezultati rednih NKV v čašah za določevanje *KPK* so pokazali, da so se organske snovi že od začetka porabljele sproti. Zaradi redne menjave NKV se aditivi niso mogli kopičiti. Vrednosti *KPK* so prikazane so na sliki 4-13.



Slika 4-13: Vrednosti *KPK* med rastjo biofilma v čaši brez oetne kisline in z menjavo NKV

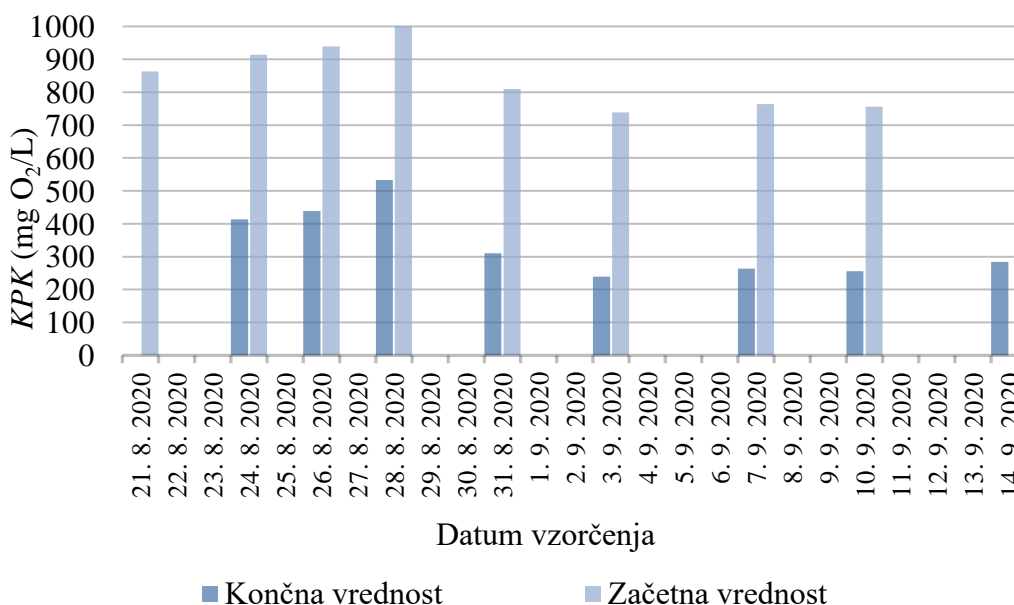
### 2. Tvorba biofilma z inokulacijo nosilcev z aktivnim blatom

Preverili smo, ali dodatek aktivnega blata neposredno v čaše pospeši hitrost tvorbe biofilma. V čašo smo dodajali enako količino aditivov, kot v osnovno čašo, razlika je bila le, da smo na začetku dodali aktivno blato neposredno v čašo. Biofilm je dozorel prej in je na nosilcih nastal v večjih količinah, kar je vidno tudi na sliki 4-16, pod oznako 2. Na nosilcih se je vidno oblikovala debela plast biofilma, kar pomeni, da dodatek aktivnega blata res izboljša pogoje za nastanek aktivnega biofilma. Debelina je lahko po drugi strani tudi problematična, saj pride do oteženega prenosa snovi (predvsem kisika) do mikroorganizmov, kar lahko povzroči oblikovanje anaerobnih con biofilma. [38] Dodatki so se porabljali sproti, kar lahko vidimo na sliki 4-14.

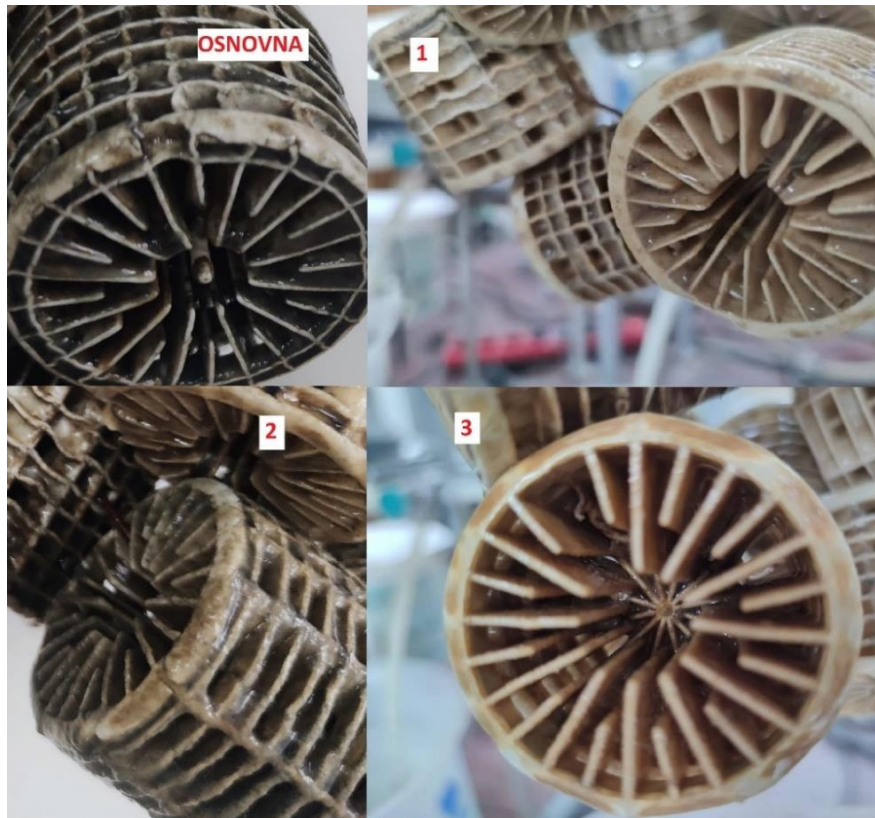
Slika 4-14: Vrednosti *KPK* med rastjo biofilma v čaši z dodanim aktivnim blatom

### 3. Tvorba biofilma z alternativnimi aditivi – urea in saharoza

Želeli smo preveriti, ali je mogoče tvoriti biofilm s sintetično vodo, pripravljeno iz uree in saharoze. Kot vir ogljika smo uporabili saharozo, kot vir dušika pa ureo. Prednost teh aditivov je, da ne vsebujejo fosforja, ki je lahko problematičen parameter na iztoku v vodno okolje. Modelna voda se je pripravila v skladu z receptom iz podjetja IOS. Kot osnovo smo uporabili kondenzacijsko vodo, ki smo ji z dodatkom saharoze dvignili *KPK* vrednost na približno 800 mg O<sub>2</sub>/L. Nosilci so po treh tednih obratovanja bili podobni nosilec pod številko 1, le da je bila tudi na videz prisotna majhna količina sluzi. Prikazani so na sliki 4-16 pod oznako 3. Predvidevamo lahko, da je vzrok za počasno rast pomanjkanje fosforja, ki deluje kot rast omejujoč substrat. Slika 4-15 prikazuje porabo organskih snovi med obratovanjem.

Slika 4-15: Vrednosti *KPK* med rastjo biofilma v čaši z alternativnimi aditivi

Končne vrednosti *KPK* niso nikoli padle pod 100 mg O<sub>2</sub>/L. Upoštevati je treba, da so bile začetne vrednosti *KPK* višje kot pri ostalih eksperimentih. Na začetku smo aditive dodajali trikrat na teden in smo zaznali rahlo kopičenje. Po 28. 8. 2020 smo začeli dodajati aditive na daljša časovna obdobja, vendar se saharoza do naslednjega dodatka ni nikoli v celoti porabila. Vsi nosilci iz treh različnih čaš v primerjavi z nosilci iz osnovne čaše so prikazani na sliki 4-16. Prikazano je stanje biofilma po približno enem mesecu obratovanja.



Slika 4-16: Primerjava nosilcev z biofilmom iz različnih čaš

Z nosilci iz vseh štirih čaš smo na koncu preverili, ali je mogoče z njimi očistiti surovo NKV. Eksperiment smo izvedli po približno enem mesecu obratovanja z dodajanjem aditivov. Za primerjavo smo uporabili tudi inertne nosilce. Podrobnosti eksperimenta so predstavljene v tabeli 3-7. Dosežene učinkovitosti čiščenja po določenem zadrževalnem času s posameznimi nosilci so predstavljene v tabeli 4-4.

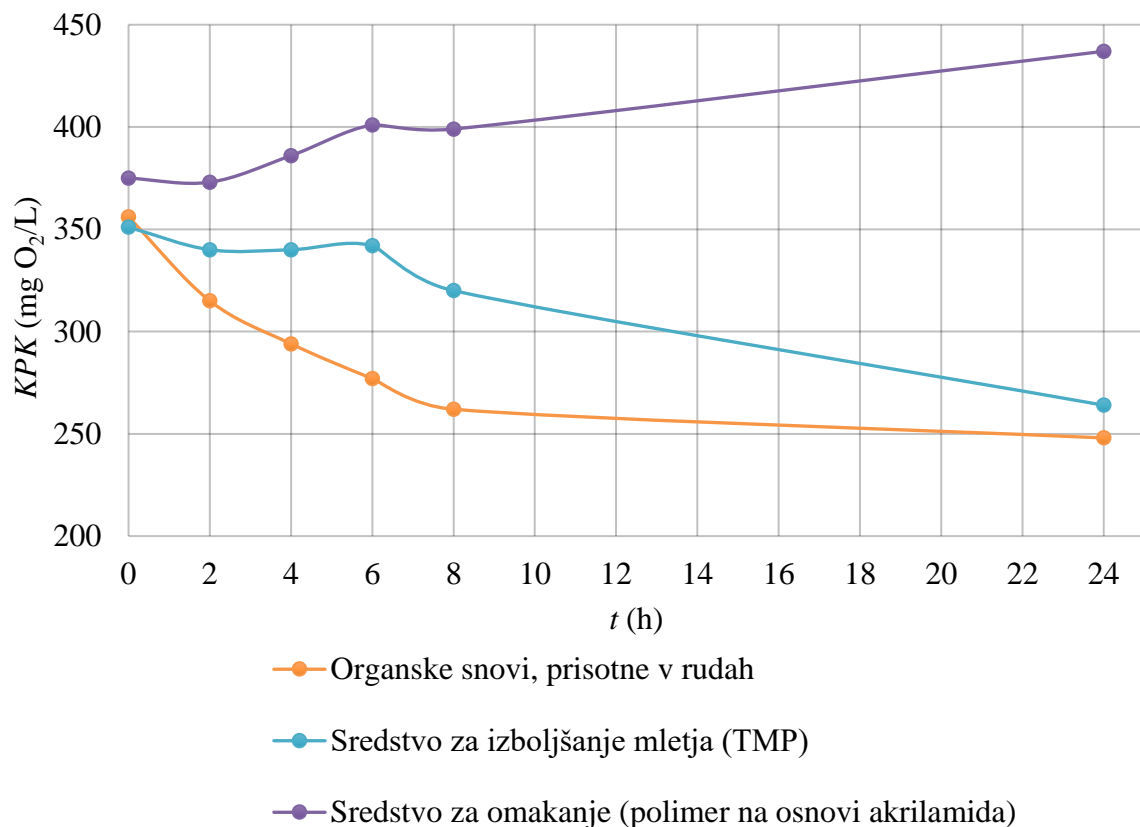
Tabela 4-4: Učinkovitosti čiščenja *KPK* z nosilci iz različnih čaš

$\tau$ (h)	Učinkovitost čiščenja <i>KPK</i> (%)				
	Inertni nosilci	Osnovni nosilci	Nosilci, inokulirani z blatom	Nosilci brez dodatka očetne kisline	Nosilci z dodatkom saharoze in uree
4	3	5	36	18	-3
24	8	55	82	47	47

Rezultati nakazujejo, da je bil biofilm prisoten na vseh nosilcih, razen na inertnih, vendar se je razlikoval v aktivnosti. Pri primerjavi doseženih učinkovitosti lahko vidimo, da je bil biofilm na nosilcih, ki smo jih inokulirali z aktivnim blatom, bolj učinkovit pri čiščenju kondenzacijske vode, kot osnovni biofilm, prav tako so se prisotne organske snovi hitreje porabile. Večja aktivnost in hitrejša poraba organskih snovi lahko pomenita, da je aktivno blato pripomoglo k razvoju ustreznih in boljših vrst mikroorganizmov za čiščenje NKV. V čaši brez dodatka očetne kisline in v čaši z drugačnimi aditivi je bil biofilm prisoten v manjših količinah, kar je razvidno tudi iz tabele, saj so bile dosežene nižje učinkovitosti čiščenja.

#### 4.2.5 Vpliv prisotnosti posameznih organskih snovi v NKV na učinkovitost čiščenja

Z eksperimentom, ki je opisan v tabeli 3-9, smo želeli preveriti hitrost biološke razgradnje posameznih komponent, ki imajo največji prispevek k vrednosti *KPK* kondenzacijskih vod. Rezultati spreminjanja *KPK* posameznih komponent s časom so prikazani z diagramom na sliki 4-17.



