

ENERGIJSKO POZITIVNO ČIŠČENJE ODPADNIH VODA

doc. dr. Gregor D. Zupančič¹, dr. Nina Novak¹, prof. dr. Aleksandra Lobnik²

¹IOS, Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, d.o.o., Beloruska ulica 7, 2000 Maribor

²Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Center za senzorsko tehniko,
Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

gregor.zupancic@ios.si, nina.novak@ios.si, aleksandra.lobnik@uni-mb.si

Povzetek

Komunalne čistilne naprave so veliki porabniki energije. Ta je potrebna za pogon črpalk, mešanje in predvsem za prezračevalne sisteme. Stroški energije običajno predstavljajo 25% – 30% vseh obratovalnih stroškov. Zagotavljanje visoke energetske učinkovitosti in uporaba čiste energije iz obnovljivih virov (npr. bioplina) lahko močno znižata stroške energije in emisije toplogrednih plinov. Anaerobno čiščenje odpadnih voda v kombinaciji s kogeneracijskim sistemom predstavlja velik potencial za dosego zagotavljanja čim večje energetske samooskrbe in prehoda od porabnikov energije k proizvajalcem energije. Predstavljeni pregledni prispevek prikaže dosedanje dosežke v svetovni znanosti in smer, v katero se razvijajo tehnologije, da bi dosegle energetsko samozadostnost in proizvodnjo energije iz komunalnih odpadnih voda. Predstavljeno je več obstoječih tehnologij (UASB in UBOX, AnMBR) in nekaj še eksperimentalnih tehnologij elektro-oksidativnega odstranjevanja hrani, ki porabijo bistveno manj energije kot konvencionalno biološko čiščenje.

Ključne besede: AnMBR, anaerobno čiščenje odpadnih voda, elektro-oksidacija amonija, katalitska oksidacija amonija, UASB, UBOX.

Abstract

Currently, municipal wastewater treatment works are a big energy user, which is needed for mixing, pumping and mostly aeration. Energy costs usually represent 25% to 30% of operating costs of municipal wastewater treatment works. Ensuring high energy efficiency and use of clean energy from renewable sources (for example biogas) can significantly reduce energy costs and greenhouse gas emissions. Anaerobic wastewater treatment in combination with cogeneration system represents big potential for providing energy self-sufficiency and transit from energy users to energy producers. Presented review paper shows current achievements in this field and the direction of development in order to achieve energy self-sufficiency and energy production from municipal wastewaters. Currently popular UASB, UBOX and AnMBR technologies are presented as well as experimental technologies of electro-oxidative nutrient removal treatments. These treatments show promise, since they are much less energy demanding as conventional biological treatment.

Key words: AnMBR, anaerobic treatment of municipal wastewater, ammonia electro-oxidation, catalytic ammonia oxidation, UASB, UBOX.

1 PREGLED STANJA ČIŠČENJA ODPADNIH VODA

Konvencionalno čiščenje odpadnih voda na čistilni napravi poteka v treh stopnjah, t.j., primarno, sekundarno in terciarno čiščenje. V primarni stopnji odstranjujemo suspendirane snovi, sledi odstranjevanje biološko razgradljivih snovi v sekundarni stopnji in odstranjevanje hraniv (N in P spojin) v terciarni stopnji. Običajno je primarna stopnja mehanska, ostali dve pa biološki. Biološko čiščenje odpadnih voda lahko poteka pri različnih oksidacijsko-reduksijskih pogojih:

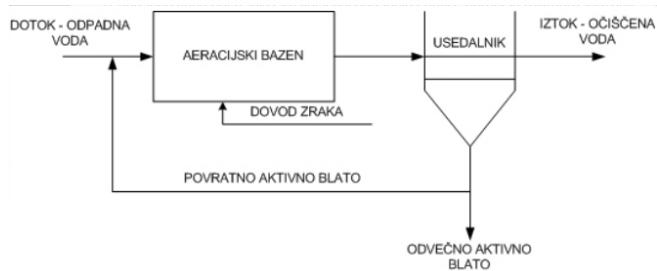
- pri aerobnih pogojih, kjer poteka razgradnja organsko razgradljivih snovi ob prisotnosti raztopljenega kisika,
- pri anaerobnih pogojih, kjer se organske snovi v prvi fazi pretvorijo v enostavnejše komponente, le-te pa se v drugi fazi pretvorijo v metan; pogoj za tako razgradnjo je, da ne smejo biti prisotni niti raztopljeni kisik niti nitritni oziroma nitratni dušik,
- pri anoksičnih pogojih, kjer se nitratni in nitritni ioni reducirajo v elementarni dušik.

Dandanes je večino čiščenj odpadnih voda aerobne narave, kar predstavlja veliko breme z energijskega vidika. Tako se z razvojem tehnologije na tem področju iščejo sistemi, ki bi dosegali bistveno nižjo porabo energije ob hkratnem zagotavljanju enake kvalitete očiščene vode kot v primer aerobnih sistemov. Prvi fokus v tem iskanju je uporaba anaerobnih sistemov, kjer se proizvede bioplín, le-ta pa se uporabi kot energet. V drugi stopnji se posveča pozornost odstranjevanju hraniv, predvsem dušika (v amonijevi oblik). Ker je odstranjevanje dušika v večini primerov energijsko negativno, se iščejo sistemi, ki bi to opravili s čim manj energije, vsekakor pa z manj energije, kot jo proizvedemo z bioplínom v anaerobnem čiščenju. Končni cilj je, da proizvedemo več energije, kot je potrošimo. Namreč, komunalna odpadna voda vsebuje ogromno organskih snovi, ki predstavljajo velik potencial v obnovljivem bioplínu, vendar je le-ta potencial na nivoju, ki je težje dosegljiv. Z modernimi pristopi pa je vendarle mogoče ta potencial tudi izkoristiti.

1.1 Aerobno čiščenje odpadnih voda

V konvencionalni čistilni napravi običajno poteka aerobno biološko čiščenje, kjer se organske snovi v prisotnosti kisika pretvorijo v vodo, ogljikov dioksid in biomaso – biološko blato oziroma novo celično maso.

Danes najbolj uporabljeni princip sekundarnega čiščenja je aerobno biološko čiščenje s suspendiranim aktivnim blatom. Suspenzija kosmov je aktivna biomasa, bolj poznana pod imenom aktivno blato, kjer kontinuirano poteka biološka razgradnja z raznoliko kulturo mikroorganizmov. Proses z aktivnim blatom zaposluje mešano kulturo aerobnih mikroorganizmov, ki encimatsko oksidirajo organske snovi v odpadnih vodah. Aktivno blato je sestavljeno iz dispergiranih kosmov bakterij in prosto živečih mikroorganizmov. Mikroorganizmi se v reaktorju čistilne naprave združujejo v kosme aktivnega blata, ki jih poleg mikroorganizmov sestavljajo tudi delci snovi organskega in anorganskega izvora. Shematski prikaz enostopenjske aerobne čistilne naprave z aktivnim blatom prikazuje slika 1.



