

UNIVERZA V NOVI GORICI  
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**UPORABA UASB REAKTORJA ZA ANAEROBNO  
OBDELAVO IN PROIZVODNJO BIOPLINA IZ  
PAPIRNIŠKE ODPADNE VODE**

DIPLOMSKO DELO

Tamara ORAŽEM

Mentor: prof. dr. Gregor D. Zupančič

Nova Gorica, 2015

## 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.

Tamara ORAŽEM

## ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Gregorju D. Zupančiču kot vodji in celotni ekipi, ki je trdo delala na projektu papirnice v kolektivu podjetja IOS, d. o. o., še posebej Aljažu Klasincu za pomoč in koristne nasvete pri delu v laboratoriju in Aleksandri Račič Kozmus iz papirnice, kjer smo skupaj razpravljali o rešitvah, ki so delno podane v tej diplomi. Posebej bi se rada zahvalila svojima najdražjima, tako Tinetu kot Mii, za vso potrpežljivost in podporo, ki sta mi jo nudila v času nastajanja diplomskega dela. Zahvala gre prav tako moji ožji in širši družini za podporo in pomoč, tako motivacijsko kot vse drugo, s čimer sem lahko prispela do cilja.

## SEZNAM SIMBOLOV IN OKRAJŠAV

ANČN	Anaerobna čistilna naprava
BČN	Biološka čistilna naprava
BB	Biološko blato
BP	Bioplinski potencial [ $\text{m}^3/\text{kg}$ KPK]
C/N	Razmerje med hranili ogljik/dušik
C/N/P	Razmerje med hranili ogljik/dušik/fosfor
DIP	Odpadna voda, ki jo dobimo po industrijskem procesu odstranjevanja črnila iz papirnih vlaken iz recikliranega papirja
EU	Evropska unija
FAS	Železo-amonijev sulfat,
HAB	Hidrolizirano aerobno blato
KMČN	Kemijsko-mehanska čistilna naprava
KPK	Kemijska potreba po kisiku [ $\text{mg}/\text{L}$ ]
KV	Kurilna vrednost [ $\text{MJ}/\text{kg}_{\text{SD}}$ ]
OOD	Organska obremenitev reaktorja [ $\text{g}/\text{L}$ KPK]
OV/MČ	Odpadna voda po mehanskem čiščenju
OV/MČ + HAB	Odpadna voda po mehanskem čiščenju z dodatkom vol. 1 % hidroliziranega aerobnega blata
PB	Primarno blato
PS	Papirni stroj
Q	Volumski pretok [ $\text{m}^3/\text{dan}$ ]
SD	Suspendirani delci
SPB	Specifična proizvodnja bioplina [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ]
UASB	Anaerobni reaktor s plastjo granul

## POVZETEK

Diplomsko delo obravnava anaerobno obdelavo papirniške odpadne vode z namestitvijo UASB reaktorja za proizvodnjo bioplina. Želeli smo doseči sistem ravnanja z blatom, ki bo ekonomsko ugodnejši od obstoječega in okoljsko sprejemljiv. Na laboratorijski pilotni čistilni napravi z UASB reaktorjem smo v prvi fazi obdelali tako imenovano odpadno vodo DIP s SD, iz obrata predelave starega papirja po tehnološkem postopku razčrniljenja, kjer smo poleg učinka KPK, proizvodnje bioplina preverili še učinkovitost znižanja količine odpadnega blata. Sledile so faza obdelave odpadne vode DIP brez SD, obdelava celotne odpadne vode po OV/MČ in na koncu še obdelava celotne odpadne vode po OV/MČ + HAB, kjer smo preverili učinek HAB na proizvodnjo bioplina in učinek znižanja BB. Ugotovili smo, da pri DIP s SD ni učinkovitosti znižanja količine odpadnega blata, zato je smiselno vso blato izločiti iz anaerobne obdelave. Učinek KPK pri DIP s SD je predstavljal  $65,6 \pm 8,6$  % z visokimi nihanji v vrednostih koncentracij KPK, SPB je bila  $0,280 \pm 0,143$  m<sup>3</sup>/kg KPK. Učinek KPK pri DIP brez SD je predstavljal  $57,1 \pm 4,2$  % z manjšimi nihanji v vrednostih koncentracij KPK v primerjavi z DIP s SD. Anaerobna obdelava DIP brez SD z UASB reaktorjem ni smotrna za papirnico iz finančnih razlogov, saj pomeni visoko začetno investicijo. Učinek KPK pri OV/MČ je predstavljal  $55,6 \pm 5$  %, SPB je bila  $0,250 \pm 0,054$  m<sup>3</sup>/kg KPK. Učinek KPK pri OV/MČ + HAB je bil  $61,9 \pm 4$  % in SPB je znašal  $0,338 \pm 0,036$  m<sup>3</sup>/kg KPK. Kljub pozitivnemu učinku HAB na učinek KPK in SPB se v primeru te rešitve soočamo z dodatnimi stroški za segrevanje blata pri procesu hidrolize, zato je smiselno, da se uporabi že obstoječa mehanska stopnja in se namesti UASB reaktor za obdelavo celotnih OV/MČ, kjer stabiliziramo nihanja v rezultatih in znižamo količine BB do 60 %.

*Ključne besede: anaerobna razgradnja, hidrolizirano aerobno blato, papirniška odpadna voda, proizvodnja bioplina, UASB reaktor*

## ABSTRACT

Final thesis regarded anaerobic treatment with UASB reactor of waste water from paper industry to produce biogas. We wanted to achieve a sludge management system, which will be economically more favourable than the existing one and environmentally acceptable. In the laboratory pilot treatment plant with UASB reactor at first DIP water (as from deinking-paper facility - DIP) with suspended solids (SD) was anaerobically treated. Beside chemical oxygen demand (COD) and specific biogas production (SPB), we checked for effectiveness of reducing the amount of waste sludge. DIP without SD followed to be treated. Next was anaerobic digestion of paper waste water after mechanical treatment (OV/MČ). In the last stage was treatment of paper waste water after mechanical treatment to which hydrolysed aerobic sludge was added (OV/MČ + HAB). We checked for the effect of hydrolysed sludge on SPB and sludge reduction. At DIP with SD we have found no effectiveness of reducing the amount of waste sludge, which leads to rather eliminate all waste sludge from anaerobic digestion. The COD effectiveness at DIP with SD presented  $65,6 \pm 8,6$  % with high volatility of KPK concentrations, SPB presented  $0,301 \pm 0,019$  m<sup>3</sup>/kg KPK. The COD effectiveness at DIP without SD presented  $55,1 \pm 8,2$  % with lower volatility of KPK concentrations comparing to DIP with SD. UASB anaerobic digestion of DIP without SD is not rational for paper industry due to high initial investment. COD effectiveness at OV/MČ presented  $55,6 \pm 5$  %, SPB presented  $0,250 \pm 0,054$  m<sup>3</sup>/kg KPK. COD effectiveness at OV/MČ + HAB presented  $61,9 \pm 4$  % and SPB presented  $0,338 \pm 0,036$  m<sup>3</sup>/kg KPK. Despite significant impact of HAB on COD effectiveness and SPB, in this case we are facing additional costs due to heating of sludge in the process of hydrolysis. It is reasonable to use an existing mechanical level and UASB reactor to be positioned for the treatment of OV/MČ to stabilize the value of the results and to achieve sludge reduction around 60%.

*Keywords: anaerobic digestion, biogas production, hydrolysed aerobic sludge, paper waste water, UASB reactor*

## KAZALO VSEBINE

1	UVOD .....	1
1.1	Družbeni pomen .....	1
1.2	Predstavitev problema .....	1
1.3	Cilji diplomskega dela.....	2
2	TEORETIČNI DEL.....	4
2.1	Nastanek in obdelava papirniških odpadnih voda .....	4
2.1.1	Voda v papirniški industriji.....	4
2.1.2	Raba vode v papirniški industriji.....	5
2.1.3	Obdelava vode v papirniški industriji .....	7
2.2	Obdelava odpadne vode .....	11
2.2.1	Mehansko čiščenje: mehanski procesi za odstranjevanje trdnih delcev.....	11
2.2.2	Biološko čiščenje.....	13
2.2.3	Napredne tehnike čiščenja ali terciarno čiščenje.....	14
2.3	Anaerobna obdelava industrijskih odpadnih voda .....	15
2.3.1	Anaerobni proces.....	15
2.3.2	UASB proces.....	17
2.4	Pridobivanje bioplina iz odpadne vode .....	20
2.5	Zakonodaja in predpisi .....	21
2.5.1	Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke (Uradni list RS, št. 7/2007 z dne 26. 1. 2007) .....	21
2.5.2	Uredba o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda (Uradni list RS, št. 80/2012 z dne 26. 10. 2012) .....	22
3	EKSPERIMENTALNI DEL .....	24
3.1	Vzorčenje odpadne vode .....	24
3.1.1	Vzorčenje odpadne vode DIP .....	24
3.1.2	Vzorčenje celotne odpadne vode po mehanskem čiščenju.....	24
3.2	Obdelava odpadne vode v UASB reaktorju .....	25
3.2.1	Obdelava odpadne vode DIP.....	25
3.2.2	Obdelava celotne papirniške odpadne vode po mehanskem čiščenju (MČ) .....	28
3.2.3	Obdelava celotne papirniške odpadne vode po MČ z dodajanjem hidroliziranega aerobnega blata.....	28
3.3	Analizne metode.....	30
3.3.1	KPK.....	30
3.3.2	Določanje TOC, skupnega dušika, celotnega fosforja in amonijevega dušika ...	31
3.3.3	Meritve pH vtoka in iztoka odpadne vode .....	32
3.3.4	Merjenje bioplina .....	32

3.3.5	Merjenje dnevnega pretoka .....	33
3.3.6	Določevanje koncentracije suhe in organske snovi.....	34
3.3.7	Merjenje volumna in računanje koncentracije iztočnega blata .....	34
3.3.8	Določanje mase primarnega blata in računanje bilance blata .....	35
3.4	Parametri za vrednotenje rezultatov .....	35
3.4.1	Učinek razgradnje po KPK.....	35
3.4.2	Organska obremenitev reaktorja .....	35
3.4.3	Specifična proizvodnja bioplina.....	36
3.4.4	Dnevna proizvodnja bioplina .....	36
4	REZULTATI IN RAZPRAVA .....	37
4.1	Rezultati KPK vtok, iztok in učinek KPK.....	37
4.2	Specifična proizvodnja bioplina in organska obremenitev reaktorja .....	38
4.3	Povprečni rezultati analiz za parametre: celotni dušik, amonijev dušik, celotni fosfor in TOC.....	40
4.4	Bilanca blata (voda DIP).....	42
4.5	Suspendirani delci za celotno OV/MČ.....	42
4.6	Sestava bioplina.....	43
4.7	Diskusija rezultatov.....	44
5	Zaključek.....	49
6	VIRI.....	51



## SEZNAM SLIK

Slika 1: Shema obstoječe obdelave odpadne papirniške vode v papirnici (Tamara Oražem, 2014)	2
Slika 2: Povprečje volumna specifične odpadne vode v papirniški industriji v Nemčiji (Jung in sod., 2009)	4
Slika 3: Shematska ilustracija primarnega in sekundarnega krogotoka (Jung in Pauly, 2011 po Hutter, 2008)	6
Slika 4: DAF enota za čiščenje procesne vode. (Jung in Pauly, 2011)	9
Slika 5: Ploščni filter (Jung in Pauly 2011)	10
Slika 6: Koncept ledvične tehnologije (Pauly, 2001)	11
Slika 7: Shema strojno čiščenih grabelj (Roš in Zupančič, 2010)	12
Slika 8: Shema rotirajočega bobnastega sita (Roš in Zupančič, 2010)	13
Slika 9: Usedanje v peskolovu (Roš in Zupančič, 2010)	13
Slika 10: Shema anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2012)	15
Slika 11: Reaktorji z granulirano biomaso (UASB) (Roš in Zupančič, 2010)	18
Slika 12: Vzorčno mesto za vzorčenje celotne odpadne vode po mehanskem čiščenju (Tamara Oražem, 2014)	25
Slika 13: Odvzem celotne odpadne vode na vzorčnem mestu (Tamara Oražem, 2014)	25
Slika 14: Shema procesa obdelave odpadne vode DIP s SD v pilotni ČN z UASB reaktorjem (Tamara Oražem, 2014)	26
Slika 15: Pilotna ČN z UASB reaktorjem (Tamara Oražem, 2014)	27
Slika 16: Shema procesa obdelave odpadne vode DIP brez SD na pilotni ČN z UASB reaktorjem (Tamara Oražem, 2014)	28
Slika 17: Hidroliza aerobnega blata – kuhanje (Tamara Oražem, 2014)	29
Slika 18: Hidrolizirano blato – tekoči, trdni del (Tamara Oražem, 2014)	29
Slika 19: Shema procesa obdelave celotne papirniške odpadne vode po MČ z dodajanjem predhodno hidroliziranega aerobnega blata (Tamara Oražem, 2014)	29
Slika 20: Instrument za razklop Nanocolor (Tamara Oražem, 2014)	32
Slika 21: Analizator kivetnih testov DR 2800 Hach–Lange (Tamara Oražem, 2014)	32
Slika 22: TOC-X5 mešalnik (Tamara Oražem, 2014)	32
Slika 23: Mokri prekucni merilnik BP (Tamara Oražem, 2014)	33
Slika 24: Učinek KPK in KPK vtok/ iztok – DIP voda	37
Slika 25: Učinek KPK in KPK vtok/iztok (skupna voda po MČ)	38
Slika 26: Specifična proizvodnja bioplina in organska obremenitev reaktorja (odpada voda DIP)	39
Slika 27: SPB in OOR (celotna OV/MČ in celotna OV/MČ + HAB)	39
Slika 29: Prikaz sestave bioplina na plinskem kromatografu	44
Slika 30: Shema anaerobna obdelave DIP odpadne vode	45
Slika 31: Shema anaerobne obdelave OV/MČ	47
Slika 32: Shema anaerobne obdelave OV/MČ + HAB	48

## SEZNAM TABEL

Tabela 1: Cilji čiščenja pri naprednih metodah čiščenja procesne vode (Jung in Pauly, 2011)..	10
Tabela 2: Glavne značilnosti anaerobnega in aerobnega čiščenja odpadne vode (Jung in Pauly, 2011) .....	14
Tabela 3: Optimalne in inhibitorne koncentracije ionov iz anorganskih soli (Zupančič in Grilc, 2011) .....	16
Tabela 4: Parametri anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2011 po Dueblin in Steinhauser, 2008) .....	17
Tabela 5: Obratovalni problemi in možne posledice pri anaerobnem čiščenju v celulozni in papirniški industriji (Jung in Pauly, 2011) .....	17
Tabela 6: Priporočljive volumske (KPK) obremenitve UASB pri 30°C, da dosežemo 85- do 96-odstotno odstranjevanje KPK (Roš in Zupančič, 2010) .....	19
Tabela 7: Hitrosti toka in priporočljiva višina UASB reaktorja (Roš in Zupančič, 2010) .....	20
Tabela 8: Mejne vrednosti parametrov odpadne vode naprave za proizvodnjo papirja, lepenke in kartona za odvajanje v vode (Uradni list RS, št. 7/2007 z dne 26.1.2007) .....	22
Tabela 9: Količina posameznega onesnaževala za določanje ene enote obremenitve, koncentracija in letna količina onesnaževala ter faktor razredčenja, do katerih se enote obremenitve ne določajo (ARSO, 2012). .....	23
Tabela 10: Opis kalibracije merilnika bioplina s slikovnim prikazom bioplinskega merilnika ..	33
Tabela 11: Povprečni rezultati analiz za parametre TOC, celotni fosfor, celotni amonijev dušik in celotni dušik za odpadno vodo DIP s SD .....	40
Tabela 12: Povprečni rezultati analiz za parametre TOC, celotni fosfor, celotni amonijev dušik in celotni dušik za odpadno vodo DIP brez SD .....	41
Tabela 13: Povprečne vrednosti hitrih testov in razmerje hranil za celotno OV/MČ .....	41
Tabela 14: Povprečne vrednosti hitrih testov in razmerje hranil za celotno OV/MČ + HAB .....	41
Tabela 15: Bilanca blata za odpadno vodo DIP s SD .....	42

# 1 UVOD

## 1.1 Družbeni pomen

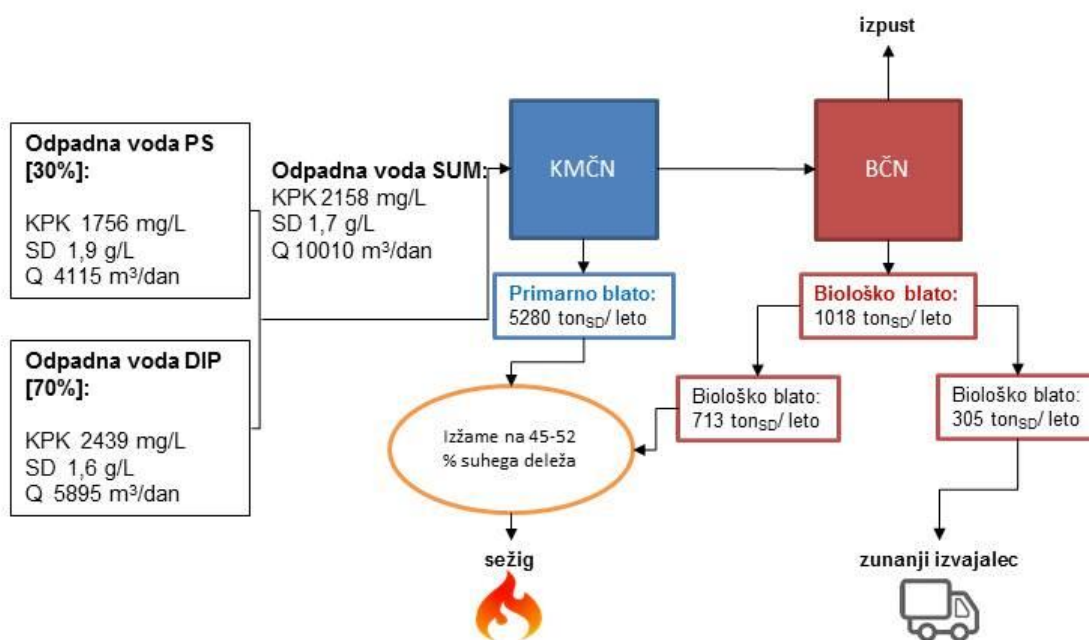
Že od časa industrijske revolucije, s pričetkom v Angliji v 18. stoletju, so se ljudje močno oddaljili od sobivanja z naravo. Danes se nekateri želimo približati naravi v zavedanju, da brez te simbioze lahko sledi le propad še ene, tako imenovane »napredne« civilizacije. Če se ozrem nazaj v čas, se še pred dvajsetimi leti večina v industriji ni zmenila za skrb za okolje in morebitno izrabljanje potencialov industrijskih odpadnih vod in odpadnega materiala, saj so bili stroški obratovanja tako nizki, da v tej smeri ni bilo potrebno razmišljati. Dandanes pa je ravno optimizacija postopkov in energetske varčevanje tisto, ki je ključno za obstoj obrata. Poleg optimizacije in energetskega varčevanja pa je potrebno zadostiti še okoljski zakonodaji, ki jo narekuje EU.

Industrijski obrat mora za svoje obratovanje izpolnjevati pogoje določene z zakonom. V primeru izpusta odpadne vode v vodotoke mora biti odpadna voda predhodno obdelana (čistilna naprava) v skladu z Uredbo o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke. Gledano iz ekonomske perspektive, to predstavlja nujno investicijo, ki pa v primeru aerobnega čiščenja prinaša samo dodatne stroške, saj ne pridobivamo nobenih produktov, ki bi jih lahko koristno uporabili. Poleg tega pa imamo še problem s pridobljenim biološkim blatom, za katerega moramo ustrezno poskrbeti. S postavitvijo anaerobnega UASB reaktorja lahko z anaerobnim čiščenjem odpadnih voda proizvedemo bioplin, ki ga lahko uporabimo v lastnem proizvodnem obratu in tako imamo dodatne koristi iz naslova čiščenja odpadnih voda.

V papirniški industriji se anaerobnega procesa čiščenja odpadnih voda poslužujejo predvsem v zadnjem času za bolj visoko onesnažene odpadne vode ( $KPK > 2000$  mg/L). To zavzema odpadne vode papirniške industrije, ki ima tudi obrat za reciklažo starega papirja (Jung in Pauly, 2011). Govorimo o tako imenovani vodi DIP (de-inking paper), ki jo dobimo po industrijskem procesu odstranjevanja črnila iz papirnih vlaken iz recikliranega papirja.

## 1.2 Predstavitev problema

Podjetje, aktivno v papirniški industriji, upravlja čistilno napravo za odpadne vode, ki so večinoma iz proizvodnje papirja in lastnih vlaknin ( $3.439.689$  m<sup>3</sup> letno), in le manjši del komunalne odpadne vode iz podjetja ( $102.179$  m<sup>3</sup> letno) ter občinske komunalne odpadne vode ( $633.210$  m<sup>3</sup> letno). Pri tem nastaja velika količina primarnega ( $5.280$  ton suhe snovi) in biološkega blata ( $1.018$  ton suhe snovi). Primarno blato in  $713$  ton (suhe snovi) biološkega blata se na kemijsko-mehanski čistilni napravi (KMČN) skupaj izžame na  $45-52$  % suhega deleža, izžeto blato se sežge. Za  $305$  ton (suhe snovi) BB mora poskrbeti zunanji izvajalec, kar predstavlja visoke stroške. Podatki papirnice so za leto 2011. Obstoječe stanje v papirnici je shematsko prikazano na Sliki 1.



Slika 1: Shema obstoječe obdelave odpadne papirniške vode v papirnici (Tamara Oražem, 2014)

### 1.3 Cilji diplomskega dela

Cilj diplomskega dela je doseči sistem ravnanja z blatom, ki bo ekonomsko ugodnejši od obstoječega in okoljsko sprejemljiv, kar pomeni, da bodo v podjetju z blatom lahko ravnali brez zunanjih izvajalcev.

Na podlagi zastavljenih ciljev smo zmanjšanje količine blata obravnavali na več načinov, ki so temeljili na anaerobnem čiščenju odpadne vode, katerega posledica je znižanje količine primarnega blata in znižanje količine BB (prirast anaerobnih mikroorganizmov je le 5 % v primerjavi s 60 % aerobnim prirastom). Tako v diplomskem delu postavljam in obravnavam sledeče teze:

1. Znižanje količine odpadnega blata bomo dosegli z anaerobnim čiščenjem odpadne vode DIP s SD. Odpadna voda DIP predstavlja večino odpadne vode (70 %), ima visoke vrednosti KPK in je najbolj primerna za anaerobno razgradnjo v primerjavi s preostalimi 30 % odpadne vode, ki prihaja iz PS, ki sama po sebi ni primerna za anaerobno razgradnjo. Predpostavljamo, da obdelava s suspendiranimi delci prinese najvišje znižanje KPK v celotni odpadni vodi in posledično tudi znižanje količine BB.
2. Anaerobno čiščenje odpadne vode DIP brez SD. Ker po podatkih iz literature lahko suspendirani delci prinašajo težave v anaerobni obdelavi odpadne vode (Mahmoud in sod., 2003), bomo preverili tudi obdelavo vode brez SD in posledično znižanje količine BB ter količino bioplina.
3. Anaerobno čiščenje mehansko očiščene celotne papirniške vode (odpadna voda iz PS in odpadna voda DIP). Enako kot pri tezi 2 bomo obravnavali celotni tok odpadne vode, kjer nas zanima, kolikšno bo znižanje količine BB in pridobljena količina bioplina.
4. Anaerobno čiščenje mehansko očiščene celotne papirniške vode s tekočim delom HAB. Obravnavali bomo enako kot pri tezi 3, vendar z dodatkom tekočega dela HAB. Dodatno znižanje BB lahko dosežemo s termo-kemijsko

hidrolizo blata, kot je predstavljeno v Kaluža in sod. (2014). Tako tekoči del HAB povrnemo nazaj v ANČN in s tem povečamo proizvodnjo bioplina, količina trdnega dela pa je bistveno zmanjšana.

