

UNIVERZA V NOVI GORICI  
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**HIDROLIZA ODVEČNEGA AKTIVNEGA BLATA  
BIOLOŠKE ČISTILNE NAPRAVE S CILJEM  
POVEČANJA BIORAZGRADLJIVOSTI ZA UPORABO V  
UASB REAKTORJU**

DIPLOMSKO DELO

Avtor: Marko KOROŠA

Mentor: doc. dr. Gregor D. Zupančič

Nova Gorica, 2013

## IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Marko KOROŠA

## ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Gregorju D. Zupančiču za usmerjanje in strokovno pomoč ter celotnemu kolektivu podjetja IOS d.o.o. Prav tako se zahvaljujem dr. Maji Bauman za pomoč in koristne nasvete pri delu v laboratoriju. Iskrena zahvala gre tudi moji družini, ki je v času študija in nastajanja diplomskega dela verjela vame in me spodbujala.

## POVZETEK

Diplomsko delo obravnava obdelavo odvečnega aktivnega blata iz komunalne čistilne naprave Laško. Osredotočil sem se na hidrolizo odpadnega blata pri različnih pogojih obdelave za uporabo v UASB reaktorju. Preveril sem učinkovitost alkalne in kislinske hidrolize, kot tudi hidrolize z ultrazvokom ob dodatku NaOH. Preskuse hidrolize sem izvedel pri različnih temperaturah ob različnem dodatku kemikalij, in sicer natrijevega hidroksida (NaOH) in klorovodikove kisline (HCl). Vse meritve sem izvajal v časovnih intervalih. Kot analizne metode sem uporabil določanje kemijske potrebe po kisiku (KPK), meritve pH vrednosti, koncentracije suhe in organske snovi, deleža trdega in tekočega dela blata in bioplinskega potenciala (BP). Rezultate sem vrednotil na podlagi rezultatov meritev pred in po obdelavi odpadnega blata. Določeval sem delež ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK, spremembo vrednosti suhe in organske snovi, spremembe deleža trdega in tekočega dela, delež biorazgradljivosti in povečanje bioplinskega potenciala obdelanega blata. Rezultati preskusov hidrolize odpadnega blata predstavljajo učinkoviti način za zmanjšanje trdnega dela odpadnega blata in povečanja ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoče. Za najučinkovitejši proces hidrolize se je izkazala hidroliza z ultrazvokom ob dodatku luga. Dosegel sem 86,1 odstotno ekstrakcijo organske snovi, zmanjšanje koncentracije suhe snovi za 63,0 odstotkov in bioplinski potencial  $0,123 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}\text{KPK}$ . Rezultati za ostala obdelana blata so slabši; najbolj se približajo blata obdelana pri visokih temperaturah (140, 160 in 180 °C) in dodatku luga, vendar so zaradi velike potrebe po toplotni energiji ekonomsko nesmiselne.

*Ključne besede: bioplinski potencial, ekstrakcija KPK, hidroliza blata, odpadno blato, UASB reaktor*

## ABSTRACT

The thesis discusses treatment of waste activated sludge from municipal waste water treatment plant Laško. It is focused on the hydrolysis of waste activated sludge at different processing conditions for subsequent treatment in the UASB reactor. In the laboratory the effectiveness of alkaline and acid hydrolysis and the hydrolysis by ultrasound with the addition of NaOH was investigated. Waste activated sludge hydrolysis tests were performed at different temperatures and different addition of chemicals as NaOH and/or HCl. All analyses were done in time intervals. Analysed were chemical oxygen demand (COD), pH, dry and organic solids, the proportion of solid and liquid phase of treated and untreated sludge and biogas potential (BP). The effectiveness of the hydrolysis was evaluated on the basis of analyses prior and after treatment of sewage sludge. Parameters used for evaluation were; percentage of extraction organic matter from solid to liquid phase on the basis of COD, change in the share of dry and organic matter, change in the share of solid and liquid phase, share of biodegradation and biogas potential for treated sludge. Results showed that hydrolysis treatment of sewage sludge represents an effective treatment method to reduce solids of waste activated sludge and increase extraction of organic matter from solid to liquid phase. The most efficient hydrolysis process was hydrolysis by ultrasound with the addition of NaOH. Result showed an 86.1% extraction of organic matter, reducing the concentration of dry matter by 63,0% and BP of 0.123 m<sup>3</sup>/kg COD. Results for the other sludge treatments at other conditions are less favourable. The closest process is hydrolysis at high temperature (140, 160 and 180 °C) and the addition of alkali. Treatments at high temperatures demand excess amounts of energy, therefore they are environmentally and economically unacceptable.

*Keywords: biogas potential, COD extraction, sludge hydrolysis, UASB reactor, waste activated sludge*

## SEZNAM SIMBOLOV IN OKRAJŠAV

|      |  |
|------|--|
| BČN  | Biološka čistilna naprava                                  |
| BP   | Bioplinski potencial [ $\text{m}^3/\text{kg}$ KPK]         |
| EKS  | Ekstrakcija trdo-tekoče [%]                                |
| FAS  | Železo-amonijev sulfat                                     |
| KČN  | Komunalna čistilna naprava                                 |
| KPK  | Kemijska potreba po kisiku [ $\text{mg}/\text{l}$ ]        |
| MP   | Metanski potencial [ $\text{m}^3/\text{kg}$ KPK]           |
| OOR  | Organska obremenitev reaktorja [ $\text{g}/\text{l}$ KPK]  |
| PE   | Populacijski ekvivalent [ $\text{kg}/\text{preb.d.}$ ]     |
| SPB  | Specifična proizvodnja bioplina [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ] |
| UASB | Anaerobni reaktor s plastjo granul                         |

## KAZALO VSEBINE

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | UVOD .....   | 1  |
| 1.1   | Predstavitev problema .....  | 1  |
| 1.2   | Cilji diplomskega dela.....  | 1  |
| 2     | TEORETIČNI DEL.....  | 3  |
| 2.1   | Splošno o komunalni čistilni napravi Laško .....   | 3  |
| 2.2   | Anaerobna čistilna naprava .....   | 3  |
| 2.2.1 | Delovanje pivovarniške anaerobne naprave .....   | 4  |
| 2.2.2 | Anaerobni proces.....  | 7  |
| 2.2.3 | Parametri anaerobne razgradnje .....   | 8  |
| 2.3   | Aerobna čistilna naprava .....   | 11 |
| 2.3.1 | Odvečno blato iz komunalne čistilne naprave.....   | 13 |
| 2.4   | Obdelava odvečnega blata iz KČN .....  | 14 |
| 2.4.1 | Termična hidroliza .....   | 15 |
| 2.4.2 | Alkalna hidroliza .....  | 16 |
| 2.4.3 | Kislinska hidroliza.....   | 16 |
| 2.4.4 | Hidroliza z ultrazvokom.....   | 17 |
| 2.5   | Pridobivanje bioplina iz odpadne vode .....  | 17 |
| 3     | MATERIALI IN METODE .....  | 18 |
| 3.1   | Eksperimentalna zasnova za laboratorijske preskuse.....  | 18 |
| 3.2   | Analizne metode.....   | 19 |
| 3.2.1 | Določevanje pH vrednosti vzorcev .....   | 19 |
| 3.2.2 | Kemijska potreba po kisiku (KPK) .....   | 20 |
| 3.2.3 | Določanje koncentracije suhe snovi, organske snovi in mineralne snovi do konstantne teže ..... | 22 |
| 3.2.4 | Določanje deleža tekočega in trdega dela .....   | 23 |
| 3.2.5 | Določanje bioplinskega potenciala (BP) .....   | 23 |
| 3.3   | Parametri za vrednotenje rezultatov .....  | 26 |
| 3.3.1 | Deleža ekstrakcije organskih snovi iz trdnega v tekoče na podlagi KPK. ....                    | 26 |
| 3.3.2 | Določanje spremembe koncentracije suhe in organske snovi po obdelavi .....                     | 26 |
| 3.3.3 | Določanje biorazgradljivosti .....   | 27 |
| 4     | REZULTATI IN RAZPRAVA .....  | 29 |
| 4.1   | pH vrednost .....  | 29 |
| 4.2   | Tekoči in trdi del .....   | 32 |
| 4.3   | Suha in organska snov.....   | 35 |
| 4.4   | KPK obdelanih vzorcev .....  | 37 |
| 4.5   | Ekstrakcija organske snovi iz trdo v tekoče na podlagi KPK .....                               | 38 |
| 4.6   | Biorazgradljivost .....  | 41 |
| 4.7   | Bioplinski potencial (BP).....   | 42 |
| 4.8   | Ekonomska učinkovitost obdelave zaradi zmanjšanja količine odvečnega blata.....                | 46 |
| 5     | ZAKLJUČEK.....   | 48 |
| 6     | VIRI.....  | 49 |

## SEZNAM SLIK

|   |    |
|---|----|
| Slika 1: Postrojenje anaerobne čistilne naprave Laško (Klemenčič in Vojvodič, 2008) .....   | 4  |
| Slika 2: Naprava za kondicioniranje anaerobnega reaktorja (Klemenčič in Vojvodič, 2008) .....   | 5  |
| Slika 3: UASB reaktor (Klemenčič in Vojvodič, 2008).....  | 6  |
| Slika 4: Shema anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2011).....  | 7  |
| Slika 5: Sistem čiščenja odpadne vode z aktivnim blatom (Roš, 2005).....  | 11 |
| Slika 6: Aerobna in anaerobna čistilna naprava Laško .....  | 12 |
| Slika 7: Potek sestavin blata pri postopku hidrolize.....   | 15 |
| Slika 8: Naprava za določanje bioplinskega potenciala (Bioprocess Control, 2010).....   | 24 |
| Slika 9: Odvisnost pH vrednosti od dodane količine luga oz. kisline .....   | 29 |
| Slika 10: Spreminjanje pH vrednosti obdelanega blata od 1 do 4 po času.....   | 30 |
| Slika 11: Spreminjanje pH vrednosti za obdelana blata od 1, 4, 5 in 6 po času.....  | 30 |
| Slika 12: Spreminjanje pH vrednosti za obdelano blato 11 po času .....  | 31 |
| Slika 13: Spreminjanje pH vrednosti za obdelana blata od 12 do 16 po času.....  | 31 |
| Slika 14: Blato 9 po centrifugiranju pred in po obdelavi .....  | 33 |
| Slika 15: Sprememba deleža tekočega dela po obdelavi blata preračunano na 20 % suhe snovi<br>trdega dela .....  | 34 |
| Slika 16: Zmanjšanje deleža koncentracije suhe snovi in organske snovi v trdnem delu blata ..   | 36 |
| Slika 17: Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK za blata 1 in 5 po<br>času 48 ur .....  | 38 |
| Slika 18: Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK za blata obdelana Z<br>ultrazvokom ob dodatku luga in času 10 min.....        | 39 |
| Slika 19: Primerjava blat 4, 6 in 11 .....  | 39 |
| Slika 20: Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK za vsa blata po<br>koncu obdelave.....  | 40 |
| Slika 21: Biorazgradljivost obdelanih blat .....  | 41 |
| Slika 22:Metanski potencial (MP) za standard glukoze z KPK 500 mg/l.....  | 42 |
| Slika 23: Bioplinski potencial v m <sup>3</sup> /kg KPK po času zadrževanja v napravi Bio Process Control<br>AMPTS II za najbolj razgradljiva blata ..... | 44 |
| Slika 24: Primerjava bioplinskih in metanskih potencialov obdelanih blat .....  | 45 |
| Slika 25: Letni prihranek pri upravljanju z čistilno napravo ob obdelavi odvečnega blata<br>komunalne čistilne naprave.....                               | 46 |



## SEZNAM TABEL

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Parametri anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2011 po Dueblin in Steinhauser, 2008) .....  | 8  |
| Tabela 2: Optimalne in inhibitorne koncentracije ionov iz anorganskih soli (Zupančič in Grilc, 2011) .....  | 10 |
| Tabela 3: Inhibitorne in toksične koncentracije težkih kovin (Zupančič in Grilc, 2011) .....  | 11 |
| Tabela 4: Koeficienti prirasta celične biomase pri biološkem čiščenju (Roš, 2005) .....   | 13 |
| Tabela 5: Lastnosti blat iz BČN (Roš in Zupančič, 2010) .....   | 13 |
| Tabela 6: Tipična kemijska sestava blata (Roš in Zupančič, 2010) .....  | 14 |
| Tabela 7: Rezultati meritev različnih avtorjev (Neyens in sod., 2003a) .....  | 16 |
| Tabela 8: Predhodne meritve termične obdelave blata ob dodatku HCl (Neyens in sod., 2003a) .....  | 17 |
| Tabela 9: Pogoji za eksperimentalni del .....   | 19 |
| Tabela 10: Delež (W) tekočega dela surovega blata, deleža (W) tekočega dela po obdelavi in delež spremembe deleža (W) trdega dela po obdelavi ..... | 32 |
| Tabela 11: Koncentracija suhe in organske snovi v trdem delu pred in po obdelavi blata .....  | 35 |
| Tabela 12: KPK surovega blata in tekočega dela blata pred in po obdelavi .....  | 37 |
| Tabela 13: Bioplinski (BP) in metanski potencial (MP) v m <sup>3</sup> /kg KPK .....  | 43 |
| Tabela 14: Zbrani rezultati meritev obdelave blata .....  | 47 |

# 1 UVOD

Človek s svojo dejavnostjo in obstojem vsakodnevno proizvede določene količine odpadkov, ki obremenjujejo okolje. Do nedavnega se je večina odpadkov odlagala, danes pa ravnanje z odpadki teži k rešitvam, s katerimi bi lahko odpadno snov obdelali in ponovno uporabili ali jo uporabili kot energent. Čiščenje odpadnih vod predstavlja velik vir energije kot tudi končni uporabni material v različnih gospodarskih panogah.

Čiščenje odpadnih vod je v Sloveniji in drugod po svetu v velikem vzponu. Čistilne naprave omogočajo rešitve na področjih ohranjanja in vzdrževanja kakovosti vod in s tem rešujejo probleme povezane zaradi prekomernega onesnaženja vod na različnih področjih od industrije, kmetijstva pa vse do gospodinjstev. Določbe Kjotskega protokola zahtevajo vedno višje standarde, zato se od upravljavcev čistilnih naprav pričakuje razvijanje celovitih rešitev za doseganje zelenih standardov. Proces čiščenja komunalnih vod, katerih del je lahko tudi anaerobna presnova, predstavlja enega izmed procesov izkoriščanja obnovljivih virov energije, saj se pri procesu organski odpadki pretvorijo v mešanico plinov metana in ogljikovega dioksida, kar skupaj imenujemo bioplin. Proces proizvodnje bioplina poteka v hermetično zaprtih rezervoarjih t. i. bioreaktorjih. Sam proces čiščenja odpadnih vod lahko tako pripomore k nadomeščanju oz. zmanjšuje rabo fosilnih goriv in prispeva k okoljsko sprejemljivejšemu načinu ravnanja z odpadki.

## 1.1 Predstavitev problema

V procesu čiščenja odpadne vode iz komunalne čistilne naprave nastane odvečno aktivno blato, ki ga je pred nadaljnjim ravnanjem ali odlaganjem potrebno dodatno obdelati, kar pa za upravljavce čistilnih naprav prinaša velike stroške. Predmet raziskave v diplomski nalogi je pretvorba blata v topno obliko v tekoči fazi in posledično znižanje količine trdnega ostanka. Tekoča faza blata se lahko naknadno uporabi v UASB (Upflow anaerobic sludge blanket) reaktorju za povečanje proizvodnje bioplina. Termična hidroliza predstavlja eno izmed možnosti za doseganje ciljev utekočinjanja blata (Wilson in Novak, 2009), prav tako pa se uporablja tudi alkalna hidroliza (Neyes in sod., 2003b) in hidroliza z ultrazvokom. Določili naj bi se bolj ekonomični pogoji hidrolize blata pri konkretnih pogojih Komunalne čistilne naprave (KČN) Laško s ciljem, da bi tekoči del hidroliziranega blata uporabili kot so-substrat v UASB reaktorju za proizvodnjo bioplina.

## 1.2 Cilji diplomskega dela

Pričakovani rezultat dela je zmanjšana količina blata in visoka stopnja ekstrakcije trdo-tekoče, ki je nad 50-odstotki. Prav tako pričakujemo povišano biorazgradljivost blata v primerjavi z neobdelanim blatom za nadaljnjo uporabo proizvodnje bioplina v UASB reaktorju. Tako bomo odpadek pretvorili v energent. Določili bomo pogoje, ki se nanašajo predvsem na temperaturo, pH vrednost, vrednost suhe in organske snovi in čas zadrževanja v reaktorju ter amplitudo ultrazvoka, za uspešno delovanje procesa. Predstavili bomo, kakšni so ekonomski in okoljski učinki implementacije preskušanih metod hidrolize blata.

Diplomsko delo je zastavljeno z naslednjimi hipotezami:

Hipoteza 1: Z termično obdelavo blata ob dodatku kisline ali baze in obdelavo blata z ultrazvokom ob dodatku baze ter obdelavo blata samo z ultrazvokom, lahko dosežemo zmanjšanje trdega dela blata.

Hipoteza 2: Z fizikalno kemijsko obdelavo blata lahko dosežemo povečanje bioplinskega potenciala blata.

Hipoteza 3: Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK je višja za 50 % po fizikalno kemični obdelavi blata.

Hipoteza 4: Obdelava odvečnega blata iz KČN z fizikalno kemijskimi postopki je ekonomsko smiselna.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Splošno o komunalni čistilni napravi Laško

V diplomskem delu sem analiziral odvečno aktivno odpadno blato iz KČN Laško, ki sprejema komunalne vode iz občine Laško in Rimskih Toplic, kot tudi anaerobno obdelano odpadno vodo iz proizvodnje piva Pivovarne Laško.

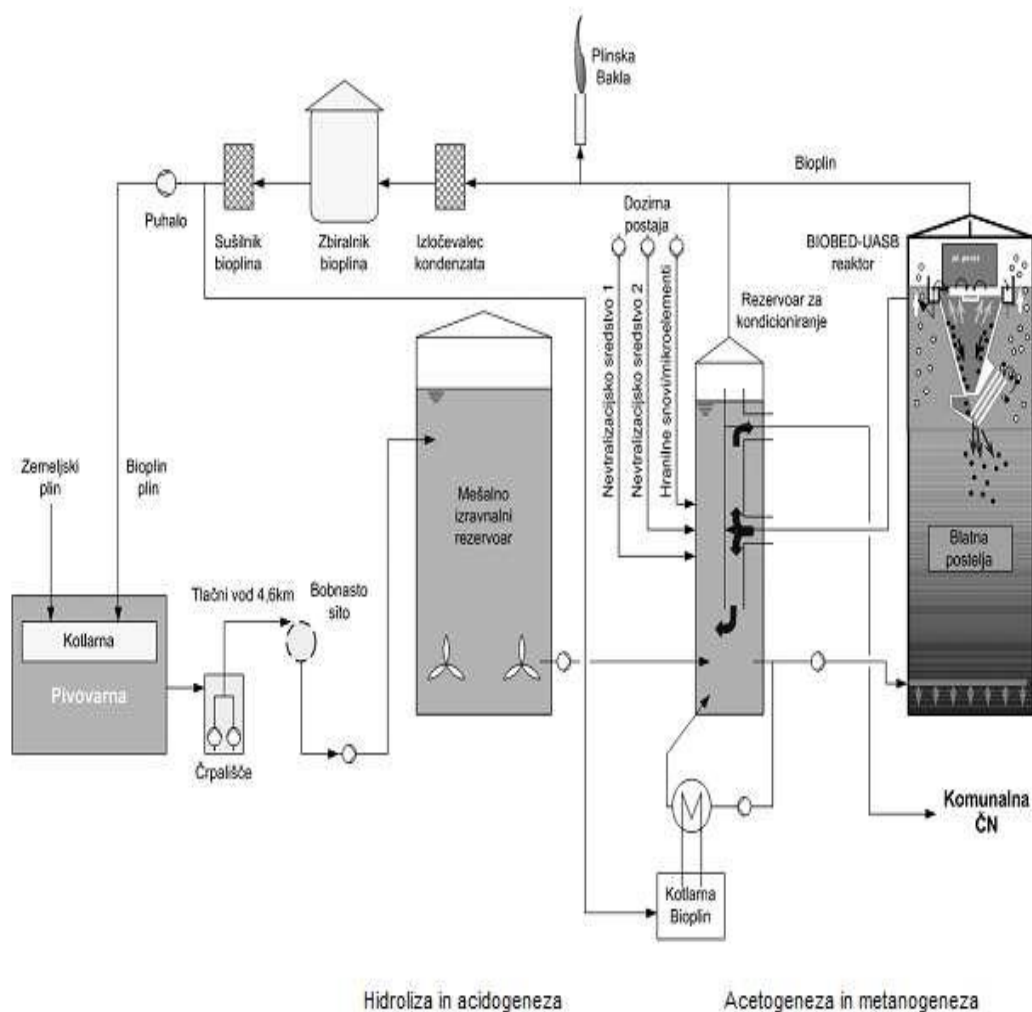
Sprejetje Uredbe o taksi za obremenjevanje voda iz leta 1995 (Uradni list R št. 41/95) je spodbudilo gradnjo čistilnih naprav. Sredstva za plačilo takse je bilo namreč mogoče neposredno uporabiti za rešitev problemov z onesnaževanjem voda iz industrijskih in komunalnih virov. Tako se je v letu 2004 pričela gradnja čistilne naprave (anaerobni del) za čiščenje pivovarniške odpadne vode in komunalne odpadne vode iz kanalizacijskega sistema občin Laško in Rimske Toplice. Obe napravi imata zmogljivost 113.000 PE, kar razdelimo na aerobni del (38.000 PE) in anaerobni del (75.000 PE). Letna proizvodnja Pivovarne Laško znaša približno 1,2 mio. hl., letna količina odpadne vode, ki nastaja pri tem pa znaša približno 450.000 m<sup>3</sup> (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

Vso odpadno vodo, ki nastane v procesu proizvodnje in polnjenja piva, dovedejo v anaerobni del čistilne naprave, ki predstavlja fazo pred čiščenja. Odpadna voda iz postopka predčiščenja je nato dovedena v aerobni del, kjer se združi s komunalnimi vodami občin Laško in Rimske Toplice. Stopnja čiščenja obeh faz je zelo visoka in celo presega načrtovane parametre čiščenja.

