

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



DOKTORSKI ŠTUDIJSKI
PROGRAM III. STOPNJE
VARSTVO OKOLJA

Kandidatka:
ANA ŠIVIC

**ODSTRANJEVANJE FOSFORJA NA PREDIZDELANIH
MALIH ČISTILNIH NAPRAVAH Z UPORABO
ELEKTROKOAGULACIJSKEGA MEŠALA**

Doktorska disertacija

**PHOSPHORUS REMOVAL IN PACKAGED SMALL
WASTEWATER TREATMENT PLANTS WITH
APPLICATION OF ELECTROCOAGULATION
STIRRER**

Doctoral thesis

Ljubljana, 17. september 2018

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Mentorica: doc. dr. Nataša Atanasova, UL FGG

Somentorica: izr. prof. dr. Tjaša Griessler Bulc, UL ZF

Poročevalci za oceno doktorske disertacije:

doc. dr. Darko Drev, UL FGG

izr. prof. dr. Andreja Žgajnar Gotvajn, UL FKKT

prof. dr. Mihael Jožef Toman, UL BF

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



IZJAVA O AVTORSTVU

Spodaj podpisana **Ana Šivic**, študentka Fakultete za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani, z vpisno številko 74160503, avtorica pisnega zaključnega dela študija z naslovom: **Odstranjevanje fosforja na predizdelanih malih čistilnih napravah z uporabo elektrokoagulacijskega mešala,**

IZJAVLJAM,

1. da je pisno zaključno delo študija rezultat mojega samostojnega dela;
2. da je tiskana oblika pisnega zaključnega dela študija istovetna elektronski obliki pisnega zaključnega dela študija;
3. da sem pridobila vsa potrebna dovoljenja za uporabo podatkov in avtorskih del v pisnem zaključnem delu študija in jih v pisnem zaključnem delu študija jasno označila;
4. da sem pri pripravi pisnega zaključnega dela študija ravnala v skladu z etičnimi načeli in, kjer je to potrebno, za raziskavo pridobila soglasje etične komisije;
5. da soglašam, da se elektronska oblika pisnega zaključnega dela študija uporabi za preverjanje podobnosti vsebine z drugimi deli s programsko opremo za preverjanje podobnosti vsebine, ki je povezana s študijskim informacijskim sistemom članice;
6. da na UL neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico dajanja pisnega zaključnega dela študija na voljo javnosti na svetovnem spletu preko Repozitorija UL;
7. da dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v pisnem zaključnem delu študija in tej izjavi, skupaj z objavo pisnega zaključnega dela študija;
8. da dovoljujem uporabo mojega rojstnega datuma v zapisu COBISS.

Ljubljana, 17. 09. 2018

.....
(podpis)

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako

Vrstica z napako

Namesto

Naj bo

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	628.349:66.087.5(043)
Avtor:	Ana Šivic, univ. dipl. inž. vod. in kom. inž.
Mentor:	doc. dr. Nataša Atanasova
Somentorica:	izr. prof. dr. Tjaša Griessler Bulc
Naslov:	Odstranjevanje fosforja na predizdelanih malih čistilnih napravah z uporabo elektrokoagulacijskega mešala
Tip dokumenta:	Doktorska disertacija
Obseg in oprema:	134 str., 21 pregl., 54 sl., 18 en., 27 reakcij, 2 pril.
Ključne besede:	elektrokoagulacija, mala čistilna naprava, fosfor, saržni biološki reaktor

Izvleček

Večina obstoječih malih čistilnih naprav v Sloveniji dosega le drugo stopnjo čiščenja komunalne odpadne vode, četudi se nahajajo na občutljivih območjih. To pomeni, da bo treba marsikje male čistilne naprave ustrezno nadgraditi s terciarno stopnjo čiščenja s poudarkom na odstranjevanju fosforja in s tem preprečiti nadaljnjo eutrofikacijo vodnih teles. Odstranjevanje fosforja iz odpadne vode je lahko učinkovito s fizikalno-kemičnimi procesi, pri čemer po učinkovitosti izstopa proces elektrokoagulacije (EC). Učinkovitost EC za odstranjevanje fosforja iz odpadne vode je sicer že dokazana s številnimi laboratorijskimi testi, vendar je njena dejanska uporaba v čistilnih napravah, zaradi težav pri vgradnji in vzdrževanju elementov, ki omogočajo EC, relativno redka. V doktorski disertaciji zato predstavljamo uporabo procesa EC za razvoj elektrokoagulacijskega mešala (EC-mešalo), ki hkrati omogoča odstranjevanje fosforja iz komunalne odpadne vode z 90% učinkovitostjo in enostavno vgradnjo v predizdelane male čistilne naprave, in sicer v saržne biološke reaktorje (SBR) za povečanje učinkovitosti njihovega delovanja. Razvoj EC-mešala smo zasnovali na laboratorijskih poskusih, kjer smo z laboratorijskim EC-mešalom dosegli učinkovitost odstranjevanja ortofosfata iz modelne in realne komunalne odpadne vode, večjo od 90 %. Na osnovi laboratorijskih poskusov smo razvili prototip EC-mešala in ga vgradili v pilotni SBR, kjer smo predhodno izvedli optimizacijo druge stopnje čiščenja odpadne vode s poudarkom na odstranjevanju amonijevega dušika kot ključnega parametra za določitev časa trajanja cikla in posameznih procesnih faz. Optimizacijo smo izvedli za (1) visoke (380–890 mg/L) koncentracije amonijevega dušika z izcedno vodo in (2) nizke (27–116 mg/L) koncentracije amonijevega dušika s komunalno odpadno vodo. V prvem primeru smo za optimalen cikel določili 12-urni in za drugega 8-urni cikel. V nadaljevanju smo prototip EC-mešala vstavili v optimiziran SBR za komunalno odpadno vodo in primerjali učinkovitost delovanja s klasičnim SBR, to je brez EC-mešala. Z rezultati smo dokazali tako 97% učinkovitost odstranjevanja fosforja iz odpadne vode za SBR z vgrajenim EC-mešalom kot tudi povečano učinkovitost za ostale parametre, to je učinkovitejše odstranjevanje suspendiranih in organskih snovi. Dokazali smo, da je EC-mešalo možno enostavno vgraditi v predizdelane ali obstoječe male čistilne naprave in s tem izboljšati njihovo delovanje. EC-mešalo je bilo tudi patentirano na Uradu RS za intelektualno lastnino, patent: SI 25287 A.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION AND ABSTRACT

UDC: 628.349:66.087.5(043)
Author: Ana Šivic, B.Sc.
Supervisor: Assist. Prof. Nataša Atanasova, Ph.D.
Co-advisor: Assoc. Prof. Tjaša Griessler Bulc, Ph.D.
Title: Phosphorus removal in packaged small wastewater treatment plants with application of electrocoagulation stirrer
Document type: Doctoral Dissertation
Notes: 134 p., 21 tab., 54 fig., 18 eq., 27 reactions, 2 app.
Key words: electrocoagulation, small wastewater treatment plant, phosphorus, sequencing batch reactor

Abstract

Existing small wastewater treatment plants in Slovenia are designed for secondary stage, i.e. organic matter removal, including those on sensitive areas. To prevent further eutrophication of water bodies in these areas some small wastewater treatment plants need an upgrade to tertiary treatment especially for total phosphorous removal. Physico-chemical processes can serve well for this purpose. In particular electrocoagulation (EC) has been proven as an efficient process. Although many times proven in laboratory tests EC is not commonly used in wastewater treatment plants for phosphorous removal due to some difficulties with the elements that need to be integrated in the plant and thus additional maintenance required. The thesis addresses this issue by using the EC process for phosphorous removal through the development of electrocoagulation stirrer (EC-stirrer), which besides mixing enables for phosphorous removal from domestic wastewater with minimum of 90% efficiency. The EC-stirrer is robust and fairly simple to be integrated in a small sequencing batch reactor (SBR) to improve their performance efficiency. The development of the EC-stirrer was based on laboratory tests, which proved 90% removal efficiency for orthophosphate from model and real domestic wastewater. Based on the laboratory experiments a prototype of EC-stirrer was developed and integrated in a pilot SBR. Prior to the integration, the SBR was optimized, i.e. the SBR cycles, where optimal length is a length that allows minimum of 90% ammonium removal, for second stage treatment with the emphasis on ammonium removal, as a key parameter for determining the optimal length of the cycle and its process phases. Cycle was optimized for (1) landfill leachate with high ammonium concentrations (380 – 890 mg/L), and (2) domestic wastewater with lower ammonium concentrations (27 – 116 mg/L). In the first case the optimal cycle was 12 hours long and for the second 8 hours. The latter was upgraded with the developed prototype EC-stirrer and its operation compared against SBR without EC-stirrer. Results demonstrate that SBR with EC-stirrer outperforms a common SBR not only in phosphorous removal, where SBR with EC-stirrer achieved 97% efficiency, but also in removal of suspended solids and organic matter. Within the thesis it was demonstrated that EC-stirrer can be integrated in existing small SBRs and significantly improve their performance. The EC-stirrer was patented in The Slovenian Intellectual Property Office, patent number: SI 25287 A.

ZAHVALA

Najprej iskrena zahvala mentorici doc. dr. Nataši Atanasovi in somentorici izr. prof. dr. Tjaši Griessler Bulc za pomoč in podporo pri nastajanju doktorske disertacije.

Posebna zahvala gre bivšim sodelavcem podjetja Regeneracija, d. o. o., za pomoč pri razvoju in kritju stroškov elektrokoagulacijskega mešala ter zunanjemu sodelavcu Sandiju Bertonclju za pomoč pri razvoju elektrokoagulacijskega mešala in za prijetno sodelovanje.

Članom komisije se zahvaljujem za strokovno pomoč, pregled in popravke doktorske disertacije.

Ne nazadnje se zahvaljujem tudi možu, mami, prijateljem in sodelavcem, ki so me v vseh letih podiplomskega študija bodrili in mi stali ob strani.

KAZALO VSEBINE

Stran za popravke	I
Bibliografsko-dokumentacijska stran in izvleček	II
Bibliographic-documentalistic information and abstract	III
Zahvala	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Seznam prilog	XI
Index of tables	XII
Index of figures	XIII
List of appendices	XVI
Okrajšave	XVII
Simboli	XIX
1 UVOD.....	1
1.1 Male čistilne naprave.....	1
1.2 Odstranjevanje hranil iz odpadne vode s pomočjo malih čistilnih naprav.....	5
1.3 Hipoteze.....	6
1.4 Cilji.....	6
2 IZHODIŠČA.....	7
2.1 Princip elektrokoagulacije.....	7
2.1.1 Elektrokemijski procesi.....	9
2.1.1.1 Elektrokemijska kinetika.....	12
2.1.2 Koagulacija in flokulacija.....	14
2.1.3 Separacijske metode.....	24
2.1.3.1 Flotacija.....	25
2.1.3.2 Sedimentacija.....	27
2.2 Sinteza elektrokoagulacije.....	29
2.3 Nedavne študije elektrokoagulacije – pregled literature.....	31
2.4 Mala čistilna naprava SBR.....	39
3 IZBRANI PARAMETRI ELEKTROKOAGULACIJSKEGA MEŠALA.....	43
3.1 Konstrukcija reaktorja.....	43
3.2 Vhodni parametri odpadne vode.....	43
3.3 Načrtovalski parametri.....	45
3.4 Obratovalni parametri.....	49
4 MATERIALI IN METODE DELA.....	52
4.1 Laboratorijski poskusi.....	52
4.1.1 Laboratorijski reaktor.....	53
4.1.2 Laboratorijsko elektrokoagulacijsko mešalo.....	53
4.1.3 Opis laboratorijskih poskusov.....	57
4.1.3.1 Vpliv električnega toka.....	57
4.1.3.2 Spremembe načina mešanja.....	57
4.1.3.3 Sprememba pH vrednosti.....	58
4.1.3.4 Primerjava modelne vode in realne odpadne vode.....	58
4.1.3.5 Dodatni poskusi za določanje parametrov za dimenzioniranje elektrokoagulacijskega mešala.....	58

4.2	Poskusi na pilotni čistilni napravi z realno odpadno vodo.....	59
4.2.1	Optimizacija cikla male čistilne naprave SBR.....	60
4.2.2	Nadgradnja male čistilne naprave SBR z elektrokoagulacijskim mešalom.....	63
4.3	Analizne metode	66
4.3.1	Analize za laboratorijske poskuse.....	66
4.3.2	Analize za poskuse na pilotni čistilni napravi.....	69
4.3.2.1	Analize odpadne vode na mali čistilni napravi SBR za odpadno vodo z visokimi in nizkimi koncentracijami amonijevega dušika	69
4.3.2.2	Analize za poskuse na pilotni čistilni napravi z vgrajenim elektrokoagulacijskim mešalom	71
5	REZULTATI Z DISKUSIJO	74
5.1	Rezultati laboratorijskih poskusov	74
5.1.1	Vpliv električnega toka	74
5.1.2	Spremembe načina mešanja	76
5.1.3	Spremembe pH vrednosti.....	81
5.1.4	Primerjava modelne in realne odpadne vode	81
5.1.5	Določanje parametrov za dimenzioniranje elektrokoagulacijskega mešala.....	82
5.1.6	Uporabljena razmerja A_{ef}/V_r in gostota električnega toka pri laboratorijskih poskusih	83
5.2	Dimenzioniranje elektrokoagulacijskega mešala.....	84
5.3	Optimizacija cikla male čistilne naprave SBR za odstranjevanje amonijevega dušika iz odpadne vode	86
5.4	Rezultati pilotne čistilne naprave	90
5.4.1	Optimizacija procesa elektrokoagulacije	90
5.4.2	Primerjava tehnologij klasične SBR in SBR z vstavljenim elektrokoagulacijskim mešalom	91
5.4.2.1	Odstranjevanje fosforjevih spojin	92
5.4.2.2	Odstranjevanje TSS.....	94
5.4.2.3	Odstranjevanje KPK	95
5.4.2.4	Odstranjevanje BPK ₅	96
5.4.2.5	Odstranjevanje dušikovih spojin	97
5.4.2.6	Sprememba mase elektrod	98
6	KONSTRUKCIJSKA IZVEDBA ELEKTROKOAGULACIJSKEGA MEŠALA.....	100
7	DISKUSIJA	102
7.1	Fosfor in male čistilne naprave	102
7.2	Potencial elektrokoagulacije pri odstranjevanju fosforja na malih čistilnih napravah.....	102
7.3	Vpliv parametrov na elektrokoagulacijsko mešalo	105
7.4	Učinkovitost delovanja male čistilne naprave tipa SBR	109
7.5	Učinkovitost elektrokoagulacijskega mešala na mali čistilni napravi za komunalno odpadno vodo.....	110
8	ZAKLJUČKI.....	113
8.1	Optimizacija cikla male čistilne naprave tipa SBR.....	113
8.2	Razvoj elektrokoagulacijskega mešala	114
8.3	Aplikacija elektrokoagulacijskega mešala na izbrani mali čistilni napravi tipa SBR.....	114
8.4	Nadaljnje delo	115
9	POVZETEK.....	116
10	SUMMARY	119
VIRI		122

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vpliv premera delcev na čas usedanja delca v vodi pri 1 m in temperaturi 25 °C, za delce z različnimi specifičnimi masami (povzeto po Roš in Zupančič, 2010).	27
Preglednica 2: Vrednosti izbranih parametrov različnih aplikacij EC za odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz odpadne vode.	46
Preglednica 3: Razmerje med uporabno površino elektrod in volumnom reaktorja ter gostota električnega toka pri laboratorijskih poskusih z LEC-mešalom.	55
Preglednica 4: Fizikalno-kemijski parametri za odpadne vode z visokimi in nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ pri pilotnih poskusih.	60
Preglednica 5: Parametri v modelni vodi in realni odpadni vodi.	66
Preglednica 6: Merilna oprema, uporabljena pri laboratorijskih poskusih.	68
Preglednica 7: Uporabljene metode za izvajanje meritev za posamezne parametre odpadne vode, izvedene s strani akreditiranega laboratorija.	69
Preglednica 8: Procesno merilna oprema SBR-reaktorja za odpadno vodo z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.	71
Preglednica 9: Vpliv električnega toka na učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.	74
Preglednica 10: Teoretična in dejanska masa izločenega aluminija pri različnem električnem toku ter izračunana tokovna učinkovitost.	75
Preglednica 11: Teoretična in dejanska masa izločenega aluminija pri različnem načinu mešanja.	79
Preglednica 12: Izbrani parametri, pri katerih smo dosegli 90% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne odpadne vode.	82
Preglednica 13: Vpliv razmerja A_{ef}/V_r in gostote električnega toka na potreben reakcijski čas.	84
Preglednica 14: Rezultati laboratorijskih poskusov in izračun m_{dej} .	84
Preglednica 15: Izbrani parametri EC-mešala.	86
Preglednica 16: Značilnosti sistema SBR pri čiščenju dveh tipov odpadnih vod.	88
Preglednica 17: Rezultati učinkovitosti odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz odpadne vode z visokimi in nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ z značilnostmi sistema SBR, podanega v preglednici 16.	88
Preglednica 18: Fizikalno-kemijski parametri odpadne vode pri pilotnih poskusih, merjeni na dotoku na pilotno čistino noapravo (Slika 29, VM1).	91
Preglednica 19: Primerjava obeh sistemov SBR.	98
Preglednica 20: Sestavni deli EC-mešala.	100
Preglednica 21: Vrednosti izbranih parametrov procesa EC za laboratorijske in pilotne poskuse pri odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz odpadne vode.	103

KAZALO SLIK

Slika 1: Povprečno število prebivalcev na km ² površine (Statistični urad RS; povzeto po http://www.stat.si/StatWeb/News/Index/5966 ; 12.4.2017).	2
Slika 2: Območja v Sloveniji, na katerih je potrebna povečana skrb za okolje pri odvajanju in čiščenju odpadnih vod (ARSO; http://evode.arso.gov.si/ ; 12. 4. 2017).	4
Slika 3: Shematični prikaz delovanja EC z aluminijevimi elektrodami (povzeto po Mashhad, 2010).	8
Slika 4: Prikaz prepletanja postopkov pri procesu EC z Vennovim diagramom (povzeto po Holt, 2002).	8
Slika 5: Mehanizem formiranja mikroflokul (povzeto po SNF Floerger; https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf ; 15. 5. 2017).	14
Slika 6: Struktura električne dvojne plasti in razporeditev potenciala v njej (povzeto po Kuokkanen, 2016).	15
Slika 7: Molski deleži raztopljenih produktov hidrolize v ravnotežju z amorfnimi hidroksidi Fe (III) in Al (III) (povzeto po Kuokkanen, 2016).	17
Slika 8: Diagram topnosti a) za aluminijev hidroksid Al(OH) _{3(s)} in b) za železov (III) hidroksid glede na mononuklearne vrste v čisti vodi (povzeto po Gregory, 2006).	19
Slika 9: E-pH (Pourbaix) diagram pri 25 °C za a) aluminij (povzeto po http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm) in b) železo (povzeto po https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram ; 19. 4. 2017).	22
Slika 10: Prikaz kemijskega obarjanja fosfatov z železom ter istočasne flokulacije in sedimentacije (povzeto po Drev, 2017).	23
Slika 11: Shematski prikaz izločanja onesnaževal iz odpadne vode po a) klasični koagulaciji/flokulaciji; b) EC (povzeto po SNF Floerger; https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf ; 15. 5. 2017).	24
Slika 12: Sile na posamezen dvigajoči se mehurček (povzeto po Holt, 2002; str. 155).	25
Slika 13: Povprečni čas usedanja delca po Stokesovem zakonu (povzeto po Holt, 2002; str. 150).	28
Slika 14: Reynoldsovo število za delce kot funkcija premera delca (povzeto po Holt, 2002).	29
Slika 15: Podaljšan in razširjen konceptualni okvir Vennovega diagrama z interakcijami glavnih treh postopkov in izbranih parametrov pri EC (povzeto po Holt, 2002).	30
Slika 16: Laboratorijska postavitve elektrod v obliki ravnih pravokotnih plošč z bipolarno vezavo (povzeto po Shalaby in sod., 2014).	32
Slika 17: Rotirajoča vijačna horizontalna Fe anoda znotraj Fe katode v obliki črke U (povzeto po Tezcan in sod., 2014).	33
Slika 18: Nov tip anode z železnimi opilki za EC-sistem (povzeto po Ardhan in sod., 2014).	34
Slika 19: Nov tip anode z Al obročki za EC-sistem (povzeto po Nassef, 2012).	34
Slika 20: EC-reaktor s cilindričnimi elektrodami (povzeto po El-Ashtoukhy in Amin, 2010).	35
Slika 21: Turboelektrična koagulacijska naprava (povzeto po Lockett in sod., 2011).	36

Slika 22: Shematični prikaz saržnega EC-reaktorja s cilindričnimi železnimi elektrodami (povzeto po Nguyen in sod., 2016).	37
Slika 23: Samočistilna EC-enota za odstranjevanje fosforja iz odpadne vode (povzeto po Premier Tech Aqua; https://www.google.si/#q=dpec+self+cleaning+phosphorus+removal+unit&* ; 12. 2. 2017).	38
Slika 24: Razporeditev elektrod a) Bipolarna vezava elektrod; b) Monopolarna vezava elektrod (povzeto po Chen, 2004).	47
Slika 25: Shematični prikaz bipolarnih elektrod (povzeto po Mameri, 1998).	47
Slika 26: Laboratorijske Al elektrode.	54
Slika 27: Dimenzije aluminijevih elektrod LEC-mešala.	54
Slika 28: Postavitev laboratorijskega reaktorja z LEC-mešalom.	56
Slika 29: Tehnološka shema pilotne čistilne naprave s pripadajočo opremo in vzorčnimi mesti; SBR-reaktor za a) odpadna voda z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in b) odpadna voda z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.	61
Slika 30: Shema pilotne čistilne naprave z EC-mešalom v SBR-reaktorju.	64
Slika 31: Testirano EC-mešalo v SBR-reaktorju.	64
Slika 32: Merjenje usedljivosti aktivnega blata.	70
Slika 33: Vpliv električnega toka na časovni potek učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.	75
Slika 34: Vpliv načina mešanja na časovni potek učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ z LEC-mešalom.	77
Slika 35: Vpliv LEC-mešala na mehanizem odstranjevanja EC-blata.	77
Slika 36: Vpliv magnetnega mešanja na mehanizem odstranjevanja EC-blata.	78
Slika 37: Mehanizem odstranjevanja EC-blata pri poskusih brez mešanja.	79
Slika 38: Sprememba pH vrednosti pri procesu-EC.	80
Slika 39: Sprememba temperature pri procesu EC.	80
Slika 40: Učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ glede na različno pH vrednost.	81
Slika 41: Učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v realni komunalni odpadni vodi in modelni vodi.	81
Slika 42: Učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne odpadne vode v poskusih iz preglednice 13.	83
Slika 43: Dimenzije aluminijevih elektrod EC-mešala.	85
Slika 44: Program delovanja cikla za a) odpadno vodo z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (povzeto po Šivic in sod., 2018); b) odpadno vodo z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.	87
Slika 45: Koncentracija raztopljenega kisika in pH vrednosti SBR-reaktorja za odpadno vodo z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ za čas 24 ur (povzeto po Šivic in sod., 2018).	89
Slika 46: Koncentracija raztopljenega kisika SBR-reaktorja za odpadno vodo z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ za dva naključno izbrana dneva (DO1 in DO2) tekom izvajanja poskusov.	90

Slika 47: Program delovanja cikla male čistilne naprave SBR z vgrajenim EC-mešalom.	91
Slika 48: Vrednosti parametra TP na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC; c) vrednosti parametra $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in učinkovitost čiščenja za SBR-EC.	93
Slika 49: Vrednosti parametra TSS na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC.	94
Slika 50: Vrednosti parametra KPK na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC.	95
Slika 51: Vrednosti parametra BPK_5 na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC.	96
Slika 52: Vrednosti parametra $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC in c) vrednosti parametra TN in učinkovitost čiščenja za SBR-EC.	97
Slika 53: Elektroda pred in po poskusu.	99
Slika 54: EC-mešalo.	101

SEZNAM PRILOG

PRILOGA A: KONSTRUKCIJSKE SPREMEMBE EC-MEŠALA

PRILOGA B: PATENT

INDEX OF TABLES

Table 1: The influence of particle diameter on the particle sedimentation 1 m in water at a temperature of 25 ° C, for particles with different specific masses (adapted from Roš and Župančič, 2010).	27
Table 2: Values of operating parameters in the removal of PO_4^{3-} -P from wastewater with various EC applications.	46
Table 3: Electrode surface area to reactor volume ratio (A_{ef}/V_r) and current density in laboratory experiment with LEC stirrer.	55
Table 4: Parameters for wastewater with high and low NH_4^+ -N concentration during the experiment.	60
Table 5: Parameters of model water and real waste water.	66
Table 6: Measurements equipment used in laboratory experiments.	68
Table 7: Methods used for implemented measurements for individual parameters of wastewater carried out by an accredited laboratory.	69
Table 8: SBR reactor process measurement equipment for wastewater with high NH_4^+ -N concentration.	71
Table 9: Effect of electrical current on the removal efficiency of PO_4^{3-} -P.	74
Table 10: Theoretical and actual measured mass of Al dissolved at a different electric current and calculated current efficiency.	75
Table 11: Theoretical and actual measured mass of Al dissolved at a different mixing type.	79
Table 12: Operational parameters achieving 90% PO_4^{3-} -P removal efficiency from real wastewater.	82
Table 13: Effect of A_{ef}/V_r ratio and current efficiency on the necessary reaction time.	84
Table 14: Laboratory experimental results and calculation of m_{dej} .	84
Table 15: Design parameters of EC stirrer.	86
Table 16: SBR system characteristics for treatment two types of wastewater.	88
Table 17: Results of NH_4^+ -N treatment efficiencies for wastewater with high and low NH_4^+ -N concentrations for SBR system characteristics, presented in Table 16.	88
Table 18: Physical chemical parameters of wastewater during the study, measured in inflow of pilot system (Figure 29, VM1).	91
Table 19: Comparison of both SBR systems.	98
Table 20: EC stirrer components.	100
Table 21: Values of design parameters for EC process in the removal of PO_4^{3-} -P from wastewater in laboratory and pilot experiments.	103

INDEX OF FIGURES

Figure 1: Average number of inhabitants per km ² area (adapted from Statistical Office of the RS; http://www.stat.si/StatWeb/News/Index/5966 ; 12.4.2017).	2
Figure 2: Areas in Slovenia that require increased environmental concern for discharging and treatment of wastewater (ARSO; http://evode.arso.gov.si/ ; 12. 4. 2017).	4
Figure 3: Scheme of interactions within EC process with aluminium electrodes (adapted from Mashhad, 2010)	8
Figure 4: Venn diagram of main sciences underlining electrocoagulation (adapted from Holt, 2002).	8
Figure 5: Basic principle of coagulation (adapted from SNF Floerger; https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf ; 15. 5. 2017).	14
Figure 6: The structure of the electrical double layer and distribution of potential in the electrical double layer (adapted from Kuokkanen, 2016).	15
Figure 7: Mole fractions of dissolved hydrolysis products in equilibrium with amorphous hydroxides for Fe(III) and Al(III) (adapted from Kuokkanen, 2016).	17
Figure 8: Solubility diagram a) of aluminium hydroxide Al(OH) ₃ (s) and b) of iron (III) hydroxide considering only mononuclear species in pure water (adapted from Gregory, 2006).	19
Figure 9: E-pH (Pourbaix) diagram at 25 °C of a) aluminum (adapted from http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm) and b) iron (adapted from https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram ; 19. 4. 2017).	22
Figure 10: Scheme of chemical precipitation of phosphates with iron and simultaneous flocculation and sedimentation (adapted from Drev, 2017).	23
Figure 11: Schematic overview of separation of pollutants from wastewater after a) classical coagulation/flocculation; b) EC (adapted from SNF Floerger; https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf ; 15. 5. 2017).	24
Figure 12: Forces on a single rising bubble (adapted from Holt, 2002).	25
Figure 13: Mean settling time assuming Stokes Law (adapted from Holt, 2002).	28
Figure 14: Reynolds number for particle as a function of particle diameter (adapted from Holt, 2002).	29
Figure 15: Electrocoagulation's relationship between scientific bases and operating parameter represented in a Venn diagram (adapted from Holt, 2002).	30
Figure 16: Laboratory scale cell assembly with plate electrodes in a bipolar mode (adapted from Shalaby et al., 2014).	32
Figure 17: The horizontal rotating screw type iron anode and U-shaped iron cathode (adapted from Tezcan et al., 2014).	33
Figure 18: Novel anode of Fe scrap for EC system (adapted from Ardha et al., 2014).	34
Figure 19: Novel anode of Al rings for EC system (adapted from Nassef, 2012).	34
Figure 20: EC cell with cylindrical electrodes (adapted from El-Ashtoukhy and Amin, 2010).	35

Figure 21: Turboelectric koagulation apparatus (adapted from Lockett et al., 2011).	36
Figure 22: Schematic overview of batch EC system with cylindrically shaped iron electrodes (adapted from Nguyen et al., 2011).	37
Figure 23: EC self-cleaning unit for P removal from wastewater (adapted from Premier Tech Aqua; <a ;"="" href="https://www.google.si/#q=dpec+self+cleaning+phosphorus+removal+unit&">https://www.google.si/#q=dpec+self+cleaning+phosphorus+removal+unit&"; 12. 2. 2017).	38
Figure 24: Electrode arrangements a) Bipolar electrodes; b) Monopolar electrodes (adapted from Chen, 2004).	47
Figure 25: Schematic overview of the bipolar electrode (adapted from Mameri, 1998).	47
Figure 26: Laboratory Al electrodes.	54
Figure 27: Dimension of Al electrodes of LEC stirrer.	54
Figure 28: Installation of a laboratory reactor with a LEC stirrer.	56
Figure 29: Technological schematic of the pilot system with related equipment and sampling points; SBR reactor for a) wastewater with high NH_4^+ -N concentration and b) wastewater with low NH_4^+ -N concentration.	61
Figure 30: Scheme of pilot system with EC stirrer in SBR reactor.	64
Figure 31: Tested EC stirrer in SBR reactor.	64
Figure 32: Measurements of settled sludge volume.	70
Figure 33: Effect of electrical current on the removal efficiency of PO_4^{3-} -P.	75
Figure 34: Effect of mixing on PO_4^{3-} -P time removal efficiency with LEC stirrer.	77
Figure 35: Effect of LEC stirrer on removal path of EC sludge.	77
Figure 36: Effect of magnetic stirrer on removal path of EC sludge.	78
Figure 37: Removal path of EC sludge in experiments without mixing.	79
Figure 38: pH changes in the EC process.	80
Figure 39: Temperature change in the EC process.	80
Figure 40: PO_4^{3-} -P removal efficiency in different pH value.	81
Figure 41: PO_4^{3-} -P removal efficiency in real wastewater and model water.	81
Figure 42: PO_4^{3-} -P removal efficiency in real wastewater with different operational parameters from table 13.	83
Figure 43: Dimensions of Al electrodes of EC stirrer.	85
Figure 44: Operational periods of the SBR cycle for a) wastewater with high NH_4^+ -N concentrations (adapted from Šivic et al., 2018); b) wastewater with low NH_4^+ -N concentrations.	87
Figure 45: DO concentration and pH value of SBR reactor for wastewater with high NH_4^+ -N concentrations for 24 hours testing period (adapted from Šivic et al., 2018).	89
Figure 46: DO concentration of SBR reactor for wastewater with low NH_4^+ -N concentrations for two randomly selected days (DO1 and DO2) during testing period.	90

Figure 47: Operationa periods of the cycle for small wastewater treatment plant SBR with integrated EC stirrer.	91
Figure 48: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for TP parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC; c) for parameter $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ treatment efficiencies for SBR-EC.	93
Figure 49: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for TSS parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC.	94
Figure 50: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for KPK parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC.	95
Figure 51: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for BPK_5 parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC.	96
Figure 52: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC and c) for parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$ treatment efficienciesfor SBR-EC.	97
Figure 53: Electrode before and after experiment.	99
Figure 54: EC stirrer.	101

LIST OF APPENDICES

APPENDIX A: CONSTRUCTION CHANGES OF EC STIRRER

APPENDIX B: PATENT

OKRAJŠAVE

ACE	Alternating Current Electrocoagulation
ARSO	Agencija Republike Slovenije za okolje
ATV-DVWK	Abwassertechnische Vereinigung – Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall
BNR	Biological Nutrient Removal
BPK ₅	Biokemijska potreba po kisiku v 5 dneh
CČN	Centralna čistilna naprava
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactors
ČN	Čistilna naprava
DAF	Dissolved Air Flotation
DLVO	Deraguin, Landau, Verwey in Overbeek
DO	Dissolved Oxygen
DOP	Dissolved Organic Phosphorus
DSR	Differential Sidestream Reactor
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
EC	Elektrokoagulacija
EC-mešalo	Elektrokoagulacijsko mešalo
EU	Evropska unija
H1 ... H5	Hipoteze od 1 do 5
HRT	Hydraulic Retention Time
IPPC	IPPC direktiva – »Integrated Pollution Prevention and Control«
IWA	International Water Association
KPK	Kemijska potreba po kisiku
LCSA	Life Cycle Sustainability Assessment
LEC-mešalo	Laboratorijsko elektrokoagulacijsko mešalo
MBR	Membranski BioReaktor
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor
MČN	Mala čistilna naprava
MLSS	Mixed Liquor Suspended Solids
MN	Razširjena merilna negotovost
OV	Odpadna voda
PACl	Poly Aluminium Chloride
PČN	Pilotna čistilna naprava
PE	Populacijski ekvivalent
PFR	Plug Flow Reactor

RS	Republika Slovenija
SBR	Saržni biološki reaktor
SBR-EC	Čistilna naprava SBR z vstavljenim EC-mešalom
SRP	Soluble Reactive Phosphorus
SS	Stainless Steel
TDP	Total Dissolved Phosphorus
TDS	Total Dissolved Solids
TNP	Triglavski narodni park
TOP	Total Organic Phosphorus
TP	Total Phosphorus
TRP	Total Reactive Phosphorus
TSS	Total Suspended Solids
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravijolično valovanje
VIB	Volumski indeks blata
VM	Vzorčno mesto
ZRC SAZU	Znanstvenoraziskovalni center Slovenske akademije znanosti in umetnosti
ZZV	Zavod za zdravstveno varstvo
WPCF & ASCE	Water Pollution Control Federation & American Society of Civil Engineers
WW	Wastewater
WWTP	Wastewater Treatment Plant

SIMBOLI

Simbol	Opis	Enota
A_{ef}	Aktivna površina elektrod	m^2
A_{ef}/V_r	Razmerje med aktivno površino elektrod (A_{ef}) in volumnom reaktorja (V_r)	-
Al	Aluminij	-
b	Razdalja med elektrodami	cm
c_i	Koncentracija snovi (komponente i)	mg/L
D_i	Difuzivnost komponente i	m^2/s
d_b	Premer mehurčka	μm
d_p	Premer delca	μm
E	Dejanski elektrodni potencial	V
E^0	Ravnotežni potencial	V
E_a	Anodni potencial	V
E_{izg}	Potencial izgub	V
E_k	Katodni potencial	V
E_{reak}	Potencial reaktorja	V
E_{razt}	Potencial raztopine	V
F	Faradayeva konstanta (96485 As/mol)	As/mol
Fe	Železo	-
F_g	Sila teže	N
F_v	Vlečna sila	N
F_{vz}	Sila vzgona	N
ΔG	Gibbsova prosta entalpija	-
g	Gravitacijski pospešek ($9,81 m/s^2$)	m/s^2
I	Električni tok	A
i	Gostota električnega toka	A/m^2
i_0	Izmenjalna gostota električnega toka	A/m^2
i_L	Limitirajoča gostota električnega toka	A/m^2
i_c	Gostota električnega toka	A/m^2
K_c	Konstanta ravnotežne reakcije	-
m	Masa raztopljene kovine	g
m_{dej}	Dejanska sprememba mase elektrod	g
m_{teo}	Teoretična sprememba mase elektrod	g
Mg	Magnezij	-
MW	Molska masa anodne kovine	g/mol

Simbol	Opis	Enota
N	Dušik	-
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	Amonijev dušik	-
P	Fosfor	-
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	Ortofosfat	-
R	Plinska konstanta (8,314 J/molK)	J/molK
Re_p	Reynoldsovo število delca	-
T	Temperatura	°C
t	Reakcijski čas	s
Ti	Titan	-
u_b	Končna hitrost mehurčka	m/s
u_p	Končna hitrost delca	m/s
V_r	Volumen reaktorja	m^3
Z	Valenčno število ionov posamezne snovi	-

GRŠKI SIMBOLI

Simbol	Opis	Enota
Δ	Sprememba ali razlika	-
α	Molski delež	-
α_A	Koeficient anodnega prenosa ($\alpha_A = 1 - \alpha_K$)	-
α_K	Koeficient katodnega prenosa	-
β	Tafelov parameter	V
μ	Dinamična viskoznost tekočine	Pa s
η	Prenapetost	V
η_{pov}	Površinska prenapetost	V
η_{con}	Koncentracijska prenapetost	V
ρ_b	Gostota mehurčka	kg/m^3
ρ_p	Gostota delca	kg/m^3
ρ_w	Gostota vode	kg/m^3
σ	Električna prevodnost	$\mu\text{S/cm}$
φ	Tokovna učinkovitost	%

1 UVOD

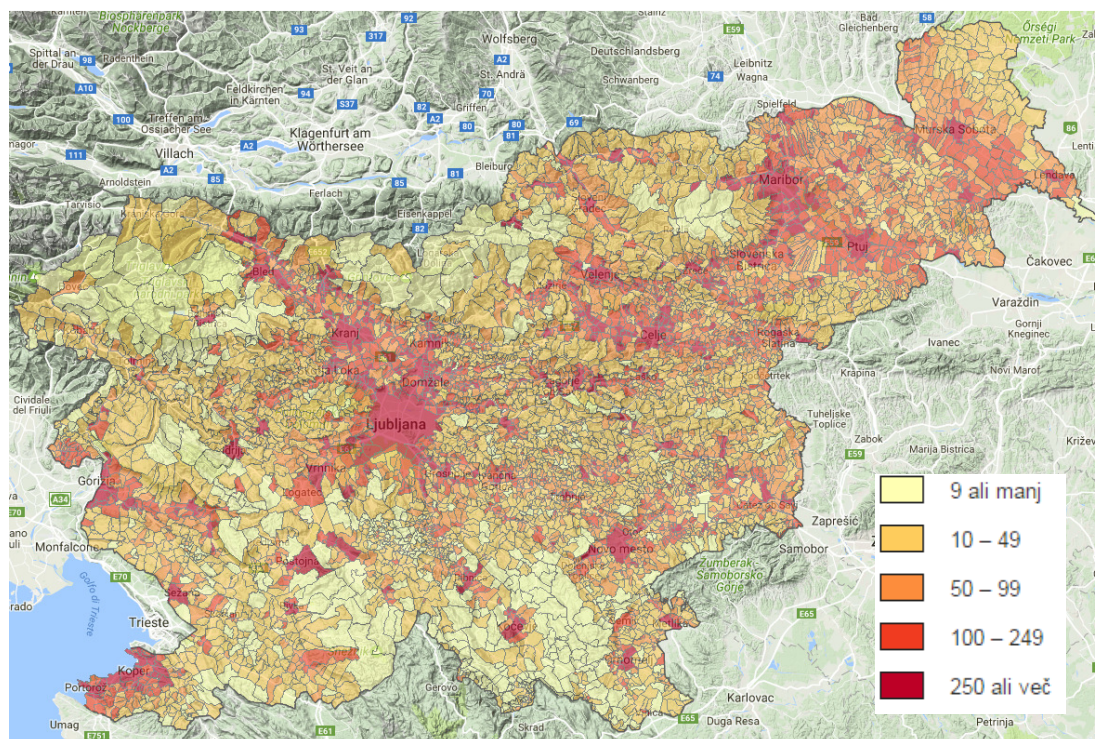
Konvencionalni pristop k zasnovi zbiranja in čiščenja odpadne vode (OV) je dandanes večinoma centraliziran, kar pomeni, da eno ali več naselij povežemo v skupni kanalizacijski sistem, ki se zaključi s centralno čistilno napravo (ČČN). S konvencionalnimi postopki čiščenja OV poskrbimo za odstranjevanje neraztopljenih snovi (TSS), biološko razgradljivih snovi in deloma hranil do mejnih vrednosti, ki jih določa zakonodaja (Ur. l. RS 98/15 in 76/17). Čiščenje vključuje odstranjevanje teh onesnaževal, vendar odstranitev pomeni pretvorbo v drug proizvod, tj. v odpadno aktivno blato, ki se lahko po delni obdelavi (npr. dehidraciji, sušenju) odpelje v sežigalnico, dodatno obdela za odlaganje na odlagališče komunalnih odpadkov (Ur. l. RS 10/14) ali se podvrže drugi obliki končne obdelave (Ur. l. RS 98/15 in 76/17). Razvoj čistilnih naprav (ČN) je bil prilagojen posledicam izpusta OV v recipiente: eutrofikacija vodnih teles oz. slabšanje ekološkega stanja voda. Tako so ČN pričeli razvijati tako za odstranjevanje organskega ogljika kot tudi za odstranjevanje dušika (N) ali fosforja (P) ali obojega. Nekaj najosnovnejših konceptov konvencionalnih postopkov čiščenja in tudi dimenzioniranja ČN podajajo naslednji avtorji oz. organizacije: Fair, Geier, Okun (1966), US EPA (1979), WPCF & ASCE (1982), Kolar (1983), Henze (1997), Quasim (1999), Metcalf and Eddy (2003), Gray (2005), DWA-M 210 (2009), Roš in Zupančič (2010), DWA-A 222 (2011), Roš (2015) in drugi.

Podani konvencionalni pristopi zbiranja in čiščenja OV pa niso vedno v skladu z najnovejšimi strategijami trajnostnega razvoja in krožne ekonomije EU, ki spodbujajo ponovno rabo OV in s tem rabo vsebovanih hranil. Ponovna uporaba OV je postala predmet akcijskega načrta Evropske unije leta 2015 (COM/2015/614). Zadnje znanstvene raziskave se zato osredotočajo na delno ali popolno decentralizacijo obstoječih sistemov za OV (Larsen in sod., 2013), saj lahko v manjših sistemih mnogo učinkoviteje zajemamo in uporabljamo produkte OV (hranila, blato, voda). Tak pristop zato podpira bolj razširjeno uporabo malih čistilnih naprav (MČN), tj. ČN do 2.000 populacijskih enot (PE), katerih razvoj in uporabo beležimo že od zadnje četrtine prejšnjega stoletja.

1.1 Male čistilne naprave

Uporaba MČN postavlja v ospredje dejstvo, da v srednji in vzhodni Evropi skoraj 30 % prebivalstva oziroma 42 milijonov ljudi živi v majhnih naseljih z do 2.000 prebivalci. To pomeni, da imajo te države, vključno s Slovenijo, pretežno podeželski značaj. Od tega je le okoli 9 % prebivalcev priključenih na ČN. Izpusti neprečiščenih OV iz preostalih majhnih naselij predstavljajo pomemben delež onesnaženja površinskih in podzemnih voda, ki zaradi onesnaženja vodnih virov neposredno ogrožajo človeško zdravje. Slovenija ima majhno gostoto poseljenosti (Slika 1), saj ima več kot 98 % naselij manj kot 2.000 prebivalcev, kar predstavlja 51 % celotne slovenske populacije (Istenič in sod., 2015). Glavni ukrep za zaščito površinskih in podzemnih voda pred onesnaženjem s komunalnimi OV

v Sloveniji je Operativni program za odvajanje in čiščenje komunalne OV (novelacija za obdobje od leta 2005 do leta 2017), ki temelji na Direktivi o čiščenju komunalnih OV EU (91/271/EC). Program zahteva ureditev zbiranja in čiščenja OV v naseljih z 50–2.000 PE med letoma 2021 in 2023. Do nedavnega so se ob podpori Kohezijskega sklada EU v Sloveniji gradile predvsem velike ČČN, kjer ni realne možnosti ponovne uporabe vode, zlasti zaradi okolijskih tveganj, povezanih z višjimi koncentracijami nevarnih snovi (Otterpohl in sod., 2004). Zaradi teh omejitev so manjše ČČN z možnostjo zapiranja snovnih tokov v zadnjih letih začele pridobivati na pomembnosti. Izvajanje celovitega upravljanja z vodami dodatno spodbuja tudi IPPC-direktiva 96/61/EC - 24/09/1996, ki je ena izmed ključnih direktiv EU na področju okolja in zadeva upravljanje in rabo voda, ravnanje z odpadki, varčno ravnanje s surovinami ipd. Način odvajanja OV in izbira tehnologij čiščenja pomembno vplivata na upravljanje z vodo in hranili ter s tem na socialno, ekonomsko in okoljsko dobrobit prebivalstva. Odločitev za vrsto ČČN pogosto oz. večinoma pogojuje ekonomska vrednost MČN, vendar je za popolno oceno vrednosti MČN potreben celosten pogled z vrednotenjem stroškov in koristi. Pri vrednotenju MČN pogosto spregledamo, da so to lahko naprave, ki lahko varno proizvajajo vodo, organsko snov in hranila. Poleg tega je združevanje razpršenih naselij z enotnim kanalizacijskim sistemom, ki se konča s ČČN, v primerih gradnje dolgih kanalizacijskih omrežij, dražje, kot če bi v vsakem naselju zgradili MČN (Kompore in sod., 2007).



Slika 1: Povprečno število prebivalcev na km² površine (Statistični urad RS; povzeto po <http://www.stat.si/StatWeb/News/Index/5966>; 12.4.2017).

Figure 1: Average number of inhabitants per km² area (adapted from Statistical Office of the RS; <http://www.stat.si/StatWeb/News/Index/5966>; 12.4.2017).

MČN so zato še vedno zelo aktualna tema znanstvenih in strokovnih srečanj, kar dokazuje tudi že trinajsta mednarodna konferenca, ki jo je organiziralo Združenje strokovnjakov za MČN (IWA's Specialist Group on Small Wastewater Treatment Plant, 2016), na kateri je Ødegaard predstavil prispevek o MČN v preteklosti, danes in v prihodnosti, v katerem je v zaključkih navedel, da je potreben premik k manj centraliziranim sistemom oskrbovanja z vodo in čiščenjem OV, saj so izkušnje v zadnjih 45–50 letih pokazale, da so MČN zmožne čistiti OV enakovredno CČN. Izpostavil je, da je treba znanje o MČN in njihov razvoj okrepiti ter da bi bilo treba očiščeno vodo in proizvedeno blato obravnavati kot vir za namakanje, gnojenje in kot vir energije. Opher in sod. (2016) so v svoji študiji izvedli primerjalno LCSA-oceno (Life Cycle Sustainability Assessment) za čiščenje OV na območju razpršene poselitve in njeno ponovno uporabo. Rezultati so pokazali, da je čiščenje in ponovna uporaba vode na območjih razpršene poselitve bolj trajnostna kot skupni centralizirani pristop.

V literaturi je moč zaslediti številne raziskave na temo MČN za čiščenje OV na območju razpršene poselitve. Na MČN se uporablja veliko različnih tehnologij (kontinuirne, SBR – Sequencing Batch Reactor, MBR – Membrane BioReactor, MBBR – Moving Bed Biofilm Reactor idr.) za čiščenje OV, med katerimi se je za eno izmed najprimernejših izkazala tehnologija SBR (Real in sod., 2016; Šivic in sod., 2018).