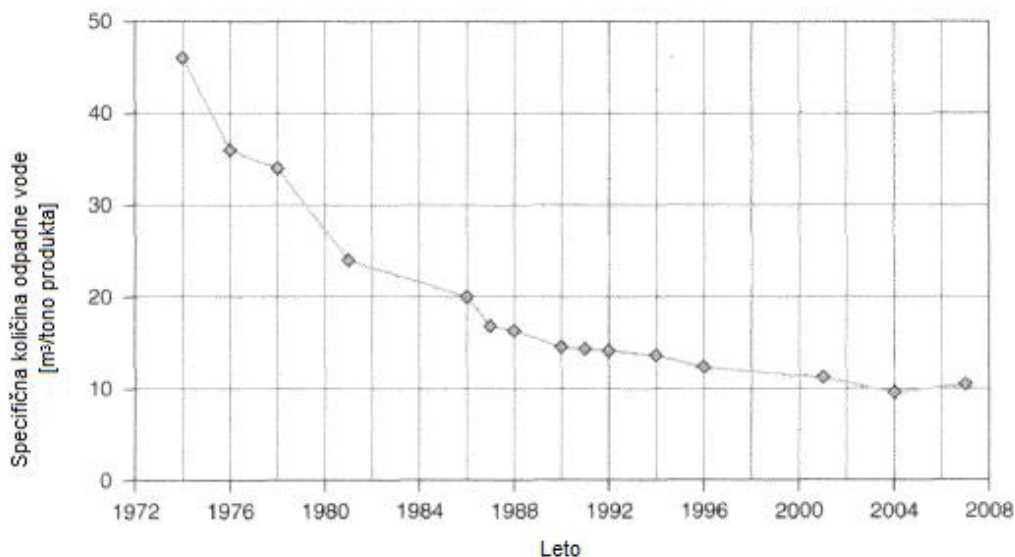
## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Nastanek in obdelava papirniških odpadnih voda

#### 2.1.1 Voda v papirniški industriji

Papirna industrija je ena od največjih industrijskih porabnic vode (Pokherel in Viraraghavan, 2004), posledica so velike količine odpadnih voda, ki lahko vsebujejo organske snovi, škodljive za organizme in okolje (Balabanič in sod., 2012). Voda se pri proizvodnji papirja uporablja kot transportni medij, za čiščenje in hlajenje, kot mazivo in v končni fazi kot vezivo, ki vzpostavi vodikove vezi med vlakni znotraj papirja. Pri proizvodnji papirnatih izdelkov uporablja papirna industrija vlaknine, polnila in kemikalije, med katerimi so zelo pomembni biocidi, alkilfenolne spojine, policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) in ftalati. Večina teh snovi je toksičnih, številne med njimi pa so tudi genotoksične (Balabanič in sod., 2012). Včasih so za proizvodnjo papirja porabili veliko količino sveže vode, v povprečju 500 L/kg papirja. Dandanes je to povprečje volumna uporabljene sveže vode bistveno nižje, in sicer manj kot 15 L/kg papirja. Vse to je povezano tako s stroški kot z ekološkimi razlogi (Jung in Pauly, 2011).

Na Sliki 2 je prikazano povprečje volumna specifične odpadne vode v papirniški industriji v Nemčiji. Kronološko je lepo razvidno, kako se je volumen ( $\text{m}^3/\text{metrično tono produkta}$ ) s časom znižal, in sicer s 46 na približno  $10 \text{ m}^3$  na metrično tono produkta v časovnem razponu med 1974 in 2007. Nemčija še vedno ostaja ena izmed šestih največjih potrošnikov industrijske vode v papirniški industriji (Jung in Pauly, 2011).



Slika 2: Povprečje volumna specifične odpadne vode v papirniški industriji v Nemčiji (Jung in sod., 2009)

## 2.1.2 Raba vode v papirniški industriji

### 2.1.2.1 Tehnološka voda

Pod tehnološko vodo se šteje izvorna sladkovodna voda, katere vir je bodisi površinska voda bodisi podtalna voda. Papirnica, katere vode smo obdelovali, kot tehnološko vodo od leta 1995 dalje uporablja rečno vodo. Zgrajeni so bili zajetje in črpališče, usedalnik 1 za kemično mehansko čiščenje in peščeni filtri. Naprave niso polno izkoriščene, še posebej ne v zadnjih letih, ker se uvaja racionalna raba tehnološke vode. Zaradi zaustavitve obrata celuloze se je potreba podjetja po tehnološki vodi bistveno zmanjšala, in sicer na okoli 30 % predhodne. Današnja potreba po vodi je med 500 in 800 m<sup>3</sup>/h (Fain, 2008).

Vodo uporabljajo za naslednje tehnološke postopke:

- postopki in naprave za pridobivanje papirne kaše iz recikliranih vlaken po postopku DIP,
- postopki in naprave za proizvodnjo mehanskih vlaken po postopku TGW (temperature ground wood),
- postopki in naprave za izdelavo papirja.

Tehnološko vodo, ki jo pridobijo iz reke na lastnem črpališču, morajo predhodno očistiti, ker je voda obremenjena. Tako pripravljeno tehnološko vodo distribuirajo porabnikom. Večji del vode najprej porabijo kot hladilno vodo v vseh procesih, del vode porabijo za pripravo pare in kotlovne vode, za potrebe podjetja pa jo uporabljajo tudi kot sanitarno vodo. Po opravljeni funkciji hlajenja v obratu energetike to vodo zajemajo v akumulaciji tople vode in jo distribuirajo naprej v procese kot toplo tehnološko vodo. Presežek tople tehnološke vode iz akumulacije izpuščajo neposredno nazaj v reko (Šepetavc, 2006).

### 2.1.2.2 Procesna voda

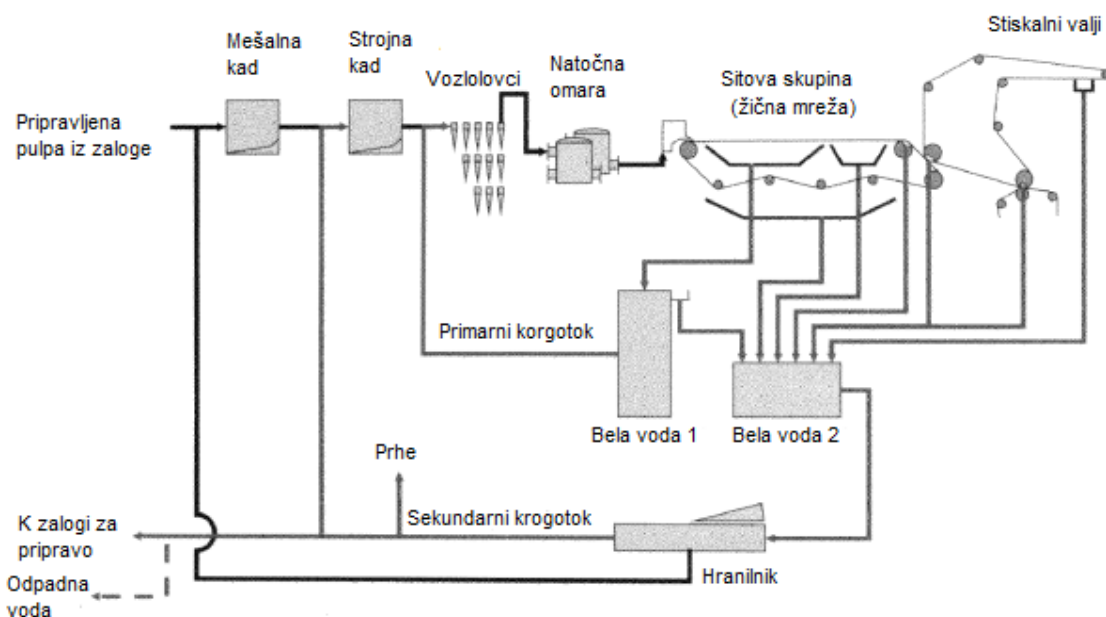
V sklopu procesne vode govorimo o vodnih krogotokih. Pri proizvodnji papirja je namreč zelo pomembno, da zadostimo zadovoljivo kakovost vode in potreben volumen vode. V primeru uporabe tehnološke vode za vse namene bi bila poraba več 100 m<sup>3</sup> na tono produkta. Cilji vodnega krogotoka so ravno v tem, da omogočijo določeno količino in kakovost vode za vsakega potrošnika v sklopu proizvodnje papirja in se pri tem dosejajo še ekonomski in posledično ekološki vidiki. V tem primeru gre za recikliranje vode znotraj posamičnih procesov s pomočjo različnih zank (Jung in Pauly, 2011).

V papirnici tehnološko vodo pri proizvodnji papirja, ki z vlakninami in dodatki tvori papirno suspenzijo, preko čiščenja, prebiranja in odzračevanja dovajajo na natoke posameznih papirnih strojev. Papirni trak formirajo na mokrem delu papirnega stroja, kjer iz suspenzije odstranijo večino vode z elementi za odvodnjavanje sitove skupine, odsesavanjem z vakuumskim sistemom in z izžemanjem. Preostanek vode se v papirnem traku osuši v sušilni skupini stroja. Vode v papirnici so razdeljene v tri krogotoke:

1. Primarni krogotok, ki je najbogatejši z vlakni in dodatki in je popolnoma zaprt, tako da se vsa voda vrača v uporabo.
2. Sekundarni krogotok, ki se preko čistilnih naprav – ploščnih filtrov in flotatorja vrača delno v uporabo.
3. Terciarni krogotok, ki se ga vodi po zbirnih kanalih na čistilno napravo (Fain, 2008).

Na Sliki 2 je prikaz shematske ilustracije primarnega in sekundarnega krogotoka v papirnem stroju. Za lažje razumevanje naj pojasnim, da je papirni stroj običajno razdeljen na dva dela, in sicer na konstantni del in variabilni del (Papir, 2014). Na Sliki 3 je za naše krogotoke pomemben variabilni del, ki se prične z natokom na sitovo skupino, kjer priteka enakomerno prečiščena papirna masa iz vozlovcev v natočno omaro. Skozi ustje priteka snov na sitovo skupino, ki je pletena iz žice vzdolžno in prečno in jo lahko poimenujemo tudi žična mreža ali »wire section«. Ta del pa nam tudi predstavlja primarni krogotok. Bela voda 1 ali »white water 1« namreč izvira iz žične mreže. Ta krogotok je tudi največji, kar zadeva volumskega pretoka in je predvsem odvisen od retenzije na žični mreži (Jung in Pauly, 2011).

Sekundarni krogotok sestavlja stopnja preseženega pretoka bele vode 1 ali »white water 1« ter iz natoka na sitovo skupino in mokrega dela stiskalnih valjev ali »press section«. Večina te vode se prioritetno shrani cela, medtem ko se predelana vlakna vrnejo v mešalno posodo oziroma na pripravo zalog. Očiščeno vodo se nato pošlje v hranilnik in od tod je na voljo za procese. Voda se razdeli med naslednja področja uporabe: proizvodnja celuloze, nadzor skladnosti, uničenje pene in prhe (večina v žični mreži). Za uporabo vode na bolj občutljivih področjih, kot so tesnjenje vode ali visokotlačne prhe, je potrebno nadaljnje čiščenje vode (membranska filtracija) (Jung in Pauly, 2011).



**Slika 3: Shematska ilustracija primarnega in sekundarnega krogotoka (Jung in Pauly, 2011 po Hutter, 2008)**

Terciarni krogotok se pojavi, ko se reciklira zgolj del predelane odpadne vode. V sistemih nične odpadne vode (»zero effluent systems«) je vsa predelana odpadna voda reciklirana. V tem primeru je nujna biološka obdelava odpadne vode pred reciklažo vode. Možnosti za uporabo predelane odpadne vode so razdeljene in odvisne glede na kakovost vode, ki jo doseže. Lahko se uporablja kot celulozna voda, voda za čiščenje, ali pa kot tesnilna voda oziroma pršica pri prhah po zadovoljivem predčiščenju (Jung in Pauly, 2011).



### 2.1.2.3 Odpadna voda

Splošno gledano, v papirniški industriji pridelajo odpadno vodo zaradi presežka procesne vode, ki so jo nadomestili z novo tehnološko vodo. Odpadna voda je primarno obogatena z organskimi snovmi, ki vstopijo v proces proizvodnje skupaj s surovinami in aditivi. Pri odpadni vodi v celulozni in papirniški industriji se vedno dokončno ne razume kemične sestave odpadne vode (Hynninen, 2000).

Kar zadeva organske snovi, so ključni parametri, ki okarakterizirajo papirniško odpadno vodo, sledeči: kemijska potreba po kisiku (KPK), biokemijska potreba po kisiku (BPK5) in absorbirani organsko vezani halogeni (AOX). Pomemben parameter dandanes predstavlja tudi skupni organski ogljik (TOC). Koncentracije TOC v odpadnih vodah lahko variirajo na širokem področju, vse je odvisno od:

- surovin
- stopnje papirja
- specifične porabe tehnološke vode in
- inštalacij, ki so na voljo (Jung in Pauly, 2011).

Tudi prisotnost anorganskih snovi ni zanemarljiva, mišljene so soli. Posebno vlogo pri anaerobnem čiščenju imata koncentraciji kalcija in sulfata. V primeru visoke vsebnosti kalcija se obori slabo topen kalcijev karbonat ali tako imenovani vodni kamen. Pri mešanih reaktorjih je vodni kamen nagnjen k temu, da se akumulira v blatu, ki se meša z odpadno vodo in v končni fazi sledi zmanjšanje deleža aktivne biomase. Kadar se obdelana odpadna voda reciklira nazaj v proizvodnjo, lahko pri njeni potrošnji pride do dodatnih težav z obarjanjem kalcijevega karbonata zaradi zmanjšanja puferske kapacitete, ki povzroči nihanje pH vrednosti (Jung in Pauly, 2011).

V primeru visoke vsebnosti sulfata lahko anoksični pogoji sprožijo redukcijo sulfata, ki vodi v formacijo sulfida. Ta pa lahko zmoti metanogenezo pri anaerobnem čiščenju. Pri anaerobni biološki obdelavi tako visoke koncentracije sulfata spodbujajo rast nezaželenih filamentoznih mikroorganizmov (MO). Kot dodaten efekt se pri formiranju vodikovega sulfida pojavijo neprijetne vonjave in korozija (Jung in Pauly, 2011).

Pomembni parametri za obratovalno varnost so še pH, prevodnost in temperatura. Običajno imajo v papirniški industriji pri odpadnih vodah pomanjkanje hranil za MO, predvsem sta tu mišljena fosfor in dušik, katerih koncentracija je bodisi zelo nizka bodisi sta povsem odsotna (Hamm, 2006). Predvsem zato je pomembna zadostna količina vnosa hranil za mikrobioto (Jung in Pauly, 2011).

## 2.1.3 Obdelava vode v papirniški industriji

### 2.1.3.1 Obdelava tehnološke vode

Kot že omenjeno v poglavju 2.1.2.1, je izvor tehnološke vode za papirniško industrijo običajno površinska voda. Predvidoma ta voda ne zadostuje predpisanim parametrom kakovosti za obrat proizvodnje in jo je potrebno predhodno obdelati. Cilji obdelave tehnološke vode v papirniški industriji so sledeči:

- odstranjevanje soli,
- odstranjevanje barvil in organskih substanc,
- mehčanje vode in odstranjevanje preostalih raztopljenih soli in

- včasih tudi dezinfekcija vode (Jung in Pauly, 2011).

Kakovost vode se lahko izboljša z različnimi ukrepi obdelave tehnološke vode. Dejavniki, ki vplivajo na odločitev, katero metodo obdelave vode izbrati, so naslednji:

- kakovost vode,
- volumen vode, ki ga je potrebno obdelati,
- prostor, ki je na voljo za obdelavo tehnološke vode in
- do neke mere, kako dobro sta proizvodni obrat in nadzor integrirana z drugimi operacijami v črpališču (Hynninen, 2000).

Pri obdelavi tehnološke vode se pretežno uporabljata mehansko ali kemijsko-mehansko čiščenje. Na podlagi raziskave, ki sta jo izvedla PTS in VDP, se več kot 90 % tehnoloških voda prečisti s filtracijo. 75 % te vode se dodatno čisti s koagulacijo, flokulacijo in sedimentacijo. Volumen tehnološke vode, ki jo obdelajo z biocidi, se je znatno povečal, medtem ko se je uporaba klora v zadnjih letih zmanjšala (Jung in sod., 2009). Tehnološko vodo v določenih primerih še mehčajo in razsoljujejo, predvsem pri proizvodnji posebnih papirjev, kot je na primer cigaretni papir (Jung in Pauly, 2011).

#### 2.1.3.2 Obdelava procesne vode

Na začetku je bil cilj obdelave procesne vode predvsem obnovitev vhodnih vlaken iz odpadne vode pri procesu proizvodnje papirja. Reciklaža vode ima tako ekonomske kot ekološke potrebe. Njen pomen in funkcija naraščata. Obdelava procesne vode mora namreč na podlagi vnaprej določenih parametrov za kakovost vode omogočiti vodo očiščeno motečih snovi iz sistema. Zato obdelava procesne vode ne pomeni zgolj odstranjevanje trdnih delcev in koloidov, ampak tudi odstranjevanje raztopljenih snovi. S tem se stabilizirajo proizvodni procesi in omogoči se kakovosten produkt. Dandanes so se cilji razširili na naslednja področja:

- obnovitev surovin,
- črpanje vode z nizko koncentracijo trdnih snovi in
- znižanje kontaminacije vode, ki kroži (Jung in Pauly, 2011).

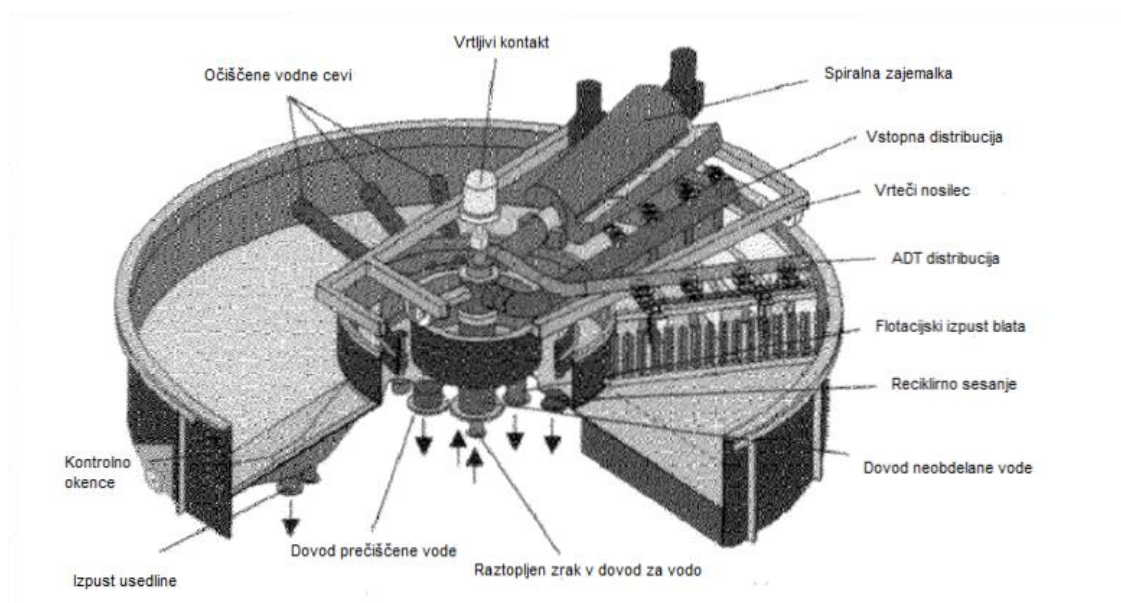
Pri obdelavi procesne vode so v uporabi mehansko čiščenje in napredne tehnike čiščenja. Pri mehanskem čiščenju se poslužujejo sedimentacije, flotacije in filtracije, ki se lahko uporabljajo tudi v kombinacijah ena z drugo. Del v vodi suspendiranih delcev lahko iz vode ob tehnično sprejemljivih pogojih ločimo zaradi njihove večje gostote z usedanjem, zaradi manjše gostote pa s flotacijo (Kolar, 1983). Predvsem flotacija in filtracija sta v porastu zaradi inovacij in tehničnih napredkov, medtem ko uporaba sedimentacije upada (Zippel, 2001).

#### 2.1.3.3 Mehansko čiščenje procesne vode

Sedimentacija (usedanje) je gravitacijska separacija oz. odstranjevanje težjih suspendiranih delcev iz vode (Tchobanoglous in Burton, 1991). Dandanes se usedanje za čiščenje procesne vode več ali manj uporablja v starejših papirniških obratih. Splošna slabost usedanja je namreč nizka gostota usedline. Zadrževalni časi so zelo dolgi in lahko v posameznih primerih celo izzovejo anaerobno razgradnjo s stranskimi učinki (neprijeten vonj, mikrobiološka kontaminacija in drugo), kar vpliva na celotno procesno vodo (Jung in Pauly, 2011).

Flotacija je proces, ki služi ločevanju trdnih in tekočih delcev od preostale tekočinske faze. Separacija se zgodi s pomočjo finih plinskih mehurčkov, ki potujejo skozi tekočinsko fazo. Mehurčki se pridrijo na delce, vzgonska sila pa je ravno dovolj velika, da povzroči dviganje kombinacije mehurčkov plina in delcev na površino. Ko delci priplavajo na površino, jih je mogoče odstraniti s posnemanjem. Poglavitna prednost flotacije pred sedimentacijo je krajši čas procesa odstranjevanja, saj se manjši in lažji delci, ki se sicer usedajo zelo dolgo, lahko s flotacijo odstranijo precej hitreje (Tchobanoglous in Burton, 1991).

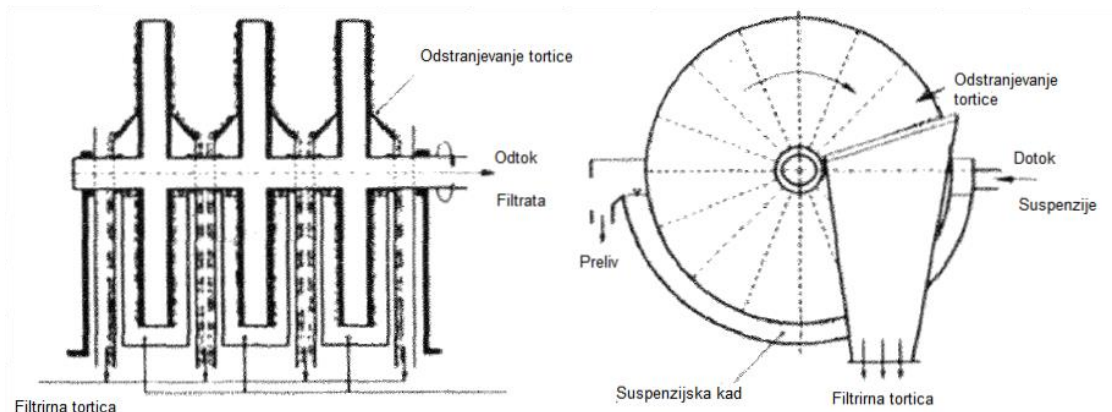
Glede na način uvajanja plinskih mehurčkov v tekočinsko fazo, razlikujemo različne procese flotacije. Za čiščenje procesne vode se predvsem uporablja DAF (dissolved air flotation) ali flotacija z raztopljenim zrakom. Gre za proces, kjer je voda nasičena s stisnjenim zrakom in nato dobavljena v plovno komoro (Slika 4). Problem pri flotaciji predstavlja močno nihanje pri obremenitvi pritoka (Jung in Pauly, 2011).