Izgradnja komunalne čistilne naprave Laško je primer dobre prakse, saj gre za sodelovanje kapitalne družbe Pivovarne Laško, javnega sektorja občine Laško in vladnih služb Ministrstva za okolje in prostor (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

### 2.2 Anaerobna čistilna naprava

Čiščenje odpadnih vod je lahko sestavljeno iz različnih stopenj čiščenja. Primarno čiščenje je lahko fizikalno in/ali kemijsko. Za pivovarniško vodo je najpomembnejša nevtralizacija sekundarnega ali biološkega čiščenja (aerobnega ali anaerobnega) in terciarnega postopka, ki zajema predvsem odstranjevanje dušikovih (nitrifikacija in denitrifikacija) in fosforjevih spojin. Anaerobna razgradnja (Slika1) temelji na čiščenju odpadnih voda brez prisotnosti kisika in oksidiranih dušikovih spojin (nitrat in nitrita). V postopku se organske spojine s pomočjo anaerobnih heterotrofnih mikroorganizmov v prvi fazi pretvorijo v nižje maščobne kisline, nato v vodo, metan, ogljikov dioksid in biomaso. Mikroorganizmi sprejmejo kisik iz organskih spojin ali iz sulfatnega iona (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Prisotnost kisika in dušika v obliki nitrata ali nitrita v sistemu zavira delovanje mikroorganizmov. V primeru odpadne vode s koncentriranimi organskimi snovmi samo anaerobna razgradnja ni zadostna, saj organske snovi ne razpadejo popolno. Anaerobno očiščeno vodo je treba dodatno čistiti še v aerobni fazi (Roš, 2005).



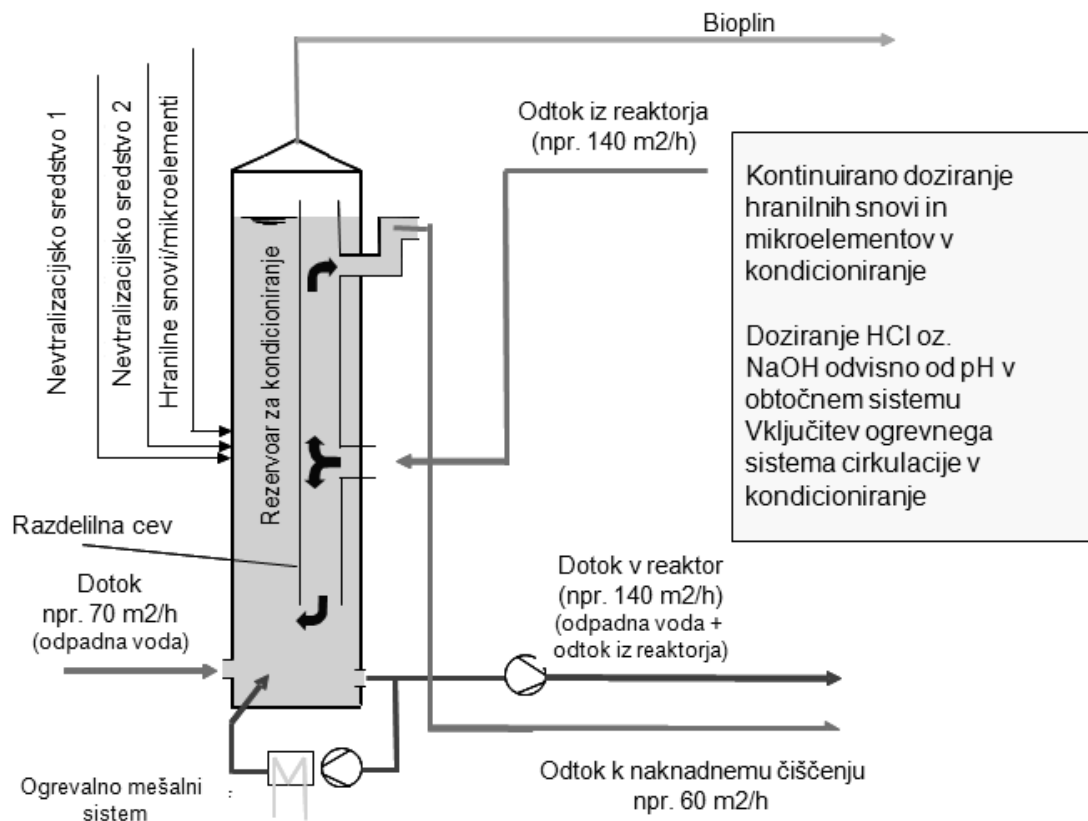
**Slika 1: Postrojenje anaerobne čistilne naprave Laško (Klemenčič in Vojvodič, 2008)**

### 2.2.1 Delovanje pivovarniške anaerobne naprave

Odpadna voda iz pivovarne Laško se črpa po tlačnem cevovodu dolžine 4,6 km in premera 260 mm. Najprej se odstranijo trdni delci na t. i. bobnastem situ, ki se jih nato vodi do kontejnerja in se jih odpelje na deponijo. Po stopnji mehanskega čiščenja pride odpadna voda v mešalno izravnalni bazen, katerega prostornina znaša 4000 m<sup>3</sup> in povprečni pretok 1370 m<sup>3</sup>/dan. V mešalno izravnalnem bazenu se odpadna voda meša, kar služi izravnavi nihanj količine odpadne vode in nihanj v njeni sestavi. Mešalno izravnalni bazen služi tudi prvima dvema stopnjama štiristopenjskega anaerobnega procesa razgradnje, in sicer hidrolize in okisanja (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

Do stopnje kondicioniranja se odpadna voda segreje na temp. 33 °C. Sistem ogrevanja poteka po protitoku tople vode segrete na 80 °C preko izmenjevalca. Topla voda izmenjevalca je pripravljena v kotlarni z izrabo proizvedenega bioplina (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

Nato nastopi biološka stopnja – kondicioniranje (Slika 2), kjer je odpadna voda iz mešalno izravnalnega bazena s centrifugirnimi črpalkami dovedena v rezervoar za kondicioniranje. Tukaj sledi doziranje natrijevega luga ali kisline za prilagoditev pH-vrednosti. Prilaganje vsebine rezervoarja se izvaja s pomočjo potopnih mešal (Klemenčič in Vojvodič, 2008).



**Slika 2: Naprava za kondicioniranje anaerobnega reaktorja (Klemenčič in Vojvodič, 2008)**

Po stopnji kondicioniranja se odpadna voda dovede v BIOBED – UASB reaktor (Slika 3). Tehnologija UASB reaktorja je bila razvita v 70. letih prejšnjega stoletja in velja za najbolj uporabljeno tehniko anaerobnega čiščenja organsko in visoko obremenjenih odpadnih voda (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

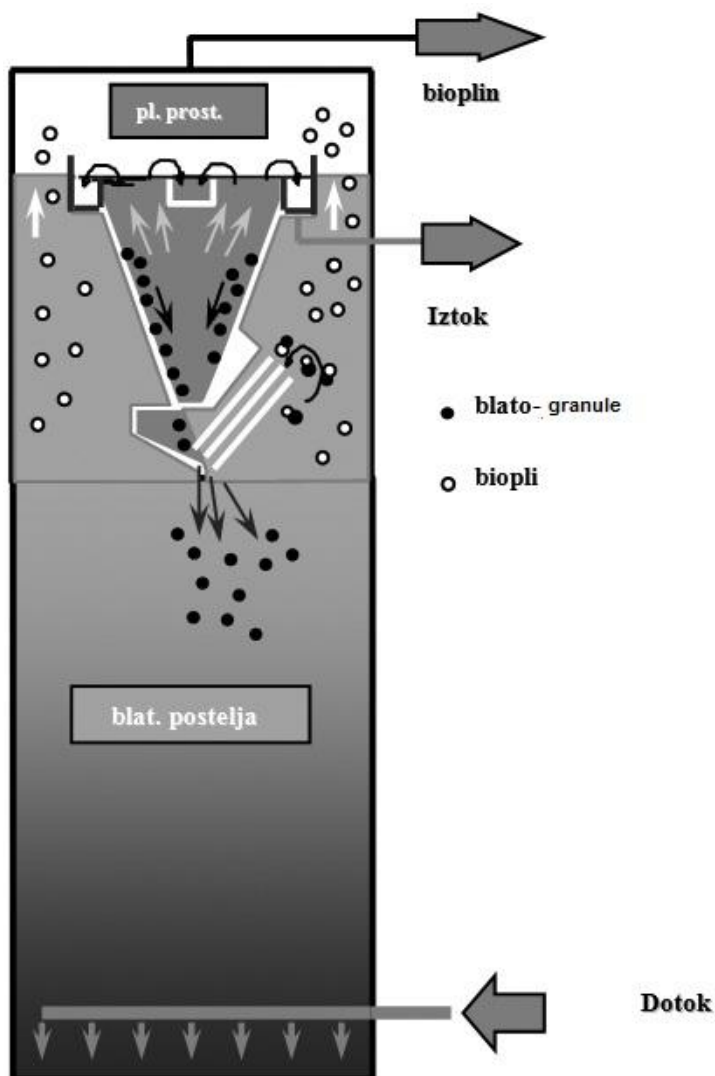
UASB postopek temelji na koncentriranju anaerobne bakterijske mase t. i. blatnih granul, ki predstavljajo krogljčasto agromelioracijo anaerobnih mikroorganizmov s premerom 1-5 mm na anorganskem jedru (Klemenčič in Vojvodič, 2008). Granule blata so zelo obstojne in hitro usedljive (Roš in Zupančič, 2010). UASB reaktor je obtočen v vertikalni smeri od spodaj navzgor (Klemenčič in Vojvodič, 2008). Posebno mešanje ni potrebno, saj se sistem meša s črpanjem vode skozi plast granul. Nad plastjo teh granul je voda, ki vsebuje nekaj granul, ki se dvigajo zaradi nastalega bioplina. Razvoj granul zahteva nekoliko več časa, okrog en mesec, odvisen pa je tudi od odpadne vode. Granulacija je uspešnejša, če odpadna voda vsebuje ogljikove hidrate ali sladkorje, manj uspešna pa, če vsebuje visoko koncentracijo proteinov. Na razvoj granul vplivajo še pH, ki mora biti okrog 7, hitrost toka skozi reaktor in dodatki hraniv (dušikovih in fosforjevih spojin). Priporočljivo razmerje KPK:N:P med uvajanjem v reaktor je 300:5:1, medtem ko je med delovanjem lahko tudi 6000:5:1. Tvorbo granul lahko zavira previsoka koncentracija suspendiranih snovi v odpadni vodi (Roš in Zupančič, 2010).

Velika prednost sistema je majhen prirast biomase (manj kot 5 odstotkov) in relativno kratek zadrževalni čas odpadne vode v sistemu (Roš in Zupančič, 2010). Odpadna voda doteka v razdelilni sistem na dnu reaktorja, ki razdeli tok vode, tako da je zagotovljeno enakomerno mešanje blatne posteljice (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

Ločitev mešanice plinov, vode in zmesi blata se dogaja v glavi reaktorja s pomočjo trofaznih izločevalnih modulov. Nato očiščena odpadna voda pride preko prelivnih robov v sistem zbirnega korita in je vodena v odvodni jašek reaktorja (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

Produkta izmenjave snovi anaerobne razgradnje sta v glavnem plina metan in ogljikov dioksid, kar skupaj imenujemo bioplin. Proizveden bioplin se nato pod določenim tlakom vodi v sistem zbirnega korita, kjer se lahko porabi v različne namene (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

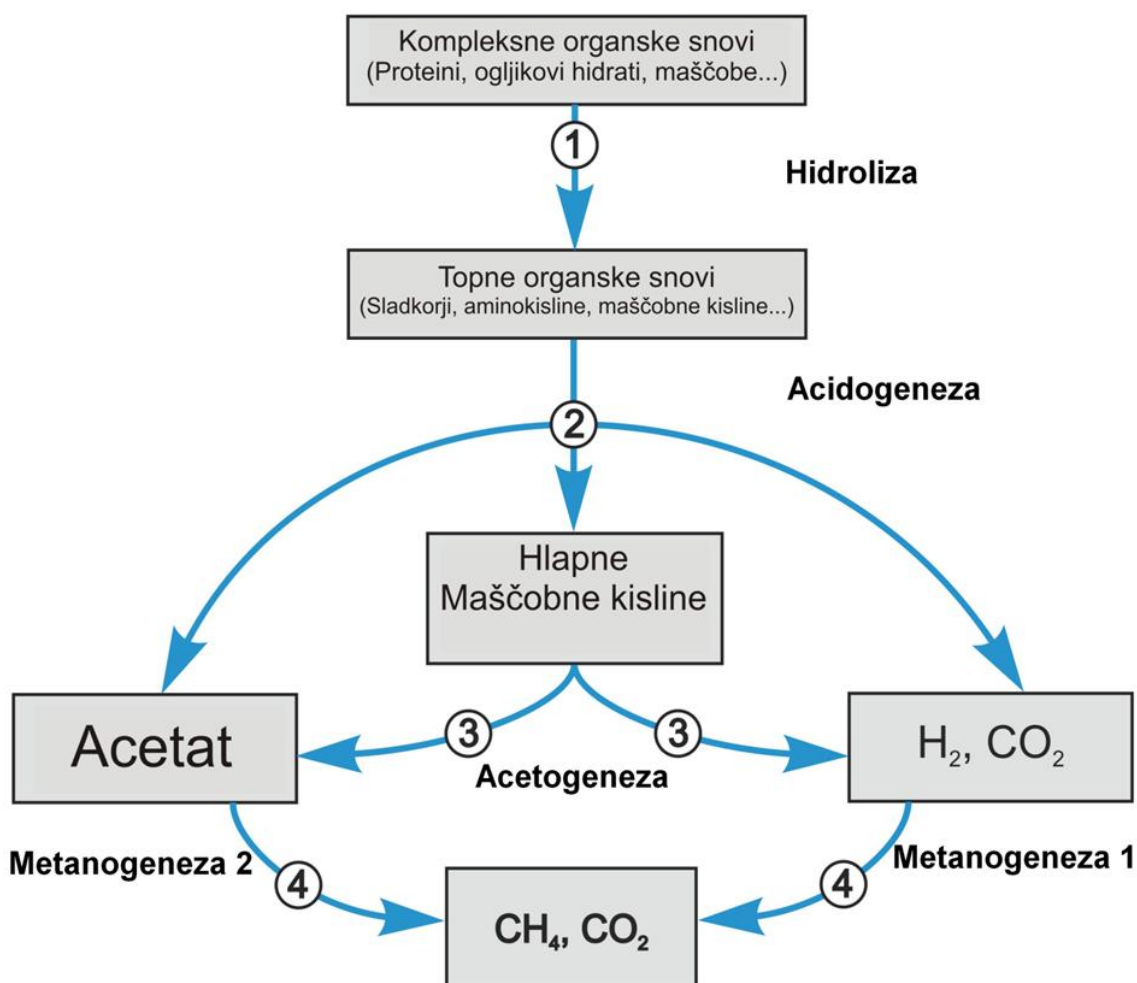
Na dnu reaktorja so montirane ekscentrične polžaste črpalke, ki odvajajo odvečno blato iz reaktorja. Odstranjeno blato je nato vodeno v nadaljnjo obdelavo.



Slika 3: UASB reaktor (Klemenčič in Vojvodič, 2008)

## 2.2.2 Anaerobni proces

Organska snov (biomasa) je sestavljena iz različnih organskih spojin. Za doseganje energetskih potencialov čiščenja odpadnih vod je potrebno verigo kompleksnih organskih snovi (polimeri) razbiti na manjše dele (Zupančič in Grilc, 2011). Ti manjši deli predstavljajo mono- in oligomere, kot so glukoza, glicerol, purini, piridini itn. (Al Seadi in sod., 2010). Proces razpada kompleksih organskih snovi (proteini, ogljikovi hidrati, maščobe ...) v topne organske snovi (sladkorji, aminokisliline, maščobne kisline ...) imenujemo hidroliza in predstavlja prvo stopnjo štiristopenjskega procesa razgradnje organske snovi v anaerobnem reaktorju (Slika 4).



Slika 4: Shema anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2011)

Hidroliza je lahko pospešena mehanično, termično ali kemično pred obdelavo (Zupančič in Grilc, 2011). Hidroliza je v večini biološki proces, kjer bakterije proizvajajo eksoencime. Encimi nato napadejo nerazkrojene delce snovi, ki jih bakterije še nadalje razpadajo/presnavljajo in jih porabljajo za lasten proces razgradnje (Al Seadi in sod., 2010). Hidroliza je lahko tudi združen proces biokemijskih (uporaba zunajceličnih encimov), kemijskih (uporaba kataliziranih reakcij) ter fizikalnih (uporaba toplotne energije in pritiska) procesov v naravi (Zupančič in Grilc, 2011). Proces hidrolize zagotavlja majhne količine bioplina, največ bioplina se proizvede v metanogeni fazi (Al Seadi in sod., 2010).



V drugi stopnji anaerobne razgradnje - acidogenezi, kvasne bakterije pretvarjajo hidrolizne proizvode (aminokisliline, enostavne sladkorje in maščobne kisline) v metanogene substrate. V večini so acetat, ogljikov dioksid in vodik (70 %), kot tudi hlapne maščobne kisline in alkoholi (30 %) (Al Seadi in sod., 2010). Acetat in vodik sta lahko takoj uporabljena s strani metanogenih bakterij, medtem ko morajo biti hlapljive maščobne kisline najprej presnovljene v snovi uporabne za metanogene bakterije (Zupančič in Grilc, 2011).

Tretja stopnja anaerobne razgradnje je acetogeneza. V tej stopnji nastanejo enostavne molekule s pomočjo acetogenih bakterij, ki pretvarjajo hlapljive maščobne kisline v očetno kislino, vodik in ogljikov dioksid (Zupančič in Grilc, 2011). Hlapne maščobne kisline z ogljikovimi verigami daljšimi od dveh enot in alkoholi z verigami daljšimi od ene enote se oksidirajo v acetat in vodik. Nastali vodik lahko poveča vodikov parcialni tlak, ki ovira metabolizem acetogenih bakterij. Acetogeneza in metanogeneza navadno potekata vzporedno (Al Seadi in sod., 2010).

Zadnja stopnja predstavlja metanogeno fazo, kjer metanogene arheje izrabljajo vmesni produkt predhodne faze v metan, ogljikov dioksid in vodo. Optimalno pH območje za metanogene bakterije je med pH 6.5 in pH 8 (Zupančič in Grilc, 2011). V metanogeni fazi največ metana nastane iz acetata (90 %), ostali del (10 %) pa nastane iz pretvorbe vodika in ogljikovega dioksida. Na metanogenezo močno vplivajo sestava substrata, hitrost dovajanja substrata, temperatura, pH vrednost, možen vdor kisika v proces in preobremenitev reaktorja (Al Seadi in sod., 2010).

### 2.2.3 Parametri anaerobne razgradnje

Optimalni okoljski parametri so pogoj za doseganje ciljev obratovanja anaerobne razgradnje. Mikrobiološki metabolizem je odvisen od več faktorjev, ki morajo biti previdno kontrolirani. Najbolj občutljive na spremembe parametrov so metanogene bakterije, ki imajo daljši regeneracijski čas in manjši prirast kot mikroorganizmi v ostalih stopnjah razgradnje (Zupančič in Grilc, 2011).

V Tabeli 1 so predstavljeni optimalni parametri anaerobne razgradnje.

**Tabela 1: Parametri anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2011 po Dueblin in Steinhauser, 2008)**

| Parameter           | Hidroliza/Acidogeneza | Metanogeneza             |
|---------------------|-----------------------|--------------------------|
| Temperatura         | 25-35 °C              | Mezofili: 30-40 °C       |
|                     |                       | Termofili: 50-60 °C      |
| pH                  | 5,2-6,3               | 6,7-7,5                  |
| C:N razmerje        | 10-45                 | 20-30                    |
| Redoks potencial    | +400 do -300 mV       | Manj kot -250 mV         |
| C:N:P:S razmerje    | 500:15:5:3            | 600:15:5:3               |
| Elementi v sledovih | Ni posebnih zahtev    | Potrebni: Ni, Co, Mo, Se |

### 2.2.3.1 Temperatura

Proces anaerobne razgradnje lahko poteka v širokem temperaturnem območju med 5 °C in 65 °C. Splošno so znana in uporabljena tri temperaturna območja, in sicer psihofilno (15-20 °C), mezofilno (30-40 °C) in termofilno območje (50-60 °C). Z višanjem temperature se reakcijska stopnja viša. Idealna termofilna razgradnja je na primer približno 4-krat hitrejša od mezofilne, vendar se zaradi inhibinarnih faktorjev zmanjša na približno 2-krat. Majhna nihanja v termofilnem območju ( $\pm 2$  °C) lahko povzročijo tudi za 30 % manjšo proizvodnjo bioplina, zato nihanja temperature v tem območju naj ne bi bila večja od  $\pm 1$  °C (Zupančič in Grilc, 2011). Mezofilno območje je manj občutljivo in lahko prenese nihanja okrog  $\pm 3$  °C. V vsaki stopnji razgradnje so prisotni določeni mikroorganizmi, ki se razlikujejo po temperaturi delovanja. Temperatura tako vpliva na optimalno delovanje mikroorganizmov, topnost plinov (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S), viskoznost zmesi (difuzija razkrojenega materiala) in kemične reakcije (Zupančič in Grilc, 2011).

Prednosti višje temperature v procesu so; učinkovito uničenje patogenov, skrajšan zadrževalni čas (proces je hitrejši in bolj učinkovit), boljša razgradnja in razpoložljivost substratov, boljša degradacija trdih substratov, boljše izkoriščanje substratov ter boljša zmožnost ločevanja tekočega in trdega dela (Al Seadi in sod., 2010). Pri višjih temperaturah lahko energijo, potrebno za doseganje konstantne temperature, kompenziramo z večjo količino pridobljenega bioplina. Slabosti višjih temperatur so večje tveganje za zadrževanje amonijaka, potrebna je večja energija za segrevanje reaktorja in pojavi se lahko visoka stopnja neuravnoveženosti (Al Seadi in sod., 2010).

### 2.2.3.2 Redoks potencial

V anaerobnem procesu je nizek redoks potencial nujen, saj metanogene arheje za optimalno delovanje potrebujejo redoks potencial med -300 in -330 mV. Za doseg takšnega redoks potenciala je pomembno, da ne dodajamo oksidirajoče snovi kot so kisik, nitrat, nitriti ali sulfat (Zupančič in Grilc, 2011).

### 2.2.3.3 Razmerje C:N

Masno razmerje C:N:P:S v biomasi mikroorganizmov je približno 100:10:1:1. Idealno razmerje C:N je 20-30:1 in C:P 150-200:1. Razmerje C:N večje od 30 lahko povzroči počasnejše razmnoževanje mikroorganizmov zaradi malo nastalih proteinov, energije in strukturnega materiala v presnovi mikroorganizmov (Zupančič in Grilc, 2011).