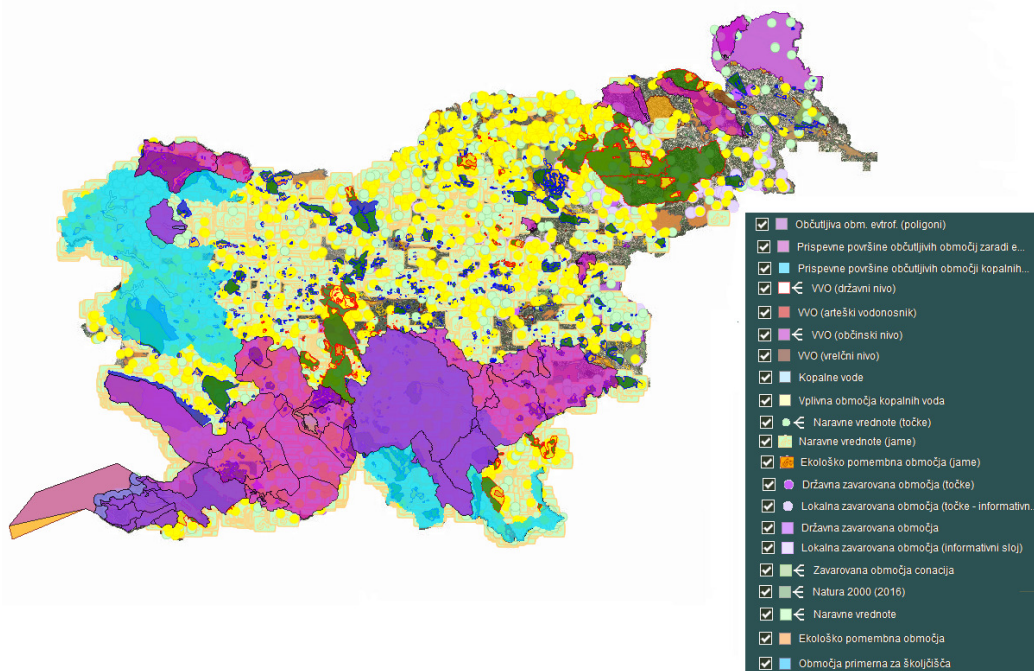
Področje emisije snovi pri odvajanju OV iz komunalnih MČN (manjše od 2.000 PE) slovenska zakonodaja ureja z Uredbo o odvajanju in čiščenju komunalne odpadne vode (Ur.l. RS, 98/15 in 76/17). Mejne vrednosti so podane v omenjeni Uredbi, ki navaja za MČN, manjše od 50 PE, mejne vrednosti le po parametru $KPK < 200 \text{ mgO}_2/\text{L}$, in za ČN z zmogljivostjo večjo ali enako 50 PE in manjšo od 2.000 PE navaja parameter $KPK < 150 \text{ mg O}_2/\text{L}$ in $BPK_5 < 30 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Po omenjeni Uredbi je za MČN z zmogljivostjo enako ali večjo od 500 PE določena dodatna obdelava po mikrobioloških parametrih, če gre za iztok neposredno v površinsko vodo ali posredno v podzemno vodo na vplivnem območju kopalnih voda v času kopalne sezone. Izgradnja oz. postavitev MČN pa je po tej Uredbi določena glede na opremljenost aglomeracije.

Slovenska zakonodaja tako za MČN ne zahteva odstranjevanje celotnega fosforja, celokupnega dušika in mikrobiološke onesnaženosti, kar pomeni, da na tak način še vedno povzročamo eutrofikacijo vodnih teles, kar je zlasti problematično na vseh občutljivih območjih (vodovarstvena območja, kopalne vode, kraška zemljišča, Natura 2000, občutljivost za eutrofikacijo itd.). Uredba za ČN enake ali večje od 2.000 PE in manjše od 100.000 PE zahteva mejne vrednosti pri sekundarnem čiščenju za parameter $KPK < 125 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $BPK_5 < 25 \text{ mgO}_2/\text{L}$, neraztopljene snovi (TSS) $< 35 \text{ mg/L}$ in amonijev dušik (NH_4^+-N) $< 10 \text{ mg/L}$, poleg tega zahteva na občutljivih območjih in v primerih, ko je srednji mali pretok na mestu iztoka iz ČN manjši od desetkratnika največjega šesturnega povprečnega pretoka

OV iz ČN, koncentracijo za celotni fosfor na iztoku pod 2 mg/L. V sklopu doktorske disertacije smo želeli doseči mejne vrednosti zahtevane za sekundarno čiščenje za ČN, večje od 2.000 PE in manjše ali enake 10.000 PE ter vrednosti za celotni fosfor pod 2 mg/L, ki je mejna vrednost zahtevana pri terciarnem čiščenju za ČN večje od 2.000 PE in manjše ali enake 10.000 PE, s čemer smo želeli dokazati, da lahko z MČN dosegamo podobne visoke učinke čiščenja OV, kot jih dosegamo s centralnimi ČN.

Po omenjeni uredbi morajo lastniki objektov na območjih, kjer ni kanalizacije ali le-ta ni načrtovana, obstoječe greznice zamenjati ali nadgraditi v MČN do konca leta 2021. Vendar pa danes večina ponudnikov tipskih MČN (do 50 PE) v Sloveniji dosega le učinkovito čiščenje za parameter KPK, ki je višji od 80 % oz. KPK na iztoku < 200 mg/L (Zbornica komunalnega gospodarstva, 2017), kar pomeni, da bo treba tiste, ki čistijo komunalno OV na občutljivih območjih, ustrezno nadgraditi.

To pomeni tudi, da bomo imeli vse do takrat povečano tako vsebnost organskih snovi kot tudi hranil v recipientih. Tako P kot tudi N povzročata razraščanje alg in posledično eutrofikacijo vodnih teles, ki ima škodljive učinke na vodne organizme (Zhao in sod., 2009). Glede na to, da velik delež ozemlja Slovenije spada med območja, na katerih je potrebna povečana skrb za varovanje okolja (Slika 2), II. stopnja čiščenja ne zadovoljuje kriterijev kakovosti izpustov ČN (za parameter P in N) za doseganje dobrega ekološkega stanja vodnih teles glede na veljavno zakonodajo (Ur. l. RS 67/02; Ur. l. RS 98/15 in 76/17).



Slika 2: Območja v Sloveniji, na katerih je potrebna povečana skrb za okolje pri odvajanju in čiščenju odpadnih vod (ARSO; <http://evode.arso.gov.si/>; 12. 4. 2017).

Figure 2: Areas in Slovenia that require increased environmental concern for discharging and treatment of WW (ARSO; <http://evode.arso.gov.si/>; 12. 4. 2017).

1.2 Odstranjevanje hranil iz odpadne vode s pomočjo malih čistilnih naprav

Na območjih, na katerih je potrebna povečana skrb za okolje pri odvajanju in čiščenju OV, je treba graditi MČN ali obstoječe MČN ustrezno nadgraditi, z namenom doseganja III. stopnje čiščenja OV, tj. odstranjevanje hranil iz OV. Obstaja veliko poznanih postopkov čiščenja OV za odstranjevanje hranil iz OV, med njimi tudi tako imenovan proces biološkega odstranjevanja hranil (biological nutrient removal – BNR), ki je težko vodljiv, z omejeno učinkovitostjo pri odstranjevanju P in ima slab učinek odstranjevanja N pri nizkih temperaturah (Yu in sod., 2005). Za odstranjevanje P iz OV se zato navadno uporabljajo fizikalno-kemični procesi, kot so filtracija, kemijsko obarjanje, ionska izmenjava, adsorpcija ogljika, flokulacija itd. (Mollah in sod., 2001). Pri fizikalno-kemičnem procesu odstranjevanja P je treba v proces čiščenja dodajati drage kemikalije, ki povzročajo sekundarno kemijsko onesnaženje recipienta in večjo količino proizvedenega aktivnega blata (Yu in sod., 2005).

Med zelo obetavne tehnike pri odstranjevanju P uvrščamo elektrokoagulacijo (EC), ki ne zahteva dodajanja kemikalij in zato nima pomanjkljivosti BNR ter fizikalno-kemičnega procesa, s pomočjo EC se namreč izboljša elektrokemijska tehnologija. Zato obstaja velik potencial za uporabo EC pri čiščenju različnih vrst OV, ki temeljijo na gospodarski in okoljski koristi (Koby in Delipinar, 2008; Mashhad, 2010), npr. iz kovinske industrije (Koby in sod., 2008), industrije papirja in celuloze (Zaied in Bellakhal, 2009), tekstilne industrije (Koby in sod., 2003), industrije rudarstva in kovinarstva (Kuokkanen in sod., 2015b), živilske industrije (Tezcan Un in sod., 2014; Kuokkanen in sod., 2015a), oljnih odpadkov (Tir in Moulai-Mostefa, 2008), industrije barvil (Phalakornkule in sod., 2009), za odstranjevanje TSS iz OV (Elazzouzi in sod., 2017), za odstranjevanje organskih snovi iz izcedne vode iz odlagališč komunalnih odpadkov (Bouhezila in sod., 2011; Hassani in sod., 2016), za odstranjevanje oblik P iz OV (İrdemez in sod., 2006a; Kuokkanen in sod., 2015a; več v preglednici 2) itd. V novejši literaturi različni avtorji (Nguyen in sod., 2016; Elazzouzi in sod., 2017) navajajo možnost uporabe EC za čiščenje OV na MČN. Proces EC izboljša kakovost iztoka oz. lastnosti OV (trdne snovi, motnost, barva, fosforjeve spojine, kemijska potreba po kisiku – KPK, biokemijska potreba po kisiku – BPK₅, biološke lastnosti idr.), predvsem pa je primeren za odstranjevanje P iz OV.

Poleg čiščenja P na iztoku iz ČN s pomočjo EC pa odpira uvedba tega postopka tudi zanimiva raziskovalna vprašanja z vidika ponovne uporabe P iz OV, ki je nujno hranilo za proizvodnjo hrane. Danes se P rudari, pri čemer so rezerve ocenjene na 30 do 50 let (Elser in Bennett, 2011). P je torej neobnovljivi vir za proizvodnjo hrane (Childers in sod., 2011), zato je iskanje nadomestnih virov P zelo pomembno področje, tudi v okviru razvoja ČN. Novejše raziskave namreč kažejo, da blato, pridobljeno s procesom EC, pri čiščenju OV vsebuje velike količine P, katerega nadaljnja obdelava bi omogočala njegovo ponovno uporabo, npr. kot gnojilo (Kuokkanen, 2016; Elazzouzi in sod., 2017).

Proces EC morda lahko prispeva k obnovljivim zalogam P, še zlasti z ustreznimi nadaljnjimi postopki obdelave blata.

1.3 Hipoteze

V sklopu doktorske disertacije želimo dokazati naslednje hipoteze.

- H1 EC z uporabo EC-mešala je novost pri čiščenju OV.
- H2 EC je možno izvesti dinamično, z dvofunkcijskim mešalom: mešanje in EC.
- H3 EC-mešalo omogoča učinkovit separacijski postopek – sedimentacijo EC-blata.
- H4 EC-mešalo lahko odstranjuje P v obliki ortofosfata ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) iz komunalne OV z 90% učinkovitostjo.
- H5 Predizdelane MČN z EC-mešalom so primerne za čiščenje OV na območjih z omejenimi emisijami fosforja.

1.4 Cilji

Cilji doktorske disertacije se nanašajo na razvoj novega EC-mešala za odstranjevanje P na predizdelanih MČN tipa SBR. Zato je bil prvi cilj predhodna optimizacija cikla MČN SBR za doseganje učinkovite II. stopnje čiščenja OV s poudarkom na odstranjevanju $\text{NH}_4^+\text{-N}$ kot ključnega parametra za optimizacijo ustreznega časa trajanja cikla in posameznih procesnih faz za dano kakovost dotoka OV.

Drugi cilj je bil izdelava EC-mešala na podlagi preliminarnih razvojnih testov na laboratorijskih reaktorjih, ki ga bo mogoče vgraditi v predizdelane MČN.

Končni cilj doktorske disertacije je bil nadgradnja predizdelane MČN za defosfatizacijo z vgradnjo EC-mešala. Cilj je bil tudi vgradnja EC-mešala v MČN SBR za povečanje učinkovitosti defosfatizacije in delno denitrifikacije. Za znižanje koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v OV smo uporabili proces EC z vstavljenim EC-mešalom. Vgrajeno EC-mešalo omogoča potek EC in zagotavlja stalno mešanje vode v reaktorju ter hkratno učinkovito odstranjevanje EC-blata s sedimentacijo. Proces EC povzroči nastajanje koagulantov in P, v obliki $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ se obarja preko kemijske reakcije med fosfatnimi ioni in kovinskimi kationi, rezultat procesa je izoblikovanje netopnih kovinskih fosfatov.

Na podlagi dokončnih optimiziranih pilotnih testov je bil cilj razviti končni izdelek in ga uspešno patentirati.

2 IZHODIŠČA

Proces EC je znan že več kot stoletje in je bil prvič patentiran v začetku 20. stoletja. Obsežne študije EC so bile izvedene v drugi polovici 20. stoletja, v Združenih državah Amerike in Sovjetski zvezi, vendar pa je bila EC do 21. stoletja neuporabljena za pripravo vode in čiščenje OV, predvsem zaradi takrat visokih investicijskih stroškov in visokih stroškov električne energije. Ta ekonomska dejstva so dala prednost uporabi drugih procesov pred EC. Ob znižanju cen električne energije v začetku 21. stoletja so EC zopet začeli uporabljati kot učinkovito, ekonomsko dostopno alternativo za pripravo vode in čiščenje OV (Chen, 2004). Za raziskovanje procesa EC so v zadnjem času pokazali veliko zanimanje naslednji avtorji: Holt in sod., 2005, Mashhad, 2010, Kuokkanen, 2016; Elazzouzi in sod., 2017.

EC je kombinacija treh temeljnih postopkov za čiščenje OV. Združuje funkcije in prednosti kemijske koagulacije, elektrokemije in flotacije/sedimentacije za čiščenje OV. Vsi ti trije postopki so znani in so rezultat desetletnih obsežnih raziskav ter razvoja. Zapleten mehanizem interakcij med postopki, ki se prepletajo pri procesu EC, pa še vedno predstavlja izziv pri optimizaciji delovanja EC in zahteva nadaljnje raziskave za razumevanje celotnega procesa EC (Holt in sod., 2005).

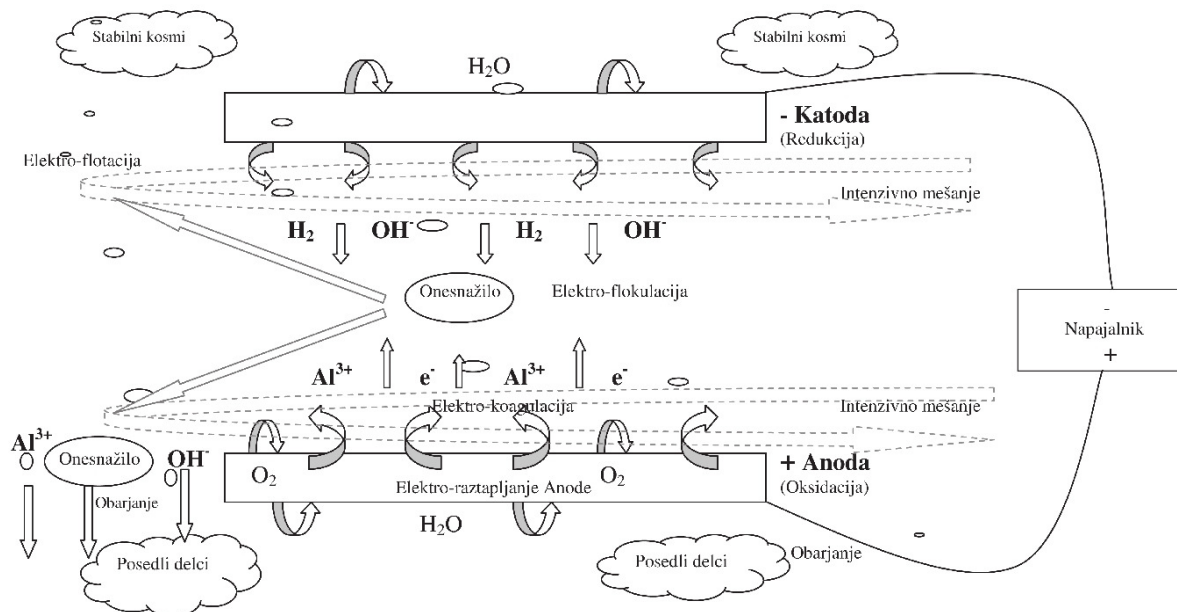
V nadaljevanju zato najprej podajamo razlago osnovnega principa delovanja EC, opis postopkov, ki se prepletajo oz. odvijajo znotraj EC, pregled možne uporabe EC ter predstavitev parametrov, s katerimi lahko vplivamo in optimiziramo potek procesa EC. Sledi predstavitev laboratorijskih poskusov, na podlagi katerih je potekala optimizacija EC-mešala in nato implementacija EC-mešala v MČN SBR, kjer smo predhodno izvedli optimizacijo druge stopnje čiščenja OV s poudarkom na odstranjevanju amonijevega dušika kot ključnega parametra za določitev časa trajanja cikla in posameznih procesnih faz. Nato so predstavljeni rezultati ter končna izdelava EC-mešala, podprta s patentno prijavo (Šivic, 2018).

2.1 Princip elektrokoagulacije

Pri EC kovinske ione, ki so definirani kot koagulant, v OV dovajamo z električnim procesom. Koagulant nastanejo z elektrolitsko oksidacijo anode, ki mora biti iz ustreznega materiala (običajno aluminij (Al) ali železo (Fe)), istočasno pa se razvijajo elektrolitski plini, vodik ob katodi in kisik ob anodi (Mollah in sod., 2001; Holt, 2002).

Anoda oksidira in z nje se v vodo sprošča kovinski kation (Al^{3+} ion ali Fe^{2+}), ki se lahko obarja, neposredno veže z onesnaževalom ali pa tvori komplekse s hidroksidnimi ioni. Na katodi poteka redukcija vode tako, da nastanejo hidroksidni ioni, ki se vežejo z Al^{3+} ali Fe^{2+} ioni ali pa znižujejo pH

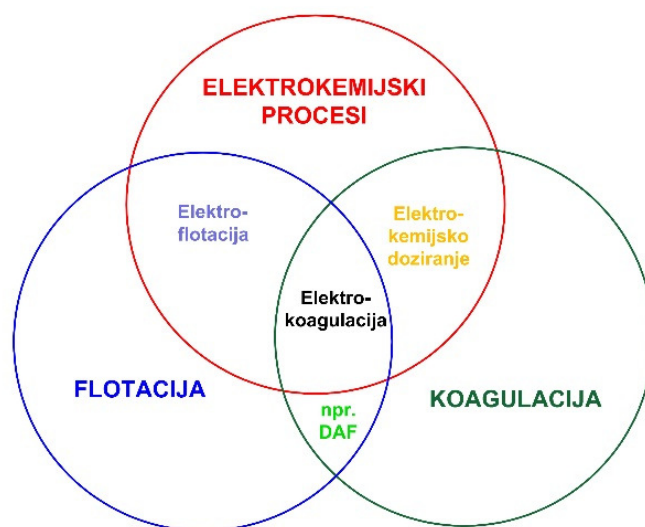
vrednosti raztopine. Ob tem procesu nastaja tudi vodik, ki pripomore k mešanju raztopine in dviga lažje aglomerirane delce na površino (stabilni kosmiči). Težji aglomerati se posedejo na dno v obliki mulja (Holt, 2002) (Slika 3).



Slika 3: Shematični prikaz delovanja EC z aluminijevimi elektrodami (povzeto po Mashhad, 2010).

Figure 3: Scheme of interactions within EC process with aluminium electrodes (adapted from Mashhad, 2010)

Pri procesu EC torej potekajo interakcije treh temeljnih postopkov čiščenja OV, kot so elektrokemijski procesi, koagulacija in flotacija/sedimentacija. Prepletanje teh postopkov prikazuje Vennov diagram na sliki 4. Pri procesu EC je težko slediti vsakemu postopku posebej, kar vodi k pomanjkanju literature na področju EC (Holt, 2002).



Slika 4: Prikaz prepletanja postopkov pri procesu EC z Vennovim diagramom (povzeto po Holt, 2002).

Figure 4: Venn diagram of main sciences underlining electrocoagulation (adapted from Holt, 2002).

Preplet dveh temeljnih postopkov pripelje k novemu postopku, in sicer pri prepletu elektrokemijskih procesov in flotacije dobimo elektroflotacijo, pri prepletu elektrokemijskih procesov in koagulacije dobimo elektro-kemijsko doziranje ter pri prepletu flotacije in koagulacije dobimo DAF (flotacija z raztopljenim zrakom – ang. Dissolved Air Flotation). Le preplet vseh treh temeljnih postopkov povzroči proces EC. V nadaljevanju bomo predstavili prispevek vsakega postopka k EC.

2.1.1 Elektrokemijski procesi

Proces EC poteka v reaktorjih, kamor vstavimo elektrode, ki so v stiku z OV. Iz elektrod se *in situ* sprošča koagulant, kar je prepoznavna značilnost procesa EC. Za sproščanje koagulanta je potrebna potencialna razlika med elektrodama. Kakšen potencial je potreben, lahko izpeljemo iz reakcij polčlena na vsaki elektrodi, ki so odvisne od pH-ja in vrste snovi, prisotnih v reaktorju.

Pri procesu EC uporabljamo različne vrste materialov, oblike elektrod in vezave elektrod v različnih kombinacijah.

Oblika elektrod

Pri pregledu literature smo ugotovili, da avtorji za proces EC uporabljajo veliko različnih oblik elektrod, med katerimi je najpogostejša uporaba enostavne elektrode v obliki pravokotnih plošč (Holt in sod., 2002; Yu in sod., 2005; Yongbo in sod., 2011); okroglih elektrodnih plošč (Phalakornkule in sod., 2009), elektrode v obliki mreže (Matteson in sod., 1995), uporabljali so tudi aluminijeve pelete v reaktorju (Barkley in sod., 1993) ter veliko drugih oblik in postavitev elektrod, kar bomo podrobneje predstavili v nadaljevanju.

Vezava elektrod

Avtorja Mollah (2001) in Yu (2005) s sodelavci navajajo različne kombinacije vezav elektrod, kot so bipolarna, monopolarna vezava, vezava s paralelno ali serijsko postavitvijo elektrod.

Material elektrod

Za izvedbo procesa EC so različni avtorji uporabljali različne materiale elektrod: železo (Yu, 2005; İrdemez, 2006a), aluminij (İrdemez, 2006c), kombinacijo železa in aluminija (Hutnan, 2006), nerjaveče jeklo (Holt, 2002) in železna anoda ter s titanom prevlečena katoda (Yongbo, 2011). Uporabljen material določa tip koagulanta. Material elektrode, neodvisno od njene oblike, določa elektrokemijske reakcije in posledično tudi kation koagulanta. Zaradi tega je elektrokemija eden izmed temeljev EC (Holt, 2002).

Reakcije na elektrodah

Tipi reakcij, ki so vključene v proces EC, so naslednji (Mashhad, 2010).

Reakcije na katodi



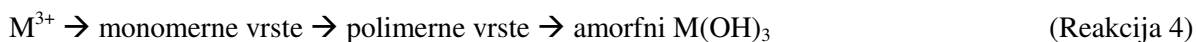
Na katodi običajno poteka reakcija razvijanja vodika, ki je odvisna od pH vrednosti. V nevtralnem ali alkalnem območju se vodik razvija po reakciji 1. V kislem okolju razvoj vodika najbolje opiše reakcija 2.



Reakcije, ki potekajo na anodi, so prikazane z reakcijo 3, kjer M predstavlja material, uporabljen za anodo.



Po tvorbi M^{3+} se izvrši nekaj kompleksnih mehanizmov, katerega rezultat so proizvedene kovinske hidroksidne flokule. Splošno lahko poenostavljen mehanizem zapišemo z reakcijo 4 (Koby in Delipinar, 2008).



V primeru visokega standardnega potenciala na anodi se pojavijo sekundarne reakcije, predvsem nastajanje kisika, prikazano z reakcijo 5.



Standardni elektrodni potencial (krajše standardni potencial ali standardna napetost) je merilo za lastnosti kovin, da bi se oksidirale in tvorile pozitivno nabite ione (Roš, 2015).

Elektro proizvedena Al^{3+} ali Fe^{2+} takoj spontano reagirata, tako da nastanejo ustrezni hidroksidi in/ali polihidroksidi. Izračun učinkovitosti raztapljanja elektrod temelji na Faradayevem zakonu, ki omogoča izračun teoretične količine raztopljenega materiala (Al, Fe ...), ki prehaja v raztopino (Holt, 2002; Kuokkanen in sod., 2015a), po enačbi 1, kjer m predstavlja maso raztopljenih kovin (g), I električni tok (A), t reakcijski čas (s), MW molsko maso anodne kovine (g/mol), Z valenčno število ionov posamezne snovi ($Z_{\text{Al}} = 3$, $Z_{\text{Fe}} = 2$) in F Faradayeva konstanto (96.485 As/mol).

$$m = \frac{I \cdot t \cdot MW}{Z \cdot F} \quad (\text{En. 1})$$

Reakcije 1, 2, 3 in 5 predstavljajo prevladujoče elektrokemijske polčlenske reakcije pri reaktorjih z aluminijevimi anodami in z inertnimi katodami. Dejanski potencial je odvisen od materiala elektrod in narave raztopine. Nernstovo enačbo (En. 2) uporabljamo za izračun potenciala E v ravnotežju za katerokoli reakcijo polčlena (Orna in Stock, 1989).

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln K_c \quad (\text{En. 2})$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{ZF} \quad (\text{En. 3})$$

V enačbi 3 je E^0 standardni elektrodni potencial, ki je odvisen od spremembe Gibbsove proste entalpije (ΔG), valenčnega števila ionov posamezne snovi ($Z_{Al} = 3$, $Z_{Fe} = 2$) in Faradayeve konstante. Pri enačbi 2 predstavlja R plinsko konstanto (8,314 J/mol), T absolutno temperaturo, F Faradayevo konstanto (96.485 As/mol) in K_c konstanto ravnotežja reakcije.

Skupen potencial za reaktor (E_{reak}) se izračuna kot vsota potenciala na anodi (E_a), katodi (E_k) ter potenciala raztopine (E_{razt}) in izgub (E_{izg}), prikazano z enačbo 4. Potential raztopine je funkcija prevodnosti σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$), razdalje med elektrodami Δb (cm) in gostote električnega toka katode i_c (A/cm^2), prikazano z enačbo 5. E_{izg} je vključen zaradi potenciala izgub, kot npr. energija, ki je potrebna, da čim bolj izničimo vpliv pasivacije. Potential reaktorja določajo tudi lastnosti raztopine, geometrija elektrod in obratovalni parametri reaktorja (Holt in sod., 2002).

$$E_{reak} = E_k - E_a - E_{razt} - E_{izg} \quad (\text{En. 4})$$

$$E_{razt} = \frac{\Delta b i_c}{\sigma} \quad (\text{En. 5})$$

Pasivacija zmanjšuje učinkovitost EC, saj zavira (inhibira) korozijo. Tvorba inhibicijske plasti, običajno oksidne, na površini elektrod onemogoča sproščanje kovine in prenos elektronov ter tako omejuje oddajanje koagulantov v raztopino. S časom pasivacijska plast narašča in s tem zmanjšuje učinek EC (Holt in sod., 2002). Novikova in sodelavci (1982) so uporabili različne metode za preprečevanje in/ali nadzor pasivacije, kot so spreminjanje polaritete elektrod, dodajanje inhibicijskih agentov in hidro-mehansko čiščenje elektrod. Za najučinkovitejšo in najzanesljivejšo metodo so izbrali redno mehansko čiščenje elektrod. Prav tako lahko z enostavnim periodičnim spreminjanjem polaritete zagotovimo ustrezno kontrolo pasivacije.

Tokovna učinkovitost

Tokovna učinkovitost (φ) procesa EC je izračunana po enačbi 6 in temelji na primerjavi m_{dej} – dejanske spremembe mase elektrod (g) (razlika mase na začetku in koncu poskusa) in m_{teo} – teoretične

količine anodnega raztapljanja (g), izračunane po Faradayevem zakonu (En. 1) (Şengil in Özacar, 2009).

$$\varphi = \frac{m_{dej}}{m_{teo}} \cdot 100 \quad (\text{En. 6})$$

Teoretična količina anodnega raztapljanja je pogosto presežena v mnogih realnih aplikacijah EC z rezultati, ki močno odstopajo. Ta pojav se imenuje superfaradična učinkovitost (angl. superfaradic efficiencies). Mnoga eksperimentalna dela v znanstvenih raziskavah navajajo, da je bila superfaradična učinkovitost med 105 in 215 % teoretično pričakovane vrednosti (Kongjao in sod., 2008, Mouedhen in sod., 2008; Şengil in Özacar, 2009; Yetilmezsoy in sod. 2009; Terrazas in sod., 2010).

Superfaradično učinkovitost pripisujejo posledici jamičaste korozije (angl. pitting corrosion) (Mameri in sod., 1998, Shen in sod., 2003). Zanj je značilen pojav vdolbin in jamic nepravilnih oblik na površini aluminija v obliki belih kosmičev. Premer in globina jamic je odvisna od kvalitete aluminija, korozivnega medija in od lastnosti okolja, kateremu je izpostavljen aluminij. Jamičasta korozija je lokalizirana oblika korozije, ki je značilna za kovine, katerih odpornost proti koroziji temelji na tako imenovanem zaščitnem pasivnem oksidnem sloju. Takšni sloji so prisotni npr. na površini nezaščenega aluminija in so sestavljeni iz tankega oksidnega sloja. V splošnem velja, da se pojavi predvsem v raztopinah, kjer je prisoten klorid, npr. NaCl (McCafferty 2003, Refaey in sod. 2004). Kloridni ioni se vežejo na naravno oksidno plast, čemur sledi deformacija oksidne plasti v najšibkejših točkah in nastanek nekaj nanometrov širokih razpok. Plast na površini razpoka in aluminij hitro oksidira, pri čemer nastane kompleksen kloridni intermediat AlCl_4^- (Žerjav in Finžgar, 2016). Prav tako dolgotrajna potopitev elektrod povzroči počasno raztapljanje, poleg tega lahko pride do katodnega raztapljanja, predvsem kadar je za material uporabljen aluminij, zaradi lokalnega zmanjšanja vrednosti pH-ja na površini katode. To se zgodi zaradi formacije OH^- , glede na reakcijo 1, ali porabe hidronijevega iona (H_3O^+) (Picard in sod. 2000, Sillanpää, 2014). V primerih, če je potencial anode dovolj visok, se lahko tvorijo aktivne vrste klora, kot so Cl_2 , HClO , OCl^- , ki lahko potem oksidirajo onesnaževala in istočasno oksidirajo anodni material, kar lahko izboljša učinkovitost EC-reaktorja (Kuokkanen in sod., 2015b).

2.1.1.1 Elektrokemijska kinetika

S pomočjo termodinamike je moč doseči pogoje stabilnosti posameznih snovi, ne moremo pa določiti stopnje, s katero se te snovi približujejo ravnotežju. Za določitev obratovalnih pogojev reaktorja moramo predvideti kinetiko vseh reakcij. Pri EC stopnjo dodajanja koagulanta določa kinetika elektrod. Reakcije pri EC so heterogene in potekajo v prostoru med elektrodo in raztopino. Med površino elektrode in raztopino nastaneta potencialni ter koncentracijski gradient. Snovi, ki se reducirajo ali oksidirajo, morajo difundirati iz raztopine na površino elektrod, kjer poteka prenos

elektronov. Elektrokemijske reakcije so omejene bodisi s prenosom naboja ali s prenosom mase, zato sta oba pomembna pri določanju hitrosti reakcij (Holt, 2002).

Prenos naboja se pogosto opisuje z Butler-Volmerjevo enačbo (En. 7), ki povezuje tok s prenapetostjo elektrod η (mV). Prenapetost je merilo za stopnjo polarizacije, tj. odmik od ravnotežne vrednosti E_0 (En. 8). Butler-Volmerjeva enačba opisuje kinetiko posamezne stopnje, prenos samo enega elektrona, ko lahko zanemarimo difuzijo. V enačbi i predstavlja gostoto električnega toka (A/cm^2), i_0 izmenjalno gostoto električnega toka (A/cm^2), α_A predstavlja brezdimenzijski koeficient anodnega prenosa in α_K predstavlja katodni koeficient prenosa (kjer velja $\alpha_A = 1 - \alpha_K$) (Holt, 2002).

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_A Z F \mu}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_K Z F \mu}{RT}\right) \right\} \quad (\text{En. 7})$$

$$\mu = E - E_0 \quad (\text{En. 8})$$

Pri sistemih z visoko prenapetostjo, je člen, ki opisuje katodno reakcijo, približno enak nič. V tem primeru se Butler-Volmerjeva enačba lahko poenostavi v Tafelovo enačbo (En. 9). Tafelovi parametri se lahko nastavijo eksperimentalno za anodno in katodno polarizacijo. Naklon polarizacijske krivulje je enak Tafelovemu parametru β in povezuje površinsko prenapetost η_{pov} (V) z gostoto električnega toka i (A/cm^2) (Holt, 2002).

$$\mu_{pov} = \beta \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (\text{En. 9})$$

V ravnotežju, kjer tok ne teče, sta dobljeni potencial in tok znana kot mešani potencial in izmenjalna gostota električnega toka. Določamo ju iz presečišča anodne in katodne polarizacijske krivulje.

Če se eksperimentalno določena polarizacijska krivulja približuje konstantni vrednosti gostote električnega toka, tj. omejujoči (limitirajoči) gostoti električnega toka i_L (A/cm^2), potem je sistem koncentracijsko polariziran (En. 10 in 11). Povišanje koncentracijske prenapetosti η_{CON} bi v takem primeru imelo minimalen vpliv na hitrost reakcij, saj je difuzija s površine elektrode v raztopino omejujoči korak (Holt, 2002).

$$\mu_{CON} = \frac{2,303RT}{ZF} \log\left[1 - \frac{i}{i_L}\right] \quad (\text{En. 10})$$

$$i_L = \frac{ZF D_i c_i}{\delta} \quad (\text{En. 11})$$

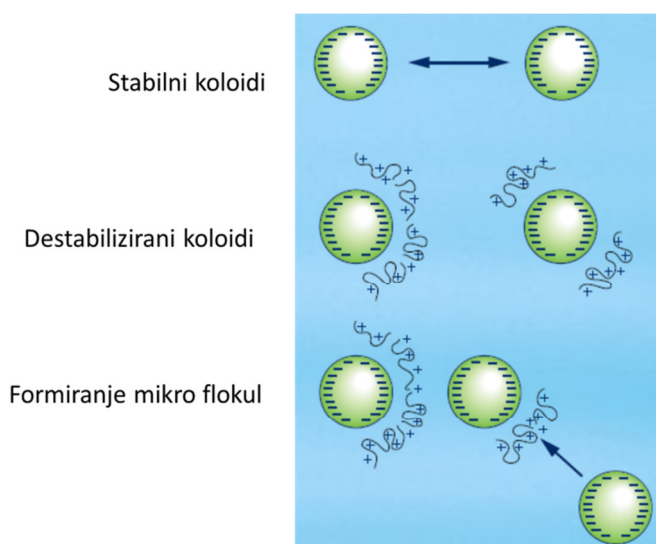
D_i predstavlja difuzivnost komponente i (m^2/s) in c_i koncentracijo komponente i (mL/L).

2.1.2 Koagulacija in flokulacija

Koagulacija je ključna značilnost EC-reaktorjev, saj opisuje interakcijo med koagulantom in onesnaževalom. Naloga koagulanta je, da destabilizira koloidno suspenzijo z zmanjševanjem privlačnih sil. Tako zniža energijsko mejo in omogoči delcem, da se združijo v agregate. Predvideni so različni koagulacijski mehanizmi, ki so odvisni od obratovalnih pogojev in od fizikalno-kemijskih lastnosti raztopine, onesnaževala in koagulanta (Holt in sod., 2002).

Pri koagulaciji navadno destabiliziramo koloidne ione s kovinskimi kationi (Al^{3+} , Fe^{3+}) (Slika 5), zato se koloidni delci med seboj združujejo v večje aglomerate – kosme. V obravnavanem procesu se istočasno vršita koagulacija in flokulacija, zato ni ostre meje med obema pojmom (ZRC SAZU, 2017).

Pri flokulaciji se iz suspenzije izkosmičijo koloidi. Proces je lahko spontan ali izzvan z dodatkom flokulanta. Od obarjanja (precipitacije) se razlikuje po tem, da so delci pred flokulacijo v tekočini suspendirani kot koloidi in ne raztopljeni kot v pravi raztopini. Med flokulacijo se delci ne oborijo, ampak ostanejo v suspenziji kot kosmiči. Flokulacija je učinkovita, če so delci površinsko nabiti. Flokulant je navadno vodotopna močno polarna snov, ki ima nasprotni naboj od delcev. Takšne snovi nastanejo pri EC, ko se v vodi sproščata Fe^{+3} ali pa Al^{+3} , odvisno od vrste elektrode. Fe^{+3} ali Al^{+3} kemično reagirata s fosfati, pri čemer se oborita težko topni FePO_4 ali AlPO_4 , pri čemer poteka proces obarjanja ali flokulacije (Hermann, 1987).

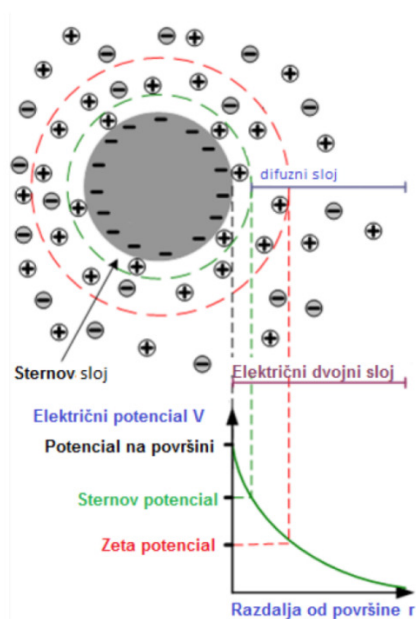


Slika 5: Mehanizem formiranja mikroflokul (povzeto po SNF Floerger; <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf>; 15. 5. 2017).

Figure 5: Basic principle of coagulation (adapted from SNF Floerger; <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf>; 15. 5. 2017).

EC ima v primerjavi s klasično koagulacijo večjo učinkovitost in nekaj prednosti. Pri klasični koagulaciji dovajamo koagulant v obliki soli, ki v raztopini razpade s hidrolizo aluminijevih kationov ter tako vpliva na sestavo in pH raztopine. Tako npr. aluminijev sulfat nakisa vodo. Nasprotno pa aluminij, doveden z EC, ne nosi s seboj anionov soli, zato se običajno pH stabilizira v alkalnem območju (Holt, 2002).

Pri EC je stabilnost onesnaževala določena z njegovimi fizikalno-kemijskimi lastnostmi. Onesnaževala, sestavljena iz podobno nabitih delcev, se odbijajo in z odbojnimi silami tvorijo stabilen koloidni sistem z nasprotno nabitimi ioni – običajno so to hidroksidni (OH^-) ali vodikovi (H^+) ioni, ki jih privlačijo nabiti delci onesnaževala. Tako se okoli negativno nabitega delca tvori dvojna plast, znana tudi kot Sternova in difuzna plast (Letterman in sod., 1999) (Slika 6). Elektrostatične odbojne sile dvojnih plasti odbijajo delce, medtem ko jih van der Waalsove sile privlačijo. Teorija DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey in Overbeek) opisuje delovanje teh odbojnih in privlačnih sil (Derjaguin and Landau, 1993).



Slika 6: Struktura električne dvojne plasti in razporeditev potenciala v njej (povzeto po Kuokkanen, 2016).

Figure 6: The structure of the electrical double layer and distribution of potential in the electrical double layer (adapted from Kuokkanen, 2016).

Za ločitev delcev moramo najprej premagati energijski nivo odbojnih sil. Zeta potencial uporabljamo kot eksperimentalno merilo za efektivni naboj delca, ko se premika skozi raztopino. Zeta potencial je tako neposredni pokazatelj stabilnosti raztopine (Letterman, 1999; Holt, 2002; Atkins in de Paula 2006). Holt in drugi so leta 2002 poročali, da izoelektrična točka sovpada z najučinkovitejšim odstranjevanjem onesnaževala v saržnem reaktorju. Merjenje zeta potenciala je pomembna značilnost

katerega koli procesa EC (Holt, 2002), kjer je pokazatelj stabilnosti in možnega koagulacijskega mehanizma.

Koagulacija s kovinskimi kationi

Kovinski kation lahko neposredno reagira z onesnaževalom, hidrolizira in tvori kovinske komplekse s hidroksidi ali pa se obarja. Obnašanje kovinskega kationa je odvisno od lastnosti onesnaževala, pH-ja in koncentracije raztopine (Holt, 2002).

Mehanizem odstranjevanja onesnaževala s procesom EC je v nadaljevanju pojasnjen za primer uporabljenega materiala elektrod aluminija in železa, saj sta ti dve kovini največkrat uporabljeni pri čiščenju odpadnih voda s procesom EC.

Aluminij

Če uporabljamo aluminijevo elektrodo, poteka na anodi naslednja reakcija (Reakcija 6).



Rezultat čiščenja OV z aluminijevimi elektrodami je nastanek monomernih vrst, kot npr. Al^{3+} , ki se pri ustreznem pH-ju preoblikujejo najprej v hidrokside $\text{Al}(\text{OH})_3$ in končno v polimerno vrsto aluminija $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$, po reakciji 7 in 8 (Mashhad, 2010; Roš, 2015).



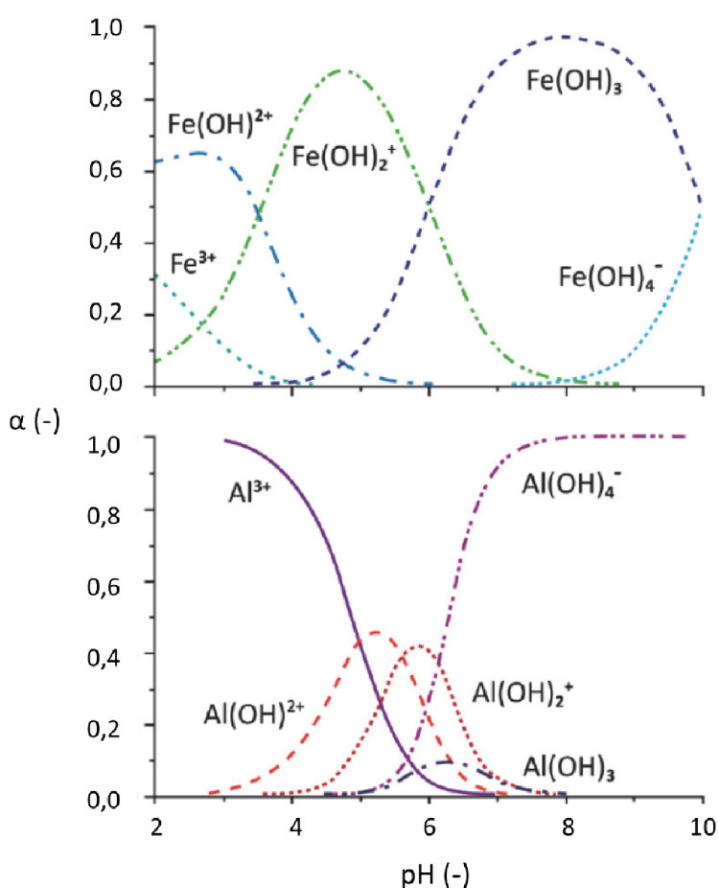
Termodinamika določa in kvantificira stabilne vodne raztopine. Reakcije 9–12 opisujejo tvorbo mononuklearnih kompleksov, kjer smo za material elektrod uporabili aluminij (Holt, 2002).



Kot prikazujejo reakcije 9–12, tvorba H^+ ionov na anodi povzroča nizke vrednosti pH-ja, tako nastaja kislo območje okoli anode, medtem ko pH na katodi narašča (Mouedhen in sod., 2008).

Če upoštevamo le mononuklearne delce, lahko določimo vrsto aluminijevega hidroksida (α) pri določeni pH vrednosti. Porazdelitveni diagram na sliki 7 prikazuje obseg hidrolize, ki je odvisna od koncentracije kovine in pH vrednosti. Z rastjo pH vrednosti se tako spreminja dominantna vrsta, za aluminij od aluminijevega kationa ($Al^{3+}_{(aq)}$) do aluminijevega hidroksida ($Al(OH)_4^-_{(aq)}$) (Holt, 2002), za železo od železovega kationa ($Fe^{3+}_{(aq)}$) do železovega hidroksida ($Fe(OH)_4^-_{(aq)}$) (Kuokkanen, 2016).

Hidroksidni kationski kompleksi imajo adsorpcijski značaj in lahko odstranijo koloidne delce s površinsko nevtralizacijo ali z adsorpcijo. Prav tako je možno, da amorfen aluminijev hidroksid onesnaževala ujame v svojo strukturo (Mollah in sod., 2001, Mouedhen in sod., 2008). Nastale komplekse zlahka izločimo iz vzorca s procesom sedimentacije in/ali s flotacijo s pomočjo H_2 .



Slika 7: Molski deleži raztopljenih produktov hidrolize v ravnotežju z amorfnimi hidroksidi Fe (III) in Al (III) (povzeto po Kuokkanen, 2016).

Figure 7: Mole fractions of dissolved hydrolysis products in equilibrium with amorphous hydroxides for Fe(III) and Al(III) (adapted from Kuokkanen, 2016).

Železo

Podobno kot aluminij lahko za tvorbo koagulantov uporabimo železovo elektrodo, kje potekajo reakcije 13–20 (Mollah in sod., 2001; Roš, 2015).

Mehanizem 1

Anoda



Katoda

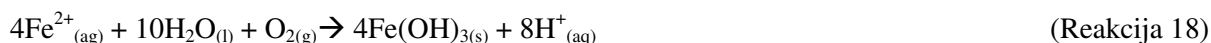


Celotna reakcija



Mehanizem 2

Anoda



Katoda



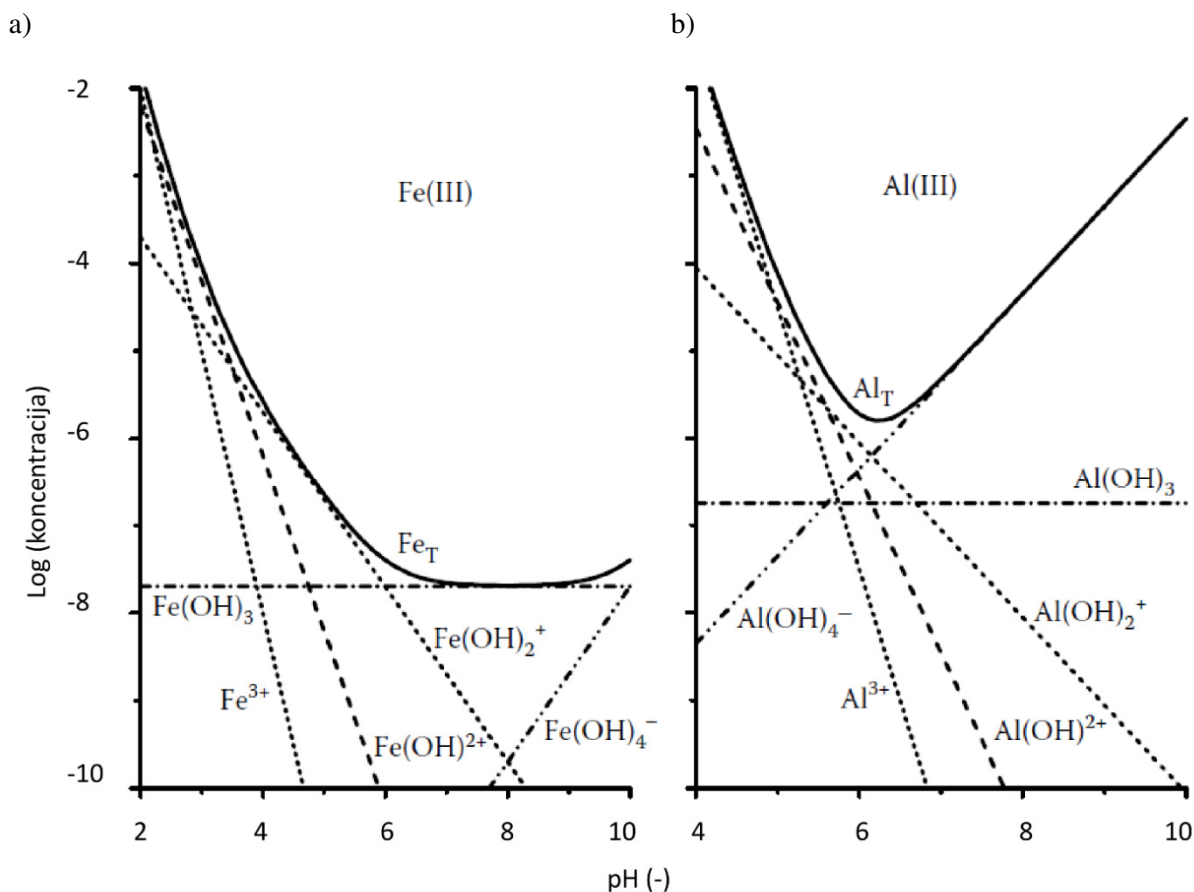
Celotna reakcija



S pomočjo železovega hidroksida $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ lahko iz vodnih sistemov onesnaževala odstranimo z vezavo ali elektrostatično privlačnostjo in kasnejšo koagulacijo (Mollah in sod., 2001).

Diagram topnosti aluminijevega hidroksida $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ je prikazan na sliki 8a. Meja topnosti označuje termodinamsko ravnotežje med dominantno vrsto aluminija v raztopini pri določeni pH vrednosti raztopine in trdno obliko aluminijevega hidroksida. Najmanjša topnost (0,03 mg Al/L) je pri vrednosti pH 6,3 in narašča, ko raztopina postaja bodisi bolj kisla ali bazična (Letterman in sod., 1999).