**Slika 4: DAF enota za čiščenje procesne vode. (Jung in Pauly, 2011)**

Filtracija je separacijski proces, pri katerem tekočina s primesmi prehaja skozi porozen medij (filter). Filter pri prehodu tekočine zadrži neraztopljene trdne delce nad določeno velikostjo, tekočinski del pa prehaja skozi. Pri tem dogajanju je potrebno upoštevati zadrževalni mehanizem pritrdjevanja in mehanizem ločevanja (Degremont, 2005). V primerjavi z drugimi procesi so prednosti v dobrem ločevanju in visoki kakovosti očiščene vode. Slabosti so v visokih investicijskih in obratovalnih stroških (Jung in Pauly, 2011).

V papirniški industriji se predvsem uporabljajo ploščni filtri (slika 5) za čiščenje procesne vode. Ploščni filter obsega več plošč, ki jih sestavljajo posamezni segmenti prekriti s filtrirnim medijem, ki se vrtili v kadi. Alternativa ploščnim filtrom so bobnasti filtri, ki so cenejši. Problem predstavlja hidravlična kapaciteta, ki je prenizka in z njimi dobimo samo en kvaliteten filtrat, medtem ko s ploščnimi filtri dobimo dva do tri filtrate (Zippel, 2001).



Slika 5: Ploščni filter (Jung in Pauly 2011).

#### 2.1.3.4 Napredne tehnike čiščenja procesne vode

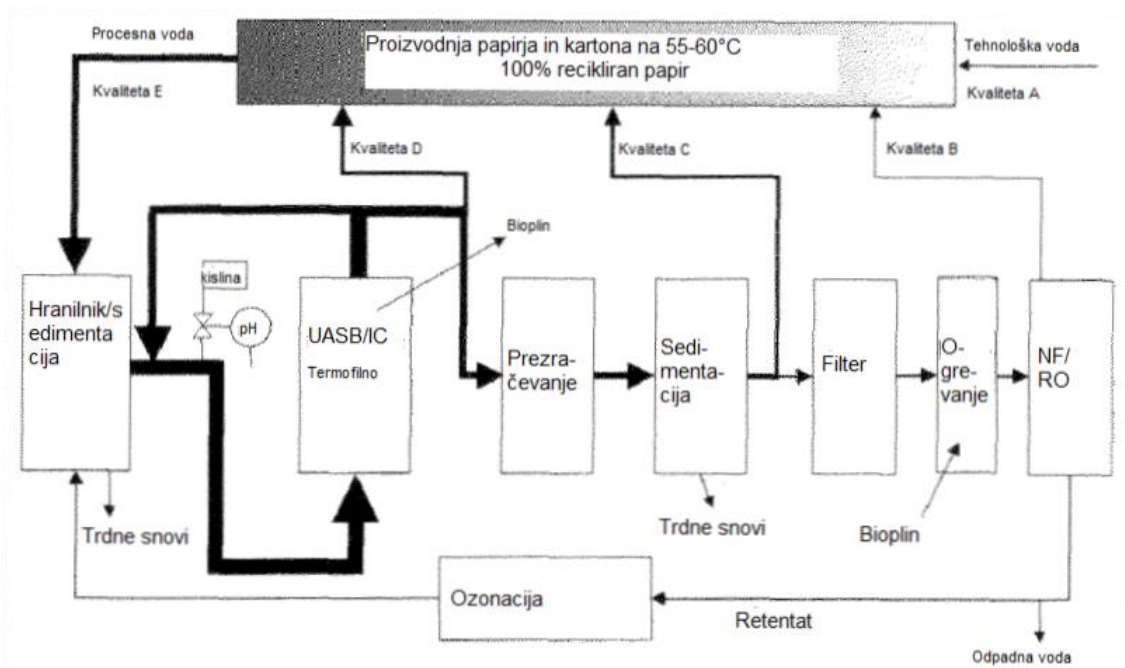
Potrošnja sveže tehnološke vode se mora znižati glede na vztrajno naraščanje števila uporabnikov in kot posledica zapiranja krogotokov oziroma reciklaže procesne vode. To pomeni, da mora biti obdelana procesna voda zelo kakovostno očiščena za nadaljnjo uporabo. V večini primerov to pomeni popolno odstranitev vseh trdnih snovi (Jung in Pauly, 2011).

Metode finega čiščenja predhodno mehansko očiščene procesne vode temeljijo na filtraciji. Uporabljene so številne metode, kot so mikrofiltracija, kartušni in povratno-splakovalni filtri, peščeni filtri in membranska tehnologija. V Tabeli 1 lahko vidimo cilje čiščenja procesne vode, ki so doseženi pri različnih metodah (Jung in Pauly, 2011).

Tabela 1: Cilji čiščenja pri naprednih metodah čiščenja procesne vode (Jung in Pauly, 2011)

Metoda čiščenja	Namen čiščenja
<b>Biofiltracija</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Znižati koncentracije KPK in BPK</li> <li>• Odstraniti suspendirane delce</li> </ul>
<b>Ozoniranje</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminirati preostali KPK</li> <li>• Razbarvanje</li> </ul>
<b>Membranska filtracija</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminirati preostali KPK</li> <li>• Odstraniti suspendirane delce</li> <li>• Demineralizacija</li> <li>• Razbarvanje</li> </ul>
<b>Filtracijski procesi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odstraniti suspendirane delce</li> </ul>
<b>Denitrifikacija in obarjanje fosfata</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminacija dušika in fosfata</li> </ul>

Tako imenovane ledvične tehnologije, kjer gre za integrirano biološko čiščenje, mehčanje, membransko tehnologijo in ozonizacijo, obetajo proizvodnjo papirja brez odpadnih vod na podlagi zaprtja krogotoka. Kombinacije tehnologij čiščenja omogočajo optimizirane rešitve za razne cilje. Odločitve za koncept in vrsto tehnologije čiščenja so sprejete na podlagi specifičnih mejnih pogojev. Slika 6 shematično prikazuje potencialni koncept ledvične tehnologije za zaprt krogotok v papirnici, ki prideluje 100 % recikliran papir. Popolna zapora krogotoka ni nujno najboljša rešitev. Vsekakor v mnogih primerih napredni integrirani sistemi čiščenja predstavljajo ekonomske in ekološke prednosti (Pauly, 2002).



Slika 6: Koncept ledvične tehnologije (Pauly, 2001)

## 2.2 Obdelava odpadne vode

Po definiciji je tehnološka odpadna voda tista voda, ki po uporabi v industrijski, obrtni ali drugi gospodarski dejavnosti vsebuje naslednje snovi:

- snovi, ki se oksidirajo – izražene kot KPK ali BPK,
- fosfor,
- dušik,
- organske halogenske spojine kot absorbirani organsko vezani halogeni (AOX),
- živo srebro in njegove spojine,
- kadmij in njegove spojine,
- šestvalentni krom in njegove spojine,
- nikelj in njegove spojine,
- svinec in njegove spojine,
- baker in njegove spojine,
- strupene snovi za vodne bolhe.

K tehnološkim odpadnim vodam štejemo tudi hladilne vode in tekočine, ki se zbirajo in odteka iz objektov za obdelavo in skladiščenje odpadkov (Roš in Zupančič, 2010).

Pri obdelavi odpadne vode se postopki prav tako razvrstijo v naslednje kategorije: mehansko predčiščenje, biološko čiščenje in napredni postopki čiščenja. Vsaka kategorija je posebej opisana v naslednjih podpoglavjih. Anaerobna obdelava odpadnih voda je posebej predstavljena v poglavju 2.3.

### 2.2.1 Mehansko čiščenje: mehanski procesi za odstranjevanje trdnih delcev

K mehanskemu čiščenju sodijo postopki predčiščenja in primarnega čiščenja odpadnih voda, ki jih imenujemo tudi primarno čiščenje. Industrijske odpadne vode vsebujejo trdne delce in raztopljene snovi. Glavni postopki, ki se uporabljajo pri odstranjevanju

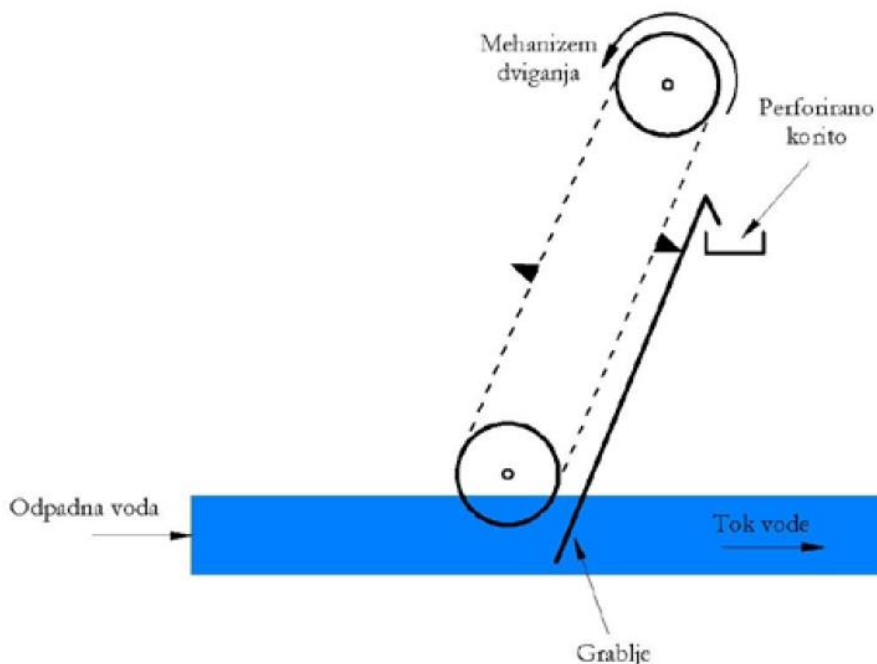
trdnih delcev, so predčiščenje, kjer gre za grobo čiščenje z grabljami, siti in peskolovom, primarno čiščenje ali usedanje in flotacija (Jung in Pauly, 2011; Roš in Zupančič, 2010).

Grablje so konstruirane iz težkih pravokotnih ali okroglih jeklenih palic (drogov), ki jih vstavimo v kanal. Palice so nagnjene pod kotom 30 do 45 stopinj od vertikale. Ko priteče odpadna voda na čistilno napravo, prehaja najprej skozi grobe grablje. Te zadržijo grobe, obsežne in vlaknaste snovi. Poznamo dve vrsti grabelj: strojno čiščene in ročno čiščene grablje. Na Sliki 7 vidimo shemo strojno čiščenih grabelj (Jung in Pauly, 2011; Roš in Zupančič, 2010).

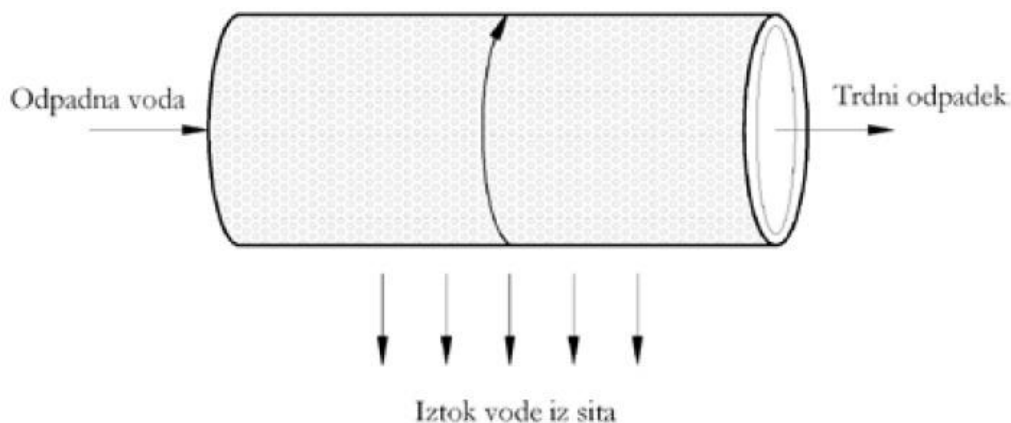
Veliko čistilnih naprav nadomešča ročno ali mehansko čiščene grablje s finimi siti, kot so samočistilna rotirajoča bobnasta sita. Material za sita je fina mreža iz nerjavečega jekla, katere odprtine merijo od 0,2 mm do 6 mm (Slika 8). Zajete trdne snovi se zbirajo v bobnu in se odstranjujejo z vodnim curkom pod visokim tlakom. Voda, ki prehaja skozi sita, teče v naslednjo stopnjo čistilne naprave (Roš in Zupančič, 2010).

Po grobem čiščenju (z grabljami) je naslednja stopnja čistilnega postopka odstranjevanje specifično težjih snovi iz odpadne vode, ki so lahko anorganskega in organskega izvora, ki ne razpadajo in se ne razgrajujejo. Te snovi se ne nabirajo na grabljah med procesom usedanja. Lahko poškodujejo strojno opremo v čistilni napravi ali pa se usedajo v prezračevalnikih in eventualno zmanjšajo kapaciteto prezračevalnikov. Glavni namen peskolova je čim popolnejše odstranjevanje težko usedljivih snovi in čim manjše odstranjevanje razgradljivih organskih snovi. Na Sliki 9 lahko vidimo shematski prikaz usedanja v peskolovu. Na voljo so trije glavni tipi peskolovov za odstranjevanje težje usedljivih snovi:

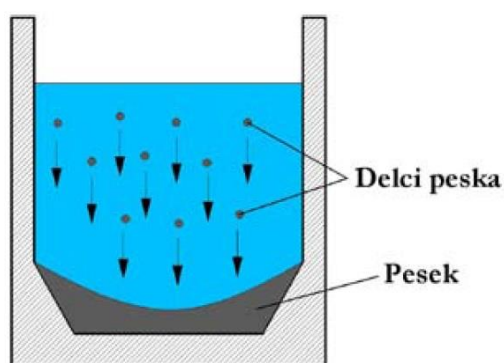
- gravitacijski,
- prezračevani in
- vortex peskolovi (Roš in Zupančič, 2010).



Slika 7: Shema strojno čiščenih grabelj (Roš in Zupančič, 2010)



Slika 8: Shema rotirajočega bobnastega sita (Roš in Zupančič, 2010)



Slika 9: Usedanje v peskolovu (Roš in Zupančič, 2010)

Postopek sedimentacije je najenostavnejša in najbolj ekonomična metoda ločevanja trdnih snovi iz odpadne vode. V takem primeru je primarni usedalnik dimenzioniran tako, da je prilagojen za zgoščevanje. V papirni industriji se kot alternativna sedimentacijska oprema uporabljajo sklopi lamelno oblikovanih prehodov, predvsem zaradi tega, ker papirniška odpadna voda vsebuje visoko koncentracijo vlaken (Jung in Pauly, 2011; Roš in Zupančič, 2010).

Uporaba samo mehanskega čiščenja ne zadostuje, da bi lahko vodo spuščali nazaj v vodotoke, ker v njej še vedno ostanejo koloidni in suspendirani delci ter raztopljeni snovi (Jung in Pauly, 2011).

### 2.2.2 Biološko čiščenje

Biološko čiščenje odpadnih voda deluje na podlagi aktivnih mikroorganizmov (MO), ki razkrojijo raztopljena onesnaževala v vodi. MO uporabijo te snovi za življenje in razmnoževanje. Onesnaževala so uporabljena kot hranila. Predpogoj za takšno razgradnjo s strani MO je, da so onesnaževala raztopljena v vodi in niso strupena. Proces razgradnje lahko poteka v prisotnosti kisika (aerobno čiščenje) ali v odsotnosti kisika (anaerobno čiščenje). Pri obeh procesih gre za naravne zakonitosti obdelave odpadne vode, le da se razlikujejo v dveh segmentih, in sicer v tehničnem in ekonomskem. Glavne značilnosti anaerobnega in aerobnega čiščenja so prikazane v Tabeli 2 (Jung in Pauly, 2011).

**Tabela 2: Glavne značilnosti anaerobnega in aerobnega čiščenja odpadne vode (Jung in Pauly, 2011)**

<b>Anaerobno čiščenje</b>	<b>Aerobno čiščenje</b>
<b>KPK &gt; 1000 mg/L</b>	Velika količina odvečnega blata
<b>Majhna količina odvečnega blata</b>	Visoka energetska potrošnja
<b>Proizvodnja energije z uporabo bioplina</b>	Velika poraba prostora
<b>Nizka energetska potrošnja</b>	Popolni biološki razkroj
<b>Majhna poraba prostora</b>	
<b>Občutljivost na visoke koncentracije sulfatov in kalcija</b>	
<b>Ni popolnega biološkega razkroja</b>	

Papirniška industrija uporablja več različnih sistemov čiščenja odpadnih voda. Od stopnje onesnaženosti odpadne vode je odvisno, katero kombinacijo čistilnega sistema se določi. Izkušnje kažejo, da se večstopenjski procesi čiščenja, ki temeljijo bodisi na aerobno–aerobnem čiščenju bodisi anaerobno–aerobnem čiščenju, izkažejo za znatno bolj učinkovite in zanesljivejše za samo delovanje obrata. Enako se lahko doseže tudi s kaskadnim sistemom, ki omogoča stopnjevanje obremenilnih pogojev. Med nemškimi papirnicami, ki imajo čistilne sisteme postavljene na mestu proizvodnje, ima od tega 60 % aerobnih (eno ali dvofaznih) čistilnih procesov in 40 % jih ima dodatno anaerobno stopnjo (Jung in sod., 2009).

### 2.2.3 Napredne tehnike čiščenja ali terciarno čiščenje

Terciarno čiščenje odpadnih voda se uporablja za odstranjevanje onesnaževal odpadne vode, ki se jih ne da odstraniti s sekundarnim čiščenjem. Drugačni postopki čiščenja so potrebni za odstranjevanje dušika, fosforja, dodatnih suspendiranih delcev, refrakcijske organske snovi in raztopljenih trdnih delcev (Jung in Pauly, 2011). K višji stopnji čiščenja prištevamo:

- kemijske postopke, kot so obarjanje, nevtralizacija, oksidacija in redukcija,
- fizikalno-kemijske postopke, kot so koagulacija, flokulacija, adsorpcija, ionska izmenjava, odplinjanje, elektrodializa, mikrofiltracija, ultrafiltracija in reverzna osmoza (Roš in Zupančič, 2010).

Razlogi za napredne tehnike čiščenja odpadnih voda so naslednji:

- znižanje stroškov (taksa izpusta),
- skladnost z mejnimi vrednostmi in
- povečanje proizvodnje (Jung in Pauly, 2011).

Napredne tehnike čiščenja v papirniški industriji so v glavnem osredotočene na dodatne biološke membranske reaktorje, mikrofiltracijo, ultrafiltracijo ali nanofiltracijo in ozonacijo. Do sedaj se v praksi pojavlja malo primerov, ki se poslužujejo aplikacije terciarnega čiščenja v polnem obsegu. To pa zato, ker takšna aplikacija pomeni relativno visoke stroške, večjo kompleksnost čiščenja in malo dosedanjih izkušenj na tem področju (Jung in Pauly, 2011).

Izbor metode je na koncu odvisen od ciljev čiščenja in ekonomske učinkovitosti. V Tabeli 1 so prikazani cilji čiščenja, ki se jih dosega z različnimi postopki čiščenja.

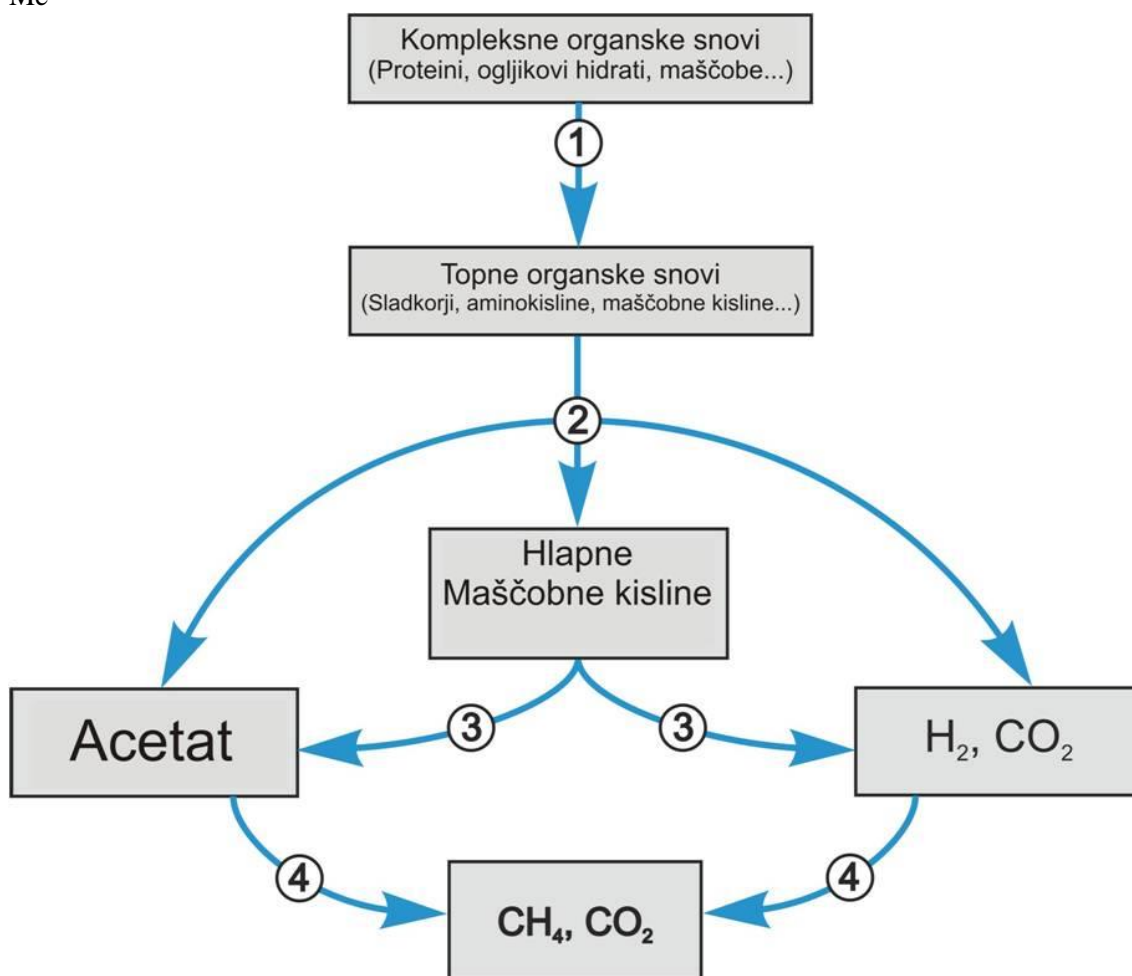


## 2.3 Anaerobna obdelava industrijskih odpadnih voda

### 2.3.1 Anaerobni proces

Pri anaerobni presnovi gre za razkroj organske materije s strani mikroorganizmov (MO), ki poteka pri odsotnosti kisika in se deli v štiri ločene stopnje (Jung in Pauly, 2011; Roš in Zupančič, 2010). Na Sliki 10 je shematski prikaz poteka anaerobne razgradnje, kjer se vidijo vse štiri stopnje. Anaerobna presnova lahko deluje v dveh temperaturnih območjih: v mezofilnem območju ( $29^{\circ}\text{C}$ – $38^{\circ}\text{C}$ ) in termofilnem območju ( $49^{\circ}$ – $57^{\circ}\text{C}$ ). Kljub temu da reakcije potekajo hitreje v termofilnem območju, pa se zaradi velike dovzetnosti za motnje v omenjenem temperaturnem območju raje uporablja mezofilno območje (Hyninen, 2000).