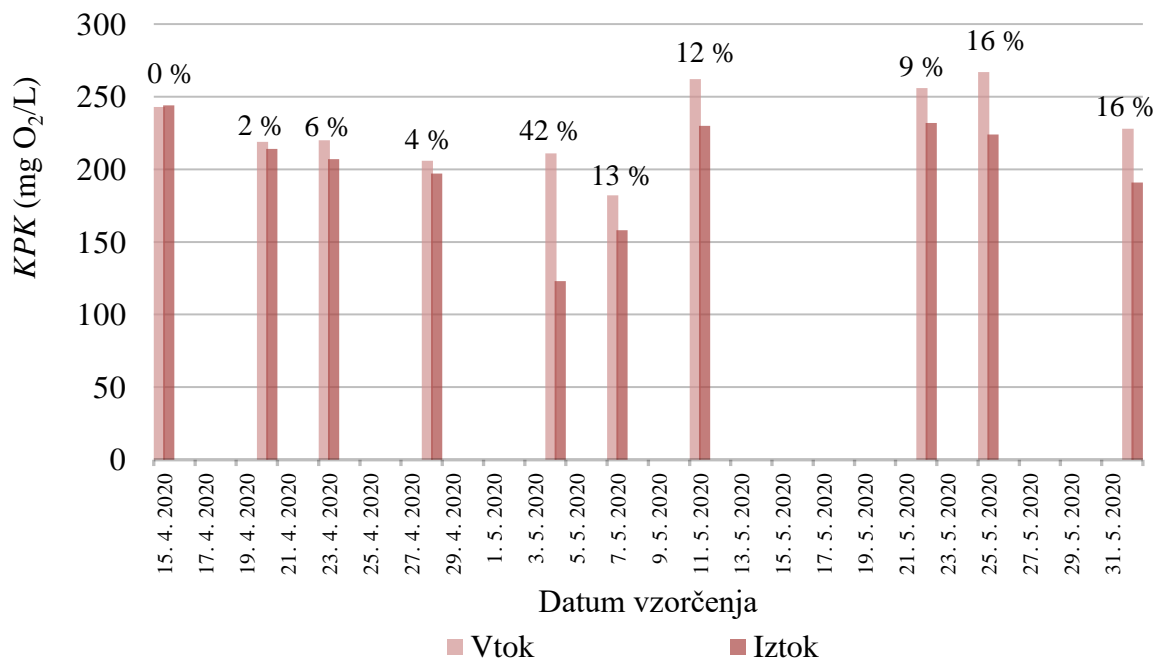
Slika 4-17: Spreminjanje *KPK* vrednosti različnih snovi s časom

Iz slike 4-17 vidimo, da so se najhitreje porabile organske snovi, ki so naravno prisotne v rudah. Majhno stopnjo biorazgradljivosti je pokazal tudi TMP, ki je razpadal bistveno počasneje. Sredstvo, ki se uporablja za omakanje, ima velik prispevek k vrednosti *KPK*, vendar je očitno, da ni biološko razgradljivo. To so potrdili tudi rezultati analiz prispevka sredstva k vrednosti *KPK* in *BPK*<sub>5</sub>. Medtem ko je bil prispevek *KPK* visok, je bil prispevek k vrednosti *BPK*<sub>5</sub> praktično ničeln. Podobno je bilo ugotovljeno tudi za TMP, vendar je pri izvedenem

eksperimentu kljub temu nakazal določeno stopnjo biorazgradljivosti. Vrednosti so podane v tabeli 2-2 in tabeli 2-3. [17]

### 4.3 Rezultati eksperimentalnega dela na pilotni BČN

Pred pričetkom izvajanja recirkulacije in dovajanja aditivov v napravo so potekala stalna vzorčenja za določevanje vrednosti *KPK* vode na vtoku in na iztoku iz naprave. Vrednosti *KPK* na vtoku in iztoku ter dosežene učinkovitosti čiščenja pred začetkom izvajanja dela so prikazane na sliki 4-18.



Slika 4-18: Učinkovitosti čiščenja *KPK* pred recirkulacijo in aditivi na pilotni BČN

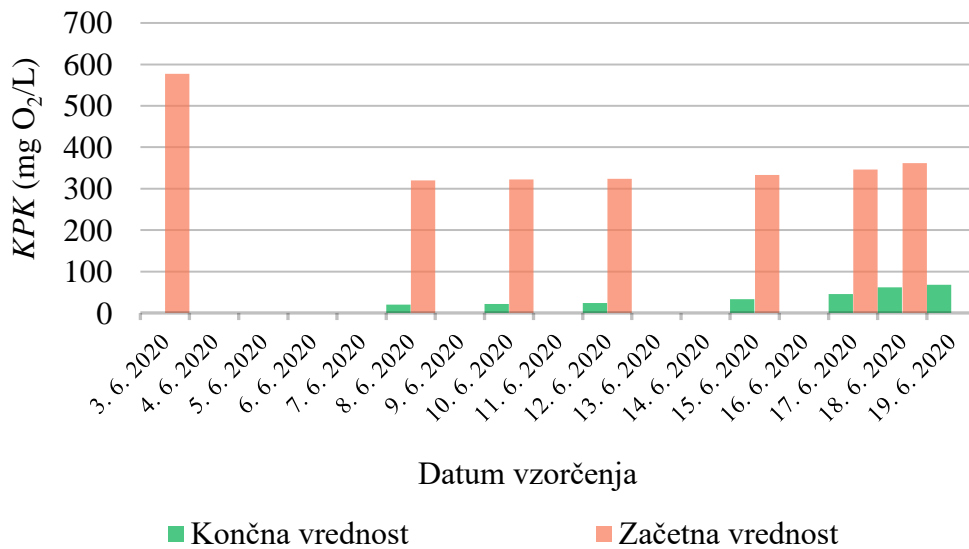
Razvidno je, da je bila na začetku obratovanja učinkovitost prenizka. V roku enega meseca se je učinkovitost čiščenja *KPK* dvignila na približno 16 %, z rahlimi odstopanji. Sklepali smo, da so nizke učinkovitosti čiščenja *KPK* posledica slabo razvitega biofilma, do česar pride zaradi pomanjkanja hranil v vodi (dušik in fosfor).

Pilotna naprava je med eksperimenti obratovala na dva načina, šaržno in kontinuirano. Namen šaržnega obratovanja (recirkulacija vode) je bil pospešitev rasti biofilma. Z vmesnimi preklapljanji naprave na kontinuirano obratovanje smo preverili, ali se je učinkovitost čiščenja *KPK* izboljšala. Začetne aktivnosti z namenom povečanja aktivnosti biofilma na pilotni BČN so predstavljene v tabeli 3-11.

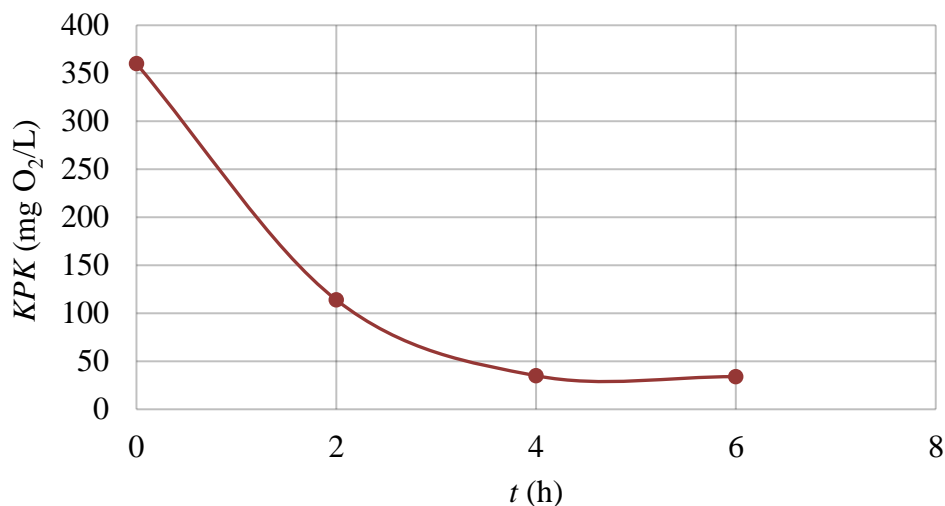
#### 4.3.1 Rezultati prve pilotne recirkulacije

Po vzpostavitvi začetne recirkulacije NKV na pilotni BČN smo delovanje naprave in rast biofilma spremljali z vzorčenjem tik pred dodatkom aditivov. Z merjenjem *KPK* smo preverjali sprotno porabo očetne kisline. Iz izmerjenih vrednosti smo preračunali začetne vrednosti *KPK* tik po dodatku aditivov z izračunom, opisanim na strani 24. Vrednosti *KPK* med prvo recirkulacijo so prikazane na sliki 4-19.



Slika 4-19: Vrednosti *KPK* med prvo pilotno recirkulacijo

Iz grafa na sliki 4-19 vidimo, da izmerjena vrednost *KPK* pri nobenem vzorčenju ni presegla 100 mg O<sub>2</sub>/L, kar pomeni, da se je skoraj celotna dodana očetna kislina porabila do naslednjega dodatka aditivov. Vidimo lahko, da smo najprej vzorčili in dodajali aditive trikrat na teden, nato smo začeli dodajati aditive vsak dan, saj smo z rednimi vzorčenji ugotovili, da se je vsa dodana očetna kislina v enem dnevu porabila. Da bi preverili točen čas porabe dodane očetne kisline, smo med šaržnim obratovanjem pilotne naprave v določenih časovnih intervalih vzorčili vodo iz bazena pod napravo. Dobili smo tudi informacije o pogostosti dodajanja aditivov v bazen, da se le-ti ne bi kopičili. Eksperiment je opisan v tabeli 3-12. Rezultati spreminjanja *KPK* s časom ob prvi izvedeni recirkulaciji so prikazani na sliki 4-20.

Slika 4-20: Spreminjanje *KPK* s časom med prvo pilotno recirkulacijo

Na grafu slike 4-20 lahko vidimo, da *KPK* vrednost *NKV* pade pod 100 mg O<sub>2</sub>/L že po malo več kot dveh urah obratovanja. Zaradi ugodnih rezultatov smo se odločili napravo preklopiti na kontinuirano obratovanje. Z vzorčenji na vtoku in iztoku iz naprave smo preverili, ali se je učinkovitost čiščenja glede na učinkovitost pred izvedbo recirkulacije (16 %) izboljšala. V tabeli 4-5 so prikazani rezultati analiz vzorcev na vtoku v napravo in iztoku iz naprave med kontinuiranim obratovanjem po prvi recirkulaciji.

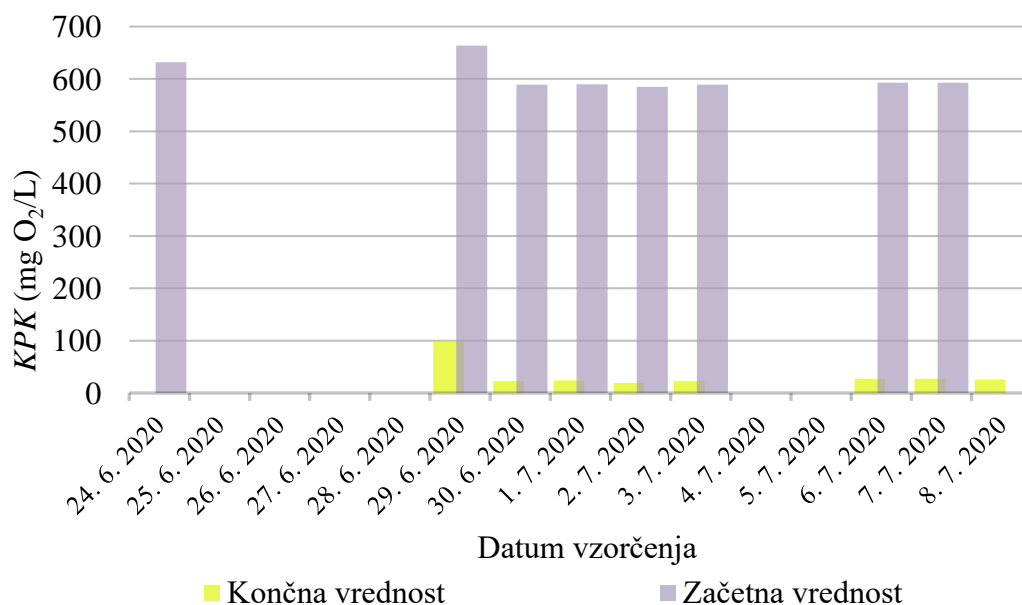
Tabela 4-5: Učinkovitosti čiščenja po prvi pilotni recirkulaciji

	19. 6. 2020	22. 6. 2020
<b><i>KPK</i> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>		
<b>Vtok</b>	409	320
<b>Iztok</b>	330	230
<b>Učinkovitost čiščenja (%)</b>	19	28

Iz tabele 4-5 je razvidno, da se je učinkovitost čiščenja *KPK* povečala, vendar vrednost *KPK* pri enem prehodu čez napravo še vedno ni padla pod 100 mg O<sub>2</sub>/L in tako smo sklepali, da je možno aktivnost biofilma še izboljšati. V obdobju kontinuiranega obratovanja čistilne naprave so bile vrednosti *KPK* *NKV* nekoliko višje, kar je prav tako razvidno iz tabele 4-5. Z namenom dodatnega izboljšanja aktivnosti biofilma smo vnovič vzpostavili recirkulacijo.

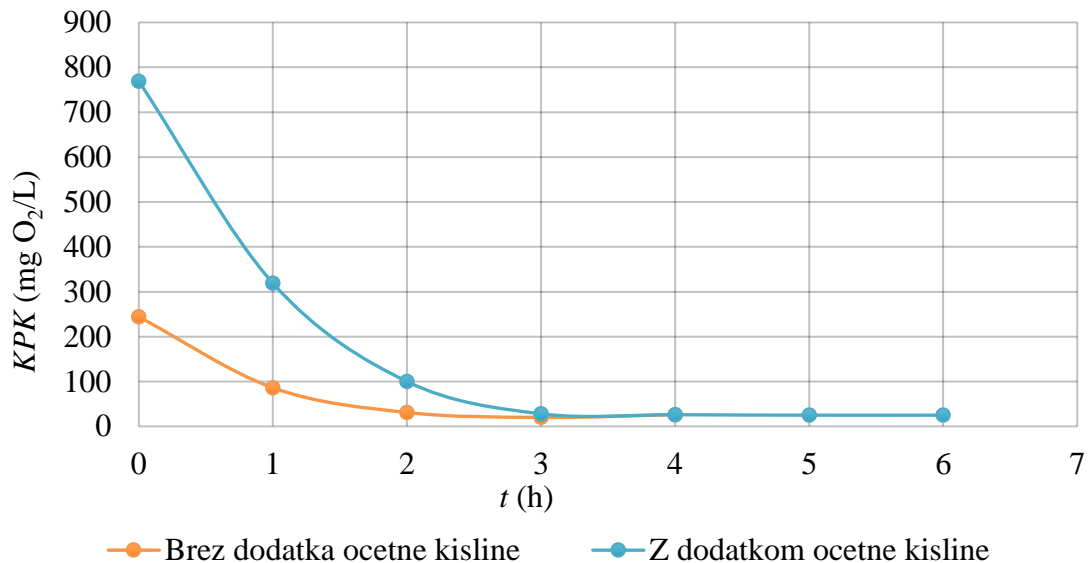
#### 4.3.2 Rezultati druge pilotne recirkulacije

Ob vzpostavitvi drugega kroga recirkulacije smo v *NKV* v bazen pod kolono dodali majhno količino blata, kot inokulum z namenom pospešitve rasti biofilma. Ocetno kislino smo dodajali v dvakrat večji količini. Rezultati vrednosti *KPK* vode med drugo recirkulacijo so prikazani na sliki 4-21.

Slika 4-21: Vrednosti *KPK* med drugo recirkulacijo



V obdobju od 25. 6. do 29. 6. 2020 v bazen nismo dodajali aditivov, kar bi lahko vplivalo na višjo vrednost *KPK* 29. 6. 2020 (slika 4-21). Kljub temu je vrednost padla pod 100 mg O<sub>2</sub>/L. Rezultati kažejo, da se je vsa dodana očetna kislina porabila v roku enega dneva. Natančen podatek o tem, kako hitro se je dejansko porabila, smo dobili z vzorčenjem na določena časovna obdobja znotraj enega dneva obratovanja. Eksperiment smo ponovili z dodatkom očetne kisline in brez dodatka očetne kisline, da bi ugotovili, ali se očetna kislina porabi hitreje kot organske snovi, prisotne v NKV. Na sliki 4-22 je prikazan graf spreminjanja *KPK* s časom med drugo recirkulacijo.