Razmerje C:N manjše od 3:1 je rezultat uspešne presnove, vendar če imamo substrat bogat z dušikom, lahko zaradi amonijaka pride do inhibicije razgradnje. Koncentracija amonijaka preko 3000 mg/l in pH preko 7.4 je toksičen za bakterije v mezofilnem temperaturnem območju. Metanogene bakterije so še posebej občutljive na amonijak, in sicer lahko pride do inhibicije pri koncentraciji 2200 mg/l amonijevega dušika (Zupančič in Grilc, 2011).

#### 2.2.3.4 pH

Največji vpliv na anaerobno razgradnjo ima pH. Optimalni izkoristek metanogenih mikroorganizmov je med pH 6,5 in 7,5. V UASB-reaktorjih, kjer se izrabljajo tekoči substrati z malo raztopljenimi trdnimi snovmi, je optimalen pH od 6,9 do 7,1 (Zupančič in Grilc, 2011).

Za ohranjanje oz. stabilnost pH skrbita dva puferska sistema:

- Ogljikov dioksid – hidrogen karbonat – karbonatni puferski sistem. Med razgradnjo se CO<sub>2</sub> nenehno proizvaja in pretvarja v plinasto obliko. Ob nižanju pH vrednosti se CO<sub>2</sub> raztaplja v reaktorju v obliki nenabitih molekul. Z večjimi pH vrednostmi raztopljen CO<sub>2</sub> tvori ogljikovo kislino, ki ionizira in sprošča vodikove ione. Pri pH 4 je ves CO<sub>2</sub> v obliki molekule, medtem ko je pri pH 13 raztopljen kot karbonat (Zupančič in Grilc, 2011).
- Amonijak – amonijev puferski sistem. Z nižjo vrednostjo pH so amonijeve ioni oblikovani z oddajanjem hidroksilnih ionov. Z večanjem pH vrednosti nastaja več prostih molekul amonijaka (Zupančič in Grilc, 2011).

Padec pH vrednosti je mogoč zaradi hitro razgradljive organske snovi, prisotnosti toksičnih elementov, padca temperature ali zaradi preobremenitve reaktorja. V takšnih primerih je možno pH vrednosti vzdrževati z dodajanjem Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> ali NaOH. Treba je paziti na koncentracije dodanih nevtralizacijskih sredstev, saj lahko povzročijo inhibicijo (Zupančič in Grilc, 2011).

#### 2.2.3.5 Inhibitorne snovi

Nekatere snovi v anaerobni razgradnji, ki so potrebne v majhnih koncentracijah, so lahko v večjih koncentracijah inhibitorne (Zupančič in Grilc, 2011).

Amonijak je proizveden z biološko degradacijo nitratnih snovi, običajno v obliki proteinov in uree (Chen, 2005 po Kayhanian, 1999). Posebej so občutljive na povečane koncentracije amonijaka metanogene bakterije, kar lahko privede tudi do inhibicije rasti (Chen, 2005 po Kayhanian, 1994). Pri koncentracijah v območju 4051-5734 mg NH<sub>3</sub>-N /l so acidogene bakterije močno prizadete, medtem ko metanogene bakterije izgubijo 56,5 % aktivnosti (Chen, 2005 po Koster in Lettinga, 1988).

Tabela 2 predstavlja maksimalne inhibitorne koncentracije ionov iz anorganskih soli:

**Tabela 2: Optimalne in inhibitorne koncentracije ionov iz anorganskih soli (Zupančič in Grilc, 2011)**

|          | Optimalna koncentracija mg/l | Zmerna inhibicija mg/l | Popolna inhibicija mg/l |
|----------|------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Natrij   | 100-200                      | 3500-5500              | 16000                   |
| Kalij    | 200-400                      | 2500-4500              | 12000                   |
| Kalcij   | 100-200                      | 2500-4500              | 8000                    |
| Magnezij | 75-150                       | 100-1500               | 3000                    |

Inhibicija zaradi natrija se pojavi predvsem, kadar so substrati odpadki, ki vsebujejo velike količine soli, ali kadar so za nevtralizacijske procese uporabljene visoke koncentracije natrija. Za preprečevanje inhibicije zaradi natrija se uporabljajo tehnike pranja substrata. Natrij kot nevtralizacijsko sredstvo je lahko nadomestljiv z apnom (Zupančič in Grilc, 2011).

Težke kovine (Tabela 3) imajo določene stimulatívne efekte na anaerobno razgradnjo, vendar so v večjih koncentracijah toksične (Zupančič in Grilc, 2011)

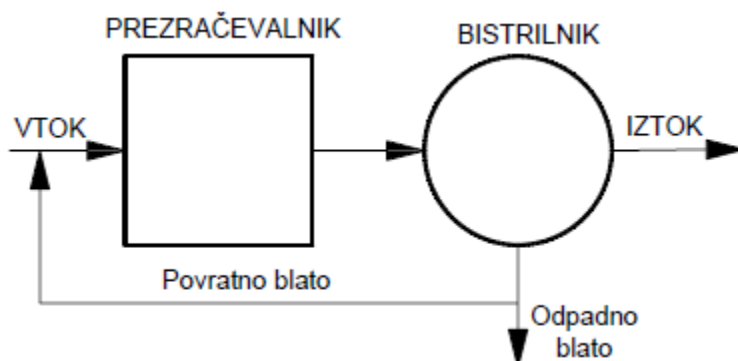
**Tabela 3: Inhibitorne in toksične koncentracije težkih kovin (Zupančič in Grilc, 2011)**

| Kovina           | Pričetek inhibicije mg/l | Toksično za mikroorganizme mg/l |
|------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Cr <sup>3+</sup> | 130                      | 260                             |
| Cr <sup>6+</sup> | 110                      | 420                             |
| Cu               | 40                       | 170                             |
| Ni               | 10                       | 30                              |
| Cd               | 70                       | 600                             |
| Pb               | 340                      | 340                             |
| Zn               | 400                      | 600                             |

Ostale organske snovi kot so razkužila, herbicidi, pesticidi, tenzidi in antibiotiki so lahko prisotne v substratu in lahko povzročajo nespecifično inhibicijo (Zupančič in Grilc, 2011).

### 2.3 Aerobna čistilna naprava

Aerobna faza predstavlja 2. fazo čiščenja tehnoloških odpadnih voda. Aerobna faza z aktivnim blatom (Slika 5) temelji na metodi čiščenja odpadne vode s suspendirano biomaso pri aerobni pogojih in je najbolj uporabljena metoda za proces odstranjevanja raztopljenih snovi, drobnih neraztopljenih snovi in koloidnih organskih onesnaževal iz odpadne vode. Aktivno blato sestavljajo združbe bakterij, gliv, praživali, kotačnikov in glistic ter uporabljajo metabolične reakcije za izdelavo kakovostnega iztoka s porabo organskih snovi ob prisotnosti kisika (Roš in Zupančič, 2010). Pri biološkem čiščenju se del organskih snovi in hraniv pretvori v biološko maso t. i. novo celično maso, ki je odvečna in jo je za pravilno delovanje čiščenja potrebno iz sistema sprosti odstranjovati (Roš, 2005).



**Slika 5: Sistem čiščenja odpadne vode z aktivnim blatom (Roš, 2005).**

Ob vtoku odpadne vode v čistilno napravo (Slika 6) s hitrostjo toka okrog 0,6 m/s nastopi mehansko čiščenje. Običajno je prva stopnja mehansko čiščenje z grabljami, ki zadržijo večje

predmete kot so veje, veliki kamni, gradbeni material in druge škodljive snovi. Po čiščenju z grabljami je naslednja stopnja odstranjevanje specifično težjih snovi v peskolovih. Te snovi ne razpadajo in so nerazgradljive. Lahko so organskega ali anorganskega izvora, in sicer so to peski, prod, gramoz, pepel, jajčne lupine, cigaretni filtri, sadne koščice, kavna usedlina in druge usedljive snovi, ki se ob zmanjšanju hitrosti toka na 0,3 m/s začnejo usedati, medtem ko organske snovi še vedno ostanejo v suspenziji. Takšne snovi je potrebno odstranjevati zaradi kopičenja v prezračevalnikih, lahko pa tudi poškodujejo strojno opremo. Glavni namen peskolova je čim boljše odstranjevanje težko usedljivih snovi in čim manjše odstranjevanje organskih snovi (Roš in Zupančič, 2010).



**Slika 6: Aerobna in anaerobna čistilna naprava Laško**

V biološki stopnji čiščenja se odpadna voda v razdelilniku loči na bazen za prezračevanje, ki tvori zunanji obroč bazena za naknadno čiščenje. V bazenu za prezračevanje se mikroorganizmi hranijo z organskimi sestavinami, kot sta ogljik in dušik, in tako nastaja aktivno blato. Na koncu je potrebno to blato odstraniti iz odpadne vode, kar se izvrši v naknadnem usedalniku. Blato se v usedalniku useda, nato pa se ga iz usedalnika s pomočjo posnemal delno vrača v prezračevalnik (povratno blato) (Klemenčič in Vojvodič, 2008), saj vsebuje koncentrirano populacijo mikroorganizmov, ki čistijo odpadno vodo (Roš in Zupančič, 2010). Presežni (odvečni) del blata se odvzame iz usedalnika in dovaja v postopek za obdelavo blata (Klemenčič in Vojvodič, 2008). Voda, ki ostane, je prečiščena voda, ki jo odvajajo v okolje.

Odvečno blato se transportira do zgoščevalnika, tako da vsebuje 3-4 % suhe snovi. Nato se zgoščenemu blatu s pomočjo centrifug odstrani vodo na pribl. 24 % suhe snovi, le tega odda v nadaljnjo obdelavo zunanjim pooblaščenecem za ravnanje z blatom (Klemenčič in Vojvodič, 2008).

### 2.3.1 Odvečno blato iz komunalne čistilne naprave

Na količino prirasta biomase (blata) vplivata sestava odpadne vode (vrsta organskih snovi, koncentracija škodljivih snovi, temperatura in pH) in postopek čiščenja (mikroorganizmi, oksidacijsko – redukcijski pogoji) (Roš, 2005). Prirast biomase pri različnih pogojih je predstavljen v tabeli 4.

**Tabela 4: Koeficienti prirasta celične biomase pri biološkem čiščenju (Roš, 2005)**

| Pogoji    | Donor elektronov | Akceptor elektronov | Prirast bakterij                |
|-----------|------------------|---------------------|---------------------------------|
| Aerobni   | Organske snovi   | Kisik               | 0,40 g HSS/g KPK                |
| Aerobni   | Amonij           | Kisik               | 0,12 g HSS/g NH <sub>4</sub> -N |
| Anoksični | Organske snovi   | Nitrat              | 0,30 g HSS/g KPK                |
| Anaerobni | Organske snovi   | Organske snovi      | 0,06 g HSS/g KPK                |
| Anaerobni | Acetat           | CO <sub>2</sub>     | 0,05 g HSS/g KPK                |

**Tabela 5: Lastnosti blat iz BČN (Roš in Zupančič, 2010)**

| Blato                             | Opis  |
|-----------------------------------|---|
| Grablje                           | Na grabljah se izločijo odpadki in delci peska, ki so dovolj veliki, da jih grablje zadržijo. Pojavljajo se večji kosi hrane, poginule živali, odpadna embalaža itd. Takšne odpadke se ne obravnava enako kot odpadna blata BČN. Večinoma se jih deponira, v primerih kot so poginule živali pa se ravna v skladu s predpisi.   |
| Maščobna gošča                    | Maščobna gošča je sestavljena pretežno iz maščob in med maščobo ujetih delcev. Sestavljena je iz rastlinskih in živalskih maščob, manjših delcev ostankov hrane, dlak in las, voskov, mil itd.  |
| Primarno blato                    | Primarno blato predstavljajo suspendirani delci, ki se usedejo v primarnem usedalniku. Če se skladiščijo dlje kot en dan, se lahko prične anaerobna presnova.   |
| Biološko blato - suspendirano     | Biološko sekundarno blato je rjave in kosmičaste oblike. Temnejše kot je, manj kisika vsebuje. V primeru svetlejše barve pomeni, da je prezračevanje potekalo precej močno in so se kosmi usedali počasi. Po daljšem času skladiščenja lahko pride do anaerobnih razmer, blato postane temnejše in ima izrazit smrdeč vonj. Pred nadaljnjo obdelavo se ga premeša s primarnim blatom. |
| Biološko blato - prirasla biomasa | Podobno kot suspendirano blato je rjave barve in ne smrdi, dokler je sveže v aerobnih pogojih. Lahko vsebuje več višjih organizmov kot suspendirano blato in ga je bistveno manj.   |

Na splošno je blato sestavljeno iz suhe snovi (suspendiranih delcev) in vode. Še tekoče blato lahko vsebuje največ 10 % suhe snovi; mehansko ga lahko izsušimo na največ 40 % suhe snovi (običajno 20-30 % suhe snovi). Suho snov lahko razdelimo še na organsko in mineralno snov. Organsko snov delimo še na razgradljivo in nerazgradljivo komponento. Večina blata iz bioloških čistilnih naprav je sestavljenega iz biorazgradljivega dela, ki v grobem predstavlja od 50-90 odstotkov. Največ je primarnega in biološkega blata, ki predstavlja delež več kot 95

odstotkov. Organsko komponento pogosto enačijo s hlapnimi suspendiranimi delci, ki jih je mogoče z obdelavo zmanjšati, medtem ko mineralni del ostane bolj ali manj enak. Prirast mikroorganizmov v aerobni fazi je do 60 odstotkov, kar predstavlja velike probleme pri odstranjevanju blata. Prirast mikroorganizmov v anaerobni fazi je do 10 odstoten glede na količino vhodne snovi. V Tabeli 5 so predstavljene lastnosti blat, v Tabeli 6 pa je predstavljena kemijska sestava blat iz BČN.

**Tabela 6: Tipična kemijska sestava blata (Roš in Zupančič, 2010)**

| Parameter   | Biološko blato |
|---|----------------|
| suha snov (suspendirani delci), %                     | 0,8-1,2        |
| organska snov ( % suhe snovi)                         | 60-90          |
| maščobni delež (% suhe snovi)                         | 5-12           |
| beljakovine (% suhe snovi)                            | 32-41          |
| dušik (N <sub>2</sub> % suhe snovi)                   | 2,4-5,0        |
| fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % suhe snovi) | 2,8-11         |
| kalij (K <sub>2</sub> O, % suhe snovi)                | 0,5-0,7        |
| celuloza (% suhe snovi)                               | /              |
| železo ( ne kot sulfid)                               | /              |
| silikati ( SiO <sub>2</sub> , % suhe snovi)           | 5-20           |
| pH  | 6,5-8,5        |
| alkaliniteta (mg/l kot CaCO <sub>3</sub> )            | 580-1100       |
| organske kisline (mg/l kot acetat)                    | 1100-1700      |
| kurilna vrednost ( kJ/kg suhe snovi)                  | 19000-23000    |

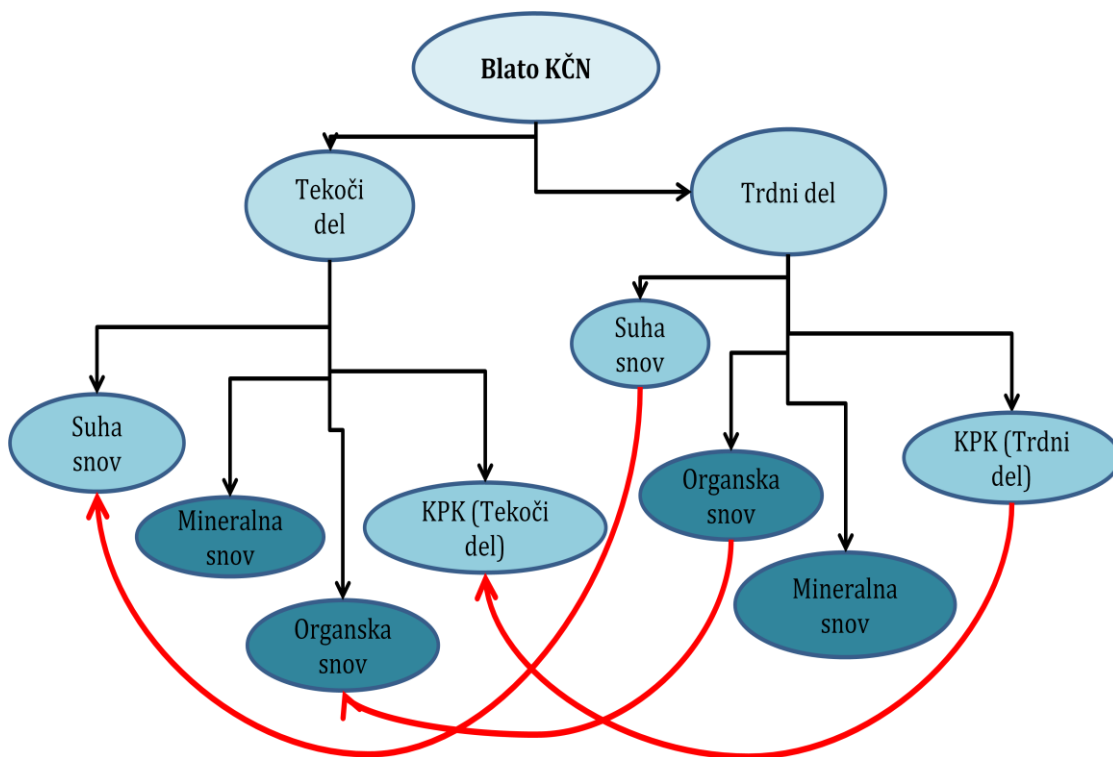
## 2.4 Obdelava odvečnega blata iz KČN

Obdelava odvečnega blata iz KČN ima v glavnem tri cilje, in sicer:

- stabilizacijo, kar pomeni zmanjšanje biološke aktivnosti in posledično smradu,
- mineralizacijo, ki predstavlja zmanjšanje suhe snovi,
- higienizacijo, ki predstavlja uničenje patogenih organizmov v blatu (Roš in Zupančič, 2010).

Biološka blata vsebujejo različne frakcije vode, vključno s prosto vodo, intersticijsko vodo (vodo med celicami), sosednjo vodo (vodo zelo blizu membran ali organelov) in hidratijsko vodo vezano na trdni del blata (Neyens in sod., 2003a po Muller, 2001). Te vodne frakcije vplivajo na ločitev trdnega in tekočega dela blata. Velik del trdnega dela blata predstavljajo organske snovi po naravi kot tudi kompleksne mešanice bakterij, virusov, protozojev in ostalih mikroorganizmov, ki nastopajo tako v enoceličnih kot v oblikah kosmov. Velika količina vode v blatu je tako ujeta znotraj mikroorganizmov ali znotraj kosmov. Z običajnimi metodami za utekočinjanje blata je nemogoče izločiti celično vezano vodo. Izločimo lahko namreč samo prosto vezano vodo, ki ni pritrjena na trdni del blata in del intersticijske vode, ki je ujeta v razpokah ali medprostorih kosmov. Za izločitev intersticijske vode vezane znotraj celice je potreben razpad celice, kar se pa ne zgodi z uporabo običajnih metod utekočinjanja (Neyens in sod., 2003a).

Termična hidroliza predstavlja eno izmed možnosti obdelave blata z namenom utekočinjanja blata in zmanjšanja količine trdnega preostanka (Neyens in sod., 2003a). Slika 7 z rdečimi puščicami nakazuje tok snovi po obdelavi.



**Slika 7: Potek sestavin blata pri postopku hidrolize**

#### 2.4.1 Termična hidroliza

S termično obdelavo blata dosežemo hidrolizo celične stene, kar pomeni hidrolizo proteinov, ogljikovih hidratov, maščob in prepustnost drugih makromolekul iz celice (Elsasser, 2010). Termična hidroliza je dobro poznan postopek pred obdelave odpadnega blata z veliko zmožnostjo utekočinjanja trdega dela blata. Postopek zahteva energijo za segrevanje procesa. Proces zagotavlja delno topnost blata in razpad celične stene. Organska snov v takšni obliki je veliko bolj primerna za anaerobno razgradnjo (Phothilangka in sod., 2008). Na podlagi interpretacij različni avtorjev je termična hidroliza optimalna pri temperaturi od 170 do 200 °C, medtem ko reakcijski čas nima takšne vloge (Athanasoulia, 2007).



## 2.4.2 Alkalna hidroliza

Alkalna hidroliza je v primerjavi s kislinsko hidrolizo malo raziskana. Pri ekstremno visokih pH vrednostih v mediju celica lahko izgubi sposobnost za življenje, ker ne more vzdrževati notranjega pritiska. To privede celico do porušitve notranjega sistema. Ob dodatku luga suspenzija celice reagira s celično steno, kar pa lahko privede do saponifikacije (Neyens in sod., 2003a). Ta proces privede do topnosti membrane in nefunkcionalnosti. Razpad celične stene privede do prepuščanja znotraj celičnega materiala navzven (Neyens in sod., 2003a). Drugače povedano, kadar se pH vrednost medija poveča, pride do negativnega naboja na bakterijski površini, kar povzroči elektrostatični odboj in posledično desorpcijo nekaterih zunajceličnih polimerov (Neyens in sod., 2003a po Katsiris in Kouzeli-Katsiri, 1987). Razpad celice tako vpliva na ločitev tekočega in trdega dela z odstranitvijo intersticijsko vezane vode ujete znotraj celice, kot tudi na zmožnost flokulacije (Neyens in sod., 2003a). Razpad celice se torej zgodi zaradi prepuščanja intercelularnih polimerov v medij. Ti polimeri so proteini, RNA, DNA, ogljikovi hidrati in imajo veliko molekulsko maso ter lahko vplivajo na zmožnost flokulacije (Neyens in sod., 2003a po Vallom in McLoughlin, 1984).

Rezultati obdelave blat nekaterih avtorjev z alkalno hidrolizo ob uporabi NaOH po določenem času in temperaturi so predstavljeni v Tabeli 7.

**Tabela 7: Rezultati meritev različnih avtorjev (Neyens in sod., 2003a)**

| Vir  | Temperatura [°C] | Čas      | Rezultati   |
|--|------------------|----------|---|
| Neyens in sod., 2003a po Stuckley in McCarty, 1979 in 1984 | 175-200          | 1 h      | 54- 55 % KPK raztopljenega  |
| Neyens in sod., 2003a po Rajan in sod., 1989               | 20-40            | 0,5-24 h | 45 KPK raztopljenega in povečanje proizvedenega bioplina za 112 %                     |
| Neyens in sod., 2003a po Burghardt in sod., 1972           | 95               | 1 h      | 55 - 65 % raztopljenih organskih snovi in povečanje filtrne pogače za 43 % suhe snovi |
| Neyens in sod., 2003a po Erdinciler in Vesilind, 2000      | /                | 45 min   | Znatno povečanje utekočinjanja blata  |

Alkalno hidrolizo je moč izvajati s pomočjo različnih alkalnih reagentov. Primerni so hidroksidi enovalentnih kationov, npr. Na in K, ter hidroksidi dvovalentnih kationov, Ca, in Mg.