Kot prikazuje slika 8b, so v vodnih raztopinah oblike Fe (III) odvisne od pH vrednosti, kjer za vsak dani pH in analitsko koncentracijo Fe (III) prikazuje, ali je $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ v trdi obliki nasičen ali ne, ter podaja koncentracije vseh vrst Fe (III) oblik v raztopini. Topnost $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ se poveča v kislem in bazičnem območju. Fe (III) je najmanj topen v območju pH vrednosti 8. Pri nižjih pH vrednostih (< 6) so prevladujoče kationske oblike (vrste) $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Pri pH vrednostih, večjih od 8, je glavna topna monomerna anionska vrsta $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (Kang, 1994).



Slika 8: Diagram topnosti a) za aluminijev hidroksid $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ in b) za železov (III) hidroksid glede na mononuklearne vrste v čisti vodi (povzeto po Gregory, 2006).

Figure 8: Solubility diagram a) of aluminium hydroxide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ and b) of iron (III) hydroxide considering only mononuclear species in pure water (adapted from Gregory, 2006).

Oba diagrama, tako porazdelitveni kot diagram topnosti, enostavno določata vrsto Al ali Fe hidroksida, čeprav so v resnici ti sistemi kompleksnejši.

Po dodatku kovinskega koagulant (flokulanta) pride do tvorbe agregatov na več načinov (Letterman in sod., 1999), vendar pri vsakem pride do drugačne interakcije med koagulantom (flokulantom) in delcem onesnaževala. V disertaciji smo se osredotočili na odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV. Tako v nadaljevanju podajamo primer odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ s procesom EC z aluminijevimi in železovimi elektrodami. Železovi (Fe^{+3}) ali aluminijevi (Al^{+3}) ioni, ki se sproščajo v vodo pri EC, reagirajo

kemično s fosfati, pri čemer se izločata kot težko topna železov ali aluminijev fosfat. Topnostni produkt za FePO_4 je $K_{\text{sp}} = 9,9 \cdot 10^{-16}$, topnostni produkt za AlPO_4 pa je $K_{\text{sp}} = 9,8 \cdot 10^{-21}$ (Perry, 1999).

Kemijske reakcije obarjanja fosfatov so naslednje (Reakcije 21 – 23).



Železovi ali aluminijevi ioni lahko reagirajo kemično tudi z različnimi drugimi onesnaževali v vodi in jih oborijo.

Avtorji v novejši literaturi navajajo uporabo magnezijevih elektrod pri čiščenju OV z EC, saj kot končni produkt pridobimo struvit. Struvit je fosfatni mineral s formulo $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Znan je kot počasi se topeče gnojilo. Za neposredno gnojenje zemlje ima struvit določene prednosti v primerjavi z uporabo gnojil v tekočem stanju: enostavna uporaba, nizki transportni stroški, zmanjšanje skladiščne kapacitete, brez smradu, preprečeno onesnaževanje s patogenimi organizmi (Tao in sod., 2016). Vsak izločen fosfor iz OV je koristen z vidika varovanja voda in koristne izrabe fosforja za kmetijske namene. Poleg tega struvit, pridobljen iz OV, zmanjša potrebo po uporabi kemičnih gnojil, pridobljenih iz fosfatnih kamnin, ki predstavljajo neobnovljive geološke rezerve. Struvit se v okolju raztaplja počasi, s stopnjo topnosti sproščanja hranil, primerno za rast pridelka. Njegova nizka topnost preprečuje, da bi struvit prispeval k značilnim težavam z gnojenjem (izpiranje hranil in posledično onesnaževanje vode z nitrati) (Nkoa, 2014).

Obarjanje struvita je ena izmed tehnik, ki se uporablja za ponovno uporabo P iz OV. Obarjanje struvita prikazujejo reakcije 24–26 (Kruk in Oleszkiewicz, 2014; Kim in sod., 2018).



Reakcije

Na anodi



Na katodi:

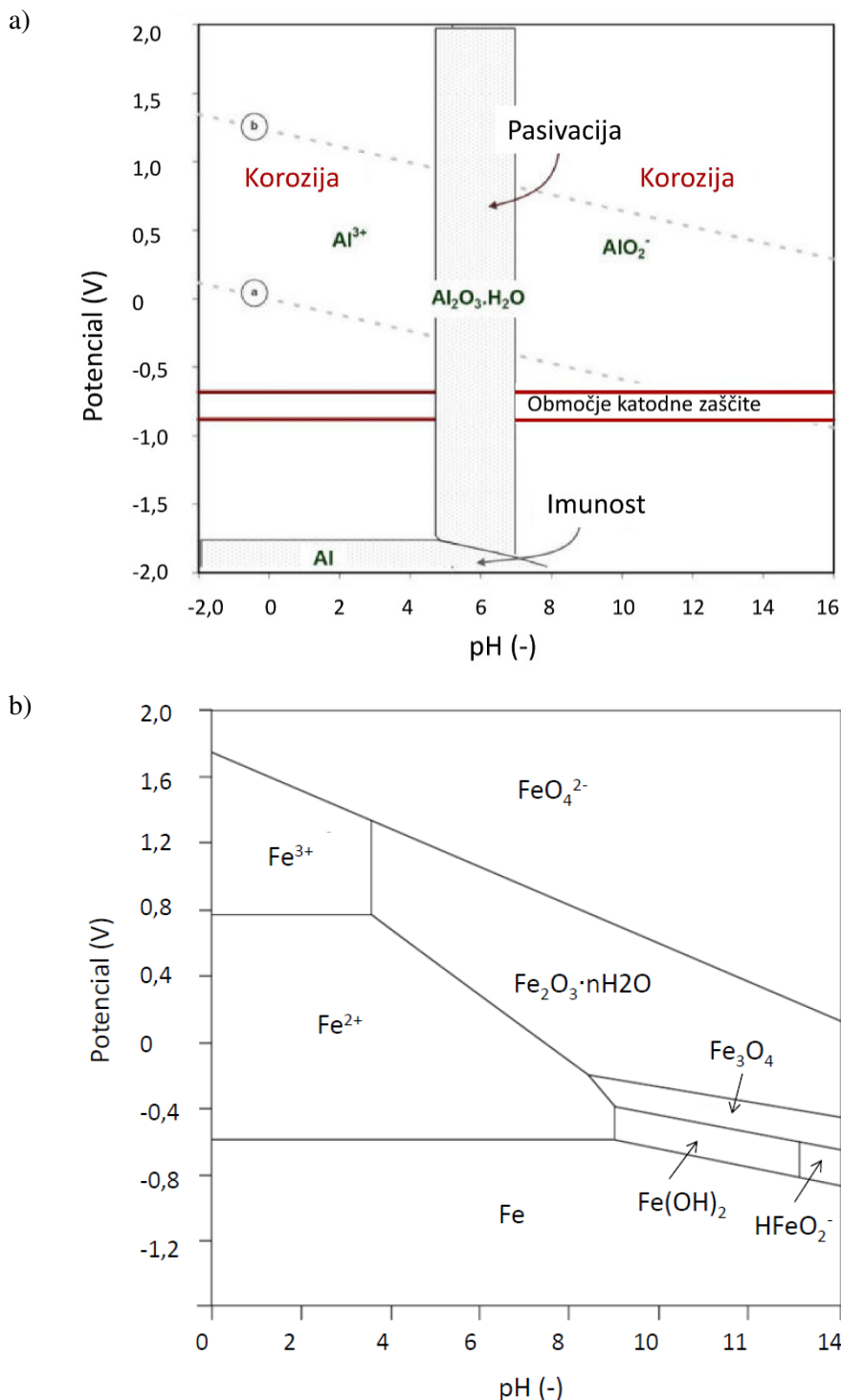


Pri adsorpciji pride do vezave koagulant in delca onesnaževala na določenih mestih. Pri vezavi, ki je odvisna od nabojev, govorimo o koagulacijskem mehanizmu nevtralizacije naboja. Pri obarjanju pride do interakcije onesnaževala in oborine kovinskega hidroksida. Ko se koagulant obarja, lahko reagira z delci onesnaževala tako, da jih veže na oborino. Vsak prebitek koagulant pa se obarja kot kovinski hidroksid in tvori polimerni hidroksidni flok, ki zamreži delce onesnaževala. Koagulant pa lahko ostane tudi topen v vodi. Težko je oceniti, kateri izmed navedenih mehanizmov bo prevladujoč, ker je vsak odvisen od koncentracije koagulant, lastnosti delcev onesnaževala ter od interakcij med koagulantom in onesnaževalom (Holt, 2002).

Privlačne sile, ki omogočajo fizikalno vezavo delcev nečistoč na površino, sestavljajo naslednje medmolekularne privlačne sile (Drev, 2017). Disperzijske sile (D-sile), ki jih pogosto imenujemo Van der Walsove sile, so neusmerjene in delujejo na kratke razdalje. Niso odvisne od temperature. Sile, ki delujejo med dipoli (O-sile) so usmerjene. Pojavljajo se poleg D-sil, kadar imajo molekule polarne atomske skupine. Delujejo na večje razdalje in so močno odvisne od temperature. Zaradi toplotnega gibanja se dipoli dezorientirajo, kar povzroči slabljenje privlačnih sil. Indukcijske sile (I-sile) se pojavljajo pri deformaciji elektronskega oblaka z električnim poljem atomske skupine, posebno zaradi delovanja dipola. Os inducirane dipola je gibljiva, zato niso temperaturno odvisne. Vodikove vezi (H-sile) so močno usmerjene privlačne sile med molekulami. Pojavijo se poleg disperzijskih in dipolnih sil, kadar imajo molekule atomske skupine z rahlo vezanim aktivnim vodikom. Vodikova vez nastane, kadar pride H atom med dva močno elektro negativna atoma. V porah obarjenega fosfata in koagulirani biomasi pa se lahko pojavi tudi kapilarna kondenzacija onesnaževala, če je v tekoči obliki (Drev, 2017).

E-pH diagram

Poubaixovi E-pH diagrami označujejo predele, kjer so posamezne vrste termodinamsko stabilne (Slika 9). Tako opisujejo stabilnost kovin v različnih vodnih raztopinah (Holt in sod., 2002).

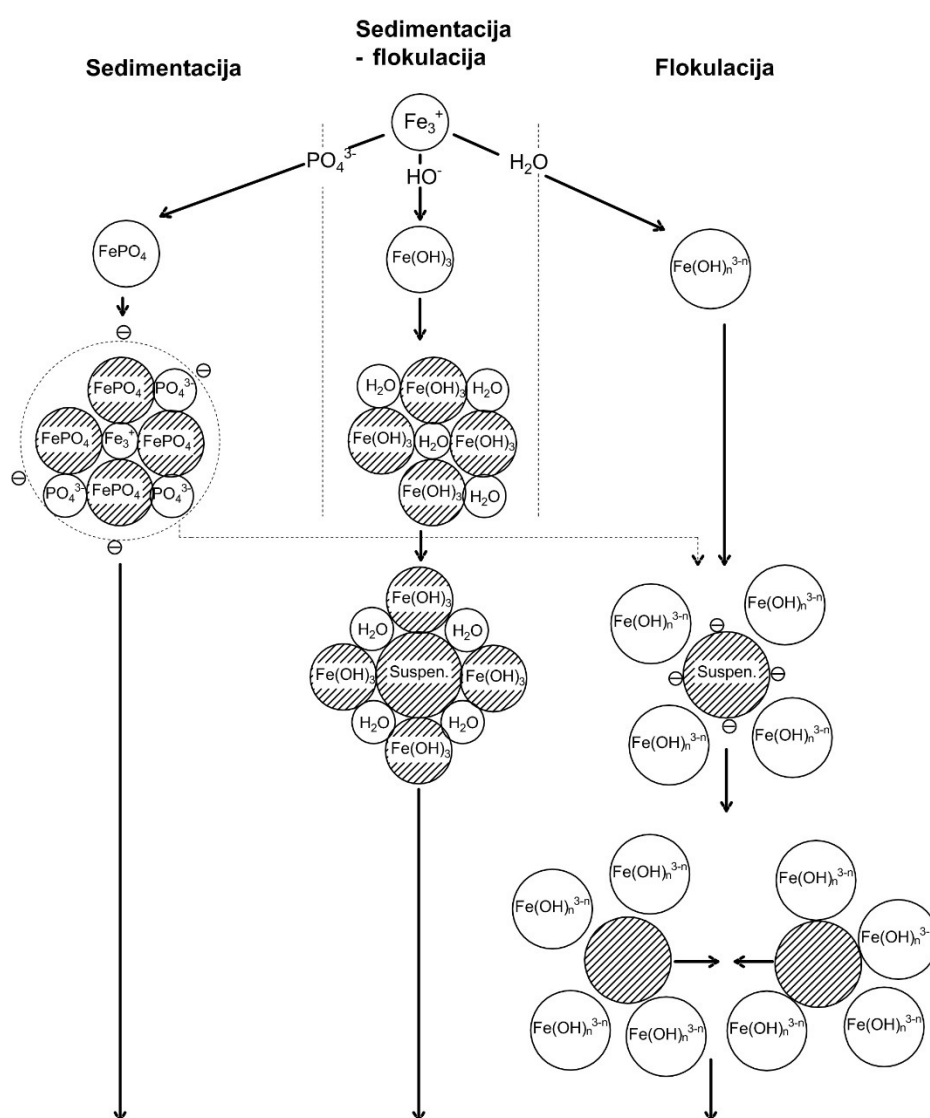


Slika 9: E-pH (Pourbaix) diagram pri 25 °C za a) aluminij (povzeto po <http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm>) in b) železo povzeto po https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram; 19. 4. 2017).

Figure 9: E-pH (Pourbaix) diagram at 25 °C of a) aluminum (adapted from <http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm>) and b) iron (adapted from https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram; 19. 4. 2017).

Na sliki 9 je predstavljeno elektrokemijsko ravnotežje za sistem aluminij – voda in železo – voda, kjer so označeni predeli imunosti, pasivacije in korozije. EC zahteva korozijo aluminija ali železa. Iz teh diagramov je razvidno, kakšni so optimalni pogoji za korozijo aluminija ali železa (določen pH in potencial), pri katerih se aluminij ali železo sproščata v raztopino.

Pri EC so kemijske in elektrokemijske reakcije združene, ta povezanost je predstavljena na Vennovem diagramu (Slika 4) s področjem pokrivanja elektrokemijskih procesov in koagulacije. Koagulacija (flokulacija) je drugi pomemben temelj EC, ki pripravi onesnaževalo na odstranjevanje. Agregat onesnaževala je pripravljen na separacijo. Na sliki 10 je prikaz kemijskega obarjanja fosfatov z železom ter istočasne flokulacije in sedimentacije.



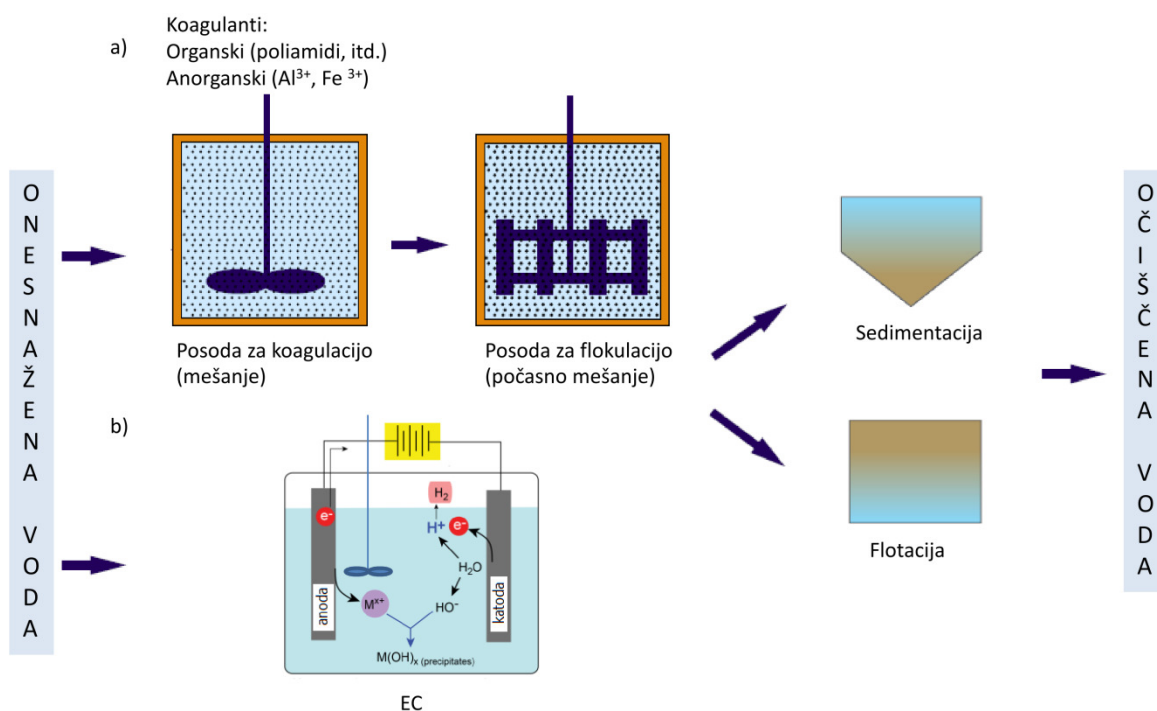
Slika 10: Prikaz kemijskega obarjanja fosfatov z železom ter istočasne flokulacije in sedimentacije (povzeto po Drev, 2017).

Figure 10: Scheme of chemical precipitation of phosphates with iron and simultaneous flocculation and sedimentation (adapted from Drev, 2017).

2.1.3 Separacijske metode

S kombinacijo fizikalno-kemičnih procesov, ki se odvijajo znotraj EC-reaktorja, določimo prevladujoč mehanizem separacije. Tu se pojavljata dve glavni sili, ki odstranjujeta onesnaževalo: gravitacija in vzgon, s pomočjo katerih določimo glavno pot odstranjevanja onesnaževala (sedimentacija ali flotacija). Znano je, da gostota električnega toka določa količino izločenega koagulanta, količino proizvedenih mehurčkov in da vpliva na režim tekočine (mešanje) znotraj reaktorja (Holt, 2002). Holt in njegovi sodelavci (2002) so v svoji študiji ugotovili, da nizek električni tok proizvaja nizko gostoto mehurčkov, kar vodi v nizek vzgonski tok in nizko mešanje znotraj reaktorja, kar pa tudi spodbuja mehanizem sedimentacije. Povečanje električnega toka povzroči povečanje gostote mehurčkov in povišanje stopnje mešanja, kar daje prednost flotaciji pred sedimentacijo.

Končni korak pri procesu EC je način odstranjevanja onesnaževala, ki je odvisen od velikosti in strukture agregata ter od pogojev, ki so prisotni v reaktorju, od mešanja in dvigovanja (Holt, 2002). V primeru saržnih reaktorjev se separacija vrši *in situ*, izločena onesnaževala v obliki oborine ali flokul iz OV izločimo s separacijskim mehanizmom flotacije in sedimentacije (Slika 11) (Holt, 2002).



Slika 11: Shematski prikaz izločanja onesnaževal iz odpadne vode po a) klasični koagulaciji/flokulaciji; b) EC (povzeto po SNF Floerger; <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf>; 15. 5. 2017).

Figure 11: Schematic overview of separation of pollutants from wastewater after a) classical coagulation/flocculation; b) EC (adapted from SNF Floerger; <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf>; 15. 5. 2017).

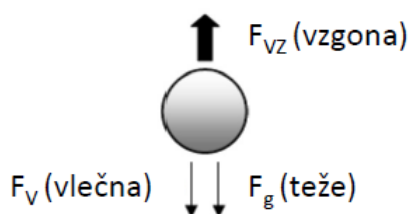
2.1.3.1 Flotacija

Proces flotacije je dobro uveljavljen in so ga avtorji Dai in sod. (2000) in Matis (1995) tudi podrobno raziskali. Glavna razlika med »elektrolitsko flotacijo« in klasičnimi tehnikami flotacije je v nastajanju in velikosti mehurčkov. Dognanja ostalih flotacijskih tehnik, elektroflotacije, flotacije z raztopljenim zrakom (DAF) in reaktorjev z dvigajočim zrakom, lahko uporabimo pri razumevanju flotacijskega procesa v EC-reaktorjih. Elektroflotacija opisuje proizvodnjo elektrolitskih plinov izključno za namen odstranjevanja onesnaževal. Elektrokemija določa stopnjo proizvodnje in velikosti mehurčkov. Njuna povezanost je na Vennovem diagramu predstavljena (Slika 4) s prekrivanjem flotacije in elektrokemijskih procesov (Holt, 2002).

Ena glavnih prednosti flotacije z elektrolitskimi plini je majhna velikost proizvedenih mehurčkov (Matis, 1995). Za dano prostornino plina pomeni manjši premer mehurčkov večjo površino in večje število mehurčkov, s čimer se poveča verjetnost trkov in možnost odstranjevanja finih delcev onesnaževala (Matis, 1995; Matteson in sod., 1995). Matis (1995) je poročal, da je povprečna velikost mehurčkov v EC-reaktorju 50 μm . Sillen in sodelavci (1980) pa so poročali, da so vodikovi mehurčki, proizvedeni na katodi, manjši od kisikovih, proizvedenih na anodi. Fukui in Yuu (1980) sta poročala, da so vodikovi mehurčki, proizvedeni z EC, manjši od 20 μm .

Za določitev povprečne hitrosti dvigovanja in zadrževalnega časa mehurčka moramo proučiti posamezen dvigajoči se mehurček v raztopini. To omogoča določitev povprečnega števila mehurčkov v reaktorju v danem trenutku in režima toka okoli mehurčka. Kontaktni čas, režim tekočine in povprečno število mehurčkov opisujejo obnašanje mehurčkov v reaktorju, s čimer se zagotovi vpogled v proces flotacije pri EC. Pri procesu flotacije na posamezen mehurček delujejo tri sile (Slika 12):

- F_V vlečna sila,
- F_g sila teže,
- F_{VZ} sila vzgona.



Slika 12: Sile na posamezen dvigajoči se mehurček (povzeto po Holt, 2002).

Figure 12: Forces on a single rising bubble (adapted from Holt, 2002).

Tako ravnotežje sil na posamezen dvigajoč mehurček, pri končni hitrosti, lahko opišemo z enačbo 12 (Holt, 2002).

$$F_{VZ} = F_g + F_V \quad (\text{En.12})$$

Holt (2002) je v svojem delu za izračun hitrosti dviganja mehurčka s premerom (d_b) 100 μm ali manj uporabil Stokesov zakon, ki namesto dviganja mehurčka opisuje togo kroglo, pri upoštevanju Reynoldsove konstante $Re_b < 0,1$, ki se ga izračuna po enačbi 13, kjer je u_b končna hitrost mehurčka (m/s), g gravitacijski pospešek ($9,81 \text{ m/s}^2$), d_b je premer mehurčka (μm), ρ_w gostota vode (kg/m^3), ρ_B gostota mehurčka (kg/m^3) in μ viskoznost vode (Pa s).

$$u_b = \frac{gd_b^2(\rho_w - \rho_B)}{18\mu} \quad (\text{En. 13})$$

Gibanje mehurčkov je funkcija njihove gostote, poti in zadrževalnega časa. Gostota električnega toka določa stopnjo proizvodnje elektrolitskega plina, medtem ko geometrija reaktorja (velikost, višina, položaj elektrod, razmerje A_{ef}/V_r) določa njegovo pot. Zadrževalni čas je povprečni čas zadrževanja mehurčka v reaktorju, je funkcija velikosti mehurčka in dolžine poti, ki jo v veliki meri določata obseg mešanja raztopine in globina tekočine, v katero so potopljene elektrode. Holt (2002) v svojem delu navaja, da je pri procesu EC odstranjevanje onesnaževala z mehanizmom flotacije prisotno pri visokem električnem toku (med 1,0 in 2,0 A), medtem ko je sedimentacija prevladujoča pri nizkem toku (0,25 A). Največja stopnja odstranjevanja onesnaževala s flotacijo (0,32 g/min) je bila zabeležena v 5–10 minutnem zadrževalnem času, medtem ko je zadrževalni čas, potreben za sedimentacijo okoli 30–40 minut. Pri toku 0,25 A je prisotno počasno izločanje koagulantov in nizka stopnja mešanja. To povzroči daljši kontaktni čas med koagulantom in onesnaževalom ter s tem boljši izkoristek koagulantov.

Med procesom EC neizbežno nastajajo elektrolitski plini (Reakciji 2 in 5), ki dvigujejo agregate delcev onesnaževala in koagulantov na površino ter z določeno močjo mešanja povečujejo stik med njimi (Holt, 2002). Velja omeniti, da strižne sile, ki nastanejo zaradi mešanja, vplivajo na rast agregatov. Pri majhni gostoti električnega toka nastaja relativno malo mehurčkov, zaradi česar nastopa rahlo mešanje, kar pa je idealno za rast agregatov in flokulacijo. Z naraščanjem gostote električnega toka naraščata tudi gostota mehurčkov in njihova pot navzgor. Te spremembe vplivajo na hidrodinamsko obnašanje in stopnjo mešanja. Velike strižne sile, povzročene z mešanjem, lahko poškodujejo in prelomijo flokule ter s tem zmanjšujejo učinkovitost odstranjevanja onesnaževala (Holt, 2002).

2.1.3.2 Sedimentacija

Sedimentacija ali usedanje je proces, pri katerem se iz vode odstranijo suspendirane snovi, ki so težje od vode. Pri tem velja, da je usedanje hitrejše, v kolikor so delci, ki jih želimo odstraniti, večji in težji. To se doseže v predhodnih fazah koagulacije in flokulacije, kjer se omogoči zlepljanje manjših delcev v večje in težje kosme oz. flokule. Proces potrebuje določen čas, da se izvede, ovira pa ga vsako gibanje. Produkt te faze pri procesu EC je usedlina oz. EC-blato.

Tvorba $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ večjih flokul »sweep flocc« z veliko specifično površino je koristna za hitro adsorpcijo topnih organskih spojin in zajemanje koloidnih delcev. Te flokule polimerizirajo kot prikazuje reakcija 27 (Elazzouzi in sod., 2017).



Nastale komplekse zlahka izločimo iz vzorca s procesom sedimentacije in/ali s flotacijo s pomočjo H_2 . V preglednici 1 je podan potreben čas usedanja delca glede na premer delca in specifično maso delca.

Preglednica 1: Vpliv premera delcev na čas usedanja delca v vodi pri 1 m in temperaturi 25 °C, za delce z različnimi specifičnimi masami (povzeto po Roš in Župančič, 2010).

Table 1: The influence of particle diameter on the particle sedimentation 1 m in water at a temperature of 25 °C, for particles with different specific masses (adapted from Roš and Župančič, 2010).

	Specifična masa delca			Specifična površina delca (m ² /cm ³)
Premer delca	1,05 g/cm ³	2,05 g/cm ³	3,05 g/cm ³	
	Čas usedanja delca			
1 mm	37 s	18 s	1 s	0,006
0,1 mm	1h	31 min	2 min	0,06
10 μm	4 dni	2 dni	3 h	0,6
1 μm	1 leto	0,6 leta	13 dni	6
0,1 μm	117 let	58 let	3,5 let	60

S pomočjo razmerja sil lahko določimo hitrost sedimentacije delca ali agregata. Skupaj z izmerjeno porazdelitvijo velikosti delcev lahko izračunamo povprečni čas odstranjevanja onesnaževal. Nato določimo časovno konstanto za ločevanje delcev. Na hitrost sedimentacije vpliva tudi režim tekočine. Izračunati moramo Reynoldsovo število za delce, katero zagotavlja pretok tekočine okoli delca. Ta analiza ponazarja potek sedimentacije in predstavlja osnovo za primerjavo s separacijskim mehanizmom flotacije (Holt, 2002).

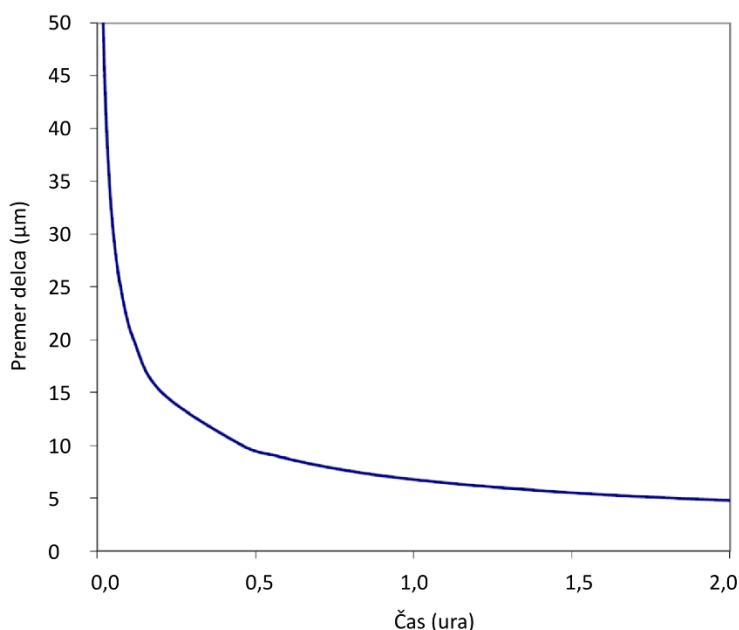
Pri procesu sedimentacije na posamezen delček delujejo enake sile kot pri procesu flotacije na posamezen mehurček, le da so pri procesu sedimentacije sile v drugačnem ravnotežju. Tako ravnotežje sil na posamezen delec, pri končni hitrosti, lahko opišemo z enačbo 14 (Holt, 2002).

$$F_g = F_{VZ} + F_V \quad (\text{En. 14})$$

Hitrosti sedimentacije delca lahko izračunamo po Stokesovem zakonu (En. 15), kjer je u_p končna hitrost delca (m/s), g gravitacijski pospešek ($9,81 \text{ m/s}^2$), d_p je premer delca (μm), ρ_w gostota vode (kg/m^3), ρ_p gostota delca (kg/m^3) in μ viskoznost vode (Pa s).

$$u_p = \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_w)}{18\mu} \quad (\text{En.15})$$

Holt (2002) je po Stokesovem zakonu, s hitrostjo delca, izračunal povprečni čas sedimentacije delca v EC-reaktorju (višina reaktorja $h = 78 \text{ mm}$), kar je prikazano na sliki 13. Za delce s premerom $25 \mu\text{m}$ in več je povprečni čas sedimentacije 5 minut. Z manjšanjem velikosti delca čas sedimentacije eksponentno narašča.



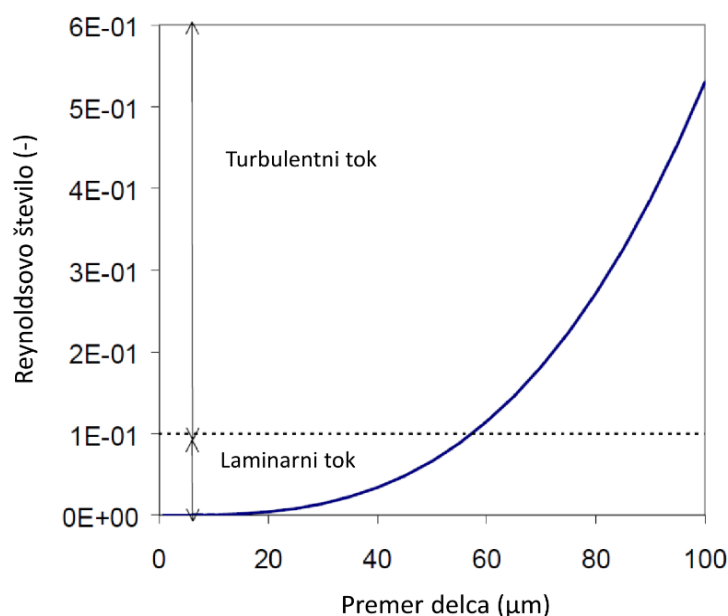
Slika 13: Povprečni čas usedanja delca po Stokesovem zakonu (povzeto po Holt, 2002).

Figure 13: Mean settling time assuming Stokes Law (adapted from Holt, 2002).

Perry in sodelavci (1999) so v svojem delu izračunali Reynoldsovo število za delce glede na hitrost usedanja po enačbi 16, kjer u_p predstavlja hitrost delca (m/s), d_p premer delca (μm), ρ_w gostota vode (kg/m^3) in μ viskoznost vode (Pa s).

$$\text{Re}_p = \frac{u_p d_p \rho_w}{\mu} \quad (\text{En.16})$$

Z naraščanjem premera delca onesnaževala narašča hitrost sedimentacije delca, prav tako narašča Reynoldsovo število, kar je prikazano na sliki 14.



Slika 14: Reynoldsovo število za delce kot funkcija premera delca (povzeto po Holt, 2002).

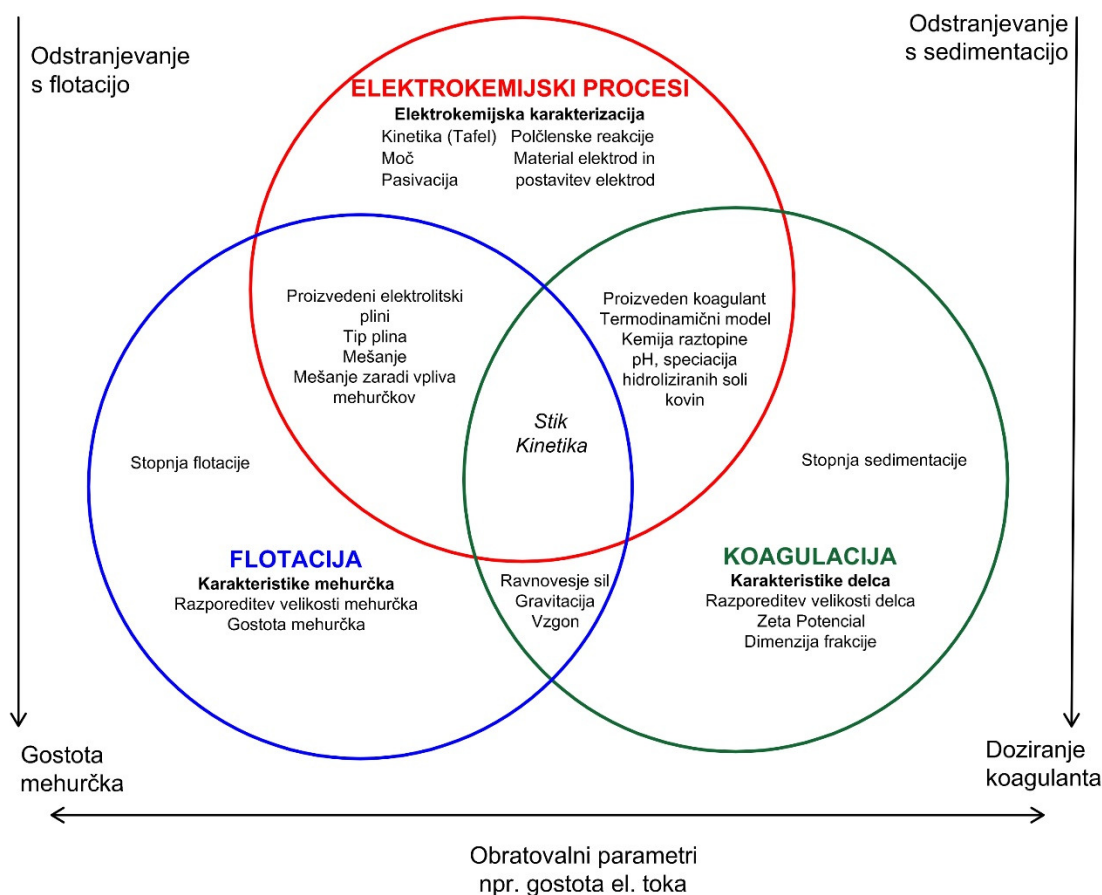
Figure 14: Reynolds number for particle as a function of particle diameter (adapted from Holt, 2002).

Pri uporabi EC na MČN, ki so v večini zastopane kot sistemi SBR, kjer poteka biološko čiščenje OV, kateremu sledi usedanje biomase in odliv očiščene vode, je zaželeno, da procesu obarjanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (koagulacije in flokulacije) sledi sedimentacija namesto flotacije. Elektrokemijski procesi, koagulacija (flokulacija) in flotacija ali sedimentacija so temelji EC. Pri pregledu znanstvenih raziskav lahko ugotovimo, da je samostojno vsak izmed naštetih postopkov dobro proučen, medtem ko so znanstvene objave o kvantitativnem vrednotenju postopkov, prepletenih v EC-sistemu, skromne.

2.2 Sinteza elektrokoagulacije

Ključno za napredek pri praktični uporabi EC je izkoriščanje že znanih postopkov (elektrokemijskih procesov, koagulacije in flotacije), ki se prepletajo pri procesu EC. Delovanje vsakega EC-reaktorja je odvisno od konstrukcije reaktorja (tip, volumen in oblika reaktorja), vhodnih parametrov OV (pH, temperatura, električna prevodnost, tip in koncentracija onesnaževala), načrtovalskih parametrov EC-sistema (material elektrod, razdalja med elektrodami, razporeditev elektrod, aktivna površina elektrod, način mešanja), obratovalnih parametrov (električni tok, reakcijski čas in menjava polaritete), izpeljanih parametrov (gostota električnega toka, razmerje med uporabno površino elektrod in volumnom reaktorja) in interakcij treh glavnih komponent (koagulant, mehurčki, delci onesnaževala), ki nastopajo pri EC. Na sliki 15 je prikazan podaljšan in razširjen konceptualni okvir Vennovega diagrama s prepletanjem treh glavnih postopkov in vseh parametrov, ki vplivajo na uspešnost EC. Osrednjega pomena za razumevanje EC sta stik oz. kontakt (mešanje) in kinetika. Stik opisuje

interakcije med posameznimi komponentami (koagulanti, mehurčki in delci onesnaževala), kinetika pa hitrost interakcij. Zato sta ta dva mehanizma postavljena v presečišču vseh treh postopkov.



Slika 15: Podaljšan in razširjen konceptualni okvir Vennovega diagrama z interakcijami glavnih treh postopkov in izbranih parametrov pri EC (povzeto po Holt, 2002).

Figure 15: Electrocoagulation's relationship between scientific bases and operating parameter represented in a Venn diagram (adapted from Holt, 2002).

Kombinacija fizikalno-kemičnih procesov znotraj EC-reaktorja določa prevladujoči mehanizem separacije. Obstajata dve glavni sili, ki odstranita onesnaževalo, sila teže in vzgona. Ti dve sili predstavljata glavni separacijski poti (sedimentacija, flotacija) za odstranjevanje onesnaževala, predstavljeni sta z navpičnimi puščicami na sliki 15. Kombinacija izbranih parametrov in oblike reaktorja imajo pri separacijskih poteh pomembno vlogo. Gostota električnega toka določa stopnjo doziranja koagulanta in hitrost proizvodnje mehurčkov, prav tako vpliva na mešanje tekočine znotraj reaktorja. Kot na primer, nizek električni tok proizvaja majhno gostoto mehurčkov, kar vodi k majhnemu dviganju in mešanju vsebine reaktorja, kar pa omogoča sedimentacijo. Z naraščanjem električnega toka, se poveča gostota mehurčkov in stopnja mešanja, kar daje prednost flotaciji pred sedimentacijo (Holt in sod., 2002). Tako gostota električnega toka ni samo izbrani parameter, ampak ključni dejavnik pri določanju poti odstranjevanja onesnaževala. Podobno kot kontaktni čas in obseg mešanja lahko spremenita prevladujočo pot odstranjevanja onesnaževala.

Prednosti EC v primerjavi s klasično koagulacijo so naslednje (Chen, 2004; Mollah in sod., 2001; Mashhad, 2010).

1. Očiščena voda s postopkom EC je brez TSS, je bistra, brezbarvna in brez vonja.
2. EC zahteva malo opreme in je enostavna za uporabo, delovanje in nadzor.
3. EC je učinkovita pri odstranjevanju koloidnih delcev in P zaradi električnega toka, ki teče skozi vodo in prisili koloidne delce, da se gibajo hitreje in s tem povečajo učinek koagulacije.
4. Voda, očiščena z EC, vsebuje zelo malo raztopljenih snovi (TDS), kar niža stroške za ponovno uporabo.
5. Flokule, nastale z EC, so podobne flokulam, nastalim s kemijsko koagulacijo, s to razliko, da vsebujejo manj vezane vode, so kislinsko odporne in stabilnejše ter se zato boljše in hitreje ločijo s filtracijo.
6. EC poteka brez uporabe kemikalij, zato je sekundarno onesnaženje s kemikalijami izključeno.
7. V primerjavi s kemijsko koagulacijo se pri EC oblikujejo mehurčki, ki omogočijo izplavljanje določenih snovi (maščob, olja ...) na površino, kjer jih je enostavno odstraniti.
8. Pri EC se proizvede minimalna količina blata, ki je dobro usedljivo in ga je enostavno dehidrirati, saj je večinoma sestavljeno iz kovinskih oksidov/hidroksidov.
9. Na območjih brez električne energije se EC lahko napaja s sončno energijo.
10. Zahteva minimalno in razmeroma enostavno vzdrževanje.

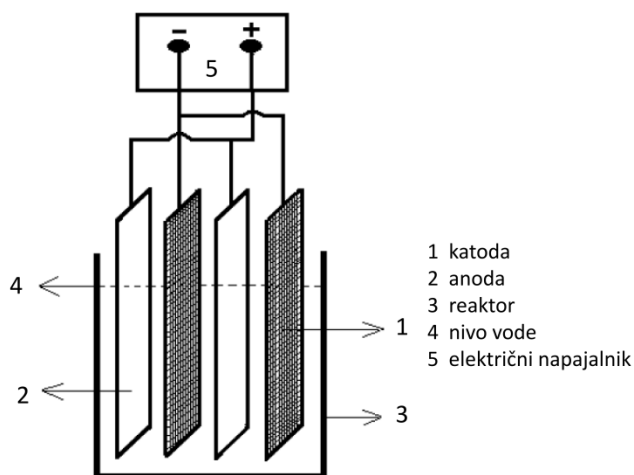
Pomanjkljivosti EC v primerjavi s kemijsko koagulacijo so naslednje (Chen, 2004; Mollah in sod., 2001; Mashhad, 2010).

1. Redna menjava »topečih« elektrod, ki se raztopijo v vodi zaradi korozije kot rezultat elektrokemijske oksidacije.
2. Pasivacija katode – nastajanje neprepustnega sloja kalcijevega karbonata in magnezijevega hidroksida na površini katode, poveča se upornost in s tem se zmanjša električni tok, zmanjša se učinek EC.
3. Zahtevane so visoke vrednosti električne prevodnosti OV.
4. Raztapljanje koagulacijskih hidroksidov povzroča spremembe pH vrednosti.

2.3 Nedavne študije elektrokoagulacije – pregled literature

Starejše objave o EC so osredotočene predvsem na izvedbo samega postopka (Mollah in sod., 2001; Chen, 2004; Holt in sod., 2005; Emamjomeh in Sivakumar, 2009; Butler in sod., 2011). V zadnjih letih opazamo zanimanje za EC še zlasti v industriji (Kabdaşlı in sod., 2012), tekstilni industriji (Khandegar in Saroha, 2013), pri čiščenju OV (Sahu in sod., 2014). Kuokkanen (2016) je v svojem delu poleg pregleda osnov EC izvedel še pregled različnih aplikacij uporabe EC, kombinacij EC z drugimi metodami za njeno bolj učinkovito uporabo ter glavnih rezultatov teh raziskav. Proces EC se

uporablja pri različnih tipih reaktorjev oz. postavitvah elektrod za odstranjevanje različnih onesnaževal iz OV. Najpogosteje se za proces EC uporablja elektrode pravokotnih oblik z vertikalno postavitvijo in monopolarno vezavo (Slika 16) (Yongbo in sod., 2011; Shalaby in sod., 2014; Kuokkanen in sod., 2015a) in elektrode pravokotnih oblik z vertikalno postavitvijo ter bipolarno vezavo (Yu in sod., 2005).



Slika 16: Laboratorijska postavitve elektrod v obliki ravnih pravokotnih plošč z bipolarno vezavo (povzeto po Shalaby in sod., 2014).

Figure 16: Laboratory scale cell assembly with plate electrodes in a bipolar mode (adapted from Shalaby et al., 2014).

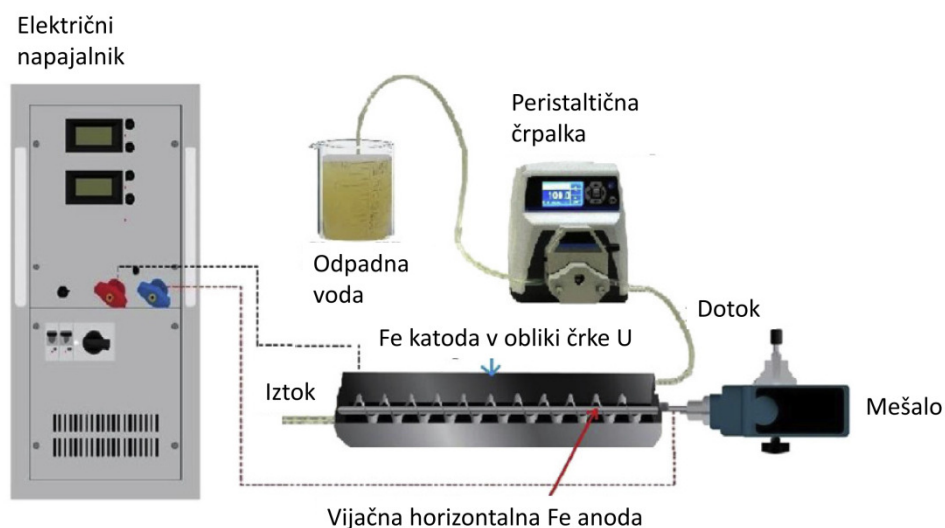
Vsekakor pa je bilo za proces EC pri odstranjevanju različnih onesnaževal uporabljenih veliko inovacij in kombinacij EC z drugimi metodami, ki so povzete v nadaljevanju.

Phalakornkule in sodelavci (2009) v svoji študiji predstavljajo okrogle elektrodne plošče s horizontalno postavitvijo in monopolarno vezavo. Proces EC uporabljajo za čiščenje OV iz tekstilne industrije, in sicer za odstranjevanje barve (neposredna rdeča 23) iz OV, pri čemer uporabljajo kontinuirani EC reaktor. Za poskus so uporabili 10-litrski reaktor, kamor so vstavili 25 parov železovih elektrod s skupno površino 5235 cm². Sistem je deloval s pretokom 1–5 L/h. Za uspešno separacijo so uporabili ločen separacijski bazen. Ugotovili so, da s kontinuirnim EC-reaktorjem lahko odstranijo > 95 % barve iz OV, kar so dosegli z železnimi elektrodami, z 8 mm razmakom med elektrodami, z gostoto električnega toka 30 A/m² in s 5 minutnim reakcijskim časom.

Zhang in sodelavci (2013) so uporabili kontinuirni EC-reaktor, razdeljen v dva dela, prvi je bil za potek EC in drugi za odstranjevanje EC-blata. Za proces EC so uporabili vertikalno postavljene aluminijeve elektrode z razmakom med elektrodami od 10 do 60 mm, kjer so za električno napajanje uporabili fotovoltaični solarni modul. Poskus so izvajali z reaktorjem volumna 2 L in koncentracijo TP 15,9 mg/L in 55,1 mg/L. Ugotovili so, da odstranjevanje TP iz OV narašča s povečanjem števila

uporabljenih solarnih modulov na začetku reakcije. S sistemom so iz meteorne vode odstranili TP z $98 \pm 2\%$ učinkovitostjo, z reakcijskim časom 15 minut.

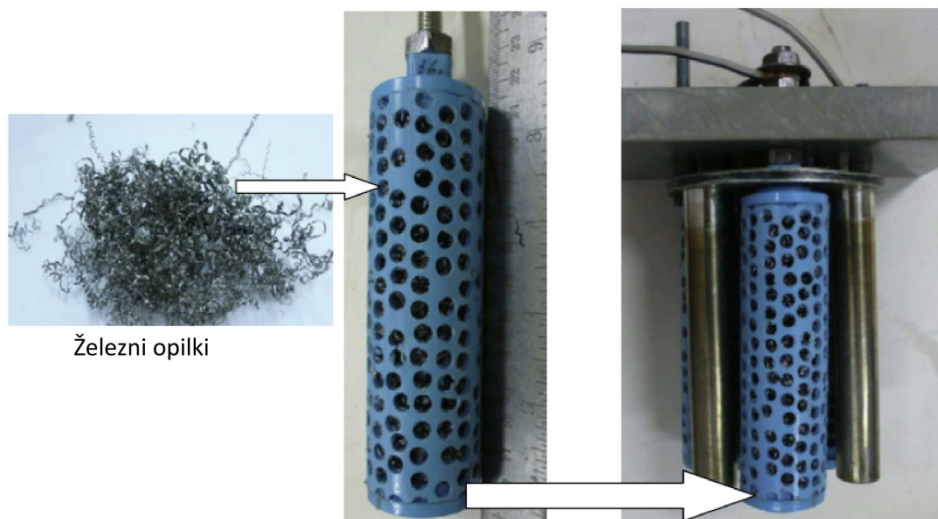
Tezcan Un in sodelavci (2014) so razvili kontinuirni EC reaktor, sestavljen iz rotirajoče vijačne horizontalne železne anode znotraj železne katode v obliki črke U (Slika 17), z uporabnim volumnom 1 L, za čiščenje OV iz mlekar. Optimalni pogoji ($i = 600 \text{ A/m}^2$, $t = 20$ minut, $\text{HRT} = 20$ minut) so zadostovali za 86% učinkovitost čiščenja po parametru KPK z vstopno koncentracijo 15500 mg/L , katera se je na iztoku zmanjšala na 2112 mg/L .