Slika 4-22: Spreminjanje *KPK* s časom med drugo pilotno recirkulacijo

Iz slike 4-22 je razvidno, da se na začetku očetna kislina porablja hitreje kot organske snovi v kondenzacijski vodi. Ugodno je, da v je primeru drugega eksperimenta padla vrednost *KPK* pod 100 mg O<sub>2</sub>/L že po eni uri. Po treh urah se je v obeh primerih reakcija ustavila.

Zaradi ugodnih rezultatov smo zopet vzpostavili kontinuirano obratovanje naprave in preverili izboljšanje učinkovitosti čiščenja *KPK*. Med obratovanjem smo vzorčili vsak dan, nekatere dneve tudi dvakrat. Vrednosti *KPK* vode na vtoku in iztoku ter preračunane učinkovitosti čiščenja so prikazane v tabeli 4-6.

Tabela 4-6: Vrednosti *KPK* in učinkovitosti čiščenja po drugi pilotni recirkulaciji

Datum vzorčenja	<i>KPK</i> <sub>vtok</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	<i>KPK</i> <sub>iztok</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Učinkovitost čiščenja (%)
22. 7. 2020	185	104	44
23. 7. 2020	140	80	43
	172	114	34
24. 7. 2020	122	30	75
27. 7. 2020	272	195	28
	261	103	61

Razvidno je, da je pri določenih vzorčenjih *KPK* padla pod 100 mg O<sub>2</sub>/L. Upoštevati je treba, da je bila *KPK* vrednost NKV med vzorčenji do vključno 24. 7. 2020 nižja, kot običajno. Zanimivo je, da sta bili na isti dan (27. 7. 2020) doseženi dve različni učinkovitosti čiščenja (28 % in 61 %), zato nas je zanimalo, ali ima mesto vzorčenja neposredno pod čistilno napravo vpliv na vrednost *KPK* vode po čiščenju. To hipotezo smo preverili z vzorčenjem na različnih mestih pod napravo. Rezultati so predstavljeni v poglavju 4.3.4.

### 4.3.3 Rezultati tretje pilotne recirkulacije

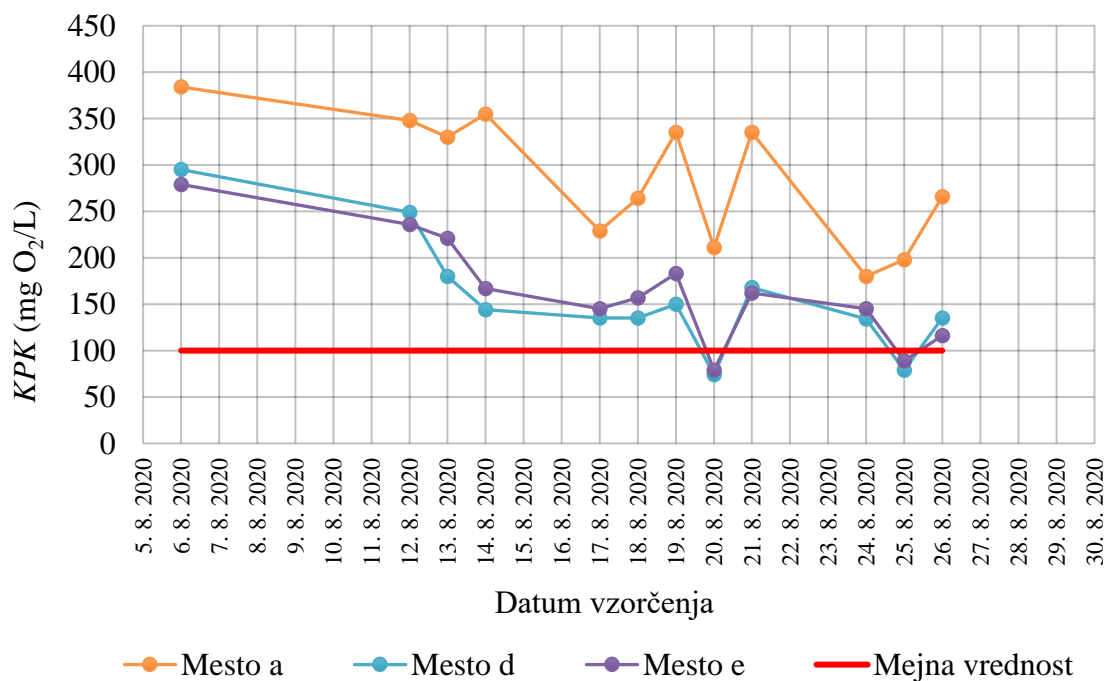
Med naslednjo recirkulacijo smo prav tako vzorčili vodo v bazenu tik pred dodatkom aditivov. Izmerjena končna vrednost ni nikoli preseгла vrednosti *KPK* 100 mg O<sub>2</sub>/L. Ocetna kislina se je porabljala proti.

Po tretji recirkulaciji smo prekopili napravo na kontinuirano obratovanje s konstantnim dovajanjem hranila v vodo, ki se pretaka preko kolone. Posledično je bilo možno daljše obdobje kontinuiranega obratovanja naprave.

Med kontinuiranim obratovanjem smo po uvedenih spremembah vzorčili na več mestih, ki so prikazana na sliki 3-9. Vzorčili smo vsak delovni dan, razen ob občasnih prekinitvah obratovanja naprave. Vrednosti *KPK* dnevno odvzetih vzorcev so prikazane v prilogi 7.2. Diagram na sliki 4-23 prikazuje vrednosti *KPK* med vsakodnevnim vzorčenjem sveže NKV na:

- mestu a (vtok – sveža kondenzacijska voda),
- mestu d (iztok – sredina bazena),
- mestu e (iztok – iztočna cev).

Označena je tudi mejna vrednost, ki jo moramo doseči za vstop vode v pilotno napravo reverzne osmoze. Pretok med vzorčenjem je nihaval zaradi mašenja filtra. Dosegal je vrednosti med 550 L/h in 750 L/h.



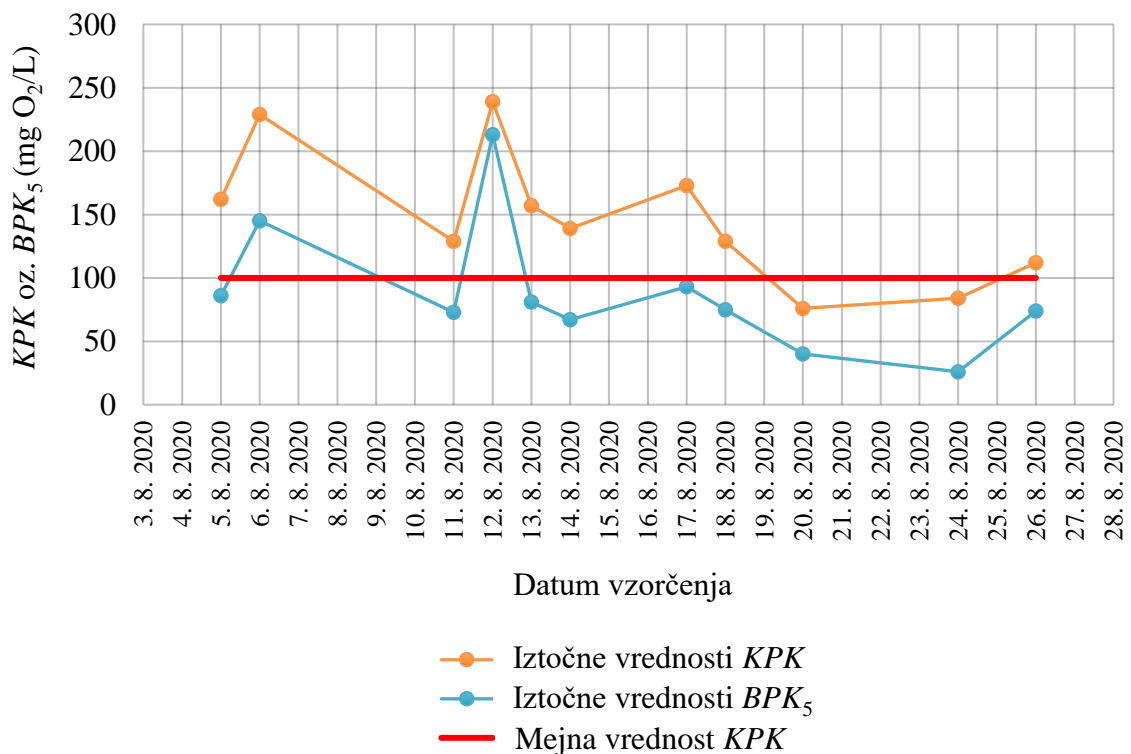
Slika 4-23: Vrednosti *KPK* kontinuiranega obratovanja pilotne BČN

Iz slike 4-23 je razvidno, da smo dosegli željeno iztočno vrednost *KPK*, ko je začetna vrednost nižja od običajnih. Vrednosti *KPK* NKV so med izvajanjem vzorčenja nihale zaradi raznih sprememb v proizvodnem procesu, katerih rezultat so predvidoma bila nihanja v vsebnostih posameznih organskih snovi, ki prispevajo k vrednosti *KPK*. Glede na rezultate eksperimenta biološke razgradnje posameznih organskih snovi v čašah (poglavje 4.2.5) smo sklepali, da ima različni delež organskih snovi vpliv na učinkovitost čiščenja *KPK*. Organske snovi se porabljajo različno hitro, torej če je npr. prisoten večji delež TMP kot organskih snovi iz rud, bo vrednost *KPK* na iztoku iz naprave predvidoma višja, kot v obratnem primeru, saj se bo pri enem prehodu čez kolono porabilo manj organskih snovi.

Poleg vrednosti *KPK* na vtoku in iztoku naprave, smo spremljali tudi vrednost parametra *BPK<sub>5</sub>*, vsebnost fosforja in amonijevega dušika na treh različnih mestih:

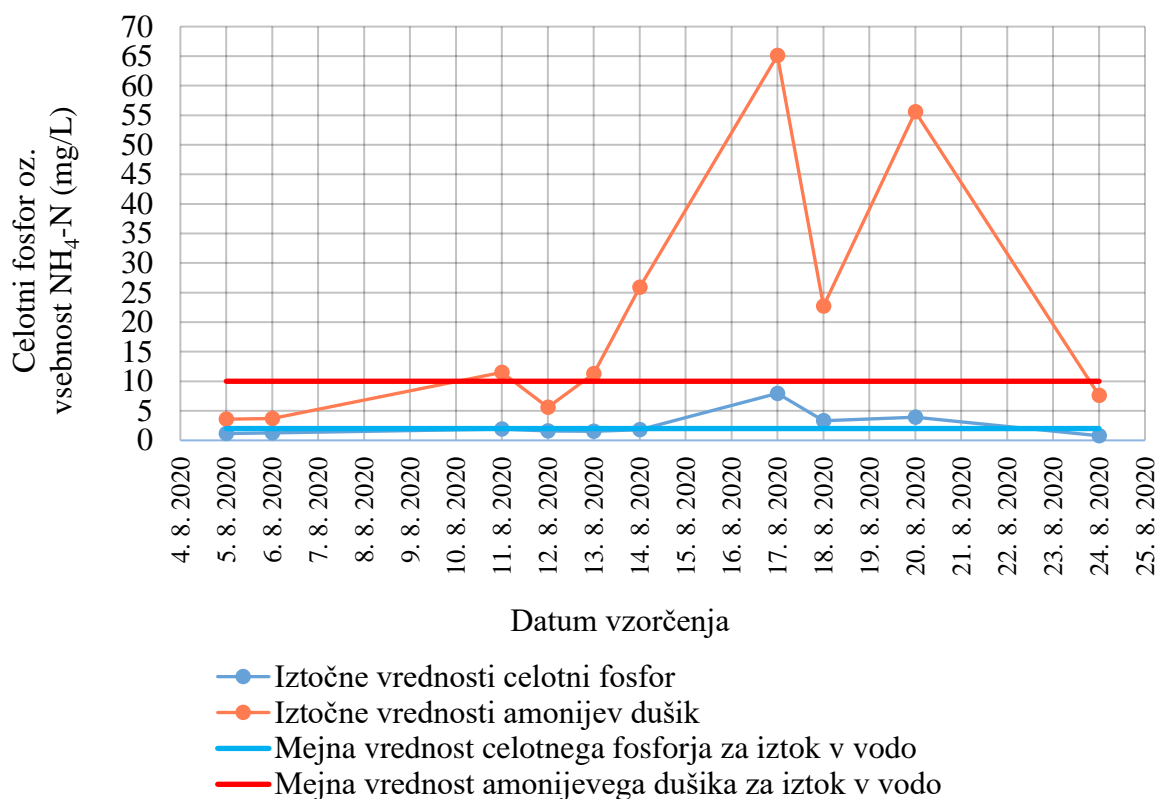
- c – vtok v napravo (druga zbirna cisterna, po kontinuiranem dovajanju hranila),
- d – iztok (sredina bazena) in
- e – iztok (iztočna cev).

Vrednosti vseh pomembnih parametrov vode na vtoku in iztoku na različnih mestih so prikazane v tabeli v prilogi 7.3. Na sliki 4-24 diagram prikazuje iztočne vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* odvzetih vzorcev med kontinuiranim obratovanjem. V večini primerov iztočne *KPK* vrednosti ne padejo pod 100 mg/L. Maksimalna dosežena učinkovitost čiščenja *BPK<sub>5</sub>* je bila 65 %.



Slika 4-24: Iztočne vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* med kontinuiranim obratovanjem pilotne BČN

Diagram na sliki 4-25 prikazuje iztočne vrednosti celotnega fosforja in amonijevega dušika ter mejno vrednost, ki jo je potrebno upoštevati pri izpustu odpadne vode v vodotok. Mejna vrednost za fosfor znaša 2 mg/L in za amonijev dušik 10 mg/L. [39]



Slika 4-25: Iztočne vrednosti vsebnosti fosforja in amonijevega dušika med kontinuiranim obratovanjem pilotne BCN

Vrednosti celotnega fosforja in amonijevega dušika ob normalnem obratovanju niso presegle mejnih vrednosti. Sunkovito povišanje iztočnih vrednosti (slika 4-25) sovпада s težavami pri obratovanju pilotne naprave. Filtri so se med kontinuiranim obratovanjem mašili zaradi neustreznih polnil in obratovanje ni bilo konstantno. Čeprav naprava določen čas ni delovala, se je hranilo kljub temu kontinuirano dovajalo v cisterno in se tam kopičilo, kar je predvidoma povzročilo višje vrednosti amonija in fosforja na iztoku. Iz rezultatov sklepamo, da je v primeru kontinuiranega obratovanja nujno potrebna ustrezna regulacija dodajanja aditivov.