## 2.4.3 Kislinska hidroliza

Tako kot alkalna ima tudi kislinska hidroliza vpliv na utekočinjanje blata. Prav tako privede do porušitve celične stene zaradi povečanega pritiska in posledično prepuščanja znotrajceličnih sestavin v medij. Najpogostejša reagenta uporabljena v kislinski hidrolizi sta HCl in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Optimalen izkoristek kislinske hidrolize glede na raziskave bi naj bil pri temperaturi nad 120 °C, pH 3 in reakcijskem času 60 min (Neyens in sod., 2003b).

Tabela 8 prikazuje opravljeno meritev obdelave blat s termično hidrolizo ob dodatku HCl.

**Tabela 8: Predhodne meritve termične obdelave blata ob dodatku HCl (Neyens in sod., 2003a)**

| Vir  | Temperatura | Čas | Rezultati                 |
|--|-------------|-----|---------------------------|
| Neyens in sod., 2003a po Stuckley in McCarty, 1979 in 1984 | 175-200     | 1 h | 52-54 % raztopljenega KPK |

#### 2.4.4 Hidroliza z ultrazvokom

Hidroliza z ultrazvokom je dobro poznana metoda za razbitje celične stene in posledično prepuščanje znotrajceličnih snovi v medij. Vpliv ultrazvoka na tekočo fazo se kaže v periodičnem krčenju in otekanju iz medija, kar povzroči kavitacijo nad določenimi površinami. Nastanejo t. i. mehurčki s plinom, ki se večajo in se nato zrušijo v nekaj mikrosekundah. Ta porušitev povzroči zelo močne strižne sile okrog večine tekočega dela, ki obdaja mehurčke. Ko pride do porušitve mehurčkov, je temperatura znotraj mehurčka okrog 5,000 K in pritisk nekaj 100 atmosfer. Te ekstremne razmere vodijo do termične porušitve sestavin v kavitacijskih mehurčkih (Sea Eun Oh, 2006).

## 2.5 Pridobivanje bioplina iz odpadne vode

Pridobivanje bioplina iz odpadne vode zajema proizvodnjo, skladiščenje, čiščenje oz. obdelavo in porabo. Učinkovitost proizvodnje bioplina je odvisna od dobrih pogojev dela anaerobnih organizmov (Roš in Zupančič, 2010), ki so že bili opisani.

Pri vrednotenju proizvodnje bioplina se uporablja parameter specifične proizvodnje bioplina (SPB), ki jo nekateri poimenujejo tudi izplen bioplina. SPB predstavlja količino proizvedenega bioplina v m<sup>3</sup> na kg vstavljenе mase v reaktor; ta je lahko suha snov, organska snov ali v primeru tekočih substratov KPK. Maksimalno možno SPB imenujemo bioplinski potencial (BP). SPB lahko določimo le na napravi, ki obratuje, medtem ko BP lahko določimo na podlagi standardne metode (ISO, 1998) (Roš in Zupančič, 2010).

Proizvodnja bioplina niha predvsem zaradi različnih časovnih obremenitev reaktorja, nekontinuiranega vtoka in možnih inhibicij. Najpogostejša uporaba bioplina je na kogeneracijskih modulih, kjer se proizvajata elektrika in koristna toplota, kar pa zahteva konstanten dotok plina. Za doseganje konstantnih količin bioplina za uporabo ga skladiščimo v zalogovnikih, ki jih v grobem razdelimo na nizkotlačne (10-50 mbar) in visokotlačne (več kot 5 bar) (Roš in Zupančič, 2010).

### 3 MATERIALI IN METODE

Ekperimentalni del diplomske naloge je sestavljen iz laboratorijskih preskusov in s tem povezanih izračunov. Uporabljeni vzorci predstavljajo odvečno blato iz komunalne čistilne naprave Laško. Vzorci so bili odvzeti na mestu centralne čistilne naprave Laško, in sicer pred napravo za centrifugiranje odvečnega blata. Laboratorijski preskusi so se izvajali na Inštitutu za okoljevarstvo in senzorje d.o.o. v Mariboru, na Beloruski ulici 7. Preskuse sem vrednotil glede na ekstrakcijo organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK, zmanjšanja deleža suhe in organske snovi, spremembo deleža trdnega in tekočega dela, delež biorazgradljivosti in bioplinskega potenciala iz odpadnega blata, obdelanega pod različnimi pogoji. Na koncu sem ovrednotil tudi ekonomsko upravičenost postopka obdelave blata. Analize sem opravljal pri različnih temperaturah in časih zadrževanja ob dodatku baze ali kisline ter z ultrazvokom pri različnih amplitudah. Analizne metode, ki sem jih uporabil, so kemijska potreba po kisiku (KPK), določanje suhe in organske snovi, določanje deleža tekočega in trdega dela in bioplinskega potenciala. Ekstrapolacija rezultatov je narejena z namenom optimizacije anaerobnega postopka obdelave odpadnega blata v KČN Laško.

#### 3.1 Eksperimentalna zasnova za laboratorijske preskuse

Laboratorijske preskuse sem začel z odvzemom slepega vzorca, ki sem ga analiziral v enakih korakih kot ostale obdelane vzorce. Vsem vzorcem sem najprej izmeril pH vrednosti pri sobni temperaturi. Nato sem z blatom napolnil dvolitrsko čašo in jih segreval z mešalnim grelcem Rotamix SHP-10 do določene temperature z enakomernim mešanjem. Pri določeni temperaturi sem dodal količino luga (NaOH, koncentracija 200 g/l), tako da sem dosegel pH vrednosti približno 12, oz. kisline (HCl, koncentracija 37 %), da sem dosegel vrednosti približno 2. Preskus je nato sledil po sledečih korakih:

- odvzem vzorca v časovnih intervalih (okrog 250 ml),
- merjenje pH vrednosti s pH metrom Mettler Toledo,
- nevtralizacija vzorcev z NaOH (konc. 200 g/l) oz. HCl (koncentracije 37 %),
- ločitev trdega in tekočega dela s centrifugiranjem ob dodatku koagulanta 12 min, pri 3250 obratov/min in temperaturi 25 °C,
- tehtanje tekočega in trdega dela,
- iztiskanje preostalega tekočega dela iz trdega preostanka z uporabo visokotlačne stiskalnice s filtrom črni trak ob obremenitvi 5 barov in času 10 min,
- končna določitev tekočega dela s tehtanjem,
- sušenje trdega preostanka pri temperaturi 105 °C do konstantne teže oz. okrog 8 ur ter tehtanje,
- žarenje suhega trdega preostanka pri temperaturi pribl. 550 °C do konstantne teže oz. okrog 6 ur ter tehtanje,

- priprava in določanje kemijske potrebe po kisiku tekočega dela,
- priprava vzorcev za določanje bioplinskega potenciala.

Vzorci, ki sem jih pripravili in nato izvedel preskuse, so podani v Tabeli 9.

**Tabela 9: Pogoji za eksperimentalni del**

| Zap. št. blata | Temp. [C]  | Proces            | Ultrazvok Amplituda [%] | V (NaOH ali HCl / l blata) [ml] | t [h] | Čas zadrževanja - Bioplinski potencial [dan] |
|----------------|------------|-------------------|-------------------------|---------------------------------|-------|--|
| 0              | sob.temp.  | Surovo blato      | /                       | /                               | /     | 9  |
| 1              | sob. temp. | Hidroliza NaOH    | /                       | 26                              | 48    | 4  |
| 2              | 30         | Hidroliza NaOH    | /                       | 26                              | 72    | 3  |
| 3              | 50         | Hidroliza NaOH    | /                       | 26                              | 18    | 3  |
| 4              | 70         | Hidroliza NaOH    | /                       | 26                              | 5     | 3  |
| 5              | sob. temp. | Hidroliza NaOH    | /                       | 40                              | 96    | 5  |
| 6              | 70         | Hidroliza NaOH    | /                       | 40                              | 5     | 7  |
| 7              | 120        | Hidroliza NaOH    | /                       | 40                              | 2     | 7  |
| 8              | 140        | Hidroliza NaOH    | /                       | 40                              | 2     | 9  |
| 9              | 160        | Hidroliza NaOH    | /                       | 40                              | 2     | 7  |
| 10             | 180        | Hidroliza NaOH    | /                       | 40                              | 2     | 7  |
| 11             | 70         | Hidroliza HCl     | /                       | 26                              | 5     | 7  |
| 12             | 55         | Hidroliza UZ+NaOH | 30                      | 40                              | 2     | 9  |
| 13             | 72         | Hidroliza UZ+NaOH | 60                      | 40                              | 40min | 9  |
| 14             | 81         | Hidroliza UZ+NaOH | 90                      | 40                              | 50min | 9  |
| 15             | 84         | Hidroliza UZ      | 90                      | 40                              | 10min | 7  |
| 16             | 87         | Hidroliza UZ+NaOH | 90                      | 40                              | 10min | 9  |

## 3.2 Analizne metode

### 3.2.1 Določevanje pH vrednosti vzorcev

Določanje pH vrednost predstavlja koncentracijo hidronijevih ionov in določa kislost oz. alkalnost raztopine. Vrednost pH vzorcev sem meril z uporabo pH metra Mettler Toledo. Meritve sem izvajal kontinuirano, in sicer za surovo blato in neobdelane tekoče dele blata kot tudi za termično obdelana blata z lugom, kislino in ultrazvokom. Pri obdelavi blata z lugom sem pred segrevanjem dodal določeno količino NaOH, tako da sem dosegel pH vrednost okrog 12. Za vzorce obdelane s kislino sem dodajal HCl do dosežene pH vrednosti blata 2. Pri vzorcih z ultrazvokom frekvence 20 kHz sem vzorce pripravil po enakem postopku kot za vzorce obdelane z lugom. Nato sem vzorce segreval določen čas in v časovnih intervalih odzimal alikvote, pomeril pH, jih nevtraliziral in shranil v hladilnik na temperaturo 4 °C.

### 3.2.2 Kemijska potreba po kisiku (KPK)

Kemijska potreba po kisiku predstavlja množino kisika, ki je potrebna za oksidacijo organskih snovi prisotnih v odpadni vodi (Lobnik, 2008) in je ekvivalent za količino porabljenega dikromata pri določenih pogojih (Roš in Zupančič, 2010). Z meritvami kemijske potrebe po kisiku lahko sklepamo o organski onesnaženosti voda.

Postopek kemijske potrebe po kisiku sem izvajal po standardu za določevanje KPK (SIST EN ISO 6060). Meritve KPK sem izvedel tako za tekoče dele blata ( $KPK_{\text{tekoče}}$ ), kot tudi za celotno blato ( $KPK_{\text{blato}}$ ). Vrednosti KPK sem meril za slepi in standardni vzorec kot tudi za ostale vzorce po enakem postopku, ki je opisan v nadaljevanju.

#### 1. Priprava vzorcev, slepega vzorca in standarda raztopine glukoze

Meritve KPK sem začel z redčenjem vzorcev (okrog 100 krat) v 100 mililitrskih bučkah. V bučko sem nato dodal destilirano vodo, ki sem jo dopolnil do oznake. Pred pipetiranjem sem redčine vzorcev dobro premešal in odpipetiral 2,5 ml vzorca v 10 mililitrsko kiveto. V kiveto sem dodal še 1,5 ml kalijevega dikromata ( $K_2Cr_2O_7$ ) s koncentracijo 0,02 mol/l in 3,5 ml srebrove kisline ( $AgSO_4$ ). Slepe vzorce sem pripravil tako, da sem namesto dodanega vzorca uporabil destilirano vodo. Standardni vzorec sem pripravil s sušenjem glukoze pri temperaturi 105 °C, in sicer 2 uri nato pa s pripravo raztopine glukoze z destilirano vodo, preračunano na KPK vrednost 500 mg/l v litrski bučki po enačbi (1) (2).



$$\begin{array}{ccccccc} 1\text{mol} & \dots\dots\dots & 6\text{mol} & \dots\dots\dots & 6\text{mol} & \dots\dots\dots & 6\text{mol} \\ 180\text{g} & \dots\dots\dots & 192\text{g} & & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 180\text{g } C_6H_{12}O_6 \dots\dots\dots 192\text{g } O_2 \\ 1\text{g } C_6H_{12}O_6 \dots\dots\dots x \end{array}$$

$$X = \frac{192\text{ g } O_2 \times 1\text{ g } C_6H_{12}O_6}{180\text{ g } C_6H_{12}O_6} = 1,067\text{ g } O_2 \quad (1)$$

$$\begin{array}{l} 1\text{ g glukoze} \dots\dots\dots 1066,7\text{ mg } O_2 \\ x\text{ g glukoze} \dots\dots\dots 500\text{ mg } O_2 \end{array}$$

$$X = \frac{1\text{ g} \times 500\text{ mg } O_2}{1066,7\text{ mg } O_2} = 0,468\text{ g glukoze} / l \quad (2)$$

#### 2. Kuhanje vzorca

Po pripravi vzorca sem kivete močno zaprl s čepi in jih dal na razklop, ki je v termobloku potekal 2 uri pri temperaturi 148 °C.

#### 3. Ohlajanje vzorcev

Po končanem razklopu sem kivete z vzorci ohladil z uporabo vodnega curka. Po znižanju na sobno temperaturo sem lahko začel s titracijo.

#### 4. Titracija

Pred titriranjem vzorcev sem opravil standardizacijo železo-amonijevega sulfata (FAS)  $(\text{NH}_4)_2 \text{FeSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  t. i. titra. Standardizacija poteka z določitvijo koncentracije FAS. Zaradi spreminjanja koncentracije FAS-a je potrebno standardizacijo opravljati vsakokrat pred meritvami. V elermajerico sem dodal 2,5 ml kalijevega dikromata, 22,5 ml žveplove(VI)kisline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in indikator Ferroin. Nato sem titriral s FAS in iz porabljene količine izračunal koncentracijo po enačbi, ki bi naj znašala okrog 0,12 M (3).

$$C_{FAS} = \frac{6 \times 0,04 \times 2,5}{V_{FAS}} \quad (3)$$

$C_{FAS}$  ... koncentracija FAS-a, [mol/l]

$V_{FAS}$  ... volumen porabljenega FAS-a, [ml]

Titracijo slepega in standardnega vzorca sem izvedel po enakem postopku kot za ostale vzorce. Tekočino v kiveti sem kvantitativno prenesel v elermajerico in jo spral z malo destilirane vode. Nato sem dodal dve kapljici indikatorja Ferroin in titriral z (FAS) koncentracije okrog 0,12 M. Ob dosegu ekvivalentne točke, ko se barva spremeni iz rumene v rdeče in nato rjavo, sem odčital količino porabljenega FAS-a.

Iz količine porabljenega FAS-a sem izračunal končno vrednost KPK vzorcev in jih preračunal glede na predhodna redčenja po enačbi (4).

$$KPK_{dej} = \frac{8000 \times C_{FAS} \times (V_{sl} - V_{vz}) \times 100}{V_0 \times V_{alk}} \quad (4)$$

$KPK_{dej}$ ... dejanska vrednost kemijske potrebe po kisiku, [mg/l]

$C_{FAS}$  ... koncentracija FAS-a, [mol/l]

$V_{sv}$  ... porabljen FAS za titracijo slepega vzorca, [ml]

$V_{vz}$ ... porabljen FAS za titracijo vzorca, [ml]

$V_0$ ... volumen nerazredčenega vzorca, [ml]

$V_{alk}$  ... volumen uporabljenega alikvota za redčenje v 100 mililitrski bučki, [ml]

Območje natančnosti določanja KPK vrednosti vzorcev preverimo s KPK vrednostjo standarda. Za natančne meritve je vrednost KPK za standard med 480 in 520 mg/l.

### 3.2.3 Določanje koncentracije suhe snovi, organske snovi in mineralne snovi do konstantne teže

Suho snov in organsko snov sem določal po standardizirani metodi za oceno mase, sušine in suspendiranih snovi (APHA, 2005). Določanje koncentracije suhe snovi ( $c_{ss}$ ) je potekalo po postopku: najprej sem posušil izparilnice pri temperaturi 105 °C in času 10 min. Nato sem jih dal v eksikator do ohladitve na sobno temperaturo ter jih stal ( $m_{\text{čaše}}$ ). Po tehtanju izparilnic sem dodal določeno količino blata oz. trdega preostanka po centrifugiranju ( $m_{\text{vzorca}}$ ) ter sušil okrog 8 ur pri temperaturi 105 °C do konstantne teže. Po sušenju sem vzorce najprej ohladil v eksikatorju in jih nato stal ( $m_{\text{čaše in ss}}$ ). Izračun za določitev suhe snovi sem naredil po enačbi (5).

$$C_{ss} = \frac{m_{\text{čaše in ss}} - m_{\text{čaše}}}{m_{\text{vzorca}}} \quad (5)$$

$c_{ss}$ ... količina suhe snovi [g/g]

$m_{\text{čaše}}$  ... masa čaše po sušenju pri temperaturi 105 °C in času 10 min [g]

$m_{\text{čaše in ss}}$ ... masa preostanka vzorca in čaše po sušenju pri temperaturi 105 °C do konstantne teže oz. po času okrog 8 ur [g]

$m_{\text{vzorca}}$  ... masa dodanega vzorca pred sušenjem [g]

Po postopku sušenja sem vzorce ( $m_{\text{čaše in ss}}$ ) dal v peč za žarjenje. Žarjenje je do konstantne teže potekalo okrog 6 ur pri temperaturi okrog 550 °C. Nato sem vzorce okrog eno uro ohladil v eksikatorju, da sem dosegel sobno temperaturo in jih stal ( $m_{\text{žarine}}$ ). Delež organske snovi ( $c_{os}$ ) sem določil po enačbi (6).

$$C_{os} = \frac{m_{\text{čaše in ss}} - m_{\text{žarine}}}{m_{\text{vzorca}}} \quad (6)$$

$c_{os}$ ... količina organske snovi [g/g]

$m_{\text{žarine}}$  ... masa žarine in čaše po žarjenju pri temperaturi okrog 550 °C do konstantne teže oz. po času okrog 6 ur [g]

$m_{\text{čaše in ss}}$ ... masa preostanka vzorca in čaše po sušenju pri temperaturi 105 °C do konstantne teže oz. po času okrog 8 ur [g]

$m_{\text{vzorca}}$  ... masa dodanega vzorca pred sušenjem [g]

Koncentracijo mineralnih snovi sem določil s tehtanjem preostanka po žarjenju v peči pri temperaturi 550 °C do konstantne teže ter izračunom po enačbi (7).

$$C_{\text{mineralne snovi}} = \frac{m_{\text{čaše in mineralne snovi}} - m_{\text{čaše}}}{m_{\text{vzorca}}} \quad (7)$$

$C_{\text{mineralne snovi}}$ ... količina mineralne snovi [g/g]

$m_{\text{čaše in mineralne snovi}}$ ... masa čaše in suspendiranih snovi po žarjenju do konstantne teže oz. po času okrog 8 ur [g]

$m_{\text{čaše}}$  ... masa prazne čaše [g]

$m_{\text{vzorca}}$  ... masa vzorca dodanega za sušenje in nato žarjenje [g]

### 3.2.4 Določanje deleža tekočega in trdega dela

Delež tekočega in trdega dela sem najprej določil za surovo blato in nato po enakem postopku za ostale obdelane vzorce. Postopek je potekal tako, da sem v centrifugirko dodal določeno količino blata ( $m_{vzorca}$ ) in koagulant za boljšo ločitev ter vse skupaj stehal. Centrifugiranje je potekalo pri 3250 obratov/min, temperaturi 25 °C in času 12 min. Po odlitju tekočega dela sem preostali del, ki je ostal v centrifugirki, z uporabo visokotlačne stiskalnice s filtrom za deset minut obremenil pod pritiskom 5 barov. Iztisnjen tekoči del sem dodal predhodno odlitemu in ga stehal ( $m_{tekoče}$ ). Na podlagi dodanega vzorca pred centrifugiranjem in pridobljenega tekočega in trdega dela sem izračunal deleže posameznih delov po enačbah  $W_{tekoče}$ (8) in  $W_{trdo}$ (9).

Zaradi različnih izkoristkov določanja suhe, organske in mineralne snovi ter za možnost primerjanja deležev tekočega in trdega dela obdelanih blat in s tem učinkovitosti procesov hidrolize, sem vrednosti trdnega dela preračunal na 20 odstotkov suhe snovi.

$$W_{tekoče} = \frac{m_{vzorca} - m_{trdo}}{m_{vzorca}} \times 100 \quad (8)$$

in

$$W_{trdo} = 1 - W_{tekoče} \quad (9)$$

$W_{tekoče}$  ... delež tekočega dela [%]

$W_{trdo}$  ... delež trdega dela [%]

$m_{vzorca}$  ... masa dodanega vzorca pred centrifugiranjem [g]

$m_{trdo}$  ... masa izračunanega trdega dela [g]

### 3.2.5 Določanje bioplinskega potenciala (BP)

Bioplinski potencial (BP) predstavlja maksimalno možno specifično proizvodnjo bioplina, ki se ga da pridobiti iz mase substrata (Roš in Zupančič, 2010). Za substrat sem uporabil tekoče vzorce. Bioplinski potencial sem določal z uporabo naprave Bioprocess Control's Automatic Methane Potential Test System (AMPTS II) (Bioprocess Control, 2011).





**Slika 8: Naprava za določanje bioplinskega potenciala (Bioprocess Control, 2010)**

AMPTS II (Slika 8) naprava omogoča določanje metanskih potencialov in profil dinamičnih razpadov kateregakoli substrata. Uporabniku omogoča enostavno določanje optimalnih časov zadrževanja in sestavin substratov za razgradnjo. Z uporabo naprave lažje pridemo do zaključkov za izbiro primernih metod za pred obdelavo substratov in dodatnih aditivov (BioprocessControl, 2011).