Me



Slika 10: Shema anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2012)

Prvo stopnjo predstavlja hidroliza, kjer gre za proces razpada kompleksnih organskih snovi (ogljikovi hidrati, proteini in maščobe) v topne organske snovi (monosaharidi, aminokisliline in maščobne kisline) oziroma na osnovne gradnike predhodnih kompleksnih organskih snovi. Hidroliza je lahko pospešena mehansko, termično ali kemično pred obdelavo (Zupančič in Grilc, 2011). Hidroliza je večinoma biološki

proces, kjer bakterije proizvajajo eksoencime. Encimi nato napadejo nerazkrojene delce snovi, ki jih bakterije še naprej presnavljajo in 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, tako imenovane acidogeneze, kvasne bakterije pretvarjajo hidrolizne produkte (aminokislino, monosaharide in maščobne kisline) v metanogene substrate. V večini so acetat, ogljikov dioksid in vodik (70 %), kot tudi hlapne maščobne kisline in alkoholi (39 %) (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).

Sledi acetogeneza. Tukaj 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).

V zadnji fazi nastopi metanogeneza, kjer metanogene arheje izrabljajo vmesni produkt predhodne faze v metan, ogljikov dioksid in vodo (Zupančič in Grilc, 2011). Čeprav se metan tvori tudi iz vodika in ogljikovega dioksida, se v praksi več kot 80 % metana proizvede iz očetne kisline. Metanogena stopnja je večinoma odvisna od proizvodnje očetne kisline in je tako ena pomembnejših stopenj v vsakem anaerobnem procesu. Metanogene bakterije imajo najmanjšo hitrost rasti od vseh drugih bakterij, zato je vse procese treba prilagoditi njihovi rasti (Roš in Zupančič, 2010). Optimalno pH območje za nastajanje metana je med pH 6.6 in pH 7.6, z optimalno vrednostjo pH 7.0. Zunaj tega območja se nastajanje metana preneha in se prične kopičiti vsebnost ogljikovega dioksida. Snovi, ki se najpogosteje uporabljata za nadzor pH vrednosti, sta apno in natrijev bikarbonat. Ugotovili so tudi, da prisotnost anorganskih soli v nizkih koncentracijah stimulira proces (Hynninen, 2000). V Tabeli 4 so predstavljene maksimalne inhibitorne koncentracije ionov iz anorganskih soli.

**Tabela 3: Optimalne in inhibitorne koncentracije ionov iz anorganskih soli (Zupančič in Grilc, 2011)**

Ioni iz anorganskih soli	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

Optimalni okoljski parametri so pogoj za doseganje ciljev obratovanja anaerobne razgradnje (Zupančič in Grilc, 2011). V Tabeli 5 so predstavljeni optimalni parametri anaerobne razgradnje.

Tabela 4: Parametri anaerobne razgradnje (Zupančič in Grile, 2011 po Dueblin in Steinhauser, 2008)

Parameter	Hidroliza/Acidogeneza	Metanogeneza
Temperatura [°C]	25-35	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mezofili: 30-40</li> <li>• Termofili: 50-60</li> </ul>
pH	5,2-6,3	6,7-7,5
C:N razmerje	10:45	20:30
Redoks potencial [mV]	+400 do -300	< -250
C:N:P:S razmerje	500:15:5:3	600:15:5:3
Elementi v sledovih	Ni posebnih zahtev	Potrebni: Ni, Co, Mo, Se

Posledično zaradi pomena okoljskih dejavnikov pride z uporabo anaerobne tehnologije v papirniški industriji tudi do operativnih težav in posledic, ki jih je potrebno vzeti v zakup. V Tabeli 6 so nanizani operativni problemi v papirniški industriji in njihove možne posledice (Jung in Pauly, 2011).

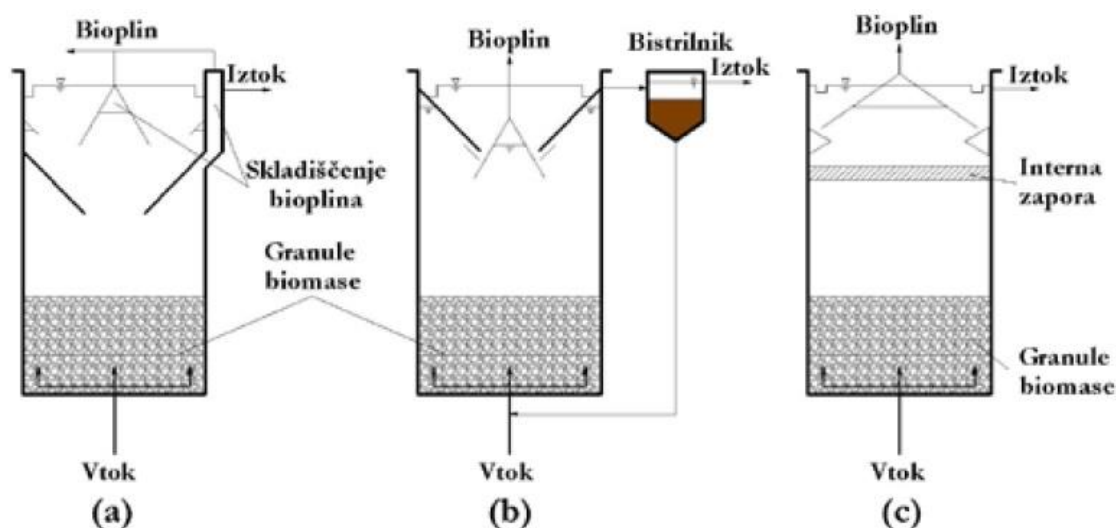
Tabela 5: Obratovalni problemi in možne posledice pri anaerobnem čiščenju v celulozni in papirniški industriji (Jung in Pauly, 2011)

Obratovalni problemi	Možne posledice
Visoke vtočne koncentracije suspendiranih delcev	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Izpodriv biomase</li> </ul>
Visoke koncentracije sulfata	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Izpodriv metanogenih bakterij</li> <li>• Zavirajoči in strupeni vplivi sulfida</li> <li>• Izgube pri obratovanju</li> </ul>
Visoke koncentracije kalcija	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Obarjanje kalcijevega karbonata</li> <li>• Izpodriv biomase</li> </ul>
Nezadostna oskrba z dušikom in fosforjem	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nestabilno obratovanje</li> <li>• Izgube pri obratovanju</li> </ul>
Temperaturna nihanja	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nestabilno obratovanje</li> <li>• Izgube pri obratovanju</li> </ul>
Nihajoče organske obremenitve	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prekomerna proizvodnja organskih kislin</li> <li>• Moteno nastajanje metana</li> </ul>

### 2.3.2 UASB proces

UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) proces je osnovan na združevanju biomase v goste kosme ali granule, ki so zelo obstojne. Ta, hitro usedljiva biomasa se razvije v pretočnih reaktorjih. Posebno mešanje ni potrebno, saj se sistem meša s črpanjem vode skozi plast granul. Nad plastjo granul je voda, ki vsebuje nekaj granul, ki se dvigujejo zaradi nastalega bioplina. Granule se osvobodijo bioplina na posebej konstruiranih ovirah na vrhu reaktorja. Značilnosti procesa sta izredno velika starost blata oziroma majhen prirast biomase (manj kot 5 % glede na razgrajeni BPK) in relativno kratek zadrževalni čas odpadne vode v sistemu (manj kot 1 dan). V primerjavi z drugimi sistemi je UASB sistem težko voditi in vzdrževati, poleg tega pa se granule razvijajo zelo počasi (po več kot 6 mesecih) (Roš in Zupančič, 2010).

### 2.3.2.1 UASB reaktor



Slika 11: Reaktorji z granulirano biomaso (UASB) (Roš in Zupančič, 2010)

Osnovni UASB reaktor je prikazan na Sliki 11a. Vtok odpadne vode se porazdeli na dnu reaktorja in potuje od spodaj navzgor skozi plast granul biomase. Kritični del UASB reaktorja je konstrukcija distribucijskega sistema, ločevanje plin-voda in izpust iztoka. Modifikaciji osnovnega UASB sistema sta reaktorja, ki imata dodaten bistrilnik (slika 11b) ali uporaba interne zapore na vrhu reaktorja (slika 11c).

Obe modifikaciji sta namenjeni zagotavljanju boljšega zadrževanja trdnih delcev v sistemu in preprečevanju izgub biomase iz UASB, kar bi lahko porušilo ali spremenilo delovanje UASB reaktorja. Prednost UASB procesa je v tem, da dovoljuje uporabo visokih volumskih obremenitev v primerjavi z drugimi anaerobnimi procesi, ker vsebuje UASB visoko koncentracijo biomase. Koncentracija biomase je od 50 do 100 g/L na dnu reaktorja in 5 do 40 g/L v različnih conah na vrhu plasti biomase. Granulirani delci biomase so velikosti med 1,0 in 3,0 mm in imajo izredne lastnosti zgoščevanja – z volumskim indeksom manj kot 20 ml/g. Za razvoj granul je potreben dolg čas, običajno nekaj mesecev, zato je priporočljivo, da se del granul vnese v reaktor takoj po zagonu reaktorja. Razvoj granul (biomase) je odvisen od lastnosti odpadne vode. Granulacija je zelo uspešna, če vsebuje odpadna voda ogljikove hidrate ali sladkorje, manj uspešna pa, če ima odpadna voda visoko koncentracijo proteinov. Drugi dejavniki, ki vplivajo na razvoj granul, so še:

- pH (blizu 7,0),
- hitrost toka skozi reaktor (kontrolirati med uvajanjem in mora biti taka, da ne pride do izpiranja biomase iz reaktorja) in
- dodatki hraniv (N in P spojin) (Roš in Zupančič, 2010).

Obstaja več tipov anaerobnih reaktorjev. IC® reaktorji (IC, internal circulation) zavzemajo več kot eno tretjino trga in so trenutno najbolj pogosto uporabljeni reaktorji v celulozni in papirniški industriji. Preostali delež na trgu zavzemajo Biobed® in EGSB reaktorji (EGSB, Expanded Granular Sludge Bed) (Jung in Pauly, 2011).

Prednosti UASB procesa so v visoki obremenitvi in relativno kratkih zadrževalnih časih za anaerobno čiščenje in odpravo stroškov za nosilca biomase (npr. satovje). Še ena prednost UASB je, da več kot 500 velikih čistilnih naprav v svetu že uspešno deluje. Omejitve procesa so povezane z odpadnimi vodami, ki imajo visoko vsebnost

suspendiranih delcev ali njihova narava preprečuje tvorbo granuliranega blata (Roš in Zupančič, 2010).

### 2.3.2.2 Dimenzioniranje UASB procesa

Pri dimenzioniranju UASB je pomembno naslednje:

1. lastnosti odpadne vode, predvsem raztopljenih snovi in suspendirani delci,
2. volumska obremenitev reaktorja,
3. hitrost toka skozi reaktor,
4. volumen reaktorja,
5. oblika porazdelitvenega sistema odpadne vode in
6. sistem za zbiranje bioplina (Roš in Zupančič, 2010).

Odpadna voda lahko v primeru vsebnosti proteinov in maščob neugodno vpliva na tvorbo granul in povzroča penjenje ali oblikovanje trdnih pen (plavajočih granul). Pomembna je tudi koncentracija trdnih snovi in topnega dela organskih snovi (kot KPK). Če narašča del suspendiranih delcev, se zmožnost tvorbe granul zmanjšuje (Roš in Zupančič, 2010).

Značilne KPK koncentracije kot funkcija obremenitve, deleža trdnega KPK v odpadni vodi in koncentracija suspendiranih delcev v iztoku, so prikazane v Tabeli 7. Za različne odpadne vode se lahko doseže učinek čiščenja glede na KPK med 90 in 95 % pri KPK volumski obremenitvi od 12 do 20 kg/m<sup>3</sup>/dan KPK, pri temperaturi v UASB od 30 do 35°C. Zadrževalni čas odpadne vode v reaktorju pri teh obremenitvah je 4 do 8 ur (Roš in Zupančič, 2010).

**Tabela 6: Priporočljive volumske (KPK) obremenitve UASB pri 30°C, da dosežemo 85- do 96-odstotno odstranjevanje KPK (Roš in Zupančič, 2010)**

KPK [mg/L]	Delež trdnega KPK	Volumska obremenitev [kg KPK/m <sup>3</sup> .d]		
		flokulirana biomasa	granulirana biomasa z visokim odstranjevanjem TSS	granulirana biomasa z nizkim odstranjevanjem TSS
1000-200	0,10-0,30	2-4	2-4	8-12
	0,30-0,60	2-4	2-4	8-12
2000-6000	0,10-0,30	3-5	3-5	12-18
	0,30-0,60	4-8	2-6	12-24
	0,60-1,00	4-8	2-6	-
6000-9000	0,10-0,30	4-6	4-6	15-20
	0,30-0,60	5-7	3-7	15-24
	0,60-1,00	6-8	3-8	-
9000-18000	0,10-0,30	5-8	4-6	15-24
	0,30-0,60	-	3-7	-
	0,60-1,00	-	3-7	-

Hitrost toka odpadne vode v UASB od spodaj navzgor, osnovana na pretoku in površini preseka reaktorja, je kritičen parameter za dimenzioniranje. Priporočljiva hitrost toka je podana v Tabeli 7.

**Tabela 7: Hitrosti toka in priporočljiva višina UASB reaktorja (Roš in Zupančič, 2010)**

Tip odpadne vode	Hitrost toka [m/h]		Višina reaktorja [m]	
	območje	značilno	območje	značilno
blizu 100 % topen KPK	1,0-3,0	1,5	6-10	8
delno topen KPK	1,0-1,25	1,0	3-7	6
domača (komunalna) odpadna voda	0,8-1,0	0,7	3-5	5

Pri določitvi zahtevanega volumna reaktorja in njegove dimenzije je potrebno upoštevati organsko obremenitev, površinsko hitrost in volumen, ki ga zasedajo granule. Dodatni volumen je med plastjo granul in enoto za zbiranje bioplina, kjer se pojavi del biomase, ki je močno razredčena. Nominalni (efektivni) volumen reaktorja je podan z enačbo:

$$V_n = \frac{Q \times S_0}{L_{org}} \quad (1)$$

$V_n$  ... nominalni (efektivni) volumen reaktorja, m<sup>3</sup>

$Q$  ... pretok odpadne vode na vtoku v UASB, m<sup>3</sup>/h

$S_0$  ... KPK vtoka, kg KPK/m<sup>3</sup>

$L_{org}$  ... organska obremenitev, kg KPK/m<sup>3</sup>.d

Glavne fizikalne značilnosti, ki jih moramo upoštevati, so organske snovi v toku, ločevanje plina, zbiranje plina in odvajanje iztoka. Vtok in dimenzioniranje ločevanja plina sta specifična za UASB reaktor. Vtok moramo dimenzionirati tako, da preskrbimo čim bolj enakomerno porazdelitev, da bi se izognili kratkim stikom ali tvorbi mrtvih con v reaktorju (Roš in Zupančič, 2010).

Separator (ločevalnik) plin-granule se dimenzionira za zbiranje bioplina, preprečitev izhajanja biomase, pomaga ločevati plin od trdnih delcev (granul), dovoljuje granulam, da zdrsejo nazaj v cono plasti granul in pomaga izboljšati odstranjevanje trdnih snovi iz iztoka (Roš in Zupančič, 2010).

## 2.4 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).

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, ki 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 11734 (1998) Water Quality (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 nizekotlačne (10-50 mbar) in visokotlačne (več kot 5 bar) (Roš in Zupančič, 2010).

## **2.5 Zakonodaja in predpisi**

### **2.5.1 Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke (Uradni list RS, št. 7/2007 z dne 26. 1. 2007)**

V tem poglavju bom na kratko predstavila Uredbo o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke. Prav tako podajam tabelo, v kateri so podane mejne vrednosti parametrov odpadne vode za proizvodnjo papirja, lepenke in kartona za odvajanje v vode.

Podlaga te uredbe je Direktiva 2006/11/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 15. februarja 2006 o onesnaževanju pri odvajanju nekaterih nevarnih snovi v vodno okolje skupnosti. Namen direktive je določiti posebne zahteve v zvezi z emisijo snovi in toplote pri odvajanju industrijske odpadne vode iz naprav za proizvodnjo papirja, kartona ali lepenke, in sicer:

- mejne vrednosti parametrov odpadne vode in
- posebne ukrepe v zvezi z zmanjševanjem emisije snovi.

V 2. členu uredbe je opredeljena uporaba uredbe, v prvem odstavku za naprave za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke, ki proizvajajo naslednje vrste papirja:

- specialni papirji z uporabo posebnih surovin ali dodatkov ali z večjim obsegom mehanske obdelave vlaknin,
- premazani brezlesni papir, karton ali lepenka,
- papir za proizvodnjo brisač ali toaletnega papirja in
- premazani ali nepremazni lesovinski papir, karton ali lepenka.

V prvem odstavku 3. člena so določene mejne vrednosti parametrov odpadne vode iz naprav za proizvodnjo papirja, kartona in lepenke za odvajanje neposredno v vode, ki so prikazane v Tabeli 8.

**Tabela 8: Mejne vrednosti parametrov odpadne vode naprave za proizvodnjo papirja, lepenke in kartona za odvajanje v vode (Uradni list RS, št. 7/2007 z dne 26.1.2007)**

Parametri odpadne vode	Izražen kot	Enota	A	B	C	D	E
<b>I. SPLOŠNI PARAMETRI</b>							
1. Temperatura		°C	40	40	40	40	40
2. pH		pH	6,5-9	6,5-9	6,5-9	6,5-9	6,5-9
3. Neraztopljene snovi		mg/L kg/t	- 0,7	- 0,4	- 0,4	- 0,4	- 0,4
4. Usedljive snovi		ml/L	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>II. BIOLOŠKI PARAMETRI</b>							
7. Strupenost za vodne bolhe	S <sub>D</sub>		3	3	3	3	3
<b>II. ANORGANSKI PARAMETRI</b>							
Celotni dušik	N	mg/L kg/t	- 0,4	- 0,2	- 0,2	- 0,25	- 0,4
33. Celotni fosfor	P	mg/L kg/t	2	- 0,01	- 0,01	- 0,015	2
<b>IV. ORGANSKI PARAMETRI</b>							
38. Kemijska potreba po kisiku – KPK (c)	O <sub>2</sub>	kg/t mg/L	7 -	1,5 -	2 -	1,5 -	3 -
39. Biokemijska potreba po kisiku - BPK <sub>5</sub> (a), (b), (c)	O <sub>2</sub>	kg/t mg/L	1,3 25	0,25 25	0,25 25	0,4 25	1,0 25
43. Adsorbiljivi organski halogeni* - AOX	Cl	kg/t mg/L	0,01 -	0,005 -	0,005 -	0,01 -	0,01 -

Zaporedne številke parametrov odpadne vode in oznake \* pri posameznih parametrih, ki označujejo nevarne snovi, so povzete iz predpisa, ki ureja emisijo snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo.

#### 2.5.2 Uredba o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda (Uradni list RS, št. 80/2012 z dne 26. 10. 2012)

V tem poglavju bom na kratko predstavila Uredbo o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda. Prav tako je podana tabela, v kateri so merila za določanje enot obremenitve.

V 1. členu Uredbe o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda je opredeljeno, da ta uredba določa vrste onesnaževanja, za katere se plačuje okoljska dajatev za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda, osnovo za obračun okoljske dajatve, enote obremenitve in način izračuna enot obremenitve za posamezno vrsto okoljske dajatve ter način obračunavanja, odmere in plačevanja posamezne vrste okoljske dajatve.

V 3. členu so opisane vrste onesnaževanja. Prvi odstavek 3. člena govori o vrsti onesnaževanja, za katero se plačuje okoljska dajatev za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda, in sicer zaradi dovajanja:

- industrijske odpadne vode in
- komunalne odpadne vode.

7. člen določa, kdo je zavezanec za industrijsko odpadno vodo in kdo plačnik okoljske dajatve. Zavezanec za plačilo okoljske dajatve zaradi odvajanja industrijske odpadne



vode je pravna ali fizična oseba, ki zaradi izvajanja svoje dejavnosti onesnažuje okolje z odvajanjem industrijske odpadne vode, za katero je v skladu s predpisi, ki urejajo emisijo snovi ali toplote pri odvajanju odpadnih voda, in predpisom, ki ureja prve meritve in obratovalni monitoring odpadnih voda ter pogoje za njegovo izvajanje, predpisano izvajanje obratovalnega monitoringa odpadnih voda.

Za diplomsko nalogo je zanimiv deveti odstavek 7. člena, ki pravi, da v primeru, če zavezanec za industrijsko odpadno vodo odvaja v javno kanalizacijo, ki je zaključena s komunalno ali skupno čistilno napravo, se pri letnem seštevku enot obremenitve odšteje toliko enot obremenitve glede na KPK, kolikor jih je v preteklem koledarskem letu iz njegovih odpadnih voda odstranila ta čistilna naprava. V diplomski nalogi obravnavamo čistilno napravo, ki čisti tako industrijsko vodo kot komunalno vodo. V Tabeli 9 so podana merila za določanje enot obremenitve.

**Tabela 9: Količina posameznega onesnaževala za določanje ene enote obremenitve, koncentracija in letna količina onesnaževala ter faktor razredčenja, do katerih se enote obremenitve ne določajo (ARSO, 2012).**

Št.	Parameter	Izražen kot	Količina onesnaževala in količina odpadne vode ter faktor razredčenja, ki določajo eno enoto obremenitve	Koncentracija in letna količina onesnaževala ter faktor razredčenja, do katerih se enote obremenitve ne določajo	
				Koncentracija	Letna količina
1	snovi, ki oksidirajo kot KPK*	O <sub>2</sub>	50 kg	30 mg/L	250 kg/leto
2	celotni fosfor	P	3 kg	0,1 mg/L	15 kg/leto
3	celotni dušik	N	25 kg	5 mg/L	125 kg/leto
4	adsorbiljivi organski halogeni (AOX)	Cl	2 kg	100 µg/L	10 kg/leto
5	kovine in njihove spojine, izražene kot kovine:				
	baker	Cu	500 g	50 µg/L	2,5 kg/leto
	kadmij	Cd	100 g	5 µg/L	0,5 kg/leto
	krom – šestvalentni	Cr	100 g	10 µg/L	0,5 kg/leto
	nikelj	Ni	500 g	50 µg/L	2,5 kg/leto
	svinec	Pb	500 g	50 µg/L	2,5 kg/leto
	živo srebro	Hg	20 g	1 µg/L	0,1 kg/leto
6	strupenost za vodne bolhe	S <sub>D</sub> **	3.000 m <sup>3</sup> odpadne vode s S <sub>D</sub> > 2	2	

\* pri določitvi ene enote obremenitve in izračunu letnega seštevka enot obremenitve iz sedmega odstavka 8. člena te uredbe se namesto parametra KPK upošteva parameter TOC v naslednjem razmerju:

$$\text{TOC} : \text{KPK} = 1 : 3.$$

\*\* S<sub>D</sub> je faktor razredčenja, pri katerem odpadna voda na podlagi testa strupenosti za vodne bolhe (*Daphnia magna* Straus) ni več strupena.

### **3 EKSPERIMENTALNI DEL**

Eksperimentalni del diplomske naloge temelji na laboratorijski pilotni čistilni napravi z reaktorjem UASB, na kateri smo obdelali odpadno vodo DIP in celotno OV/MČ in računske ekstrapolacije rezultatov laboratorijskih preskusov. Vzorci so bili odvzeti na dveh mestih. Prvo vzorčno mesto je bilo namenjeno vzorčenju vode po procesu DIP, drugo vzorčno mesto je bilo postavljeno na čistilni napravi za mehansko čiščenje celotne odpadne vode. Laboratorijski preskusi so se izvajali na Inštitutu za okoljevarstvo in senzorje, d. o. o., v Mariboru. V sklopu preskusa so bile izvedene analize metode, kot so kemijska potreba po kisiku (KPK), skupni organski ogljik (TOC), celotni dušik, celotni fosfor, amonijev dušik, bioplin, delež suhe in mineralne snovi.