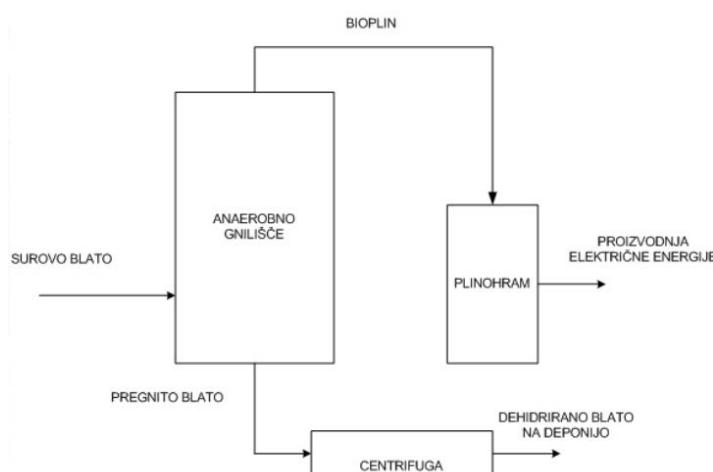
Slika 1. Enostopenjska aerobna čistilna naprava z aktivnim blatom(<http://www.ccn-domzale.si/index.php/proces-ienja/prikaz-procesa/anaerobna-bioloka-stopnja.html>)

V aeracijske bazene uvajamo stisnjen zrak preko globinskih ozračeval. Aeracijski bazen je povezan z usedalnikom, kjer se aktivno blato loči od delno očiščene vode z usedanjem in se kontinuirano povrne nazaj v aeracijski bazen, voda pa teče v terciarno čiščenje.

1.2 Anaerobna obdelava odpadnega blata

Pri aerobnem čiščenju z aktivnim blatom nastaja odpadno blato, ki ga je potrebno nadalje obdelati. Blato iz usedalnikov se v zgoščevalcih zgosti in črpa v gnilišča. Zadrževalni čas blata v digestorijih – gniliščih je od 20 do 30 dni. Proses v gniliščih poteka pod anaerobnimi pogoji. Prosesna temperatura v gniliščih mora biti od 35 °C do 39 °C. Blato iz gnilišč vodimo na dehidracijo. Po dehidraciji vsebuje blato cca. 25% suhe snovi in ima kompakten videz. Blato se dehidririra predvsem zaradi zmanjšanja volumna, lažjega transporta in nadaljnje uporabe blata.

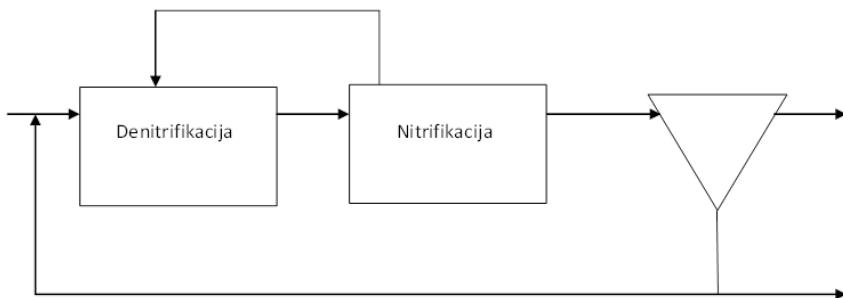
Najučinkovitejša možnost ogrevanja gnilišč je ogrevanje s topлотo, ki nastaja ob kogeneraciji električne energije na plinskih motorjih. Bioplín, ki nastaja med anaerobnim procesom, je mešanica metana (do 70%), ogljikovega dioksida (do 30%) in minimalnega deleža plinov, kot so H₂S, CO, H₂, NH₃ ter vodne pare (do 2%). Pri optimalnih pogojih iz 1 kg vnesene organske mase nastane od 440 L do 480 L bioplina s kurilno vrednostjo 23 000 kJ/m³ – 28 000 kJ/m³ (Kokalj in sod.).



Slika 2. Poenostavljena shema anaerobnega čiščenja (<http://www.ccn-domzale.si/index.php/proces-ienja/prikaz-procesa/anaerobna-bioloka-stopnja.html>)

Pri anaerobnem postopku skorajda ne prihaja do razgradnje hraniv kot so dušik in fosfor, zato je potreben dodaten proces za njihovo odstranjevanje. Konvencionalna

odstranitev (amonijevega) dušika iz komunalnih odpadnih voda je biološki proces nitrifikacije/denitrifikacije. Na večini čistilnih naprav potekata nitrifikacija/denitrifikacija po prikazu na sliki 3.

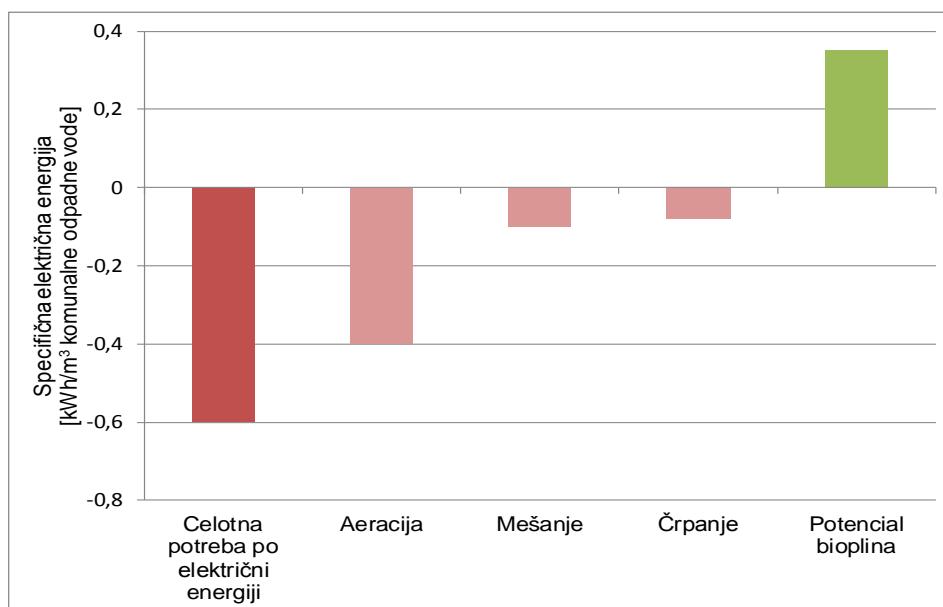


Slika 3. Biološki proces nitrifikacije/denitrifikacije

1.3 Energijska bilanca konvencionalnega aerobnega čiščenja

Ocena specifične porabe električne energije čistilnih naprav s pretokom 6 000 m³/d – 12 000 m³/d je od 0,45 kWh/m³ do 0,75 kWh/m³ očiščene vode. Pri tem potreba po energiji narašča z naraščanjem količine vode, ki jo čistimo. Več kot polovico zahtevane električne energije (60 % – 65 %) porabimo za aeracijo. Črpanje in mešanje zahtevata približno enako količino energije (0,045 kWh/m³ – 0,14 kWh/m³, 0,04 kWh/m³ – 0,08 kWh/m³) v odvisnosti od tipa črpalk in mešal (Pitas in sod., 2010).