Do kolikšne mere je recirkulacija z aditivi izboljšala aktivnost biofilma, je razvidno iz tabele 4-7. Prikazane so povprečne in maksimalne učinkovitosti čiščenja *KPK*, ki so bile dosežene med kontinuiranim obratovanjem po vsaki recirkulaciji. Iz rezultatov lahko sklepamo, da je recirkulacija pospešila rast biofilma in da je maksimalno kapaciteto dosegel že po drugi recirkulaciji, saj tretja stanja ni več bistveno izboljšala.

Tabela 4-7: Učinkovitosti čiščenja *KPK* po posamezni recirkulaciji

	Učinkovitost čiščenja <i>KPK</i> (%)	
	Povprečna	Maksimalna
Pred recirkulacijo	12	16

Po prvi recirkulaciji	24	28
Po drugi recirkulaciji	47	75
Po tretji recirkulaciji	46	65

#### 4.3.4 Vpliv mesta vzorčenja na iztoku in difuzorjev na učinkovitost čiščenja

Učinek difuzorjev smo preverili z vzorčenjem vode na mestih a (pred difuzorji), b (cisterna s prvim difuzorjem) in c (cisterna z drugim difuzorjem). Pri oštevilčevanju mesta vzorčenja pod napravo (iztok) smo se osredotočili na postavljeno črpalko, tako smo mesto 1 označili kot mesto, kjer je postavljena črpalka. Mesta vzorčenja so prikazana na sliki 3-9 in sliki 3-10. Vzorčenje na različnih mestih smo ponovili trikrat v enem dnevu. Rezultati analiz vzorcev pri pretoku 750 L/h so prikazani v tabeli 4-8.

Tabela 4-8: Vrednosti *KPK* vode na vtoku in iztoku na različnih mestih

	ura vzorčenja	<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)		
		10:00	12:00	14:00
Surova NKV	a	231	248	248
Obdelana NKV z difuzorji	b	233	236	259
	c	221	234	241
	d, mesto 1	193	172	182
Biološko Obdelana NKV	d, mesto 2	196	180	200
	d, mesto 3	208	157	191
	d, mesto 4	191	168	182
	d, mesto 5	172	165	188
	d, mesto 6	190	191	201
	d, mesto 7	190	198	191
	d, mesto 8	206	193	188
	d, mesto 9	129	116	178
	e	228	210	210

Iz rezultatov tabele 4-8 lahko sklepamo, da mesto vzorčenja vpliva na iztočne vrednosti *KPK* in posledično na učinkovitost čiščenja. Sploh pri prvih dveh vzorčenjih je razlika med mestom 9 in drugimi mesti očitna. *KPK* vrednosti vode, vzorčene na sredini bazena so označene z modro barvo. Povprečna učinkovitost čiščenja vseh treh vzorčenj je 42 %, pri izračunu smo uporabili mesti a in d, (9).

Difuzorji za vpihovanje zraka so bili nameščeni v obeh cisternah. Razvidno je, da je vpliv difuzorjev majhen, saj se je *KPK* vrednost zmanjšala le za približno 10 mg O<sub>2</sub>/L. Povprečna dosežena učinkovitost čiščenja samo z difuzorji je bila 4 %.

#### 4.3.5 Vpliv pretoka in zadrževalnih časov na učinkovitost čiščenja *KPK*

Informacijo o približnih zadrževalnih časih smo med obratovanjem dobili z merjenjem časa ob zagonu naprave. Pilotna naprava je med izvedbo eksperimenta obratovala pri pretokih od 550 L/h do 750 L/h. Poleg zadrževalnih časov smo pri različnih pretokih pomerili tudi učinkovitosti čiščenja *KPK*, saj smo želeli preveriti, ali ima manjša sprememba pretoka velik

vpliv na učinkovitost čiščenja. S tem bi ugotovili potencialni vzrok za nihanja v učinkovitosti čiščenja, na katere smo naleteli ob težavah z mašenjem filtra. Izvedba eksperimenta je opisana v poglavju 3.3.2. Približni zadrževalni časi in vrednosti *KPK* pri različnih pretokih, znotraj mejnih, so zabeleženi v tabeli 4-9.

Tabela 4-9: Zadrževalni časi in učinkovitosti čiščenja pri različnih pretokih

<b>Pretok (L/h)</b>	<b><math>\tau</math> (s)</b>	<b><math>KPK_{\text{vtok}}</math> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b><math>KPK_{\text{iztok}}</math> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>Učinkovitost čiščenja <i>KPK</i> (%)</b>
550	175	162	68	58
600	150	153	66	57
650	128	158	65	59
700	115	155	63	59
750	100	155	61	61

Iz tabele 4-9 je razvidno, da je razlika v učinkovitostih čiščenja neznatna, torej mašenje filtra ni bil razlog za nihanja doseženih učinkovitosti med obratovanjem naprave.

#### 4.3.6 Preverjanje vzdrževanja biofilma z recirkulacijo

Preverili smo, ali je možno vzdrževati aktiven biofilm z občasno recirkulacijo, brez kontinuiranega dovajanja aditivov. Podrobnosti izvedbe so zapisane v tabeli 3-13. Vrednosti *KPK* in učinkovitosti čiščenja med kontinuiranim obratovanjem so prikazane v tabeli 4-10. Izračunana je tudi absolutna razlika v *KPK* vrednosti vode na vtoku in iztoku naprave.

Tabela 4-10: Rezultati preverjanja vzdrževanja biofilma z recirkulacijo

	<b><math>KPK_{\text{vtok}}</math> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b><math>KPK_{\text{iztok}}</math> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>Učinkovitosti čiščenja <i>KPK</i> (%)</b>	<b>Absolutna razlika v <i>KPK</i> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
<b>recirkulacija</b>				
<b>3. 9. 2020</b>	272	125	54	147
<b>7. 9. 2020</b>	343	271	21	72
<b>recirkulacija</b>				
<b>10. 9. 2020</b>	196	139	29	57
<b>14. 9. 2020</b>	185	139	25	46
<b>recirkulacija</b>				
<b>17. 9. 2020</b>	155	63	59	92
<b>21. 9. 2020</b>	70	31	56	39

Absolutne razlike so bile izračunane po enačbi (4.1).

$$\text{absolutna razlika} = |KPK_{\text{vtok}} - KPK_{\text{iztok}}| \quad (4.1)$$

kjer je:

$KPK_{\text{vtok}}$  Kemijska potreba po kisiku vode na vtoku v napravo (mg O<sub>2</sub>/L)

$KPK_{\text{iztok}}$  Kemijska potreba po kisiku na iztoku iz naprave (mg O<sub>2</sub>/L).

Preračunane učinkovitosti čiščenja so po drugi recirkulaciji bistveno nižje; po njej so se ponovno povišale na običajne vrednosti. Upoštevati je potrebno, da so bile vrednosti *KPK* kondenzacijske vode od 17. 9. do 21. 9. nižje, kar je vplivalo na višjo učinkovitosti čiščenja. Če izračunamo absolutno razliko v *KPK* vrednosti po enačbi (4.1) vidimo, da se je količina porabljenih organskih snovi med obratovanjem zmanjšala. To lahko pomeni, da je bilo obdobje kontinuiranega obratovanja brez dovajanja hranila predolgo in se je posledično aktivnost biofilma v obdobju petih dni nekoliko poslabšala. Za vzdrževanje biofilma ostaja torej boljši način še vedno kontinuirano dovajanje hranila z ustrežno regulacijo problematičnih parametrov na iztoku.

#### 4.4 Kinetika razgradnje organskih snovi v NKV

Predpostavili smo, da lahko hitrost razgradnje organskih snovi (substrata) oz. rast celic opišemo z Monodovo kinetiko, ki velja za mikrobiološke reakcije na splošno. Za izračun konstant Monodove enačbe smo uporabili diferencialno metodo za šaržni reaktor. [40] Monodovo enačbo (2.7) smo preuredili ob upoštevanju enačbe (4.2).

$$\mu = \frac{r_C}{\gamma_C} \quad (4.2)$$

kjer je:

- $\mu$       specifična hitrost rasti biomase ( $\text{h}^{-1}$ )
- $r_C$      volumska hitrost rasti celic ( $\text{mg/L}\cdot\text{h}$ )
- $\gamma_C$      koncentracija celic ( $\text{mg/L}$ ).

Enačbo (4.2) smo vstavili v enačbo (2.7) in dobili enačbo (4.3).

$$\frac{r_C}{\gamma_C} = \frac{\mu_{\max} \cdot \gamma_S}{K_S + \gamma_S} \quad \text{oz.} \quad r_C = \frac{\mu_{\max} \cdot \gamma_S \cdot \gamma_C}{K_S + \gamma_S} \quad (4.3)$$

kjer je:

- $\gamma_S$      koncentracija substrata, izražena s *KPK* ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ )
- $\mu_{\max}$    maksimalna specifična hitrost rasti biomase ( $\text{h}^{-1}$ )
- $K_S$       konstanta nasičenja substrata ( $\text{mg/L}$ ).

Za šaržni proces je možno določiti Monodovi konstanti  $\mu_{\max}$  in  $K_S$  z eksperimentalnim merjenjem koncentracije substrata med reakcijo. Koncentracijo substrata v našem primeru izražamo s parametrom *KPK*. Z znanim izkoristkom in ob predpostavki, da je koncentracija celic na začetku enaka nič, smo izračunali koncentracijo nastale biomase po enačbi (4.4), ki smo jo izpeljali iz enačbe (2.8).

$$\gamma_C = (\gamma_{S0} - \gamma_S) \cdot Y_{C/S} \quad (4.4)$$

kjer je:

- $\gamma_{S0}$      začetna koncentracija substrata, izražena s *KPK* ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ )

$Y_{C/S}$  izkoristek biomase glede na substrat (mg VSS/mg KPK).

Pri izračunu koncentracije celic smo predpostavili, da je vrednost izkoristka biomase 0,5 mg VSS/mg KPK, kjer je biomasa izražena z maso hlapnih suspendiranih snovi (VSS) na enoto volumna. Izhajali smo iz trditve, da so običajne vrednosti izkoristka biomase pri aerobnih procesih biološkega čiščenja z aktivnim blatom v razponu od 3,0 mg VSS/mg KPK do 6,0 mg VSS/mg KPK. [41]

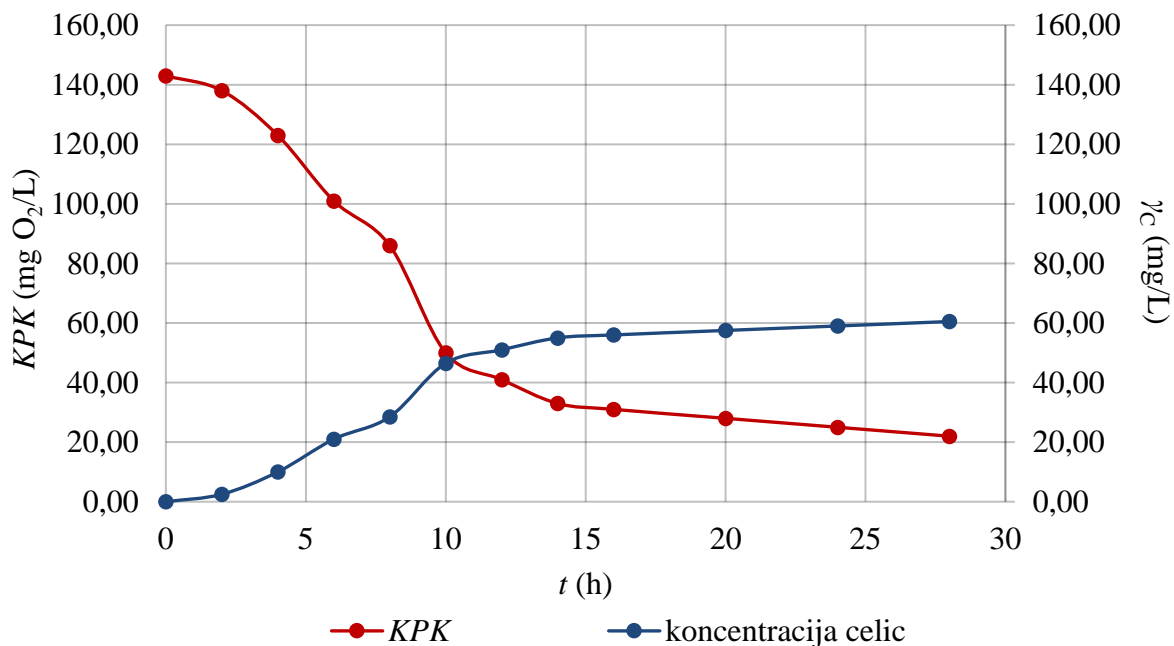
Vrednosti hitrosti nastajanja celic,  $r_C$ , smo določili grafično z diferencialno metodo. Narisali smo diagram koncentracije substrata v odvisnosti od časa in določili naklone pri različnih vrednostih koncentracije substrata. Monodovo enačbo smo preuredili v obliko enačbe (4.5), iz katere smo grafično določili konstanti ( $\mu_{\max}$  iz naklona in  $K_S$  iz odseka premice).

$$\frac{\gamma_C}{r_C} = \frac{1}{\mu_{\max}} + \frac{K_S}{\mu_{\max}} \cdot \frac{1}{\gamma_S} \quad (4.5)$$

Kinetiko preiskovane mikrobiološke reakcije smo določali v dveh vrstah reaktorjev. Prvi primer je bila čaša s potopljenimi nosilci z biofilmom in drugi primer je bila pilotna biološka čistilna naprava, ko je obratovala kot diskontinuirani sistem z obtokom. Podobnosti obeh izvedb so predstavljene v tabeli 3-10 in tabeli 3-12.