Vzorci za določanje bioplinskega potenciala sem pripravil z uporabo predhodno pripravljene anaerobne vode, dodatkom inokuluma in dodatkom določene količine obdelanega tekočega dela vzorca glede na KPK, tako da sem dosegel obremenitev reaktorja (OOR) 3 g/l KPK po enačbi (10). Anaerobno vodo sem pripravil s pitno vodo, ki sem jo segrel do 90 °C in nato prepiloval z dušikom (N<sub>2</sub>) vse do padca temperature na 30 °C. V 400-mililitrske čaše sem nato dodal določeno količino obdelanega tekočega dela blata glede na KPK, 100 ml inokuluma in dopolnil z anaerobno vodo do 400 ml. Meritve bioplinskega potenciala so trajale 3, 5, 7 ali 9 dni oz. dokler je potekala produkcija metana. Naprava nam omogoča z računalniškim programom vsakodnevno spremljanje vrednosti proizvedenega bioplina in metana. Bioplinski potencial sem izračunal po enačbi (11). Faktor 10 je vstavljen zaradi dodatka 100 ml inokuluma, kar je 10 krat manj glede na liter.

$$OOR = \frac{KPK_{tekoče} \times V_{vzorca}}{10^6} \times 10 \quad (10)$$

*OOR* ... organska obremenitev pilotnega reaktorja

*KPK<sub>tekoče</sub>* ... vrednost KPK tekočega vzorca po obdelavi [g/l]

*V<sub>vzorca</sub>* ... volumen dodanega tekočega vzorca za bioplinski potencial [l]

$$BP = \frac{V_{BP}}{KPK_{tekoče} \times V_{alk}} \quad (11)$$

*BP* ... bioplinski potencial [m<sup>3</sup>/kg KPK]

*V<sub>BP</sub>* ... volumen proizvedenega bioplina [m<sup>3</sup>]

*KPK<sub>tekoče</sub>* ... KPK vrednost tekočega dela [g/l]

*V<sub>alk</sub>* ... volumen tekočega dela [l]

Za preveritev poteka reakcij za določevanje bioplinskega potenciala sem teoretično izračunal vrednost metanskega potenciala za standard (17). Kot standard sem uporabil glukozo ( $C_6H_{12}O_6$ ), katere KPK je enaka masi kisika potrebnega za popolno oksidacijo glukoze po enačbi (1). Glukozo sem pripravil s predhodnim sušenjem pri temperaturi 105 °C in času 2 uri. Nato sem čašo z glukozo ohladil v eksikatorju in stal izračunano maso glukoze z natančnostjo  $10^{-4}$  g. Ustreznost teoretičnih vrednosti sem primerjal z dobljenimi rezultati naprave za določanje bioplinskega potenciala.

Za oksidacijo 1g glukoze je potrebnih 1,067g kisika, kar pomeni, da je KPK glukoze 1067 g/kg.

Produkti anaerobne razgradnje glukoze sta ogljikov dioksid ( $CO_2$ ) in metan ( $CH_4$ ) po enačbi (12).



Z uporabo splošne plinske enačbe lahko nato izračunamo volumen plina metan po enačbah (13) (14) (15), kjer so normni pogoji;  $R_m=8,314$  J/Kmol, temperatura 273 K in tlak 101,3 kPa.

$$p \times V = n \times R_m \times T \quad (13)$$

$$V = \frac{n \times R_m \times T}{p} \quad (14)$$

- V ... volumen plina [l]
- n ... množina snovi [mol]
- $R_m$ ... splošna plinska konstanta [J/Kmol]
- T ... temperatura [K]
- p ... tlak [kPa]

$$V_{\text{metana glukoze}} = \frac{3 \text{ mol} \times 8,314 \text{ Nm} \times 273 \text{ K}}{101300 \text{ N}} = 0,0672 \text{ m}^3 = 67,2 \text{ l} \quad (15)$$

$V_{\text{metana glukoze}}$ ... teoretični volumen plina - metana [l]

KPK glukoze v gramih lahko izračunamo iz enačbe (16), ki predstavlja produkt  $m_{\text{glukoze}}$  v gramih in  $KPK_{\text{glukoze}}$  v mg/g.

$$KPK_{\text{glukoze}} [g] = m_{\text{glukoze}} [g] \times KPK_{\text{glukoze}} [mg/g] = 180g \times 1,067mg/g = 192,06 g \quad (16)$$

Metanski potencial sem nato izračunal po enačbi (17), katera predstavlja kvocient med  $V_{\text{metana glukoze}}$  izračunanega iz splošne plinske enačbe in  $KPK_{\text{glukoze}}$  v gramih.

$$MP_{\text{glukoza}} = \frac{V_{\text{metana glukoze}}}{KPK_{\text{glukoze}}} = \frac{67,2 \text{ l}}{192,06 \text{ g}} = 0,350 \text{ l/g} = 0,350 \text{ m}^3/kg \text{ KPK} \quad (17)$$

$MP_{\text{glukoza}}$  ... metanski potencial [ $m^3/kg$  KPK]

### 3.3 Parametri za vrednotenje rezultatov

#### 3.3.1 Deleža ekstrakcije organskih snovi iz trdnega v tekoče na podlagi KPK.

Ekstrakcija trdo – tekoče (EKS) je metoda, ki se uporablja za čiščenje in izolacijo spojin glede na porazdelitev spojin med dve fazi (Svete, 1999). Ekstrakcija temelji na razliki topnosti v danem topilu. Pogoj za ekstrakcijo je topnost spojin v organskem topilu, v mojem primeru mešanici odpadne vode in blata. Ločimo lahko organske spojine od anorganskih, ki so v splošnem slabo topne v organskih topilih. Ekstrakcijo iz trdnega v tekoče za obdelana blata sem izračunal po enačbi (18) na podlagi KPK iz predhodno dobljenih meritev in izračuna po enačbi (4), in sicer iz deleža tekočega dela, mase dodanega alikvota in KPK vrednosti tekočega dela ter KPK vrednosti celotnega blata. Delež povečanja ( $\Delta$  EKS) ekstrakcije neobdelane blata in blata po obdelavi sem izračunal po enačbi (19).

$$EKS [\%] = \frac{W_{tekoče} \times m_{alk} \times KPK_{tekoče}}{m_{alk} \times KPK_{blata}} \quad (18)$$

$m_{alk}$  ... masa dodanega alikvota [g]  
 $EKS$  ... delež ekstrakcije trdo – tekoče za blato [%]  
 $W_{tekoče}$  ... delež tekočega dela v blatu [%]  
 $KPK_{tekoče}$  ... KPK vrednost tekočega dela blata [mg/l]  
 $KPK_{blata}$  ... KPK vrednost blata [mg/l]

$$\Delta EKS = EKS_{končna} - EKS_{začetna} \quad (19)$$

$\Delta EKS$  ... sprememba deleža ekstrakcije blata pred obdelavo in blata po obdelavi [%]  
 $EKS_{končna}$  ... delež ekstrakcije po koncu obdelave blata [%]  
 $EKS_{začetna}$  ... delež ekstrakcije neobdelanega blata [%]

#### 3.3.2 Določanje spremembe koncentracije suhe in organske snovi po obdelavi

Povečanje deleža organske snovi v tekočem delu je posledica hidrolize blata pri različnih pogojih. Organsko snov za tekoči del ( $OS_{tekoče}$ ) sem izračunal po enačbi (20). Za izračun povečane količine organske snovi ( $\Delta OS$ ) sem uporabil predhodno dobljene rezultate. Izračun sem naredil po enačbi (21).

$$m_{os\ tekoče} = m_{os\ blata} - m_{os\ trdo} \quad (20)$$

$m_{os\ tekoče}$  ... masa organske snovi v tekočem delu blata [g]  
 $m_{os\ blata}$  ... masa organske snovi v blatu [g]  
 $m_{os\ trdo}$  ... masa organske snovi v trdem delu blata [g]

$$\Delta W_{os} = \frac{m_{os\ končna} - m_{os\ začetna}}{m_{os\ končna}} \quad (21)$$

$\Delta W_{os}$  ... sprememba deleža organske snovi v tekočem delu po obdelavi [%]  
 $m_{os\ končna}$  ... masa organske snovi v tekočem delu blata po obdelavi [g]  
 $m_{os\ začetna}$  ... masa organske snovi v tekočem delu pred obdelavo [g]

Prav tako sem izračunal delež suhe snovi v tekočem delu po enačbi (22) in spremembo deleža suhe snovi v tekočem delu po enačbi (23).

$$m_{ss\ tekoče} = m_{ss\ blata} - m_{ss\ trdo} \quad (22)$$

$m_{ss\ tekoče}$  ... masa suhe snovi v tekočem delu [g]

$m_{ss\ blata}$  ... masa suhe snovi blata [g]

$m_{ss\ trdo}$  ... masa suhe snovi v trdnem delu [g]

$$\Delta W_{SS} = \frac{m_{ss\ končna} - m_{ss\ začetna}}{m_{ss\ končna}} \quad (23)$$

$\Delta W_{ss\ tekoče}$  ... sprememba deleža suhe snovi po obdelavi [%]

$m_{ss\ končna}$  ... masa suhe snovi v tekočem delu po obdelavi [g]

$m_{ss\ začetna}$  ... masa suhe snovi v tekočem delu pred obdelavo [g]

### 3.3.3 Določanje biorazgradljivosti

Biorazgradljivost je biološka pretvorba večine organskih snovi v posamezne komponente in je pomemben proces pri odstranjevanju organskih snovi iz biosfere (Hojnik, 2007). Biorazgradljivost se lahko določa na podlagi razmerja organske snovi, razmerja suhe snovi ali iz razmerja KPK vrednosti pred in po testu bioplinskega potenciala.

Za izračun biorazgradljivosti sem najprej izračunal začetno vrednost KPK substrata po enačbi (24), ki predstavlja produkt mase dodanega substrata in njegovo KPK vrednost.

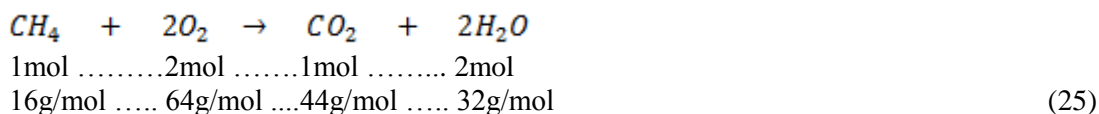
$$KPK_{začetna} = m_{substrata} \times KPK_{substrata} \quad (24)$$

$KPK_{začetna}$  ... začetna KPK vrednost substrata [ $gO_2$ ]

$m_{substrata}$  ... masa dodanega substrata [g]

$KPK_{substrata}$  ... KPK vrednost substrata [ $mgO_2/g_{substrata}$ ]

Za izračun končne vrednosti KPK sem upošteval količino metana nastalega zaradi dodatka substrata po enačbah (25), (26), (27) in (28).



Iz enačbe (25) lahko razberemo, da za 1 mol metana porabimo 2 mol kisika oz. 16 g metana porabimo 64 g kisika, kar pomeni, da za 1 g metana porabimo 4 g kisika. Maso metana izračunamo z uporabo splošne plinske enačbe (13) in izplena metana ( $m^3$ ) v preskusu bioplinskega potenciala. Maso metana nato izračunamo po enačbi (26).

$$m_{CH_4} = \frac{V_{CH_4} \times p \times M}{R_m \times T} \quad (26)$$

$m_{CH_4}$  ... masa metana [g]

$V_{CH_4}$  ... volumen metana iz preskusa [ $m^3$ ]

$p$  ... tlak [kPa]

$R_m$  ... splošna plinska konstanta [J/Kmol]

$T$  ... temperatura [K]

$M$  ... molska masa [g/mol]

Masa KPK je produkt mase metana in števila 4, saj za oksidacijo 1 g metana potrebujemo 4 g kisika. Izračunamo jo po enačbi (27).

$$m_{KPK} = m_{CH_4} \times 4 \quad (27)$$

$m_{KPK}$  ... masa kisika potrebnega za oksidacijo metana [g]

$m_{CH_4}$  ... masa metana iz pilotnega preskusa [g]

Končni KPK je tako razlika med začetnim KPK in maso kisika potrebnega za oksidacijo metana po enačbi (28).

$$KPK_{končni} = KPK_{začetni} - m_{KPK} \quad (28)$$

$KPK_{končni}$  ... vrednost KPK na koncu preskusa [g O<sub>2</sub>]

$KPK_{začetni}$  ... vrednost KPK na začetku preskusa [g O<sub>2</sub>]

$m_{KPK}$  ... masa KPK [g]

Iz predhodno izpeljanih enačb, lahko izračunamo delež biorazgradljivosti. Delež biorazgradljivosti izračunamo iz razlike vrednosti začetnega KPK in končnega KPK ter kvocientom z vrednostjo začetnega KPK po enačbi (29).

$$Biorazgradljivost = \frac{KPK_{začetna} - KPK_{končna}}{KPK_{začetna}} \quad (29)$$

*Biorazgradljivost* ... delež biorazgradljivosti substrata [%]

$KPK_{končni}$  ... vrednost KPK na koncu preskusa [g O<sub>2</sub>]

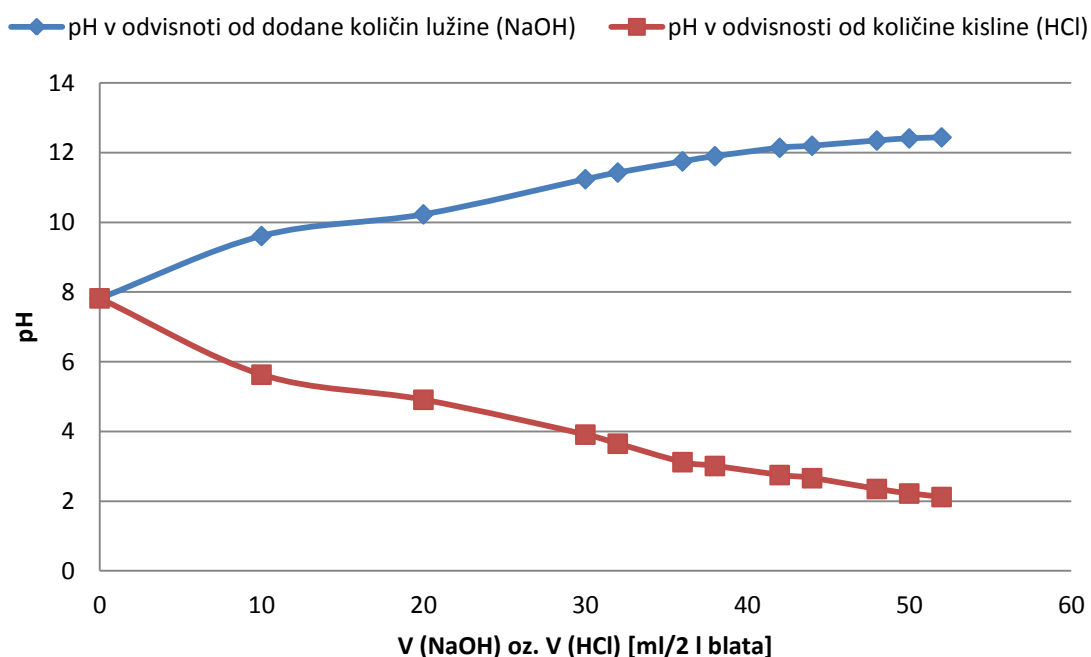
$KPK_{začetni}$  ... vrednost KPK na začetku preskusa [g O<sub>2</sub>]

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

V tem poglavju so predstavljeni rezultati laboratorijskih preskusov. Najprej bom predstavil odvisnost dodanega luga oz. kisline glede na spreminjanje pH. Nato bom predstavil rezultate meritev ločevanja trdega in tekočega dela, koncentracije suhe in organske snovi ter povečanje organske snovi v tekočem delu za obdelane vzorce. Sledi prikaz rezultatov meritev KPK vrednosti surovega in obdelanega blata ter rezultati povečane ekstrakcije trdo-tekoče za obdelane vzorce. Nato sledijo rezultati določanja biorazgradljivosti in na koncu še rezultati meritev bioplinskega potenciala ter ekonomska smiselnost uporabe preskušanih metod za zmanjšanje trdega dela blata.

### 4.1 pH vrednost

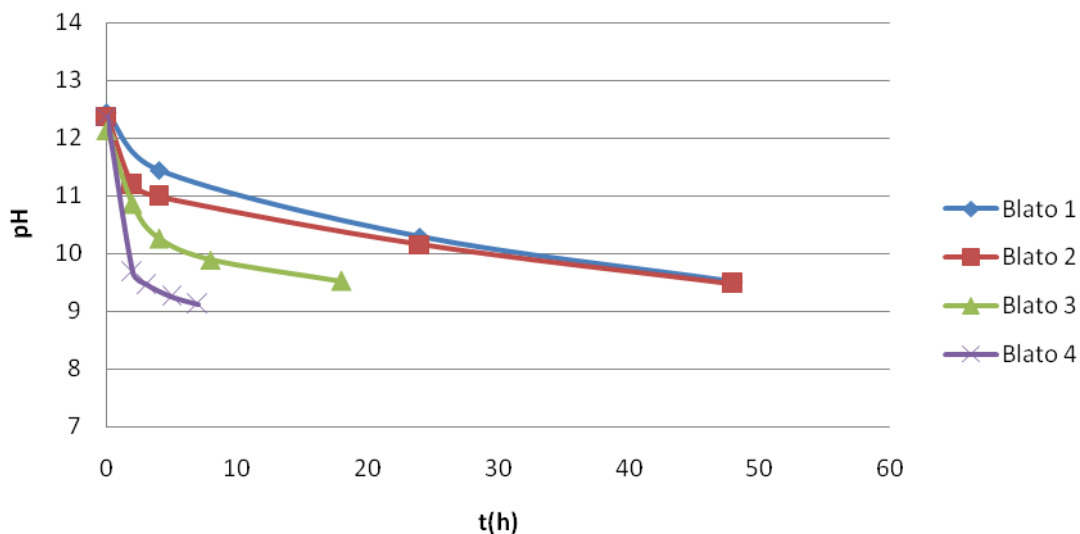
Slika 9 prikazuje odvisnost pH vrednosti od količine dodanega luga oz. kisline surovemu blatu. Kemikalija je bila dodana ob konstantnem mešanju in pred segrevanjem. Dodana količina luga je bila 80 ml na dva litra blata, preskuse za vzorce sem naredili tudi za količino luga 52 ml na dva litra blata. Količina dodane kisline je bila 52 ml HCl na dva litra blata.



**Slika 9: Odvisnost pH vrednosti od dodane količine luga oz. kisline**

Iz slike 9 lahko razberemo, da s koncentracijo luga 26 ml/l surovega blata dosežemo maksimalno pH vrednosti pri 12,44. Ob dodatku še večje količine luga se pH vrednost bistveno ne spremeni oz. poveča. Prav tako ob koncentraciji kisline 26 ml/l surovega blata dosežemo minimalno pH vrednosti pri 2,12. Ob nadaljnjem dodajanju kisline se pH vrednost bistveno ne spremeni.

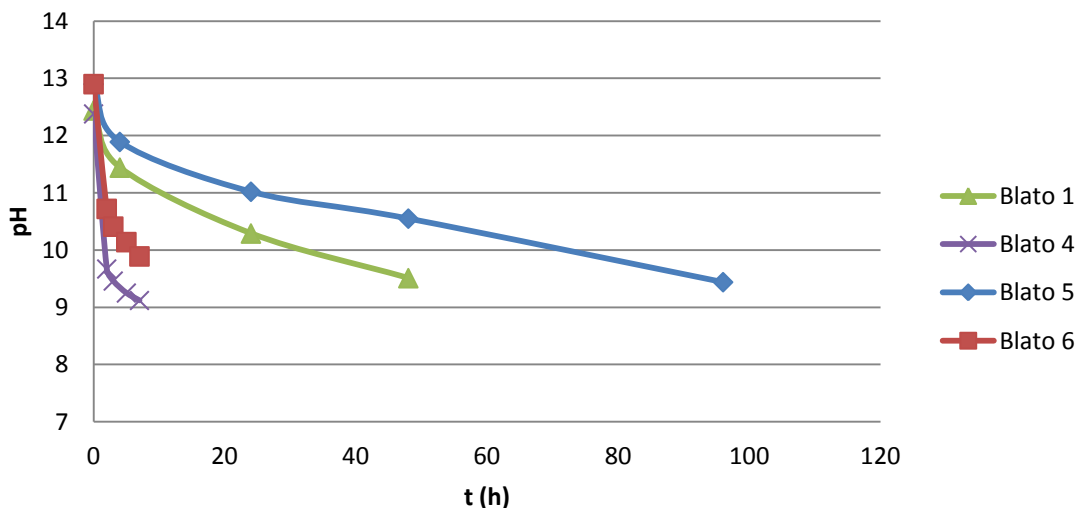
Slika 10 predstavlja rezultate spreminjanja pH vrednosti po času obdelave blat od 1 do 4 pri različnih temperaturah, enaki količini dodanega luga (koncentracije 26 ml/l blata) do dosega minimalnega pH.



**Slika 10: Spreminjanje pH vrednosti obdelanega blata od 1 do 4 po času**

Iz slike 10 je razvidno, da pH vrednost izmed blat obdelanih z NaOH, koncentracije 26 ml/l blata, najhitreje dosežemo ekvivalentno pH vrednost za blato 4. Blato 4 doseže vrednost pH okrog 9,5 po sedmih urah obdelave, medtem ko blato obdelano pri sobni temperaturi to vrednost doseže šele po obdelavi v oseminštiridesetih urah. Razmeroma hitro poteče tudi reakcija za blato 3, in sicer po osemnajstih urah dosežemo isto pH vrednost kot za ostala blata.

Slika 11 prikazuje pH vrednosti za obdelana blata s koncentracijo NaOH 40 ml/l blata (Blato 5 in 6) in primerjavo z obdelanim blatom ob dodatku NaOH s koncentracijo 26 ml/l blata (Blato 1 in 4).