Slika 17: Rotirajoča vijačna horizontalna Fe anoda znotraj Fe katode v obliki črke U (povzeto po Tezcan in sod., 2014).

Figure 17: The horizontal rotating screw type iron anode and U-shaped iron cathode (adapted from Tezcan et al., 2014).

Drugačen tip EC-sistema so prav tako predstavili Ardhan in sodelavci (2014), kjer so za anodo izbrali železne opilke in jih vstavili v tri plastične luknjičaste cevi (premera 28 mm in dolžine 105 mm), za katodo so uporabili štiri cevi iz nerjavečega jekla, premera 16,7 mm in dolžine 120 mm (Slika 18). Z omenjenim sistemom so iz sintetično pripravljene OV uspeli odstraniti barvo (reaktivno modro 21, s koncentracijo 500 mg/L) z 98% učinkovitostjo in KPK (s koncentracijo 500 mg/L) s 93% učinkovitostjo, pri električnem toku $0,9 \text{ A}$ v reakcijskem času 10 minut.

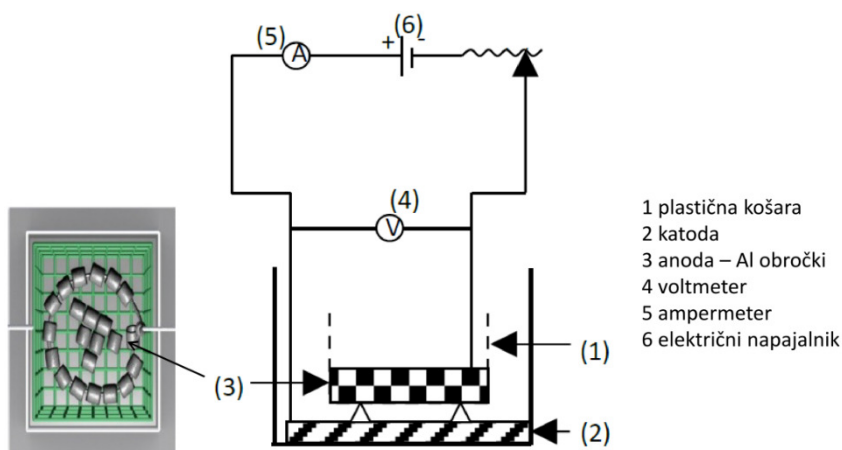


Slika 18: Nov tip anode z železnimi opilki za EC-sistem (povzeto po Ardhan in sod., 2014).

Figure 18: Novel anode of Fe scrap for EC system (adapted from Ardhan et al., 2014).

Hamdan in El-Naas (2014) sta uporabila kontinuirni EC reaktor za čiščenje brakične podzemne vode za zmanjšanje koncentracije kroma in drugih ionov v vodi. EC-reaktor je bil sestavljen iz paličaste železove anode in okoli nje ovite spiralne železove katode. Ustrezno mešanje so zagotovili z dovodom zračnih mehurčkov. S sistemom so dosegli 100% učinkovitost odstranjevanja kroma (VI) iz vode, z vstopno koncentracijo kroma 5 mg/L in kontinuirnim pretokom 30 mL/min.

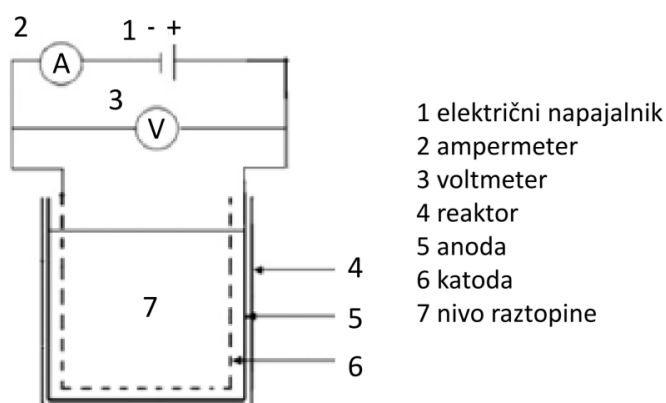
Za odstranjevanje TP iz OV je Nassef (2012) v svojem delu uporabil nov tip anode. Uporabil je reaktor volumna 1,5 L in aluminijevo katodo v obliki plošče na dnu reaktorja, nad njo so bili v plastični košari nameščeni aluminijeви obročki, povezani z žico, ki so opravljali funkcijo anode (Slika 19). Razmak med anodo in katodo je bil 50 mm. Dosežena 100% učinkovitost odstranjevanja TP iz OV je bila pri gostoti električnega toka $8,59 \text{ mA/cm}^2$, pri pH vrednosti 7 in temperaturi 25°C z reakcijskim časom 30 minut, pri začetni koncentraciji TP 40 mg/L.



Slika 19: Nov tip anode z Al obročki za EC-sistem (povzeto po Nassef, 2012).

Figure 19: Novel anode of Al rings for EC system (adapted from Nassef, 2012).

El-Ashtoukhy in Amin (2010), sta v svojem delu predstavila saržni EC-reaktor volumna 1 L, kjer sta za anodo uporabila cilindrično Al pločevino, nameščeno ob notranji steni in na dnu reaktorja, medtem ko je bila za katodo uporabljena Al mreža enake oblike kot anoda na razdalji 1 cm (Slika 20). Z raziskavo sta predvsem želela dokazati, da se za proces EC pri odstranjevanju tekstilne barve (acid green dye 50) in KPK iz OV za potrebe mešanja lahko uporabi katodni plin (H_2) ter da je taka metoda mešanja enako učinkovita, če je pravilno skonstruirana, kot mešanje z dodatno vgrajenim mešalom. Dosežena učinkovitost po parametru KPK je bila 87%, pri začetni koncentraciji 100 mg/L, za odstranjevanje tekstilne barve, z začetno koncentracijo 100–300 mg/L, pa je bila večja od 90 %.



Slika 20: EC-reaktor s cilindričnimi elektrodami (povzeto po El-Ashtoukhy in Amin, 2010).

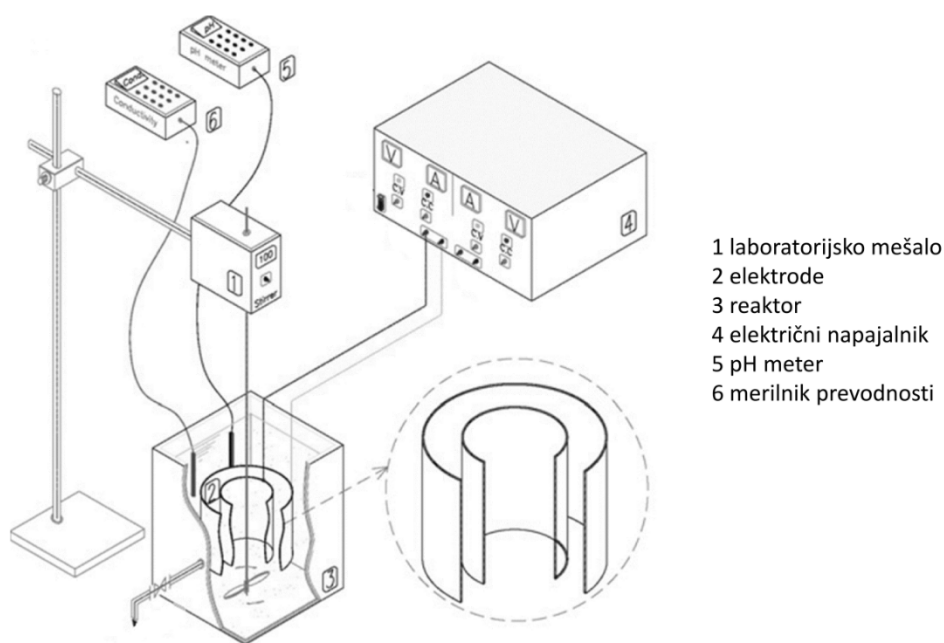
Figure 20: EC cell with cylindrical electrodes (adapted from El-Ashtoukhy and Amin, 2010).

Prav tako so Moussavi in sodelavci (2011) želeli dokazati, da aeracija izboljša učinek mešanja vsebine v EC-reaktorju. Za proces EC pri odstranjevanju cianida iz OV, z vstopno koncentracijo cianida 300 mg/L, so uporabili železno anodo in aluminijasto katodo, kjer predvsem tvorjenje $Fe(OH)_3$ flokul izboljša odstranjevanje onesnaževal. Dokazali so, da se pri procesu EC s povečanjem gostote električnega toka z 2 na 15 mA/cm^2 poveča učinkovitost odstranjevanja cianida iz OV, in sicer iz 43 % na 92 %, v kolikor je pod enakimi pogoji prisotno tudi prezračevanje vsebine reaktorja, se učinkovitost poveča iz 45 % na 98 %.

Gabe in Walsh sta leta 1983 razvila rotirajočo katodo za povečanje prenosa delcev iz raztopine do elektrod in za odstranjevanje odloženih kovinskih delcev. Tak sistem je zmanjšal vsebnost bakra v reaktorju s 50 na 1,6 ppm. Črpalna celica je še ena različica vrteče se katode, ki ima statično anodo in vrtečo katodo ter ozek razmak med elektrodama, ki omogoča stik z OV. Ena izmed alternativ procesa EC so palične elektrode v elektrokoagulacijski cilindrični enoti (Venturi v središču cilindra), kjer se pretakata voda in koagulant, kar zagotavljata dobro mešanje vsebine reaktorja. EC-reaktor lahko deluje kot kontinuirni ali saržni reaktor, ki za odstranjevanje EC-blata potrebuje dodatno sedimentacijsko ali flotacijsko enoto (Chen, 2004).

EC je mogoče enostavno uporabiti z drugimi metodami, kot na primer z elektromagnetnim predčiščenjem, kateremu sledi EC (Ghernaout in sod., 2009), z modificiranim elektro Fentonovim procesom (Brillas in sod., 2009), EC z ultrazvokom (Wang in sod., 2009), EC z UV-svetlobo (Yahiaoui in sod., 2011), EC z aeracijo (Moussavi in sod., 2011) in EC z dodajanjem PACl za povečanje koagulacije (Tezcan Un in sod., 2009).

Za odstranjevanje TP iz komunalne OV s procesom EC lahko uporabimo statične koncentrično cilindrične železne elektrode in kontinuirni ali saržni reaktor (Slika 22) (Nguyen in sod., 2016). Nguyen in sodelavci (2016) so za poskus uporabili iztočno vodo iz komunalne ČN s koncentracijo TP 1,73–3,2 mg/L. Poskus s saržnim reaktorjem uporabnega volumna 3 L je potekal s pomočjo parametrov ($i = 24\text{--}50 \text{ A/m}^2$; $A_{ef}/V_r = 22,8 \text{ m}^2/\text{m}^3$, razdalja med elektrodami 26,75 mm, reakcijski čas je 3–5 minut), pri katerih je bila učinkovitost čiščenja glede na parameter TP od 95% do 100%. S poskusom v kontinuiranemu reaktorju, pri pretoku 2–8,5 L in uporabljenimi parametri $i = 20\text{--}27 \text{ A/m}^2$; $A_{ef}/V_r = 125 \text{ m}^2/\text{m}^3$, razdalja med elektrodami 26,75 mm, reakcijski čas je 1,66 minut, so iz komunalne OV učinkovito odstranili 96 % TP.



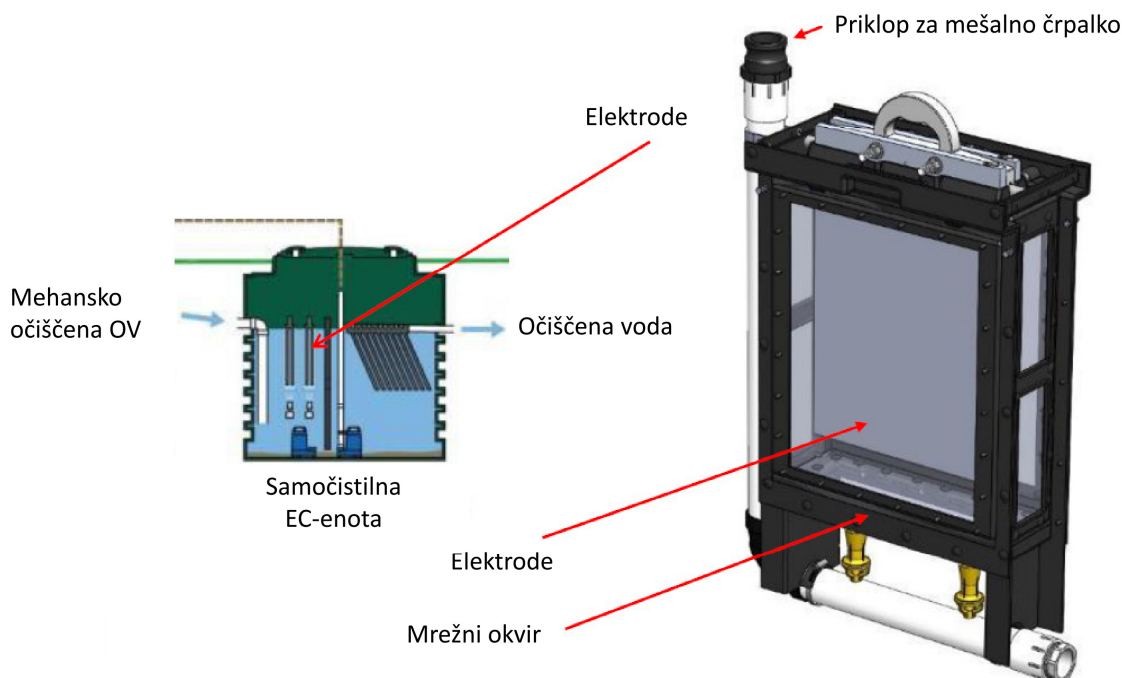
Slika 22: Shematični prikaz saržnega EC-reaktorja s cilindričnimi železnimi elektrodami (povzeto po Nguyen in sod., 2016).

Figure 22: Shematis overview of batch EC system with cylindrically shaped iron electrodes (adapted from Nguyen et al., 2011).

EC lahko uporabimo pri čiščenju komunalne OV, kjer vodo delimo v dva dela, v tako imenovano črno vodo (izplakovanje stranišč) in sivo vodo, ki je manj onesnažena, ampak proizvedena v večjih količinah. Tako lahko sivo vodo recikliramo, jo ponovno uporabimo za zalivanje vrta ali izplakovanje stranišč (Vakil in sod., 2014). Vakil in sodelavci (2014) so v svojih raziskavah uporabili reaktor

volumna 10 L, Al elektrode, monopolarno vezane na razdalji 4 cm in z uporabljen napetostjo med 3 in 12 V. S poskusom so uspeli očistiti sivo vodo do 70 % glede na parameter KPK z vstopno koncentracijo v povprečju 500 mg/L in 99,9 % za koliformne bakterije pri vstopni koncentraciji od 240 MPN/100 ml do $2,3 \times 10^5$ MPN/100 mL.

Poznan je primer patentirane DpEC samočistilne enote podjetja Premier Tech Aqua (Slika 23), ki temelji na principu EC. Samočistilna enota je sestavljena iz primarnega reaktorja in kompaktne predizdelane EC-enote. OV priteče v primarni reaktor, kjer se večji usedljivi delci ločijo od OV. Voda nato preko regulatorja pretoka izteka v EC-enoto, ki je razdeljena v dve ločeni stopnji, v reakcijsko in separacijsko stopnjo. V reakcijski stopnji poteka proces EC, kjer sta nameščeni dve Al elektrodi (anoda in katoda), pritrjeni na mrežni okvir, ki omogoča prost pretok vode okoli elektrod in nemoten potek procesa EC. Čiščenje površine elektrod je zasnovano kot antipasivacijski sistem, ki omogoča, da se biomasa in oksidna plast na elektrodah kontinuirno odstranjujeta. Sistem deluje s pomočjo mešalne črpalke, ki zagotavlja mešanje reaktorja in omogoča zadostno hitrost pretoka vode preko elektrod za odstranjevanje biomase, pritrjene na površini elektrod. Voda je usmerjena na dno separacijske stopnje in se nato pretaka preko lamelnega separatorja navzgor, kjer se zadržijo flukoule. Očiščena voda se nato zbrere v zgornjem delu reaktorja in se prelija v iztok. Čiščenje OV preko DpEC samočistilne enote dosega vrednosti na iztoku glede na parametre TSS 33 mg/L, BPK₅ 53 mg/L in TP 0,4 mg/L.



Slika 23: Samočistilna EC-enota za odstranjevanje fosforja iz odpadne vode (povzeto po Premier Tech Aqua; https://www.google.si/#q=dpec+self+cleaning+phosphorus+removal+unit&*; 12. 2. 2017).

Figure 23: EC self-cleaning unit for P removal from wastewater (adapted from Premier Tech Aqua; https://www.google.si/#q=dpec+self+cleaning+phosphorus+removal+unit&*; 12. 2. 2017).

2.4 Mala čistilna naprava SBR

Proces EC uporabljamo za čiščenje različnih vrst OV, npr. OV iz tekstilne industrije (Koby in sod., 2003), industrije papirja in celuloze (Zaied in Bellakhal, 2009), živilske industrije (Tezcan Un in sod., 2014; Kuokkanen in sod., 2015a), za čiščenje izcednih voda iz komunalnih odlagališč odpadkov (Bouhezila in sod., 2011; Hassani in sod., 2016), za odstranjevanje različnih oblik P iz OV (İrdemez in sod., 2006a; Hirzallah, 2011; Kuokkanen in sod., 2015a). Pri tem je uporaba EC možna za različne tipe ČN, kot npr. za sisteme SBR (Kuokkanen in sod., 2015a), kontinuirane sisteme (Tezcan Un in sod., 2014), sisteme MBR (Hirzallah, 2011), ali pa je uporabljena kot nadaljnja stopnja čiščenja OV (Nguyen in sod., 2016).

Če želimo EC uspešno uporabiti na MČN, moramo poznati in razumeti osnove njenega delovanja. Za čiščenje komunalnih in industrijskih OV za pretoke do 220 L/s se v večini primerov uporablja tehnologija SBR (Roš in Zupančič, 2010), kar pomeni, da so MČN najpogostejše zasnovane na tehnologiji SBR, ki je predstavljena v nadaljevanju.

SARŽNI BIOLOŠKI REAKTOR (SBR)

SBR je sistem čiščenja OV z aktivnim blatom, kjer se vse faze čiščenja vršijo v enem reaktorju. Proces čiščenja je sestavljen iz ponavljajočega cikla, ki je sestavljen iz štirih zaporednih procesnih faz (Roš, 2015).

- Faza polnjenja – v SBR-reaktor dodajamo OV. V tej fazi praviloma ni vpihovanja zraka, lahko pa se zagotavlja mešanje OV, ki zagotovi dober stik biološkega blata z dovedenim organskim onesnaženjem in hranili, kar omogoča njihovo učinkovitejšo nadaljnjo razgradnjo.
- Faza reakcije – je faza sestavljena iz periode aeracije (intenzivnega vnosa kisika in s tem tudi mešanja) in periode mešanja brez vpihovanja kisika, ki je lahko anoksična (koncentracija DO < 0,5 mg/L) ali anaerobna, odvisno od koncentracije nitrata. Faza reakcije poteka, dokler ni dosežena želena stopnja čiščenja OV.
- Faza sedimentacije oz. usedanja – tu sta prekinjena tako prezračevanje kot mešanje OV, zato se aktivno blato začne usedati proti dnu reaktorja in se tako loči od očiščene OV.
- Faza iztoka očiščene OV – očiščena OV se črpa oz. iztoči iz sistema. Reaktor je po iztoku prečiščene OV pripravljen na nov cikel s pripadajočimi fazami čiščenja OV.

Čas med dvema iztokoma očiščene OV opredeljuje trajanje posameznega cikla, ki ga poleg vrstnega reda posameznih procesnih faz določimo na podlagi lastnosti OV in zahtevanega cilja čiščenja. Postopek SBR z aktivnim blatom se uspešno uporablja za biološko odstranjevanje organskih onesnaževal iz OV in odstranjevanje spojin dušika. Biološko odstranjevanje dušika je dvostopenjski proces, ki zahteva nitrifikacijo in denitrifikacijo. Nitrifikacija poteka v aerobnih pogojih, kjer se NH_4^+ -

N oksidira v nitrit (NO_2^-) in nato v nitrat (NO_3^-) s pomočjo nitrifikacijskih bakterij. Med pretvorbo NH_4^+-N v nitrat nastaja dušikova kislina (HNO_3). Posledično se v OV zniža pH in proces nitrifikacije se upočasni. Če je v OV na razpolago premalo alkalitete, moramo manjkajočo alkaliteto zagotoviti za normalen potek nitrifikacije (Ganigué in sod., 2007). Denitrifikacija poteka v anoksičnih pogojih, kjer poteka redukcija NH_4^+-N v plinasti dušik (N_2) s pomočjo denitrifikacijskih bakterij, ki so fakultativni heterotrofi, kar pomeni, da v vodi ni na razpolago raztopljenega kisika, zato kot vir kisika uporabljajo nitrat. Uspeh izvedbe procesa je v veliki meri odvisen od primerne zaporedja in trajanja posameznih procesnih faz v ciklu. Poleg tega moramo pri načrtovanju sistema z aktivnim blatom upoštevati velikost reaktorja, opremo za vnos kisika, opremo za mešanje OV v reaktorju in pa pravilno izbiro parametrov za delovanje SBR (Roš, 2015), ki so naslednji.

1. Prezračevanje in kontrola raztopljenega kisika v biološkem reaktorju

Namen prezračevanja je vzdrževanje koncentracije raztopljenega kisika (DO) v reaktorju v zadostnih količinah (2–3 mg/L) za zagotavljanje ustreznih pogojev za rast in razvoj aerobnih mikroorganizmov. S prezračevanjem zagotovimo tudi mešanje OV v reaktorju in s tem zadrževanje aktivnega blata v suspenziji, da dosežemo čim večji stik med mikroorganizmi, organskimi snovmi v OV in DO. V praksi se pri čiščenju OV z aktivnim blatom uporablja dnevna povprečna koncentracija DO v SBR-reaktorjih med 2–3 mg/L, saj lahko koncentracija DO, ki je manjša od 1 mg/L, povzroči razrast filamentoznih bakterij, ki povzročajo napihovanje blata. Koncentracija DO, ki je večja od 3 mg/L, pa bistveno ne izboljša učinka, temveč le poveča stroške obratovanja (Roš, 2010; DEQ). Če je dotočna OV visoko obremenjena (npr. z BPK_5 in NH_4^+-N), je posledično tudi večja potreba po DO (Martins in sod., 2003).

2. Koncentracija aktivnega blata

Koncentracija aktivnega blata (MLSS) pove količino aktivnega blata v reaktorju, podano v g/L. Običajno se koncentracija MLSS v sistemih SBR s suspendirano biomaso (aktivno blato, prosto v suspenziji) vzdržuje med 3–5 g/L (ATV-DVWK-A 131, DWA-M 210).

3. Volumski indeks blata

Volumski indeks blata (VIB) je razmerje med usedljivostjo blata in MLSS, podano v mL/g. VIB je uporaben parameter za spremljanje značilnosti usedanja aktivnega blata, katerega običajne vrednosti so med 50 in 150 mL/g. Višje vrednosti nakazujejo na slabše usedanje blata (ATV-DVWK-A 131).

4. Starost blata

To je izračunani čas, ki je potreben za odstranitev celotne mase blata iz SBR-reaktorja z enakomernim odstranjevanjem blata, podan v dneh (Roš in Zupančič, 2010).

5. Obremenitev blata

Obremenitev blata je razmerje med maso onesnaževal, ki vstopajo v biološko čiščenje na enoto suhe mase aktivnega blata, npr. kg BPK₅/kg MLSS na dan (ATV-DVWK-A 131).

Pri procesu z aktivnim blatom ločimo dve vrsti potrebe po kisiku (Roš in Zupančič, 2010).

- Potrebo po kisiku za razgradnjo ogljikovih spojin, ki je merilo kisika, ki ga zahteva biomasa za pretvorbo organskega onesnaženja, ki vsebuje ogljik, v biomaso. Dovajanje kisika, potrebno za doseženo kakovost iztoka BPK₅ < 15 mg/L, za komunalno OV je v območju med 1,0 in 1,4 kg O₂/kg BPK₅.
- Dušikovo potrebo po kisiku, ki je merilo kisika, ki ga zahtevajo nitrifikacijske bakterije za pretvorbo NH₄⁺-N v nitrit in nitrat. Potreba po kisiku za popolno nitrifikacijo je visoka in je v povprečju za 30–40 % večja od potrebe po kisiku, ki je potrebna za odstranjevanje ogljikovih spojin, in sicer znaša od 4,3–4,6 kg O₂/kg NH₄⁺-N. Zadostna koncentracija DO za nitrifikacijo je 2–3 mg/L.

Procesa razgradnje organskega onesnaženja in nitrifikacija potrebujeta podoben režim prezračevanja, zato lahko proces uspešno poteka v istem reaktorju z aerobnimi pogoji. Nemške smernice (DWA-M 210) podajajo različne primere cikla pri čiščenju OV glede na strategijo polnjenja SBR-reaktorja.

1. Primer z eno fazo polnjenja SBR-reaktorja, kjer se koncentracija snovi v reaktorju dvigne na visoko raven (glede na lastnosti dotočne OV), kar zagotavlja optimalne izhodiščne pogoje za prisotno aktivno blato. Časovno zaporedje anoksičnih in aerobnih period za odstranjevanje organskega onesnaženja in uspešen potek nitrifikacije lahko prilagodimo neodvisno od hidravlične obremenitve ČN. V kolikor po dotoku OV v reaktorju zagotovimo anoksične pogoje z mešanjem, omogočimo dober stik med aktivnim blatom in dotokom surove OV. Imenujejo jo tudi prednitrifikacijska stopnja, ker je v reaktorju prisoten nitrat iz predhodnega cikla.
2. Primer z dvojno anoksično fazo polnjenja, ki pomeni polnjenje SBR-reaktorja dvakrat na cikel, uporabljamo v primeru, ko želimo premagati omejitev prisotnega ogljika in tako lahko zagotovimo skoraj popolno denitrifikacijo, seveda odvisno od lastnosti OV.
3. Primer podaljšanega polnjenja, kjer se polnjenje reaktorja izvaja preko celotne faze reakcije, pri čemer z izmenjujočimi se anoksičnimi in aerobnimi periodami zagotovimo potek denitrifikacije.

Odvajanje in čiščenje OV iz komunalnih MČN (manjše od 2.000 PE) slovenska zakonodaja ureja z Uredbo o odvajanju in čiščenju komunalne odpadne vode (Ur. l. RS 98/15 in 76/17). Omenjena uredba za ČN, manjše od 50 PE, navaja mejne vrednosti le po parametru KPK < 200 mgO₂/L, za ČN z zmogljivostjo večjo ali enako 50 PE in manjšo od 2.000 PE pa navaja mejne vrednosti za parameter

KPK < 150 mg O₂/L in BPK₅ < 30 mgO₂/L. Tako so tipske MČN (< 50 PE), prisotne na slovenskem trgu, dimenzionirane na podlagi zahtevanih učinkov čiščenja le po parametru KPK < 200 mg/l oz. učinku čiščenja za parameter KPK > 80 % (Zbornica komunalnega gospodarstva, 2017), kar pomeni, da je takšno čiščenje problematično na vseh občutljivih območjih. Čiščenje OV na MČN za občutljiva območja je treba načrtovati do vrednosti, zahtevanih za II. stopnjo čiščenja OV, in sicer do mejnih vrednosti na iztoku za parametre KPK < 125 mg O₂/L, BPK₅ < 25 mg O₂/L, TSS < 35 mg/L in NH₄⁺-N < 10 mg/L, kot jih navaja uredba za ČN, večje od 2.000 PE, in ČN, manjše ali enake 10.000 PE. To pa lahko dosežemo s pravilnim načrtovanjem reaktorja, ustrezno opremo, pravilno izbiro parametrov za delovanje reaktorja, ustreznim časom trajanja cikla ter z zaporedjem posameznih procesnih faz cikla. Za učinkovito odstranjevanje P iz OV pa je na MČN potrebna uporaba dodatnega postopka, kot je npr. kemijsko obarjanje fosforja, proces EC idr.

3 IZBRANI PARAMETRI ELEKTROKOAGULACIJSKEGA MEŠALA

V naslednjih poglavjih predstavljamo izbrane parametre pri procesu EC. Razdelili smo jih v štiri skupine:

1. konstrukcija reaktorja: tip, volumen in oblika reaktorja;
2. vhodni parametri OV: pH, temperatura, električna prevodnost, vrsta in koncentracija onesnaževala;
3. načrtovalski parametri: material elektrod, razdalja med elektrodami, razporeditev elektrod, aktivna površina elektrod, električno napajanje, način mešanja in menjava polaritete;
4. obratovalni parametri: električni tok, gostota električnega toka, razmerje med aktivno površino elektrod in volumnom reaktorja ter reakcijski čas.

3.1 Konstrukcija reaktorja

Tip, volumen in oblika reaktorja

Pri načrtovanju reaktorja je temeljna odločitev, ali bomo reaktor zasnovali za saržno ali kontinuirano delovanje. Kot nam že samo ime pove, kontinuirni reaktor deluje s kontinuirnim (neprekinjenim) pretokom OV skozi reaktor s konstantnim volumnom. Pretok OV skozi reaktor se lahko spreminja, medtem ko so koncentracije onesnaževala in koagulanta konstantne. V nasprotju s kontinuirnim reaktorjem, saržni reaktor deluje s spremenljivim volumnom, kjer je skupen volumen reaktorja sestavljen iz tako imenovanega stacionarnega volumna in volumna, ki ga dodajamo in odvajamo ob vsakem ciklu. Njegovo delovanje je povezano z reakcijskim časom, ki je potreben za učinkovito čiščenje OV, koncentracija onesnaževal in koagulanta pa se spreminja s časom (Holt, 2002). Volumen reaktorja, pri ostalih nespremenjenih parametrih, določa dolžino reakcijskega časa ali pa zahtevano jakost električnega toka. Oblika reaktorja določa interakcije med tremi glavnimi prisotnimi komponentami pri procesu EC, to so koagulanti, mehurčki in delci onesnaževala.

3.2 Vhodni parametri odpadne vode

pH vrednost

Vpliv pH-ja OV na proces EC se odraža tako s tokovno učinkovitostjo (En. 6) kot tudi s topnostjo kovinskih oksidov (Chen, 2004). Učinkovitost odstranjevanja onesnaževal je odvisna od njihove narave, z najboljšo učinkovitostjo odstranjevanja v nevtralnem pH-ju za aluminijeve elektrode (Chen, 2004; Mashhad, 2010). Po čiščenju z EC se pH OV poveča, če je pH na dotoku nizek, oz. zmanjša, če je pH na dotoku bazičen. To je ena izmed prednosti tega procesa. Če je pH vode kisel, razvoj vodika na površini katode in sprostitvev OH^- vodi v povečanje pH-ja. Prav tako v kislih pogojih nasičenost s CO_2 in prisotnost vodikovih mehurčkov vodi v povečanje pH-ja. V vodah, kjer so vrednosti za pH

visoke (bazične), se Ca^{2+} in Mg^{2+} oborijo z $\text{Al}(\text{OH})_3$ kot hidroksidi, ki znižajo vrednosti pH-ja (Mashhad, 2010).

Temperatura

Povečanje temperature do 60 °C poveča tokovno učinkovitost (En. 6) in tako zmanjša porabo električne energije (Chen, 2004; Mashhad, 2010). Povečanju tokovne učinkovitosti s temperaturo pripisujemo uničenje oksidnega sloja aluminija, ki nastaja na površini anod. Poleg tega višje temperature povzročajo višje prevodnosti elektrolita, in zato manjšo porabo energije (Chen, 2004; Mashhad, 2010).

Električna prevodnost

Električna prevodnost (v nadaljevanju prevodnost) je odvisna od prisotnih soli (NaCl) v vodi. Klorovi ioni lahko zmanjšajo negativni vpliv drugih anionov, kot so HCO_3^- in SO_4^{2-} , ki v vodni raztopini lahko reagirajo z Mg^{2+} in Ca^{2+} ter se oborijo na površino elektrod (tvorba izolacijskega sloja na elektrodah), kar povzroči večji potencial med elektrodami, zmanjšanje tokovne učinkovitosti in večjo porabo električne energije. Predlaga se, da je v vodi prisotnih 20 % Cl^- ionov v primerjavi z drugimi anorganskimi komponentami v vodi, zato da se zagotovi normalen proces EC oz. da se zmanjša pasiviranje elektrod (Chen, 2004; Mashhad, 2010).

Vrsta in koncentracija onesnaževala

Vrsta onesnaževala in njegova koncentracija je eden bistvenih parametrov za načrtovanje EC-sistema, saj nam skupaj s količino OV določa maso onesnaževala, ki ga je treba odstraniti. Tako lahko, na podlagi mase onesnaževala, ki jo želimo odstraniti, načrtujemo EC-sistem. Pri poteku procesa EC večja koncentracija onesnaževala pomeni daljši čas odstranjevanja.

S procesom EC lahko iz OV učinkovito odstranimo P, ki ga v naravi najdemo v različnih oblikah (Istenič, 2010):

- raztopljene oblike (ortofosfat, kondenziran fosfat, topen reaktivni fosfor (SRP), skupni raztopljeni fosfor (TDP), raztopljen organski fosfor (DOP)),
- vezan na suspendirane snovi (skupni reaktivni fosfor (TRP), celotni fosfor (TP), skupni organski fosfor (TOP), partikularni fosfor),
- vezan v biomaso in
- oborjen, vezan v sediment.

TP je v gospodinjski OV v največji meri prisoten v obliki fosfatov (von Sperling, 2007):

- anorganski (polifosfati in ortofosfati) – glavni viri: detergenti in druga hišna kemična sredstva,
- organski (vezan na organsko snov) – fiziološki izvor.

V OV največji del P prispevajo detergenti, kjer se P nahaja v obliki topnih polifosfatov in ortofosfatov, in sicer lahko prispevajo do 50 % TP, prisotnega v OV. Ortofosfati so neposredno dostopni za biološki metabolizem. pH vode določa, v kakšni obliki bodo ortofosfati zastopani v OV (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4). V tipični gospodinjski OV je v največji meri zastopan HPO_4^{2-} . Polifosfati so bolj kompleksne molekule in se pretvorijo v ortofosfate s procesom hidrolize (von Sperling, 2007).

V vodnih področjih lahko pribitki P tako iz točkovnih kot tudi iz razpršenih virov znižujejo raven koncentracije kisika v vodi, povzročajo povečano eutrofikacijo, z možnostjo sezonskega toksičnega cvetenja alg, ki ima negativen vpliv na globalno kakovost voda (Worsfold, 2005). Poleg tega pa ne smemo pozabiti, da je P bistven element pri življenjskih procesih in da se njegove zaloge vztrajno zmanjšujejo. Tako je pri čiščenju OV treba poskrbeti za odstranitev P iz OV, za njegov zajem in ponovno uporabo.

3.3 Načrtovalski parametri

Material elektrod

Zasnova elektrod določa sproščanje koagulanta in tip mehurčkov ter tako vpliva na flotacijo/sedimentacijo, delno mešanje, prenos snovi in na odstranjevanje onesnaževala. Material elektrod se razlikuje glede na različne vrste OV, ki se čistijo s procesom EC, in se definira za vsak primer posebej. Za izvedbo procesa EC se za material elektrod največkrat uporablja aluminij (Al), železo (Fe) in nerjaveče jeklo (SS). Poskusi, izvedeni z Al ali Fe elektrodami, izkazujejo učinkovitost procesa EC pri odstranjevanju onesnaževal iz OV v večini z zelo podobnimi rezultati. Hariz in sodelavci (2013) so raziskovali odstranjevanje škodljivih snovi iz naftne rafinerije, kjer so se Fe anode izkazale za učinkovitejše v primerjavi z Al anodami. Pri procesu EC se za material elektrod lahko uporabljajo različni materiali za kombinacijo anode in katode, tako sta Chavalparit in Ongwandee (2009) v raziskavi uporabila Al v kombinaciji z grafitom, Vandamme in sodelavci (2011) so uporabili Al in Fe v kombinaciji z inertno mrežo iz iridijevega oksida (IrO_2) in titanovega dioksida (TiO_2), Vasudevan in sodelavci (2009) so uporabili Mg v kombinaciji s pocinkanim Fe, Vasudevan in sodelavci (2010) Mg v kombinaciji s SS in Zhang in sodelavci (2011) Fe v kombinaciji s titanom (Ti). V vseh primerih je bila izkazana učinkovitost procesa EC pri odstranjevanju onesnaževal iz OV.

Pri odstranjevanju PO_4^{3-} -P in TP iz OV (Preglednica 2) so avtorji pri procesu EC za material elektrod uporabljali Al, Fe, kombinacijo Al/Fe, kombinacijo Al/SS in kombinacijo Fe/Ti. Elektrode so lahko narejene kot plošče, lahko iz ostankov (ostružki, odrezki, obročki) aluminija ali železa. Če so elektrode narejene iz ostankov, je treba biti pazljiv, da med njimi ni ostalih nečistoč. Če je v vodi prisotna velika količina Mg^{2+} in Ca^{2+} ionov, se za material katode priporoča nerjaveče jeklo (Chen, 2004), da se prepreči pasivacija.

Preglednica 2: Vrednosti izbranih parametrov različnih aplikacij EC za odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz odpadne vode.

Table 2: Values of operating parameters in the removal of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ from wastewater with various EC applications.

Literatura	A_{ef}/V_r (m^2/m^3)	i (A/m^2)	Razdalja med elek. (mm)	Tip elek. Vezava elek. Število elek.	Material elek. (anoda/katoda)	Učinkovito odstranje. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (%)	Reakcijski čas (min)	Mešalo obratov (obr/min)	Tip OV Konc. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (mg/L)	Pot odstranje. EC-blata	Tip reaktorja V_r (L)
Yu in sod., 2005	53,2	15	10	Pravokotne Bipolarna 4	Fe	93	100	/	Modelna 8–10	/	Saržni 2,5
İrdemez in sod., 2006a	176,5	5	5	Pravokotne Monopolarna 6	Fe	93	20	150	Modelna 100 (25–150)	/	Saržni 0,85
İrdemez in sod., 2006b	176,5	10	5	Pravokotne Monopolarne 6	Al	99-100	20	150	Modelna 100 (25–150)	/	Saržni 0,85
Nassef, 2012	/	85,9	5	Katoda – kvadratna, Anoda – Al obročki	Al	100	30	/	Modelna 40	/	Saržni 1,5
Behbahani, 2011	12	83,33- 250	30	Pravokotne Monopolarna 2	Al Fe	23,55 – 100 15,85 - 100	5-40 5-40	/	Modelna 25, 100, 400	/	Saržni 2
Yongbo in sod., 2011	11,9	200	20	Pravokotne Mopolarna 1	Fe/Ti	95,07*	10	1200	Modelna 10*	/	Saržni 2
Shalaby in sod., 2014	4,4	4,54	20	Pravokotne Monopolarna 2	Al/SS	95	180	/	Modelna 20(10–150)	/	Saržni 1,5
Kuokkanen in sod., 2015a	65,3	100	7	Pravokotne Mopolarna 1	Al/Fe	94	15	250	Modelna 30	Sedimentacija	Saržni 35
	65,3	100	7	Pravokotne Mopolarna 1	Al/Fe	93	60	250	Realna* 4,6-5,1	Sedimentacija 1h	Saržni 35
Nguyen in sod., 2016	22,8	24-50	26,75	Koncentrično cilindrične	Fe	95-100*	3-5	150	Realna* 1,73-3,2	/	Saržni 3
	125	10-27	26,75	Koncentrično cilindrične	Fe	95,49*	1,66	150	Realna* 1,73-3,2	/	Kontinuirni (2-8,5)

* učinkovito odstranjevanje TP iz OV
/ ni podatka

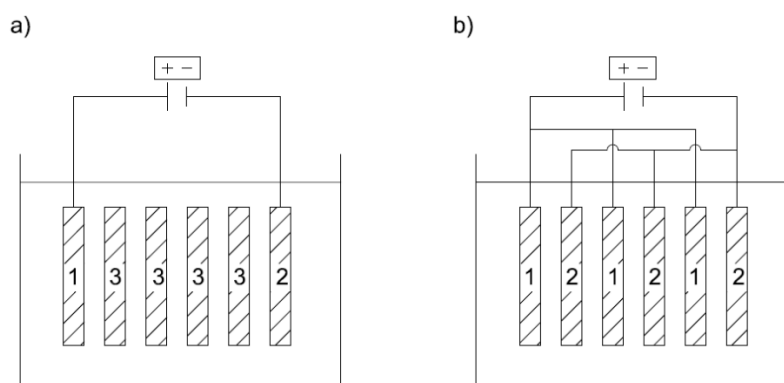
Razdalja med elektrodami

Vpliv razdalje med elektrodami na učinkovitost procesa EC so proučevali različni avtorji, Aoudj in sod. (2010), Ghosh in sod. (2010), Murthy in Parmar (2011) in Terrazas in sod. (2010), ki so ugotovili, da je sprejemljiva razdalja med elektrodami v mejah med 2 in 70 mm. Uporabljena razdalja med elektrodami, ki so jih različni avtorji uporabili pri odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in TP iz OV, s pomočjo EC, je med 5 in 30 mm (Preglednica 2).

Razporeditev elektrod

Zaradi enostavnosti procesa EC so največkrat uporabljene elektrode v obliki plošč, ki so lahko postavljene vertikalno ali horizontalno. Poznamo dva tipa vezave elektrod (Slika 24).

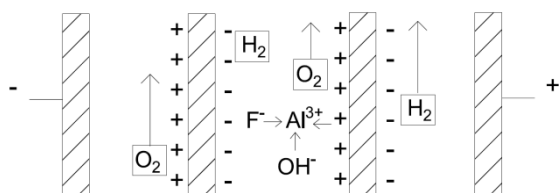
- Bipolarna vezava, kjer je elektroda 1, imenovana anoda, vezana na pozitivni pol električne napetosti, elektroda št. 2, imenovana katoda, pa je vezana na negativni pol električne napetosti, elektrode št. 3 so bipolarnе elektrode, ki se nahajajo med anodo in katodo.
- Monopolarna vezava, kjer je vsaka od elektrod vezana na električno napetost, elektrode št. 1 (anode), vezane na pozitivni pol električne napetosti, elektrode št. 2 (katode), vezane na negativni pol električne napetosti.



Slika 24: Razporeditev elektrod a) Bipolarna vezava elektrod; b) Monopolarna vezava elektrod (povzeto po Chen, 2004).

Figure 24: Electrode arrangements a) Bioplar electrodes; b) Monpolar electrodes (adapted from Chen, 2004).

Na sliki 25 je prikazana bipolarna razporeditev elektrod, na pozitivnih straneh potekajo anodne reakcije, medtem ko na negativni strani potekajo katodne reakcije.



Slika 25: Shematični prikaz bipolarnih elektrod (povzeto po Mameri, 1998).

Figure 25: Shematic overview of the bipolar electrode (adapted from Mameri, 1998).

Aktivna površina elektrod

Z izbiro dimenzij in številom elektrod določimo aktivno površino elektrod (A_{ef}). Znana uporabna površina elektrod in konstantna razdalja med njimi omogoča konstantno gostoto električnega toka pri določenem električnem toku. Postavitev elektrod določa porazdelitev mehurčkov v reaktorju. Večja površina elektrod omogoča boljšo disperzijo mehurčkov v reaktorju, medtem ko manjše elektrode predstavljajo koncentriran vir mehurčkov.

Električno napajanje

Največkrat se za proces EC uporablja enosmerni tok, ki povzroča oksidacijo anode in pasivacijo katode. Za zmanjšanje pasivacije je priporočljiva menjava polaritete. V nekaterih študijah so za zmanjšanje pasivacije izvajali vklop/izklop električnega napajanja. Ryan in drugi (1989) so za zmanjšanje nastajanja aluminijevih oksidov na površini anode uporabili izmenični tok.

Menjava polaritete

Menjava polaritete pomeni menjavo smeri električnega toka na določen časovni interval. Elektroda, vezana na negativni (-) pol električne napetosti, po določenem času, preko časovnega releja, prevzame funkcijo elektrode, vezane na pozitivni (+) pol električne napetosti, in obratno – elektroda, vezana na negativni (+) pol električne napetosti, po določenem času prevzame funkcijo elektrode, vezane na pozitivni (-) pol električne napetosti. Časovni interval menjave polaritete ni določen in se zelo razlikuje, npr. Chen (2004) v svojem delu navaja priporočljivo menjavo polaritete na vsakih 15 minut, medtem ko je Amrose in sod. (2014) menjal polariteto enkrat na saržo, pomeni 1-2 krat na dan.

Način mešanja

Učinkovito združevanje koagulant in delcev onesnaževala zahteva ustrezen stik med njima. Zato sta pomembna mehanizem transporta in režim tekočine, saj določata transport in trke med delčki onesnaževala, koagulantom in mehurčki. Reakcijska kinetika nato opisuje hitrost reakcije oz. čas, ki je potreben za odstranitev onesnaževala. Kombinacija obojega (stik in reakcijska kinetika) je ključnega pomena za opredelitev zmogljivosti reaktorja (Letterman in sod., 1999). Ustrezen stik določa posamezne interakcije, medtem ko mešanje opisuje splošno stanje in zagotavlja homogenost reaktorja ter tako močno vpliva na uspešnost in učinkovitost EC-reaktorja (Holt, 2002).

Saržni reaktorji imajo običajno dobro premešano vsebino reaktorja, kar je predvsem odvisno od pretoka tekočine in mešanja. Mešanje zagotavlja homogenost vsebine reaktorja in je običajno mehansko izvedeno, z dodatnim mešalom. Tako je mešanje v saržnem reaktorju lahko izvedeno na različne načine in je odvisno od zasnove in delovanja reaktorja (Holt, 2002). Pri kontinuirnih reaktorjih režim mešanja določa kombinacija zadrževalnega časa in poti toka, ki je odvisna od geometrije reaktorja in hitrosti pretoka. Glede na režim mešanja pri kontinuirnih reaktorjih poznamo

tri tipe reaktorjev (Holt, 2002): idealni pretočni mešalni reaktor (continuously stirred tank reactors CSTR), reaktor s čepastim tokom (plug flow reactor – PFR) in reaktor s stranskimi dotoki (differential side stream reactor – DSR).

Lahko povzamemo, da razlike med kontinuirnimi in saržnimi reaktorji niso tako velike ter da so raziskave prenosljive med enim in drugim tipom reaktorja. To je pomembno pri raziskavah EC-reaktorjev, saržni reaktorji so namreč primernejši za laboratorijske preizkuse in za čiščenje manjših količin vode, kontinuirni pa so primernejši za čiščenje večjih količin odpadnih vod, npr. za industrijske potrebe. Tako lahko saržne laboratorijske raziskave zagotavljajo vpogled na kontinuirne naprave v večjem merilu (Holt, 2002).

Vsi obravnavani avtorji so izvajali raziskave EC na laboratorijskih saržnih reaktorjih majhnega uporabnega volumna (0,85–15 L), pri čemer so za potrebe mešanja uporabljali magnetno laboratorijsko mešalo (Preglednica 2).

3.4 Obratovalni parametri

Električni tok

Električni tok je edini obratovalni parameter, ki ga pri procesu EC lahko neposredno nadziramo. Pomemben je, ker neposredno določa tako količino izločenega koagulanta kot tudi količino proizvedenih mehurčkov. Prav tako vpliva na mešanje in prenos snovi na elektrodah. Z večjim tokom (večjim od 2 A) povzročimo hitrejše odstranjevanje onesnaževala zaradi povečane proizvodnje koagulanta in gostote mehurčkov (Holt, 2002). V nasprotju pa z nizkim tokom podaljšamo čas odstranjevanja onesnaževala zaradi počasnejšega dodajanja koagulanta in manjše proizvodnje mehurčkov, kar pripomore k sedimentaciji EC-blata. Tako nam kombinacija toka in časa po eni strani omogoča tudi določitev poti odstranjevanja onesnaževala (Holt, 2002). Tudi Faradayev zakon povezuje tok in čas pri izračunu količine dovedenega koagulanta (aluminija). Tako sta tok in čas edini spremenljivki pri izračunu količine aluminija, ki je potrebna za odstranjevanje onesnaževala iz OV.