Anaerobna digestija odvečnega blata in uporaba bioplina za proizvodnjo elektrike lahko znatno izboljša energijsko bilanco čistilne naprave. V povprečju lahko z energijo bioplina pokrijemo približno 40% do 50% celotne potrebe po električni energiji, in celotno potrebo po toplotni energiji. Slika 4 prikazuje analizo, ki so jo opravili Pitas in sod. (2010).



Slika 4. Povprečna energijska zahteva komunalne čistilne naprave in potencial bioplina (Pitas in sod., 2010)

2 ALTERNATIVNE METODE ČIŠČENJA ODPADNIH VODA

2.1 Anaerobno čiščenje odpadnih voda

Anaerobno čiščenje odpadnih voda je biološka metoda, za katero je značilna proizvodnja metana. Vsi mikroorganizmi, ki so udeleženi v tem procesu, spadajo v skupino anaerobnih bakterij, ki lahko živijo v okolju brez kisika. Princip anaerobne tehnologije se bistveno razlikuje od postopka z aktivnim blatom. Medtem ko se pri postopku z aktivnim blatom predelujejo nečistoče v vodi in se proizvaja biomasa, se pri anaerobni tehnologiji nečistoče uporabljajo za ustvarjanje energenta. Samo majhen delež nečistoč, največ do 10 %, se izrabi za razvoj bakterij.

V praksi se danes več ali manj anaerobno čiščenje odpadnih voda uporablja le za predhodno čiščenje visoko obremenjenih voda, kateremu sledi aerobna stopnja (komunalna čistilna naprava).

2.2 Anaerobno čiščenje nizko obremenjenih odpadnih voda

Anaerobni postopek se uporablja za močno onesnažene odpadne vode (KPK nad 1000 - 1500 mg/L), saj v tem primeru lahko zagotavljamo zadostno energijo, v obliki proizvedenega bioplina, ki je potrebna za vzdrževanje mezofilnih pogojev, pri katerih poteka presnova. V primeru nizko onesnaženih komunalnih odpadnih voda (KPK 300 mg/L – 500 mg/L), in še posebej pri nizkih temperaturah, to težko zagotovimo. Pri takih pogojih sta energijsko ravnotežje in stroškovna učinkovitost anaerobnega čiščenja komunalnih odpadnih voda vprašljiva (Behling in sod., 1997).

Kljub temu pa se zadnja leta predstavlja anaerobno čiščenje nizko onesnaženih komunalnih odpadnih voda kot vse bolj upravičljivo alternativo konvencionalnemu aerobnemu čiščenju. To velja predvsem za regije s tropskim in subtropskim podnebjem, kjer višje povprečne temperature odpadnih voda zagotavljajo zadovoljivo aktivnost biomase (Hinken in sod., 2010).

3 OBSTOJEČE ANAEROBNE TEHNOLOGIJE ČIŠČENJA ODPADNIH VODA

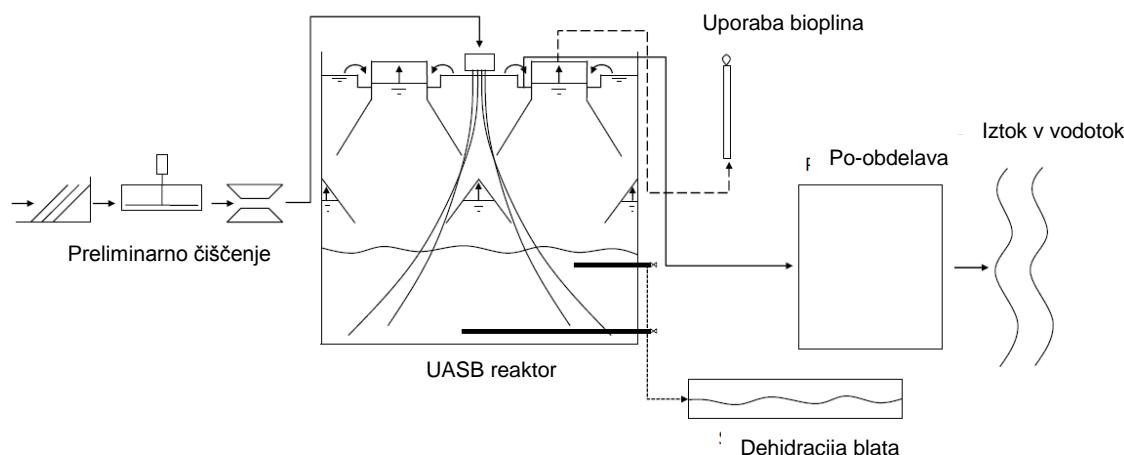
Za namene anaerobnega čiščenja odpadnih voda se v največji meri uporablja tehnologija čiščenja z granulirano biomaso »*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*« (UASB). Sledi ji uporaba anaerobnih membranskih bioreaktorjev (AnMBR). Oba sistema temeljita na visoki koncentraciji biomase v reaktorju.

3.1 UASB tehnologija

Prednost uporabe UASB reaktorja je, da lahko dosežemo visoko koncentracijo biomase v reaktorju in čiščeno vodo z nizko koncentracijo suspendiranih snovi, brez dodatnih posegov (stroškov) v proces ločevanja.