#### 4.4.1 Kinetika mikrobiološke reakcije v čašah

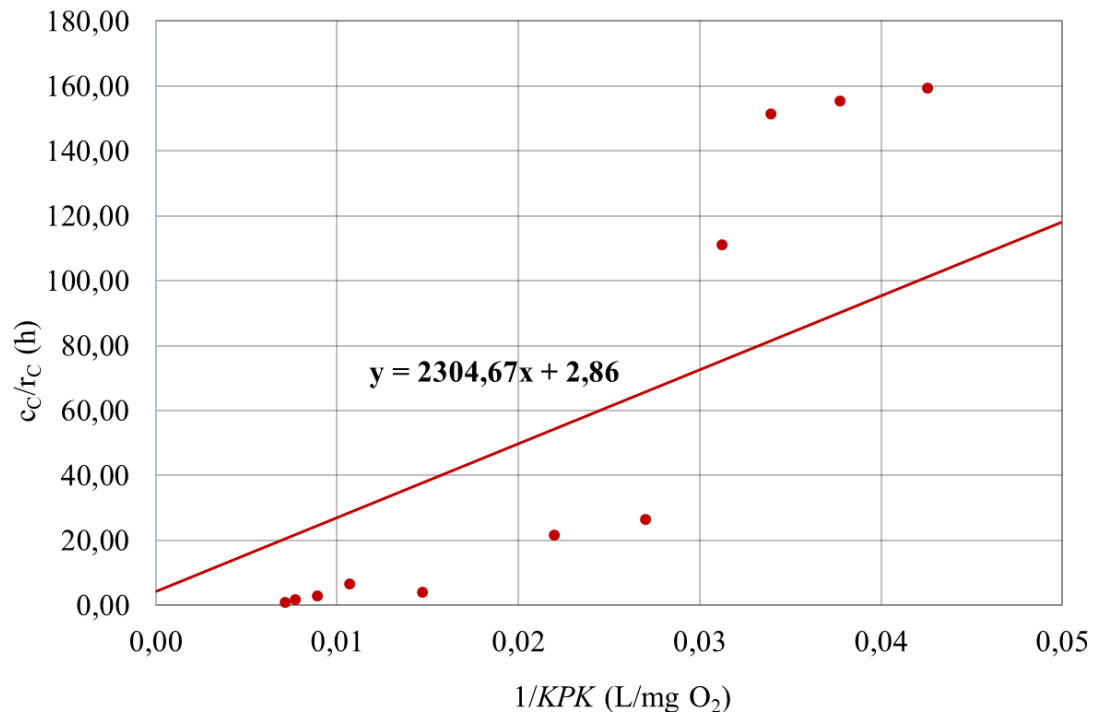
Diagram na sliki 4-26 predstavlja eksperimentalne podatke spreminjanja koncentracije KPK in preračunane vrednosti koncentracije celic v odvisnosti od časa. V našem primeru je bila vrednost KPK merilo za organske snovi, ki so predstavljale substrat.



Slika 4-26: Spreminjanje KPK in koncentracije celic v odvisnosti od časa – podatki iz čaš



Iz dobljenih eksperimentalnih podatkov smo preračunali ustrezne vrednosti in izrisali diagram po enačbi (4.5). Rezultati so prikazani na sliki 4-27. Iz dobljene enačbe premice smo določili konstanti  $\mu_{\max}$  in  $K_S$ .



Slika 4-27: Izrisan diagram za grafično določevanje konstant Monodove kinetike v čašah

Preračunani vrednosti konstant znašata:

$$\mu_{\max} = 0,35 \text{ h}^{-1}$$

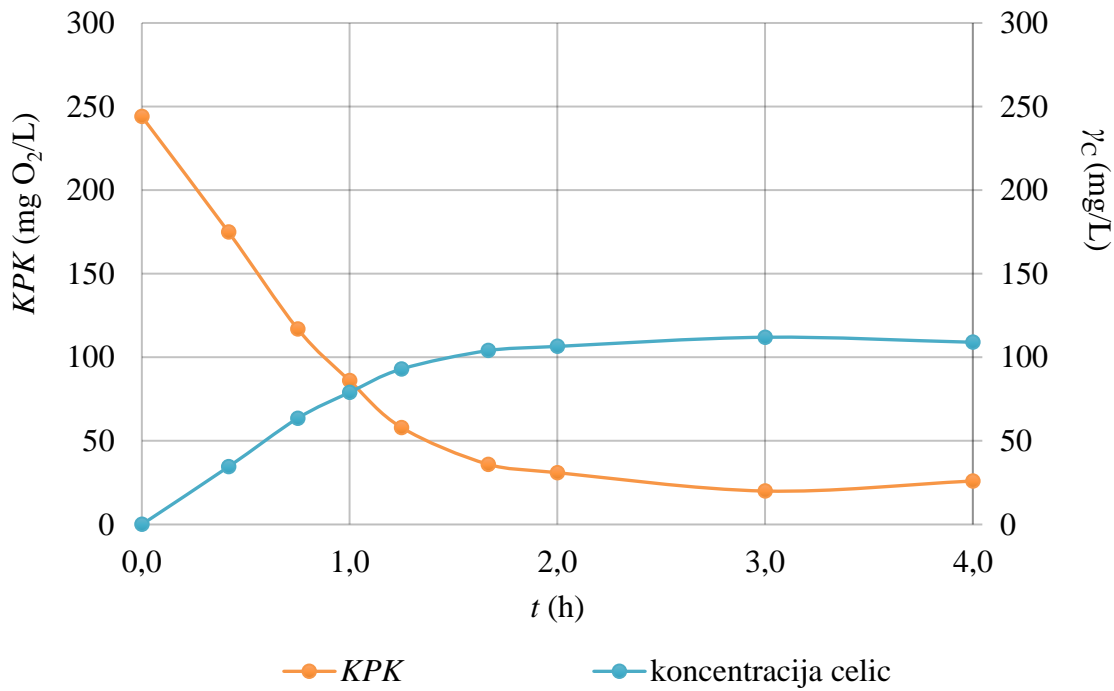
$$K_S = 806,67 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Hitrost nastajanja biomase glede na podatke, pridobljene z meritvami v čašah, lahko opišemo z enačbo (4.6).

$$r_c = \frac{0,35 \cdot \gamma_s \cdot \gamma_c \text{ mg}}{806,67 + \gamma_s \text{ L} \cdot \text{h}} \quad (4.6)$$

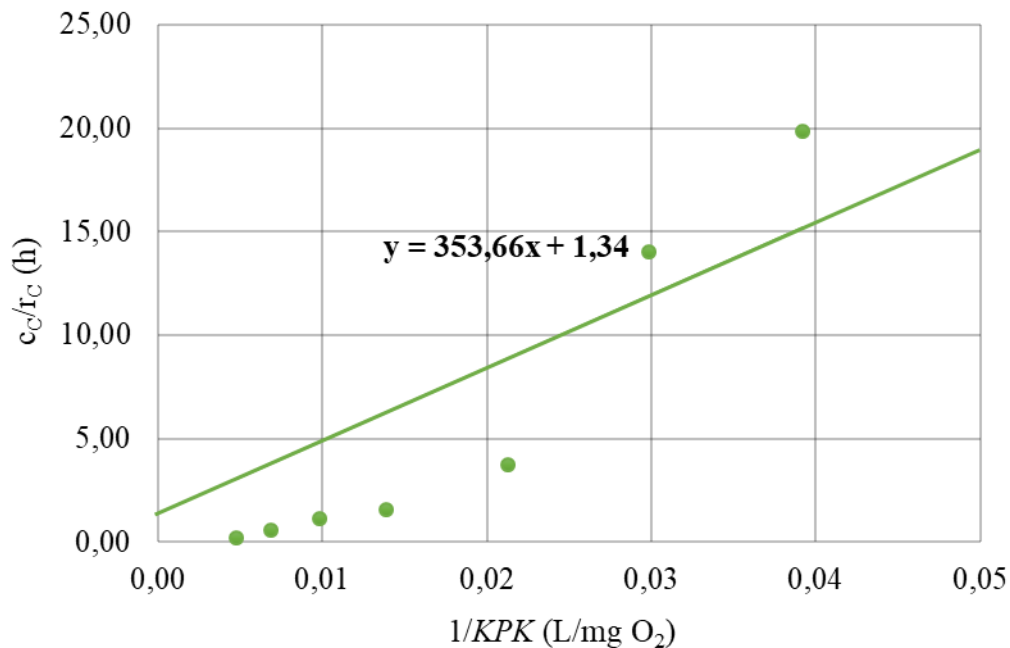
#### 4.4.2 Kinetika biokemijske reakcije v pilotni napravi

Kinetiko določene reakcije lahko testiramo v različnih tipih reaktorjev, rezultati morajo ob upoštevanju ustreznih enačb obratovanja, biti enaki. Tako smo za primerjavo določili še konstante Monodove kinetike za našo biokemijsko reakcijo z ekperimenti v pilotni napravi, ko je ta delovala diskontinuirano z obtokom. Tudi v tem primeru smo spremljali časovno spreminjanje koncentracije *KPK*. Diagram na sliki 4-28 predstavlja eksperimentalne podatke spreminjanja koncentracije *KPK* v odvisnosti od časa in z izkoristkom preračunane vrednosti koncentracije celic.



Slika 4-28: Spreminjanje KPK in koncentracije celic v odvisnosti od časa – podatki iz pilotne BČN

Iz dobljenih eksperimentalnih podatkov smo preračunali ustrezne vrednosti in izrisali diagram po enačbi (4.5). Rezultati so prikazani na sliki 4-29. Iz dobljene enačbe premice smo določili konstanti  $\mu_{\max}$  in  $K_S$ .



Slika 4-29: Izrisan diagram za grafično določevanje konstant Monodove kinetike v pilotni napravi

Preračunani vrednosti konstant znašata:

$$\mu_{\max} = 0,75 \text{ h}^{-1}$$

$$K_S = 265,25 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Kinetiko reakcije razgradnje organskih snovi na osnovi meritev v pilotni napravi prikazuje enačba (4.7).

$$r_c = \frac{0,75 \cdot \gamma_s \cdot \gamma_c}{265,25 + \gamma_s} \frac{\text{mg}}{\text{L} \cdot \text{h}} \quad (4.7)$$

Naredili smo primerjavo naših vrednosti konstant Monodove kinetike z že objavljenimi v literaturi za podobne aerobne procese. Gre za proces čiščenja organskih snovi iz odpadne vode z aktivnim blatom in proces čiščenja s kapljalnim bioreaktorjem. Vrednosti so prikazane v tabeli 4-11.

Tabela 4-11: Vrednosti konstant Monodove kinetike (primerjava z obsegom vrednosti iz literature)

<b>Vrednosti iz literature</b>	Aktivno blato [41]	$\mu_{\max} = 0,1 \text{ dan}^{-1} - 1 \text{ dan}^{-1}$ oz. $0,004 \text{ h}^{-1} - 0,04 \text{ h}^{-1}$
		$K_S = 0 \text{ mg O}_2/\text{L} - 500 \text{ mg O}_2/\text{L}$
	Kapljalni bioreaktor [42][43]	$\mu_{\max} = 0,28 \text{ h}^{-1}$ $K_S = 50 \text{ mg O}_2/\text{L} - 300 \text{ mg O}_2/\text{L}$
<b>Eksperimentalno dobljene vrednosti</b>	Reakcija v čašah	$\mu_{\max} = 0,35 \text{ h}^{-1}$ $K_S = 806,67 \text{ mg O}_2/\text{L}$
	Reakcija v pilotni napravi (diskontinuirani sistem z obtokom)	$\mu_{\max} = 0,75 \text{ h}^{-1}$ $K_S = 265,25 \text{ mg O}_2/\text{L}$

Če primerjamo dobljeni vrednosti konstant z območjem vrednosti, ki smo ga zasledili v literaturi, opazimo, da vrednosti konstante  $\mu_{\max}$  bolj sovpadajo z reakcijo v kapljalnem reaktorju. Za proces čiščenja z aktivnim blatom se vrednosti konstante  $\mu_{\max}$  običajno navajajo v enotah  $\text{dan}^{-1}$  in so dosti nižje. Dobljena vrednost konstante  $K_S$  za pilotno napravo je primerljiva z vrednostmi iz literature, konstanta  $K_S$  reakcije v čašah pa močno odstopa.

Če bi bila oba sistema idealna in bi obratovala pri enakih pogojih, bi morali biti vrednosti konstant Monodove kinetike za oba sistema enaki, saj smo testirali isto reakcijo. Vzrokov za različne dobljene vrednosti konstant je lahko več. Eksperimenta nista bila izvedena z NKV iste sestave, saj jih nismo izvajali z istočasno odvzeto NKV. Različna začetna vsebnost organskih snovi vpliva na hitrost porabe substrata in posledično vrednosti Monodovih konstant. Možnost obstaja, da biofilm v obeh primerih ni bil enak. Biofilm v čašah smo vzgojili izključno v laboratoriju, na nosilcih, ki so bili v vodo potopljeni, medtem ko aktivnosti in stanja biofilma v pilotni napravi nismo mogli natančno ovrednotiti, saj nismo imeli dostopa do nosilcev.

Za izračun konstant Monodove kinetike smo uporabili postopek za šaržni reaktor, kar je primerno za primer reakcije v čašah. Sklepamo, da so v diskontinuiranem reaktorju z obtokom

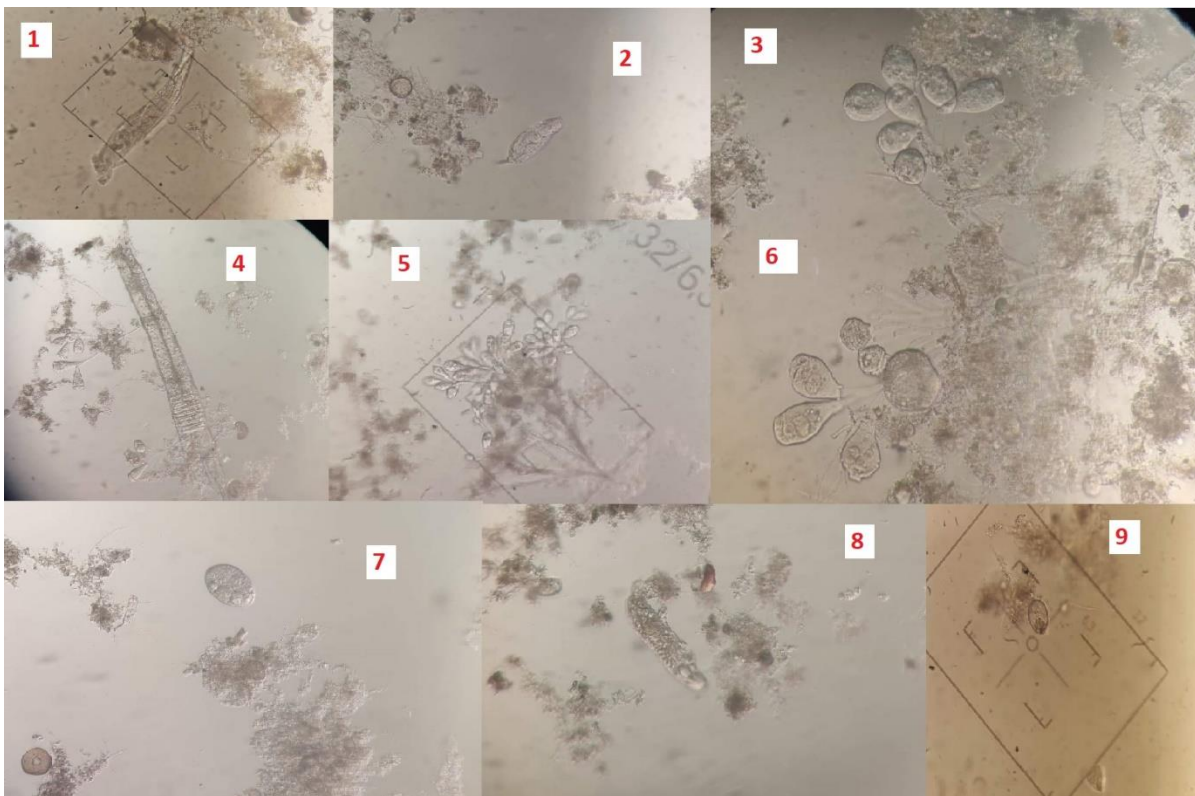
drugačni tokovni režimi, torej izračun po postopku za šaržni reaktor ni bil najbolj ugoden. Tako bi bilo v primeru nadaljnjih eksperimentov potrebno za pilotno napravo uporabiti drugačen pristop in razviti specifičen model za to vrsto obratovanja. Eksperiment v čašah bi bilo potrebno večkrat ponoviti.