#### **3.1 Vzorčenje odpadne vode**

Vzorčenje papirniške odpadne vode je potekalo na dveh mestih. Prvo vzorčno mesto je bilo postavljeno za vzorčenje odpadne vode DIP v obratu za predelavo starega papirja. Drugo vzorčno mesto smo postavili na čistilni napravi za vzorčenje celotne papirniške odpadne vode za mehansko čiščenje. Način vzorčenja je potekal enako na obeh vzorčnih mestih in je opisan v naslednjih poglavjih.

##### **3.1.1 Vzorčenje odpadne vode DIP**

Na vzorčnem mestu je bila potopljena vodna črpalka, ki je bila nastavljena na časomer. Dnevno se je vklopila 10-krat za 2 minuti. V tem času je načrpala 20–25 L vode v 1000 L PVC rezervoar. Po odvzem odpadne vode se je prihajalo 3-krat tedensko. V fazi obdelave odpadne vode DIP s SD se je voda v rezervoarju pred odvzemom vzorca premešala. V primeru odvzema odpadne vode DIP brez SD se pri vzorčenju pred odvzemom odpadne vode ta ni premešala. Odpadna voda se je nalila v 25 L kanistre za transport v laboratorij. Vodo smo nato prelili v dozirno posodo pilotne čistilne naprave z UASB reaktorjem tako imenovano vtok.

##### **3.1.2 Vzorčenje celotne odpadne vode po mehanskem čiščenju**

Pri vzorčenju celotne odpadne vode po mehanskem čiščenju se je, v primerjavi z vzorčenjem vode DIP, zamenjalo vzorčno mesto, ki smo ga prestavili na papirniško čistilno napravo na območje za mehansko čiščenje celotne odpadne vode. To zajema vse papirniške odpadne vode. Na Sliki 12 je prikazana vodna črpalka, ki je potopljena v kanal odpadne vode po MČ. Na Sliki 13 se vidi odvzem odpadne vode iz PVC rezervoarja celotne odpadne vode po MČ.



Slika 12: Vzorčno mesto za vzorčenje celotne odpadne vode po mehanskem čiščenju (Tamara Oražem, 2014)



Slika 13: Odvzem celotne odpadne vode na vzorčnem mestu (Tamara Oražem, 2014)

## 3.2 Obdelava odpadne vode v UASB reaktorju

### 3.2.1 Obdelava odpadne vode DIP

Pri obdelavi odpadne vode DIP se je v prvi fazi obdelala odpadna voda DIP s SD, saj je bil cilj raziskave tudi ugotoviti, ali in kakšen je učinek razgradnje suspendiranih delcev pri anaerobni obdelavi v UASB reaktorju, oz. za koliko odstotkov se zmanjša vsebnost suspendiranih delcev po anaerobnem čiščenju odpadne vode DIP v UASB reaktorju. V drugi fazi obdelave odpadne vode DIP se je obdelala odpadna voda DIP brez SD. Postopka obdelave se med seboj razlikujeta v nekaj detajlih.

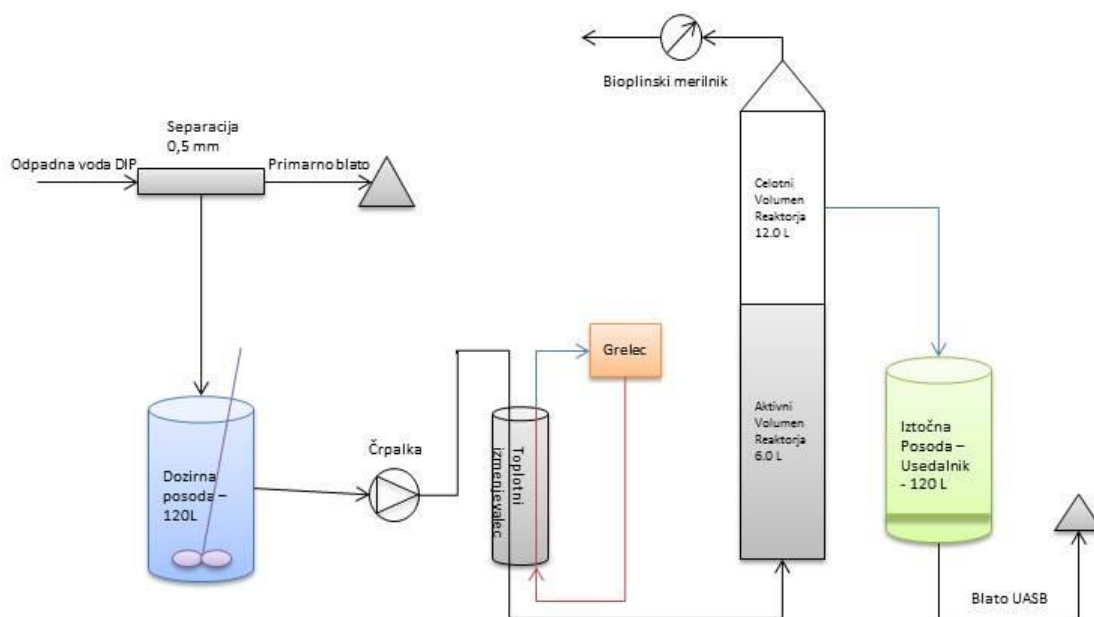
#### 3.2.1.1 Obdelava odpadne vode DIP s suspendiranimi delci

Na Sliki 14 je shematsko prikazan proces pilotne čistilne naprave z UASB reaktorjem in pridobivanje bioplina iz odpadne vode DIP s SD. Odpadna voda DIP s SD, ki smo jo pripeljali iz papirnice v laboratorij, smo prelili skozi 0,5 mm sito v 100 L dozirno posodo in s tem izvedli postopek izločanja večjih suspendiranih delcev. Izločene suspendirane delce smo poimenovali primarno blato (PB) in sem jih stehala na analitski tehtnici. Masa PB je služila predvsem orientacijsko za predstavbo, koliko PB dobimo glede na volumen vzorčne vode. Določila sem mu tudi delež suhe in organske snovi po postopku, opisanem v sklopu poglavja analiznih metod.

Preden smo vodo dodali v proces obdelave, je bilo potrebno opraviti meritev pH-ja, katerega območje je moralo biti med 6,8 in 7,3. V primeru  $\text{pH} < 6,8$  je sledila nevtralizacija z 10 % NaOH na pH okoli 7,0–7,1. V primeru  $\text{pH} > 7,3$  je sledila nevtralizacija s 30 % HCl na pH okoli 7,0–7,1. Potreben je bil še odvzem vzorca za preostale analize metode. Ko je bil pH vtoka ustrezen, se je vklopilo mehansko mešalo, ki je vzorčno vodo neprekinjeno mešalo in sledil je še vklop črpalke, katere pretok se je dnevno reguliral glede na želeno organsko obremenitev reaktorja (OOR).

Odpadna voda se je prečrpala skozi toplotni izmenjevalec, kjer se je segrela na 33–35°C s pomočjo tople vode DIP (39°C), v UASB reaktor. Zadrževalni čas odpadne vode DIP v UASB reaktorju je bil pogojen z dnevnim pretokom, ki smo ga uravnavali s črpalke. Volumen bioplina smo merili z bioplinskim merilnikom vidnim na Sliki 14. Delovanje bioplinskega merilnika je opisano v poglavju analize metode. Anaerobno obdelano odpadno vodo DIP smo zbrali v iztočni posodi.

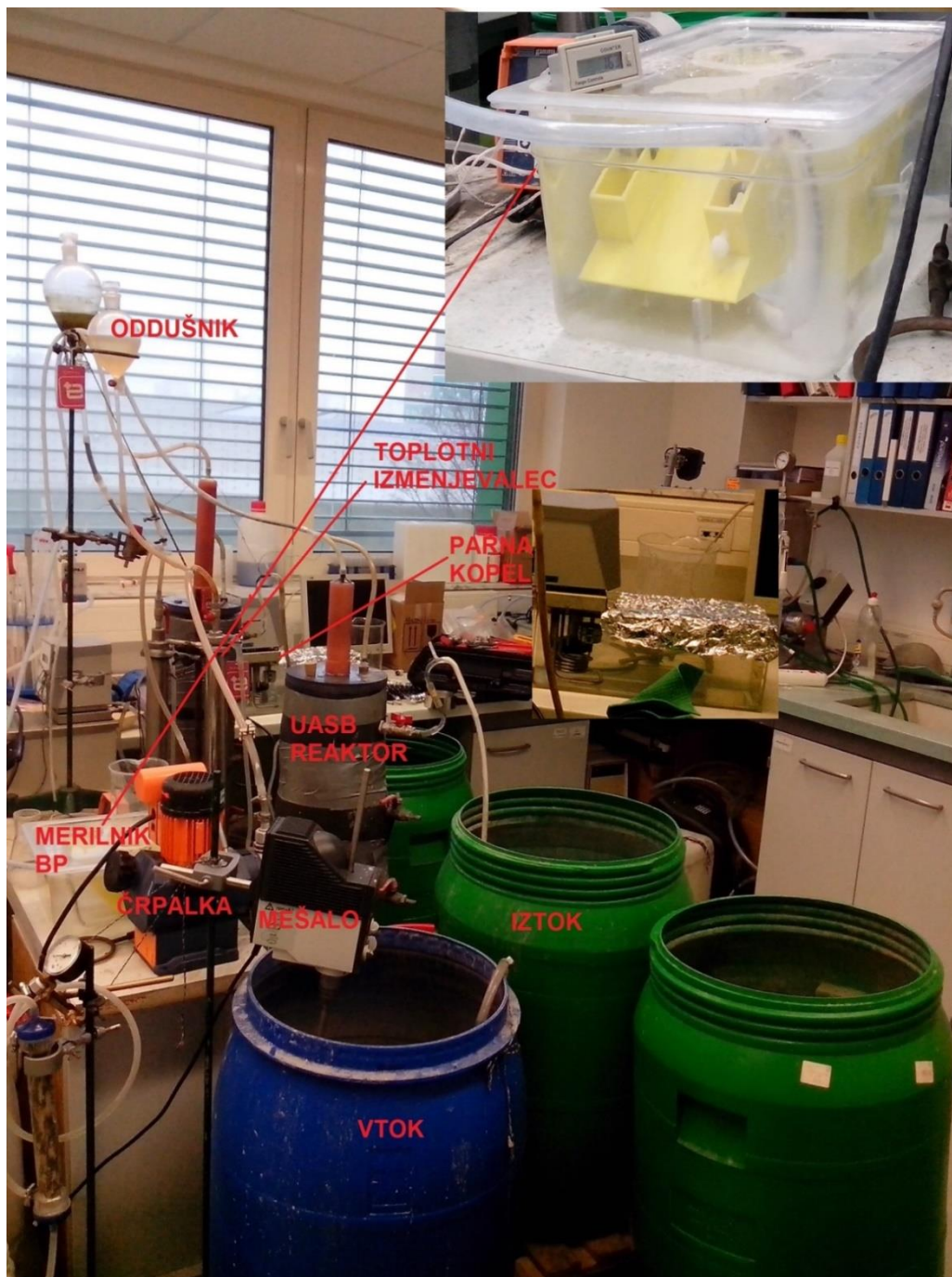
V iztočno posodo sem dodala 50 mL koagulanta PS 28, za boljše izločanje suspendiranih delcev. Odvzela sem vzorec predelane odpadne vode za analizo pH, KPK in suspendiranih delcev, kot tudi vzorec blata, ki se je usedlo na dno posode. Vzorec iztočnega blata sem centrifugirala na 3250 obratih za 12 min pri 25°C, odlila supernatant in shranila zgoščeno iztočno blato v skrinjo za analize. Določili smo kurilno vrednost iztočnega blata.



**Slika 14: Shema procesa obdelave odpadne vode DIP s SD v pilotni ČN z UASB reaktorjem (Tamara Oražem, 2014)**

Na Sliki 15 je prikazana pilotna čistilna naprava z UASB reaktorjem, kjer se nazorno vidi, kaj vse sestavlja pilotni sistem. Kot že omenjeno so to dozirna posoda vtok (100 L), v katerem meša vzorčno vodo mehansko mešalo, črpalke, ki prečrpava odpadno vodo skozi sistem, silikonske cevi, skozi katere se pretaka odpadna voda po sistemu, oddušnik, ki omogoča odplinjevanje zraka, ki se nabira v cevovodu, vodna kopel za gretje odpadne vode na 33–35°C preko toplotnega izmenjevalca, UASB reaktor, kjer poteka anaerobna obdelava odpadne vode in proizvodnja bioplina, merilnik bioplina, ki

meri volumen proizvedenega bioplina in iztočna posoda (100 L), kamor se izteka anaerobno obdelana odpadna voda. Na Sliki 15 je viden tudi merilnik bioplina.

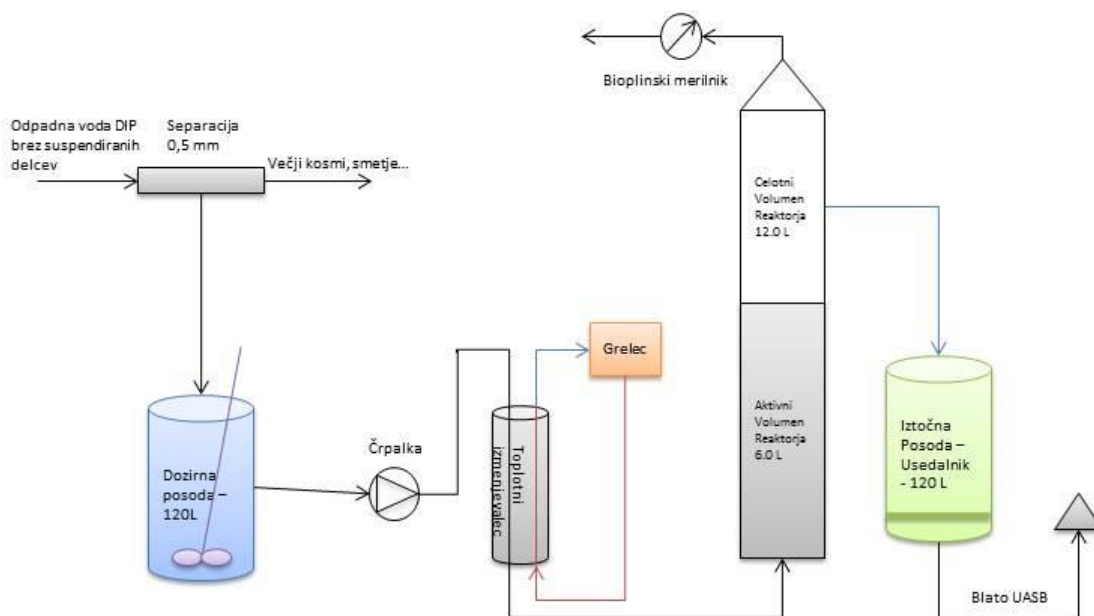


Slika 15: Pilotna ČN z UASB reaktorjem (Tamara Oražem, 2014)

### 3.2.1.2 Obdelava odpadne vode DIP brez SD

Postopek obdelave odpadne vode DIP brez SD se bistveno ne razlikuje od obdelave DIP s SD. Razlika je v tem, da pri DIP brez SD ni odstranjevanja le-teh na 0,5 mm situ, kljub temu pa poteka doziranje vode skozi 0,5 mm sito zaradi izločanja večjih nečistoč, kot so večji kosmi, smetje, saj ti povzročijo, da se črpalka zamaši in se proces

obdelave zaustavi. Na Sliki 16 je shematsko prikazan proces obdelave odpadne vode DIP brez suspendiranih delcev na pilotni ČN z UASB reaktorjem.



**Slika 16: Shema procesa obdelave odpadne vode DIP brez SD na pilotni ČN z UASB reaktorjem (Tamara Oražem, 2014)**

### 3.2.2 Obdelava celotne papirniške odpadne vode po mehanskem čiščenju (MČ)

Obdelava celotne papirniške odpadne vode po MČ je potekala po enakem postopku kot obdelava odpadne vode DIP brez suspendiranih delcev (Slika 16).

### 3.2.3 Obdelava celotne papirniške odpadne vode po MČ z dodajanjem hidroliziranega aerobnega blata

V naslednjem koraku smo celotni OV/MČ pričeli dodajati tekoči del predhodno HAB. Obdelava celotne OV/MČ + HAB je nato potekala po enakem postopku kot obdelava odpadne vode DIP brez SD (Slika 19).

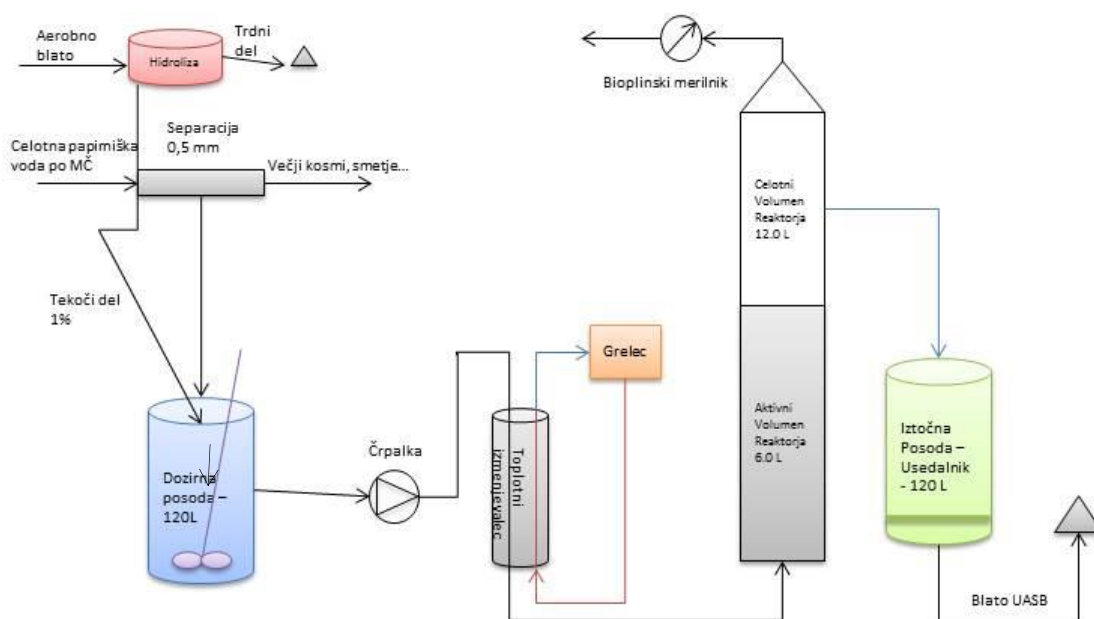
Hidroliza aerobnega blata je potekala tako, da smo aerobnemu blatu iz papirnice najprej dvignili pH na vrednost 12, nato pa ga kuhali dve uri pri 70°C (Slika 17); postopek je enak, kot je opisano pri Kaluža in sod. (2014). Po hidrolizi smo dobili ločeni dve fazi hidroliziranega blata, in sicer trden in tekoči del (Slika 18). Uporabili smo tekoči del hidroliziranega blata, kjer smo dodali celotni OV/MČ 1 % tekočega blata.



Slika 17: Hidroliza aerobnega blata – kuhanje (Tamara Oražem, 2014)



Slika 18: Hidrolizirano blato – tekoči, trdni del (Tamara Oražem, 2014)



Slika 19: Shema procesa obdelave celotne papirniške odpadne vode po MČ z dodajanjem predhodno hidroliziranega aerobnega blata (Tamara Oražem, 2014)

### 3.3 Analizne metode

#### 3.3.1 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 izvajala po Standardnem delovnem navodilu za določevanje KPK (SIST EN ISO 6060). Meritve KPK sem izvedla za vse odpadne vode, in sicer za vtoke (voda pred obdelavo v UASB) in iztoke (voda po obdelavi v UASB). Vrednosti KPK sem merila za slepi in standardni vzorec kot tudi za druge vzorce po enakem postopku, opisane v nadaljevanju.

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

Meritve KPK sem začela z redčenjem vzorcev (okrog 100x) v 100 ml bučkah. V bučko sem nato dodala destilirano vodo, ki sem jo dopolnila do oznake. Pred pipetiranjem sem redčine vzorcev dobro premešala in odpipetirala 2,5 ml vzorca v 10 ml kiveto. V kiveto sem dodala 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 pripravila tako, da sem namesto dodanega vzorca uporabila destilirano vodo. Standardni vzorec sem pripravila s sušenjem glukoze pri temperaturi  $105^\circ C$ , in sicer 2 uri ter nato s pripravo raztopine glukoze z destilirano vodo, preračunano na KPK vrednost 500 mg/L v 1 L bučki po enačbi (2) (3).



1 mol.....6 mol.....6 mol.....6 mol  
180 g.....192 g

180 g  $C_6H_{12}O_6$  .....192 g  $O_2$   
1 g  $C_6H_{12}O_6$  .....x

$$X = \frac{192g O_2 \times 1g C_6H_{12}O_6}{180g C_6H_{12}O_6} = 1,067 g O_2 \quad (3)$$

1 g glukoze ..... 1066,7 mg  $O_2$   
x g glukoze ..... 500 mg  $O_2$

$$X = \frac{1g \times 500 mg O_2}{1066,7 mg O_2} = 0,468 g glukoze / L \quad (4)$$

#### 2. Kuhanje vzorca

Po pripravi vzorca sem kivete močno zaprla s čepi in jih dala na razklop, ki je potekal 2 uri pri temperaturi  $148^\circ C$  v termo bloku.



### 3. Ohlajanje vzorcev

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

### 4. Titracija

Pred titriranjem vzorcev sem opravila 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 erlenmajerico sem dodala 2,5 ml kalijevega dikromata, 22,5 ml žveplove (VI) kisline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in indikator Ferroin. Nato sem titrirala s FAS in iz porabljene količine izračunala koncentracijo po enačbi, ki bi naj znašala okrog 0,12 M (5).

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

$C_{FAS}$  ... koncentracija FAS-a, [mol/L]  
 $V_{FAS}$  ... volumen porabljenega FAS-a, [ml]

Titracijo slepega in standardnega vzorca sem izvedla po enakem postopku kot za druge vzorce. Tekočino v kiveti sem kvantitativno prenesla v erlenmajerico in jo sprala z malo destilirane vode. Nato sem dodala dve kapljici indikatorja Ferroin in titrirala s (FAS) koncentracije okrog 0,12 M. Ob dosegu ekvivalentne točke, ko se barva spremeni iz rumene v rdeče in nato rjavo, sem odčitala količino porabljenega FAS-a.

Iz količine porabljenega FAS-a sem izračunala končno vrednost KPK vzorcev in jih preračunala glede na predhodne redčitve po enačbi (6).

$$KPK_{dej} = \frac{8000 \times C_{FAS} \times (V_{sv} - V_{vz}) \times 100}{V_0 \times V_{alk}} \quad (6)$$

$KPK_{dej}$  ... 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 redčitev v 100 ml 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.

#### 3.3.2 Določanje TOC, skupnega dušika, celotnega fosforja in amonijevega dušika

Analize za TOC, skupni dušik, celotni fosfor in amonijev dušik sem opravljala s hitrimi testi Hach-Lange. Analize so bile izvedene za odpadno vodo DIP brez SD in celotno

papirniško odpadno vodo po MČ. Analize sem opravila za en vzorec vtočne vode in en vzorec iztočne vode na teden. Da bi bil vzorec reprezentativen, sem bila pri izbiri vzorca pozorna na dnevne pretoke, KPK in učinek čiščenja. Hitri testi za TOC (Hach-Lange LCK387), skupni dušik (Hach-Lange LCK138), celotni fosfor (Hach-Lange LCK349) in amonijev dušik (Hach-Lange LCK303) so bili izvedeni po standardnih metodah.

Za opravljanje hitrih testov sem potrebovala naslednje instrumente: analizator hitrih testov DR 2800 Hach-Lange, instrument za razklop Nanocolor in TOC-X5 mešalnik, ki so prikazani na spodnjih slikah (Slika 19, Slika 20 in Slika 21).