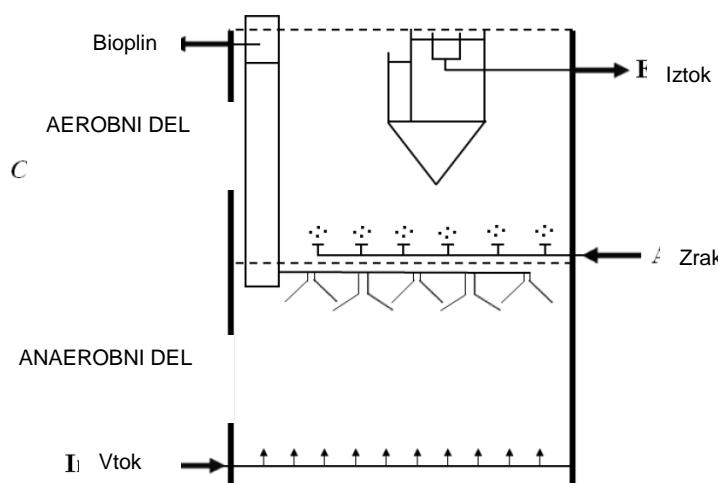
V zadnjih 15 letih je bilo v subtropskih državah, predvsem v Indiji in Braziliji, postavljenih več UASB naprav v polni velikosti za čiščenje komunalnih odpadnih voda. Van der Lubbe in sod. (2010) podajajo pregled delovanja in učinkovitosti 10

UASB čistilnih naprav v polni velikosti, ki so postavljene v Braziliji, Indiji in na Bližnjem Vzhodu. Slika 5 prikazuje konfiguracijo čistilne naprave, ki temelji na UASB čiščenju. Kot primarno čiščenje so v tem primeru uporabljene grablje in peskolov, primarne sedimentacije ni, ker se ta del presnovi v samem UASB reaktorju. Rezultati te študije so podobni objavljenim v novejši literaturi, vendar je učinkovitost v primerjavi z učinkovitostjo predhodnih pilotnih naprav znatno nižja. Glavni razlog pripisujejo neprimerenemu načrtovanju, slabemu vodenju obratovanja, nezadostnemu vzdrževanju in visokim koncentracijam žvepla. Najboljši delujoči reaktorji v polni velikosti, ki so bili narejeni za čiščenje komunalnih odpadnih voda med 17 °C in 27 °C, dosegajo približno 67% znižanje KPK, 70% znižanje BPK in 75% znižanje suspendiranih snovi. Dodatno 6% do 10 % povišanje je mogoče doseči s boljšim upravljanjem in vodenjem čistilnih naprav (Van der Lubbe in sod., 2010).



Slika 5. Splošna konfiguracija čistilnega sistema, ki temelji na UASB čiščenju (Van der Lubbe in sod., 2010)

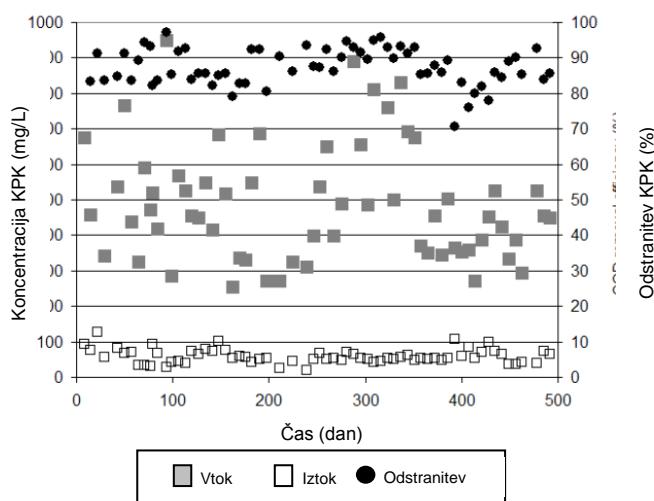
Yspeert in sod. (2010) so predstavili nov reaktor UBOX za čiščenje komunalnih odpadnih voda iz gospodinjstev v subtropskem podnebju. Reaktor UBOX, prikazan na sliki 6, temelji na integraciji anaerobnega (UASB reaktor) in aerobnega procesa čiščenja (za oksidacijo preostalega KPK, amonija in sulfidov).



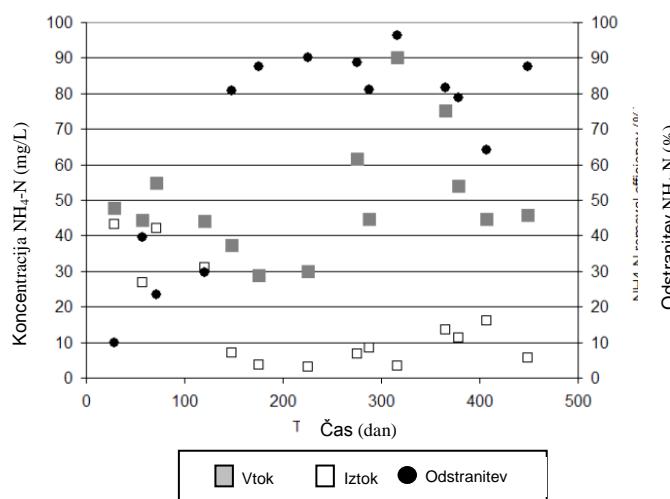
Slika 6. Shematski prikaz reaktorja UBOX (Yspeert in sod., 2010)

Prvi preskusi obratovanja so se izkazali za uspešne. V povprečju so v primeru 5000 PE dosegli 87% znižanje KPK in 90% znižanje BPK ter v primeru 25 000 PE 80% znižanje KPK in 83% znižanje BPK. V primeru 5000 PE so po zagonski fazi opazili 71% odstranitev skupnega dušika in 83% odstranitev amonijevega dušika. Kvaliteta na iztoku je bila sledeča: KPK 59 mg/L, BPK 35 mg/L, skupni dušik 18 mg/L, suspendirane snovi 0,3 mL/Lh. Prirast blata je bil cca. 0,15 kg_{ss}/kg vstavljenega KPK. Poleg tega je bila potrjena odsotnost smradu v bližini urbanega naselja (Yspeert in sod., 2010).

Na sliki 7 in 8 so prikazane vrednosti KPK in amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$) za vtok in iztok ter učinek čiščenja za primer čistilne naprave s 5000 PE. Povprečni pretok odpadne vode je znašal približno 30 m³/h, povprečen zadrževalni čas v UBOX reaktorju je znašal 17 h, povprečna letna temperatura je bila 23°C (z minimumom 16°C in maksimumom 26°C). Iz slike 7 je razvidna 80 % – 95 % odstranitev KPK, iz slike 8 pa 80 % – 90 % odstranitev $\text{NH}_4\text{-N}$.