#### 4.5 Karakterizacija biofilma na nosilcih in v aktivnem blatu

V okviru raziskav smo želeli ugotoviti še, katere vrste mikroorganizmov se razvijejo ob stiku z NKV podjetja Cinkarna Celje. Uporabili smo preprosto tehniko mikroskopiranja, s katero smo določili vrste višjih oblik mikroorganizmov, kot so npr. prosto plavajoči in pritrjeni enoceličarji ter večceličarji. Poleg biofilma smo preučevali tudi mikroorganizme, ki so prisotni v aktivnem blatu Centralne čistilne naprave Celje, s katerim smo inokulirali nosilce v pilotni čistilni napravi.

##### 4.5.1 Mikroorganizmi v aktivnem blatu

Slika 4-30 prikazuje oblike živih mikroorganizmov, ki smo jih zaznali z optičnim mikroskopom v aktivnem blatu. Posamezne oblike so označene s številkami od 1 do 9.

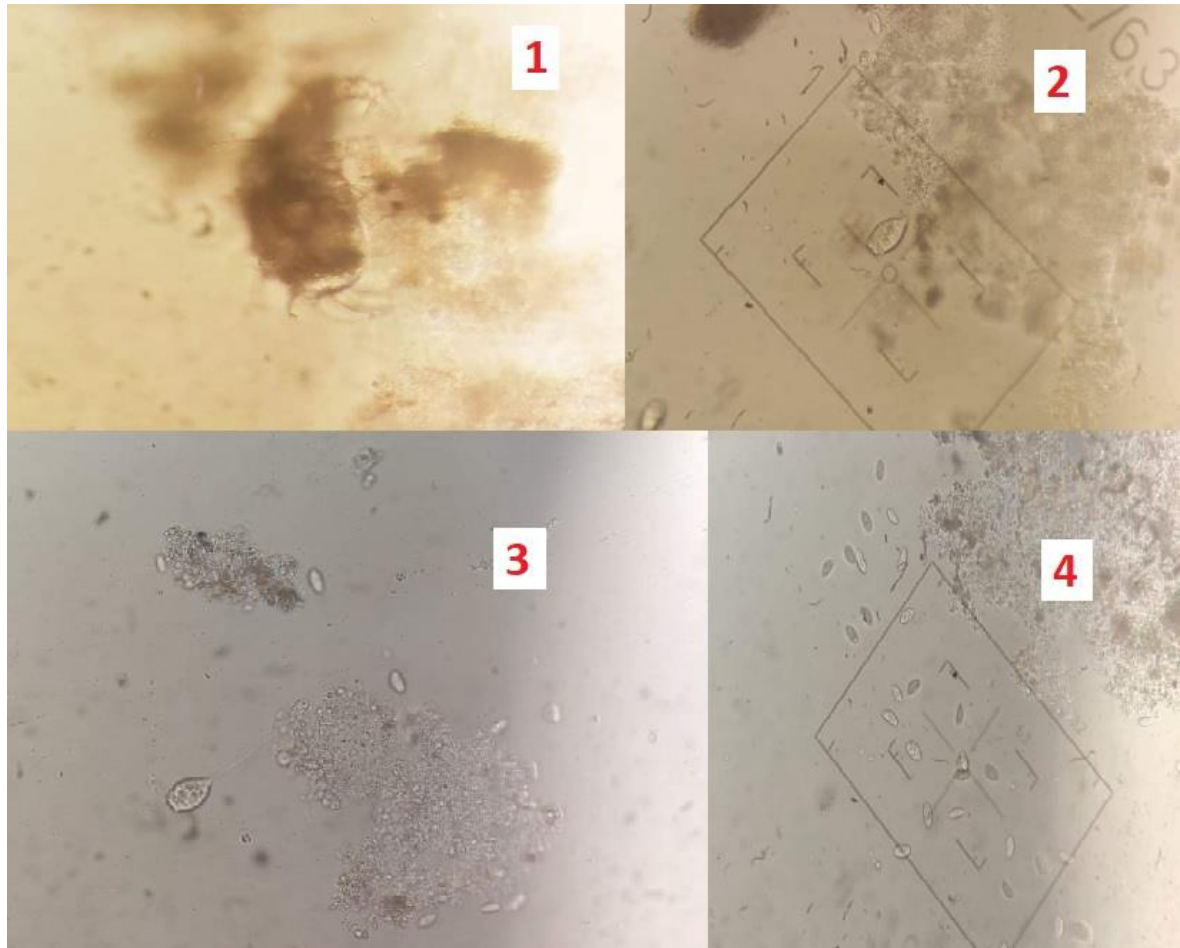


Slika 4-30: Vrste mikroorganizmov v blatu. Vrsta kodačnika, večceličar (1,2); pritrjeni enoceličarji – *Vorticella* (3,4,5,6); prosto plavajoči enoceličar – pašnikar (7,9); medvedek, večceličar (8)

V aktivnem blatu predstavljajo večino mikroorganizmov (95 %) bakterije, ki jih težje zaznamo z optičnim mikroskopom. Glede na prisotnost velikega števila pritrjenih in prosto plavajočih enoceličarjev ter skoraj neznatno količino prisotnih nitastih bakterij, lahko sklepamo, da je bilo dobljeno aktivno blato kvalitetno in se je dobro posedalo. [44][45]

#### 4.5.2 Mikroorganizmi v laboratorijski BČN

V obdobju, ko je bilo na nosilcih v napravi zaznati nekaj sluzi, smo našli v vzorcu nekaj živih mikroorganizmov. Prikazani so na sliki 4-31. Posamezni organizmi so označeni s številkami od 1 do 4.



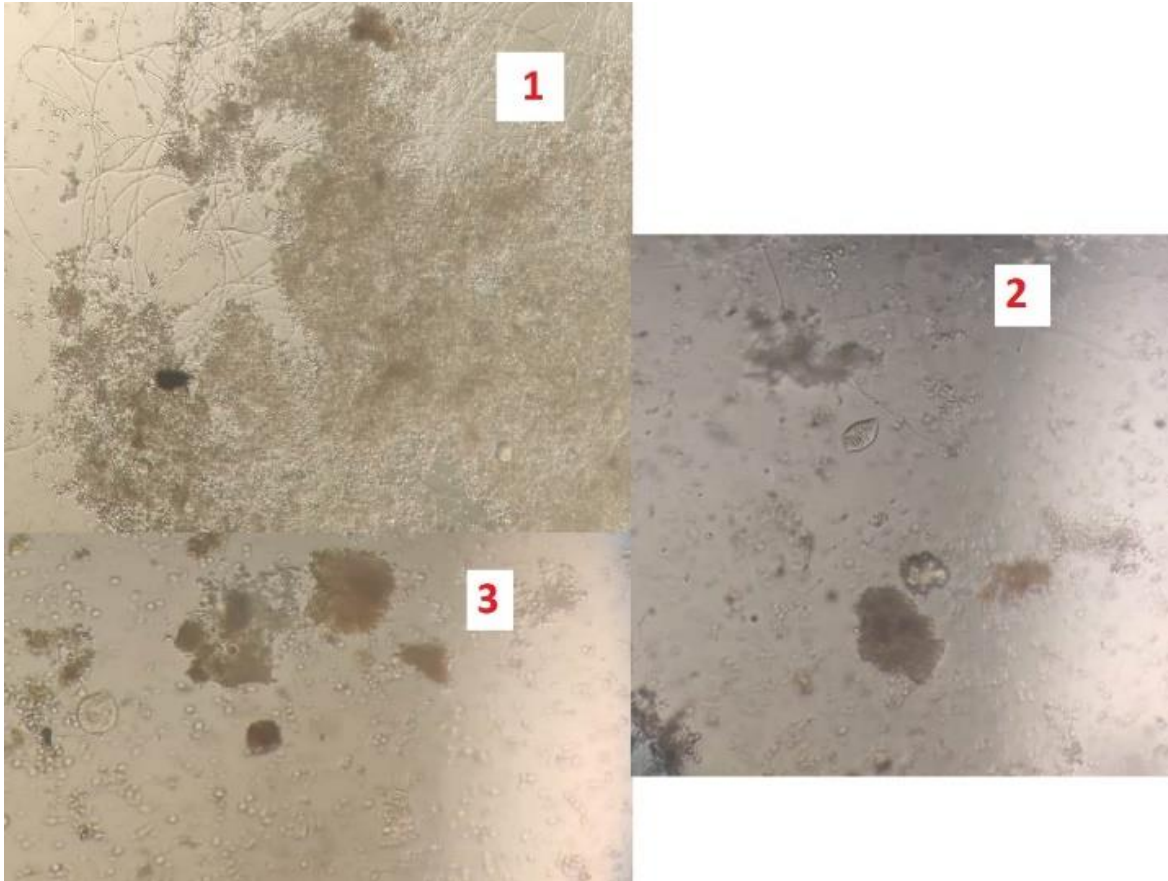
Slika 4-31: Mikroorganizmi v laboratorijski napravi. Pršica, večceličar (1); pritrjen enoceličar – *Vorticella* (2,3); plavajoči enoceličarji – pašnikarji (3,4)

V obdobju, ko je bilo prisotne največ sluzi na površini nosilcev, je bilo opaziti največ pašnikarjev. Mnogo je bilo pršic. Tipične slike biofilma ni bilo zaznati.

#### 4.5.3 Mikroorganizmi na nosilcih v čašah

Med rastjo biofilma smo v čašah pri konstantnem vpihovanju zraka spremljali prisotnost mikroorganizmov. Različne vrste so bile prisotne v različnih fazah rasti biofilma. Prikazane so na sliki 4-32. Na delu slike, označenem s številko 1, so prikazane nitaste bakterije, ki so bile v čašah prisotne na začetku tvorbe biofilma, ko biofilm še ni bil nepovratno pritrjen na nosilce. Ko je bilo biofilma na nosilcih prisotnega vse več in je potemnel, nitastih bakterij ni bilo več prisotnih. Na delu slike, označenem s številko 2 in 3, lahko vidimo prisotnost pritrjenih enoceličarjev. Ob dozorevanju biofilma je bilo opaziti vedno več majhnih brezbarvnih pikic. Predvidevamo, da so bile to bakterije, povezane z molekulami EPS, saj niso

bile mobilne. S to sliko smo dobili predstavo, kako zglada biofilm pod svetlobnim mikroskopom.



Slika 4-32: Mikroorganizmi v čašah. Nitaste bakterije (1), pritrjeni enoceličarji – *Vorticella* in bakterije (2,3)



## 5 Zaključek

V okviru magistrske naloge smo želeli preveriti možnost biološkega čiščenja odpadnih kondenzacijskih vod podjetja Cinkarna Celje z uporabo pritrjene biomase. Glavni namen dela je bil znižati vrednosti *KPK* kondenzacijske vode do te mere, da bodo zadostile pogojem za vstop vode v napravo reverzne osmoze ( $KPK < 100 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ). To bi hkrati zagotovilo, da bi celotni izpust odpadnih vod glede mejnih vrednosti *KPK* in *BPK*<sub>5</sub> zadoščal zakonodajnim zahtevam. Eksperimentalno delo smo izvajali v laboratorijskem in pilotnem merilu.

Prvotno je bil naš cilj pospešiti rast biofilma na nosilcih. Kondenzacijska voda podjetja namreč vsebuje nizke koncentracije fosforja in dušika, ki sta za rast organizmov nujno potrebna. Rast biofilma smo tako omogočili z dodajanjem hranila v obliki tekočega pripravka, ki je vseboval vse potrebne komponente. Aktivacijo biofilma smo dodatno pospešili z očetno kislino, ki je dvignila *KPK* vrednost kondenzacijskih vod. V laboratoriju smo želeli dobiti aktiven biofilm s simuliranjem pilotne naprave v manjši verziji, ki je obratovala z neprestanim kroženjem vode in z nosilci, ki so bili potopljeni v kondenzacijsko vodo v čašah. Količino dodanega hranila in očetne kisline smo regulirali sproti. Poskusili smo tudi druge tehnike gojenja biofilma v čašah: z menjavo kondenzacijske vode in dodajanjem hranila, z začetno inokulacijo z aktivnim blatom in z alternativnimi aditivi (urea in saharoza). Zrel in aktiven biofilm, ki smo ga vzgojili na nosilcih v laboratoriju, nam je omogočil izvedbo dodatnih eksperimentov. Pripravili smo si sintetične raztopine posameznih organskih snovi, ki najbolj prispevajo k vrednosti *KPK* kondenzacijskih vod in preverili hitrost njihove porabe. Preverili smo tudi možnost biološke razgradnje z uporabo suspendirane biomase.

V laboratorijskih čašah smo uspeli vzgojiti polno aktiven biofilm, ki je sposoben očistiti kondenzacijsko vodo pod neko mejno vrednost z zadostnim zadrževalnim časom. Pri nosilcih, ki so bili potopljeni v vodo, je bilo poleg mešanja nujno potrebno dodatno dovajanje zraka. Ugotovili smo, da se bolj stabilen in debelejši biofilm tvori, če v začetku v sistem dodamo majhno količino aktivnega blata. Tvorba biofilma brez dodajanja očetne kisline in z dodajanjem uree ter saharoze je bila le deloma uspešna, saj se vidno prisoten biofilm ni tvoril. Z doseženo 82 % učinkovitostjo čiščenja *KPK* z zrelim biofilmom smo potrdili, da je kondenzacijska voda biološko razgradljiva. V laboratorijski kapljalni napravi nismo uspeli vzgojiti zrelega biofilma.

Z uporabo optičnega mikroskopa smo izvedli karakterizacijo nastalega biofilma v laboratoriju. Zrel biofilm so predvidoma sestavljale večinoma mirujoče bakterije, višjih oblik mikroorganizmov je bilo malo.

Pilotna biološka čistilna naprava je obratovala kot kapljalni bioreaktor z nasutimi nosilci, na katerih se tvori biofilm. Z namenom pospešitve rasti biofilma smo na napravi prvotno vzpostavili recirkulacijo vode in dodajali ustrezne aditive. Recirkulacijo za daljše časovno obdobje smo izvedli trikrat, vmes smo preverili izboljšanje aktivnosti biofilma z merjenjem *KPK* na vtoku in iztoku naprave ob kontinuiranem obratovanju. Ker nismo dosegali zelenih učinkovitosti, smo proces želeli izboljšati z aeracijo vode pred vstopom v čistilno napravo. Preverili smo, ali ima mesto vzorčenja neposredno pod čistilno napravo vpliv na učinkovitost čiščenja in kakšen vpliv imajo rahla nihanja zadrževalnih časov vode v čistilni napravi.