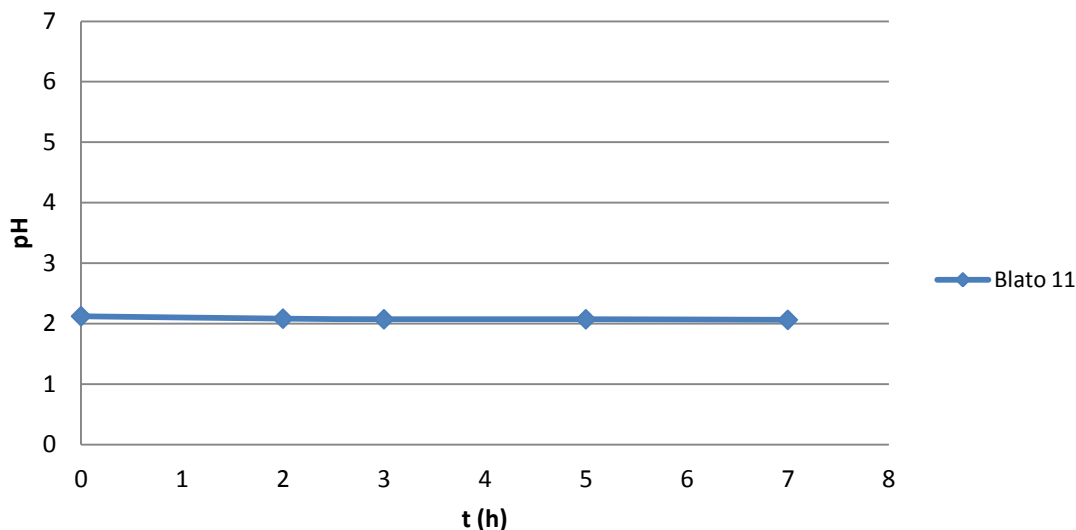


**Slika 11: Spreminjanje pH vrednosti za obdelana blata od 1, 4, 5 in 6 po času**

Iz slike 11 je razvidno, da večja količina dodanega luga nima vpliva na hitrost reakcije na podlagi pH vrednosti. Glavni dejavnik hitrosti padanja pH vrednosti je temperatura obdelave. Blato 4 doseže pH 9,46 po času treh ur, medtem ko blato 6 doseže enako pH vrednost po času

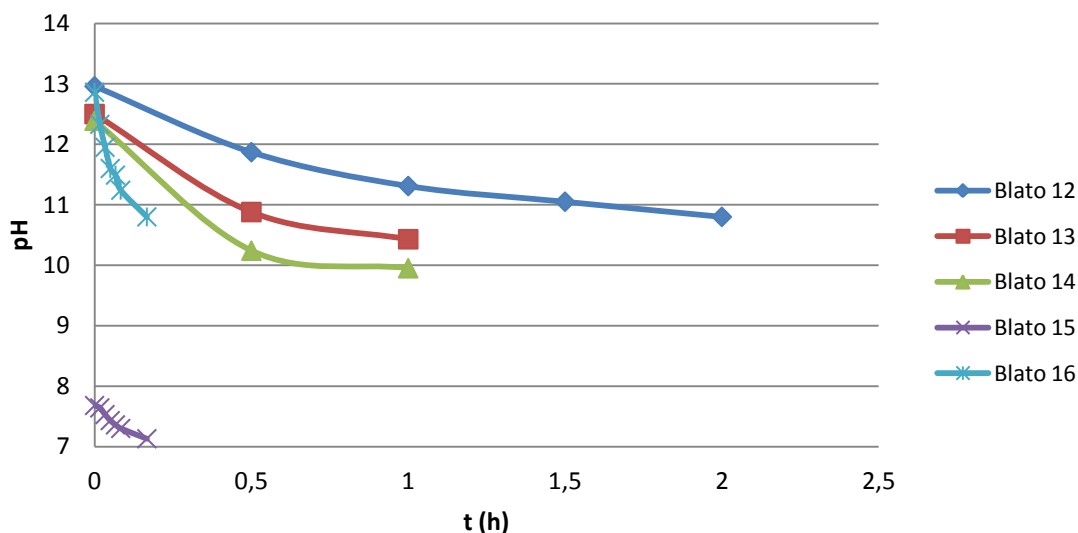
sedmih ur. Iz rezultatov lahko sklepamo, da imamo večja količina dodanega luga ne vpliva na hitrost reakcije oz. doseganje pH vrednosti.

Slika 12 prikazuje spreminjanje pH vrednosti po času za blato obdelano z HCl. Kot je razvidno se pH vrednost bistveno ne spremeni po času obdelave.



**Slika 12: Spreminjanje pH vrednosti za obdelano blato 11 po času**

Slika 13 prikazuje spreminjanje pH vrednosti po času za obdelana blata z ultrazvokom frekvence 20 kHz pri različnih amplitudah, času, temperaturi in dodani koncentraciji NaOH 40 ml/l blata (Blata 12, 13, 14 in 16) ter samo ultrazvokom pri amplitudi 90 % in času deset minut brez dodatka luga (Blato 15).



**Slika 13: Spreminjanje pH vrednosti za obdelana blata od 12 do 16 po času**

Iz slike 13 spreminjanja pH vrednosti po obdelavi blat ob dodatku luga, lahko razberemo, da najnižjo pH vrednost najhitreje dosežejo blata obdelana z ultrazvokom pri visoki amplitudi. Hitro zmanjšanje pH vrednosti tako pomeni večjo hitrost reakcij, medtem ko počasno



zmanjšanje pH vrednosti kaže na počasnejše reakcije. Blato 15 je bilo obdelano samo z ultrazvokom, njegova vrednost pH se bistveno ne spremeni po času obdelave. Spreminjanje pH vrednosti po času za blata 7, 8, 9 in 10, nisem mogel določiti, saj je preskus potekal v hermetično zaprti posodi.

## 4.2 Tekoči in trdi del

V naslednjem podpoglavju bom predstavil rezultate ločitve tekočega in trdega dela obdelanih blat po času in dodatku različnih kemikalij ter obdelavi z ultrazvokom.

Tabela 10 prikazuje spremembo deleža trdega dela, slika 14 pa spremembo deleža tekočega dela po obdelavi blata s kemikalijami in/ali ultrazvokom, preračunanem na 20 % suhe snovi za pravilnejšo primerjavo. Meritve prikazujejo vrednosti tekočega dela po ločevanju s centrifugiranjem in stiskanju z visokotlačno stiskalnico.

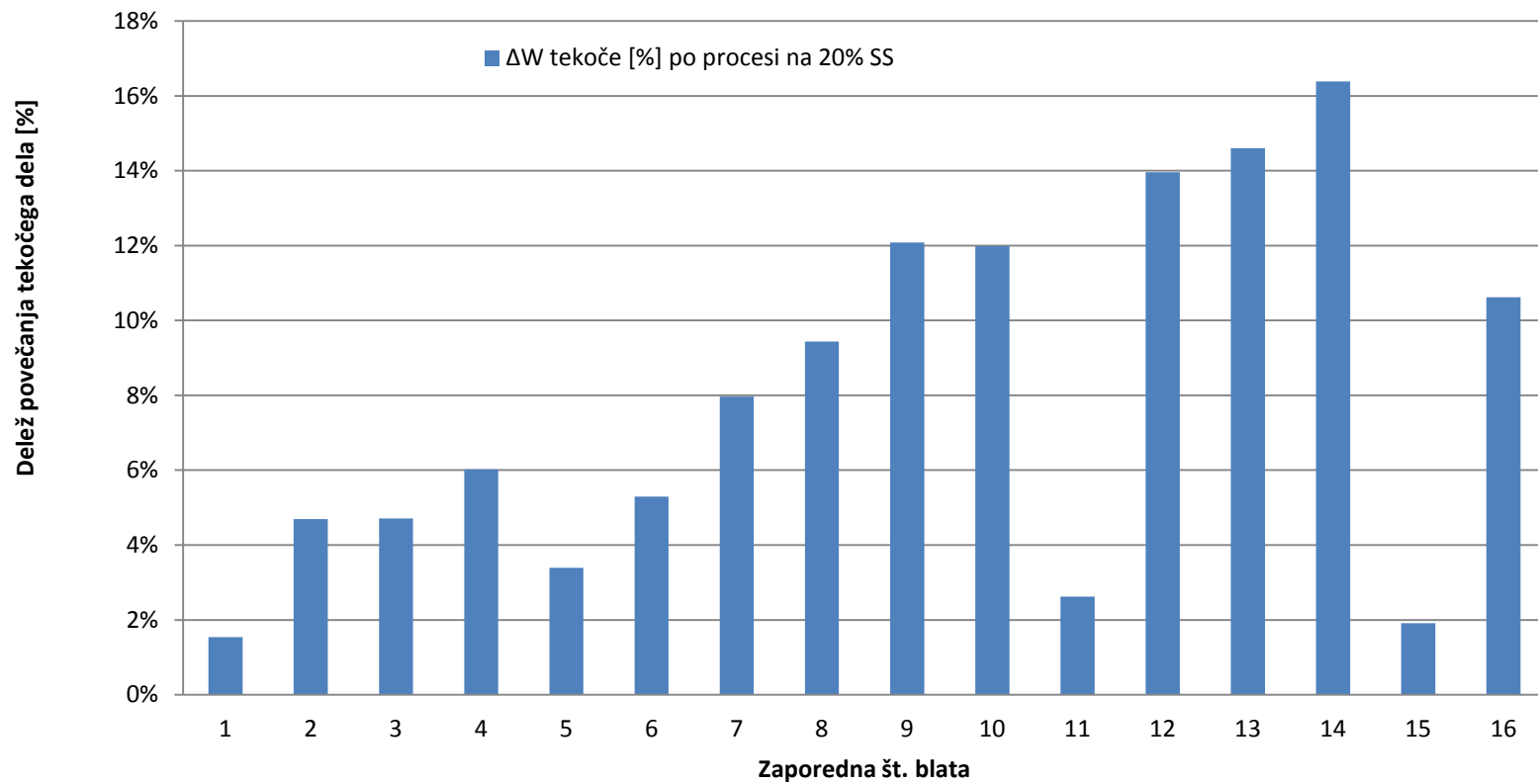
**Tabela 10: Delež (W) tekočega dela surovega blata, deleža (W) tekočega dela po obdelavi in delež spremembe deleža (W) trdega dela po obdelavi**

| Zap. št. blata | W tekočega dela surovega blata [%] | W tekočega dela po obdelavi [%] | $\Delta W$ trdega dela po obdelavi [%] |
|----------------|------------------------------------|---------------------------------|--|
| 1              | 67,6%                              | 69,2%                           | -1,5%                                  |
| 2              | 67,6%                              | 72,3%                           | -4,7%                                  |
| 3              | 67,6%                              | 72,3%                           | -4,7%                                  |
| 4              | 67,6%                              | 73,6%                           | -6,0%                                  |
| 5              | 76,8%                              | 80,2%                           | -3,4%                                  |
| 6              | 76,8%                              | 82,1%                           | -5,3%                                  |
| 7              | 77,1%                              | 85,0%                           | -8,0%                                  |
| 8              | 77,1%                              | 86,5%                           | -9,4%                                  |
| 9              | 76,8%                              | 88,9%                           | -12,1%                                 |
| 10             | 77,1%                              | 89,0%                           | -12,0%                                 |
| 11             | 76,8%                              | 79,4%                           | -2,6%                                  |
| 12             | 77,1%                              | 91,0%                           | -14,0%                                 |
| 13             | 77,1%                              | 91,7%                           | -14,6%                                 |
| 14             | 77,1%                              | 93,5%                           | -16,4%                                 |
| 15             | 77,1%                              | 79,1%                           | -1,9%                                  |
| 16             | 77,1%                              | 80,9%                           | -10,6%                                 |

Slika 14 kot primer prikazuje očitno razliko v količini neobdelanega (levo) in obdelanega (desno) blata po centrifugiranju.



**Slika 14: Blato 9 po centrifugiranju pred in po obdelavi**



Slika 15: Sprememba deleža tekočega dela po obdelavi blata preračunano na 20 % suhe snovi trdega dela

S slike 15 je razvidno, da z obdelavo blat z ultrazvokom in dodatkom luga dosežemo najboljše rezultate utekočinjanja blat glede na ostala obdelana blata. Največje povečanje tekočega dela predstavlja blato 14, pri katerem se delež tekočega dela poveča za 16,4 %. Blato 14 je bilo obdelano z ultrazvokom frekvence 20 kHz ob dodatku luga, in sicer pri amplitudi ultrazvoka 90 % ter v času ene ure. Ob preskusih z ultrazvokom s frekvenco 20 kHz se zaradi visokih amplitud temperatura hitro zvišuje, tako sem pri amplitudi 90 % dosegel temperaturo 81 °C.

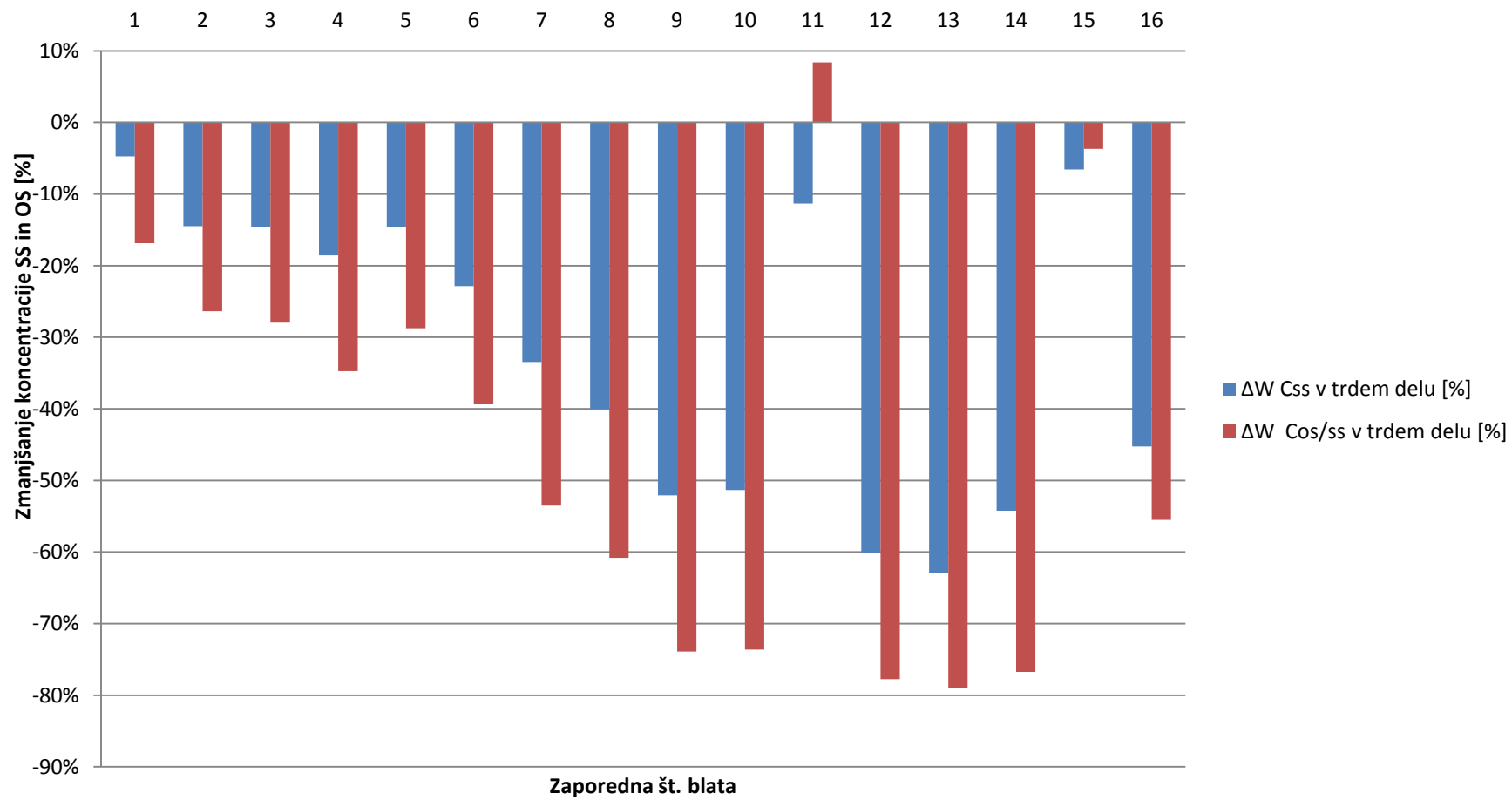
### 4.3 Suha in organska snov

Koncentracija suhe snovi v odpadnem surovem blatu KČN Laško iz meritev znaša 171 g/kg blata. Koncentracija organske snovi glede na suho snov v surovem blatu znaša 474 g/kg suhe snovi. V tabeli 11 so predstavljene koncentracije suhe in organske snovi v trdem delu blata pred in po obdelavi.

**Tabela 11: Koncentracija suhe in organske snovi v trdem delu pred in po obdelavi blata**

| Zap. št. blata | C <sub>ss</sub> [g/kg] v trdnem surovem blatu | C <sub>ss</sub> [g/kg] v trdnem delu po obdelavi | C <sub>os/ss</sub> [g/kg SS] v trdnem delu surovega blata | C <sub>os/ss</sub> [g/kg SS] v trdnem delu po obdelavi |
|----------------|---|--|---|--|
| 1              | 936,8   | 892,3  | 492,6   | 409,6  |
| 2              | 936,8   | 801,2  | 492,6   | 362,7  |
| 3              | 936,8   | 800,5  | 492,6   | 354,8  |
| 4              | 936,8   | 762,9  | 492,6   | 321,5  |
| 5              | 959,3   | 818,8  | 496,8   | 354,0  |
| 6              | 959,3   | 740,2  | 496,8   | 301,1  |
| 7              | 982,8   | 654,0  | 473,0   | 219,8  |
| 8              | 982,8   | 589,8  | 473,0   | 185,3  |
| 9              | 959,3   | 459,6  | 496,8   | 129,8  |
| 10             | 982,8   | 478,3  | 473,0   | 124,9  |
| 11             | 959,3   | 850,6  | 496,8   | 538,5  |
| 12             | 982,8   | 392,1  | 473,0   | 105,2  |
| 13             | 982,8   | 363,9  | 473,0   | 99,3   |
| 14             | 941,1   | 430,8  | 442,3   | 102,9  |
| 15             | 982,8   | 914,0  | 473,0   | 485,7  |
| 16             | 982,8   | 832,8  | 473,0   | 372,6  |

Slika 16 prikazuje deleže zmanjšanja koncentracije suhe ( $\Delta W_{ss}$ ) in organske snovi ( $\Delta W_{os/ss}$ ) v trdnem delu blata.



Slika 16: Zmanjšanje deleža koncentracije suhe snovi in organske snovi v trdnem delu blata

Najvišje znižanje koncentracije suhe in organske snovi dosežemo z obdelavo blat z ultrazvokom ob dodatku luga (blata 12, 13, 14) in tudi za blata obdelana samo z lugom (blata 9, 10). Blato 12 je bilo obdelano z amplitudo ultrazvoka 30 % in času 120-minut. Temperatura ob obdelavi z ultrazvokom je narasla iz sobne temperature na 55 °C. Koncentracija suhe snovi v trdnem delu se je zmanjšala za 60,1 %, delež organske snovi v trdnem delu pa za 77,8 %. Blatu 13 z amplitudo ultrazvoka 60 % in času 60-minut se koncentracija suhe snovi zmanjša za 63,0 % in koncentracija organske snovi za 79 %. Temperatura ob obdelavi se je zvišala na 72 °C. Pri blatu 14 z amplitudo 90 % in času 50-minut se je koncentracija suhe snovi zmanjšala za 54,2 % in koncentracija organske snovi za 76,7 %. Temperatura se je zvišala na 81 °C. Blato 9 obdelano samo z lugom pri temperaturi 160 °C in času 2-uri doseže zmanjšanje koncentracije suhe snovi za 52,1 % in koncentracije organske snovi za 73,9 %. Blato 10 obdelano z lugom pri temperaturi 180 °C in času 2-uri doseže zmanjšanje koncentracije suhe snovi za 51,3 % in organske snovi za 73,6 % v trdnem delu blata

#### 4.4 KPK obdelanih vzorcev

V tabeli 12 so prikazani rezultati meritev kemijske potrebe po kisiku (KPK) za surovo blato in tekoči del blat po obdelavi.

**Tabela 12: KPK surovega blata in tekočega dela blata pred in po obdelavi**

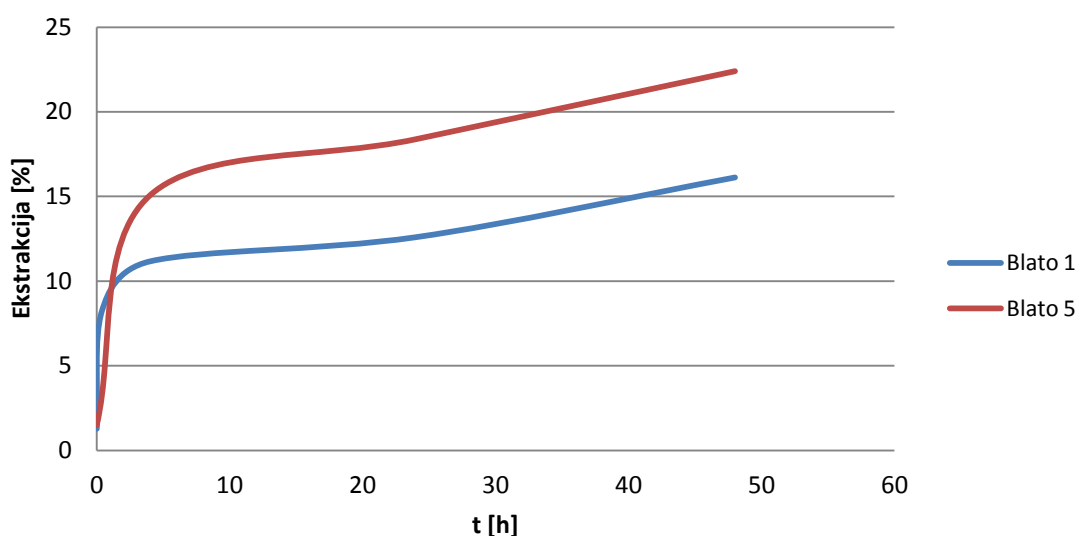
| Zap. št. blata | KPK surovega blata [mg/l] | KPK tekočega dela pred obdelavo[mg/l] | KPK tekoči po obdelavi[mg/l] |
|----------------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| 1              | 29340                     | 553                                   | 6839                         |
| 2              | 29289                     | 553                                   | 8154                         |
| 3              | 29548                     | 553                                   | 8469                         |
| 4              | 28081                     | 553                                   | 10609                        |
| 5              | 31541                     | 676                                   | 10356                        |
| 6              | 30675                     | 676                                   | 17503                        |
| 7              | 27536                     | 628                                   | 17782                        |
| 8              | 27977                     | 628                                   | 21365                        |
| 9              | 32047                     | 676                                   | 24095                        |
| 10             | 27366                     | 628                                   | 21256                        |
| 11             | 34178                     | 676                                   | 7830                         |
| 12             | 30847                     | 628                                   | 28621                        |
| 13             | 30256                     | 628                                   | 28988                        |
| 14             | 30494                     | 628                                   | 27185                        |
| 15             | 29600                     | 628                                   | 5257                         |
| 16             | 29101                     | 628                                   | 20873                        |

Kemijska potreba po kisiku v tekočem delu po obdelavi blata se najbolj poveča pri blatih obdelanih z lugom in hkrati z ultrazvokom. To so blata 12, 13, 14 in 16 ter prav tako pri blatih obdelanih samo z lugom 8, 9, 10 pri višjih temperaturah 140 °C, 160 °C in 180 °C.

## 4.5 Ekstrakcija organske snovi iz trdo v tekoče na podlagi KPK

V tem poglavju so predstavljeni deleži ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoče na podlagi KPK. Slike 17, 18 in 19 prikazujejo primerjavo poteka ekstrakcije med obdelavo blat 1, 4, 5, 11, 15 in 16. Posamezna slika prikazuje primerjavo blat obdelanih pri enaki temperaturi in času, vendar različnem dodatku kemikalije. Poteka ekstrakcije med obdelavo ni bilo mogoče določiti za blata 7, 8, 9 in 10, saj je obdelava potekala v hermetično zaprtem grelcu, zaradi dosega visokih temperatur.