Gostota električnega toka

Gostota električnega toka i (A/m²) je pomemben parameter pri procesu EC in je definiran kot električni tok I (A), na enoto aktivne površine elektrode A_{ef} (m²), in neposredno določa količino sproščenega koagulanta v raztopino (En. 17) (Kuokkanen, 2016).

$$i = \frac{I}{A_{eff}} \quad (\text{En. 17})$$

Za zagotovitev visoke tokovne učinkovitosti se gostota električnega toka določi na podlagi značilnosti OV (pH, temperatura) ter tudi na podlagi količine OV (Chen, 2004) in zelenega časa čiščenja.

Uporabljena optimalna gostota električnega toka se zelo razlikuje glede na različne raziskave in je med 4,5 in 250 A/m² (Preglednica 2). Chen (2004) pravi, da je za uspešen potek EC predlagana gostota električnega toka 20–25 A/m², ki zagotavlja dolgo delovanje brez vzdrževanja (čiščenja elektrod). Vse, kar je nad in pod to mejo, se obravnava kot visoka oz. nizka vrednost i , čeprav jo lahko upravičimo s krajšim oz. daljšim časom čiščenja in takrat lahko uporabljamo manjšo oz. večjo gostoto električnega toka.

Elektrokemijski masni ekvivalent za aluminij Al³⁺ je 3365,6 mg/(Ah) in za železo Fe²⁺ je 1041 mg/(Ah) (Chen, 2004).

Razmerje med aktivno površino elektrod in volumnom reaktorja

Razmerje A_{ef}/V_r je razmerje med aktivno površino elektrod A_{ef} (m²) in volumnom reaktorja V_r (m³) ter je eden izmed osnovnih parametrov pri procesu EC, ki je močno povezan z zadrževalnim časom t (min) oz. časom, ki ga imamo na razpolago za potek procesa EC. Je tudi okvirno merilo potrebnega potenciala za dovajanje koagulantov in mehurčkov v sistem (Holt, 2002). V literaturi so avtorji za razmerje med aktivno površino elektrod in volumnom reaktorja za odstranjevanje različnih oblik P iz OV uporabili vrednosti med 4,4 in 176,5 m²/m³, prikazano v preglednici 2, iz katere so razvidne velike razlike v razmerjih A_{ef}/V_r .

Reakcijski čas

Pri procesu EC je reakcijski čas močno povezan z dovedenim električnim tokom, saj z večanjem toka povzročimo hitrejšo odstranjevanje onesnaževala in obratno. Potreben reakcijski čas za učinkovit proces EC pri odstranjevanju PO₄³⁻-P in TP iz OV, ki so ga avtorji, glede na preglednico 2, uporabili oz. določili za potrebnega je med 1,66 in 180 minut. Kuokkanen (2016) navaja, da je optimalen reakcijski čas za proces EC v mejah med 5 in 60 minut, pri čemer ugotavlja, da je reakcijski čas 30 minut v večini primerov zadovoljiv.

V preglednici 2 so prikazani EC-sistemi, ki so jih različni avtorji uporabljali pri svojih raziskavah za odstranjevanje PO₄³⁻-P in TP iz OV. Podani so izbrani parametri posameznega EC-sistema, kot so gostota električnega toka, razmerje A_{ef}/V_r , material elektrod, razdalja med elektrodami glede na učinkovitost odstranjevanja PO₄³⁻-P in TP iz OV. Uporabljeni parametri se med enim in drugim EC-sistemom močno razlikujejo, npr. uporabljeno razmerje A_{ef}/V_r je v mejah od 4,4 do 176,5 m²/m³, gostota električnega toka med 4,54 in 250 A/m², reakcijski čas, potreben za učinkovit potek procesa EC, pa je med 1,66 in 180 minutami.

Vsi avtorji (Preglednica 2) so homogenost reaktorja zagotavljali z dodatnim mešalom s hitrostjo mešanja od 150 in 250 obr/min, le Yongbo in sodelavci (2011) so uporabili mešalo s hitrostjo mešanja

1200 obr/min. Uporabljeni tip reaktorja je v večini primerov SBR z razmeroma majhnim uporabnim volumnom (0,85–2 L), le Nguyen in sodelavci (2016) so uporabili reaktor z volumnom 2–8,5 L in Kuokkanen in sodelavci (2015a) 35 L reaktor. Prav tako so uporabili fiksne elektrode, ki se razlikujejo glede same postavitve elektrod. Večinoma so uporabili pravokotne elektrode z bipolarno ali monopolarno vezavo. Nassef (2012) je uporabil kvadratno anodo, za katodo pa je uporabil Al obročke, ki jih je namestil na tanko Al žico in položil v perforirano plastično košaro, od anode oddaljeno 5 mm. Nguyen in sodelavci (2016) so uporabili statične koncentrično cilindrične elektrode in edini izmed opisanih uporabili kontinuirni reaktor. Le Kuokkanen in sodelavci (2015a) so v svojem delu opisali, da se je EC-blato odstranjevalo s sedimentacijo, ostali pa niso omenjali poti odstranjevanja onesnaževal.

Obstoječe rešitve za EC so izvedene s fiksnimi elektrodami v obliki plošč, vezanimi na ohišje, intenzivni pretok vode preko elektrod pa ustvarja klasično mešalo, nameščeno v bližini elektrod.

4 MATERIALI IN METODE DELA

V okviru doktorske disertacije sta potekala dva sklopa poskusov.

1. Laboratorijski poskusi, s katerimi smo želeli preveriti vpliv posameznih parametrov na učinkovitost delovanja EC ter določiti maso Al, potrebno za učinkovito odstranjevanje 1 g $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV.
2. Poskusi, izvedeni na pilotni čistilni napravi (PČN) tipa SBR. Namen raziskav na PČN je bila optimizacija delovanja MČN SBR za doseganje učinkovite II. stopnje čiščenja OV ($\text{KPK} < 125 \text{ mg O}_2/\text{L}$ in $\text{BPK}_5 < 25 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{TSS} < 35 \text{ mg/l}$ in $\text{NH}_4^+\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$) s poudarkom na odstranjevanju $\text{NH}_4^+\text{-N}$, kot ključnega parametra za optimizacijo cikla in posameznih procesnih faz za dano kakovost dotoka OV, ter jo kasneje nadgraditi z EC- mešalom, ki smo ga dimenzionirali na podlagi laboratorijskih poskusov. Namen poskusov na PČN z vgrajenim EC-mešalom je bil ugotoviti učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in TP do 90% učinkovitosti odstranjevanja oz. za vrednosti TP na iztoku pod 2 mg/L , to je mejna vrednost, določena z Uredbo o odvajanju in čiščenju komunalne odpadne vode (Ur. l. RS 98/15 in 76/17) za ČN enake ali večje od 2.000 PE in manjše od 100.000 PE. Prav tako smo delovanje MČN z vgrajenim EC-mešalom preverjali za ostale parametre OV (KPK , BPK_5 , TSS , $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in TN) in primerjali njeno delovanje s klasično MČN SBR.

4.1 Laboratorijski poskusi

Osnovni namen laboratorijskih poskusov je bil preučiti razmerja med osnovnimi parametri, ki vplivajo na proces EC ter podati osnove za izdelavo prototipa EC-mešala za PČN. Laboratorijske poskuse smo izvajali s pomočjo laboratorijskega reaktorja (poglavje 4.1.1) ter laboratorijskega EC-mešala (v nadaljevanju LEC-mešalo) (poglavje 4.1.2), na podlagi katerih smo izdelali prototip EC-mešala za vgradnjo v PČN. Poskuse smo načrtovali za 90% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz modelne OV (poglavje 4.1.3), ki je primerljiva z običajno komunalno OV. V laboratorijskem reaktorju smo testirali LEC-mešalo pod različnimi pogoji in v časovnih intervalih merili učinkovitost procesa EC za odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV. Poskusi so potekali do ciljne 90% učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode, čemur smo prilagodili potreben čas izvajanja poskusa.

Z laboratorijskimi testi smo merili ali spremljali obratovalne parametre, ki pomembno vplivajo na uspešnost procesa EC: pH, temperatura, prevodnost ter električni tok, način in hitrost mešanja, gostota električnega toka in spremenjeno razmerje $A_{\text{ef}}/V_{\text{reak}}$. Rezultati laboratorijskih poskusov so nam omogočili dimenzioniranje EC-mešala za učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV ob hkratnem zagotavljanju separacijskega mehanizma EC-blata s sedimentacijo. Prav tako so nam omogočali

izračun potrebnega reakcijskega časa EC ob znanih izbranih parametrih (mešanje, električni tok, volumen reaktorja, koncentracija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v OV).

4.1.1 Laboratorijski reaktor

Tip laboratorijskega reaktorja, ki smo ga uporabili za raziskavo, je saržni reaktor, ki je primernejši od kontinuirnega reaktorja (glej poglavje 3.1). V saržnem reaktorju namreč poteka separacija onesnaževal v samem reaktorju (in situ) v funkciji časa (Holt, 2002). Kontinuirni reaktor pa deluje pod stalnimi pogoji, predvsem s stalnim pretokom in stalno koncentracijo izbranega onesnaževala in koagulanta. V nasprotju s kontinuiranim reaktorjem dinamična narava saržnega reaktorja omogoča, da se v eni sarži preveri vrsto parametrov. Saržni reaktor zato zagotavlja boljši vpogled na odziv posamezne spremembe v delovanju, omogoča enostavno spreminjanje različnih parametrov ter izvajanje koagulacije in separacije v samem reaktorju, pri čemer je želeni mehanizem separacije – sedimentacija.

Laboratorijski reaktor je bil narejen iz pleksi stekla dimenzij: premer = 200 mm, višina = 400 mm. Maksimalna možna višina tekočine v reaktorju je 255 mm, tako je bil največji možni uporabni volumen EC-reaktorja 8 L (Slika 28). Laboratorijski reaktor je imel 10 mm nad dnom privijačen ročni krogelni ventil, ki je omogočal intervalno jemanje vzorcev. Na notranji strani reaktorja je bila po celotni višini (400 mm) pritrjena 50 mm široka pregradna pleksi stena. EC-mešalo je bilo nameščeno na sredini reaktorja in je s svojim vrtenjem (mešanjem vode v reaktorju) povzročilo nastajanje sifona ob osi mešala (nivo vode ob osi je bil za 80 mm nižji kot nivo ob straneh reaktorja). S pregradno steno smo tako preprečili nastajanje sifona oz. zagotovili umirjanje vode in s tem enak nivo vode v reaktorju ob vrtenju mešala.

Poleg 8 L reaktorja smo uporabili tudi reaktor prostornine 15 in 75 L za optimiziranje enega od pomembnih parametrov za načrtovanje EC, in sicer razmerja med aktivno površino elektrod A_{ef} (m^2) in volumnom reaktorja V_r (m^3) ter optimalno hitrostjo mešanja.

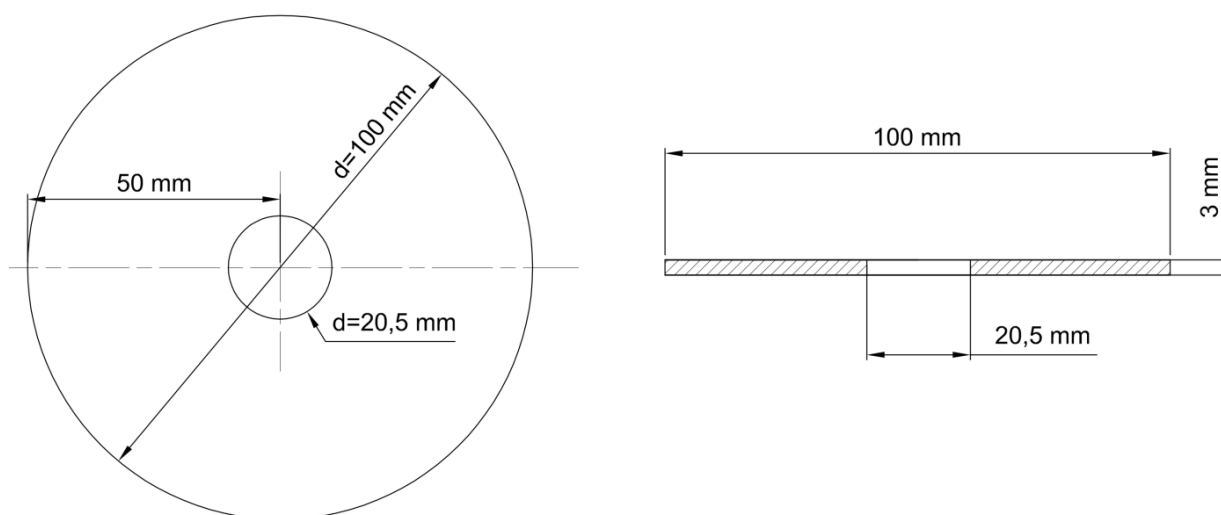
4.1.2 Laboratorijsko elektrokoagulacijsko mešalo

Namen zasnove in konstrukcije LEC-mešala je bil, da nam ob stalnem mešanju zagotavlja homogenost vsebine reaktorja, po drugi strani pa omogoča potek EC oz. uspešno odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV s pomočjo sedimentacije. Pri laboratorijskih poskusih smo uporabili aluminijeve elektrode, ker so lažje od železovih, in so nam omogočale lažjo konstrukcijsko izvedbo poskusov. Pri preizkusih smo uporabili 6 aluminijevih elektrod (Slika 26), premera (d) 100 mm (Slika 27), ki so bile med seboj bipolarno vezane.



Slika 26: Laboratorijske Al elektrode.

Figure 26: Laboratory Al electrodes.



Slika 27: Dimenzije aluminijevih elektrod LEC-mešala.

Figure 27: Dimension of Al electrodes of LEC stirrer.

Uporabna površina elektrod (A_{ef}) je bila $451,2 \text{ cm}^2$. Znana uporabna površina elektrod in konstantna razdalja med njimi omogoča konstantno gostoto električnega toka pri določenem električnem toku. Razdaljo med elektrodami (b) smo nastavili na 20 mm, kar je tudi večinoma priporočena razdalja pri raziskavah EC (Preglednica 2). Za optimiziranje razmerja med aktivno površino elektrod in volumnom reaktorja pri dimenzioniranju EC-mešala smo uporabili tudi aluminijeve elektrode, premera (d) 160 mm in z uporabno površino elektrod (A_{ef}) 1186 cm^2 .

Pri laboratorijskih poskusih smo uporabili električni tok med 0,1 in 0,6 A, medtem ko smo se za razmerje med aktivno površino elektrod in volumnom reaktorja odločili na podlagi pregleda literature in same konstrukcijske izvedbe EC-mešala. Razmerje med aktivno površino elektrod in volumnom reaktorja, uporabljeno pri našem LEC-mešalu, je bilo pri 8 L reaktorju $5,64 \text{ m}^2/\text{m}^3$, pri 15 L reaktorju $3,01 \text{ m}^2/\text{m}^3$ in $7,91 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ter pri 75 L reaktorju $1,58 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Gostota električnega toka, uporabljena pri LEC-mešalu, je bila med $1,43$ in $6,21 \text{ A}/\text{m}^2$ (Preglednica 3).

Preglednica 3: Razmerje med uporabno površino elektrod in volumnom reaktorja ter gostota električnega toka pri laboratorijskih poskusih z LEC-mešalom.

Table 3: Electrode surface area to reactor volume ratio (A_{ef}/V_r) and current density in laboratory experiment with LEC stirrer.

Parameter	V_r	A_{ef}	I	i	A_{ef}/V_r
Enota	L	m^2	A	A/m^2	m^2/m^3
Laboratorijski poskusi z modelno vodo	8	0,045	0,10	2,22	5,64
			0,17	3,77	5,64
			0,26	5,76	5,64
			0,32	7,09	5,64
Laboratorijski poskusi z realno OV	15	0,045	0,25	5,54	3,01
			0,28	6,21	3,01
	15	0,119	0,17	1,43	7,91
			0,48	4,05	7,91
	75	0,119	0,59	4,97	1,58

Določitev mase potrebnega Al za učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz odpadne vode

Glede na količino $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v OV (pri znanem volumnu in koncentraciji) smo teoretično izračunali in dejansko izmerili količino Al za učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV. Izmerili smo razliko v masi elektrod za posamezen poskus in jo izrazili kot dejansko spremembo mase elektrod (m_{dej}) v miligramih. Rezultate smo primerjali s teoretično količino anodnega raztapljanja (m_{teo}), ki smo jo izračunali po Faradayevem zakonu (En. 1). Tako smo na podlagi dejanske mase raztopljenega Al (m_{dej}) za posamezen poskus določili maso potrebnega Al za učinkovito odstranjevanje $1 \text{ mg } \text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV in jo upoštevali pri dimenzioniranju EC-mešala za vgradnjo v PČN (poglavje 5.2).

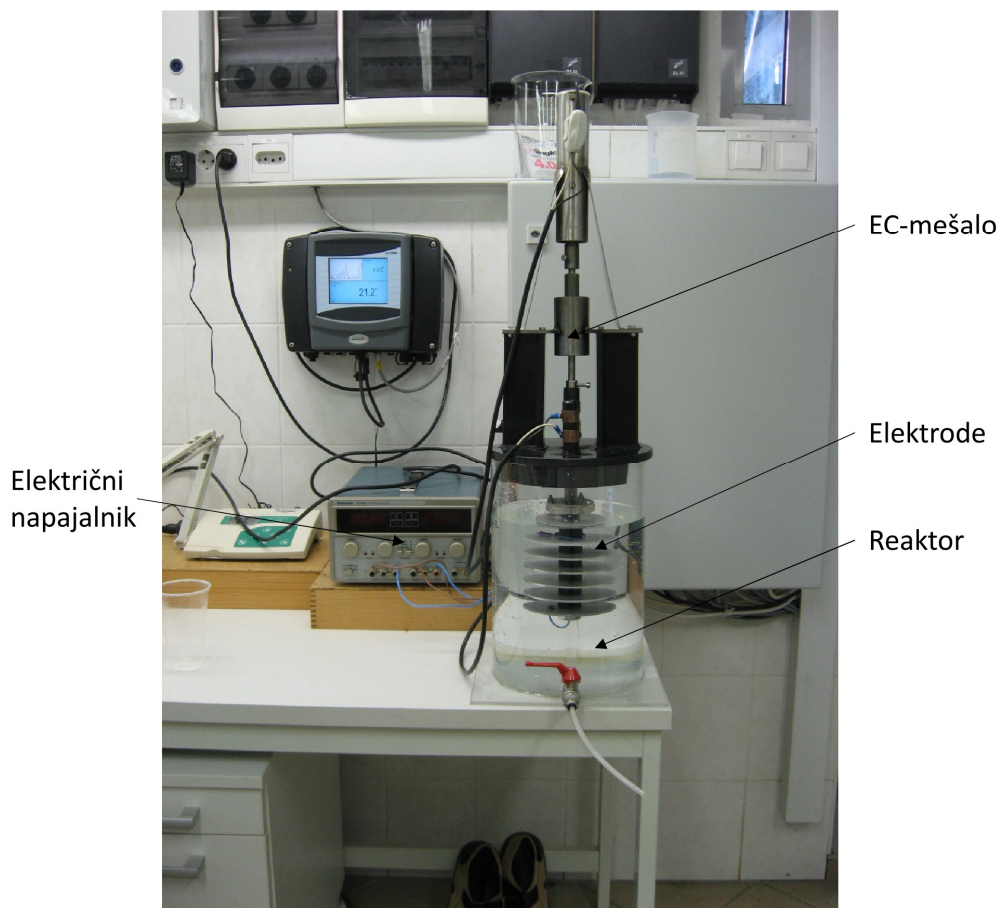
Sestava LEC-mešala je prikazana na sliki 28. Sestavni deli mešala so:

- zgornja elektroda – katoda je bila vezana na negativni (-) pol električne napetosti,
- spodnja elektroda – anoda je bila vezana na pozitivni (+) pol električne napetosti,
- sredinske elektrode – bipolarne elektrode, ki so se nahajale med katodo in anodo,
- votla gred, izdelana iz ustreznega jekla in vpeta v električni motor, ki se zaključi z jekleno ploščo, na katero je s štirimi vijaki pritrjena pleksi plošča, ki se nadaljuje v pleksi votlo cev, na katero so nasajene elektrode,
- distančniki med elektrodami, izdelani iz električno neprevodne plastike, nameščeni nad pleksi

votlo cev,

- distančniki in elektrode, speti med pleksi ploščo na zgornji strani in podložko ter matico na spodnji strani,
- kontaktna bakrena obročka, po katerima drsijo bakrene ploščice, nameščena na zaščitni cevi iz neprevodne plastike,
- enosmerni električni napajalnik – nanj so z ustreznimi električnimi vodniki vezane bakrene ploščice, ki so pritrjene na pokrov reaktorja,
- električni vodniki, potekajoči iz kontaktnih obročkov po votli gredi do elektrod,
- EC-mešalo, pritrjeno na podstavek in postavljeno na laboratorijski reaktor iz pleksi stekla.

Motorno gonilo LEC-mešala, na katerega je bila nasajena votla gred, je zagotavljalo stalno mešanje vsebine reaktorja s hitrostjo vrtenja mešala 120 obr/min.



Slika 28: Postavitev laboratorijskega reaktorja z LEC-mešalom.

Figure 28: Installation of a laboratory reactor with a LEC stirrer.

V raziskavah smo kot koagulant uporabili aluminij. Izračunali smo maso aluminija pri procesu EC na osnovi Faradayevega zakona (En. 1) in s tem predvideli ustrezno maso sproščenega koagulantata (Al).

Vsi laboratorijski poskusi so bili izvedeni z reaktorjem in LEC-mešalom, prikazanim na sliki 28. LEC mešalo je omogočalo potek procesa EC in mešanja, z izjemo poskusov, izvedenimi s spremenjenim mešanjem, in poskusov za dimenzioniranje EC-mešala (različna velikost reaktorjev in velikost elektrod), podrobneje razloženo v poglavju 4.1.3.

4.1.3 Opis laboratorijskih poskusov

Laboratorijske poskuse smo izvedli za optimizacijo izbranih parametrov LEC-mešala. Ob izbiri izhodiščnih dimenzij laboratorijskega reaktorja in laboratorijskega EC-mešala (poglavje 4.1.1 in 4.1.2) ter izhodiščnih vrednosti parametrov OV (poglavje 4.1.3) smo izvedli pet sklopov laboratorijskih poskusov za učinkovit proces EC:

1. vpliv električnega toka,
2. spremembe načina mešanja,
3. sprememba pH vrednosti,
4. primerjava modelne vode in realne OV ter
5. dodatni poskusi za določanje parametrov za dimenzioniranje EC-mešala.

4.1.3.1 Vpliv električnega toka

Namen poskusov je bil ugotoviti zadosten in optimalen električni tok za učinkovit proces EC, tj. tisti tok, pri katerem se $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ izloči do 90 % v čim krajšem času ob sprejemljivo močnem toku. Izbrali smo štiri jakosti električnega toka (0,10 A, 0,17 A, 0,26 A in 0,32 A) in vsak poskus izvedli dvakrat. Nadaljnji poskusi so potekali ob optimalnem toku, ki smo ga določili med poskusi.

4.1.3.2 Spremembe načina mešanja

Namen poskusov je bil določiti način mešanja, ki po učinkovitem procesu EC zagotavlja separacijski mehanizem odstranjevanja onesnaževala s sedimentacijo. S poskusi smo preverili učinkovitost EC pri odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ z različnimi pristopi k mešanju (laboratorijsko EC-mešalo in dodatno zunanje mešalo).

Pri poskusih je proces EC potekal vedno s pomočjo LEC-mešala, kljub temu da LEC-mešalo ni vedno imelo tudi funkcijo mešanja. Načini mešanja so bili v okviru poskusov sledeči.

- LEC-mešalo (glej poglavje 4.1.2) – deluje z dvojno funkcijo, za EC in kot mešalo.
- Magnetno mešanje – LEC-mešalo za proces EC, mešanje je bilo zagotovljeno z laboratorijskim magnetnim mešalom (roatamix S-10; Tehnica).
- Intervalno mešanje – LEC-mešalo za proces EC, mešanje smo izvajali z vklopom motornega gonila LEC-mešala na vsakih 10 minut za 10 sekund.
- Brez mešanja – LEC-mešalo za proces EC, motorno gonilo EC-mešala ugasnjeno, tako je potekal proces EC brez ustreznega mešanja.

- LEC-mešalo z menjavo polaritete – laboratorijsko EC-mešalo deluje z dvojno funkcijo, za EC in kot mešalo ob zamenjani funkciji anode (elektroda, vezana na pozitivni pol električne napetosti) in katode (elektroda, vezana na negativni pol električne napetosti) na vsakih 10 minut.

Po vsakem končanem poskusu smo LEC-mešalo odstranili iz reaktorja, vodo v reaktorju pustili 2 minuti v mirovanju in nato vizualno določili separacijski mehanizem, tj. sedimentacijo ali flotacijo. Dodatno smo, po končanem poskusu, izvedenim z magnetnim mešalom in intervalnem mešanjem, vsebino reaktorja ročno premešali s stekleno palčko z namenom zadostnega premešanja reaktorja in dosegom separacijskega mehanizma sedimentacije.

4.1.3.3 Sprememba pH vrednosti

Učinkovitost procesa EC smo želeli preveriti pri različnih pH vrednostih. Izbrali smo tri različne začetne pH vrednosti (5, 6 in 7) in spremljali učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ z LEC-mešalom.

4.1.3.4 Primerjava modelne vode in realne odpadne vode

Namen poskusov je bil preveriti, ali je učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz komunalne OV primerljiva s poskusi, izvedenimi z modelno vodo, in s tem zagotoviti prenosljivost EC-mešala na realno OV. Tako smo izvedli laboratorijski poskus z LEC-mešalom na laboratorijskem reaktorju z realno OV pri električnem toku 0,26 A z LEC-mešalom.

4.1.3.5 Dodatni poskusi za določanje parametrov za dimenzioniranje elektrokoagulacijskega mešala

Dodatno k laboratorijskim poskusom z 8 L reaktorjem smo izvedli meritve odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne komunalne OV spreminjajoč volumen reaktorja, velikost elektrod, električni tok in hitrost mešanja, tj. za različne vrednosti parametra A_{ef}/V_r in gostote električnega toka ter ob tem merili reakcijski čas. Prav tako smo merili maso izločenega Al za učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne komunalne OV. Pri poskusih smo uporabili dve velikosti volumna reaktorja: 15 in 75 L, dva različna premera elektrod (d): 100 in 160 mm ter dve hitrosti mešanja: 53 in 120 obr/min. Tako smo izvedli štiri poskuse:

- a) izveden s 15 L reaktorjem in elektrodami, premera 100 mm, s hitrostjo mešanja 120 obr/min, ob razmerju A_{ef}/V_r 3,01 m^2/m^3 in gostoti električnega toka 5,54 A/m^2 ;
- b) izveden z enakim volumnom reaktorja in premerom elektrod kot poskus, a le s hitrostjo mešanja 53 obr/min in delno povečanim tokom, tako je gostota električnega toka znašala 6,21 A/m^2 ;
- c) izveden s 15 L reaktorjem in elektrodami, premera 160 mm, s hitrostjo mešanja 120 obr/min, ob razmerju A_{ef}/V_r 7,91 m^2/m^3 in gostoti električnega toka 1,43 A/m^2 ;

- d) izveden z enakim volumnom reaktorja in premerom elektrod kot poskus c, a le s hitrostjo mešanja 53 obr/min in povečanim tokom, tako je gostota električnega toka znašala $4,05 \text{ A/m}^2$;
- e) izveden s 75 L reaktorjem in elektrodami premera 160 mm, hitrostjo mešanja 53 obr/min, ob razmerju A_{ef}/V_r $1,58 \text{ m}^2/\text{m}^3$ in gostoti električnega toka $4,79 \text{ A/m}^2$.

Za ta sklop laboratorijskih poskusov (tj. za 15 in 75 L reaktor) konstrukcijska izvedba LEC ni bila več ustrezna. Zaradi večjega volumna reaktorja smo povečali velikost elektrod, tako smo zaradi večjega upora pri mešanju (večja količina vode in večje elektrode) potrebovali močnejše motorno gonilo mešala in temu primerno smo prilagodili os mešala, ki je bila nasajena na motorno gonilo.

Na podlagi rezultatov vseh laboratorijskih poskusov smo pri izdelavi EC-mešala upoštevali pridobljena opažanja in meritve ter s tem pripomogli k izdelavi prototipa EC-mešala, ki smo ga uporabili na PČN.

4.2 Poskusi na pilotni čistilni z realno odpadno vodo

V okviru poskusov na pilotni PČN smo izvajali dva sklopa poskusov.

1. Preverjanje delovanja MČN SBR z optimizacijo cikla za odstranjevanje $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz dveh tipov OV, in sicer iz OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (izcedna voda), kjer so bile vrednosti v območju med 380 in 890 mg/L (Šivic in sod., 2018), in z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (komunalna OV), z vrednostmi v območju med 27 in 116 mg/L. S poskusi smo želeli doseči ciljne mejne vrednosti za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$, za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oz. s koncentracijami značilnimi za komunalno OV, pa tudi za učinkovito čiščenje do ciljnih mejnih vrednosti za parametre $\text{KPK} < 125 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{BPK}_5 < 25 \text{ mg O}_2/\text{L}$ in $\text{TSS} < 35 \text{ mg/L}$.
2. Nadgradnja optimizirane MČN za defosfatizacijo z vgradnjo EC-mešala za doseganje koncentracije TP na iztoku $< 2 \text{ mg/L}$.

Poskuse na PČN z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo izvajali 5 mesecev, in sicer smo izvajali kontinuirane (on-line) meritve za $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Poskuse z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo izvajali 7 mesecev in opravili 22 meritev, medtem ko smo poskuse na PČN z vgrajenim EC-mešalom (SBR-EC) testirali 2 meseca in izvedli 20 meritev za parametre OV (pH, električna prevodnost, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, KPK, BPK_5 , TSS, TN, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, TP) na dotoku in iztoku.

4.2.1 Optimizacija cikla male čistilne naprave SBR

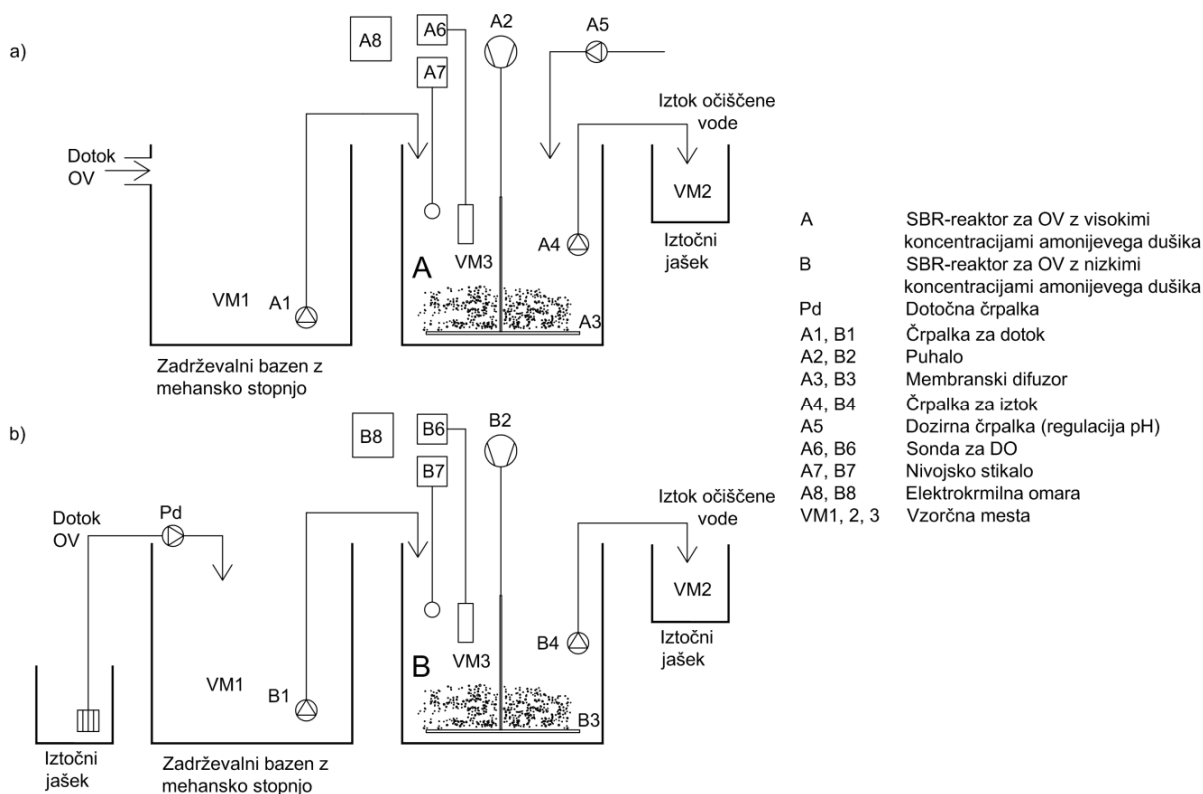
Optimizacijo cikla smo izvajali za odstranjevanje organskega onesnaženja in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV, pri čemer $\text{NH}_4^+\text{-N}$ zahteva daljšo aeracijo, in je zato parameter, na osnovi katerega smo optimizirali čas trajanja cikla in posamezne procesne faze za dano kakovost dotoka OV, podano v preglednici 4. Za optimizacijo cikla za odstranjevanje $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo uporabili dva tipa OV, in sicer izcedno vodo iz komunalnega odlagališča odpadkov in komunalno OV iz javne kanalizacije. Znano je, da so OV iz komunalnih odlagališč odpadkov visoko obremenjene z $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Ganigué in sod., 2012), tako smo jo poimenovali OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$. V raziskavi uporabljena komunalna OV ima karakteristike, značilne za komunalno OV, vendar smo jo v primerjavi z izcedno vodo poimenovali OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Preglednica 4: Fizikalno-kemijski parametri za odpadne vode z visokimi in nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ pri pilotnih poskusih.

Table 4: Parameters for wastewater with high and low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration during the experiment.

Parameter	Enota	Izcedna voda, OV z visokimi konc. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ > 380 mg /L			Komunalna OV, OV z nizkimi konc. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ < 116 mg /L		
		Povprečna vrednost	Maks	Min	Povprečna vrednost	Maks	Min
pH	-	7,7	7,8	7,6	7,9	8,6	6,8
Neraztopljene snovi (TSS)	mg/L	32	47	22	360	680	130
Celotni fosfor (TP)	mg /L	1,9	2,3	0,9	15,9	36,8	5,6
Amonijev dušik ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)	mg /L	508	890	380	67	116	27
Celotni dušik (TN)	mg /L	512	896	384	81	89	65
Kemijska potreba po kisiku (KPK)	mg O_2 /L	791	916	548	879	1902	426
Biokemijska potreba po kisiku (BPK ₅)	mg O_2 /L	204	220	150	451	880	240

Pri poskusih za optimizacijo cikla za odstranjevanje $\text{NH}_4^+\text{-N}$ je bila za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ uporabljena izcedna voda iz komunalnega odlagališča odpadkov, ki smo jo zbirali v zadrževalnem bazenu z mehansko stopnjo (Slika 29a). Voda se je iz zadrževalnega bazena z mehansko stopnjo s pomočjo črpalke črpala na PČN v SBR-reaktor, kjer je potekalo biološko čiščenje OV. Za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo uporabili komunalno OV, ki smo jo črpali iz revizijskega jaška javne kanalizacije v mehansko stopnjo PČN (Slika 29b), od koder se je s pomočjo mamut črpalke prečrpavala v SBR-reaktor. Očiščeno iztočno vodo iz SBR-reaktorja smo v obeh primerih črpali s pomočjo mamut črpalke preko merilnega mesta v iztočni jašek.



Slika 29: Tehnološka shema pilotne čistilne naprave s pripadajočo opremo in vzorčnimi mesti; SBR-reaktor za a) odpadna voda z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in b) odpadna voda z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Figure 29: Technological schematic of the pilot system with related equipment and sampling points; SBR reactor for a) wastewater with high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration and b) wastewater with low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration.

Na PČN smo za OV z visoko in nizko koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ merili lastnosti OV na dotoku (Slika 29, VM1) in iztoku (Slika 29, VM2) ter primerjali učinkovitost odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV. V SBR-reaktorju (Slika 29, VM3) smo za OV z visoko koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ avtomatsko izvajali kontrolo nad koncentracijo DO v mejah med 4 in 6 mg/L in pH vrednostmi v mejah med 6,5 in 7,5. Za OV z nizkimi koncentracijami smo izvajali meritve za koncentracijo DO. Prav tako smo v SBR-reaktorju merili MLSS, ki smo jo vzdrževali med 3 in 4 mg/L, in usedljivost blata, ki smo jo vzdrževali med 300 in 500 mL/L.

PČN, uporabljena v raziskavi, je bila poliestrska MČN SBR z uporabnim volumnom SBR-reaktorja 900 L za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in 750 L za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Delovanje SBR-reaktorja je omogočalo čiščenje 1/3 celotnega volumna SBR-reaktorja na cikel.

Za nemoteno delovanje PČN je bila potrebna sledeča oprema: puhalo, membranski difuzor, črpalke in elektrokrmilna enota. S pomočjo elektrokrmilne enote smo zagotovili periodično delovanje PČN, in sicer smo določili ponavljajoči dnevni ritem čiščenja OV na PČN, sestavljen iz ponavljajočega cikla

čiščenja OV s serijo posameznih procesnih faz polnjenja, reakcije, sedimentacije in iztoka očiščene vode, ki smo jih zagotovili z ustreznim programom delovanja, vpisanim v krmilnik PČN (podrobneje predstavljen v nadaljevanju).

Pri optimizaciji cikla smo upoštevali naslednje.

1. Cikel sestoji iz dotoka OV, faze reakcije, faze sedimentacije in faze iztoka očiščene vode. Dolžino faze dotoka in iztoka vode smo določili na osnovi količine vode in opreme za prečrpavanje, in sicer od 15 do 30 minut. Faza sedimentacije je namenjena ločevanju aktivnega blata in očiščene vode. Čas, namenjen za sedimentacijo pri OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$, je bil 30 minut, pri OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ pa 60 minut.
2. Za optimizacijo cikla oz. doseženo stopnjo učinkovitosti čiščenja je najpomembnejša reakcijska faza, ki sestoji iz serije anoksičnih in aerobnih period, optimiziranih za odstranjevanje organskega onesnaženja in $\text{NH}_4^+\text{-N}$, pri čemer $\text{NH}_4^+\text{-N}$ zahteva daljšo aeracijo, in je zato parameter, na osnovi katerega smo določali dolžino reakcijske faze.
3. Reakcijska faza se začne z anoksično periodo. Predhodna anoksična perioda zagotavlja dober stik med aktivnim blatom in dotokom surove OV oz. aktivno blato absorbira snovi, prisotne v OV, ki se zato med aeracijsko periodo lahko hitreje razgradijo.
4. Za dvig koncentracije DO na začetku cikla potrebujemo daljši čas aeracije, da dosežemo želeno oz. nastavljeno vrednost koncentracije DO, zaradi hitre porabe DO s strani mikroorganizmov, oz. zaradi njihovega hitrejšega metabolizma na začetku procesa.
5. Pri poskusih za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (v mejah od 380 do 890 mg/L) smo optimizacijo cikla vršili v petih testnih periodah (Šivic in sod., 2018). V prvi in drugi periodi smo cikel nastavili na 24 ur, kjer je bila prva perioda namenjena adaptaciji aktivnega blata, v drugi periodi smo dosegli stabilne pogoje za potek nitrifikacije. Nato smo v tretji periodi, ki je dosegla stabilne pogoje nitrifikacije, uporabili 24-urni cikel z uravnavanjem pH vrednosti. V reakcijski fazi čiščenja je bilo namreč treba OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$, zaradi nastajanje dušikove kisline (HNO_3) med pretvorbo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ v nitrat, uravnavati alkaliteto z dodajanjem bikarbonata (NaHCO_3), in sicer z uravnavanjem pH vrednosti med 6,5 in 7,5, z namenom doseganja visoke stopnje nitrifikacije (Ganigué in sod., 2012). Velika učinkovitost čiščenja po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$ je bila dosežena na sredini cikla, tako smo v četrti periodi skrajšali cikel, in sicer je četrta perioda potekala z 12-urnim ciklom z uravnavanjem pH vrednosti. V četrti periodi smo učinkovito nitrifikacijo dosegli s krajšim časom aeracije, in smo zato v peti periodi skrajšali aeracijo na račun predhodne anoksične periode. Med aeracijo smo v SBR-reaktorju koncentracijo DO vzdrževali med 4 in 6 mg/L, s čimer smo zagotovili zadostno prezračevanje reaktorja in dosegli želeno učinkovitost čiščenja po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$, pri MLSS 3–4 mg/L (Šivic in sod., 2018).

6. Čas trajanja cikla in čas trajanja posamezne procesne faze smo za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ določali na podlagi ciljnih mejnih vrednosti na iztoku ($\text{NH}_4^+\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$) in glede na rezultate OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Pri poskusu za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ nismo uvedli avtomatskega uravnavanja koncentracije DO z vgradnjo kisikove sonde, ampak smo prezračevanje izvajali z vklopom 40 W puhala v fazi aeracije. Poskus smo želeli izvesti z robustno izvedbo MČN, kjer smo za prezračevanje uporabili 40 W puhalo. Strošek porabe električne energije za prezračevanje MČN tipa SBR za 5 PE z uporabljenim programom delovanja in pripadajočo opremo predstavlja namreč delovanje 40 W puhala 13 ur na dan, kar pomeni 190 kWh/leto, in bi bila vgradnja kisikove sonde nesmiselna z vidika začetne investicije, kasnejših stroškov vzdrževanja in bi predstavljala le minimalen prihranek pri električni energiji.

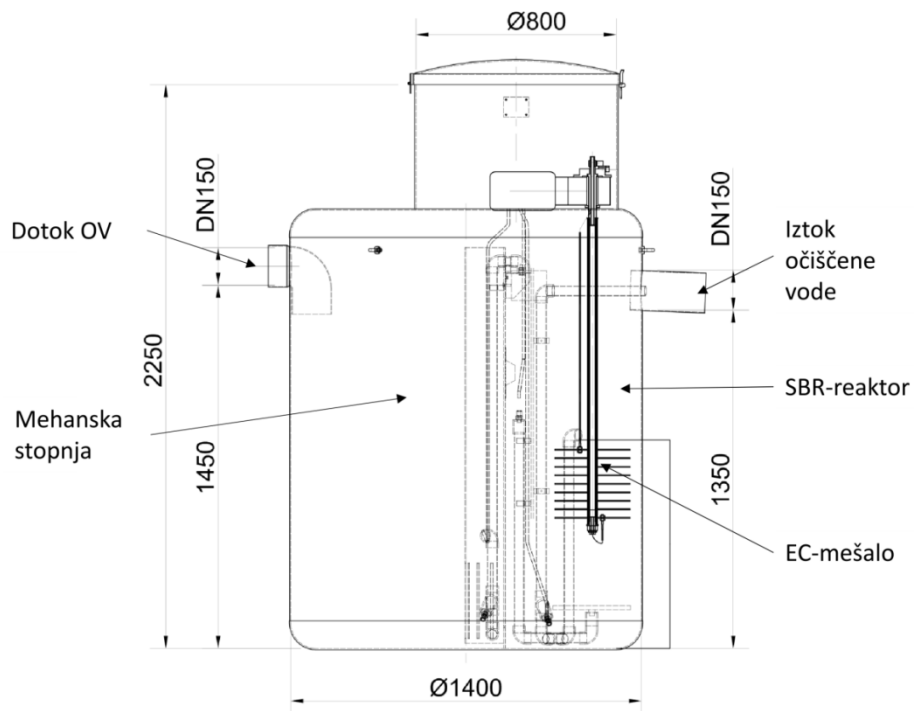
4.2.2 Nadgradnja male čistilne naprave SBR z elektrokoagulacijskim mešalom

Namen poskusa je bil optimizirano MČN SBR (v nadaljevanju SBR), ki je dosegala učinkovito biološko oz. II. stopnjo čiščenja OV po parametrih $\text{NH}_4^+\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$, $\text{KPK} < 125 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{BPK}_5 < 25 \text{ mg O}_2/\text{L}$ in $\text{TSS} < 35 \text{ mg/l}$, nadgraditi za defosfatizacijo z vgradnjo EC-mešala (v nadaljevanju SBR-EC), ki bi iz OV učinkovito odstranila fosfor do vrednosti TP na iztoku $< 2 \text{ mg/L}$. Tako smo se z nadaljnjimi poskusi osredotočili le na komunalno OV s vrednostmi TP v povprečju $15,9 \text{ mg/L}$ in ne na poskuse z izcedno vodo, ki ima nizke koncentracije TP ($1,9 \text{ mg TP/L}$).

Na PČN tipa SBR, kjer smo izvedli poskuse za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (komunalna OV), smo nadaljevali s poskusi defosfatizacije s procesom EC, in sicer tako, da smo v SBR-reaktor vgradili EC-mešalo (v nadaljevanju SBR-EC), prikazano na sliki 30 in sliki 31.

Program delovanja cikla s procesom EC je sestavljen iz enakega zaporedja in časa trajanja posameznih procesnih faz kot pri PČN tipa SBR. Dodatno smo v reakcijsko fazo cikla vključili mešanje s procesom EC, pri čemer smo čas trajanja periode mešanja s procesom EC določali na podlagi ciljnih mejnih vrednosti na iztoku ($\text{TP} < 2 \text{ mg/L}$).

Prototip EC-mešala smo dimenzionirali na osnovi laboratorijskih poskusov in parametrov, določenih z izbiro MČN, ter ga vgradili v PČN za nadaljnje preizkušanje na realni OV. Namen EC-mešala je, da ob stalnem mešanju zagotavlja homogenost OV v reaktorju ob sočasni EC za uspešno odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, TP in drugih parametrov (KPK , BPK_5 , TSS , $\text{NH}_4^+\text{-N}$, TN) iz OV ter po končanem procesu zagotoviti sedimentacijo blata.



Slika 30: Shema pilotne čistilne naprave z EC-mešalom v SBR-reaktorju.

Figure 30: Scheme of pilot system with EC stirrer in SBR reactor.



Slika 31: Testirano EC-mešalo v SBR-reaktorju.

Figure 31: Tested EC stirrer in SBR reactor.

Pri dimenzioniranju EC-mešala smo morali upoštevati parametre, določene z izbiro MČN (V_r), in značilnost OV, določeno s koncentracijo $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, ter laboratorijsko pridobljene rezultate o potrebni

masi Al za učinkovito odstranjevanje $1\text{ g PO}_4^{3-}\text{-P}$ s procesom EC. Glede na dimenzije PČN in možnost vgradnje EC-mešala smo pri načrtovanju EC upoštevali naslednje.

- V_r – prostornina biološkega dela PČN, kamor smo vgradili EC-mešalo (750 L).
- Največji možen premer elektrod (300 mm) in največja skupna višina vseh elektrod (do 500 mm), vezane na EC-mešalo, da omogoča nemoteno vgradnjo EC-mešala v PČN in ne ovira ostalih vgrajenih sklopov PČN.

Pri določitvi mase Al, potrebne za odstranjevanje $1\text{ g PO}_4^{3-}\text{-P}$, smo pri dimenzioniranju EC-mešala upoštevali, da se pri biološkem čiščenju z aktivnim blatom že porabi 30–50 % prisotnega TP (Roš in Zupančič, 2010). Pri tem smo upoštevali razmerje TP : $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, ki je znašal 0,85 glede na izmerjene vrednosti testirane komunalne OV. Prav tako smo pri izračunu upoštevali manjšo koncentracijo $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, prisotno v biološki stopnji, v primerjavi s koncentracijo $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ na dotoku. Pri sistemih SBR se namreč po vsakem ciklu čiščenja ena tretjina volumna OV iz SBR- reaktorja izčrpa na iztok, medtem ko dve tretjini očiščene vode skupaj z aktivnim blatom ostaneta v SBR- reaktorju. To pomeni, da se v naslednjem ciklu dotok surove OV (ena tretjina volumna SBR-reaktorja) zmeša z dvema tretjinama že očiščene vode, s koncentracijo $< 2\text{ mg TP/L}$ (predvidena koncentracija TP po končanem čiščenju; od tega $1,7\text{ mg/L PO}_4^{3-}\text{-P}$), iz prejšnjega cikla. Pri dimenzioniranju EC-mešala smo imeli možnost spreminjanja dveh obratovalnih parametrov, in sicer:

- električni tok v mejah med 0 in 5 A in
- reakcijski čas v mejah med 0 in 405 minutami, ki predstavlja možen čas za potek EC v enem ciklu na SBR-EC (pomeni 8-urni cikel z odštetim časom, namenjenim za sedimentacijo aktivnega blata in odlivom očiščene vode).

Začetno fazo poskusov, izvedenih na SBR-EC, smo namenili optimizaciji procesa EC na MČN SBR-EC z namenom učinkovitega poteka procesa EC z določitvijo optimalnega električnega toka v mejah med 1 in 3 A in potrebnem pripadajočem reakcijskem času.