Slika 7. KPK vrednosti vtoka in iztoka ter učinek čiščenja s čistilno napravo, ki temelji na čiščenju z UBOX reaktorjem (Yspeert in sod., 2010)



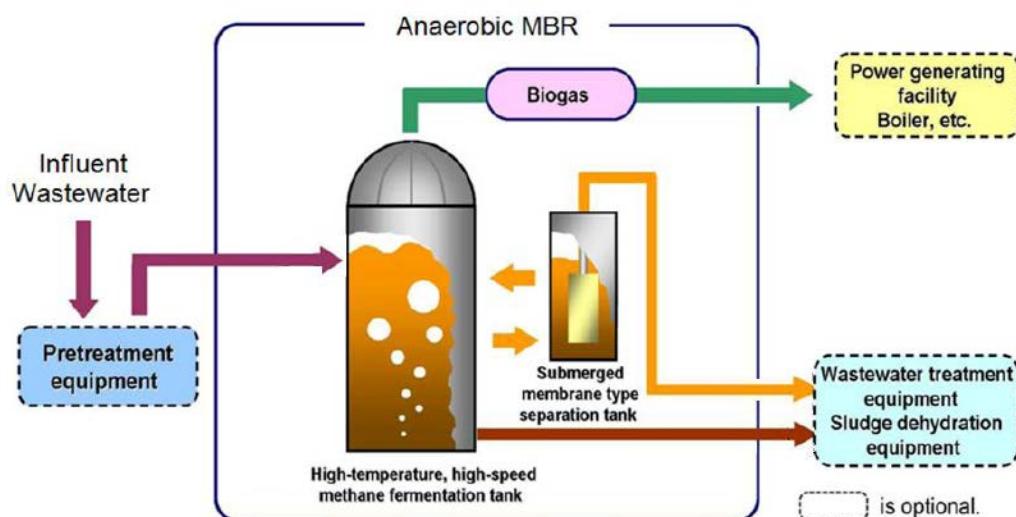
Slika 8. NH₄-N vrednosti vtoka in iztoka ter učinek čiščenja s čistilno napravo, ki temelji na čiščenju z UBOX reaktorjem (Yspeert idr. 2010)

3.2 AnMBR tehnologija

Za AnMBR tehnologijo je značilno, da je za biološkim postopkom čiščenja namesto usedalnika modul za membransko filtracijo. Membranska separacija omogoča višjo koncentracijo biomase v reaktorju, v čiščeni vodi pa lahko tako dosežemo zelo nizko koncentracijo suspendiranih snovi. Omejitve predstavlja problematika nastajanja oblog na membranah (angl. fouling) oziroma problem mašenja membran zaradi nekontrolirane rasti biofilma mikroorganizmov na membrani (angl. biofouling). Za nemoteno obratovanje je potrebno te oblage odstranjevati in/ali zamenjati membrane, kar prispeva k znatenemu zvišanju obratovalnih stroškov. V zadnjem času poteka zelo intenziven razvoj na področju membranskih modulov, še vedno pa predstavlja nadgradnja biološkega sistema čiščenja z membransko separacijo zelo velik strošek.

Proces AnMBR je bil razvit in testiran v sredini 1990-ih in se uporablja v industrijskem merilu od leta 2000. V letu 2008 je na Japonskem, kjer je tudi ta tehnologija najbolj uporabljena, obratovalo štirinajst AnMBR reaktorjev, in sicer za čiščenje industrijskih odpadnih voda (raznih ostankov iz proizvodnje hrane, mlečne industrije, tekstilne industrije, ...). Pilotna AnMBR testiranja so bila izvedena na odpadnih vodah iz predelave krompirja, pri čemer so bili potrjeni ugodni rezultati glede zagotavljanja maksimalne proizvodnje bioplina, manjše proizvodnje odpadnega blata in zelo dobre kvalitete vode na izpustu (Christian in sod., 2010).

Slika 9 prikazuje sistem AnMBR, nameščen v podjetju za proizvodnjo solatnih prelivov Ken's Foods (Massachusetts, USA). Uporablja ga kot nadgradnjo že obstoječe čistilne naprave (Christian in sod., 2010).



Slika 9. Procesna shema sistema AnMBR (Christian in sod., 2010)

V preglednici 1 so prikazane karakteristike odpadne vode in vode očiščene z AnMBR, ki so jo objavili Christian in sod. (2010).

Iz preglednice 1 je razvidno znatno znižanje parametrov odpadne vode. V prvih 20 mesecih obratovanja sistema AnMBR so se obratovalni stroški znižali za več kot 50 % v primerjavi s predhodnim 12-mesečnim obračunskim obdobjem. Znižanje pripisujejo povišanju kapacitete, sposobnosti čiščenja odpadne vode pri višji koncentraciji biomase v AnMBR sistemu, znižani proizvodnji odvečnega blata ter znatnemu znižanju zahtevane porabljene energije v primerjavi z do sedaj obratujočim SBR (Sequencing Batch Reactor) (Christian in sod., 2010).

Preglednica 1. Karakteristike odpadne vode in vode očiščene z AnMBR

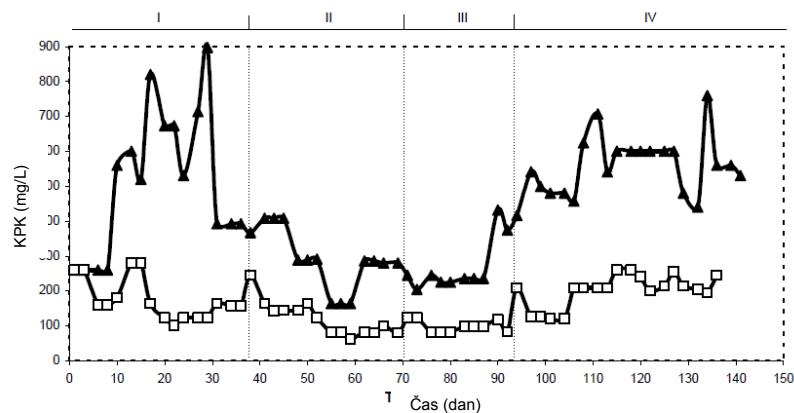
Parameter	Odpadna voda	AnMBR iztok	Znižanje %
Pretok, m ³ /d	300	300	---
BPK, mg/L	18 000	20	99,9
KPK, mg/L	33 500	210	99,4
TSS, mg/L	10 900	< 1	100
pH	---	7,05	---

4 PROBLEMI PRI UPORABI/IMPLEMENTACIJI ANAEROBNEGA ČIŠČENJA IN PREDLAGANE REŠITVE

4.1 Problemi pri uporabi anaerobne tehnologije

Da bi zagotovili obratovalno in stroškovno učinkovitost anaerobnega čiščenja odpadnih voda - poleg subtropskih - tudi v regijah z zmernim podnebjem, potekajo raziskave na temo zagotavljanja anaerobne presnove s psihrofilnimi organizmi (Hughes in sod., 2010; Alvarez in sod., 2008).

Hughes in sod. (2010) so študirali anaerobno čiščenje usedenih in neusedenih komunalnih odpadnih voda v zmernem (12 °C) podnebju. Pri tem so uporabili kombinacijo EGSB reaktorja (*Expanded Granular Sludge Bed* – modificiran UASB reaktor) in anaerobnega filtra (AF). Slike 10 in 11 prikazujeta koncentracijo KPK za primer reaktorja EGSB in AF.