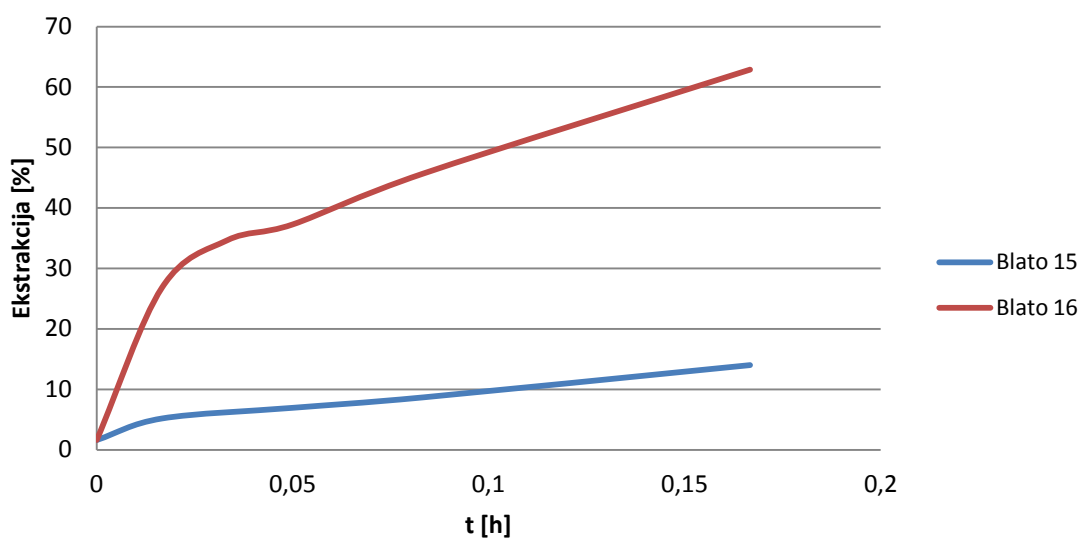
Slika 17 prikazuje primerjavo poteka ekstrakcije organske snovi blata 1 in 5. Blati sta bili obdelani pri enaki temperaturi in času, vendar ob različni količini dodanega luga.



**Slika 17: Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK za blata 1 in 5 po času 48 ur**

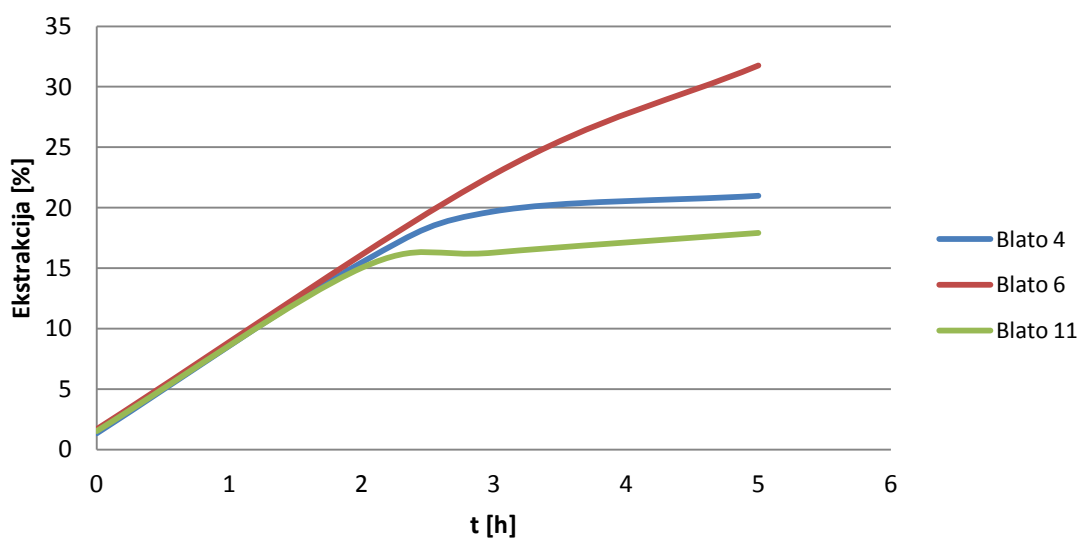
S slike 17 je razvidna razlika večje ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoče za blato 5, ki mu je bila dodana večja količina luga. Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoče na podlagi KPK za blato obdelano z NaOH s koncentracijo 40 g/l glede na blato obdelano z NaOH s koncentracijo 26 g/l se poveča za 9,8 %.

Slika 18 prikazuje primerjavo ekstrakcije za blata obdelana z ultrazvokom ob (blato 16) in brez (blato 15) dodatka luga. Blati sta bili obdelani po enakem času, amplitudi in temperaturi. Razvidna je bistvena razlika v primeru, da je obdelavi z ultrazvokom dodan lug. Ekstrakcija organske snovi ob dodatku luga, v primerjavi brez dodatka luga, se poveča kar za 48,8 %.



**Slika 18: Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK za blata obdelana Z ultrazvokom ob dodatku luga in času 10 min**

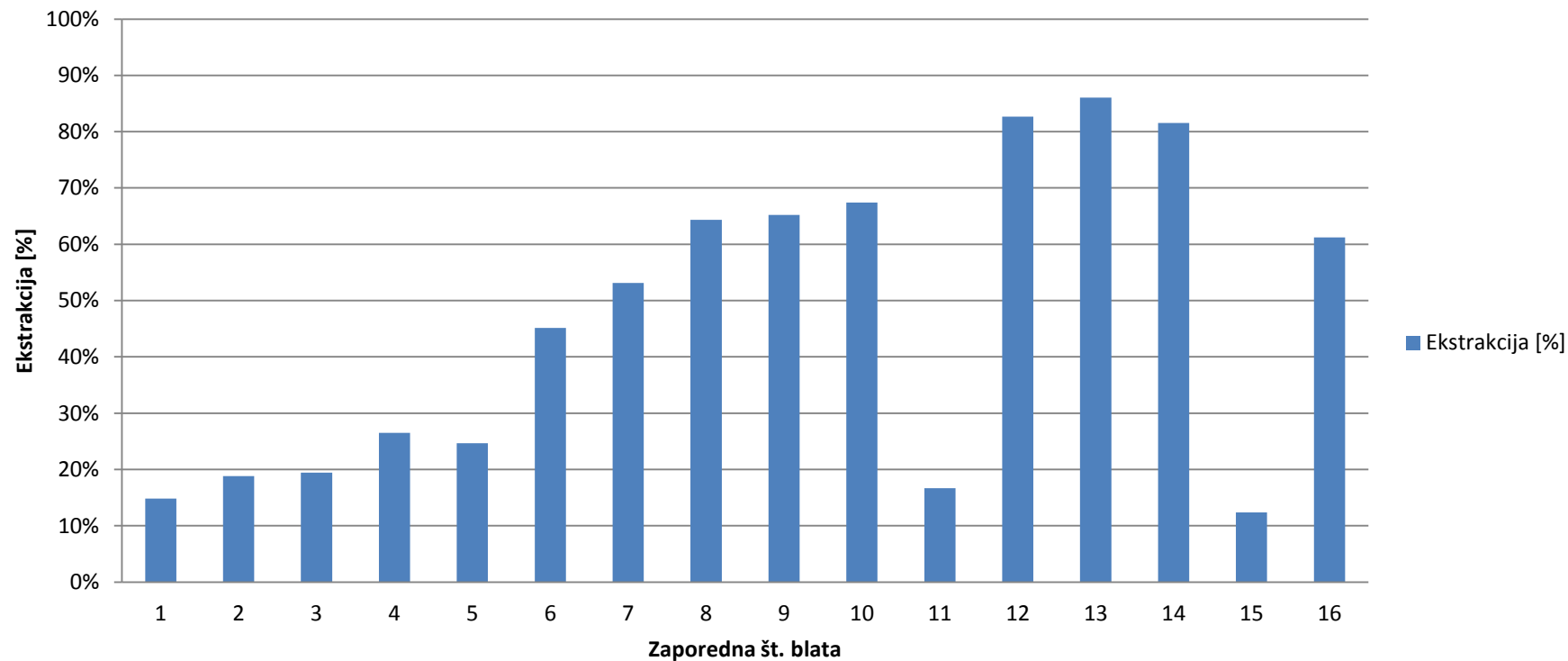
Slika 19 prikazuje primerjavo ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoči del za blata 4, 6 in 11. Blata so bila obdelana pri enaki temperaturi in času ter ob dodatku različne količine luga ali kisline. Blato 4 je bilo obdelano s koncentracijo NaOH 26 ml/l blata, medtem ko je bilo blato 6 obdelano z NaOH koncentracije 40 ml/l blata. Blatu 11 smo dodali kislino HCl koncentracije 26 ml/l blata.



**Slika 19: Primerjava blat 4, 6 in 11**

Slika 20 prikazuje doseženo spremembo deleža ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoče za vse vzorce po obdelavi. Sprememba deleža ekstrakcije je bila izračunana na podlagi začetne in končne ekstrakcije.



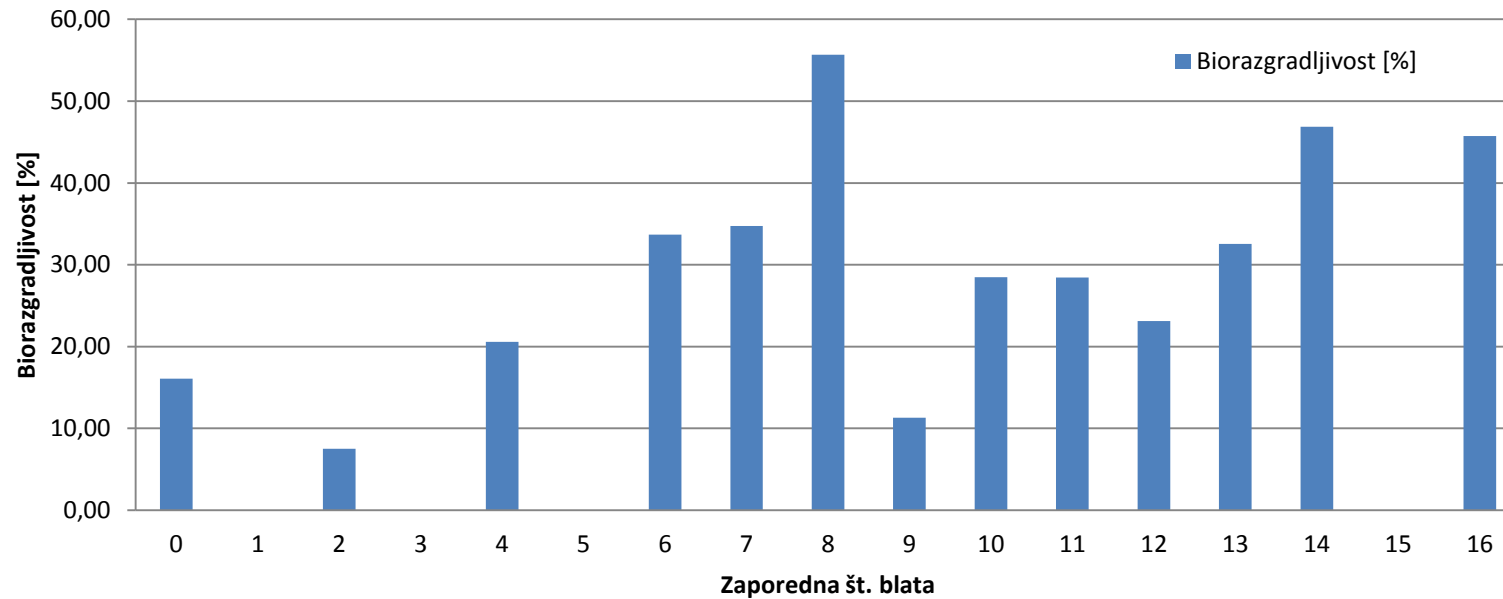


**Slika 20: Ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoči del na podlagi KPK za vsa blata po koncu obdelave**

S slike 20 lahko razberemo, da je ekstrakcija organske snovi iz trdnega v tekoče na podlagi KPK najvišja za blata obdelana z ultrazvokom ob dodatku luga. Najvišje deleže ekstrakcij sem dosegel za blata 12, 13 in 14, in sicer, 80,9 %, 86,1 % in 81,5 %. Visoke vrednosti ekstrakcije so tudi za blata 7, 8, 9 in 10 - okrog 65 %, ki so bila obdelana samo z lugom pri visokih temperaturah.

## 4.6 Biorazgradljivost

Slika 21 prikazuje deleže biorazgradljivosti za vse vzorce.

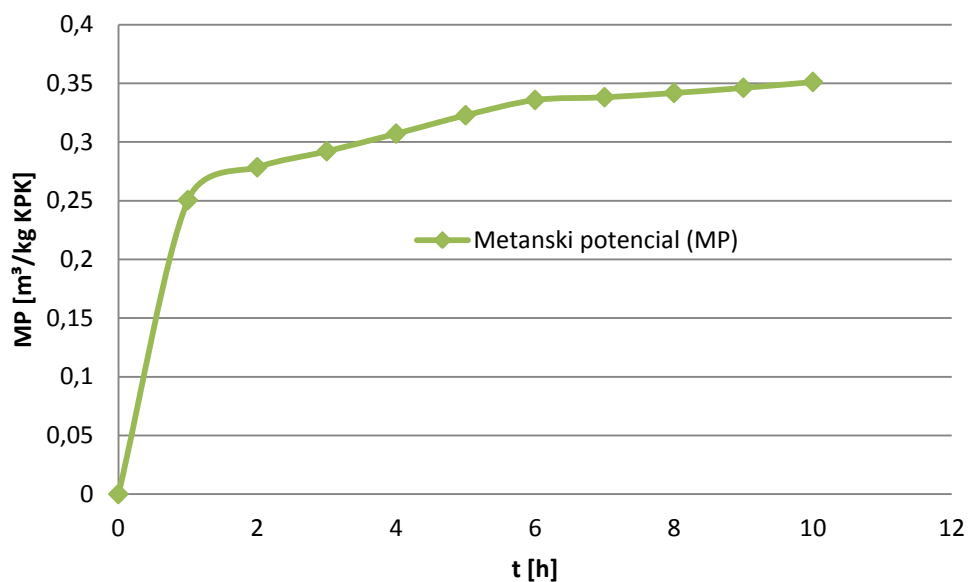


**Slika 21: Biorazgradljivost obdelanih blat**

Kot je razvidno s slike 21 največji delež biorazgradljivosti predstavljajo blata 8, 14 in 16. Blato 8 doseže delež biorazgradljivosti 55,7 %. Visoke vrednosti predstavljajo tudi blata obdelana z ultrazvokom, in sicer blato 14 doseže delež biorazgradljivosti 46,9 % in blato 16 delež 45,7 %. Iz deleža biorazgradljivosti lahko sklepamo, da so bili mikroorganizmi najbolj dejavni za omenjena blata, kar se nato odraža tudi v bioplinskem potencialu. Deleži biorazgradljivosti za blata 1, 3, 5 in 15 so bili negativni, saj sem izračune naredil na podlagi meritev metanskih potencialov.

## 4.7 Bioplinski potencial (BP)

Meritve bioplinskega potenciala sem preveril z meritvijo metanskega potenciala glukoze kot standarda s KPK vrednostjo 500 mg/l. Slika 22 prikazuje rezultat meritev metanskega potenciala za glukozo.



**Slika 22: Metanski potencial (MP) za standard glukoze z KPK 500 mg/l**

Tabela 13 predstavlja rezultate meritev bioplinskega (BP) in metanskega potenciala (MP). Za meritve BP in MP sem uporabil tekoče vzorce obdelanih blat, medtem ko sem kot slepi vzorec uporabil surovo odpadno blato. Meritve BP sem izvajal v treh serijah, saj sem v eni seriji lahko meril 6 vzorcev. Pri vsaki seriji meritev sem pravilnost preverjal s standardom glukoze.

**Tabela 13: Bioplinski (BP) in metanski potencial (MP) v m<sup>3</sup>/kg KPK**

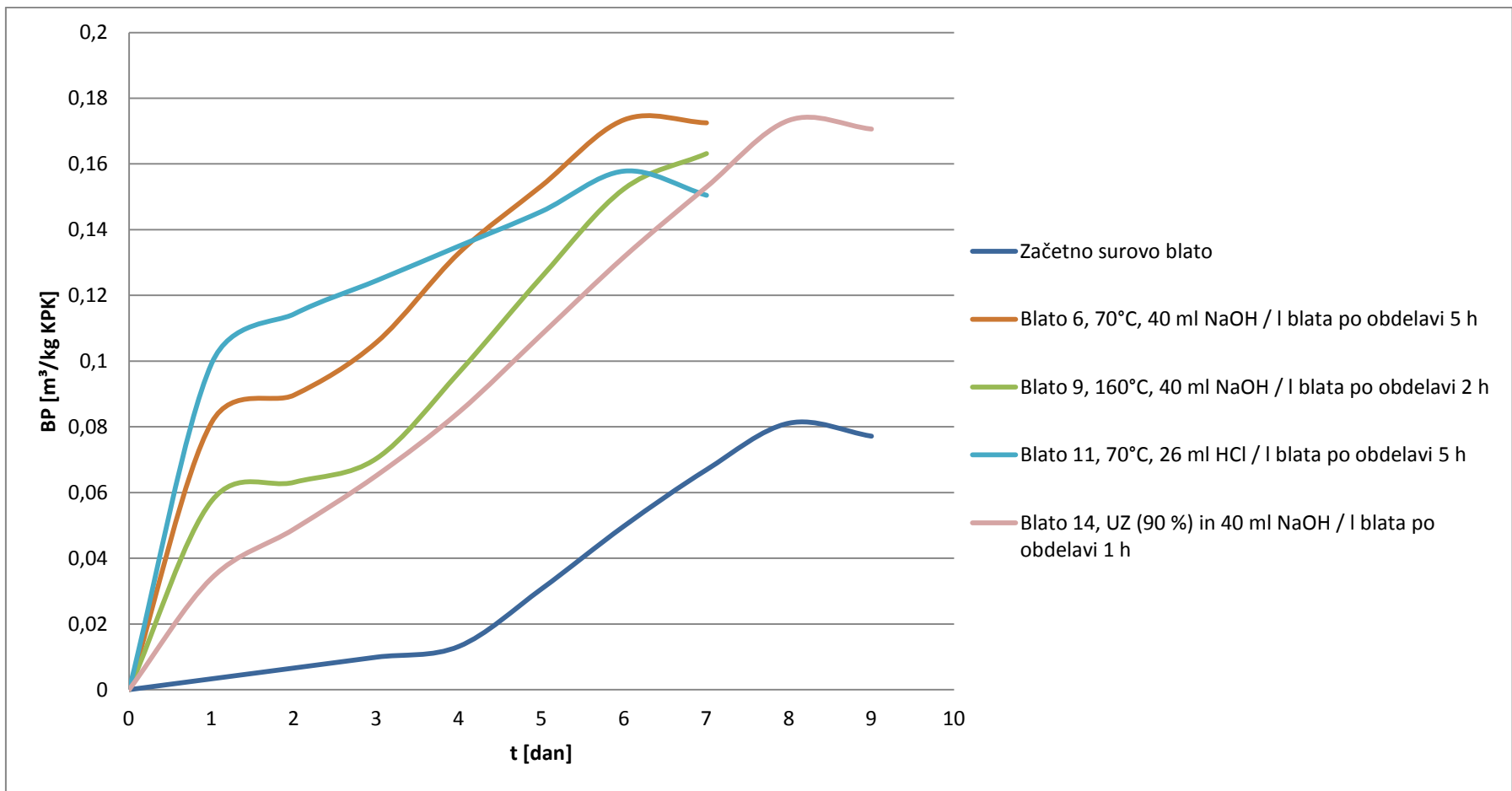
| Zap. št. blata | BP [m <sup>3</sup> /kg KPK] | ΔBP [%] | MP [m <sup>3</sup> /kg KPK] | ΔMP [%] |
|----------------|-----------------------------|---------|-----------------------------|---------|
| 0              | 0,08                        | 0,0     | 0,06                        | 0,0     |
| 1              | n.p.                        | n.p.    | n.p.                        | n.p.    |
| 2              | 0,09                        | 13,2    | 0,03                        | -53,3   |
| 3              | 0,09                        | 8,0     | -0,01                       | -115,3  |
| 4              | 0,09                        | 14,7    | 0,08                        | 28,2    |
| 5              | 0,06                        | -30,0   | -0,06                       | -201,6  |
| 6              | 0,17                        | 113,9   | 0,13                        | 104,0   |
| 7              | 0,1                         | 26,3    | 0,14                        | 116,4   |
| 8              | 0,14                        | 73,2    | 0,14                        | 119,3   |
| 9              | 0,15                        | 88,0    | 0,04                        | -36,5   |
| 10             | 0,14                        | 69,5    | 0,11                        | 74,8    |
| 11             | 0,16                        | 94,6    | 0,11                        | 77,0    |
| 12             | 0,12                        | 53,6    | 0,08                        | 18,6    |
| 13             | 0,12                        | 51,6    | 0,09                        | 36,3    |
| 14             | 0,17                        | 113,7   | 0,14                        | 124,0   |
| 15             | 0,06                        | -26,9   | -0,08                       | -223,3  |
| 16             | 0,12                        | 45,4    | 0,12                        | 86,2    |

Rezultati meritev za blato 1 so bili nerealni, saj sem dobil vrednosti BP in MP manjše od 0 m<sup>3</sup>/kg KPK. Te vrednosti pripisujem napaki v postopku izvajanja meritev.