Na pilotni biološki čistilni napravi smo pri določenih pogojih dosegli zadostne učinkovitosti čiščenja. Ugotovili smo, da na končni rezultat vpliva predvsem različni delež komponent, ki so organska onesnaževala, saj se razlikujejo v hitrosti biološke razgradnje. Velik problem je tudi trenutna izvedba čistilne naprave, saj smo z vzorčenji na različnih mestih ugotovili, da naprava obratuje nehomogeno. Realni rezultat vsebnosti organskih snovi na iztoku je le voda, ki jo vzorčimo na sredini naprave, saj po stenah kolone, kjer učinek čiščenja ni enak, steče ogromno vode. Rezultati so pokazali, da smo pogoj za vstop vode v napravo reverzne osmoze dosegli, ko so bile vrednosti *KPK* vode na vtoku nižje od običajnih. Kljub nižjim vrednostim *KPK* na vtoku, so bile dosežene učinkovitosti čiščenja (izražene v %) podobne kot v primeru, ko so bile vrednosti *KPK* na vtoku NKV višje. Iz tega sledi, da je pilotna BČN sposobna doseči zastavljen cilj ( $KPK < 100 \text{ mg O}_2/\text{L}$ ), vendar je to pogojeno z ustrežno sestavo NKV (nižja vstopna *KPK*).

Podjetje v prihodnosti načrtuje številne izboljšave in širitev proizvodnje. Predvideva se opustitev uporabe biološko težko razgradljive komponente TMP v celoti in razširitev operacij razklopa. Opustitev TMP bo pomenila znižanje vrednosti *KPK* v NKV, razširitev procesa razklopa pa prispevek in zvišanje deleža komponent, ki prispevajo k vrednosti *BPK*<sub>5</sub> v NKV. Posledično bo novo stanje NKV takšno, da se bo razmerje med *BPK*<sub>5</sub> in *KPK* zvišalo, kar je za uporabo biološkega čiščenja ugodneje.

Majhna nihanja v pretoku niso bistveno vplivala na učinkovitosti čiščenja.

Z zbiranjem podatkov porabe organskih snovi s časom smo določili konstanti Monodove kinetike. Podatke smo dobili s spremljanjem porabe *KPK* v čašah in na pilotni napravi, ko je bila v fazi recirkulacije vode. Z ustreznimi preračuni smo dobili vrednosti konstant biokemijske reakcije za oba primera diskontinuiranega delovanja. Predvidevamo, da smo za kinetiko razgradnje organskih snovi iz kondenzacijske vode v primeru testiranj v čašah izbrali pravilen model, saj obe konstanti kažeta dokaj dobro ujemanje z literaturnimi podatki. Nekaj več odstopanja se pokaže pri vrednostih konstant, ki smo jih določili na osnovi eksperimentov v čašah.

Eden izmed ključnih problemov biološkega čiščenja kondenzacijskih vod je vzdrževanje biofilma, za katerega je nujno potrebno konstantno dovajanje hranila, s tem pa vodo dodatno onesnažujemo. Na tem mestu obstajata dve možnosti. Prva možnost je vzporedno obratovanje dveh naprav, pri čemer ena obratuje kontinuirano, druga pa je v fazi recirkulacije z dodajanjem hranila. Drugo možnosti predstavlja kontinuirano dovajanje hranila v vodo pred vstopom v kolono pri pretočnem obratovanju naprave. Pri tem je potrebna ustrezna regulacija, da se prepreči prekomerno izpuščanje dušika in fosforja v vodotok. Eksperimenti so pokazali, da je boljša izbira druga možnost.

Smiselno bi bilo preučiti možnost delnega obtoka kondenzacijskih vod v pilotni napravi, s čimer bi povečali zadrževalni čas in s tem učinkovitost čiščenja. Ugotovili smo, da bi v primeru ustrezne zasnove scale-up naprave biološko čiščenje predstavljalo primeren pristop k zmanjšanju vsebnosti organskih snovi v odpadni kondenzacijski vodi podjetja Cinkarna Celje.



## 6 Literatura

- [1] Habte Lemji, H. and Eckstädt, H., 2013. A pilot scale trickling filter with pebble gravel as media and its performance to remove chemical oxygen demand from synthetic brewery wastewater. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, 14(10), pp.924–933.
- [2] Naz, I., Saroj, D., Mumtaz, S., Ali, N. and Ahmed, S., 2014. Assessment of biological trickling filter systems with various packing materials for improved wastewater treatment. *Environmental Technology*, 36(4), pp.424–434.
- [3] Shahot, Khaled & Idris, Azni & Omar, Rozita & Mohamed Yusoff, Hamdan. (2014). Review on biofilm processes for wastewater treatment. *Life Science Journal*. 11. 1–13.
- [4] Andersson, S., 2009. Characterization Of Bacterial Biofilms For Wastewater Treatment. Stockholm: Royal Institute of Technology, pp.2–17.
- [5] Vianna, M., de Melo, G. and Viana Neto, M., 2012. Wastewater treatment in trickling filters using *Luffa Cyllindrica* as biofilm supporting medium. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 6(2), pp.57–66.
- [6] Żyłka, R., Dąbrowski, W., Gogina, E. and Yancen, O., 2018. Trickling Filter for High Efficiency Treatment of Dairy Sewage. *Journal of Ecological Engineering*, 19(4), pp.269–275.
- [7] Močilnik, K., 2015. Čiščenje Industrijske Odpadne Vode. Diplomsko delo. Visoka šola za varstvo okolja.
- [8] Ranade, V. and Bhandari, V., 2014. Industrial Wastewater Treatment, Recycling, And Reuse. Elsevier, pp.295–336.
- [9] Penn MR, Pauer JJ, Mihelcic JR (2006) Biochemical oxygen demand. In: Sabljic A (ed) Environmental and ecological chemistry. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Eolss Publishers, Oxford.
- [10] Acman, D., 2014. Analiza obremenjenosti mešane komunalne odpadne vode iz kanalizacijskega sistema Velenje–Šoštanj. Diplomsko delo. Visoka šola za varstvo okolja, Velenje.
- [11] Rihtar, S., 2014. Vsebnost Trdnih Snovi Med Sekundarnim Čiščenjem Odpadnih Vod. Magistrsko delo. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.
- [12] Oceanservice.noaa.gov. 2020. What Is Nutrient Pollution?. [online] Available at: <<https://oceanservice.noaa.gov/facts/nutpollution.html>> [Accessed 8 May 2020].
- [13] Cinkarna.si. 2020. Cinkarna Celje. [online] Available at: <<https://www.cinkarna.si/si/>> [Accessed 23 July 2020].
- [14] Winkler, J., 2003. Titanium Dioxide. Hannover: Vincentz Network, pp.30–40.
- [15] Cinkarna Celje, PE Titanov dioksid. (2015). Nevtralizacija kondenzacijske vode (Interni vir). Celje: Cinkarna Celje.
- [16] Cinkarna Celje. Vrednotenje vpliva in tipa rude na vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* v kondenzacijskih vodah (Interni vir). Celje: Cinkarna Celje.
- [17] Cinkarna Celje (2019). Rezultati industrijskega poizkusa – Uporaba omakala Natrijev heksametafosfata (NaHMF) za omakanje kalcinata (Interni vir). Celje: Cinkarna Celje.

- [18] Cinkarna Celje. Zaključno poročilo projekta: Definiranje in odprava vzrokov za presežene mejne vrednosti *KPK* in *BPK<sub>5</sub>* v iztoku iz Nevtralizacije v Höganäs kanal (Interni vir). Celje: Cinkarna Celje.
- [19] IOS, Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, d. o. o., 2018. Načrtovanje In Optimizacija Postopka Čiščenja Odpadnih Vod. Zaključno poročilo analiz. Maribor: IOS, d. o. o.
- [20] Lakhlifi, et al. "Prediction of biodegradability ratios in wastewater treatment plant of Skhirat Morocco." *International Journal of Environmental and Agriculture Research*, vol. 3, no. 12, Dec. 2017.
- [21] Fluencecorp.com. 2020. What Is Biological Wastewater Treatment?. [online] Available at: <<https://www.fluencecorp.com/what-is-biological-wastewater-treatment/>> [Accessed 8 May 2020].
- [22] Samer, M., 2015. Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes. *Wastewater Treatment Engineering*,. DOI: 10.5772/61250.
- [23] Webdesign, M., 2020. Why Anaerobic | Econvert Water & Energy. [online] Econvert.nl. Available at: <<https://www.econvert.nl/why-anaerobic>> [Accessed 8 May 2020].
- [24] Goršek, A., 2006. Bioreakcijska Tehnika. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.
- [25] The Conversation. 2020. Biofilms – The Bacterial Wound Communities That Protect Themselves From Attack. [online] Available at: <<https://theconversation.com/biofilms-the-bacterial-wound-communities-that-protect-themselves-from-attack-42218>> [Accessed 8 May 2020].
- [26] Savnik, V., 2010. Razvoj Biofilma v Membranskih Bioreaktorjih. Diplomsko naloga. Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo.
- [27] Immunology.org. 2020. Biofilms And Their Role In Pathogenesis | British Society For Immunology. [online] Available at: <<https://www.immunology.org/public-information/bitesized-immunology/pathogens-and-disease/biofilms-and-their-role-in>> [Accessed 8 May 2020].
- [28] Sswm.info. 2020. Trickling Filter | SSWM - Find Tools For Sustainable Sanitation And Water Management!. [online] Available at: <<https://sswm.info/index.php/es/node/8215>> [Accessed 10 May 2020].
- [29] Donlan, R., 2002. Biofilms: Microbial Life on Surfaces. *Emerging Infectious Diseases*, 8(9), pp.881–890.
- [30] Pang, H., 2014. Study Of The Hydrodynamic Characteristics, COD Elimination And Nitrification In A New Multi-Section Bioreactor. Doctor of Environmental Engineering. National Institute of Applied Science, Toulouse.
- [31] EPA (United States Environmental Protection), 2000. Wastewater Technology Fact Sheet, Trickling Filters. Office of water, Washington, D.C.
- [32] Volf, P., 2012. Kinetika Denitrifikacije Pitne Vode V Membranskem Bioreaktorju. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.
- [33] Thompson, L., Gray, V., Lindsay, D. and Von Holy, A., 2006. Carbon : nitrogen : phosphorus ratios influence biofilm formation by *Enterobacter cloacae* and *Citrobacter freundii*. *Journal of Applied Microbiology*, 101(5), pp.1105–1113.
- [34] Cs.montana.edu. 2020. Detachment And Dispersal. [online] Available at: <<https://www.cs.montana.edu/webworks/projects/stevesbook/contents/chapters/chapter002/section002/blue/page003.html>> [Accessed 25 September 2020].

- [35] Haslauer, projektiranje in svetovanje d.o.o. Test biokemične razgradnje – Končno poročilo (Interni vir). Celje: Cinkarna Celje.
- [36] Trček, J., Mira, N. and Jarboe, L., 2015. Adaptation and tolerance of bacteria against acetic acid. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(15), pp.6215–6229.
- [37] Unitedutilities.com. 2020. Slime And Staining (Also Known As 'Biofilms'). [online] Available at: <<https://www.unitedutilities.com>> [Accessed 25 September 2020].
- [38] Suarez, C., Piculell, M., Modin, O., Langenheder, S., Persson, F. and Hermansson, M., 2019. Thickness determines microbial community structure and function in nitrifying biofilms via deterministic assembly. *Scientific Reports*, 9(1).
- [39] pisrs. 2020. Uredba O Emisiji Snovi In Toplote Pri Odvajanju Odpadnih Voda V Vode In Javno Kanalizacijo. [online] Available at: <<http://www.pisrs.si/Pis.web/pregledPredpisa?id=URED6070>> [Accessed 2 October 2020].
- [40] Levenspiel, O., 2007. *Chemical Reaction Engineering*. New Delhi: Wiley India.
- [41] Mardani S., Mirbagheri A., Amin Dr. M. Ghasemian M. (2011). Determination of biokinetic coefficients for activated sludge processes on municipal wastewater. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 8. 25–34.
- [42] Moodie, S. P., and P. F. Greenfield. “Substrate Removal Kinetics in Trickling Filters.” *Journal (Water Pollution Control Federation)*, vol. 51, no. 5, 1979, pp. 1063–1067. JSTOR, [www.jstor.org/stable/25039943](http://www.jstor.org/stable/25039943). Accessed 23 Oct. 2020.
- [43] Kornegay, Billy H., and John F. Andrews. “Kinetics of Fixed-Film Biological Reactors.” *Journal (Water Pollution Control Federation)*, vol. 40, no. 11, 1968, pp. R460–R468. JSTOR, [www.jstor.org/stable/25036174](http://www.jstor.org/stable/25036174). Accessed 23 Oct. 2020.
- [44] Wastewater Technology Trainers. 2020. Needed Change – Wastewater Technology Trainers. [online] Available at: <<https://wastwatertechnologytrainers.com/needed-change-3/>> [Accessed 25 September 2020].
- [45] Reducing-suffering.org. 2020. Microorganisms Created By Wastewater-Treatment Systems. [online] Available at: <<https://reducing-suffering.org/microorganisms-wastewater-treatment/>> [Accessed 25 September 2020].