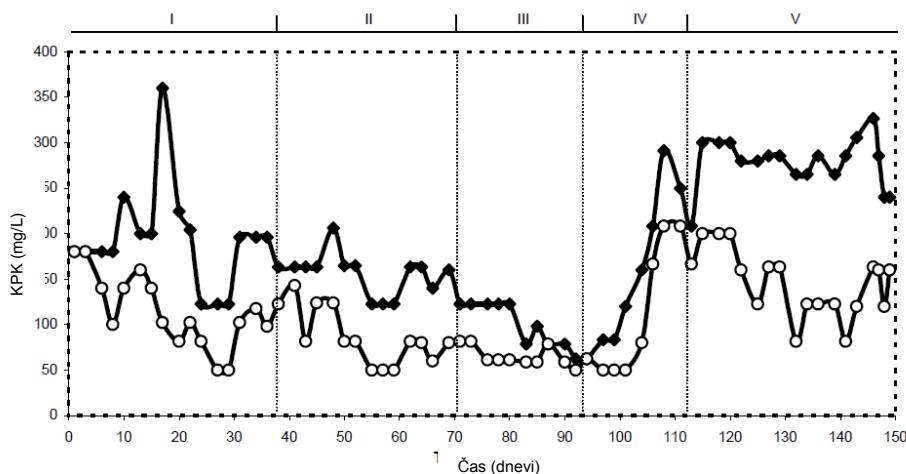


Slika 10. Koncentracija KPK za EGSB; vtok (▲); iztok (□)

Rezultati kažejo, da je čiščenje komunalnih odpadnih voda v EGSB-AF reaktorju mogoča pri zadrževalnih časih 6-24 h, pri tem pa je dosežena primerna kvaliteta

vode (KPK) za iztok v vodotok (razen amonija). Dokazali so tudi, da se mezofilni inokulum lahko prilagodi nizki temperaturi in se uspešno uporabi za zagon reaktorja.

Po drugi strani pa delovanje v psihrofilnih razmerah ni potrebno, če v zmernem podnebju uspemo zagotavljati mezofilne pogoje brez dodatne porabe energije. Ključna dejavnika v tem primeru sta regeneracija toplote iz iztoka (ociščena voda) na vtok (komunalne odpadne vode) in učinkovit kogeneracijski sistem. V primeru, da obdelujemo komunalno odpadno vodo s KPK 500 mg/L, ki jo je potrebno segreti za 15 °C, je potrebna vsaj 80% regeneracija toplote iz iztoka na vtok, da potem pridelamo dovolj bioplina za segrevanje vode do delovne temperature, ki je nad 25 °C.



Slika 11. Koncentracija KPK za AF; vtok (◆); iztok (○)

4.2 Problemi pri odstranjevanju dušika

Amonijev dušik ($\text{NH}_4\text{-N}$) lahko poleg konvencionalnega aerobno-anoksičnega procesa odstranimo oziroma razgradimo z različnimi kemijskimi in fizikalnimi procesi (npr. ionska izmenjava, obarjanje, kloriranje), vendar noben proces ni popolnoma zadovoljiv (npr. zmanjšana učinkovitost v nizkih zimskih temperaturah, prenos iz ene faze v drugo, nezaželena tvorba nitratov in nitritov) (Li in sod., 2011). Nasprotno pa lahko amonij oksidiramo neposredno v dušik s procesom elektro-oksidacije (EO).

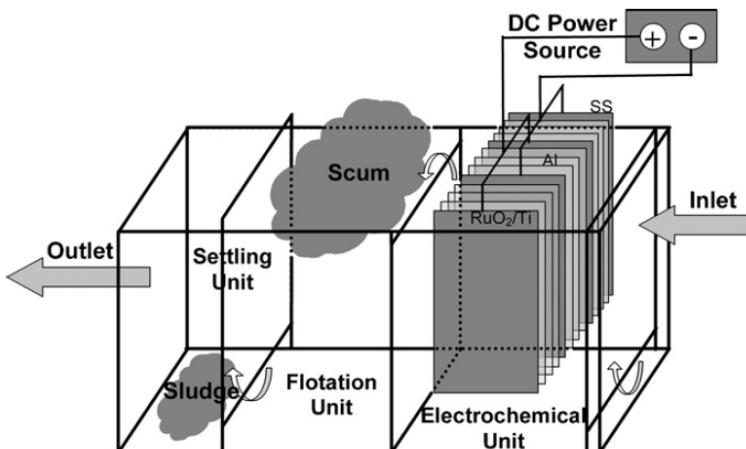
V preteklosti so potekale študije elektro-oksidacije amonija iz komunalnih odpadnih voda, predvsem na Pt elektrodi ali elektrodah, ki temeljijo na njenih zlitinah (EPA, 1970; Marinčić in sod., 1998). Proses je zelo učinkovit, vendar je uporaba žlahtne kovine pri čiščenju komunalnih odpadnih voda v realnosti, zaradi potrebne velike specifične površine, stroškovno skrajno neugodna in nerealna (Marinčić in sod., 1998).

Pomembnost procesa oksidacije amonija v dušik in napredek na področju razvoja novih materialov sta ponovno obudila zanimanje za tovrstno odstranjevanje amonija, kar se kaže v obliki rezultatov številnih raziskav na področju razvoja elektrod na osnovi kovin, nekovin, kovinskih oksidov in njihovih kombinacij (Muthuvel in sod., 2009).

De Vooys in sod. (2001) so proučevali uporabo številnih kovinskih katalizatorjev za oksidacijo amonija v dušik. Ugotovili so, da baker (Cu), srebro (Ag) in zlato (Au) ne zagotavljajo selektivne oksidacije amonija v dušik. Podobno velja za prehodne kovinske katalizatorje, npr. rodij (Ro), rutenij (Ru) in paladij (Pd). Ti izkazujejo visoko afiniteto do vmesnih produktov oksidacije amonija, zaradi česar ne nastaja N_2 . V nasprotnem primeru pa platina (Pt) in iridij (Ir) omogočata selektivno oksidacijo amonija v N_2 , saj izkazujeta nizko afiniteto do vmesnih produktov oksidacije. Endo in sod. (2004) so testirali primernost žlahtnih kovin za oksidacijo amonija. Raziskave so potekale v smeri ugotavljanja elektro-katalitske aktivnosti binarnih zlitin Pt-Me (Me = Ir, Ru, Ni, Cu). Zaključili so, da uporaba Ir s Pt pospeši oksidacijo amonija v KOH raztopini. Yao in sod. (2007) so v raziskavi kot anodo za elektro-oksidacijo amonija uporabili binarno zlitino (Ni-Pt). Študija je razkrila, da je aktivni katalizator v anodi Pt in ne Ni.