**Slika 20: Instrument za razklop Nanocolor (Tamara Oražem, 2014)**



**Slika 21: Analizator kivetnih testov DR 2800 Hach-Lange (Tamara Oražem, 2014)**



**Slika 22: TOC-X5 mešalnik (Tamara Oražem, 2014)**

### 3.3.3 Meritve pH vtoka in iztoka odpadne vode

Meritve pH sem dnevno opravljala s prenosnim pH-metrom za vtok in iztok odpadne vode. pH vtoka je bil pomemben z vidika mikroorganizmov (MO) v UASB reaktorju, saj se je moral gibati med 6,8 in 7,3 za optimalno delovanje MO. pH iztoka je predstavljal nadzor dogajanja v UASB reaktorju, saj so bile pričakovane prednosti pH v iztoku enake pH-ju vtoka z enodnevnim zamikom.

### 3.3.4 Merjenje bioplina

Merjenje bioplina je potekalo s pomočjo mokrega prekucnega merilnika plina (Wet Tip Gas Meter). Merilnik sem najprej morala kalibrirati. Kalibracija je potekala z brizgo, in sicer po postopku, ki je opisan v Tabeli 10, kjer je tudi slikovni prikaz merilnika bioplina (Slika 22). Kalibracijo sem izvajala enkrat mesečno.

Merilnik predstavlja plastična posoda iz polikarbonata, ki je odporna tudi na korozivne pline, kot je vodikov sulfid. V merilniku je rumena prekucna komora, na kateri sta dva prekata (levi/desni) in utežna krogla. Vsak prekat ima vijak iz najlona in zaporno matico, s katerima se regulira volumen plina. Obračalna komora je povezana z merilnikom števila obratov, ki meri obrate prekucne komore. Na podlagi števila prekucev in vnaprej določenega volumna, ki ga predstavlja en prekuc (100 mL), sem izračunala volumen proizvedenega bioplina. Izračun je prikazan z enačbo (7).

$$V_{bp} = n \times 100 \quad (7)$$

$V_{bp}$  ...volumen bioplina, [mL]

$n$  ...število prekucev

**Tabela 10: Opis kalibracije merilnika bioplina s slikovnim prikazom bioplinskega merilnika**

<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Kalibrirala sem s pomočjo brizge, ki sem jo nastavila na volumen 108 mL, da sem v prekату dobila zelen volumen 100 mL.</li> <li>2. Zrak iz brizge sem nato skozi dovod za plin, ki je označen na Sliki 22, potisnila v merilnik. V merilniku sta 2 prekata z utežno kroglo in vijakom iz najlona z zaklepno matico, s katerima reguliraš volumen plina.</li> <li>3. Ko je krogla prekucnila rumeno obračalno komoro, tako v levem kot v desnem prekату, ko je bilo v merilnik izbrizgano 100 mL zraka, je bila kalibracija merilnika uspešno zaključena.</li> </ol>	 <p>Slika 23: Mokri prekucni merilnik BP (Tamara Oražem, 2014)</p>
---	--

Sestava bioplina ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) je bila določena po mednarodni UTOO-02-100 metodi, z uporabo plinske kromatografije (Agilent 7890 A GC System, USA) opremljene z dvema detektorjema TCD in helijem visoke čistosti kot plinskim nosilcem. Sestava plina je bila izražena v normaliziranem volumskem deležu.

### 3.3.5 Merjenje dnevnega pretoka

Merjenje dnevnega pretoka odpadne vode v pilotni čistilni napravi je potekalo po naslednjem postopku. Iztočna posoda je bila umerjena s skalo na 3L natančno. Dnevno sem beležila volumen iztočne vode tako, da sem volumen preprosto odčitala na skali v iztočni posodi. Beležila sem tudi uro, ob kateri sem volumen zabeležila in nato preračunala pretok v L/dan po enačbi (8).

$$\Phi_v = \frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1} \times 24h \quad (8)$$

$\Phi_v$  ... volumski pretok, [L/dan]

$V_1$  ... nivo volumna na začetku merjenja, [L]

$V_2$  ... nivo volumna pri naslednjem merjenju, [L]

$t_1$  ... čas, ob katerem je bil zabeležen nivo volumna na začetku merjenja, [h: min]

$t_2$  ... čas, ob katerem je bil zabeležen nivo volumna pri naslednjem merjenju, [h: min]

24h ... 24 ur

### 3.3.6 Določevanje koncentracije suhe in organske snovi

Koncentracijo suhe snovi (organska in mineralna skupaj) in organske snovi sem določala s standardno metodo ocene mase sušine in žarine (APHA, 2005). Določanje koncentracije suhe snovi ( $c_{SS}$ ) je potekalo po naslednjem postopku: najprej sem posušila izparilnice pri temperaturi 105 °C in v času 10 min. Nato sem jih dala v eksikator do ohladitve na sobno temperaturo ter jih stehtala ( $m_2$ ). Po tehtanju izparilnic sem odpipetirala določeno količino tekočega vzorca ( $V_{vz}$ ). Sledilo je sušenje v sušilniku pri temperaturi 105 °C do konstantne teže. Po sušenju sem vzorce najprej ohladila v eksikatorju in jih nato stehtala ( $m_2$ ). Izračun za določitev koncentracije suhe snovi sem naredila po enačbi (9).

$$c_{SS} = \frac{m_2 - m_\zeta}{V_{vz}} \quad (9)$$

$c_{SD}$  ... koncentracija suhe snovi [g/mL]

$m_\zeta$  ... masa čaše po sušenju pri temperatur 105 °C in v času 10 min [g]

$m_2$  ... masa čaše in vzorca po sušenju pri temperaturi 105 °C in v času 8 ur [g]

$V_{vz}$  ... volumen dodanega vzorca pred sušenjem [mL]

Po postopku sušenja sem vzorce ( $m_2$ ) dala v žarilno peč na 550 °C do dosega konstantne teže (sežiga organskih snovi). Nato sem vzorce ohladila v eksikatorju na sobno temperaturo in jih stehtala ( $m_2$ ). Koncentracijo mineralne snovi ( $c_{oS}$ ) sem določila po enačbi (10).

$$c_{oS} = \frac{m_\zeta}{V_{vz}} \quad (10)$$

$c_{oS}$  ... koncentracija organske snovi [g/mL]

$m_\zeta$  ... masa žarine in čaše po žarjenju pri temperaturi okrog 550 °C [g]

$V_{vz}$  ... volumen vzorca pred sušenjem [mL]

### 3.3.7 Merjenje volumna in računanje koncentracije iztočnega blata

Volumen iztočnega blata sem merila po naslednjem postopku. Ko se je iztočna posoda napolnila z anaerobno obdelano vodo, sem dodala 50 mL koagulanta PS 28, dobro premešala in počakala, da se je blato usedlo na dno soda. Sledil je postopek odstranjevanja vode iz soda s pomočjo silikonskih cevi na podlagi višinske razlike, ki je omogočila, da je voda odtekala, ne da bi prišlo do mešanja s plastjo usedenega blata. Na koncu sem usedeno blato prelila v 25 L vedro in pustila čez noč, da se je sediment blata ločil od vode. Naslednji dan sem postopek dekantiranja ponovila še v 25 L vedru, tako da sem dobila zgolj plast iztočnega blata, ki sem ji s pomočjo merilne skale odčitala volumen. Sledilo je merjenje suhe snovi in organske snovi blata po postopku, ki je opisan v poglavju 3.3.6. Koncentracijo blata v iztoku sem izračunala po formuli (11).

$$BLATO_i = \frac{V_{bi} \times BISS}{V_i} \times 100 \quad (11)$$

$BLATO_i$  ... koncentracija iztočnega blata [g/100L]

$V_{bi}$  ... volumen blata v iztoku [L]

$BISS$  ... suha snov blata v iztoku [g/L]

$V_i$  ... volumen iztočne vode v iztočnem sodu pred dekantiranjem [L]

### 3.3.8 Določanje mase primarnega blata in računanje bilance blata

Pri analizi odpadne vode DIP sem po procesu izžemanja blata skozi 0,5 mm sito dobila mokro primarno blato, ki sem ga najprej centrifugirala in nato sušila v sušilniku, da sem dobila suho snov. Bilanco blata sem izračunala po formuli (12), kjer VTOK predstavlja vtočno odpadno vodo DIP, ki sem jo precedila skozi 0,5 mm sito, na katerem se je izločilo ~ 85 % primarnega blata, preostanek blata raztopljenega v vodi pa se izraža kot SD. Iztok je predstavljal iztočno vodo po obdelavi v reaktorju UASB, kjer se iztočno blato izraža v obliki suspendiranih delcev. Suspendirane delce smo usedli, da smo dobili želeno blato, ki smo ga poslali na analizo za kurilno vrednost, s katero smo preverili, koliko blata se je v UASB reaktorju razgradilo.

$$BILANCA\ BLATA = VTOK - IZTOK \quad (12)$$

## 3.4 Parametri za vrednotenje rezultatov

### 3.4.1 Učinek razgradnje po KPK

Učinek razgradnje (UR) v UASB reaktorju sem izračunala na podlagi rezultatov analize KPK vrednosti vzorcev vtoka in iztoka. Računala sem po enačbi (14).

$$UR = \left(1 - \frac{KPK_i}{KPK_v}\right) \times 100 \quad (14)$$

UR ... učinek razgradnje, [%]

$KPK_v$  ... koncentracija KPK vzorca vtoka v reaktor, [mg/L]

$KPK_i$  ... koncentracija KPK iztoka iz reaktorja, [mg/L]

### 3.4.2 Organska obremenitev reaktorja

Organsko obremenitev reaktorja ali količino dnevno vstavljenega KPK na volumen reaktorja sem računala po enačbi (15), faktor  $10^{-3}$  sem uporabila za pretvorbo [L] v [ $m^3$ ]. Pri tem sem uporabila podatke iz rezultatov analize KPK za vzorce vtokov v UASB reaktor.

$$OOR = \frac{KPK_{OV}}{V_{UASB} \times 10^{-3}} \quad (15)$$

OOR ... organska obremenitev reaktorja, [kg/ $m^3$ d]

$KPK_{OV}$  ... dnevna količina KPK v odpadni vodi, [kg/d]

$V_{UASB}$  ... volumen UASB reaktorja, [L]

### 3.4.3 Specifična proizvodnja bioplina

Specifično proizvodnjo bioplina (SPB) ali izplen bioplina v UASB reaktorju sem izračunala iz dnevnega volumna bioplina ( $V_{BP/d}$ ) glede na KPK vtoka v dnevnem volumskem pretoku po enačbi (16).

$$SPB = \frac{V_{BP/d}}{KPK_{vtok} * \Phi_v} \times 1000 \quad (16)$$

$SPB$  ...specifična proizvodnja bioplina, [ $m^3/kg$  KPK]

$V_{BP/d}$  ...volumen bioplina na dan, [L/d]

$KPK_v$  ...koncentracija KPK vtoka v reaktor, [mg/L]

$\Phi_v$  ...volumski pretok OV na dan, [L/d]

### 3.4.4 Dnevna proizvodnja bioplina

Dnevno proizvodnjo bioplina (BP) v litrih na dan sem izračunala iz odčitane številke prekucev v času 24 ur iz bioplinskega merilnika po enačbi (17)

$$BP = \frac{\text{št. obratov} \times 100 \text{ mL}}{1000} \quad (17)$$

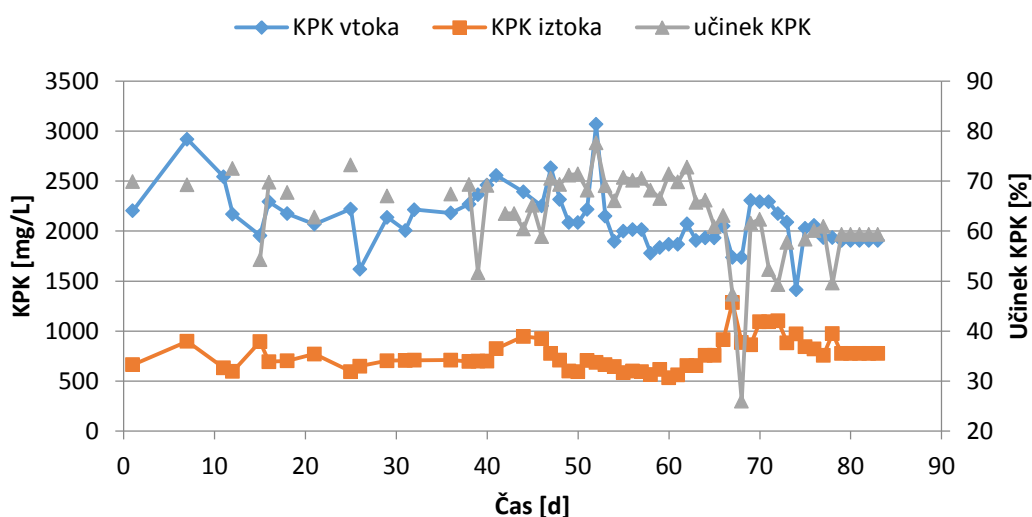
$BP$  ...pretok bioplina, [L/d]

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

V tem poglavju so predstavljeni rezultati diplomske naloge. Poglavje vsebuje šest sklopov, v katerih so v obliki grafov in tabel predstavljeni rezultati, ki sem jih dobila iz analiznih metod eksperimentalnega dela. V vsakem sklopu so rezultati podani najprej za odpadno vodo DIP in nato za celotno vodo po MČ. Sklop analiz za celotni dušik, amonijev dušik, celotni fosfor in TOC je podan za odpadno vodo DIP in celotno odpadno vodo po MČ. V sklopu rezultatov iztočnega blata je za odpadno vodo DIP s SD podana bilanca blata, medtem ko je za skupno OV/MČ in skupno OV/MČ + HAB podan volumen in koncentracija iztočnega blata. V sklopu bioplina so podani rezultati sestave bioplina na podlagi plinske kromatografije.

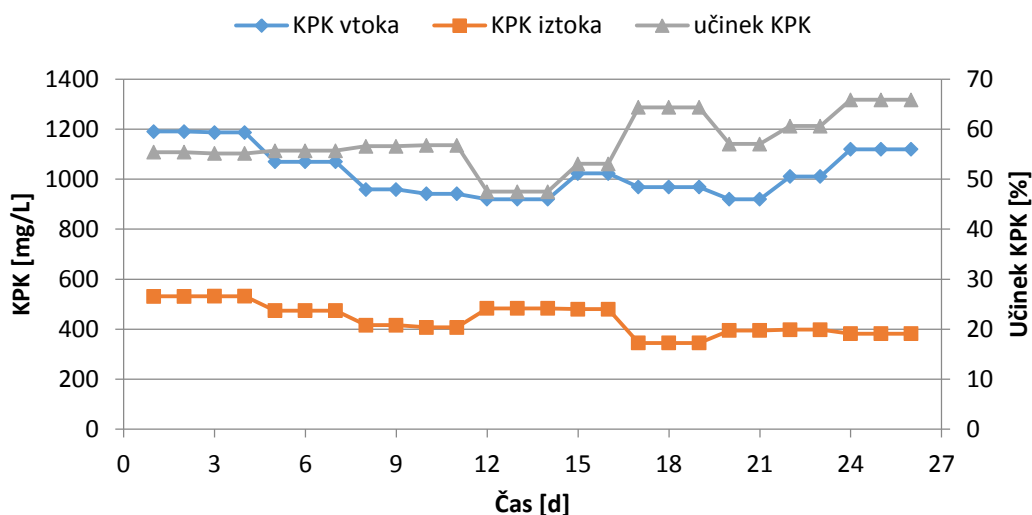
### 4.1 Rezultati KPK vtok, iztok in učinek KPK

Na Sliki 24 so prikazane vtočne in iztočne vrednosti KPK, kot tudi učinek KPK za obdobje obdelave odpadne vode DIP (DIP s SD; od 71. - 83. dneva: DIP brez SD). Vtočne vrednosti KPK za DIP s SD so znašale  $2174 \pm 337$  mg/L, medtem ko so iztočne vrednosti KPK znašale  $732 \pm 158$  mg/L. Glede na nihanja vtočnih in iztočnih vrednosti KPK je bil učinek čiščenja dokaj enakomeren z izjemami, kjer je prišlo do znatnega znižanja učinka čiščenja v obdobju od 64. do 68. dne, ki je znašal le 26 %. To je pogojeno tudi z dnevnimi pretoki v tem obdobju, ki so bili tudi najvišji, in sicer 110 L/d. Primerno temu je bila najvišja tudi organska obremenitev reaktorja (OOR)  $21,48 \text{ kg}_{\text{KPK}}\text{m}^3/\text{d}$ . Učinek čiščenja KPK za DIP s SD je znašal  $65,6 \pm 8,57$  %. V obdobju od 71. do 83. dneva se tako vtočne kot iztočne vrednosti KPK malo stabilizirale, in sicer so bile vtočne vrednosti KPK za DIP brez SD  $2005 \pm 128$  mg/L in iztočne vrednosti  $863 \pm 127$  mg/L. Prav tako se stabilizira učinek čiščenja, ki je za DIP brez SD  $57,1 \pm 4,2$  %. Tako lahko zaključim, da je obratovanje DIP brez SD bolj stabilno, čeprav je učinek čiščenja slabši v primerjavi z učinkom čiščenja za DIP s SD.



Slika 24: Učinek KPK in KPK vtok/ iztok – DIP voda

Slika 25 prikazuje vtočne in iztočne vrednosti KPK, kot tudi učinek KPK za obdobje obdelave celotne OV/MČ in celotne OV/MČ + HAB (od 103. do 109. dneva). Vtočne vrednosti KPK za OV/MČ so  $1025 \pm 100$  mg/L, medtem ko iztočne vrednosti KPK znašajo  $455 \pm 63$  mg/L. Nihanja so bila v primerjavi z odpadno vodo DIP s SD manjša, ker tudi ta voda ne vsebuje suspendiranih delcev. Glede na nihanja vtočnih in iztočnih vrednosti KPK je bil učinek čiščenja dokaj enakomeren, in sicer za OV/MČ je znašal  $55,6 \pm 5$  % in  $61 \pm 4$  % za OV/MČ + HAB. HAB je dodatno stabiliziral tako vtočne vrednosti KPK kot tudi učinek KPK, v primerjavi z OV/MČ.

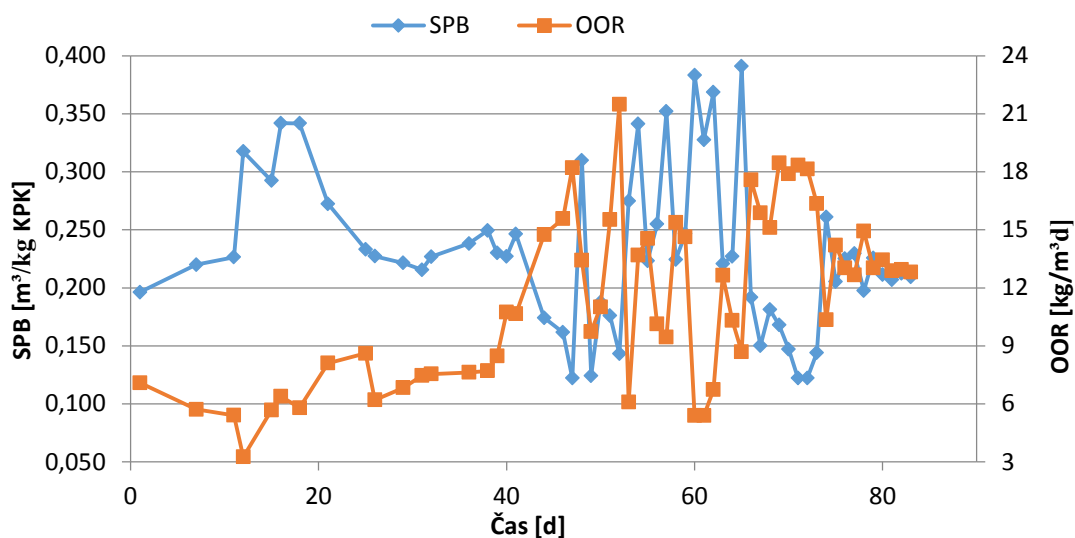


Slika 25: Učinek KPK in KPK vtok/iztok (skupna voda po MČ)

## 4.2 Specifična proizvodnja bioplina in organska obremenitev reaktorja

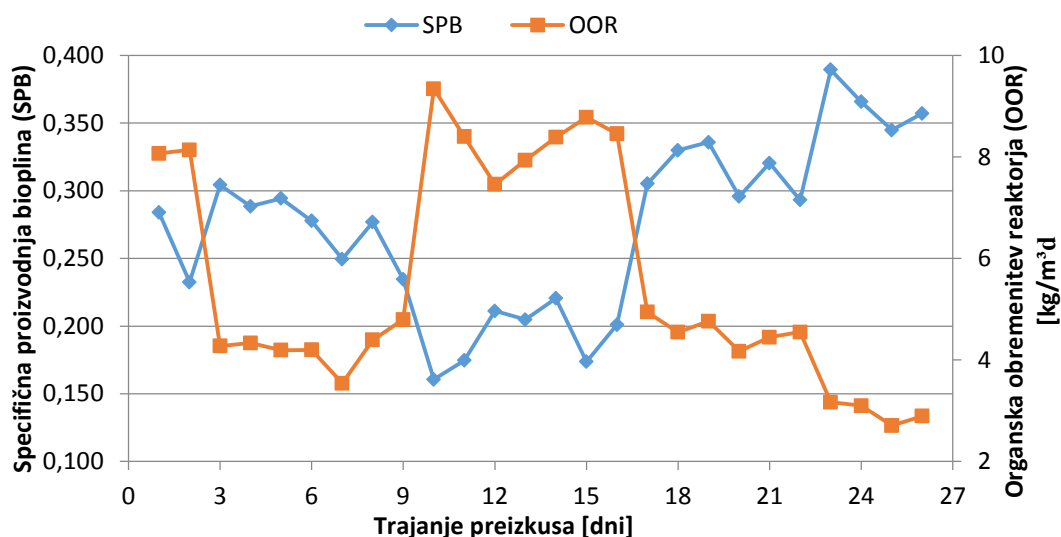
Na Sliki 26 sta prikazani organska obremenitev reaktorja (OOR) in specifična proizvodnja bioplina (SPB) za pilotni reaktor za obdobje obdelave odpadne vode DIP (DIP s SD; od 71. do 83. dneva: DIP brez SD). Vrednost OOR za DIP s SD je znašala  $9,59 \pm 4,62$  kg/m<sup>3</sup>d. Posledica nihanja vrednosti OOR je posledica nihanja koncentracije KPK vtočne vode in pretoka na vtoku v reaktor. Posledično so nihale tudi vrednosti SPB, in sicer je vrednost SPB za DIP s SD znašala  $0,280 \pm 0,143$  m<sup>3</sup>/kg KPK. Na grafu se vidi tudi, kako pri višjih OOR dobimo nižjo SPB. V obdobju od 74. do 83. dneva se nihanja umirijo. V tem obdobju preizkusa se je obdelovala odpadna voda DIP brez SD z manjšimi nihanji koncentracij KPK vtočne vode. Vrednost OOR za DIP brez SD je znašala  $14,09 \pm 2,30$  kg/m<sup>3</sup>d. SPB za DIP brez SD pa je znašala  $0,198 \pm 0,042$  m<sup>3</sup>/kg KPK.