EC-mešalo je bilo sestavljeno iz motornega gonila, na katerega je bila nasajena votla gred, in je zagotavljal stalno mešanje s hitrostjo vrtenja 95 obr/min. Za potrebe napetosti in električnega toka smo uporabili enosmerni napajalnik Power Supply Bench Top Digital 30VDC@5A 150W 2 LED Meters; Jameco Benchpro, št. HY3005.

Pri konstrukciji EC-mešala smo izbrali aluminijeve elektrode, ki so se na nivoju laboratorijskih poskusov izkazale kot primerne. To tudi pomeni, da smo imeli kot koagulant aluminij. Zaradi preprečevanja pasivacije smo dnevno menjali polariteto elektrod. Točne dimenzije in število elektrod smo določili po končanem laboratorijskem poskusu, saj smo upoštevali pridobljene rezultate o potrebnih masi Al za učinkovito odstranjevanje $1\text{ g PO}_4^{3-}\text{-P}$ s procesom EC.

4.3 Analizne metode

4.3.1 Analize za laboratorijske poskuse

Pri izvedbi laboratorijskih poskusov smo uporabljali modelno vodo in realno OV.

Modelna voda

Za pripravo modelne vode smo uporabili deionizirano vodo, monokalijev fosfat (KH_2PO_4), da smo zagotovili količino $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v vodi, in kalijev klorid (KCl) ali kalijevo sol za električno prevodnost vode (Preglednica 5).

Preglednica 5: Parametri v modelni vodi in realni odpadni vodi.

Table 5: Parameters of model water and real waste water.

Parameter	Enota	Vrednost modelne vode	Vrednosti realne OV
Električna prevodnost	$\mu\text{S/cm}$	747 ± 10	1009 ± 25
pH	-	$7,3 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,2$
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	20 ± 1	14 ± 2
Fosfat	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	$6,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$

Za pripravo modelne vode za poskuse, izvedene pri različni pH vrednosti, smo za uravnavanje pH vrednosti uporabili žveplovo (VI) kislino (H_2SO_4).

Realna OV

Del laboratorijskih poskusov (poglavje 4.1.3.4 in 4.1.3.5) smo izvajali tudi z realno OV, ki smo jo črpali iz revizijskega jaška na Hajdrihovi 28 v Ljubljani, kamor se steka OV iz dveh objektov, in predstavlja OV iz gospodinjstev (brez industrijskih vod, brez meteorovnih vod ...). Povprečne vrednosti šestih meritev vzorcev realne OV so prikazane v preglednici 5.

Pred vsakim poskusom smo laboratorijski reaktor napolnili z 8 L vode (modelna ali realna OV), vanj smo vstavili LEC-mešalo in priključili na vir električne napetosti. Preko ročnega krogelnega ventila, privijačenega na reaktor, smo jemali vzorce (100 ml) v časovnih intervalih 10 minut. Poskusi so potekali do želene (90%) učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode, kar je opredelilo potreben čas izvedbe poskusa. Učinkovitost delovanja LEC-mešala smo preverjali z meritvami oz. analizami vode (pH, temperatura, električna prevodnost, koncentracijo $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, masa elektrod in električni tok). Vizualno smo opazovali flotacijo oz. sedimentacijo proizvedenih kosmov oz. EC-blata.

Pri laboratorijskih poskusih smo spremljali učinkovitost delovanja LEC-mešala z meritvami oz. analizami vode (pH, temperatura, električna prevodnost, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, masa elektrod in električni tok). Za

določitev separacijskega mehanizma pa smo vizualno opazovali dviganje ali posedanje proizvedenih kosmov oz. EC-blata.

pH in temperatura

Za merjenje pH smo uporabili meter Cyberscan pH 510, proizvajalca Eutech, ki je bil opremljen s sondo za pH in temperaturo. Pred meritvami smo izvedli kalibracijo po navodilih proizvajalca. Natančnost meritev za pH $\pm 0,1$, za temperaturo ± 1 °C.

Električna prevodnost

Za merjenje električne prevodnosti smo uporabili meter HQ40D proizvajalca Hach Lange, ki je bil opremljen s sondo za električno prevodnost. Pred meritvami smo izvedli kalibracijo po navodilih proizvajalca. Natančnost meritev ± 1 $\mu\text{S/cm}$.

Fosfat (ortofosfat)

Za merjenje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ smo uporabili spektrofotometer DR2000, proizvajalca Hach Lange, in sicer za ortofosfat po molibdoivanadatni metodi (Metoda 8114 – za vodo in odpadno vodo, povzeto po Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater). Natančnost meritev $\pm 0,1$ mg/L.

Metoda poda rezultat v obliki mg/L PO_4^{3-} in mg/L P, pri čemer je tudi navedena pretvorba:

$\text{mg/L PO}_4^{3-} = 3,07 \cdot \text{mg/L P}$. Pri tem mg/L P lahko zapišemo kot mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.

Sprememba mase elektrod in tokovna učinkovitost

Pred vsakim poskusom smo izmerili maso posamezne elektrode s pomočjo tehtnice B5 E. Mettler Zurich, proizvajalca Mettler, in jo podali v miligramih. Po vsakem končanem poskusu smo LEC-mešalo razstavili, odstranili elektrode, jih očistili z destilirano vodo, osušili na zraku ter jih ponovno stehali. Razliko v masi posamezne elektrode smo podali kot dejansko spremembo mase elektrod (m_{dej}) v miligramih. V primeru, da je bila na elektrodah vidna pasivacijska plast, smo elektrode dodatno očistili s finim brusilnim papirjem. Natančnost meritev ± 1 mg.

Poleg dejanske spremembe mase, za posamezen poskus, smo izračunali teoretično količino anodnega raztapljanja (m_{teo}), izračunano po Faradayevem zakonu (En. 1), in s pomočjo teh dveh mas nato izračunali tokovno učinkovitost (ϕ) procesa EC po enačbi 6.

Električni tok

Za potrebe električnega napajanja smo uporabili električni napajalnik Tektronix PS 280DC Power Supply; Ser. Št: PS 280 TW 54672; Tektronix INC., BEAVERTON, OREGON, U.S.A. S pomočjo električnega napajalnika smo lahko nastavili želen električni tok na elektrodah in ga tudi spremljali.

Tako smo med vsakim poskusom z ampermetrom RANGE RE7000D, ki smo ga vezali med napajalnik in elektrode, dodatno izmerili električni tok. Natančnost meritev $\pm 0,01$ A.

V preglednici 6 je povzeta procesno-merilna oprema, ki je bila uporabljena za izvedbo laboratorijskih poskusov.

Preglednica 6: Merilna oprema, uporabljena pri laboratorijskih poskusih.

Table 6: Measurements equipment used in laboratory experiments.

Merilna oprema	Parameter	Enota	Proizvajalec
pH-T sonda	pH	-	Eutech (Cyberscan pH 510)
pH-T sonda	Temperatura	°C	Eutech (Cyberscan pH 510)
Sonda za električno prevodnost	Električna prevodnost	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Hach Lange (HQ40d)
Spektrfotometer	Fosfat	$\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P/L}$	Hach Lange (DR2000, ortofosfati po molibdovanadatni metodi)
Tehtnica	Masa elektrod	mg	Mettler (B5 E. Mettler Zurich)
Ampermeter	Električni tok	A	RANGE RE7000D
Električni napajalnik	Električni tok	A	Tektronix PS 280DC Power Supply; Ser. št: PS 280 TW 54672; Tektronix INC., BEAVERTON, OREGON, U.S.A.

Mešanje

Za potrebe mešanja smo uporabili:

- za LEC-mešalo – motorno gonilo s hitrostjo 120 obr/min,
- za magnetno mešanje – laboratorijsko magnetno mešalo roatamix S-10 tehtnica, s hitrostjo 120 obr/min,
- za peti sklop poskusov (tj. poskusi, opisani pod 4.1.3.5), za določanje parametrov za dimenzioniranje EC-mešala, smo uporabili motorno gonilo (Nord SK 63 L/4) s hitrostjo 53 obr/min.

Določitev separacijskega mehanizma

Za določitev separacijskega mehanizma smo po končanem poskusu LEC-mešalo odstranili iz reaktorja, vodo v reaktorju pustili 2 minuti mirovati in nato določili, ali se je proizvedeno EC-blato odstranilo s sedimentacijo ali flotacijo.

4.3.2 Analize za poskuse na pilotni čistilni napravi

4.3.2.1 Analize odpadne vode na mali čistilni napravi SBR za odpadno vodo z visokimi in nizkimi koncentracijami amonijevega dušika

Laboratorijske analize OV na MČN SBR za OV z visokimi (izcedna voda) in nizkimi (komunalna odpadna voda) koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$, za parametre, podane v preglednici 7, je izvajal akreditiran Laboratorij za sanitarno kemijo, ZZV Kranj.

Preglednica 7: Uporabljene metode za izvajanje meritev za posamezne parametre odpadne vode, izvedene s strani akreditiranega laboratorija.

Table 7: Methods used for implemented measurements for individual parameters of wastewater carried out by an accredited laboratory.

Parameter	Enota	Metoda	Opomba	MN (%)*
pH	(-)	SIST ISO 10523:2010	Kakovost vode – določanje pH	(-)
Neraztopljene snovi (TSS)	mg/L	SIST ISO 11923:1998	S filtracijo skozi filter iz steklenih vlaken	10
Celotni fosfor (TP)	mg /L	SIST EN ISO 6878:2004 - 8	-	3
Amonijev dušik ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)	mg /L	SIST ISO 5664:1996	-	7
Celotni dušik (TN)	mg /L	SIST EN 12260:2003	Kemoluminiscenčna detekcija – izkoristki oksidacije posameznih dušikovih spojin so od 91 do 100 %.	6,5
Kemijska potreba po kisiku (KPK)	mg O_2 /L	SIST ISO 6060:1996	-	20
Biokemijska potreba po kisiku (BPK_5)	mg O_2 /L	SIST EN 1899-1:2000	Zaviranje nitrifikacije	15

* MN pomeni razširjeno merilno negotovost (stopnja zaupanja 95 %, faktor pokritja $k = 2$)

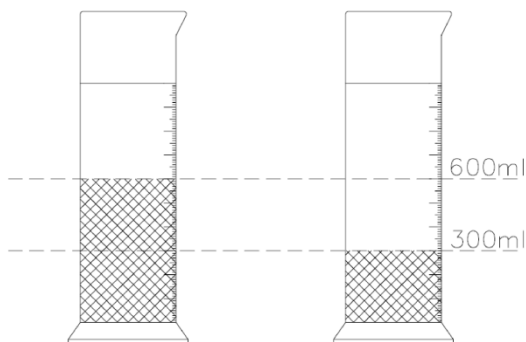
Poleg meritev, izvedenih s strani ZZV Kranj, smo v laboratoriju CČN Zarica Kranj izvajali meritve za: usedljivost aktivnega blata, koncentracijo aktivnega blata in koncentracijo raztopljenega kisika.

Usedljivost aktivnega blata

Usedljivost aktivnega blata je uporaben parameter za rutinski nadzor delovanja biološke ČN, ki pove sposobnost usedanja aktivnega blata. Z izboljšanjem usedanja aktivnega blata dosežemo kakovostnejši iztok. Večji del nitastih bakterij v aktivnem blatu povzroči napihovanje blata, kar vodi v slabše usedanje in slabšo kakovost iztoka, lahko pride tudi do izplavljanja blata. Usedljivost aktivnega blata smo vzdrževali med 300 in 500 mL/L. Meritve smo izvajali po standardu DIN 12672:2001-10: Laboratorijski stekleni ali plastični izdelki – Imhoffovi sedimentacijski stožci, kjer smo namesto Imhoffovega sedimentacijskega stožca uporabili valj z ravnim dnom, po standardni metodi 2710 C za

prostornino usedlega aktivnega blata (potrjeno s strani Standard Methods Committee, 2004), po sledečem postopku.

- V času prezračevanja smo iz SBR-reaktorja zajeli 1 L suspenzije aktivnega blata in OV.
- Suspenzijo smo prelili v merilni valj prostornine 1000 mL.
- Po preteku 30 minut smo odčitali volumen usedlega aktivnega blata (Slika 32).



Slika 32: Merjenje usedljivosti aktivnega blata.

Figure 32: Measurements of settled sludge volume.

Koncentracija aktivnega blata (MLSS)

Koncentracijo aktivnega blata smo izmerili z metodo po standardu SIST ISO 11923:1998; Kakovost vode – Določevanje suspendiranih snovi s filtracijo skozi filter iz steklenih vlaken. Metoda je enaka kot za TSS, le da smo uporabili filtrirni papir z oznako črni trak in filtrirali drugačen volumen vzorca.

Suspenzijo aktivnega blata smo prenesli iz biološke stopnje v 1000 mL merilni valj. Pri zajemu vzorca smo pazili, da smo zajemali homogen vzorec. Suspenzijo smo filtrirali skozi filtrirni papir z oznako črni trak, ki smo ga predhodno eno uro sušili pri 103 °C in po sušenju stehtali. Vzorec smo filtrirali skozi omočen filtrirni papir, ki smo ga namestili na presesalno bučo. Filtrirni papir s suspendiranimi snovmi smo sušili do konstantne mase pri temperaturi 103 °C. Nato smo filtrirni papir ponovno stehtali in določili koncentracijo MLSS v g/L po naslednji enačbi 18, kjer je A masa filtrirnega papirja in suhe snovi (g), B masa praznega filtrirnega papirja (g) in V volumen vzorca (L).

$$MLSS = \frac{A - B}{V} \quad (\text{En. 18})$$

Koncentracijo aktivnega blata smo vzdrževali med 3 in 4 g/L, z ustreznim odvzemom viška aktivnega blata iz reaktorja.

Koncentracija raztopljenega kisika v SBR-reaktorju za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$

Koncentracijo DO smo merili s kisikovo sondo, priključeno na meter HQ40D, proizvajalca Hach Lange. Sondo smo vstavili v SBR-reaktor, z njeno pomočjo smo izvajali kontinuirane (on-line) meritve koncentracije DO z intervalom 5 minut. Kalibracijo sonde smo izvedli po navodilih proizvajalca.

Procesno-merilna oprema SBR-reaktorja za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$

SBR-reaktor za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ je bil dodatno opremljen s procesno-merilno opremo za izvajanje kontinuiranih (on-line) meritev za koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$, za kontrolo koncentracije DO in za uravnavanje pH vrednosti, podane v preglednici 8.

Preglednica 8: Procesno merilna oprema SBR-reaktorja za odpadno vodo z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Table 8: SBR reactor process measurement equipment for wastewater with high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration.

<i>Ime</i>	<i>Parameter</i>	<i>Enota</i>	<i>Proizvajalec</i>
LDO procesna on-line sonda	DO	mg/L	Hach Lange
	Temperatura	°C	
pHD-S sonda	pH	/	Hach Lange
	Temperatura	°C	
Sonda električne prevodnosti	Električna prevodnost	µS/cm	Hach Lange
NH_4D sc sonda za amonijev dušik	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	mg/L	Hach Lange
AMMON eco sc	Čistilna glava za $\text{NH}_4^+\text{-N}$ sondo	/	Hach Lange
Novi HOAB	Čistilni sistem za $\text{NH}_4^+\text{-N}$ sondo	/	Hach Lange
Kontroler SC 1000	Kontroler	/	Hach Lange

4.3.2.2 Analize za poskuse na pilotni čistilni napravi z vgrajenim elektrokoagulacijskim mešalom

V laboratoriju CČN Zarica Kranj smo izvajali meritve za parametre predstavljene v nadaljevanju.

pH, temperatura in električna prevodnost

Za merjenje pH, temperature in električne prevodnosti smo uporabili meter HQ40D proizvajalca Hach Lange, ki je bil opremljen s sondo za merjenje pH-ja in električne prevodnosti. Pred meritvami smo izvedli kalibracijo po navodilih proizvajalca, in sicer natančnost meritev za $\text{pH} \pm 0,1$, za temperaturo $\pm 1^\circ\text{C}$, za prevodnost $\pm 1\mu\text{S/cm}$.

Fosfat

Meritve za $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ smo izvajali enako kot pri laboratorijskih poskusih.

Celotni fosfor

Vrednosti za TP smo določali s pomočjo NANOCOLOR kivetnih hitrih testov MN-985055 (5,0–50 mg/L) in MN-985080 (0,3–15,0 mg/L), Nanocolorjevega grelnega bloka in spektrofotometra PF 11. Natančnost meritev je $\pm 0,1$ mg TP/L.

Neraztopljene snovi

TSS v vzorcih smo merili z metodo po standardu SIST ISO 11923:1998; Kakovost vode – Določevanje suspendiranih snovi s filtracijo skozi filter iz steklenih vlaken. Območje preskušanja je 2–1000 mg/L. Natančnost meritev je ± 1 mg/L.

Filtrirni papir smo predhodno eno uro sušili pri 103 °C in ga po sušenju stehtali. Vzorec smo filtrirali skozi omočen filtrirni papir, ki smo ga namestili na presesalno bučo. Filtrirali smo 100 ml vzorca, vzetega na dotoku (po mehanskem čiščenju), ter 200 ml vzorca, vzetega na iztoku. Filtrirni papir s suspendiranimi snovmi smo sušili v sušilniku 1 uro pri 103 °C do konstantne teže. Rezultat smo izrazili v mg/L.

Kemijska potreba po kisiku

Vrednosti KPK smo določali s pomočjo NANOCOLOR kivetnih hitrih testov KPK 160 (15–160 mg/L) in KPK 1500 (100–1500 mg/L), Nanocolorjevega grelnega bloka in spektrofotometra PF 11. Natančnost meritev je ± 1 mg/L.

Biokemijska potreba po kisiku

BPK₅ je mera za količino biokemijsko razgradljivih organskih snovi, prisotnih v vodnem vzorcu, in je enaka količini raztopljenega kisika, ki se v petih dneh porabi za aerobno razgradnjo organskih snovi v stabilne anorganske snovi (Urbanič in Toman, 2003). Heterotrofni mikroorganizmi porabljajo v vodi raztopljen kisik za razgradnjo organskih snovi (Urbanič in Toman, 2003). Z metodo BPK₅ določamo tudi kisik, potreben za oksidacijo anorganskih snovi (sulfidi, železovi ioni), ter kisik, potreben za oksidacijo reduciranih oblik dušika. Vzorec vode po potrebi redčimo, dodajamo potrebna hranila, mikroorganizme kot cepivo ali inhibitorje nitrifikacije. Inkubacija poteka v temi, pri konstantni temperaturi, pet dni v polni steklenici. Merilna metoda za določanje BPK₅ sledi navodilom v SIST ISO 5815-1:2003. Uporabili smo termostatsko omaro in merilni aparat OXI Top. Rezultate smo podali v mg/L (natančnost ± 1 mg/L).

Amonijev dušik

Vrednosti za $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo določali s pomočjo spektrofotometra PF 11 in NANOCOLOR kivetnih hitrih testov, in sicer na dotoku za amonij 200 (30–160 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 40–200 mg/L NH_4^+), na iztoku pa za amonij 50 (1–40 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 1–50 mg/L NH_4^+). Natančnost meritev je $\pm 0,1$ mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Rezultate kivetnih testov lahko podamo v obliki mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in mg/L NH_4^+ , pri čemer je tudi navedena pretvorba.

$$\text{mg/L NH}_4^+ = 1.29 \cdot \text{mg/L N}$$

Celotni dušik

Vrednosti za TN smo določali s pomočjo NANOCOLOR kivetnih hitrih testov TN 220 (5–220 mg/L N), Nanocolorjevega grelnega bloka in spektrofotometra PF 11. Natančnost meritev je $\pm 0,1$ mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Sprememba mase elektrod in tokovna učinkovitost

Po končanem testiranju smo EC-mešalo razstavili, odstranili elektrode, jih očistili z destilirano vodo, osušili na zraku ter jih stehali. Razliko v masi posamezne elektrode pred in po poskusu smo podali kot dejansko spremembo mase elektrod (m_{dej}) v gramih. Natančnost meritev je ± 1 g.

Poleg dejanske spremembe mase po končanem testiranju smo izračunali teoretično količino anodnega raztapljanja (m_{teo}), izračunane po Faradayevem zakonu (En. 1), s pomočjo teh dveh mas smo izračunali tokovno učinkovitost (ϕ) procesa EC po enačbi 6.

Električni tok

Za potrebe električnega napajanja je bil uporabljen električni napajalnik Power Supply Bench Top Digital 30VDC@5A 150W 2 LED Meters; Jameco Benchpro, št. HY3005. S pomočjo električnega napajalnika smo lahko nastavili želen električni tok na elektrodah in ga tudi spremljali. Sočasno z vzorčenjem vode smo z ampermetrom RANGE RE7000D, ki smo ga vezali med napajalnik in elektrode, dodatno izmerili električni tok. Natančnost meritev $\pm 0,01$ A.

Usedljivost

Meritve usedljivosti smo izvajali enako kot pri pilotni MČN SBR za OV z visokimi in nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Koncentracija aktivnega blata

Meritve MLSS smo izvajali enako kot pri pilotni MČN SBR za OV z visokimi in nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

5 REZULTATI Z DISKUSIJO

5.1 Rezultati laboratorijskih poskusov

S pomočjo laboratorijskega EC-mešala smo dosegli uspešno odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz modelne vode, zagotovili smo mešanje (homogenost) vode v reaktorju ter dosegli separacijski mehanizem odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ s sedimentacijo. Učinkovitost procesa EC smo ocenili glede na to, kako učinkovito je bilo odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz modelne vode.

5.1.1 Vpliv električnega toka

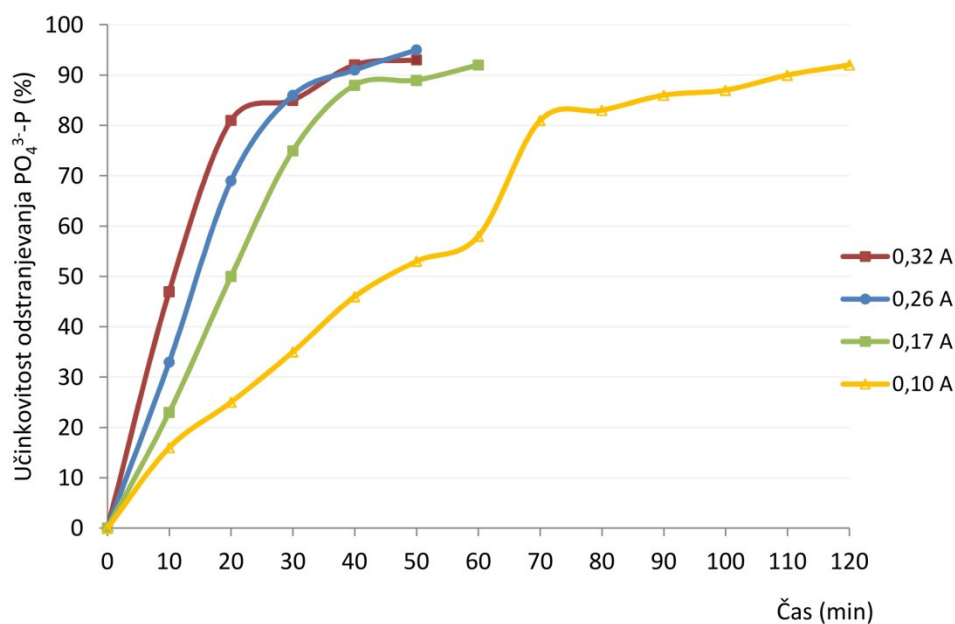
Rezultati vpliva električnega toka na odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode so bili izvedeni v dveh serijah (za vsako jakost električnega toka sta bila izvedena dva poskusa) in so prikazani v preglednici 9 ter na sliki 33. Rezultat za posamezno jakost električnega toka je podan kot povprečje obeh meritev s standardnim odklonom. Večji električni tok oz. večja jakost električnega toka povzroči hitrejšo odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode. Pri najmanjšem električnem toku, 0,1 A, je bil reakcijski čas za učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode 120 minut, medtem ko je pri največjem, 0,32 A, reakcijski čas znašal 50 minut. Enak reakcijski čas smo dosegli tudi z električnim tokom 0,26 A, tako da smo le-tega ocenili kot optimalnega. Pri električnem toku 0,26 A je gostota električnega toka znašala 5,76 A/m^2 , kar sovpada z uporabljenimi gostoto električnega toka, ki je navedena v literaturi (Preglednica 2) in se giblje med 4,5 in 250 A/m^2 za učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV.

Preglednica 9: Vpliv električnega toka na učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.

Table 9: Effect of electrical current on the removal efficiency of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.

Interval (min)	Učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode (%)			
	I (A) 0,32 i (A/m^2) 7,09	I (A) 0,26 i (A/m^2) 5,76	I (A) 0,17 i (A/m^2) 3,77	I (A) 0,1 i (A/m^2) 2,22
0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
10	47 ± 2	35 ± 3	23 ± 4	16 ± 3
20	81 ± 4	69 ± 1	50 ± 9	25 ± 0
30	85 ± 1	86 ± 2	75 ± 6	35 ± 1
40	92 ± 3	91 ± 0	88 ± 4	46 ± 1
50	93 ± 2	95 ± 0	89 ± 3	53 ± 1
60	-	-	92 ± 1	58 ± 6
70	-	-	-	81 ± 1
80	-	-	-	83 ± 1
90	-	-	-	86 ± 2
100	-	-	-	87 ± 1
110	-	-	-	90 ± 1
120	-	-	-	92 ± 0

(-) Poskus zaključen.



Slika 33: Vpliv električnega toka na časovni potek učinkovitosti odstranjevanja PO₄³⁻-P.

Figure 33: Effect of electrical current on the removal efficiency of PO₄³⁻-P.

Izračun učinkovitosti raztapljanja aluminijevih elektrod temelji na Faradayevem zakonu (En. 1), ki povezuje električni tok z maso elektrolitskega materiala in nam zagotavlja teoretično oceno količine raztopljenega aluminija, ki prehaja v raztopino. Dejanski potencial je odvisen od parametrov, kot so material elektrod, razdalja med elektrodama, geometrija elektrod in obratovalni pogoji reaktorja, ki smo jih tekom poskusov ohranjali nespremenjene. Preglednica 10 prikazuje spremembo mase elektrod za poskuse, ki smo jih izvajali pri različnem električnem toku.

Preglednica 10: Teoretična in dejanska masa izločenega aluminija pri različnem električnem toku ter izračunana tokovna učinkovitost.

Table 10: Theoretical and actual measured mass of Al dissolved at a different electric current and calculated current efficiency.

Parameter	Enota	Sprememba mase elektrod			
Električni tok	A	0,32	0,26	0,17	0,10
m _{teoretično}	mg	89	73	57	67
m _{dejansko}	mg	94 ± 1	51 ± 4	48 ± 4	74 ± 3
Tokovna učinkovitost	%	105 ± 1	70 ± 6	84 ± 7	110 ± 4

Pri vseh laboratorijskih poskusih se je izkazalo, da se anoda raztaplja, katoda pa pasivira, torej tvori inhibicijsko plast na površini elektrode. Količina raztopljenega Al je bila največja pri največjem električnem toku (0,32 A), to je 94 mg, pri ostalih poskusih, pri električnem toku 0,26 A, 0,17 A in 0,10 A, je bila sprememba mase elektrod med 48 in 74 mg v povprečju. Pri električnem toku 0,17 A se je reakcijski čas procesa EC v primerjavi z izvedenimi poskusi pri električnem toku 0,32 in 0,26 A podaljšal s 50 na 60 minut za doseženo učinkovito odstranjevanje PO₄³⁻-P iz vode. V primeru

izvedenega poskusa z električnim tokom 0,10 A se je reakcijski čas procesa EC podaljšal na 120 minut, pri čemer se je masa elektrod zmanjšala za 74 mg v povprečju (Preglednica 10).

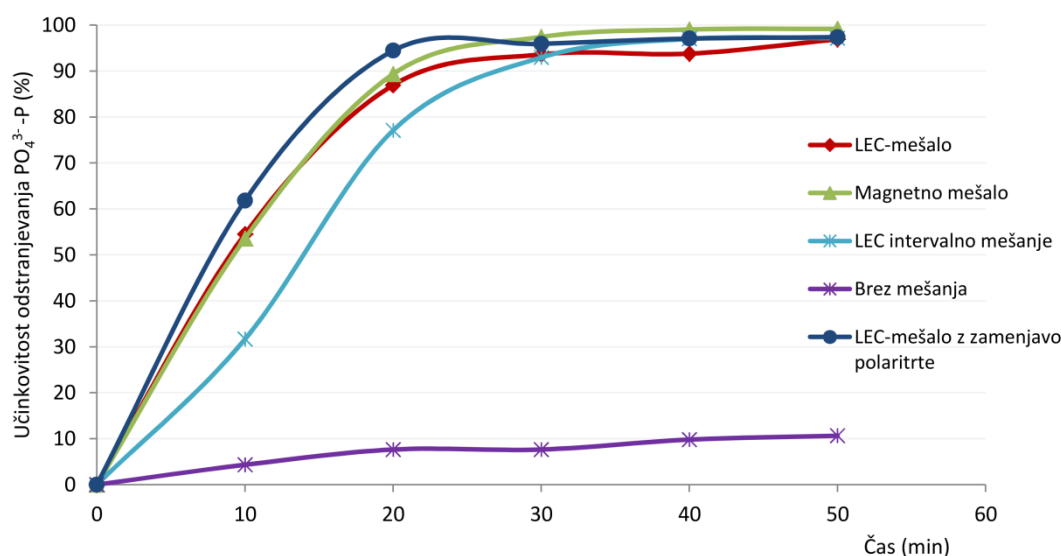
Pri električnem toku 0,32 A in 0,10 A dejanska količina izločenega Al presega teoretično količino anodnega raztapljanja, izražena je kot tokovna učinkovitost, in pri električnem toku 0,32 A znaša 105 %, pri toku 0,10 A pa 110 % pri teoretično pričakovanih vrednostih. Pri poskusih z električnim tokom 0,26 A in 0,17 A pa je dejanska količina izločenega materiala manjša od teoretično izračunane in znaša 70 % za električni tok 0,26 A in 84 % za tok 0,17 A.

Pri izvedenih poskusih je tokovna učinkovitost presežena pri električnem toku 0,32 A in 0,10 A, kar je verjetno posledica jamičaste korozije (Mameri in sod., 1998, Shen in sod., 2003). Preseženo tokovno učinkovitost (110 %) pri električnem toku 0,10 A pripisujemo tudi počasnemu raztapljanju elektrod zaradi daljšega časa potopitve elektrod, kar so ugotovili tudi Picard in sodelavci (2000) ter Sillanpää (2014). Poskus pri električnem toku 0,10 A je namreč potekal 120 minut, pri toku 0,32 A in 0,26 A pa le 50 minut.

5.1.2 Spremembe načina mešanja

S poskusi smo želeli preveriti učinkovitost LEC-mešala pri odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ z različnim načinom mešanja. Na sliki 34 so prikazani rezultati časovnega poteka učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v odvisnosti od načina mešanja (glej poglavje 4.1.3.2 za opis načina mešanja).

Pri poskusih z LEC-mešalom in LEC-mešalom z intervalnim mešanjem smo dosegli 94% in 93% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v reakcijskem času 30 minut ter v naslednjih 20 minutah učinkovitost izboljšali le za 4 %. Pri poskusu z LEC-mešalom z zamenjavo polaritete smo 94% učinkovitost dosegli najhitreje, to je v reakcijskem času 20 minut, in končno 97% učinkovitost po 50 minutah, medtem ko smo z LEC-mešalom, kjer se je mešanje izvajalo s pomočjo magnetnega mešala, dosegli 97% učinkovitost v reakcijskem času 20 minut in končno 99% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ po 50 minutah. Pri poskusu brez mešanja smo dosegli le 11% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$.



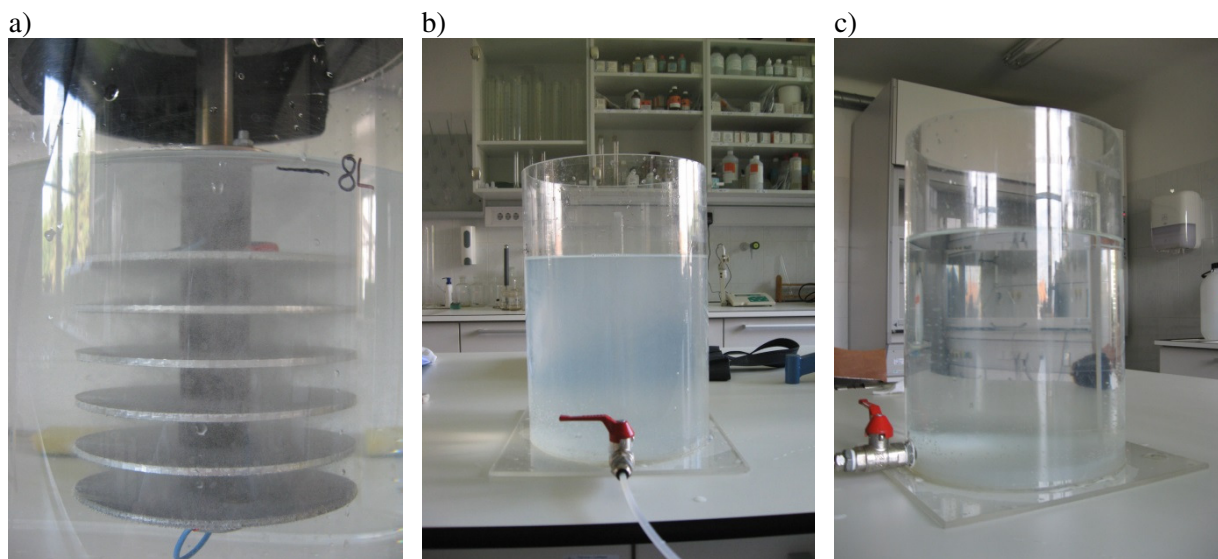
Slika 34: Vpliv načina mešanja na časovni potek učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ z LEC-mešalom.

Figure 34: Effect of mixing on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ time removal efficiency with LEC stirrer.

Vpliv načina mešanja na mehanizem separacije blata v reaktorju (sedimentacija ali flotacija)

a) LEC-mešalo in LEC-mešalo z zamenjavo polaritete

Pri poskusih, izvedenih z LEC-mešalom in LEC-mešalom z zamenjavo polaritete, smo po končanem poskusu opazili odstranjevanje EC-blata s sedimentacijo. Na slikah 35 (a, b in c) je prikazan časovni potek poskusa. Slika 35a prikazuje poskus v reakcijski fazi (po 5 minutah), kjer lahko vidimo gibanje majhnih mehurčkov okoli elektrod (vidno kot megla). Slika 35b prikazuje motno vsebino reaktorja tik po končanem poskusu, kjer se kosmi še niso posedli. Po preteku 2 minut (po končanem procesu) pa na sliki 35c lahko vidimo posedlo EC-blato.



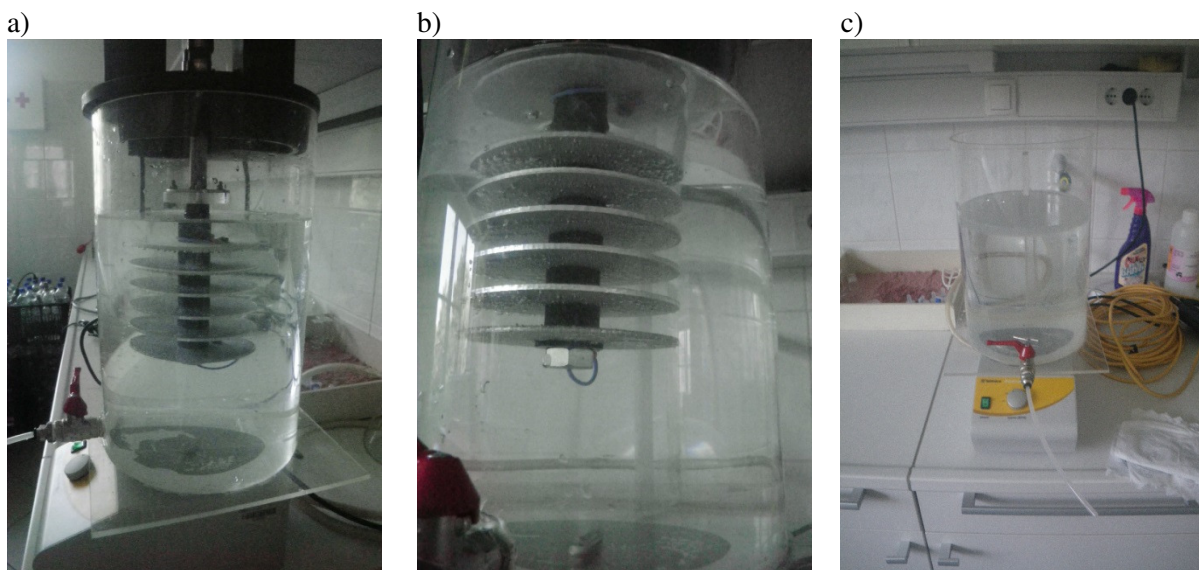
Slika 35: Vpliv LEC-mešala na mehanizem odstranjevanja EC-blata.

Figure 35: Effect of LEC stirrer on removal path of EC sludge.

b) Mešanje z magnetnim laboratorijskim mešalom in intervalno mešanje

Pri poskusih z laboratorijskim magnetnim mešalom (Slika 36a) in intervalnim mešanjem so se med reakcijsko fazo kosmi nabirali pod anodo (Slika 36b) in na površini reaktorja. Po končanih poskusih se je EC-blato s procesom flotacije dvignilo na površino (Slika 36c).

Do dviga blata je prišlo zaradi velikih zračnih mehurčkov, ki so nastajali tekom poskusa. Po končanem poskusu smo vsebino reaktorja namreč ročno premešali s stekleno laboratorijsko palčko, s čimer smo razbili mehurčke, na katere je bilo zlepljeno blato. Ker je AlPO_4^{3-} težji od vode in zaradi odsotnosti mehurčkov, se je EC-blato s sedimentacijo posedlo na dno.

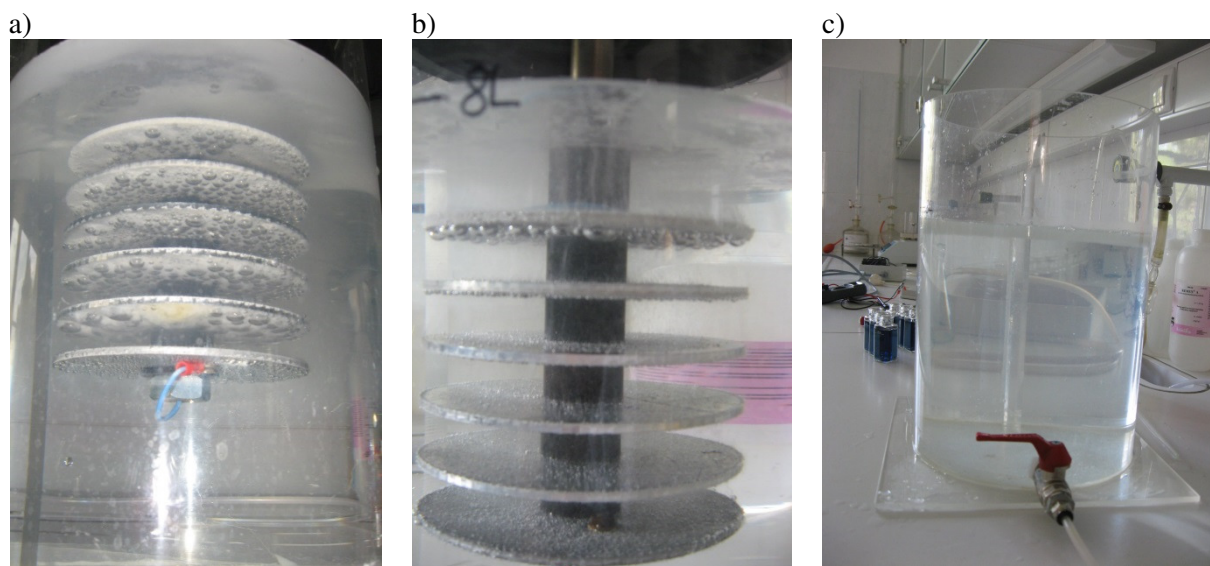


Slika 36: Vpliv magnetnega mešanja na mehanizem odstranjevanja EC-blata.

Figure 36: Effect of magnetic stirrer on removal path of EC sludge.

c) Brez mešanja

Pri poskusih brez mešanja je bilo dobro vidno izločanje H_2 , kot »dimna sled« ali »sluz« iz zgornje elektrode (katode) in druge elektrode (Slika 37a). Na spodnjih straneh vseh elektrod se tvorijo H_2 mehurčki (Slika 37b), ki se brez mešanja le s težavo odlepijo od elektrod, ki so postavljene vzporedno z gladino vode. Spodnja elektroda (anoda), vezana na pozitivni izvor napetosti, je skoraj brez mehurčkov, na peti elektrodi pa je vidnih največ mehurčkov in so tudi največji. Na koncu poskusa brez mešanja se je EC-blato s procesom flotacije dvignilo na površino reaktorja (Slika 37c).



Slika 37: Mehanizem odstranjevanja EC-blata pri poskusih brez mešanja.

Figure 37: Removal path of EC sludge in experiments without mixing.

Vpliv mešanja na spremembo mase elektrod

Preglednica 11 prikazuje spremembo mase elektrod na začetku in koncu poskusa (pri doseženi 90% učinkovitosti odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode) za poskuse, ki smo jih izvajali s spremenjenim načinom mešanja.

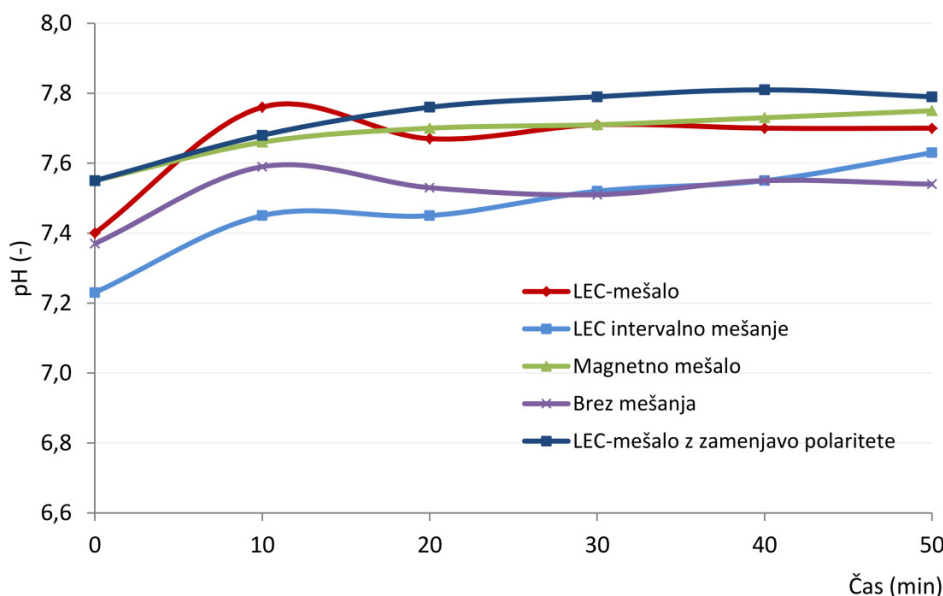
Preglednica 11: Teoretična in dejanska masa izločenega aluminija pri različnem načinu mešanja.

Table 11: Theoretical and actual measured mass of Al dissolved at a different mixing type.

Parameter	Enota	Sprememba mase elektrod				
Način mešanja	-	LEC-mešalo	Intervalno mešanje	Magnetno mešalo	Brez mešanja	LEC-mešalo z zamenjavo polaritete
Električni tok	A	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
$m_{\text{teoretično}}$	mg	75	75	75	75	75
m_{dejansko}	mg	110	166	248	233	88
Tokovna učinkovitost	%	147	221	331	311	117

Količina raztopljenega Al je bila največja pri poskusu z magnetnim mešalom, to je 248 mg, pri poskusu brez mešanja pa je bila 233 mg. Sprememba mase elektrod je bila pri poskusu z intervalnim mešanjem 166 mg, medtem ko je bila pri poskusu z LEC-mešalom sprememba mase elektrod 110 mg. Za najbolj optimalno mešanje se je izkazalo mešanje z LEC-mešalom z zamenjavo polaritete, saj smo najhitreje, v reakcijskem času 20 minut, dosegli 93% učinkovitost čiščenja in pri tem se je izločila najmanjša količina aluminija, to je 88 mg. Teoretična količina anodnega raztapljanja je presežena z dejanskimi EC-poskusi, izvedenimi s spremenjenim načinom mešanja. Vrednosti tokovne učinkovitosti so bile med 117 % in 331 %. Izkazalo se je, da najmanjša tokovna učinkovitost pri poskusih z LEC-mešalom znaša 147 % oz. le 117 % pri poskusih z zamenjavo polaritete.

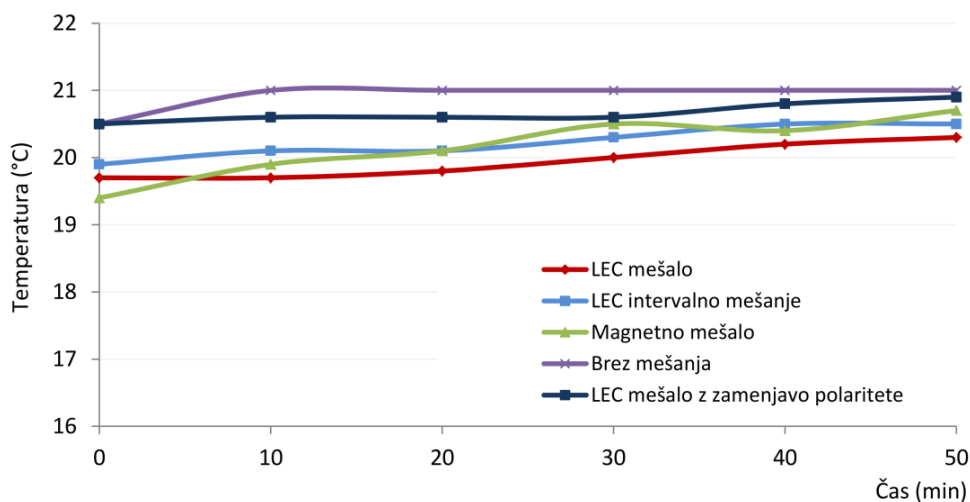
Pri poskusih smo merili spremembo pH vrednosti in temperature pri poteku procesa EC. Slika 38 prikazuje, da se pH vrednost v reakcijskem času 50 minut trajajočih poskusov stalno spreminja, in sicer se pH vrednost v povprečju zviša za 0,26 (od 0,17 do 0,40), razvoj vodika na površini katode in sprostitvev OH^- namreč vodi v povečanje pH vrednosti.



Slika 38: Sprememba pH vrednosti pri procesu-EC.

Figure 38: pH changes in the EC process.

Temperatura se pri vseh poskusih spremeni, in sicer se v povprečju zviša za 0,7 °C (Slika 39) zaradi poteka procesa EC in mešanja.

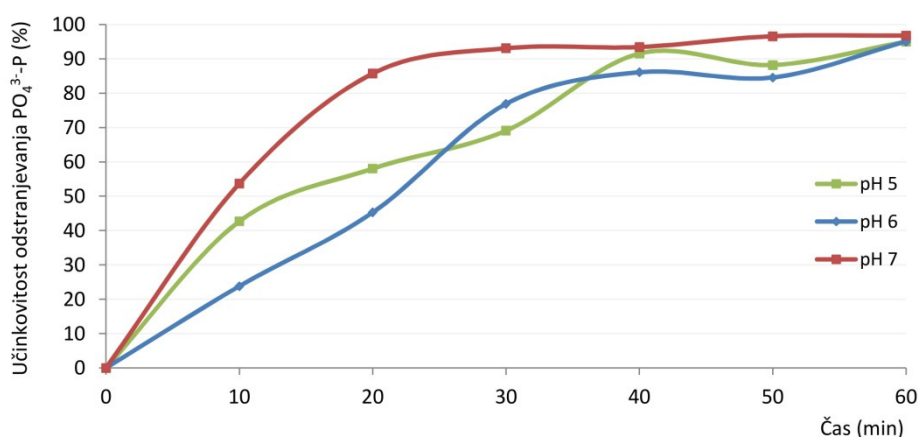


Slika 39: Sprememba temperature pri procesu EC.

Figure 39: Temperature change in the EC process.

5.1.3 Spremembe pH vrednosti

Glede na podatke v literaturi se vpliv pH vrednosti OV na proces EC odraža tako s tokovno učinkovitostjo kot tudi s topnostjo kovinskih oksidov (Chen, 2004). Rezultati kažejo, da je učinkovitost odstranjevanja onesnaževal odvisna od njihove narave, najboljšo učinkovitost odstranjevanja dosegajo pri nevtralni pH vrednosti za aluminijeve elektrode (Chen, 2004; Mashhad, 2010). Tudi pri izvedenih poskusih smo najhitreje, v reakcijskem času 30 minut, dosegli 90% učinkovitost in tudi najbolj stabilno učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ z LEC-mešalom pri nevtralni pH vrednosti (Slika 40).