## 7 Priloge

### 7.1 Rezultati stalnih meritev posameznih parametrov v kondenzacijski vodi

Tabela 7-1: Rezultati analiz vzorcev NKV v obdobju dveh let

datum vzorčenja	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)	BPK5 (mg O <sub>2</sub> /L)	Celotni fosfor (mg/L)	Amonijev dušik (mg/L)	Totalne snovi (%)
31. 1. 2018	282	255	/	/	/
22. 2. 2018	292	192	/	/	/
7. 3. 2018	391	298	/	/	/
11. 4. 2018	344	235	/	/	/
24. 5. 2018	355	0	/	/	/
20. 6. 2018	346	249	/	/	/
25. 7. 2018	230	105	/	/	/
22. 8. 2018	243	122	/	/	/
13. 9. 2018	288	146	/	/	/
7. 11. 2018	153	62	/	/	/
29. 11. 2018	125	46	/	/	/
5. 12. 2018	102	24	/	/	/
23. 1. 2019	194	156	/	/	/
14. 2. 2019	172	119	/	/	/
14. 3. 2019	139	89	/	/	/
11. 4. 2019	160	64	/	/	/
30. 5. 2019	222	93	/	/	/
19. 6. 2019	311	210	/	/	/
17. 7. 2019	186	11	/	/	/
22. 8. 2019	213	166	/	/	/
25. 9. 2019	248	178	/	/	/
23. 10. 2019	158	90	/	/	/
20. 11. 2019	189	182	/	/	/
12. 12. 2019	153	87	/	/	/
23. 1. 2020	185	99	/	/	/
6. 2. 2020	305	149	/	/	/
5. 3. 2020	235	163	/	/	/
2. 4. 2020	202	97	/	/	/
7. 5. 2020	177	61	/	/	/
25. 5. 2020	267	167	<0,05	<2	0,85
1. 6. 2020	228	160	<0,05	<2	0,93
8. 6. 2020	337	214	0,08	/	0,71
15. 6. 2020	323	192	0,08	/	0,95
22. 6. 2020	320	239	<0,05	<2	0,99
29. 6. 2020	285	207	<0,05	/	0,95
6. 7. 2020	323	370	<0,05	/	1,10

<b>13. 7. 2020</b>	264	271	<0,05	/	1,10
<b>14. 7. 2020</b>	355	355	<0,05	/	0,98
<b>15. 7. 2020</b>	378	246	<0,05	/	0,95
<b>20. 7. 2020</b>	145	127	<0,05	/	1,10
<b>23. 7. 2020</b>	172	149	<0,05	0,53	1,80
<b>24. 7. 2020</b>	134	132	<0,05	<0,50 (0,15)	0,93
<b>27. 7. 2020</b>	261	216	<0,05	<0,50 (0,15)	0,96
<b>3. 8. 2020</b>	136	88	<0,05	<0,50 (0,15)	1,10
<b>10. 8. 2020</b>	124	5	<0,05	<0,50 (0,15)	0,71
<b>17. 8. 2020</b>	219	136	<0,05	<0,50	0,83
<b>24. 8. 2020</b>	264	152	<0,05	<0,50 (0,15)	0,88
<b>31. 8. 2020</b>	343	233	<0,05	/	0,70
<b>7. 9. 2020</b>	236	114	<0,05	/	0,89
<b>28. 9. 2020</b>	264	156	/	/	/

## 7.2 Vrednosti *KPK* kondenzacijske vode na vtoku in iztoku naprave na različnih mestih

Tabela 7-2: Vrednosti *KPK* pri vsakodnevem vzorčenju na pilotni napravi na različnih mestih

Datum vzorčenja	<i>KPK</i> (mg O <sub>2</sub> /L)					Učinkovitost čiščenja <i>KPK</i>
	Mesto a	Mesto b	Mesto c	Mesto d (9)	Mesto e	
6. 8. 2020	384	399	378	295	279	23 %
12. 8. 2020	348	353	299	249	236	28 %
13. 8. 2020	330	508	315	180	221	45 %
14. 8. 2020	355	315	297	144	167	59 %
17. 8. 2020	229	201	152	135	145	41 %
18. 8. 2020	264	259	249	135	157	49 %
19. 8. 2020	335	327	305	150	183	55 %
20. 8. 2020	211	183	163	74	79	65 %
21. 8. 2020	335	307	351	168	162	50 %
24. 8. 2020	180	186	185	134	145	26 %
25. 8. 2020	198	195	195	79	89	60 %
26. 8. 2020	266	231	221	135	116	49 %

### 7.3 Vrednosti vseh parametrov na vtoku in iztoku naprave na različnih mestih

Tabela 7-3: Vrednosti vseh parametrov pri vsakodnevnem vzorčenju na treh različnih mestih

Datum vzorčenja	Mesto vzorčenja	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)	BPK <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Celotni fosfor (mg/L)	Vsebnost NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	Totalne snovi (%)
5. 8. 2020	PRED	233	147	2	2,31	0,84
	PO-bazen	162	86	1,13	3,59	0,85
	PO-iztočna cev	198	107	1,36	3,8	0,81
	učinkovitost čiščenja	30%	41%	44%	-55%	-1%
6. 8. 2020	PRED	380	246	1,56	2,49	0,86
	PO-bazen	229	145	1,24	3,7	0,89
	PO-iztočna cev	314	225	0,93	3,1	0,85
	učinkovitost čiščenja	40%	41%	21%	-49%	-3%
11. 8. 2020	PRED	185	109	1,37	5,09	0,76
	PO-bazen	129	73	1,9	11,5	0,77
	PO-iztočna cev	170	95	1,8	12,4	0,76
	učinkovitost čiščenja	30%	33%	-39%	-126%	-1%
12. 8. 2020	PRED	333	359	1,94	2,58	0,97
	PO-bazen	239	213	1,6	5,62	0,96
	PO-iztočna cev	297	257	1,46	5,73	0,95
	učinkovitost čiščenja	28%	41%	18%	-118%	1%
13. 8. 2020	PRED	302	187	2,16	3,06	1,1
	PO-bazen	157	81	1,52	11,3	1,1
	PO-iztočna cev	168	83	1,46	11,7	1,1
	učinkovitost čiščenja	48%	57%	30%	-269%	0%
14. 8. 2020	PRED	287	165	3,23	5,43	0,89
	PO-bazen	139	67	1,82	25,9	0,9
	PO-iztočna cev	153	78	1,68	26	0,9
	učinkovitost čiščenja	52%	59%	44%	-377%	-1%
17. 8. 2020	PRED	221	116	6,8	25,3	0,92
	PO-bazen	173	93	7,95	65,1	0,94
	PO-iztočna cev	162	105	8,3	73,2	0,93
	učinkovitost čiščenja	22%	20%	-17%	-157%	-2%
18. 8. 2020	PRED	262	141	3,22	7,71	0,73
	PO-bazen	129	75	3,34	22,7	0,74
	PO-iztočna cev	149	52	3,4	22	0,74
	učinkovitost čiščenja	51%	47%	-4%	-194%	-1%
20. 8. 2020	PRED	142	43	7	33,5	0,82
	PO-bazen	76	40	3,9	55,6	0,83

	<b>PO-iztočna cev</b>	76	45	3,25	55,3	0,82
	<b>učinkovitost čiščenja</b>	46%	7%	44%	-66%	-1%
<b>25. 8. 2020</b>	<b>PRED</b>	190	74	1,36	/	0,83
	<b>PO-bazen</b>	84	26	0,78	7,59	0,84
	<b>PO-iztočna cev</b>	84	33	0,89	7,56	0,84
	<b>učinkovitost čiščenja</b>	56%	65%	43%	/	-1%
<b>26. 8. 2020</b>	<b>PRED</b>	224	138	1,18	/	0,61
	<b>PO-bazen</b>	112	74	0,86	/	0,63
	<b>PO-iztočna cev</b>	149	84	0,88	/	0,62
	<b>učinkovitost čiščenja</b>	50%	46%	27%	/	-3%



## 7.4 Grafično določevanje konstant Monodove kinetike reakcije v čašah

Rezultati izračunov ustreznih vrednosti za izris diagrama in določanja kinetike biokemijske reakcije v čašah so prikazani v tabeli 7-4.

Tabela 7-4: Izračunane vrednosti za določevanje Monodove kinetike biokemijske reakcije v čašah

<b>t (h)</b>	<b>KPK (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>c<sub>C</sub> (mg/L)</b>	<b>c<sub>C,povp.</sub> (mg/L)</b>	<b>dc<sub>C</sub>/dt (mg/Lh)</b>	<b>c<sub>C</sub>/r<sub>C</sub> (h)</b>	<b>1/KPK (L/mg O<sub>2</sub>)</b>
0	143,00	0,00				
2	138,00	2,50	1,25	1,25	1,00	0,00712
4	123,00	10,00	6,25	3,75	1,67	0,00766
6	101,00	21,00	15,50	5,50	2,82	0,00893
8	86,00	28,50	24,75	3,75	6,60	0,01070
10	68,00	37,50	33,00	4,50	7,33	0,01299
12	52,00	45,50	41,50	4,00	10,38	0,01667
14	39,00	52,00	48,75	3,25	15,00	0,02198
16	33,00	55,00	53,50	1,50	35,67	0,02778
20	28,00	57,50	56,25	0,63	90,00	0,03279
24	25,00	59,00	58,25	0,38	155,33	0,03774
28	22,00	60,50	59,75	0,38	159,33	0,04255

## 7.5 Grafično določevanje konstant Monodove kinetike reakcije v pilotni napravi

Rezultati izračunov ustreznih vrednosti za izris diagrama in določanja kinetike biokemijske reakcije v pilotni biološki čistilni napravi, ki je delovala kot diskontinuirani reaktor z obtokom, so prikazani v tabeli 7-5.

Tabela 7-5: Izračunane vrednosti za določevanje Monodove kinetike biokemijske reakcije v pilotni napravi

<b>t (h)</b>	<b>KPK (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>c<sub>C</sub> (mg/L)</b>	<b>c<sub>C,povp.</sub> (mg/L)</b>	<b>dc<sub>C</sub>/dt (mg/Lh)</b>	<b>c<sub>C</sub>/r<sub>C</sub> (h)</b>	<b>1/KPK (L/mg O<sub>2</sub>)</b>
0	244,00	0,00				
25	175,00	34,50	17,25	1,38	12,50	0,0048
45	117,00	63,50	49,00	1,45	33,79	0,0068
60	86,00	79,00	71,25	1,03	68,95	0,0099
75	58,00	93,00	86,00	0,93	92,14	0,0139
100	36,00	104,00	98,50	0,44	223,86	0,0213
120	31,00	106,50	105,25	0,13	842,00	0,0299
180	20,00	112,00	109,25	0,09	1191,82	0,0392
240	26,00	109,00	110,50	0,05	2210,00	0,0435

## 8 Življenjepis

### Natalija Jančič

**Državljanstvo:** slovensko

**☎ (+386) 41800791**

**Datum rojstva:** 31/1/1996

**Spol:** Ženski

**✉ E-naslov:** [jancic.natalija@gmail.com](mailto:jancic.natalija@gmail.com)

**📍 Naslov :** Radana vas 17, 3214 Zreče (Slovenija)

#### O MENI

Sem študentka Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru in zaključujem zadnji letnik 2. stopnje programa Kemijska tehnika.

#### DELOVNE IZKUŠNJE

##### Delo v skladišču

**Unior d.d.** [ 1/7/2013 – 1/8/2013 ]

**Kraj:** Zreče

**Država:** Slovenija

Pakiranje končnih izdelkov (orodja).

##### Pomoč v kuhinji

**Unitur d.o.o.** [ 1/7/2014 – 1/8/2014 ]

**Kraj:** Zreče

**Država:** Slovenija

##### Sestavljalca plastičnih izdelkov

**Oplast d.o.o.** [ 1/6/2017 – 14/6/2017 ]

**Kraj:** Tepanje

**Država:** Slovenija

Sestavljanje ogrodja milnic in drugih plastičnih izdelkov, pakiranje orodja.

##### Sortiranje papirja

**Javno komunalno podjetje d.o.o. Slovenske Konjice** [ 1/8/2017 – 14/8/2017 ]

**Kraj:** Slovenske Konjice

**Država:** Slovenija

Čiščenje okolice komunalnega podjetja, sortiranje papirja.

##### Praktično usposabljanje

**Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano** [ 21/8/2017 – 13/9/2017 ]

**Kraj:** Celje

**Država:** Slovenija

Delo v laboratoriju, izvajanje analiz po klasičnih metodah.

#### Tutorka

*Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo* [ 2017 – 2018 ]

**Kraj:** Maribor

**Država:** Slovenija

Tutorstvo predmeta Organska kemija I in II.

#### Natakarica

*Moj kafe Simon Tajher s.p.* [ 1/7/2018 – 1/8/2018 ]

**Kraj:** Zreče

**Država:** Slovenija

Strežba pijač.

#### Praktično usposabljanje

*Nacionalni laboratorij za zdravje, okolje in hrano* [ 2/9/2019 – 4/10/2019 ]

**Kraj:** Maribor

**Država:** Slovenija

Delo v laboratoriju, analize vod, pomoč pri merjenju parametrov BPK<sub>5</sub>, vsebnosti anionov in kationov.

#### Prodajalka v živilski trgovini

*Poslovni sistem Mercator d.d., PE market Slovenske Konjice* [ 1/9/2018 – 1/4/2020 ]

**Kraj:** Slovenske Konjice

**Država:** Slovenija

Delo za blagajno.

#### Magistrska naloga

*CINKARNA, Metalurško-kemična Industrija Celje, d.d.* [ 21/5/2020 – 30/9/2020 ]

**Kraj:** Celje

**Država:** Slovenija

Preverjanje možnosti biološkega čiščenja kondenzacijskih vod podjetja z namenom nižanja vsebnosti organskih snovi v vodi.

### IZOBRAŽEVANJE IN USPOSABLJANJE

---

#### Gimnazijska maturantka

*Gimnazija Celje – Center* [ 2011 – 2015 ]

**Naslov:** Kosovelova ulica 1, 3000 Celje (Slovenija)

<https://www.qcc.si/>

#### Diplomirana inženirka kemijske tehnologije (UN)

*Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo* [ 2015 – 2018 ]

**Naslov:** Smetanova ulica 17, 2000 Maribor (Slovenija)

<https://www.fkkt.um.si/>

Študij Kemijske tehnike druge bolonjske stopnje  
Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo [ Trenutno ]

Naslov: Smetanova ulica 17 , 2000 Maribor (Slovenija)  
<https://www.fkkt.um.si/>

## JEZIKOVNO ZNANJE

Materni jezik/-i:

**slovenščina**

**angleščina**

SLUŠNO RAZUMEVANJE: C1

BRALNO RAZUMEVANJE: C1 RAZUMEVANJE: B2

GOVORNO SPOROČANJE: B2

GOVORNO SPORAZUMEVANJE: B2

**španščina**

SLUŠNO RAZUMEVANJE: B1

BRALNO RAZUMEVANJE: B1 RAZUMEVANJE: A2

GOVORNO SPOROČANJE: A2

GOVORNO SPORAZUMEVANJE: A2

**nemščina**

SLUŠNO RAZUMEVANJE: A2

BRALNO RAZUMEVANJE: A2 RAZUMEVANJE: A1

GOVORNO SPOROČANJE: A1

GOVORNO SPORAZUMEVANJE: A1

## DIGITALNE SPRETNOSTI IN ZNANJA

MS Office (Word PowerPoint Excel) / Windows / Osnove programskega jezika Matlab / osnove programa AspenPlus / osnove programa Mathcad

## DRUŽBENE IN POLITIČNE DEJAVNOSTI

Občasno delo v volilnem odboru

## VOZNIŠKO DOVOLJENJE

Vozniško dovoljenje: B

## KONFERENCE IN SEMINARJI

konferenca Slovenski kemijski dnevi

[ Portorož, 19/9/2018 – 21/9/2018 ]

Predstavitev diplomskega dela s posterjem.

## OSTALO

Zoisova štipendija

Sem prejemnica Zoisove štipendije. Prejemala sem jo že v srednji šoli jo nato ponovno pridobila na prehodu s 1. na 2. stopnjo študija.

## **HOBIJI IN ZANIMANJA**

---

Peka kruha in drugih pekovskih izdelkov z drožmi

Ukvarjanje s psom - agility in pohodništvo

## **TEČAJI**

---

Obiskovanje tečaja nemškega jezika

[ 1/3/2018 – 1/5/2018 ]