Slika 26: Specifična proizvodnja bioplina in organska obremenitev reaktorja (odpada voda DIP)

Na Sliki 27 sta prikazani organska obremenitev reaktorja (OOR) in specifična proizvodnja bioplina (SPB) za pilotni reaktor za obdobje obdelave celotne OV/MČ in v obdobju od 20. do 26. dneva, obdelava celotne OV/MČ + HAB. Vrednost OOR za OV/MČ je znašala  $6,26 \pm 2,07 \text{ kg/m}^3\text{d}$ . Vrednost SPB za OV/MČ znaša  $0,251 \pm 0,054 \text{ m}^3/\text{kg KPK}$ . Na grafu se vidi tudi, kako pri višjih OOR dobimo nižjo SPB. V obdobju od 19. do 26. dneva je vrednost OOR za OV/MČ + HAB znašala  $3,57 \pm 0,78 \text{ kg/m}^3\text{d}$ . SPB za OV/MČ + HAB pa je znašala  $0,338 \pm 0,036 \text{ m}^3/\text{kg KPK}$ . Tudi na tem grafu se vidi, kako pri višjih OOR dobimo nižjo SPB. V primerjavi z odpadno vodo DIP so nihanja v vrednostih OOR in SPB manjša. Tudi na tem grafu se v obdobju od 19. do 26. dneva opazi manj nihanj v vrednostih tako OOR kot SPB, kar je posledica dodajanja hidroliziranega blata iz aerobne BČN k celotni OV/MČ.



Slika 27: SPB in OOR (celotna OV/MČ in celotna OV/MČ + HAB).

### 4.3 Povprečni rezultati analiz za parametre: celotni dušik, amonijev dušik, celotni fosfor in TOC

Tabela 11 prikazuje povprečne rezultate analiz za parametre TOC, celotni fosfor, amonijev dušik in celotni dušik za odpadno vodo DIP s SD pred obdelavo in po njej v UASB reaktorju in razmerje hranil C/N in C/N/P. Vrednost TOC vtočne vode se je zmanjšala s 661 mg/L na 255 mg/L. Vrednosti drugih hranil, se pravi celotni dušik, amonijev dušik in celotni fosfor, so se po obdelavi v UASB minimalno spremenile, kot posledica porabe hranil za mikrobiološko delovanje v reaktorju.

**Tabela 11: Povprečni rezultati analiz za parametre TOC, celotni fosfor, amonijev dušik in celotni dušik za odpadno vodo DIP s SD**

Hitri testi	VTOK	IZTOK
Celotni dušik [mg/L]	11,6	10,2
Amonijev dušik [mg/L]	1,009	1,177
Celotni fosfor [mg/L]	0,698	0,461
TOC [mg/L]	661	255
Razmerje C/N	57/1	25/1
Razmerje C/N/P	798/14/1	375/15/1

Tabela 12 prikazuje povprečne rezultate analiz za parametre TOC, celotni fosfor, amonijev dušik in celotni dušik za odpadno vodo DIP brez SD pred obdelavo in po njej v UASB reaktorju in razmerje hranil C/N in C/N/P. Vrednost TOC vtočne vode se je zmanjšala s 663 mg/L na 341 mg/L. Vrednost amonijevega dušika ( $\text{NH}_4^+$ ) se je po obdelavi v UASB reaktorju povečala, in sicer z vrednosti 0,948 mg/L na 4,21 mg/L, kar je pozitivno v primeru papirniških voda. Papirniške vode so namreč v splošnem osiromašene, kar zadeva vsebnosti amonijevega iona, medtem ko je za učinkovito aerobno obdelavo to pomembno hranilo. V papirnici trenutno dodajajo ureo v odpadno vodo pred aerobno obdelavo za poboljšanje dušikove bilance. Vrednosti drugih hranil (celotni dušik in celotni fosfor) so se minimalno spremenile. Spremembe so posledica porabe hranil za mikrobiološko delovanje v reaktorju.

Razmerje hranil C/N se je v DIP s SD (77:1), v primerjavi z DIP brez SD (57:1), še povečalo. Primerno razmerje hranil C/N je namreč predpogoj za proces granulacije in stabilnost reaktorja (Rajeshwari in sod., 2000). Optimalno C/N razmerje se giblje med 20:1 in 25:1, s tem da je lahko razmerje tudi višje, in sicer 40:1 za materiale, ki so odporni na mikrobiološko razgradnjo (UNEP IETC, 2005). Previsoko C/N razmerje namreč povzroča povečano tvorjenje kisline, ki zavira aktivnost metanogeneze in posledično zavira tudi proizvodnjo metana (Ghasimi in sod., 2009). V primeru DIP brez SD, kjer je razmerje C/N močno povišano glede na optimalnega, se to pozna tudi na zmanjšani proizvodnji metana v primerjavi DIP brez SD glede na DIP s SD. Razmerje C/N/P (924:12:1) v primeru DIP brez SD je glede na razmerje C/N/P (798:14:1) pri DIP s SD slabše, in sicer na račun dušika, ki ga je manj, kar je posledično vplivalo tudi na učinek KPK, ki je bil v primerjavi z DIP s SD pri DIP brez SD manjši. Optimalno razmerje C/N/P anaerobnih bakterij je namreč 200/5/1 (Somayaji, 1992) in v primeru DIP s SD smo se optimalnemu razmerju bolj približali glede na razmerje DIP brez SD.

**Tabela 12: Povprečni rezultati analiz za parametre TOC, celotni fosfor, amonijev dušik in celotni dušik za odpadno vodo DIP brez SD**

Hitri testi	VTOK	IZTOK
Celotni dušik [mg/L]	8,6	8,27
Celotni amonijev dušik [mg/L]	0,511	0,269
Celotni fosfor [mg/L]	0,726	0,616
TOC [mg/L]	663	341
Razmerje C/N	77/1	41/1
Razmerje C/N/P	924/12/1	533/13/1

Tabeli 13 in 14 prikazujeta povprečne vrednosti analiz za parametre TOC, celotni fosfor, amonijev dušik in celotni dušik, in razmerje hranil C/N in C/N/P tako za celotno OV/MČ, kot za celotno OV/MČ + HAB. Vrednost TOC vtočne vode OV/MČ se je zmanjšala iz 282 mg/L na 158 mg/L, medtem ko se je vrednost TOC vtočne vode OV/MČ + HAB zmanjšala iz 402 mg/L na 158 mg/L. Vtočna in iztočna vrednost celotnega fosforja in celotnega dušika se bistveno ne spreminja tako pri OV/MČ kot pri OV/MČ + HAB. Vrednost amonijevega dušika ( $\text{NH}_4^+$ ) se je po obdelavi v UASB reaktorju povečala tako pri OV/MČ kot pri OV/MČ + HAB, kar je zaželeno v primeru papirniških voda.

Pri razmerjih hranil C/N je minimalna razlika med celotno OV/MČ in celotno OV/MČ + HAB, saj HAB doda nekaj več ogljika. Glede na DIP vodo pa se je razmerje znižalo na 48:1 v primeru celotne OV/MČ, kar je zaželeno in bolj optimalno glede na ostale vode. Predvsem pri razmerjih hranil C/N/P je opazna razlika med celotno OV/MČ (576:12:1) in celotno OV/MČ + HAB (884:17:1), saj je v slednji razmerje hranil C/N/P boljše v korist dušika, kar pozitivno vpliva na učinek razgradnje KPK, ki je pri celotni OV/MČ + HAB tudi višji v primerjavi s celotno OV/MČ. Glede na optimalno razmerje C/N/P anaerobnih bakterij, ki je 200:5:1 (Somayaji, 1992), smo se s celotno OV/MČ + HAB bolj približali temu razmerju, kot v primeru celotne OV/MČ.

**Tabela 133: Povprečni rezultati analiz za parametre TOC, celotni fosfor, amonijev dušik in celotni dušik za celotno OV/MČ**

Hitri testi	VTOK	IZTOK
Celotni dušik [mg/L]	5,91	4,39
Celotni amonijev dušik [mg/L]	0,56	0,60
Celotni fosfor [mg/L]	0,495	0,475
TOC [mg/L]	282	158
Razmerje C/N	48/1	36/1
Razmerje C/N/P	576/12/1	324/9/1

**Tabela 144: Povprečni rezultati analiz za parametre TOC, celotni fosfor, amonijev dušik in celotni dušik za celotno OV/MČ + HAB**

Hitri testi	VTOK	IZTOK
Celotni dušik [mg/L]	7,75	7,91
Celotni amonijev dušik [mg/L]	1,37	3,62
Celotni fosfor [mg/L]	0,468	0,469
TOC [mg/L]	402	158
Razmerje C/N	52/1	16/1
Razmerje C/N/P	884/17/1	272/17/1

#### 4.4 Bilanca blata (voda DIP)

V prvi fazi eksperimenta smo analizirali odpadno vodo DIP s SD. Želeli smo ugotoviti, ali se delež mase blata z anaerobno obdelavo v UASB reaktorju zmanjša in za koliko se zmanjša. V primeru, da bi se delež mase blata v vodi DIP po anaerobni obdelavi bistveno zmanjšal, bi to predstavljalo zelo dobro ekonomsko rešitev, saj odvoz blata kot odpadka, predstavlja visok strošek podjetju. Bilanco blata sem računala po enačbi (12).

V Tabeli 15 so prikazane vrednosti suspendiranih delcev vtočne vode in vrednosti suspendiranih delcev iztočne vode, ki jih dobimo po anaerobni obdelavi odpadne vode DIP s SD. Naveden je morebiten delež znižanja mase blata po obdelavi. Glede na dobljene rezultate, ki so zelo nihali, smo ugotovili, da ni opaziti trenda znižanja deleža mase blata po obdelavi. Sprva je sicer kazalo, da se je delež blata po obdelavi bistveno znižal, kar se je kasneje izkazalo, da ni res, saj so bila nihanja v rezultatih prevelika, da bi bil rezultat relevanten. Istočasno smo po analizi kurilne vrednosti blata potrdili, da tu ni učinka in pričeli z obdelavo odpadne vode DIP brez SD. Kurilna vrednost blata je namreč ostala skoraj nespremenjena, kar pomeni, da je šlo blato skozi in se ni razgradilo skoraj nič (Tabeli 15 in 16). Edina razlika, ki jo je analiza blata pokazala, je bila v vsebnosti vlage. Blato je bilo namreč po obdelavi v UASB reaktorju dosti manj dehidrabilno, kar pomeni, da je imelo slabšo zmožnost izžemanja in je zato bolj mokro in posledično neprimerno za sežig.

**Tabela 15: Bilanca blata za odpadno vodo DIP s SD**

Suspendirani delci (vtok) [g/L]	Suspendirani delci (iztok) [g/L]	Delež znižanja mase blata [%]
<b>0,7746</b>	0,7149	-7,7
<b>0,6466</b>	0,2882	-55,4
<b>0,3812</b>	0,6898	+ 44,7
<b>0,5988</b>	0,8385	+ 28,6

V Tabeli 16 so prikazane kurilne vrednosti blata UASB po ANČN za OV DIP s SD in vrednosti blata pred UASB. Razvidno je, da se kurilna vrednost blata DIP ni bistveno spremenila po ANČN, kot že zgoraj omenjeno, kar pomeni, da se je blato minimalno razgradilo.

**Tabela 16: Kurilne vrednosti blata UASB (zunanji izvajalec)**

	Kurilna vrednost [MJ/kg <sub>SD</sub> ]
OV DIP pred ANČN	7,64±0,22
OV DIP po ANČN	7,09±0,54

#### 4.5 Suspendirani delci za celotno OV/MČ

V Tabeli 17 sta predstavljeni povprečni vrednosti suspendiranih delcev pred obdelavo celotne OV/MČ in po njej. Povprečna vrednost SD se iz SD ~ 0,52 g/L po obdelavi v UASB minimalno zmanjša na SD ~ 0,47 g/L. To pomeni, da se iz reaktorja izloči večina SD, kar pomeni, da se blato le malenkost razgradi. To so potrdile tudi meritve KV, ki se pred obdelavo in po njej v UASB niso bistveno spremenile.

**Tabela 17: Povprečne vrednosti SD pred obdelavo celotne OV/MČ in po njej v UASB reaktorju**

Dan trajanja preskusa	SD - vtok [g/L]	SD - iztok [g/L]
1	0,46	0,42
2	0,66	0,62
3	0,36	0,32
4	0,32	0,30
5	0,75	0,71
6	0,59	0,57
7	0,71	0,70
8	0,38	0,37
9	0,38	0,36
10	0,37	0,34
11	0,46	0,39
12	0,74	0,57
<b>Povprečna vrednost</b>	<b>0,52±0,23</b>	<b>0,47±0,24</b>

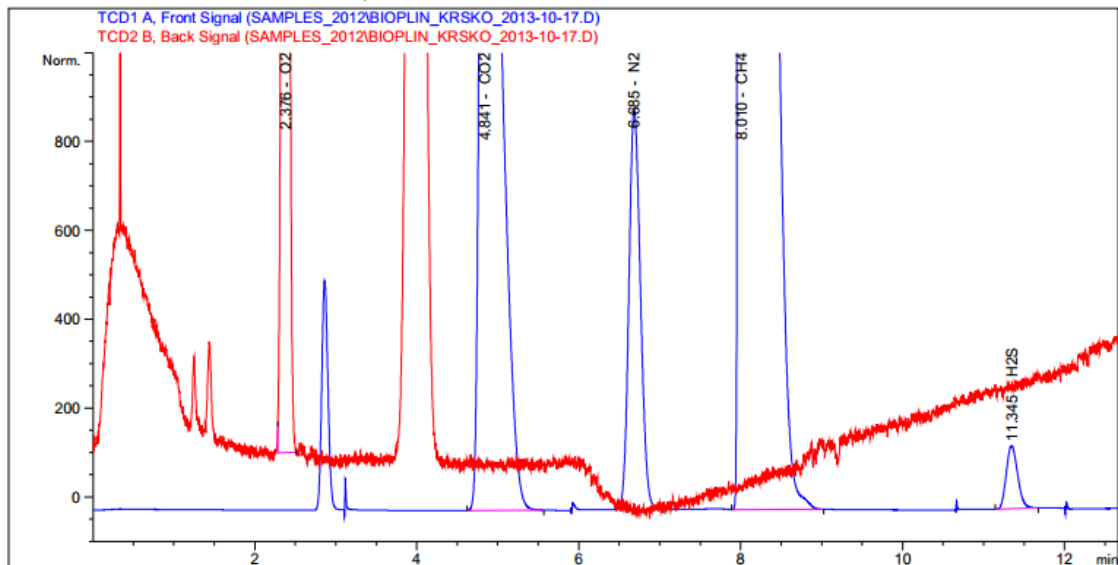
#### 4.6 Sestava bioplina

V Tabeli 18 so prikazani deleži posameznega plina, ki skupaj sestavljajo bioplin. Plin metan (CH<sub>4</sub>) predstavlja največji delež bioplina, in sicer so njegove vrednosti nihale med 82,09 in 92,96 %. Prisotna sta še ogljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) in vodikov sulfid (H<sub>2</sub>S). Vrednosti CO<sub>2</sub> so se gibale med 7,04 in 17,91 %. Pri meritvi plina H<sub>2</sub>S se vrednosti manjše od 0,5 % štejejo kot nezanesljiva meritev in so definirane kot zaznane v sledovih. Pri nas je bil plin H<sub>2</sub>S prisoten samo pri eni meritvi z 0,63 % deležem.

**Tabela 18: Sestava bioplina**

DAN TRAJANJA PRESKUSA	METAN (CH <sub>4</sub> ) [%]	OGLEJKOV DIOKSID (CO <sub>2</sub> ) [%]	VODIKOV SULFID (H <sub>2</sub> S) [%]
41 (DIP s SD)	92,96	7,04	/
45 (DIP s SD)	90,31	9,69	/
60 (DIP s SD)	82,09	17,91	/
1 (DIP brez SD)	90,91	9,09	/
8 (DIP brez SD)	87,48	12,52	/
9 (OV/MČ)	85,06	14,31	0,63

Na Sliki 28 je prikazan plinski kromatograf za sestavo bioplina in predstavlja povprečje šestih meritev, ki se niso bistveno spreminjale. Na kromatografu se vidi vrh CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> in tudi vrh H<sub>2</sub>S, ki v tem primeru velja za nezanesljivo meritev, saj je delež H<sub>2</sub>S v bioplinu nižji od 0,5 %. Vidita se še vrhova O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.



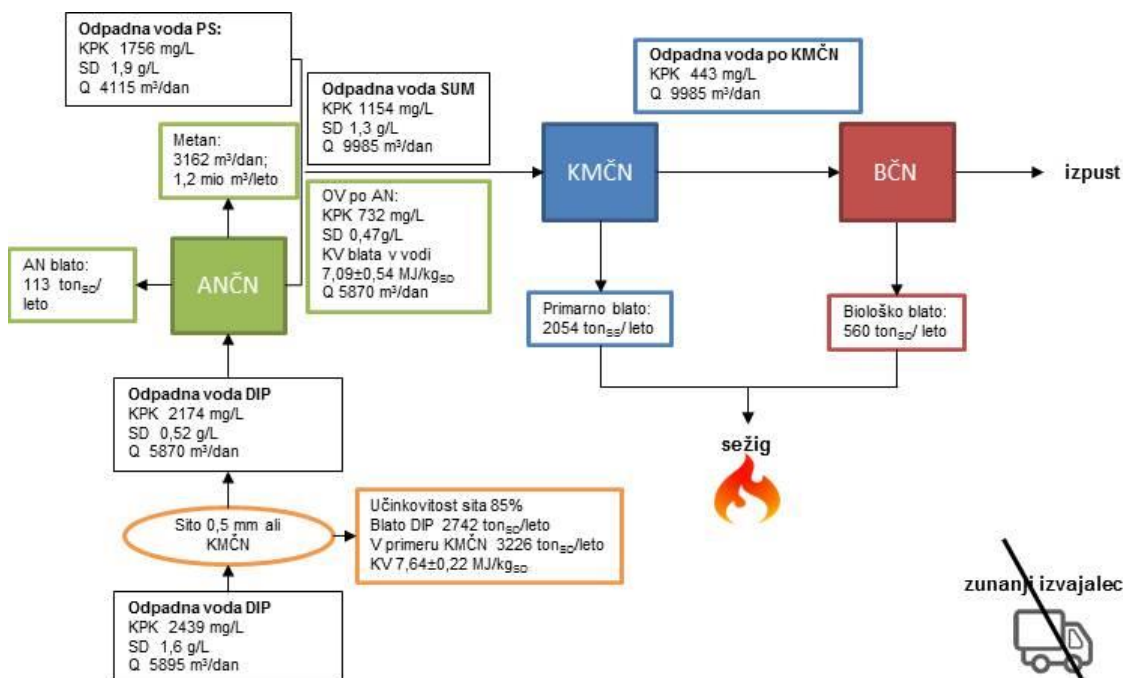
Slika 28: Prikaz sestave bioplina na plinskem kromatografu

#### 4.7 Diskusija rezultatov

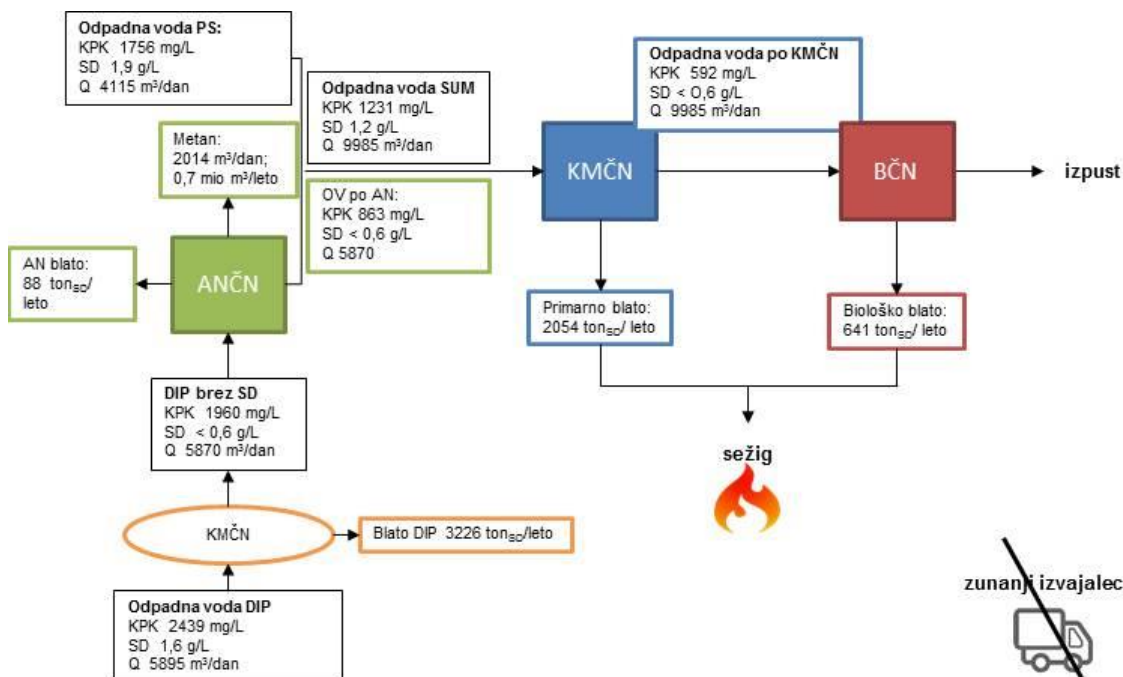
Za anaerobno obdelavo odpadne vode DIP s SD smo se primarno odločili zato, ker je delež teh voda v papirniški odpadni vodi ~70 % in so z vidika razgradljive organske snovi najbolj primerne za anaerobno obdelavo, v primerjavi s preostalim deležem odpadne vode, ki prihaja iz papirnega stroja, ki so praktično neprimerne za anaerobno obdelavo. Pri anaerobnem čiščenju odpadne vode DIP s SD je proces stabilen do obremenitve  $15 \text{ kg}_{\text{KPK}}/\text{m}^3/\text{dan}$ . Ocenili smo, da je teoretično lahko obremenitev še višja, vendar težave povzročajo suspendirani delci, ki mašijo cevovode in motijo hidravlični potek procesa. Z vidika anaerobne predelave pa ni večjih težav. SPB je znašala  $0,280 \pm 0,143 \text{ m}^3/\text{kg}$  KPK. Učinek KPK je  $65,6 \pm 8,6 \%$ , tako bi bil namesto povprečne vrednosti vtoka KPK  $2174 \text{ mg/L}$ , povprečni KPK vtoka na aerobno stopnjo pa  $732 \text{ mg/L}$ , kar bi pomenilo znižanje obremenitve z vidika vode DIP za 66 % in za 46 % manj biološkega blata in energijskih stroškov za potrebe aerobnega čiščenja, ko se primeša še voda s papirnega stroja. To pomeni tudi, da odvoz biološkega blata s strani zunanega izvajalca ni več potreben, saj gre lahko celotno biološko blato skupaj s PB na sežig. Večina SD odpadne vode DIP se izloči na situ kot primarno blato. Učinek izločanja blata na situ je  $84,8 \pm 4,04 \%$ , to blato lahko sežigamo enako kot to počno sedaj v papirnici. Izločeno PB ima podobne lastnosti kot blato DIP. Podatki za kurilno vrednost blata UASB (Tabeli 15 in 16) so pokazali, da se vrednosti bistveno ne spremenijo, kar pomeni, da se blato praktično ne razgradi, kot bi si to želeli. Spremenila se je zmožnost izžemanja blata, ki pa je slabša kot pred anaerobno obdelavo, kar ni zaželen učinek, saj tega blata ne moremo sežgati, ker je preveč mokro. Za izračun skupnih količin blata in SD smo upoštevali letne podatke iz papirnice, kjer je koncentracija nižja, v ekvivalentnih razmerjih z učinki čiščenja v pilotnem preskusu (Sliki 29 in 30).