Intenzivne raziskave potekajo tudi na področju dimenzijsko stabilnih anod (*Dimensionally Stable Anodes*) za oksidacijo NH_3 do N_2 iz odpadne vode (npr. IrO_2 nanešen na Ti substrat) (Kim in sod., 2005). Yoshida in sod. (2007) so ugotovili, da lahko pri elektro-oksidaciji z uporabo z borom dopirane diamantne anode znižamo koncentracijo NH_4^+ -N v enaki meri kot z dimenzionalno stabilnimi elektrodami.

Mahvi in sod. (2011) so proučevali simultano odstranjevanje amonija in fosfatov s kontinuiranim bipolarnim elektro-koagulacijskim/elektro-oksidacijskim/elektro-flotacijskim reaktorjem (slika 12) iz odpadnih voda.

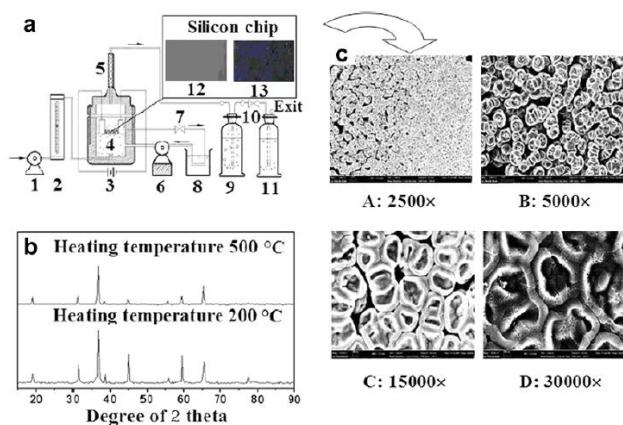


Slika 12. Shematski prikaz elektro-koagulacijskega/elektro-oksidacijskega/elektro-flotacijskega reaktorja (Mahvi in sod., 2011)

Reaktor je sestavljen iz dveh enot, in sicer iz elektro-kemijske in separacijske enote. V elektro-kemijski enoti so uporabili Al plošče, plošče iz nerjavečega jekla in RuO_2/Ti plošče. Maksimalno učinkovitost – 99% odstranitev fosforja - so dosegli pri pH 6, zadrževalnem času 60 min, jakost toka 3 A in začetno koncentracijo fosfata 50 mg/L. Prav tako so dosegli 99 % odstranitev amonija pri pogojih pH 7, zadrževalnem času 40 min, jakosti toka 3 A in začetno koncentracijo amonija 15 mg/L. Pri koncentraciji 100 mg/L je bila učinkovitost še zmeraj 95%. V primeru realnih industrijskih odpadnih voda (po iztoku iz anaerobnega čiščenja; koncentracija amonija 28 mg/L, koncentracija fosfatov 48,3 mg/L, koncentracija Cl^- 910 mg/L, električna prevodnost

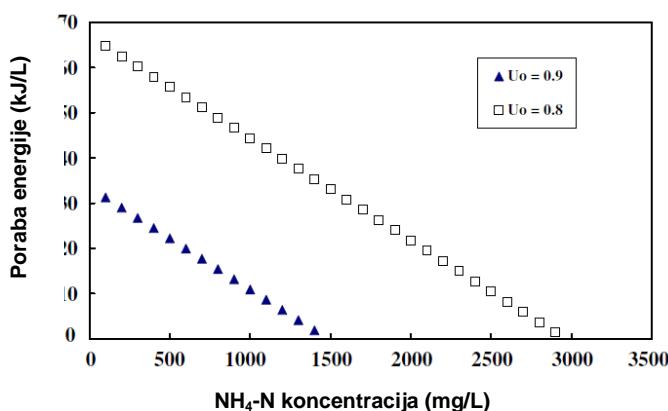
1600 $\mu\text{s}/\text{cm}$) so dosegli 98% znižanje koncentracije amonija in fosfatov. Poleg tega so dosegli tudi 72% znižanje koncentracije KPK.

Za odstranjevanje visokih koncentracij amonija iz vode so Cao in sod. (2010) predlagali plinsko oksidacijo v tekočinski fazi (Gaseous Oxidation in Liquid Phase - GOLP). Slika 13 prikazuje shemo postavitve preskusa. Monokristalinski silikonski čip je prevlečen s katalizatorjem (Co_2O_3) in ga lahko segrevamo z enosmernim tokom. Pri tem se amonijeva raztopina v okolini čipa uplini in nato katalitsko pretvori v N_2 .



Slika 13. Shematski prikaz postavitve preskusa GOLP (Cao in sod., 2010)

Z 2 urno obdelavo, pri jakosti toka 10 A in začetno koncentracijo amonija 1810 mg/L, so s tem reaktorjem dosegli skoraj 98 % znižanje koncentracije amonija. Poleg tega rezultati kažejo, da v primeru, ko je koncentracija amonija dovolj visoka, lahko sproščena energija pri oksidaciji vzdržuje reakcijo in proces teoretično ne potrebuje dodatne energije (slika 14).



Slika 14. Teoretično razmerje med koncentracijo amonija in energijskimi zahtevami (U_0 - relativni koeficient prestopa toplote) (Cao in sod., 2010)

Zhu in sod. (2008) so študirali TiO_2 fotokatalitsko odstranjevanje amonija v prisotnosti površinsko aktivnih sredstev in monosaharidov pri pH ~ 10 iz modelnih odpadnih voda iz gospodinjstev. Rezultati kažejo, da je kljub počasni razgradnji amonija, prišlo do razgradnje površinsko aktivnih sredstev oziroma monosaharidov in amonija, kar nakazuje, da jih je tudi s tem procesom mogoče učinkovito odstraniti iz odpadnih voda.

5 ZAKLJUČKI

Komunalne čistilne naprave so veliki porabniki energije. Medtem ko torej v napravah z aktivnim blatom nastaja blato čistilnih naprav, ki ga je potrebno nato nadalje odstraniti, nastaja v anaerobnih napravah bioplín, ki ga lahko uporabimo za proizvodnjo energije in pokrijemo do 50% potrebne energije za čiščenje odpadnih voda. V splošnem je anaerobno čiščenje energijsko precej učinkovitejše. Za aerobno razgradnjo organskega ogljika je poraba približno 0,5 do 0,7 kWh_{električne}/kg odstranjenega KPK. Po drugi strani pa lahko z anaerobno razgradnjo organskega ogljika v bioplín teoretično proizvedemo 1,2 kWh_{električne}/kg odstranjenega KPK (Hinken in sod., 2010). Trenutno že obstajajo in obratujejo tehnologije (UASB), ki v toplejših podnebjih s primernim vodenjem lahko zadostijo vsem parametrom izpusta, razen dušiku. Kombinacija z aerobnim čiščenjem v inovativnemu UBOX reaktorju doseže tudi zadovoljivo odstranitev hranič pri energijsko pozitivni bilanci. V našem okolju take naprave ne morejo delovati zaradi nizkih zimskih temperatur. Zato se raziskave nadaljujejo v dve smeri, in sicer v delovanje naprav v psihrofildem področju ($T < 15^{\circ}\text{C}$) in pa v regeneracijo toplote, kjer se pri mezofilnem področju delovanja ($T = 25 - 35^{\circ}\text{C}$) toplota regenerira z iztoka na vtok čistilne naprave. Pri povprečni regeneraciji 60% bi delovanje take naprave na komunalno odpadno vodo bilo v povprečju energijsko pozitivno.