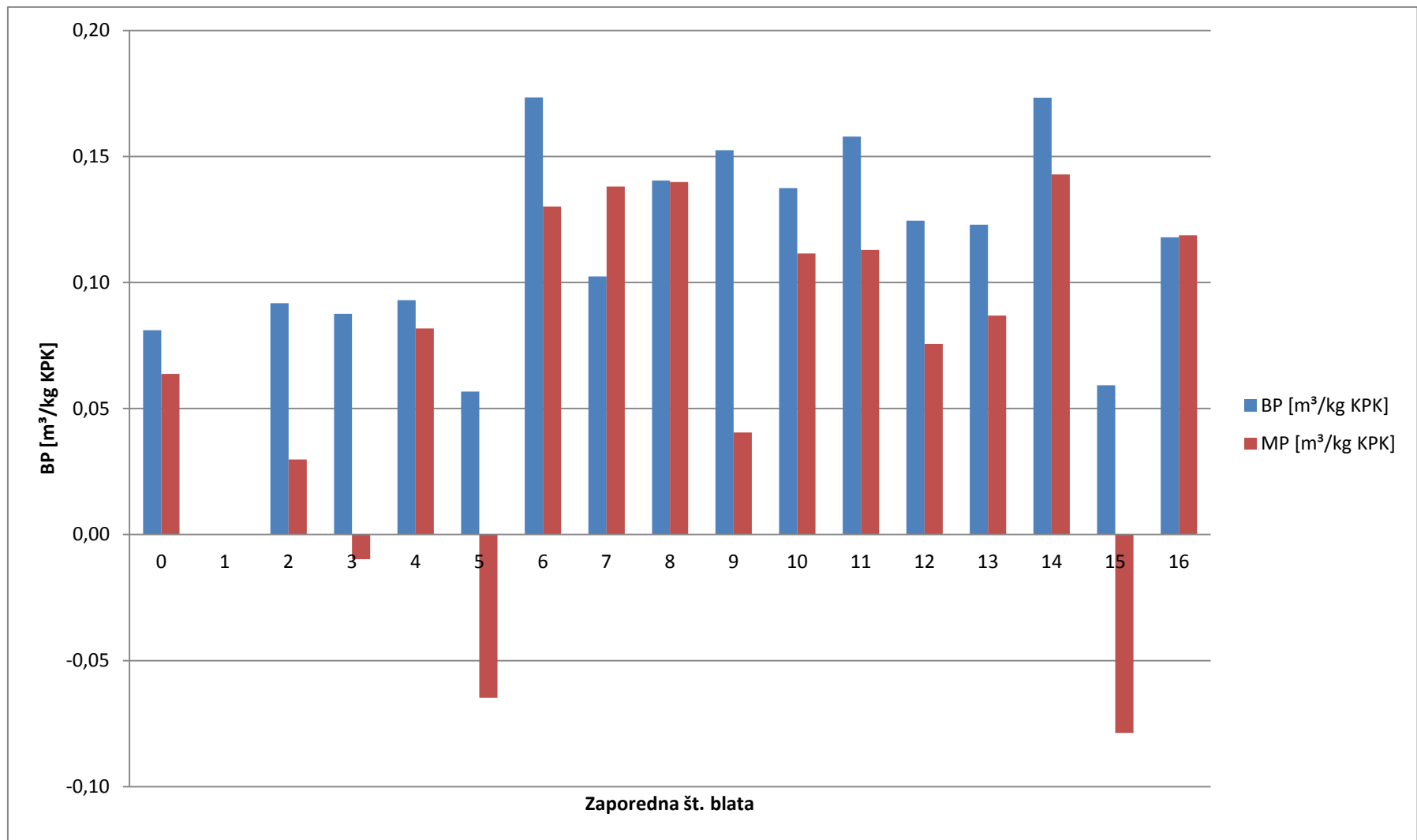
Prav tako so vrednosti BP za blati 5 in 15 manjše od vrednosti slepega vzorca. Negativne vrednosti oz. vrednosti manjše od slepega vzorca so najverjetneje posledica inhibicije proizvodnje bioplina zaradi dodanega substrata, saj samo slepi vzorec predstavlja le respiracijo inokuluma, katerega pa dodatek substrata zavira oz. inhibira. Pri meritvah MP za blata 2, 3, 5, 9 in 15 so vrednosti manjše od meritev za slepi vzorec. Prav tako te negativne vrednosti pripisujem inhibiciji zaradi dodanega substrata.

Največjo vrednosti BP dosega blato 6, kar je presenetljivo, saj bi višje vrednosti pričakovali za blata obdelana pri višjih temperatura. Rezultati meritev BP so pokazali visoke vrednosti tudi za blato 14 obdelano z ultrazvokom pri amplitudi 90 %, in sicer povečanje BP za 113,7 %. Visoka vrednost BP je tudi za blato 11 obdelano s kislino, in sicer se BP poveča za 94,6 %.

Slika 23 prikazuje spreminjanje BP za obdelana blata in začetno surovo blato po času zadrževanja v napravi za merjenje BP. Razvidno je, da je proizvodnja bioplina po enem dnevu najhitrejša za blato 11 obdelano s kislino, čeprav ne doseže največje vrednosti proizvedenega bioplina po koncu zadrževanja v napravi za meritev bioplina. Najpočasnejša proizvodnja bioplina je za neobdelano blato (začetno surovo blato), kar je bilo tudi pričakovano. Glede na počasno proizvodnjo bioplina vrednost proizvedenega bioplina po koncu meritve za začetno surovo blato ne doseže najnižje vrednosti. Najnižjo vrednost proizvedena bioplina sem izmeril za blato 3, ki je bilo obdelano pri temperaturi 50 °C in času 18-ur ob dodatku NaOH s koncentracijo 26 ml/l blata. Slika 24 prikazuje primerjavo BP in MP za surovo blato in obdelana blata.



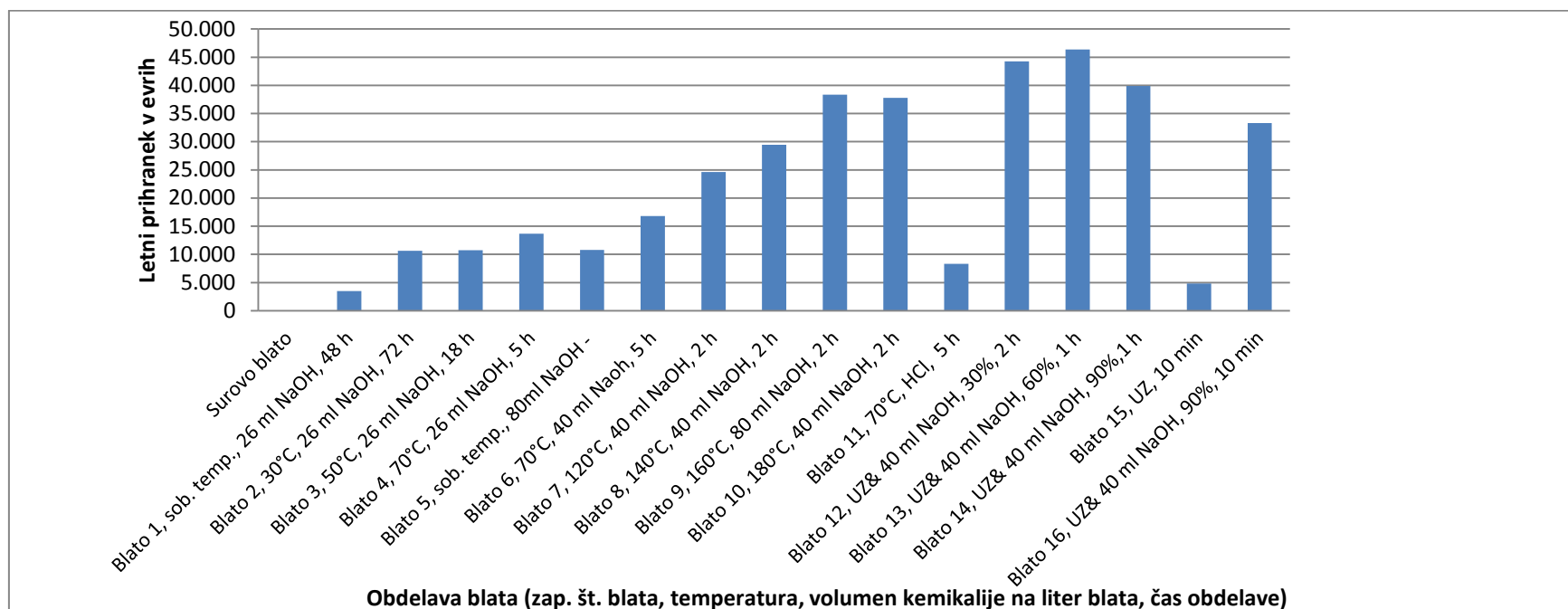
Slika 23: Bioplinski potencial v m<sup>3</sup>/kg KPK po času zadrževanja v napravi Bio Process Control AMPTS II za najbolj razgradljiva blata



Slika 24: Primerjava bioplinskih in metanskih potencialov obdelanih blat

#### 4.8 Ekonomska učinkovitost obdelave zaradi zmanjšanja količine odvečnega blata

Velik del stroška upravljanja čistilne naprave predstavlja končno odlaganje odvečnega blata. KČN na leto proizvede okrog 800 ton odvečnega blata, ki se ga nato odda pooblaščenca za ravnanje z blatom. Cena za ravnanje je v povprečju 92 evrov za tono blata. S postopki obdelave blata lahko te količine zmanjšamo in tako prihranimo dodatna sredstva, prav tako pa ne obremenjujemo okolja z odlaganjem ali katerimkoli drugim postopkom odstranjevanja blata. V diplomski nalogi predstavljen način obdelave odvečnega blata potrjuje možnost zmanjšanja količin le te. Na sliki 25 so predstavljeni letni prihranki v evrih ob obdelavi blat po opisanih procesih glede na zmanjšanje suhe snovi v trdnem delu blata.



Slika 25: Letni prihranek pri upravljanju z čistilno napravo ob obdelavi odvečnega blata komunalne čistilne naprave

Za boljšo preglednost rezultatov meritev obdelave blata so vsi rezultati skupaj predstavljeni v tabeli 14.

**Tabela 14: Zbrani rezultati meritev obdelave blata**

| Zap. št. blata | Temp. [C]  | Proces            | Ultrazvok Amplituda [%] | V (NaOH ali HCl / l blata) [ml] | t [h] | Čas zadrževanja - Bioplinski potencial [dan] | W tekočega dela [%] po obdelavi | KPK Blata [mg/l] | KPK tekoči [mg/l] po procesu | Ekstrakcija [%] | $\Delta W$ C <sub>ss</sub> v trdem delu [%] | $\Delta W$ C <sub>os/ss</sub> v trdem delu [%] | BP [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> KPK <sup>-1</sup> ] | MP [m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> KPK <sup>-1</sup> ] | Biorazgradljivost [%] |
|----------------|------------|-------------------|-------------------------|---------------------------------|-------|--|---------------------------------|------------------|------------------------------|-----------------|---|--|---|---|-----------------------|
| 0              | sob.temp.  | Surovo blato      |                         |                                 |       | 9  | /                               | 27743            | 553                          | /               | /   | /  | 0,0811  | 0,0638  | 16,1                  |
| 1              | sob. temp. | Hidroliza NaOH    |                         | 26                              | 48    | 4  | 69,2%                           | 29340            | 6.839                        | 14,8%           | -4,7%                                       | -16,9%   | n.p.  | n.p.  | n.p.                  |
| 2              | 30         | Hidroliza NaOH    |                         | 26                              | 72    | 3  | 72,3%                           | 29289            | 8.154                        | 18,9%           | -14,5%                                      | -26,4%   | 0,0918  | 0,0298  | 7,5                   |
| 3              | 50         | Hidroliza NaOH    |                         | 26                              | 18    | 3  | 72,3%                           | 29548            | 8.469                        | 19,5%           | -14,6%                                      | -28,0%   | 0,0876  | -0,0098   | n.p.                  |
| 4              | 70         | Hidroliza NaOH    |                         | 26                              | 5     | 3  | 73,6%                           | 28081            | 10.609                       | 26,5%           | -18,6%                                      | -34,7%   | 0,0930  | 0,0818  | 20,6                  |
| 5              | sob. temp. | Hidroliza NaOH    |                         | 40                              | 96    | 5  | 80,2%                           | 31541            | 10.356                       | 24,7%           | -14,6%                                      | -28,7%   | 0,0568  | -0,0648   | n.p.                  |
| 6              | 70         | Hidroliza NaOH    |                         | 40                              | 5     | 7  | 82,1%                           | 30675            | 17.503                       | 45,1%           | -22,8%                                      | -39,4%   | 0,1734  | 0,1301  | 33,7                  |
| 7              | 120        | Hidroliza NaOH    |                         | 40                              | 2     | 7  | 85,0%                           | 27536            | 17.782                       | 53,1%           | -33,5%                                      | -53,5%   | 0,1025  | 0,1380  | 34,8                  |
| 8              | 140        | Hidroliza NaOH    |                         | 40                              | 2     | 9  | 86,5%                           | 27977            | 21.365                       | 64,3%           | -40,0%                                      | -60,8%   | 0,1405  | 0,1399  | 55,7                  |
| 9              | 160        | Hidroliza NaOH    |                         | 40                              | 2     | 7  | 88,9%                           | 32047            | 24.095                       | 65,2%           | -52,1%                                      | -73,9%   | 0,1524  | 0,0405  | 11,3                  |
| 10             | 180        | Hidroliza NaOH    |                         | 40                              | 2     | 7  | 89,0%                           | 27366            | 21.256                       | 67,4%           | -51,3%                                      | -73,6%   | 0,1375  | 0,1115  | 28,5                  |
| 11             | 70         | Hidroliza HCl     |                         | 26                              | 5     | 7  | 79,4%                           | 34178            | 7.830                        | 16,7%           | -11,3%                                      | 8,4%   | 0,1578  | 0,1129  | 28,4                  |
| 12             | 55         | Hidroliza UZ+NaOH | 30                      | 40                              | 2     | 9  | 91,0%                           | 30847            | 28.621                       | 80,9%           | -60,1%                                      | -77,8%   | 0,1246  | 0,0756  | 23,1                  |
| 13             | 72         | Hidroliza UZ+NaOH | 60                      | 40                              | 40min | 9  | 91,7%                           | 30256            | 28.988                       | 86,1%           | -63,0%                                      | -79,0%   | 0,1229  | 0,0869  | 32,5                  |
| 14             | 81         | Hidroliza UZ+NaOH | 90                      | 40                              | 50min | 9  | 93,5%                           | 30494            | 27.185                       | 81,5%           | -54,2%                                      | -76,7%   | 0,1733  | 0,1429  | 46,9                  |
| 15             | 84         | Hidroliza UZ      | 90                      | 40                              | 10min | 7  | 79,1%                           | 29600            | 5.257                        | 12,4%           | -6,6%                                       | -3,7%  | 0,0593  | -0,0787   | n.p.                  |
| 16             | 87         | Hidroliza UZ+NaOH | 90                      | 40                              | 10min | 9  | 80,9%                           | 29101            | 20.873                       | 61,2%           | -45,3%                                      | -55,5%   | 0,1179  | 0,1188  | 45,7                  |



## 5 ZAKLJUČEK

V nalogi sem preučil obdelavo odvečnega aktivnega blata komunalne čistilne naprave Laško z uporabo alkalne in kislinske hidrolize ter prav tako hidrolize z ultrazvokom pri različnih pogojih. Eksperimentalni del, ki sem ga izvedel v laboratoriju, sem podkrepil s teorijo v prvem delu naloge. V drugem delu sem predstavil eksperimentalni del z rezultati meritev.

Osredotočil sem se predvsem na spremembo koncentracije suhe snovi in deleže trdega ter tekočega dela pred in po obdelavi blata. Iz teh rezultatov sem lahko določil zmanjšanje količine trdega dela po obdelavi blata, kar je bil tudi glavni cilj diplomske naloge.

S preskusi sem potrdil prvo hipotezo, saj sem dosegel zmanjšanje suhe snovi v trdnem delu za 63,0 % in zmanjšanje deleža blata za 14,6 % pri obdelavi blata z ultrazvokom ob dodatku luga. To pomeni, da z omenjeno obdelavo blata lahko količino odvečnega blata zmanjšamo za največ 63,0 %, nastali tekoči del pa dodatno uporabimo v UASB-reaktorju za proizvodnjo bioplina, kar pa poveča bioplinski potencial za 51,6 %. Najvišjo povečanje bioplinskega potenciala sem dosegel za blato obdelano z lugom pri temperaturi 70 C°, in sicer za 113,8 %, kar pa tudi potrjuje drugo hipotezo. Prav tako sem potrdil tretjo hipotezo, saj sem pri vrednotenju ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoče na podlagi KPK dosegel vrednosti od 12 do 86 odstotkov. Vrednosti ekstrakcije nad 50 % sem dosegel za polovico postopkov obdelave blata pri različnih pogojih. Najvišje vrednosti ekstrakcije sem dosegel za blata obdelana z ultrazvokom ob dodatku luga.

Med drugim sem se osredotočil tudi na določevanje in spreminjanje pH vrednosti po času, saj sem tako lahko predvidel hitrost poteka reakcij. Razlika v rezultatih meritev alkalne in kislinske hidrolize se kaže v nizkem deležu ekstrakcije organske snovi iz trdnega v tekoče, majhne spremembe koncentracije suhe in organske snovi po obdelavi kot tudi deleža trdega in tekočega dela ter deleža biorazgradljivosti po obdelavi s kislino. Meritve kislinske hidrolize so bile primerljive z meritvami alkalne hidrolize samo v vrednostih bioplinskega potenciala. Za najučinkovitejši proces obdelave blata se je izkazala hidroliza z ultrazvokom ob dodatku luga.

Najugodnejše vrednosti za zmanjšanje trdega dela blata dosežemo predvsem z obdelavo blata pri visokih temperaturah in dodanemu lugu ali pa z ultrazvokom pri visokih temperaturah in prav tako ob dodatku luga. Zato lahko povzamem, da je ekonomska upravičenost uporabe metod zaradi zagotavljanja visokih temperatur vprašljiva. Prednost procesa obdelave blata se predvsem kaže v zmanjšanju trenutnih neposrednih stroškov obratovanja, saj bi tako pri najučinkovitejšem procesu letne stroške zaradi odlaganja zmanjšali za 46.347 evrov. Hipoteza štiri samo delno potrjuje ekonomsko upravičenosti obdelave blata z vidika trenutnih neposrednih stroškov, saj je zaradi zagotavljanja visokih temperatur celotna ekonomska smiselnost vprašljiva. Za dokončno ugotovitev smiselnosti je treba narediti bolj detajlnejše raziskave.

## 6 VIRI

Al Seadi T., et. al. (2010). [Elektronski vir]. Priročnik o bioplinu. Agencija za prestrukturiranje energetike.

[http://www.big-east.eu/downloads/fr-reports/ANNEX%203-22\\_WP4\\_D4.2\\_Handbook-Slovenia.pdf](http://www.big-east.eu/downloads/fr-reports/ANNEX%203-22_WP4_D4.2_Handbook-Slovenia.pdf) (08. 10. 2012).

APHA (American Public Health Association) (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington DC: APHA 21th Edition.

Athanasoulia E., Melidis P., Aivasidis A. (2007). [Elektronski vir]. Characterization of enhanced anaerobic degradation of digested sludge mixture after thermo – chemical and enzymatic treatment. Department of environmental engineering, Laboratory of wastewater management&treatment technologies, University of Thrace. 1-8

<http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=9651> (08. 10. 2012).

Bioprocess Control AB, (2011). [Elektronski vir]. An evolution in methane potential analysis. AMPTS II Product Information, Sweden.

<http://www.bioprocesscontrol.com/files/AMPTS%20II%20Product%20Information.pdf> (10. 11. 2012).

Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. (2008). [Elektronski vir]. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. Bioresource technology 99: (2) 4044-4064

<http://www.zjubiolab.zju.edu.cn/wumin/userfiles/lab-paper/000293-20101226120756.pdf> (08. 10. 2012).

Christopher A. W., Novak J. T. (2009). Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment, Waterresearch, 43 (18), 4489 – 4498.

Elsasser T. et. al. (2010). [Elektronski vir]. Influence of Thermo-Chemical Disintegration of Digested Sewage Sludge on its dewaterability. Brno: Institute of Process and Environmental Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology. Chemical Engineering Transaction Volume 21(3) 778-792

<http://www.aidic.it/cet/10/21/132.pdf> (10. 11. 2012).

Hojnik M. (2007). [Elektronski vir]. Biorazgradljivost nekaterih odpadnih voda. Diplomsko delo. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, 9.

[http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dn\\_hojnik\\_masa.pdf](http://www.digitalna-knjiznica.bf.uni-lj.si/dn_hojnik_masa.pdf) (10.10.2012).

Klemenčič M., Vojvodič A. (2008). [Elektronski vir]. Čiščenje industrijskih odpadnih vod Pivovarne Laško. Laško: Slovensko društvo za zaščito voda.

[http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD%2008\\_Referati/Prispevki/04%20Klemenci.pdf](http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD%2008_Referati/Prispevki/04%20Klemenci.pdf) (08. 10. 2012).

Lobnik A. (2008). [Elektronski vir]. Navodila za vaje pri predmetu ekologija in okoljevarstvo. Maribor: Univerza v Mariboru. Fakulteta za strojništvo, 23.

<http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itkek/lakbp/izpiti/Ekologija%20in%20Okoljevarstvo%20-%20gradivo%20in%20vaje%2008-09/Navodila%20za%20vaje%2008-09.pdf> (10.10.2012)

Neyens E., Baeyens J., Creemers, C. (2003a). Alkaline thermal sludge hydrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1-3), 295–314.

Neyens E. et al. (2003b). Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), 275–293.

Phothilangka, P., Schoen, M. A., Wett, B. (2008). Benefits and drawbacks of thermal pre-hydrolysis for operational performance of wastewater treatment plants. *Water Science Technology*: 58 (1) 1547-1553.

Roš, M. (2005). [Elektronski vir]. Sistemi čiščenja s problematiko odpadnega blata. Ljubljana: Kemijski inštitut, Ljubljana. Slovensko društvo za zaščito voda, vodni dnevi 2005; 1-9. [http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD-05\\_Referati/Vodni%20dnevi%202005-referati.htm](http://www.sdzv-drustvo.si/si/VD-05_Referati/Vodni%20dnevi%202005-referati.htm) (08. 10. 2012).

Sea, E. O. (2006). [Elektronski vir]. Improvement of anaerobic digestion rate of biosolids in waste activated sludge (WAS) by ultrasonic pretreatment. *Division of Civil, Environmental & Urban Engineering, Hanbat National University, Volume 11: 3 (2) 143-148*. <http://www.ceric.net/wonmun3/ksee/04709160.pdf> (08. 10. 2012).

Svete, J. (1999). [Elektronski vir]. Preparativna organska kemija. Ljubljana: Univerza v Ljubljani. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 51. <http://www.shrani.si/f/1F/7H/3kjXnjpy/preparativna-organska-ke.pdf> (03. 11. 2012).

Roš, M., Zupančič, G. D. (2010). Čiščenje odpadnih voda. Zbirka Ekotehnologije in trajnostni razvoj 1. Velenje: Visoka šola za varstvo okolja, 256-278.

Zupančič, D. G., Grilc, V. (2012). [Elektronski vir]. Anaerobic treatment and biogas production from organic waste. Institute for environmental protection and sensors, Slovenia. Management of organic waste, *Environmental Engineering*: 1-26. [http://cdn.intechopen.com/pdfs/27154/InTech\\_Anaerobic\\_treatment\\_and\\_biogas\\_production\\_from\\_organic\\_waste.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/27154/InTech_Anaerobic_treatment_and_biogas_production_from_organic_waste.pdf) (08. 10. 2012).