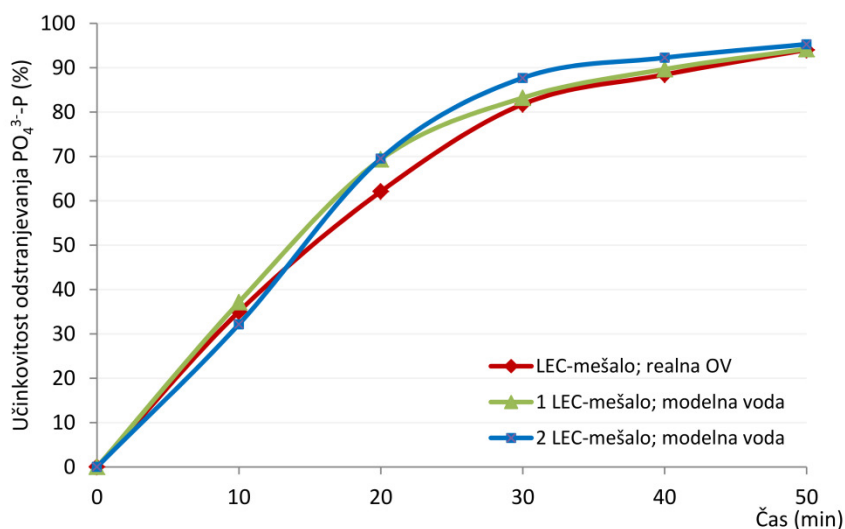


Slika 40: Učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ glede na različno pH vrednost.

Figure 40: $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency in different pH value.

5.1.4 Primerjava modelne in realne odpadne vode

Testirali smo LEC-mešalo z realno komunalno OV, kjer se je izkazalo, da je učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz komunalne OV primerljiva s poskusi, izvedenimi z modelno vodo, in sicer je bila učinkovitost v vseh primerih 94% (Slika 41) ter dosežena v reakcijskem času 50 minut.



Slika 41: Učinkovitosti odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v realni komunalni odpadni vodi in modelni vodi.

Figure 41: $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency in real wastewater and model water.

5.1.5 Določanje parametrov za dimenzioniranje elektrokoagulacijskega mešala

Pri poskusih za določanje parametrov za dimenzioniranje EC-mešala smo analizirali vpliv spremembe volumna reaktorja, uporabne površine elektrod, električnega toka in hitrosti mešanja glede na potreben reakcijski čas za doseženo 90% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne komunalne OV. Pri poskusih smo merili tudi maso izločenega Al za doseženo 90% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV. Poskuse smo izvedli v 15 L in 75 L reaktorjih z elektrodami, premera 100 mm in 160 mm. Izvedli smo pet sklopov poskusov (a, b, c, d in e), ki so podrobneje razloženi v poglavju 4.1.3.5 in podani v preglednici 12.

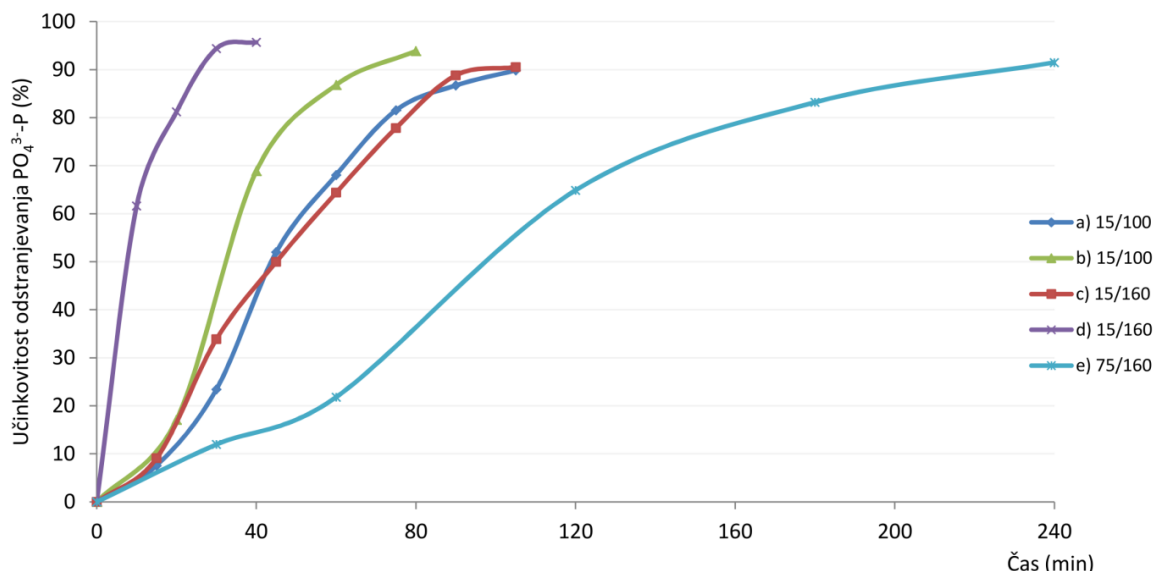
Preglednica 12: Izbrani parametri, pri katerih smo dosegli 90% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne odpadne vode.

Table 12: Operational parameters achieving 90% $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency from real wastewater.

Parameter	Enota	Poskus				
		a)	b)	c)	d)	e)
V_r	L	15	15	15	15	75
Premier elektrode	mm	100	100	160	160	160
Št. elektrod	-	6	6	6	6	6
A_{ef}	m^2	0,045	0,045	0,119	0,119	0,119
A_{ef}/V_r	m^2/m^3	3,01	3,01	7,91	7,91	1,58
Hitrost mešanja	obr/min	120	53	120	53	53
Električni tok	A	0,25	0,28	0,17	0,48	0,59
i	A/m^2	5,54	6,21	1,43	4,05	4,97
t	min	105	80	105	40	240
$m_{\text{teoretično}}$	mg	147	125	100	107	792
m_{dejansko}	mg	163	133	121	121	815
Tokovna učinkovitost	%	111	106	121	113	103

Rezultati poskusov a) in c) so pokazali, da je bila dosežena učinkovitost procesa EC v obeh primerih v reakcijskem času 105 minut, kjer smo poskus a) izvajali pri razmerju A_{ef}/V_r 3,01 m^2/m^3 in gostoti električnega toka 5,54 A/m^2 , v primeru c) pa pri razmerju A_{ef}/V_r 7,91 m^2/m^3 in gostoti električnega toka 1,43 A/m^2 . Pri poskusu b) je bila učinkovita EC dosežena v reakcijskem času 80 minut, pri razmerju A_{ef}/V_r 3,01 m^2/m^3 in gostoti električnega toka 6,21 A/m^2 , medtem ko je bila pri poskusu d) dosežena v reakcijskem času 40 minut, pri razmerju A_{ef}/V_r 7,91 m^2/m^3 in gostoti električnega toka 4,05 A/m^2 . Pri poskusu e) smo uporabili reaktor uporabnega volumna 75 L, pri razmerju A_{ef}/V_r 1,58 m^2/m^3 in gostoti električnega toka 4,97 A/m^2 , učinkovit proces EC je bil dosežen v reakcijskem času 240 minut (Slika 42). Poskusa a) in b) smo izvedli pod skoraj enakimi pogoji, le da smo za poskus b) uporabili hitrost mešanja 53 obr/min in za 12 % večji električni tok kot za poskus a), kjer je bila hitrost mešanja 120 obr/min. Razlog za 25 minut krajši reakcijski čas poskusa b) pripisujemo večjemu električnemu toku. Enako velja za poskusa c) in d), kjer smo poskusa izvedli pod skoraj enakimi pogoji, le da smo za poskus c) uporabili hitrost mešanja 53 obr/min in 280 % večji električni tok kot za

poskus d), kjer je bila hitrost mešanja 120 obr/min. Razlog za 65 minut krajši reakcijski čas pri poskusu d) prav tako pripisujemo večjemu električnemu toku. Rezultati poskusov so pokazali, da je hitrost mešanja med 53 obr/min in 120 obr/min primerna za proces EC, saj v obeh primerih dosežemo učinkovit proces EC in želeno sedimentacijo EC-blata po končanem poskusu.



Slika 42: Učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne odpadne vode v poskusih iz preglednice 13.

Figure 42: $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency in real wastewater with different operational parameters from Table 13.

V preglednici 12 je prikazana tudi dejanska sprememba mase elektrod za poskuse a), b), c), d) in e) ter teoretični izračun anodnega raztapljanja in tokovna učinkovitost. Teoretična količina anodnega raztapljanja je bila presežena v vseh primerih, vrednosti tokovne učinkovitosti so bile med 103 % in 121 %. Najmanjša tokovna učinkovitost je bila pri poskusu v 75 L reaktorju, z elektrodami premera 160 mm, električnim tokom 0,59 A, razmerjem A_{ef}/V_r 1,58 m^2/m^3 in z gostoto električnega toka 4,97 A/m^2 .

5.1.6 Uporabljena razmerja A_{ef}/V_r in gostota električnega toka pri laboratorijskih poskusih

Vpliv razmerja A_{ef}/V_r glede na potreben reakcijski čas za učinkovit proces EC je za laboratorijske poskuse prikazan v preglednici 13. Razvidno je, da se s povečanjem uporabne površine elektrod poveča razmerje A_{ef}/V_r in s tem se skrajša potreben reakcijski čas ob dani gostoti električnega toka ter obratno – z zmanjšanjem površine elektrod se zmanjša razmerje A_{ef}/V_r in s tem se podaljša reakcijski čas. Na ta način se lahko določi optimalna gostota električnega toka (večja površina A_{ef} pomeni manjšo gostoto električnega toka ob danem električnem toku). Vsaki vrednosti razmerja A_{ef}/V_r z zadostnim številom meritev, vsaj s štirimi, lahko pripišemo optimalno gostoto električnega toka, če se gostota električnega toka namreč zmanjša, se razmerje A_{ef}/V_r poveča, o čemer poročajo tudi Mameri in sodelavci (1998).

Preglednica 13: Vpliv razmerja A_{ef}/V_r in gostote električnega toka na potreben reakcijski čas.

Table 13: Effect of A_{ef}/V_r ratio and current efficiency on the necessary reaction time.

Parameter	V _r	A _{ef}	Električni tok (I)	Gostota električnega toka (i)	A _{ef} /V _r	Reakcijski čas (t)
Enota	L	m ²	A	A/m ²	m ² /m ³	min
Laboratorijski poskusi z modelno vodo	8	0,045	0,10	2,22	5,64	120
			0,17	3,77	5,64	60
			0,26	5,76	5,64	50
			0,32	7,09	5,64	50
Laboratorijski poskusi z realno OV	15	0,045	0,25	5,54	3,01	105
			0,28	6,21	3,01	80
	15	0,119	0,17	1,43	7,91	105
			0,48	4,05	7,91	40
	75	0,119	0,59	4,97	1,58	240

5.2 Dimenzioniranje elektrokoagulacijskega mešala

Na podlagi laboratorijskih meritev smo določili maso potrebnega Al za učinkovito odstranjevanje 1 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV (Preglednica 14), in sicer je dejanska povprečna potrebna masa Al znašala 1,62 mg, kar je povprečna vrednost laboratorijskih meritev, izvedenih z LEC-mešalom. Za primerjavo oz. za potrditev meritev smo izračunali tudi teoretično maso potrebnega Al (m_{teo}) po Faradayevem zakonu (En. 6), ki je znašala 1,57 mg Al za učinkovito (do 90%) odstranjevanje 1 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV.

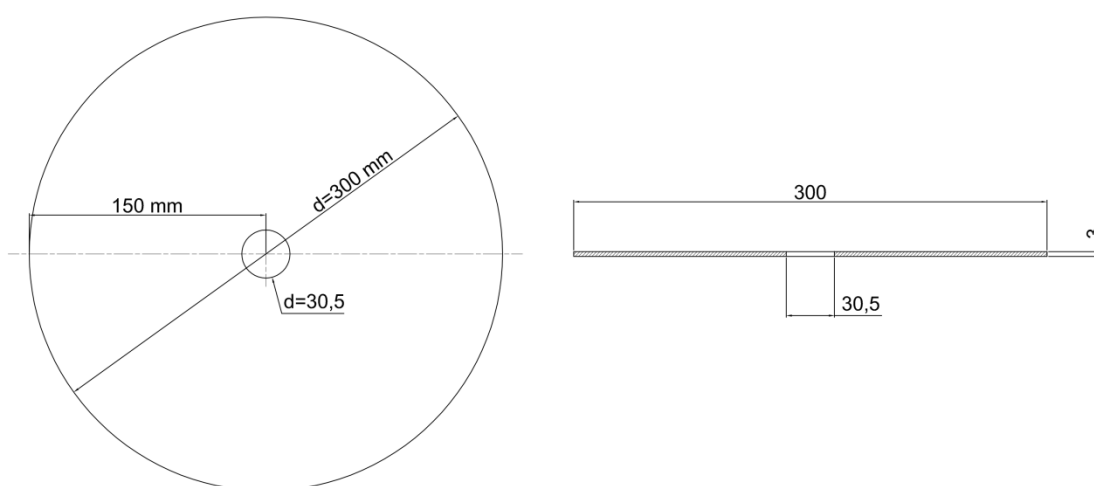
Preglednica 14: Rezultati laboratorijskih poskusov in izračun m_{dei} .

Table 14: Laboratory experimental results and calculation of m_{dej} .[illegible]

Pri izračunu za dimenzioniranje EC-mešala smo upoštevali koncentracijo $4,3 \text{ mg/L PO}_4^{3-}\text{-P}$, ki je predstavljala vrednost koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v SBR-reaktorju MČN z upoštevanjem naslednjih dejstev:

- količina TP v OV je 2 g na PE na dan , kar pomeni koncentracijo za TP okoli $13,3 \text{ mg/L}$;
- volumen SBR-reaktorja je 750 L ;
- razmerje med TP : $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ je $0,85$ (glede na izmerjene vrednosti testirane komunalne OV);
- mešanje dveh raztopin različnih koncentracij v SBR-reaktorju ($1/3$ dotoka surove OV in $2/3$ že očiščene vode, ki vedno ostajata v SBR-reaktorju).

Velikost in število elektrod smo izračunali iz potrebne mase Al za en cikel, ki znaša 5279 mg Al , kar na letni ravni predstavlja 5780 g Al . Gostota Al je 2700 kg/m^3 (Aluminij; 2. 4. 2017). Tako smo pri poskusih uporabili 9 aluminijevih elektrod, premera 300 mm in debeline 3 mm , med seboj bipolarno vezane na razdalji 30 mm (Slika 43), s skupno višino vseh elektrod, vezanih na EC-mešalo, 300 mm , z dnevno menjavo polaritete elektrod.



Slika 43: Dimenzije aluminijevih elektrod EC-mešala.

Figure 43: Dimensions of Al electrodes of EC stirrer.

Z upoštevanjem dimenzij PČN (poglavje 4.2.2), koncentracije $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v realni OV, laboratorijsko določenega razmerja med maso Al, potrebnega za uspešno odstranjevanje $1 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P}$, smo določili potrebne dimenzije in parametre EC-mešala za vstavev v PČN oz. v SBR-EC, podrobneje prikazane v preglednici 15.

Preglednica 15: Izbrani parametri EC-mešala.

Table 15: Design parameters of EC stirrer.

Parameter	Enota	PČN
d	mm	300
A_{ef}	m^2	0,63
V_r	m^3	0,75
A_{ef}/V_r	m^2/m^3	0,84
I	A	0–5
Hitrost mešanja	obr/min	93
i	A/m^2	1,59
t	min	0–405
$m_{izr} Al^*$	mg Al	5279
$cPO_4^{3-}-P$	mg/L	4,3
$mPO_4^{3-}-P^*$	mg	3258
$m_{dej} Al/mPO_4^{3-}-P$	mg/mg	1,62

* $m_{izr} Al$ – iz razmerja $m_{dej} Al/mPO_4^{3-}$ izračunana masa potrebnega Al na en cikel

** $mPO_4^{3-}-P$ pomeni maso $PO_4^{3-}-P$ na en cikel

Na podlagi Faradayeve enačbe z znano maso potrebnega Al ($1,62 \text{ mgAl/mgPO}_4^{3-}-P$) smo ob izbranem električnem toku izračunali potreben reakcijski čas, ki je za izbran električni tok 1 A znašal 290 minut, za električni tok 2 A je znašal 145 minut, za električni tok 3 A je znašal 97 minut, za električni tok 4 A je znašal 72 minut in za električni tok 5 A je znašal 58 minut. Glede na izračune smo predvidevali električni tok med 1 in 3 A ter čas v mejah med 290 in 97 minutami, kar bi moralo zadoščati za učinkovito odstranjevanje TP in $PO_4^{3-}-P$ iz OV.

Optimizacija procesa EC

Pri poskusih smo v optimizacijski fazi procesa EC zmanjševali reakcijski čas in spreminjali jakost električnega toka, in sicer je optimizacija procesa pomenila nastavitve optimalnega električnega toka v mejah med 1 in 3 A ter potreben reakcijski čas za učinkovito odstranitev TP in $PO_4^{3-}-P$ iz OV. Prav tako smo v optimizacijski fazi imeli težave s slabim kontaktom oz. s prekinitvijo kontakta med vodniki in elektrodami. Izvedli smo konstrukcijske spremembe oz. izboljšave (glej Prilogo A), po katerih je bilo delovanje EC-mešala nespremenjeno in je bilo nemoteno do konca raziskav.

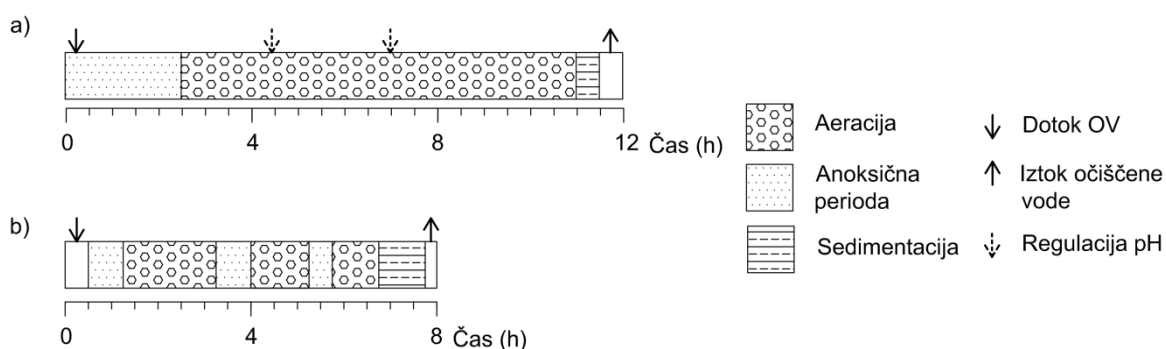
5.3 Optimizacija cikla male čistilne naprave SBR za odstranjevanje amonijevega dušika iz odpadne vode

Rezultati optimizacije cikla za učinkovito čiščenje OV z visokimi koncentracijami NH_4^+-N so pokazali, da je optimalen program delovanja 12-urni cikel s predhodno anoksično periodo, ki je trajala 150 minut, kateri je sledila perioda aeracije s trajanjem 510 minut, kjer smo vzdrževali koncentracijo DO med 4 in 6 mg/L, s čimer smo zagotovili zadostno prezračevanje reaktorja ter dosegli 96%

učinkovitost čiščenja po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$, pri MLSS 3–4 mg/L (Šivic in sod., 2018). V reakcijski fazi čiščenja OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo dodajali alkaliteto z uravnavanjem pH vrednosti med 6,5 in 7,5 za doseganje visoke stopnje nitrifikacije.

Dolžino cikla in dolžine posameznih procesnih faz za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo določili na podlagi ciljnih mejnih vrednosti na iztoku ($\text{NH}_4^+\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$) in glede na rezultate OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$, kjer smo s 510 minut dolgo aeracijo dosegli odstranjevanje $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na iztoku $< 10 \text{ mg/L}$, s koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na dotoku med 380 in 890 mg/L. Tako smo cikel za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$, v mejah med 27 in 116 mg/L, skrajšali na 8 ur, pri čemer je bila koncentracija DO $> 3 \text{ mg/L}$ in koncentracija MLSS pa je bila med 3 in 4 g/L. S tem smo čas aeracije, glede na poskus za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$, prepolovili in je skupen čas aeracije znašal 255 minut, s posameznimi vmesnimi prekinitvami oz. anoksičnimi periodami s skupnim časom 120 minut. Prav tako smo pri poskusu s tremi dnevnimi cikli sledili porabi OV v tipični stanovanjski hiši s 5 PE, in sicer zjutraj, popoldan in zvečer.

Optimizirani cikli za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Šivic in sod., 2018) in OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ so prikazani na sliki 44.



Slika 44: Program delovanja cikla za a) odpadno vodo z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (povzeto po Šivic in sod., 2018); b) odpadno vodo z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Figure 44: Operationa periods of the SBR cycle for a) wastewater with high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations (adapted from Šivic et al., 2018); b) wastewater with low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations.

Primerjava optimiziranega cikla za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Šivic in sod., 2018) in OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ je podrobneje prikazana v preglednici 16.

Preglednica 16: Značilnosti sistema SBR pri čiščenju dveh tipov odpadnih vod.

Table 16: SBR system characteristics for treatment of two types of wastewater.

Parameter	Enota	OV z visokimi konc. $\text{NH}_4^+\text{-N}$	OV z nizkimi konc. $\text{NH}_4^+\text{-N}$
PČN	-	SBR	SBR
Trajanje poskusa	dan	145	210
Količina vode na cikel	L	300	250
Regulacija pH z NaHCO_3	-	Da (6,5–7,5)	Ne
Regulacija DO	mg/L	4–6	Ne
MLSS	g/L	3–4	3–4
Dolžina cikla	ura	12	8
Št. dotokov	-	2	3
Anoksična perioda	min	150	120
Perioda aeracije	min	510	255
Čas sedimentacije	min	30	60
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ – dotok	mg N/L	380–890	27–116

V preglednici 17 so predstavljeni rezultati optimiziranega cikla za odstranjevanje $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (izcedna voda) in z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (komunalna OV), in sicer so navedene vrednosti meritev za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na dotoku in iztoku ter izračunana je učinkovitost čiščenja. Za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oz. za komunalno OV smo izmerili tudi vrednosti za parametre KPK, BPK_5 , TSS in TP, podane kasneje, v poglavju 5.4, v primerjavi s procesom EC.

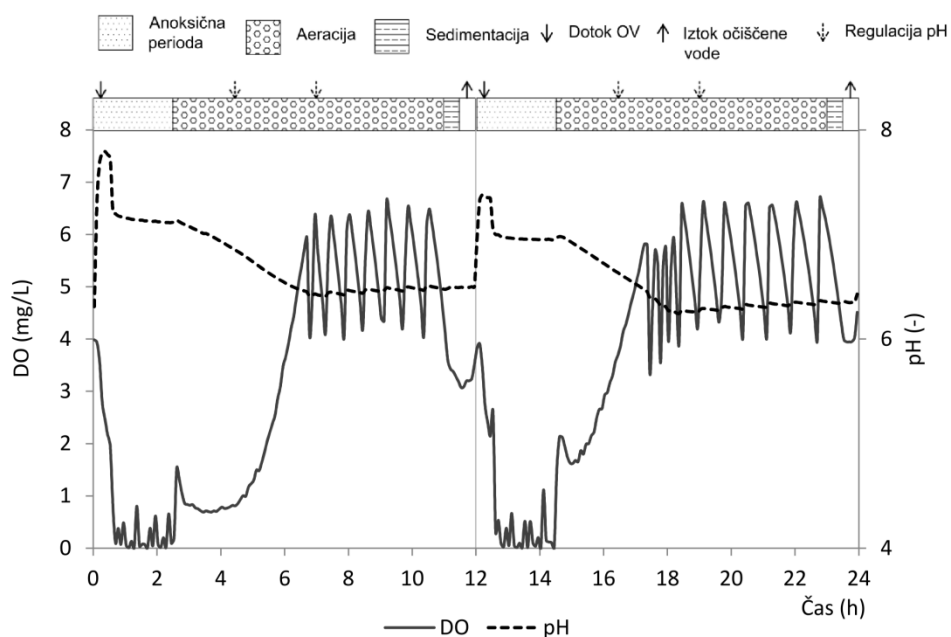
Preglednica 17: Rezultati učinkovitosti odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz odpadne vode z visokimi in nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ z značilnostmi sistema SBR, podanega v preglednici 16.

Table 17: Results of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ treatment efficiencies for wastewater with high and low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations for SBR system characteristics, presented in Table 16.

Parameter	Enota	OV z visokimi konc. $\text{NH}_4^+\text{-N}$	OV z nizkimi konc. $\text{NH}_4^+\text{-N}$
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ – dotok	mg N/L	380–890	27–116
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ – iztok	mg N/L	8	8
$\text{NH}_4^+\text{-N}$ – učinkovitost čiščenja	%	96	88

Učinkovitost odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV smo dokazali za oba tipa OV, in sicer smo v obeh primerih uspeli OV očistiti do povprečne vrednosti $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na iztoku 8 mg/L, kar za OV z visoko koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ pomeni 96% učinkovitost čiščenja, za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ pa pomeni 88% učinkovitost čiščenja po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Dodatno smo v SBR-reaktorju za oba tipa OV merili koncentracijo MLSS in jo vzdrževali med 3 in 4 g/L, merili smo tudi usedljivost aktivnega blata in jo vzdrževali med 300 in 500 mg/L ter prav tako izvajali kontinuirane (on-line) meritve za koncentracijo DO. Na sliki 45 so prikazane koncentracije DO za OV z visoko koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ za 24 ur. Razvidno je nihanje koncentracije DO tekom dneva, kjer sta razvidna dva cikla na dan, ki sta trajala 12 ur. Koncentracija DO je bila z dotokom sveže OV v začetni anoksični periodi pod 1 mg/L. Ob zadostni aeraciji, ki se je po programu izvajala 510 minut, smo vzdrževali koncentracijo DO med 4 in 6 mg/L, pri čemer so se vrednosti za koncentracijo DO dvignile na željeno vrednost po 240 minut aeracije in preostanek časa aeracije (270 minut) ostale v teh mejah. Glede na tip OV (izcedna voda) je bilo tekom poskusa za učinkovito nitrifikacijo potrebno uravnavanje pH v mejah med 6,5 in 7,5, kar smo zagotovili z dodajanjem bikarbonata. Tako smo z izbranim programom delovanja cikla za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ dosegli uspešno čiščenje po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$, in sicer smo dosegli vrednosti na iztoku v povprečju 8 mg/L.

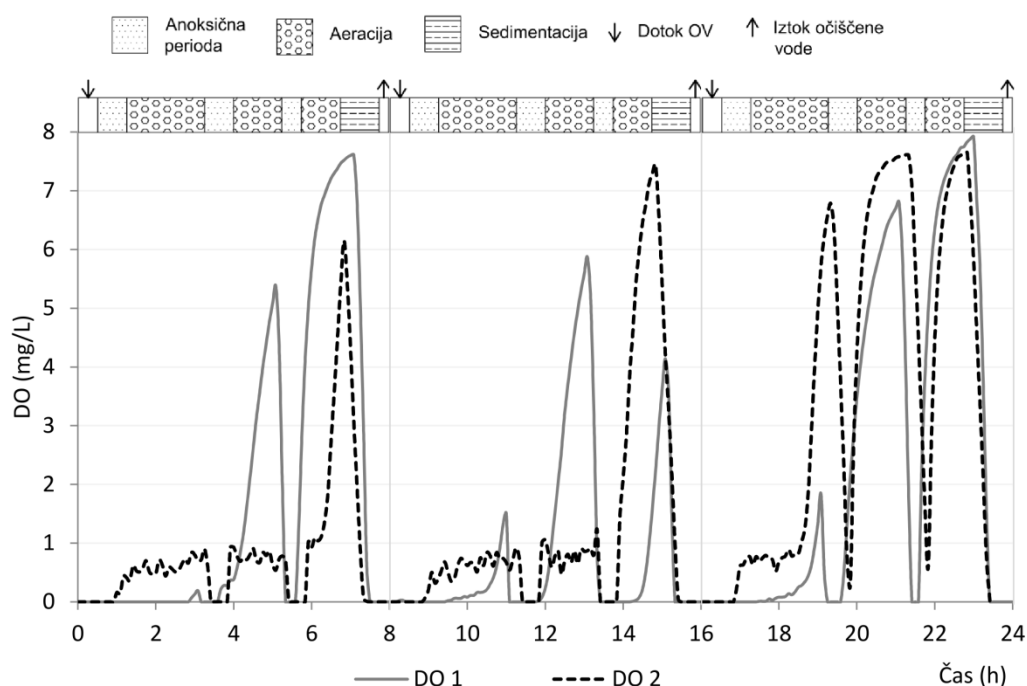


Slika 45: Koncentracija raztopljenega kisika in pH vrednosti SBR-reaktorja za odpadno vodo z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ za čas 24 ur (povzeto po Šivic in sod., 2018).

Figure 45: DO concentration and pH value of SBR reactor for wastewater with high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations for 24 hours testing period (adapted from Šivic et al., 2018).

Na podlagi učinkovitega čiščenja OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ z danim ciklom smo za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ cikel nastavili na 8-urno delovanje, čas aeracije na 255 minut, pri čemer smo z zadnjo aeracijo dosegli vrednosti koncentracije DO > 3 mg/L. Na sliki 46 so prikazane koncentracije DO za OV z nizko koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ za dva naključno izbrana dneva (DO1 in DO2) tekom izvajanja poskusov. Iz slike 46 je razvidno nihanje koncentracije DO tekom dneva, kjer so

razvidni trije dnevni cikli s trajanjem 8 ur in tri posamezne procesne faze aeracije v ciklu. Koncentracija DO je bila z dotokom sveže OV in pri začetni anoksični periodi pod 1 mg/L, nato smo ob zadostni prvi aeraciji dosegli vrednosti koncentracije DO v povprečju 1 mg/l, v drugi aeraciji koncentracije DO v povprečju nad 1 mg/L, v zadnji aeraciji cikla pa vrednosti DO > 3 mg/L oz. celo med 6 in 7 mg/L. S tem smo zagotovili zadosten vnos DO ter ustrezno čiščenje tako po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$ kot tudi po parametrih KPK, BPK_5 , in TSS, medtem ko smo za parametre $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in TP predvidevali dodatno čiščenje s procesom EC.



Slika 46: Koncentracija raztopljenega kisika SBR-reaktorja za odpadno vodo z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ za dva naključno izbrana dneva (DO1 in DO2) tekom izvajanja poskusov.

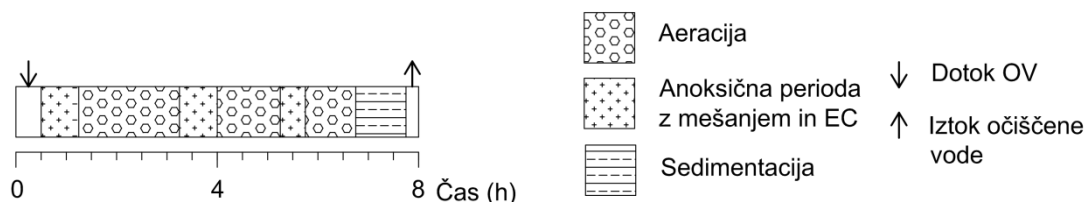
Figure 46: DO concentration of SBR reactor for wastewater with low $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations for two randomly selected days (DO1 and DO2) during testing period.

5.4 Rezultati pilotne čistilne naprave

5.4.1 Optimizacija procesa elektrokoagulacije

V optimizacijski fazi poskusov za proces EC smo določili optimalen električni tok, ki je znašal 1 A in reakcijski čas, ki je znašal 120 minut na cikel, s čimer smo dosegli učinkovito odstranjevanje TP in $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV. Prav tako smo v optimizacijski fazi izvedli konstrukcijske spremembe oz. izboljšave glede opreme, potrebne za prenos električnega toka od napajalnika do elektrod. Po končani optimizaciji procesa je bila konstrukcija EC-mešala nespremenjena in njegovo delovanje nemoteno do konca raziskav.

Program delovanja cikla s procesom EC je prikazan na sliki 47 in je sestavljen iz enakega zaporedja ter dolžin posameznih procesnih faz kot pri PČN tipa SBR. Reakcijski čas, potreben za učinkovit proces EC, je bil 120 minut, tako smo namesto anoksičnih period pri SBR v SBR-EC izvajali mešanje in proces EC.



Slika 47: Program delovanja cikla male čistilne naprave SBR z vgrajenim EC-mešalom.

Figure 47: Operation periods of the cycle for small wastewater treatment plant SBR with integrated EC stirrer.

5.4.2 Primerjava tehnologij klasične SBR in SBR z vstavljenim elektrokoagulacijskim mešalom

V nadaljevanju je predstavljena primerjava pilotne MČN tipa SBR dveh tehnologij, in sicer klasične SBR (v nadaljevanju SBR) in SBR z vstavljenim EC-mešalom (SBR-EC), pri čemer sta bili obe tehnologiji testirani s komunalno OV. Izvajali smo meritve za parametre $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, TP, TSS, BPK_5 , KPK, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in TN na dotoku in iztoku PČN ter izračunali smo učinkovitost čiščenja za SBR in SBR-EC. V preglednici 18 so prikazane fizikalno-kemijske analize OV v času pilotnih raziskav.

Preglednica 18: Fizikalno-kemijski parametri odpadne vode pri pilotnih poskusih, merjeni na dotoku na pilotno čistilno napravo (Slika 29, VM1).

Table 18: Physical chemical parameters of wastewater during the study, measured in inflow of pilot system (Figure 29, VM1).

Parameter	Enota	Povprečna vrednost	Standardni odklon	Maks	Min
pH**	-	7,9	0,5	8,6	6,8
Neraztopljene snovi (TSS)	mg/L	360	85	680	130
Fosfat ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)*	mg/L	13,0	2,8	17,2	7,1
Celotni fosfor (TP)	mg/L	15,9	4,2	36,8	5,6
Amonijev dušik ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)	mg/L	66,8	13,0	116,0	27,2
Celotni dušik (TN)*	mg/L	80,6	4,5	89,0	65,0
Kemijska potreba po kisiku (KPK)	mg/L	879	166	1902	426
Biokemijska potreba po kisiku (BPK_5)	mg/L	451	101	880	240

*Meritve, izmerjene le na SBR-EC.

**Meritve, izmerjene le na SBR.

5.4.2.1 Odstranjevanje fosforjevih spojin

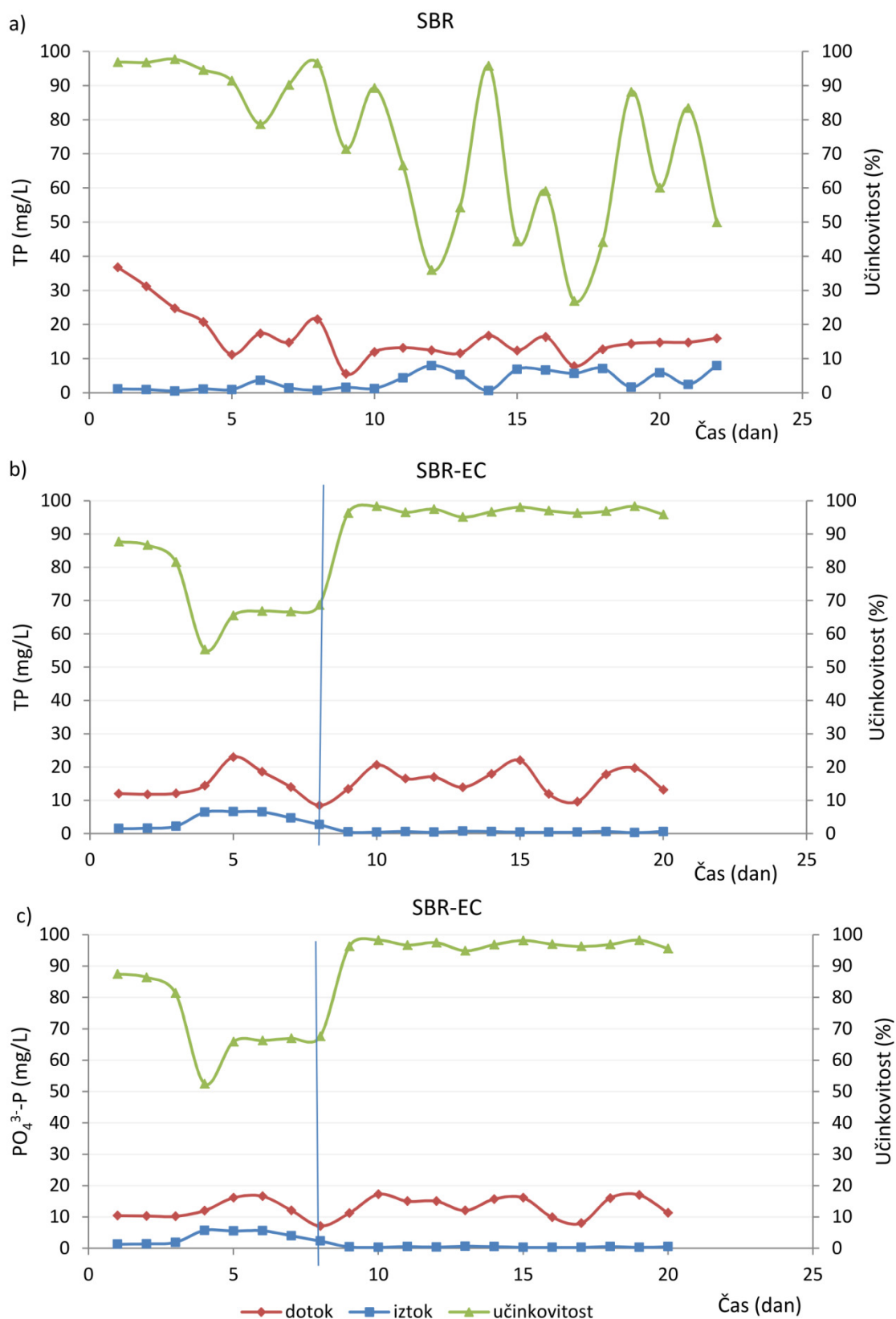
Učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV smo za proces EC dokazali oz. potrdili že z laboratorijskimi poskusi, v nadaljnjih poskusih pa smo EC-mešalo testirali na MČN tipa SBR (SBR-EC) za komunalno OV, za kar v nadaljevanju predstavljamo rezultate.

Na sistemu SBR smo za meritve P merili le parameter TP. Slika 48a prikazuje dnevne vrednosti dotoka in iztoka za parameter TP pri SBR, kjer je razvidno, da so povprečne vrednosti TP na dotoku znašale 16,4 mg/L, na iztoku 3,5 mg/L. Učinkovitost čiščenja je nihala, in sicer od 27 do 98 % ter je v povprečju znašala 73%. Po podatkih iz literature se pri biološkem čiščenju OV porabi okoli 30–50 % prisotnega TP, ki ga biomasa potrebuje za nemoteno delovanje (Roš in Zupančič, 2010). Za povečano učinkovitost odstranjevanja TP in $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v OV smo uporabili proces EC, s pomočjo EC-mešala, in preverjali učinkovitost odstranjevanja TP in $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV.

Rezultate smo predstavili in komentirali v dveh delih, v celoti in rezultate po optimizaciji. Modra črta na slikah 48–52 za SBR-EC tako deli rezultate na dva dela; prvi del predstavlja prvih osem meritev, kjer smo izvajali optimizacijo procesa EC, drugi del pa predstavlja rezultate po optimizaciji.

Iz slike 48 je razvidno nihanje pri učinkovitosti čiščenja glede na parameter $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ do optimizacije. Po optimizaciji smo dosegli stalne obratovalne parametre (električni tok, reakcijski, čas, gostoto toka) in s tem stalno izločanje Al ionov v vodo ter posledično učinkovito obarjanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, saj je bila učinkovitost čiščenja glede na parameter $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ vedno višja od 95 %. Povprečne vrednosti za parameter $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ so na dotoku znašale 13,0 mg/L, na iztoku, glede na celotne rezultate, v povprečju 1,6 mg/L, po optimizaciji pa 0,4 mg/L.

Vrednosti za parameter TP na dotoku so znašale 15,4 mg/L, na iztoku iz SBR 3,74 mg/L, na iztoku iz SBR-EC 1,9 mg/L oz. 0,5 mg/L po optimizaciji. Lahko trdimo, da smo s sistemom SBR-EC dosegli za 24 % večjo učinkovitost čiščenja glede na parameter TP v primerjavi s sistemom SBR (Slika 48c).



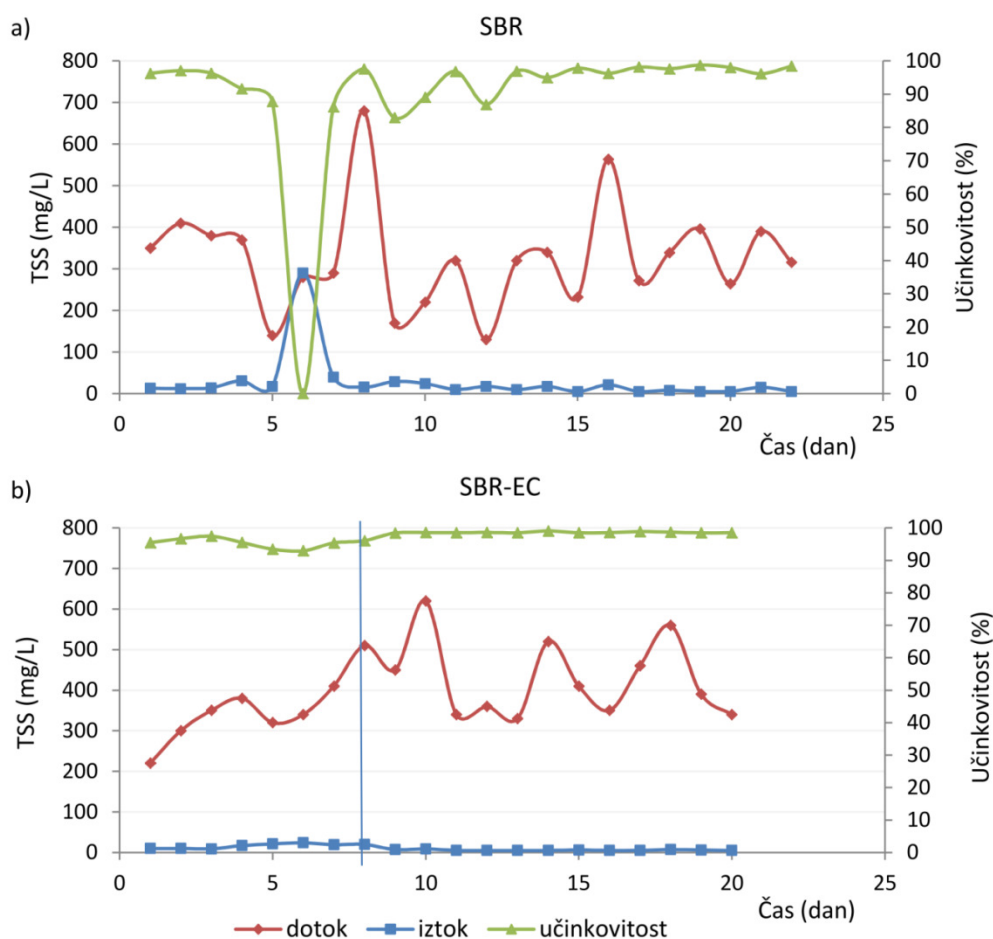
Slika 48: Vrednosti parametra TP na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC; c) vrednosti parametra $PO_4^{3-}\text{-P}$ in učinkovitost čiščenja za SBR-EC.

Figure 48: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for TP parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC; c) for parameter $PO_4^{3-}\text{-P}$ treatment efficiencies for SBR-EC.

5.4.2.2 Odstranjevanje TSS

Na podlagi meritev dotoka in iztoka OV smo izboljšano učinkovitost s pomočjo procesa EC dokazali tudi za spremljajoče merjene parametre. Tako smo glede na parameter TSS dosegli za 9 % izboljšan učinek čiščenja za SBR-EC v primerjavi s sistemom SBR. Povprečne koncentracije za parameter TSS so na dotoku znašale 326 mg/L, na iztoku iz SBR 28 mg/L (Slika 49a), na iztoku iz SBR-EC pa 10 mg/L oz. 6 mg/L, merjeno po optimizaciji (Slika 49b). Učinkovitost odstranjevanja TSS je pri sistemu SBR znašala 90 %, pri SBR-EC pa 97 % oz. 99 % po optimizaciji.

Pri šesti meritvi smo na iztoku iz sistema SBR imeli v očiščeni vodi prisotne kosme aktivnega blata zaradi trenutnega slabega usedanja aktivnega blata, tako ni bilo mogoče določiti učinka čiščenja glede na parameter TSS (Slika 49a).

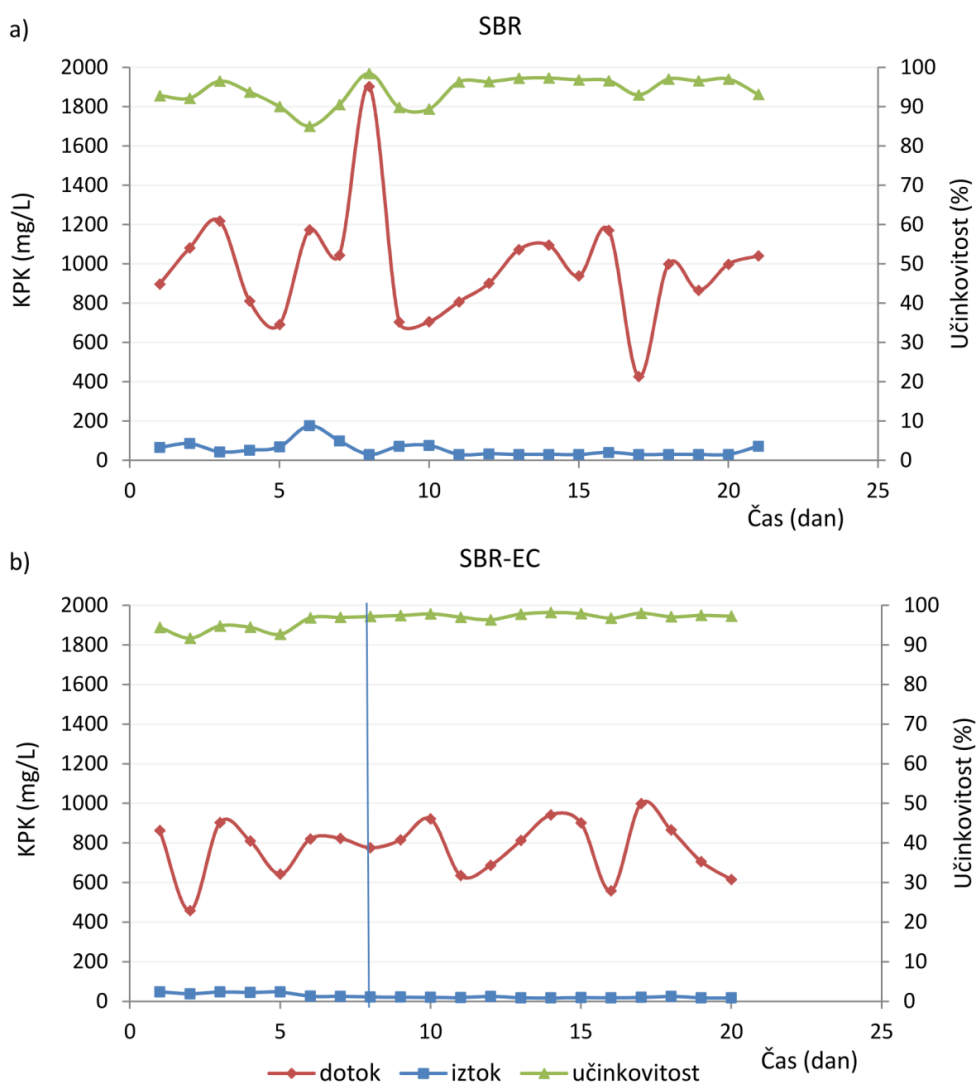


Slika 49: Vrednosti parametra TSS na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC.

Figure 49: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for TSS parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC.

5.4.2.3 Odstranjevanje KPK

Vpliv na povečano učinkovitost odstranjevanja KPK s procesom EC so dokazali že številni avtorji (Tchamango in sod., 2010; Cheballah in sod., 2015; Elazzouzi in sod., 2017) in tudi pri našem testiranju smo izmerili izboljšano učinkovitost odstranjevanja KPK s sistemom SBR-EC v primerjavi s klasičnim sistemom SBR. Izmerjene vrednosti za parameter KPK na dotoku so bile razmeroma visoke, in sicer pri sistemu SBR so imele povprečje 971 mg/L, pri SBR-EC pa 778 mg/L. Dosežena učinkovitost odstranjevanja glede na parameter KPK je bila pri sistemu SBR 94% (Slika 50a), katero smo s pomočjo EC izboljšali za 3 %, in sicer so vrednosti znašale 96 % v povprečju oz. 97 % v povprečju po optimizaciji (Slika 50b).