Največja ovira pri implementaciji anaerobnih tehnologij pa je odstranjevanje dušikovih komponent, predvsem amonija. Aerobna tehnologija je preveč potratna, tako, da je potrebno poiskati druge možnosti v nebioloških metodah čiščenja. Takih sistemov v delovanju še ni, je pa na voljo nekaj eksperimentalnih tehnologij, ki načeloma delujejo, vendar imajo običajno kakšno pomanjkljivost, da tehnologija ni dobro izvedljiva v polni velikosti. Tako poznamo:

- Elektro-oksidacijo amonija, ki daje zadovoljive rezultate, vendar so uporabljeni žlahtni materiali v elektrodah predragi za uporabo v polni velikosti.
- Plinsko oksidacijo v tekočinski fazi, ki pa je uporabna le za visoke koncentracije amonija, pri nizkih pa je preveč potratna in neučinkovita.
- Foto-katalitsko oksidacijo, ki pa prav tako uporablja žlahtne kovine.

Vse te tehnologije so izjemno obetavne, ker porabijo le do 20% energije, ki je potrebna za klasično biološko odstranitev dušika. Vendar bo za uporabo teh tehnologij v prihodnosti potrebno najti materiale, ki bodo bistveno cenejši od sedaj uporabljenih. Avtorji smo prepričani, da bodo naši naporji, kot tudi naporji v znanosti drugje, v prihodnosti prav gotovo doprinesli k temu, da bo čiščenje komunalnih odpadnih voda v skupni bilanci proces, ki bo energijo proizvajal, namesto da jo porablja.

Viri

- Alvarez, J. A., Armstrong, E., Gomez, M., Soto, M. (2008): Anaerobic treatment of low-strength municipal wastewater by a two-stage pilot plant under psychrophilic conditions. *Bioresource Technology*, Vol 99; 7051 – 7062.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, N., Forster, C.F. (1997): Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. *Bioresource technology*, Vol. 61; 239-245.
- Cao, L., Yang, J., Jia, J. (2010): Electro-thermal treatment of high concentration ammonia in water by gaseous oxidation in liquid phase (GOLP). *Chemosphere*, Vol. 80; 463–468.

- Christian, S., Grant, S., McCarthy, P., Wilson, D., Mills, D. (2010): The First Two Years of Full-Scale Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) Operation Treating High-Strength Industrial Wastewater. Anaerobic digestion: water and energy for the world.
- de Vooy, A. C. A., Koper, M. T. M., van Santen, R. A., van Veen, J. A. R. (2001): The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 506; 127.
- Endo, K., Katayama, Y., Miura, T. (2004): Pt–Ir and Pt–Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation. *Electrochimica Acta*, Vol. 49, 1635–1638.
- EPA (1970): The electro-oxidation of ammonia in sewage to nitrogen. <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/9100WAJ7.PDF>; dosegljivo 10.2.2012.
- Hinken, L., Urban, I., Weichgrebe D., Rosenwinkel K.-H. (2010): Anaerobic municipal wastewater treatment – Energy potential and Greenhouse Gas Emissions. Anaerobic digestion : water and energy for the world.
<http://www.ccn-domzale.si/index.php/proces-ienja/prikaz-procesa/anaerobna-bioloka-stopnja.html>; dosegljivo 1.2.2012.
- <http://www.ccn-domzale.si/index.php/proces-ienja/prikaz-procesa/anaerobna-bioloka-stopnja.html>; dosegljivo 1.2.2012.
- Hughes, D., Kelly, O., Collins, G., O'Flaherty, V. (2010): Low temperature (12°C) anaerobic treatment of sewage. Anaerobic digestion : water and energy for the world.
- Kim, K. W., Kim, Y. J., Kim, I. T., Park G. I., Lee, E. H. (2005): The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta*, Vol. 50; 4356 - 4364.
- Kokalj, S., Per, J., Zupan T.: Čiščenje komunalnih odpadnih voda za področje Domžale – Kamnik, Centralna čistilna naprava Domžale – Kamnik, Seminarska naloga pri predmetu Projekt proizvodnega procesa, Fakulteta za organizacijske vede, Univerza v Mariboru.
iposipis7.fov.uni-mb.si/kern/pedagog/pps.../PPS_0102_SK06.doc; dosegljivo 1.2.2012.
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Liu, X., Ma, W., Xue, Q., Sugiura N. (2011): Optimization of electrochemical ammonia removal using Box–Behnken design; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 657 (1-2); 66-73.
- Mahvi, A. H., Al-din Ebrahimi, S. J., Mesdaghinia, A., Gharibi, H., Sowlat, M. H. (2011): Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 192; 1267– 1274.
- Marinčič, L., Leitz, F. B. (1978): Electro-oxidation of ammonia in waste water. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 8; 333 – 345.
- Muthuvel, M., Botte, G. G. (2009): Trends in Ammonia Electrolysis. *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 45, 207 – 245.
- Pitas, V., Fazekas, B., Banyai, Z., Karpati, A. (2010): Energy efficiency of the municipal wastewater treatment. *Journal of Biotechnology, Special Abstracts*, Vol. 150S; S163-S164.
- van der Lubbe, J., Heffernan, B., van Lier, J. B. (2010): Engineering and Operational Issues in UASB Reactors Treating Municipal Sewage. Anaerobic digestion: water and energy for the world.
- Zhu, X., Nanny, M. A., Butler, E. C. (2008): Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia in model gray waters. *Water Research*, Vol. 42; 2736 – 2744.
- Yao, K. Cheng, Y. F. (2007): Electrodeposited Ni–Pt binary alloys as electrocatalysts for oxidation of ammonia. *Journal of Power Sources*, Vol. 173, 96 - 101.
- Yoshida, K., Yoshida, S., Seki, Y., Takahashi, T., Ihara, I., Toyoda, K. (2007): Basic Study of Electrochemical Treatment of Ammonium Nitrogen-Containing Wastewater Using Boron-Doped Diamond Anode. *Environment and Resource, Sei Technical Review*, Vol. 65; 71 – 73.
- Yspeert, P., de Lam, P.R., Matsuo, E.T., Vellinga, S. (2010): Full-scale Experience of Integrated Anaerobic-Aerobic Treatment of Domestic Sewage with the UBOX Reactor. Anaerobic digestion: water and energy for the world.