Ker se blato v procesu ni razgradilo in ker SD predstavljajo hidravlične težave pri procesu, smo v naslednji fazi preskusa anaerobno obdelali odpadno vodo DIP brez SD. Učinek KPK je  $57,1 \pm 4,2 \%$  in v primerjavi z DIP s SD so nihanja za malenkost nižja. Ocenili smo, da je znižanje učinka povezano z odvzemom blata, saj je bila v blatu določena količina hranil. Na to najprej nakazuje razmerje hranil C/N, ki je v primeru DIP

s SD 57/1 in je še nekako blizu želenemu razmerju, ki je lahko do 40/1 (UNEP IETC, 2005), med tem ko je razmerje hranil C/N pri DIP brez SD narastlo na 77/1, kar že pomeni previsoko vrednost in zaviranje nastajanja metana zaradi tvorbe kisline (Ghasimi in sod., 2009). Sledi še razmerje C/N/P, ki je bilo v primeru DIP s SD: 798/14/1 v korist dušika; med tem ko je bilo v primeru DIP brez SD razmerje hranil C/N/P: 924/12/1, ki nakazuje na pomanjkanje dušika (Tabeli 11 , 12). Optimalno razmerje hranil C/N/P za anaerobne bakterije je namreč 200/5/1 (Somayaji, 1992). V tem primeru bi dobili znižanje obremenitve do 60 % in s tem do 42 % manj biološkega blata in stroškov za energijo za potrebe aerobnega čiščenja. V primeru namestitve UASB reaktorja za odpadno vodo DIP brez SD bi to pomenilo še namestitev naprave za mehansko odstranjevanje delcev, izgradnja zadrževalnega bazena za DIP in vzpostavitev sistema za hlajenje, zaradi visokih temperatur DIP vode (od 38°C do 48°C), kar investicijo podraži in je za papirnico manj ugodna rešitev. Zato lahko sklepam, da predelava zgolj vode DIP ni ekonomsko upravičljiva. Shematičen prikaz anaerobne obdelave odpadne vode DIP , tako za DIP s SD, kot za DIP brez SD, je razviden iz Slik 29 in 30.



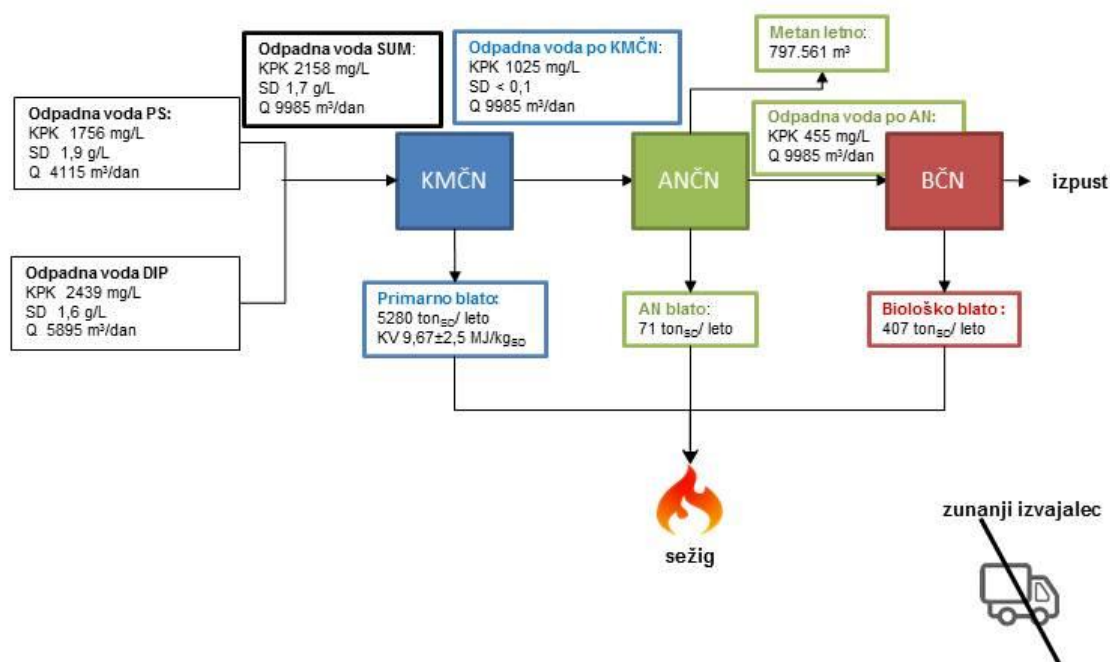
Slika 29: Shema anaerobna obdelave DIP s SD



Slika 30: Shema anaerobna obdelave DIP brez SD

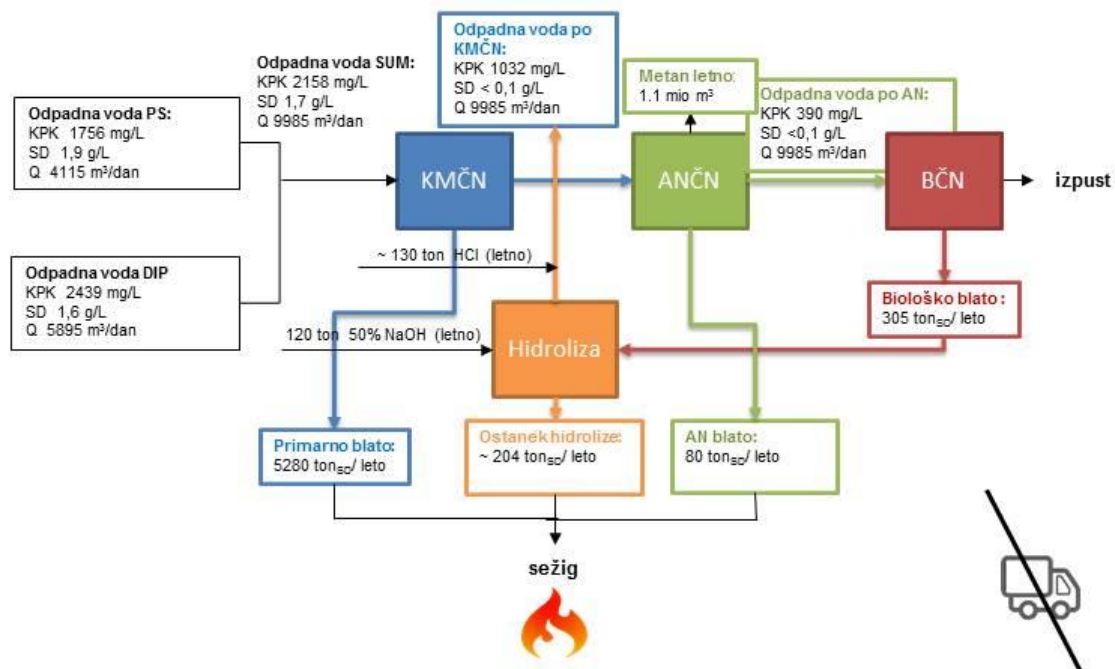
Papirnica že uporablja obstoječo mehansko stopnjo za celotno papirniško odpadno vodo, zato smo v naslednji fazi anaerobno obdelali celotno papirniško odpadno vodo. Pri anaerobnem čiščenju celotne odpadne vode je proces stabilen do obremenitve 10  $\text{kg}_{\text{KPK}}/\text{m}^3/\text{dan}$ . Naša ocena je, da je teoretično lahko obremenitev še višja, vendar težave povzročata hidravlični potek procesa, kajti tok vode izriva biomaso v iztok. Z vidika anaerobne predelave pa ni večjih težav. SPB je znašala  $0,251 \pm 0,054 \text{ m}^3/\text{kg}$  KPK, iz katere sem izračunala volumen bioplina in na podlagi 85 % delež metana (GC) izračunala, da to nanese 797.561  $\text{m}^3$  metana letno. Učinek razgradnje KPK je bil  $55,6 \pm 5 \%$ . Učinek se ni bistveno spremenil, tudi nihanja vrednosti v primerjavi z DIP brez SD se niso bistveno spremenila. Tudi pri celotni OV/MČ bi dosegli znižanje obremenitve do 60 % in s tem do 60 % manj biološkega blata in stroškov za energijo za potrebe aerobnega čiščenja. Prav tako bi se zreducirali stroški za odvoz neuporabnega biološkega blata, saj bi ga lahko v tem primeru v celoti sežgali. Na Sliki 31 je shematski prikaz anaerobne obdelave celotne odpadne vode po mehanskem čiščenju.





Slika 31: Shema anaerobne obdelave OV/MČ

Želeli smo doseči še dodatno znižanje biološkega blata, kot je predstavljeno v Kaluža in sod. (2014) in pred anaerobno obdelavo dodali celotni OV/MČ še vol. 1 % HAB. Tudi pri anaerobni obdelavi celotne OV/MČ + HAB je proces stabilen do obremenitve 10 kg<sub>KPK</sub>/m<sup>3</sup>/dan. Pridobivanje bioplina je uspešno tudi v tem primeru. SPB je znašala 0,338 ± 0,036 m<sup>3</sup>/kg KPK, iz katere sem izračunala volumen proizvedenega bioplina v enem dnevu in na podlagi deleža metana v bioplinu (GC) izračunala, da nanese 1.084.767 m<sup>3</sup> metana na leto. Učinek razgradnje KPK je bil 61,9 ± 4 %. Dodatek tekočega dela hidroliziranega blata se je poznal na učinkovitosti, čeprav se zaradi majhne dodane količine ni poznal na KPK obremenitvi. Poznalo se je tudi na razmerju hranil C/N, ki je sicer v primeru OV/MČ + HAB (52/1) malenkost višje v primerjavi z OV/MČ (48/1). Pri razmerju hranil C/N/P je to v primeru OV/MČ + HAB 884/17/1 in gre v korist dušika (Tabela 14), med tem ko je pri OV/MČ razmerje hranil C/N/P 576/12/1. Dosegli bi znižanje obremenitve do 65 % in s tem do 70 % manj biološkega blata. Dodatno znižanje biološkega blata (še za 1/3) bi dosegli s hidrolizo aerobnega blata. Hidroliza pa zahteva tudi visok vložek energije zaradi segrevanja blata na 70°C, kar je z ekonomskega vidika nesmiselno za papirnico. Na Sliki 32 je shematski prikaz anaerobne obdelave celotne odpadne vode z dodatkom vol. 1 % HAB.



Slika 32: Shema anaerobne obdelave OV/MČ + HAB

Na podlagi vseh štirih preskusov smo zaključili, da najbolj optimalno rešitev za papirnico predstavlja anaerobna obdelava celotne odpadne vode za obstoječo mehansko stopnjo. V primeru DIP s SD se srečamo s težavami v ocevju, ki jih povzročajo SD, ob enem pa povzročajo tudi velika nihanja vrednosti rezultatov. V primeru, ko SD odstranimo, sicer s tem odpravimo težave z ocevjem in obenem stabiliziramo vrednosti rezultatov, toda potrebna je dodatna investicija za izgradnjo naprave za mehansko odstranjevanje delcev in zadrževalni bazen za vode DIP. Ob tem je zaradi visokih temperatur vode DIP (od 38 °C do 48 °C) potrebno vzpostaviti še sistem za hlajenje, kar investicijo še podraži, podraži pa tudi obratovalne stroške. V primeru dodajanja HAB nam dodatne stroške za energijo predstavlja segrevanje blata na 70°C v sklopu procesa hidrolize biološkega aerobnega blata. To pomeni, da bi bila potrebna izgradnja anaerobnega UASB reaktorja za obstoječo enoto mehanskega čiščenja celotne odpadne vode, ki bi pomenila znižanje obremenitve do 60 % in s tem do 60 % manj biološkega blata in stroškov za energijo za potrebe aerobnega čiščenja.

Dodala bi še, da bi v primeru izbrane rešitve, to lahko še bolj optimizirali, in sicer na področju razmerja hranil C/N: 48/1 in C/N/P: 576/12/1, ki ni ravno optimalno v primerjavi s teoretično določenim optimalnim razmerjem za anaerobne bakterije, ki je v primeru razmerja hranil C/N do največ 40/1 (UNEP IETC, 2005) in v primeru razmerja hranil C/N/P – 200/5/1 (Ghasimi in sod., 2009). Že med potekom vseh štirih preskusov se je lepo izkazalo, kako pomembno vlogo igra razmerje hranil C/N in C/N/P, ki je vplivalo predvsem na učinek KPK in SPB. Izkazalo se je tudi to, da so papirniške odpadne vode na splošno bolj skromne, kar zadeva vsebnosti hranil. Zaradi osiromašene papirniške odpadne vode papirnica namreč trenutno že dodaja nutriente (urea), sicer v BČN, kjer je optimalno razmerje za delovanje aerobnih bakterij: 100/5/1 (Forster, 2003). Dodajanje uree bi bilo smotno tudi za ANČN, da bi se tako razmerje C/N kot razmerje hranil C/N/P približalo teoretično optimalnemu.

## 5 ZAKLJUČEK

V nalogi sem preučila vpliv anaerobnega čiščenja odpadne vode v papirniški industriji z uporabo UASB reaktorja za znižanje količine biološkega blata. Preskuse smo opravili za papirniško odpadno vodo DIP s SD, DIP brez SD, celotno OV/MČ in celotno OV/MČ + HAB. Učinki eksperimentalnega dela, ki sem ga izvedla v laboratorijskem pilotnem anaerobnem čistilnem sistemu z UASB reaktorjem, so bili signifikantni. Učinke preskusa sem strnila v naslednjih točkah, ki se navezujejo na štiri teze, postavljene v uvodnem delu naloge:

- V prvi tezi je bilo navedeno, da bomo znižanje količine odpadnega blata dosegli z anaerobnim čiščenjem odpadne vode DIP s SD, kot posledico najvišjega znižanja KPK v celotni odpadni vodi. Rezultati so pokazali, da je anaerobna obdelava odpadne vode DIP uspešna. Učinek KPK je  $65,6 \pm 8,6$  %, kar pomeni do 46 % zmanjšanje količine biološkega blata. SPB znaša  $0,280 \pm 0,143$  m<sup>3</sup>/kg KPK, kar pomeni 1,2 mio m<sup>3</sup>/leto metana. Količina odpadnega blata se ni bistveno razgradila in blato je postalo manj dehidrabilno, zato je smiselno odpadno blato izločiti iz anaerobne obdelave.
- Druga teza se je nanašala na anaerobno čiščenje odpadne vode iz kanala DIP brez SD, ker po podatkih iz literature lahko suspendirani delci prinašajo težave v anaerobni obdelavi odpadne vode (Mahmoud in sod., 2003). Rezultati so pokazali negativen učinek izločitve blata DIP v odpadni vodi na učinku KPK, ki se zniža na  $57,1 \pm 4,2$  % in s tem predstavlja do 42 % znižanje količine biološkega blata. Znižan učinek bi lahko bila tudi posledica pomanjkanja hranil v odpadni vodi, saj se razmerje C/N zviša iz 57/1 na 77/1. Prav tako se spremeni C/N/P razmerje iz 798/14/1 na 924/12/1 (Tabeli 11, 12). Tako vtočne kot iztočne vrednosti KPK se malo stabilizirajo, prav tako se malo stabilizirajo vrednosti učinka čiščenja, tako lahko potrdim, da je obratovanje brez SD bolj stabilno.
- V 3. tezi je bilo navedeno, da anaerobno čiščenje mehansko očiščene celotne papirniške vode pomeni manj težav v anaerobni obdelavi odpadne vode, tako kot pri 2. tezi. Rezultati so pokazali, da se učinek celotne OV/MČ v primerjavi z DIP brez SD bistveno ne spremeni, učinek KPK je  $55,6 \pm 5$  % in s tem do 60 % zmanjšana obremenitev in količina biološkega blata na aerobni čistilni napravi. SPB je znašala  $0,250 \pm 0,054$  m<sup>3</sup>/kg KPK, kar pomeni 797.561 m<sup>3</sup>/leto metana. Nihanja vtočnih in iztočnih vrednosti KPK so se še bolj stabilizirala, v primerjavi z OV DIP, zato lahko potrdim tudi za anaerobno čiščenje celotne OV/MČ, da je obratovanje brez SD bolj stabilno. Obenem pomeni tudi nižje stroške za energijo v BČN v primerjavi z DIP brez SD in ni stroškov odvoza biološkega blata, saj se v tem primeru celotno biološko blato sežge v sežigalnici.
- 4. teza je obravnavala anaerobno čiščenje mehansko očiščene celotne papirniške vode s tekočim delom hidroliziranega blata. Obravnavana kot teza 3, vendar z dodatkom tekočega dela vol. 1 % HAB, s katerim lahko dosežemo dodatno znižanje biološkega blata, kot je predstavljeno v Kaluža in sod. (2014). Tako tekoči del hidroliziranega blata povrnemo nazaj v anaerobno čiščenje in s tem povečamo proizvodnjo bioplina, količina trdnega dela pa je bistveno zmanjšana. Rezultati so pokazali, da se je SPB povečala z  $0,250 \pm 0,054$  na  $0,338 \pm 0,036$  m<sup>3</sup>/kg KPK, kar pomeni 1,1 mio m<sup>3</sup>/leto metana. Prav tako so se zvišale vrednosti učinka čiščenja KPK na  $61,9 \pm 4$  %, kar pomeni do 65% manjša obremenitev in količina

pridelanega BB na AČN, medtem ko se količina BB zaradi postopka hidrolize še dodatno zniža za 1/3.

Glede 1. in 2. teze je potrebno dodati, da je realna izvedba anaerobne obdelave odpadne DIP vode za papirnico ekonomsko manj ugodna, saj je v tem primeru izgradnja naprave za mehansko odstranjevanje delcev in zadrževalni bazen za vode DIP pogoj. Ob tem je zaradi visokih temperatur vode DIP (od 38 °C do 48 °C) potrebno vzpostaviti še sistem za hlajenje, kar investicijo še podraži. Bistveno bolj preprosta je uporaba že obstoječe mehanske stopnje, za katero se postavi anaerobni UASB reaktor za anaerobno obdelavo celotne odpadne vode z dodajanjem HAB, s katerim povečamo SPB in znižamo količino biološkega blata zaradi hidrolize. Na podlagi tega smo ocenili, da je izvedba anaerobne obdelave odpadne vode papirnice zelo priporočljiva. Pridobili bi zajetno količino metana, ki je odličen energent, hkrati pa znižali obremenitev aerobne BČN in pri tem privarčevali za stroške energije.

Pri 4. tezi bi izpostavila negativen faktor dodatnih stroškov za energijo, ki bi nastali pri procesu segrevanja blata na 70°C v sklopu procesa hidrolize biološkega aerobnega blata. Zato za papirnico predstavlja najbolj optimalno rešitev 3. teza. To pomeni izgradnjo anaerobnega UASB reaktorja za obstoječo enoto mehanskega čiščenja celotne odpadne vode, ki bi pomenila znižanje obremenitve do 60 % in s tem do 60 % manj biološkega blata in stroškov za energijo za potrebe aerobnega čiščenja. V tem primeru bi dodala še pomen razmerja hranil C/N in C/N/P katera bi bilo potrebno izboljšati v korist dušika za še boljše rezultate. V primeru razmerja C/N bi to bilo potrebno znižati na vsaj 40/1 iz trenutnega 48/1, med tem ko bi bilo v primeru razmerja C/N/P, ki je trenutno 576/12/1, povišati dušik in fosfor, da bi se približali teoretični vrednosti 600/15/3.

## 6 VIRI

Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Kottner M., Finsterwalder T., Volk S., Jansse, R. in Grmek M. 2010. 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) (pregledano 15. marca 2014).

APHA-AWWA-WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater. 2005. 21. izdaja. American public health association. Washington DC.

Balabanič D., Žegura B., Krivograd Klemenčič A., Filipič M., 2012. Ugotavljanje mutagene/genotoksične aktivnosti odpadnih vod papirne industrije. *Papir, Revija slovenske papirne in papirno predelovalne industrije*, 15, 7: 28–31.

Degremont O., 2005. Water Treatment Handbook. 10th Edition. Paris: Lavoisier Publishing.

Fain Ž. 2008. Izboljšanje postopka čiščenja voda v podjetju Vipap Videm Krško, d. d. Diplomsko delo. Kranj: Fakulteta za organizacijske vede, Univerza v Mariboru.

<http://diplome.fov.uni-mb.si/uni/13360Fain.pdf> (pregledano 15. aprila 2014).

Forster C., 2003. Wastewater Treatment and Technology. London, Great Britain. Thomas Telford Publishing.

Ghasimi S.M.D., Idris A., Chuah T.G. in Tey B.T., 2009. The Effect of C:N:P ratio, volatile fatty acids and Na<sup>+</sup> levels on the performance of an anaerobic treatment of fresh leachate from municipal solid waste transfer station. *African Journal of Biotechnology*, 8: 4572-4581.

Hamm U., 2006. Environmental aspects. V: Handbook of Paper and Board. Holick H. (ur.). Weinheim, Wiley-VCH: 208-218.

Hutter A., 2008. Wasserkreislaufe und Wasserqualität in der Papierzeugung. München, Nemčija.

Hynninen P., 2000. Papermaking Science and Technology Book 19 Environmental Control. Helsinki, Finska.

Jung H., Hentschke C., Pongratz J., Gotz B., 2009. Wasser und Abwassersituation in der deutschen Papier and Zellstoffindustrie – Ergebnisse der Wasserumfrage 2007. *Wochenblatt fur Papierfabrikation*, 6, 7: 280–283.

Jung H., in Pauly D., 2011. Water in the Pulp and Paper Industry. In: Treatise on Water Science, Wilderer P. (ed.). Water-Quality Engineering, 4: 667-683.

Kaluža L., Šuštaršič M., Rutar V., in Zupančič G. D., 2014. The re-use of Waste-Activated Sludge as part of a »zero-sludge« strategy for wastewater treatments in the pulp and paper industry. *Bioresource Technology*, 151: 137–143.

Kolar, J., 1983. Odvod odpadne vode iz naselij in zaščita voda. Ljubljana, Državna založba Slovenije.

Lobnik, A., 2008. Navodila za vaje pri predmetu ekologija in okoljevarstvo. Maribor: Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru.

<http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itkek/lakbp/izpiti/Ekologija%20in%20Okoljevarstvo%20-%20gradivo%20in%20vaje/vaje%2008-09/Navodila%20za%20vaje%2008-09.pdf>  
(pregledano 20. februarja 2014).

Mahmoud N., Zeeman G., Gijzen H., in Lettinga G., 2003. Solids removal in upflow anaerobic reactors, a review. *Bioresource Technology*, 90: 1–9.

Paper Academy, 2014. Waste water Treatment In Paper Mills. <http://www.paperacademy.net/1302/paper-papermaking-environmental/waste-water-treatmentpaper-mills/> (pregledano 19. februarja 2014).

Pauly D., 2001. Kidney-technology opens up new opportunities of integrated white water treatment in recycling mills. Proceedings of the 5th International Conference on Pulp & Paper Industry. New Delhi, India. 14–16 December. New Delhi: Inpaper International: 339–358.

Pauly D., 2002. Novel process on thermophilic conditions opens up new opportunities of integrated white water treatment in recycling mills – kidney technology – concept. *Water Recycling and Resource Recovery in Industries: Analysis, Technologies and Implementation*. London, IWA Publishing: 585–604.

Pokherel D., in Viraraghavan T., 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment*, 133, 1-3: 37–58.

Rajeshwari K.V., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V.V.N., 1999. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4: 165-156.

Roš M., 2001. Biološko čiščenje odpadne vode. GV založba, Ljubljana.

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

Somayaji D., 1992. Microbiological studies on biomethanation of mango peel with special reference to methanogens. Ph.D. thesis, University of Gulbarga.

Šepetavc J., 2006. Predelava odpadnega papirja v VIPAP-u danes in jutri. Vipap, Videm Krško.

Tchobanoglous G., in Burton F. L., 1991. Treatment, disposal and reuse. V: *Wastewater engineering*, Hill M. (ed.). New York.

United Nations Environment Programme, International Environmental Technology Centre, 2005. Solid Waste Management. Vol. I, CalRecovery, Inc.

Uredba o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda, Ur. l. RS št. 80-3131/2012.

Wilichowski M., 2009. Folien zur Vorlesung Mechanische Verfahrenstechnik I+II.

Zippel F., 2001. Water Management in Paper Mills. 2. izdaja. Heidenheim.