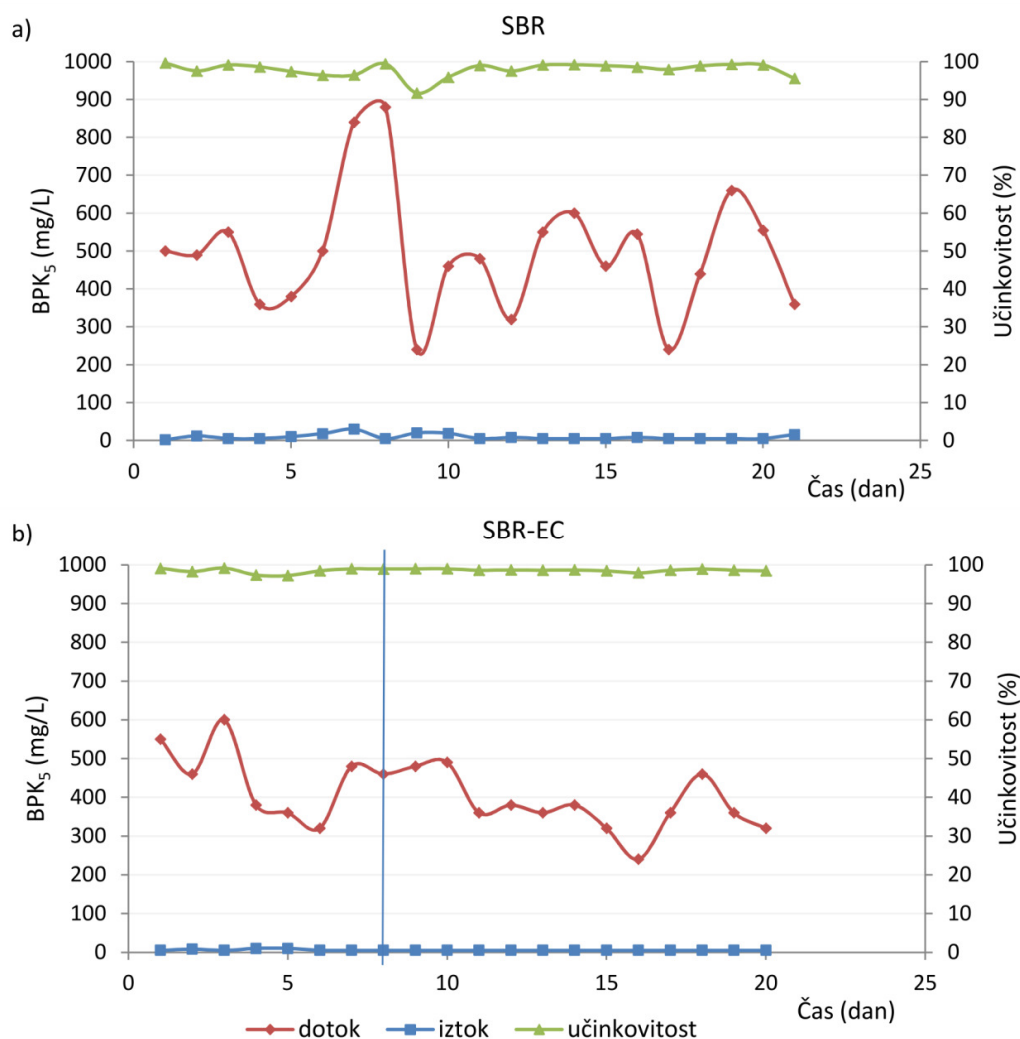


Slika 50: Vrednosti parametra KPK na dotoku in iztoku v SBR-reactor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC.

Figure 50: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for KPK parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC.

5.4.2.4 Odstranjevanje BPK₅

Izmerjene vrednosti za parameter BPK₅ na dotoku so bile prav tako kot za KPK razmeroma visoke, in sicer v povprečju 451 mg/L za oba sistema. Učinkovitost odstranjevanja glede na parameter BPK₅ je bila pri obeh sistemih visoka, in sicer je v povprečju znašala 98 % za sistem SBR in 99 % za SBR-EC po optimizaciji, kjer so bile izmerjene vrednosti bolj stabilne in vedno nižje od 5 mg/L. Pri sistemu SBR izmerjene vrednosti BPK₅ na iztoku malo nihajo, in sicer se gibajo med 5 in 30 mg O₂/L ter v povprečju znašajo 9 mg/L (Slika 51).

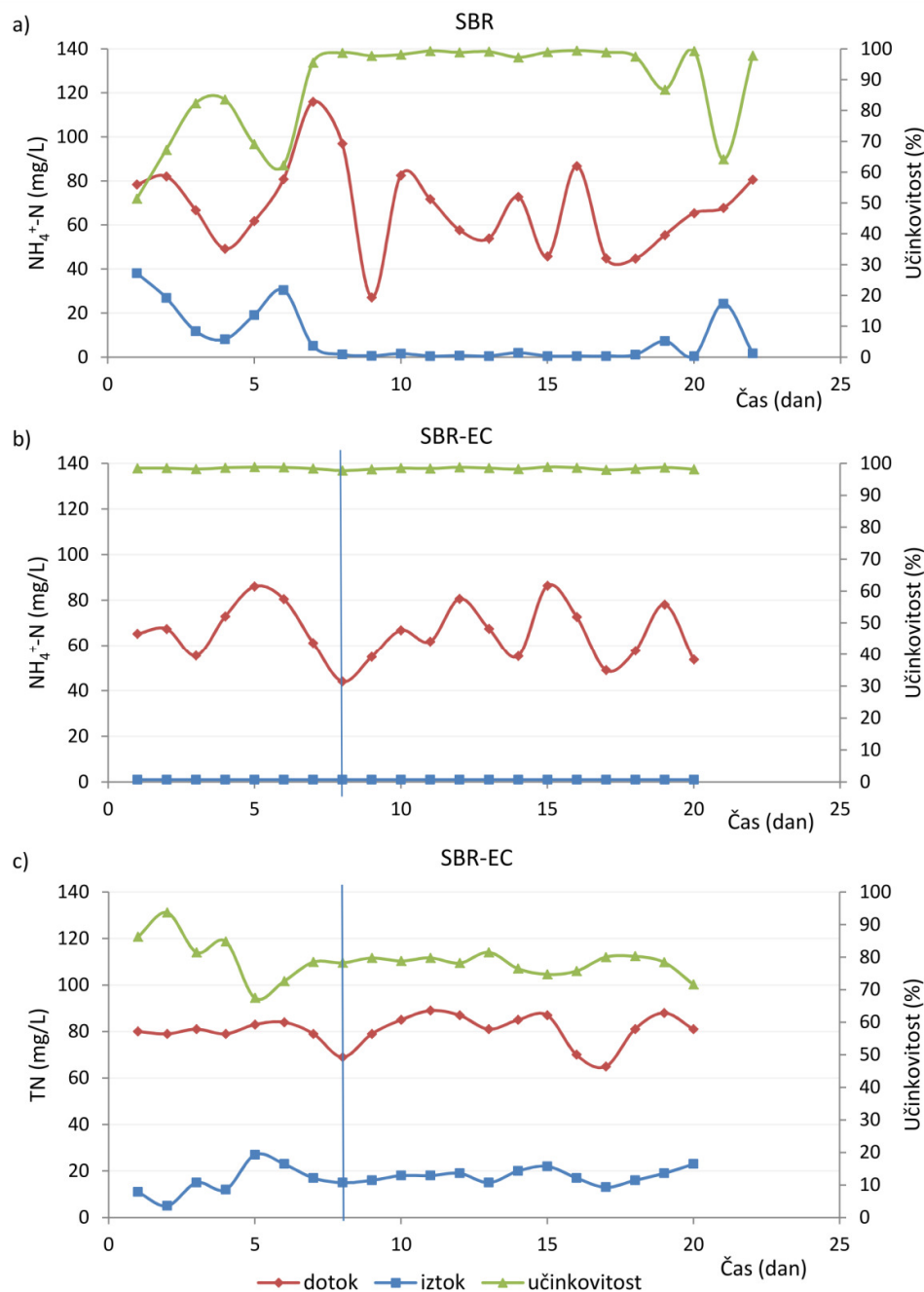


Slika 51: Vrednosti parametra BPK₅ na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC.

Figure 51: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for BPK₅ parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC.

5.4.2.5 Odstranjevanje dušikovih spojin

Izmerjene vrednosti dotoka za parameter $\text{NH}_4\text{-N}$ so bile razmeroma visoke, v povprečju 67,7 mg/L. Dosežena učinkovitost odstranjevanja za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$ je bila pri sistemu SBR 88% (Slika 52a), katero smo s pomočjo procesa EC izboljšali na 98 % v povprečju (Slika 52b). Predvsem je pomembna stalna učinkovitost odstranjevanja pri SBR-EC v primerjavi s SBR, kjer so vidna nihanja pri učinkovitosti odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Za parameter TN so bile vrednosti na dotoku v povprečju 80,6 mg/L, na iztoku iz SBR-EC 17,1 mg/L, tako je znašala povprečna učinkovitost 79 % (Slika 52c).



Slika 52: Vrednosti parametra $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na dotoku in iztoku v SBR-reaktor ter učinkovitost čiščenja za a) SBR; b) SBR-EC in c) vrednosti parametra TN in učinkovitost čiščenja za SBR-EC.

Figure 52: Inlet and outlet measurement SBR reactor results for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ parameter and treatment efficiencies for a) SBR; b) SBR-EC and c) for parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$ treatment efficiencies for SBR-EC.

Povzetki primerjave tehnologij klasične SBR in SBR z vstavljenim EC-mešalom

V preglednici 19 so povzete vrednosti dotoka, iztoka in učinkovitosti čiščenja za posamezne parametre za SBR in SBR-EC, kjer je razviden povečan učinek čiščenja za sistem SBR-EC. Predvsem smo dosegli izboljšano učinkovitost čiščenja za parametre TP, TSS in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV, in sicer 24% za parameter TP, 9% za parameter TSS in 10% za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Težko govorimo o izboljšani učinkovitosti čiščenja za parameter KPK in BPK_5 , za 3% in 1%, ker smo že s sistemom SBR dosegli visoko učinkovitost čiščenja, to je 94% glede na parameter KPK in 99% glede na parameter BPK_5 , lahko pa opazimo stabilnejše delovanje sistema z EC-mešalom.

Preglednica 19: Primerjava obeh sistemov SBR.

Table 19: Comparisom od both SBR systems.

Parameter	Enota	Dotok		Iztok		Učinkovitost (%)	
		SBR	SBR + EC	SBR	SBR + EC	SBR	SBR + EC
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	mg/L	-	13,0	-	1,6 (0,4)	-	87 (97)
TP	mg/L	16,4	15,4	3,5	1,9 (0,5)	73	87 (97)
TSS	mg/L	326	398	28	10 (6)	90	97 (99)
KPK	mg/L	971	778	54	27 (20)	94	96 (97)
BPK_5	mg/L	492	406	9	6 (5)	98	99 (99)
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	mg/L	67,7	65,8	8,3	1,0 (1,0)	88	98
TN	mg/L	-	80,6	-	17,1 (18,0)	-	79 (78)

*Vrednosti v oklepajih pomenijo povprečne vrednosti po optimizaciji oz. od osme meritve naprej.

(-) Ni podatka.

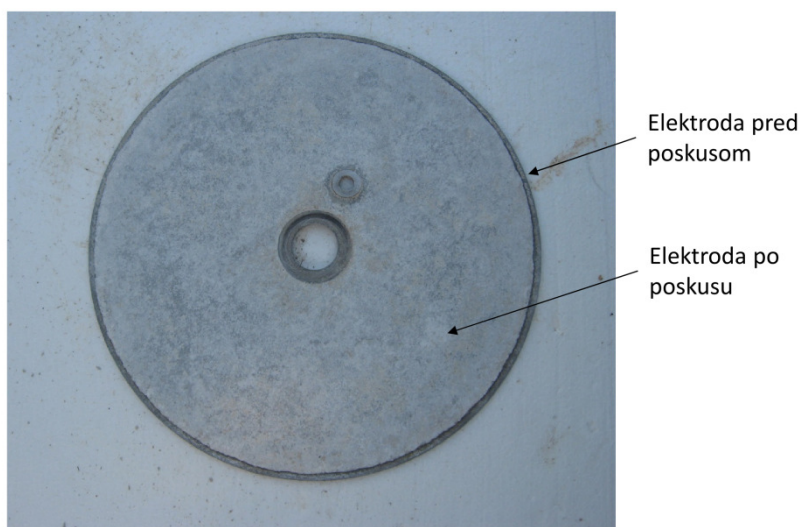
Poleg merjenih parametrov na dotoku in iztoku iz PČN smo pri obeh sistemih v SBR-reaktorju merili koncentracijo MLSS in jo vzdrževali med 3 in 4 g/L ter usedljivost aktivnega blata, ki smo jo vzdrževali med 300 in 500 mL/L. Vizualno smo opazovali posedanje aktivnega blata in količino suspendiranih delcev, pri čemer smo ugotovili, da pri sistemu SBR-EC nastanejo večje flokule, ki se hitreje in učinkoviteje posedajo, poleg tega je voda bistrejša in vsebuje manj TSS. S procesom EC, ob dodatku aluminijevih ionov (Al^{3+}), ki so pozitivno nabiti, povzročimo, da se le-ti močno adsorbirajo na negativne delce flokul, pri tem pa nevtralizirajo naboj površine flokul, in zato se delci med seboj lahko bolje povežejo ter posledično bolje posedejo (Drev, 2006).

5.4.2.6 Sprememba mase elektrod

Po končanem 60-dnevnem pilotnem poskusu na MČN tipa SBR z vgrajenim EC-mešalom smo, pri električnem toku 1 A, reakcijskem času 120 minut na cikel in dnevni izmenjavi polaritete, izmerili spremembo mase elektrod oz. dejansko maso izločenega Al, ki je znašala 365 g. Teoretični izračun anodnega raztapljanja pa je glede na Faradayev zakon (En. 1) znašal 121 g. Teoretična količina anodnega raztapljanja je presežena z dejanskim EC-poskusom, kjer vrednost tokovne učinkovitosti

znaša 302 %. Preseženo tokovno učinkovitost pripisujemo počasnemu raztapljanju elektrod zaradi daljšega časa potopitve elektrod (Picard in sod. 2000, Sillanpää, 2014).

Na sliki 53 je prikazana elektroda pred in po poskusu. Masa ene elektrode pred pričetkom poskusa je bila 550 g ($\pm 1,53$ g), tako je skupna masa devetih elektrod znašala 4963 g. Sprememba mase vseh elektrod po končanem poskusu je bila 365 g, kar pomeni, da se je v 60-dnevnem delovanju elektrodam masa zmanjšala za 7 %. Iz tega bi lahko sklepali, da bi EC-mešalo ustrezalo za nemoteno delovanje MČN za dobo 2 let, takrat bi bile elektrode 88% izrabljene.



Slika 53: Elektroda pred in po poskusu.

Figure 53: Electrode before and after experiment.

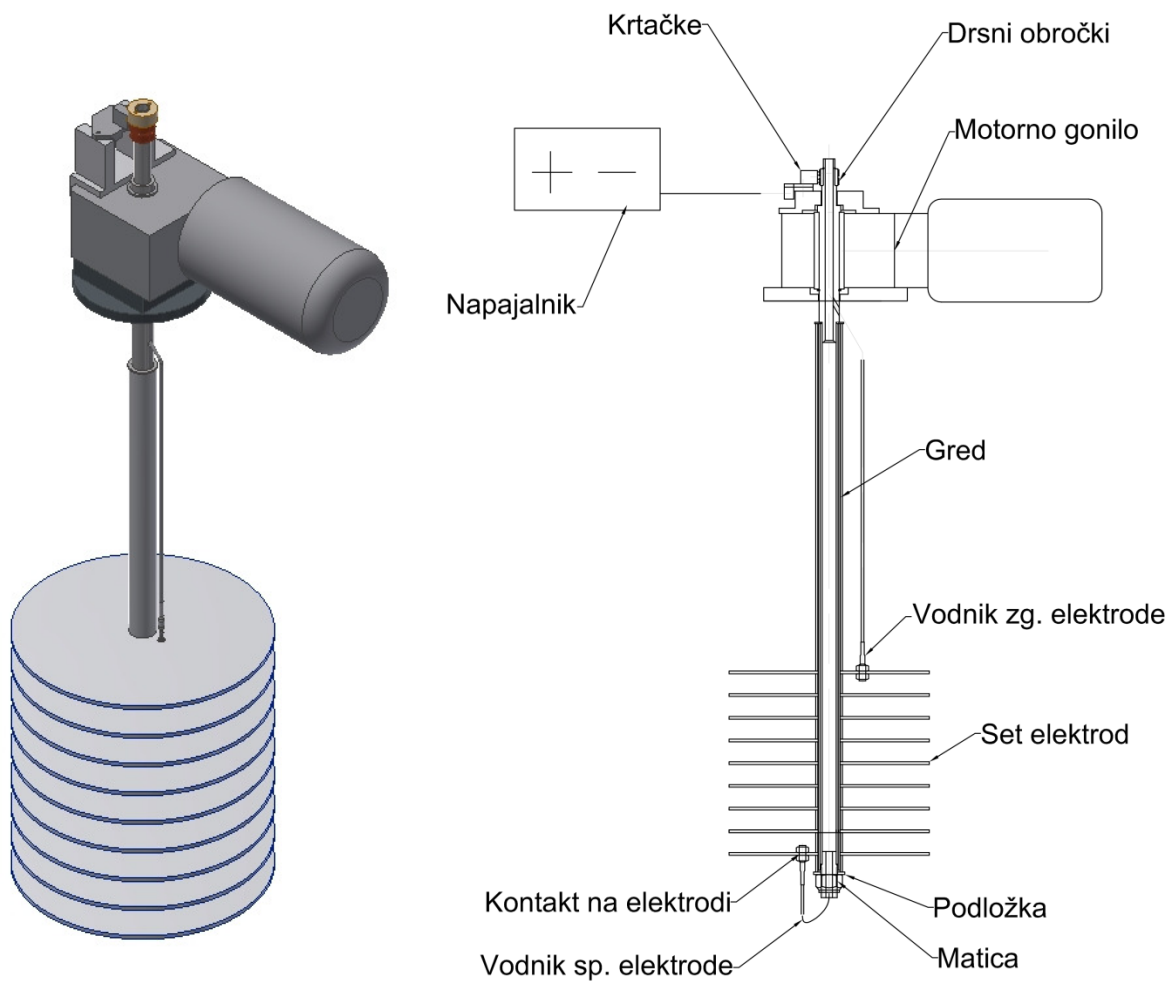
6 KONSTRUKCIJSKA IZVEDBA ELEKTROKOAGULACIJSKEGA MEŠALA

Pri izdelavi prototipa EC-mešala smo upoštevali rezultate laboratorijskih in pilotnih poskusov ter potrebne konstrukcijske spremembe, ki so se pojavile tekom raziskav in so bile potrebne za nemoteno delovanje EC-mešala. V preglednici 20 so povzeti sestavni deli EC-mešala, in sicer sestoji iz motornega gonila, ki zagotavlja stalno vrtenje oz. mešanje s 95 obr/min. V motorno gonilo je nasajena votla gred, na katero so na zgornji strani nameščeni drsni obročki, po katerih drsijo krtačke, na katere je z električnim vodnikom vezan napajalnik. Na spodnjo stran votle gredi je najprej nameščena cev iz neprevodne plastike, nanjo so nasajene elektrode, ki so med seboj ločene z distančniki, ki so prav tako iz neprevodne plastike. Distančniki in elektrode so speti med jekleno ploščo na zgornji strani in podložko ter matico na spodnji strani votle jeklene gredi. Električni vodniki, potekajoči iz kontaktnih obročkov po votli gredi do elektrod, so z navojnim vložkom in maticami privijačeni na elektrode. Opisano mešalo je prikazano na sliki 54.

Preglednica 20: Sestavni deli EC-mešala.

Table 20: EC stirrer components.

Sestavni del EC-mešala	Tip	Količina
Motorno gonilo	Strojna SG 22–30. SMR80 B4IP65 I1448 V1-2 P = 0,75 kW; n = 95 obr/min	1
Napajalnik	S Labor. Power Supply LED 0-30V/5A	1
Drsni obročki	Maek; tip: AOR 32 295	1
Krtačke	Iskra Avtoelektrika, d. d.; tip: 16.906.339(500)	1
Elektrode	Al plošča, D = 300 mm, s = 3 mm	9
Gred (m)	Jeklena votla gred po načrtu	2
Električni vodnik	Električni pramenski vodnik S1,5 mm ²	1
Matica	Samozaporna matica M24 A2	2
Podložka	Podložka AISI304 d47 x d25 x 4	2
Kontakt na elektrodi	Navojni vložek A2 M10 x 40	2
	Termoskrčka z lepilom 6,4/3,2 mm	2 x 10 cm
	Matica A2 M10	4



Slika 54: EC-mešalo.

Figure 54: EC stirrer.

Na podlagi laboratorijskih in pilotnih poskusov smo razvili končni izdelek ter ga uspešno patentirali na Uradu RS za intelektualno lastnino, patent: SI 25287 A (Priloga B) (Šivic, 2018).

7 DISKUSIJA

7.1 Fosfor in male čistilne naprave

V doktorski disertaciji smo se osredotočili na čiščenje komunalnih OV z MČN z novim pristopom odstranjevanja onesnaževal – s procesom EC, ki temelji na EC-mešalu. Glede na dejstvo, da ima Slovenija majhno gostoto poseljenosti, saj ima več kot 98 % naselij manj kot 2.000 prebivalcev, kar predstavlja 51 % celotne slovenske populacije (Istenič in sod., 2015), bo treba graditi številne MČN. Prav tako je v Sloveniji leta 2015 začela veljati Uredba o odvajanju in čiščenju komunalnih voda (Ur.l. RS št. 98/15 in 76/17), po kateri morajo lastniki objektov na območjih, kjer ni kanalizacije ali le-ta ni načrtovana, obstoječe greznice zamenjati ali nadgraditi v MČN do konca leta 2021. Danes večina ponudnikov tipskih MČN (do 50 PE) v Sloveniji dosega le učinek čiščenja glede na parameter KPK, višji od 80 % (Zbornica komunalnega gospodarstva, 2017). To pomeni, da bo MČN, ki čistijo komunalno OV na občutljivih območjih, treba ustrezno nadgraditi ali zgraditi nove MČN, z namenom doseganja III. stopnje čiščenja OV, tj. odstranjevanje hranil iz OV. Pomanjkljivost čiščenja OV na izrazito občutljivih območjih se zaskrbljujoče kaže na primeru Triglavskega narodnega parka (TNP), kjer je oligotrofnost in mezotrofnost triglavskega jezera ter evtrofikacija Bohinjskega jezera posledica preobremenjenosti ekosistema s hranili, zaradi nenadzorovanih izpustov komunalne OV (TNP, 2011).

7.2 Potencial elektrokoagulacije pri odstranjevanju fosforja na malih čistilnih napravah

V sklopu doktorske disertacije smo preverili delovanje izbrane MČN tipa SBR za dva tipa OV. MČN smo nato nadgradili s sistemom za defosfatizacijo (EC-mešalom), ki smo ga razvili na podlagi laboratorijskih poskusov, in njegovo učinkovitost dokazali na realni OV s pilotnimi testi na MČN tipa SBR.

Uporabljeno LEC-mešalo (Preglednica 21), ki smo ga izbrali za laboratorijsko testiranje, je primerljivo s sistemi EC, ki so jih različni avtorji uporabljali pri svojih raziskavah za odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV (Preglednica 2). To pomeni, da so izbrani parametri LEC-mešala, kot so gostota električnega toka, razmerje A_{ef}/V_r , material elektrod, razdalja med elektrodami, med seboj primerljivi glede na učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV.

Preglednica 21: Vrednosti Izbranih parametrov procesa EC za laboratorijske in pilotne poskuse pri odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz odpadne vode.

Table 21: Values of design parameters for EC process in the removal of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ from wastewater in laboratory and pilot experiments.

Literatura	A_{ef}/V_r (m^2/m^3)	i (A/m^2)	Razdalja med elek. (mm)	Tip elek. Vezava elek. Število elek.	Material elek. (anoda/ katoda)	Učinkovito odstran. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (%)	Reakcijski čas (min)	Mešalo obratov (obr/min)	Tip OV konc. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (mg/L)	Odstran. EC-blata	Tip reaktorja V_r (L)
Lab. poskusi	5,64	2,22– 7,09	20	Okrogle Bipolarna 6	Al	> 90	50–120	120	Modelna 6,1±0,2	Sedimenta cija	Saržmni 8 L
	3,01– 7,91	1,43– 6,21	20	Okrogle Bipolarna 6	Al	> 90	40–105	53–120	Realna OV 5,2±0,2	Sedimenta cija	Saržni 15
	1,58	4,97	20	Okrogle Bipolarna 6	Al	> 90	240	53	Realna OV 5,2±0,2	Sedimenta cija	Saržni 75
Pilotni testi	0,84	1,59	30	Okrogle Bipolarna 9	Al	97 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 97 (TP)	120	93	Realna OV 13,0 (VM1) 4,3 (VM3)	Sedimenta cija	Saržni 750

Ugotovimo lahko, da se izbrani parametri med enim in drugim sistemom EC močno razlikujejo, npr. uporabljeno razmerje A_{ef}/V_r se giblje od 4,4 do 176,5 m²/m³, gostota električnega toka med 4,54 in 250 A/m², reakcijski čas, potreben za učinkovit potek procesa EC, pa je med 1,66 in 180 minutami. Pri laboratorijskih poskusih z modelno vodo smo uporabili razmerje A_{ef}/V_r , ki je znašalo 5,64 m²/m³, in gostoto električnega toka med 2,22 in 7,09 A/m². Za učinkovito (nad 90 %) odstranjevanje PO₄³⁻-P smo potrebovali reakcijski čas 120 oz. 50 minut glede na izbrano gostoto električnega toka. Pri vseh poskusih smo dosegli nad 90% učinkovitost čiščenja za parameter PO₄³⁻-P.

V raziskavah smo pri laboratorijskih poskusih, izvedenih na saržnem reaktorju, za potek procesa EC uporabili LEC-mešalo, ki je bilo sestavljeno iz 6, horizontalno bipolarno vezanih elektrod, na razdalji 20 mm, ki so bile pritrjene na votlo gred, nasajeno na motorno gonilo. Tako smo razvili LEC-mešalo, s pomočjo katerega smo učinkovito (nad 90 %) odstranili PO₄³⁻-P iz OV in zagotovili želen separacijski mehanizem sedimentacije. S stalnim vrtenjem elektrod v OV smo preprečili nastajanje velikih zračnih mehurčkov na elektrodah, ki bi odstranjevali EC-blato s flotacijo, saj bi veliki mehurčki na svojo površino vezali nastale flokule in tako preprečili sedimentacijo. Z vrtenjem elektrod pa smo zagotovili nastanek majhnih mehurčkov, ki na svojo površino niso sposobni vezati nastalih flokul, težjih od vode in s tem omogočili odstranjevanje flokul s sedimentacijo. Poleg tega smo uporabili nizek električni tok, to je pod 1 A, ki proizvaja nizko gostoto mehurčkov, kar vodi v nizek vzgonski tok in spodbuja mehanizem sedimentacije (Holt, 2002).

Uporabljeni sistemi za proces EC so, glede na preglednico 2, testirano LEC-mešalo ter glede na razvito in na pilotni MČN tipa SBR z realno OV testirano EC-mešalo (Preglednica 21), med seboj primerljivi glede na izbrane parametre. Vsi avtorji, razen Nguyen in sodelavci (2016), ki so uporabljali kontinuirni reaktor, so namreč v svojih raziskavah uporabljali saržne reaktorje z razmeroma majhnim uporabnim volumnom (0,85–2 L). Poleg tega pa so uporabili fiksne elektrode, pri čemer so homogenost reaktorja zagotavljali z dodatno vgrajenim mešalom s hitrostjo mešanja med 150 in 250 obr/min ter pri svojih raziskavah niso opisovali poti odstranjevanja EC-blata. Le Kuokkanen in sodelavci (2015a) so opisali, da so EC-blato po končanem procesu EC odstranjevali s sedimentacijo. Kljub temu da vsi opisani sistemi zagotavljajo učinkovit proces EC, ima EC-mešalo vrsto prednosti pred fiksnimi elektrodami:

- omogoča dve funkciji hkrati: mešanje in proces EC;
- po končanem procesu EC zagotavlja odstranjevanje EC-blata s sedimentacijo;
- je mobilno (ni vezano na ohišje) in tako omogoča enostavnejšo vgradnjo in vzdrževanje ter omogoča praktično in široko uporabo EC.

Kljub naštetim prednostim ima EC-mešalo tudi določene pomanjkljivosti:

- ima konstrukcijske omejitve (premer elektrod, število elektrod). Premer elektrod določa vstopna odprtina oz. vstop v MČN, v katero ga želimo vgraditi. Samo število elektrod pa

določa največja možna višina vseh vezanih elektrod na EC-mešalo. Višino elektrod smo določili na podlagi ostalih vgrajenih sklopov MČN in višino vode v SBR-reaktorju.

- minimalna razdalja med elektrodami je 20 mm, ker le-ta omogoča nemoteno montažo kontakta na elektrodah.

Glede na pregled literature (poglavje 2.3), kjer so predstavljene različne aplikacije EC za odstranjevanje različnih onesnaževal iz OV, lahko trdimo, da je uporaba EC-mešala novost pri čiščenju OV s procesom EC in tako lahko potrdimo prvo hipotezo (H1). Večina uporabljenih sistemov uporablja fiksne elektrode oz. vsaj eno fiksno elektrodo. Poleg elektrod oz. sistema EC potrebujejo reaktorji dodatni sistem za mešanje, ki zagotavlja homogenost vsebine reaktorja. Prototipsko EC-mešalo ima prednost pred fiksnimi elektrodami pri odstranjevanju različnih onesnaževal iz OV s procesom EC, saj zagotavlja dve funkciji, mešanje in potek EC, s čimer smo potrdili drugo hipotezo (H2). Poleg tega mobilna izvedba EC-mešala, kar pomeni, da ni vezano na ohišje, omogoča enostavnejšo vgradnjo in vzdrževanje ter praktično in široko uporabo EC. Mobilno EC-mešalo, v obliki ravnih horizontalnih elektrod, ki so spojene z električnim napajalnikom in so vse rotirajoče ter niso vezane na ohišje, se lahko vstavi v različne tehnološke procese čiščenja OV. Z vrtenjem elektrod v vodi se prepreči nastajanje velikih mehurjev in se tako doseže odstranjevanje EC-blata s sedimentacijo, s čimer potrdimo tretjo hipotezo (H3). Vrtenje elektrod hkrati zagotavlja mešanje vode v reaktorju in omogoči homogenost vsebine reaktorja oz. prenos koagulanta po celotnem volumnu vode v reaktorju, s čimer se doseže boljši učinek koagulacije. Učinek samočiščenja elektrod pa smo zagotovili z menjavo polaritete.

Pri poskusih se je izkazalo, da je bila najmanjša tokovna učinkovitost pri poskusih z LEC-mešalom. Predvidevamo lahko, da je bila to posledica stalnega rotiranja elektrod, saj z mešanjem raztopine (elektrolita) in rotiranjem elektrod zmanjšamo upornost elektrolita. Ioni se gibljejo proti elektrodam, zato lahko iz hitrosti gibanja elektronov sklepamo na upornost elektrolita, pri čemer upoštevamo, da počasnejše gibanje elektronov pomeni večjo upornost elektrolita, ki je odvisna tudi od velikosti in teže ionov. V praksi to pomeni, da se upornost in s tem ustrezni padec napetosti, skladno z Ohmovim zakonom, zmanjša z mešanjem elektrolita in rotiranjem elektrod (Vončina, 2004).

7.3 Vpliv parametrov na elektrokoagulacijsko mešalo

Z laboratorijskimi poskusi smo z LEC-mešalom preverili učinkovitost procesa EC (90% učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode) pri različnih vrednostih električnega toka (0,10 A, 0,17 A, 0,26 A in 0,32 A) za stalne obratovalne parametre, določene z LEC-mešalom, in pri razmerju A_{ef}/V_r , ki je znašalo $5,64 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ter s koncentracijo $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, ki je znašala 6,1 mg/L. Z vsemi uporabljenimi vrednostmi električnega toka smo dosegli učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV, vendar se je

izkazalo, da večji električni tok povzroči hitrejše odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV. Pri najmanjšem električnem toku, 0,1 A, je bil reakcijski čas za učinkovito odstranjevanje $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode 120 minut, medtem ko je pri največjem, 0,32 A, reakcijski čas znašal 50 minut. Enak čas smo dosegli tudi s tokom 0,26 A, tako da smo le-tega ocenili za optimalnega, pri čemer je gostota električnega toka znašala $5,76 \text{ A/m}^2$. S povečanjem razmerja A_{ef}/V_r se skrajša potreben reakcijski čas ob dani gostoti električnega toka in obratno. Vsaki vrednosti razmerja A_{ef}/V_r tako lahko pripišemo optimalno gostoto električnega toka, kjer se gostota električnega toka zmanjša, če se razmerje A_{ef}/V_r poveča (Mameri, 1998).

V nadaljevanju smo izvedli poskuse za določitev načina mešanja, ki po učinkovitem procesu EC, zagotavlja separacijski mehanizem odstranjevanja onesnaževala s sedimentacijo. Pri laboratorijskih poskusih smo z LEC-mešalom dosegli 97% učinkovitost čiščenja pri odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz vode in odstranjevanju EC-blata s sedimentacijo. Dodatno je k sedimentaciji prispeval nizek električni tok (pod 1A). Z laboratorijskimi poskusi smo dokazali, da EC-mešalo odstranjuje P v obliki $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz komunalne OV z 90% učinkovitostjo in tako lahko potrdimo četrto hipotezo (H4).

Izvedli smo tudi laboratorijske poskuse z realno OV, kjer smo dokazali prenosljivost EC-mešala na realno OV, nato pa izvedli še poskuse za pomoč pri dimenzioniranju EC-mešala, s pomočjo katerih smo izbrali oz. določili obratovalne parametre, kot so gostota električnega toka, razmerje med A_{ef}/V_r , hitrost mešanja, koncentracija $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, in kateri so nam omogočali konstrukcijsko izdelavo EC-mešala.

V literaturi so avtorji uporabili različne vrednosti za razmerje A_{ef}/V_r in gostoto električnega toka, pri katerih opazamo velika odstopanja (Preglednica 2). Z večjo vrednostjo razmerja A_{ef}/V_r lahko dosežemo učinkovit proces EC v krajšem reakcijskem času. To pomeni, da s povečano površino elektrod ali z zmanjšanjem volumna reaktorja dosežemo večje razmerje A_{ef}/V_r . S tem zmanjšamo potreben reakcijski čas ob določeni gostoti električnega toka (Mameri in sod., 1998). Mameri in sodelavci (1998) so v svojem delu prikazali optimalno gostoto električnega toka za določeno razmerje A_{ef}/V_r , in sicer se pri učinkovitem procesu EC. Na osnovi povečanja razmerja A_{ef}/V_r se namreč reakcijski čas zmanjša, prav tako se zmanjša optimalna gostota električnega toka. Pridobljene povezave med izbranimi parametri lahko uporabimo za načrtovanje EC-reaktorja ali povečanje EC-reaktorja na realno postavitev s podobnimi obratovalnimi parametri (oblika, tip) ter za čiščenje podobne OV oz. prisotna onesnaževala.

Prav tako z večjo gostoto električnega toka dosežemo učinkovit proces EC ob krajšem reakcijskem času, kar dosežemo s povečanjem električnega toka na enoto površine elektrod. Kuokkanen in sodelavci (2015a) so v svojem delu uporabili različno gostoto električnega toka: 25, 50, 75, 100 in 150

A/m^2 ter so v 15 minutah dosegli 99–100% učinkovitost odstranjevanja PO_4^{3-} -P iz OV, razen za gostoto električnega toka $25 A/m^2$. Z gostoto električnega toka $100 A/m^2$ in reakcijskim časom 15 minut so dosegli 94% učinkovitost odstranjevanja PO_4^{3-} -P ter ju tako določili kot optimalna parametra pri začetni koncentraciji PO_4^{3-} -P 30 mg/L in razmerju A_{ef}/V_r 65,3 m^2/m^3 .

Nassef (2012) je v svoji raziskavi dokazal, da z večanjem gostote električnega toka s 24,5 na 98,2 A/m^2 dosežemo učinkovitejše odstranjevanje TP iz OV – z 80 na 100 % v reakcijskem času 1 ure. Tako so tudi številni drugi avtorji dokazali, da z večanjem gostote električnega toka dosežemo učinkovit proces EC v krajšem reakcijskem času pri konstantnem razmerju A_{ef}/V_r ter pri konstantni koncentraciji PO_4^{3-} -P (Bahbahani in sod., 2011; Yu in sod. 2005; Yongbo in sod., 2011; İrdemez in sod., 2006a).

Pomembno vlogo pri načrtovanju EC-reaktorja za odstranjevanje PO_4^{3-} -P iz OV lahko pripišemo koncentraciji PO_4^{3-} -P. S povečanjem koncentracije PO_4^{3-} -P se namreč poveča reakcijski čas, potreben za učinkovit proces EC, kar se zgodi tudi ob določeni gostoti električnega toka in z določenim razmerjem A_{ef}/V_r . Nassef (2012) v svojem delu navaja, da se učinkovitost odstranjevanja PO_4^{3-} -P postopno zmanjšuje od 100 do 75 %, ko se koncentracija PO_4^{3-} -P povečuje od 5 do 50 mg/L. To pomeni, da je pri konstantni gostoti električnega toka in konstantnem času v vodo izločena enaka količina koagulanta (aluminijevih ionov) pri različni koncentraciji PO_4^{3-} -P. Prav tako Shalaby in sodelavci (2014) v svoji raziskavi dokazujejo, da se s povečanjem koncentracije PO_4^{3-} -P ob konstantni gostoti električnega toka in konstantnem času zmanjša učinkovitost odstranjevanja PO_4^{3-} -P.

Namen poskusov je bil doseči sedimentacijo EC-blata po uspešno končanem procesu EC, kar smo preverjali z različnim načinom mešanja. Z LEC-mešalom smo po končanem poskusu, z 2-minutnim mirovanjem vode v reaktorju, dosegli sedimentacijo EC-blata. Iz tega lahko, glede na preglednico 1, sklepamo, da so nastale flokule in kosmi specifične mase okoli 3,05 g/cm^3 ter reda velikosti 0,1 mm. Z učinkovitim mešanjem in gibanjem samih elektrod smo preprečili nastajanje velikih H_2 mehurjev oz. smo te mehurje razbili na majhne mehurčke, ki niso bili sposobni dvigniti na površino nastalih flokul in kosmov oz. EC-blata. V nasprotnem primeru pomeni, da smo ob mirovanju elektrod omogočili nastanek večjih H_2 mehurjev (Slika 37), ki zagotavljajo odstranjevanje EC-blata s flotacijo.

Pri dodatnih poskusih za določanje parametrov za dimenzioniranje EC-mešala smo spreminjali tudi hitrost mešanja LEC-mešala, in sicer smo uporabili hitrost mešanja 120 obr/min ter 53 obr/min. Dokazali smo, da je hitrost mešanja med 53 obr/min in 120 obr/min primerna za proces EC. V literaturi je uporabljena hitrost mešanja največkrat 150 obr/min (Preglednica 2).

Tekom vsakega laboratorijskega poskusa smo merili pH vrednost, ki se je pri 50 minut trajajočem poskusu v povprečju zvišala za 0,26, glede na začetek in konec poskusa. Za raztopino z začetno pH vrednostjo okoli 7 povišanje pH vrednosti razložimo s formacijo OH^- iz redukcije H^+ ali H_2O na površini katode (Hu in sod., 2017). Hu in sodelavci (2017) so v svojih raziskavah pri raztopini z začetno pH vrednostjo 7 pri 30 minut trajajočem poskusu opazili povečanje pH vrednosti od 0,2 do 1,4 pri različnih vrednostih gostote električnega toka. Elazzouzi in sodelavci (2017) so v svojih raziskavah pri raztopini z začetno pH vrednostjo 7,4 pri 50 minut trajajočem poskusu opazili povečanje pH vrednosti na 8,2 pri gostoti električnega toka 200 A/m^2 .

Izkazalo se je, da je največja učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ pri pH vrednosti 7, kar je v skladu z literaturo (İrdemez in sod., 2006b), ki navaja optimalno pH vrednost med 6 in 7. Prav tako so İrdemez in sodelavci (2006b) ugotovili, da ko sta aluminij ali železo v vodi prisotna kot AlPO_4 in FePO_4 se pri visokem pH ($> 6,5$), hitro pretvorita v okside in hidrokside. Prav tako je višja vrednost pH bolj primerna za obarjanje fosfata s kalcijem, v obliki apatita in hidroapatita.

Za vsak laboratorijski poskus smo, pred in po poskusu, izmerili maso posamezne elektrode in tako dobili dejansko spremembo mase elektrod (m_{dej}) v mg oz. količino izločenega Al. Na podlagi izmerjene mase izločenega Al smo prišli do rezultata, da za učinkovito odstranjevanje $1 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV potrebujemo $1,62 \text{ g Al}$. EC-mešalo smo dimenzionirali ob znanem volumnu reaktorja (750 L), predvideni koncentraciji $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v SBR-reaktorju, potrebni za odstranjevanje ($4,3 \text{ mg/L}$), in masi Al, potrebne za učinkovito odstranjevanje $1 \text{ g PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV ($1,62 \text{ g Al}$). Tako smo proces EC zasnovali z EC-mešalom z devetimi Al elektrodami, premera 300 mm , ob električnem toku v mejah med 1 in 3 A ter v reakcijskem času v mejah med 97 in 290 minutami na cikel. Optimalen električni tok 1 A in potreben reakcijski čas, ki je znašal 120 minut, smo določili na začetku testiranja MČN SBR-EC v optimizacijski fazi procesa EC.

Za kontrolo smo poleg dejanske količine izločenega Al za posamezen poskus izračunali tudi teoretično količino anodnega raztapljanja (m_{teo}) in njuno razmerje podali kot tokovna učinkovitost. Presežena teoretična količina anodnega raztapljanja se, glede na dejanske spremembe mase elektrod, imenuje superfaradična učinkovitost. Mnogi avtorji (Terrazas in sod., 2010; Kongjao in sod., 2008, Şengil & Özacar, 2009; Mouedhen in sod., 2008; Yetilmezsoy in sod., 2009) so pokazali enak presežek dejanske spremembe mase elektrod v primerjavi s teoretično izračunanimi količinami anodnega raztapljanja. Eksperimentalne vrednosti raztapljanja anodnih kovin so pri njihovih poskusih presegale od 105% do 215% teoretično pričakovanih vrednosti. Ta odstopanja v veliki meri pripisujejo različnim obratovalnim pogojem, pod katerimi so bili opravljeni poskusi (sestava in pH raztopine, trajanje procesa EC ...). Superfradično učinkovitost pripisujejo posledici jamičaste korozije, zlasti v prisotnosti klorovih ionov (Mouedhen in sod., 2008; Kuokkanen in sod., 2015a). Prav tako lahko

dolgotrajna potopitev elektrod povzroči počasno raztapljanje elektrod, poleg tega pa lahko pride tudi do katodnega raztapljanja, predvsem v primeru uporabe aluminija (Picard in sod., 2000; Sillanpää, 2014). Podobno se je izkazalo tudi pri našem poskusu, saj je poskus pri toku 0,10 A potekal 120 minut, s preseženo tokovno učinkovitostjo 106 % in 113 %, pri toku 0,26 A pa je potekal le 50 minut s tokovno učinkovitostjo 65 % in 76 %.

7.4 Učinkovitost delovanja male čistilne naprave tipa SBR

Preverjanje delovanja MČN SBR smo izvedli z optimizacijo cikla za odstranjevanje $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz dveh tipov OV, in sicer iz OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (izcedna voda), kjer so bile vrednosti v območju med 380 in 890 mg/L (Šivic in sod., 2018), in iz OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (komunalna OV), z vrednostmi v območju med 27 in 116 mg/L. S poskusi smo želeli doseči ciljne mejne vrednosti za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na iztoku < 10 mg/L. Za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oz. koncentracijami, značilnimi za komunalno OV, pa smo, poleg uspešnega čiščenja po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$, želeli doseči še uspešno čiščenje do ciljnih mejnih vrednosti na iztoku za parametre $\text{KPK} < 125$ mg O_2 /L, $\text{BPK}_5 < 25$ mg O_2 /L in $\text{TSS} < 35$ mg/L, ki jih uredba (Ur.l. RS št. 98/15 in 76/17) navaja za doseganje II. stopnje čiščenja OV za ČN, večje od 2.000 PE in manjše ali enake 10.000 PE.

S poskusi za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Šivic in sod., 2018) smo z 12-urnimi cikli, ki so bili sestavljeni iz 660 minut trajajoče reakcijske faze, od katere je bilo 150 minut namenjenih anoksični periodi, preostalih 510 minut pa periodi aeracije s kontrolo koncentracije DO v mejah med 4 in 6 mg/L ter z regulacijo pH vrednosti med 6,5 in 7,5, dosegli učinkovito čiščenje po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$ s povprečnimi vrednostmi na iztoku 8 mg/L oz. dosegli smo 96% učinkovitost čiščenja. Na podlagi teh rezultatov smo zasnovali cikel za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na 8-urno delovanje, ki je bil sestavljen iz 375 minut trajajoče reakcijske faze, od katere je bilo 120 minut namenjenih anoksični periodi, preostalih 255 minut pa periodi aeracije brez kontrole koncentracije DO in brez dodatnega uravnavanja pH. S poskusom smo dosegli učinkovito čiščenje po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$ s povprečnimi vrednostmi na iztoku 8 mg/L oz. dosegli smo 88% učinkovitost čiščenja po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ter smo dosegli tudi učinkovitost čiščenja za parametre BPK_5 , ki je 98%, za KPK je 94% in za TSS 90%. To pomeni, da so bile vrednosti na iztoku za parameter BPK_5 v povprečju 9 mg/L, KPK 54 mg/L in TSS 28 mg/L, s čimer lahko trdimo, da je MČN SBR dosegla II. stopnjo čiščenja OV glede na uredbo (Ur.l. RS št. 98/15 in 76/17). Za uspešno odstranjevanje TP iz OV pa smo optimizirano MČN SBR za čiščenje komunalne OV nadgradili z EC-mešalom.

7.5 Učinkovitost elektrokoagulacijskega mešala na mali čistilni napravi za komunalno odpadno vodo

EC-mešalo smo testirali z realno komunalno OV na MČN SBR, kjer smo v optimizacijski fazi poskusov za proces EC določili potreben reakcijski čas, ki je znašal 120 minut, in optimalen električni tok 1 A za doseg uinkovitega procesa, z zagotavljanjem vrednosti TP na iztoku < 2 mg/L. Tako smo proces EC z mešanjem izvajali v anoksičnih periodah SBR-EC cikla. EC-mešalo je bilo zasnovano pri razmerju A_{ef}/V_r $0,84 \text{ m}^2/\text{m}^3$ in gostoti električnega toka $1,59 \text{ A}/\text{m}^2$.

V okviru pilotnih raziskav smo na pilotni MČN za komunalno OV primerjali učinkovitost odstranjevanja onesnaževal s klasičnim sistemom SBR in sistemom SBR z vstavljenim EC-mešalom (SBR-EC). S SBR-EC smo dosegli večjo učinkovitost čiščenja glede na vse merjene parametre (TP, TSS, KPK, BPK₅, NH₄⁺-N) v primerjavi s sistemom SBR. S SBR-EC smo tako dosegli učinkovitost čiščenja, večjo od 97 %, glede na vse merjene parametre razen za TN, kjer smo dosegli 79% učinkovitost čiščenja. Primerjava med sistemoma za učinkovitost čiščenja glede na parameter TP kaže, da smo z SBR-EC dosegli 97% učinkovitost čiščenja, s sistemom SBR pa le 73%. Tako lahko potrdimo peto hipotezo (H5), s katero navajamo, da so predizdelane MČN z EC-mešalom primerne za čiščenje OV na območjih z omejenimi emisijami fosforja (vrednost TP na iztoku < 2 mg/L, to je mejna vrednost zahtevana pri terciarnem čiščenju za ČN večje od 2.000 PE in manjše ali enake 10.000 PE).

Z vizualnim opazovanjem učinkovitosti posedanja aktivnega blata v SBR-reaktorju smo ugotovili, da pri SBR-EC nastanejo večje flokule oz. kosmi aktivnega blata, ki se hitreje in učinkoviteje posedajo kot pri klasičnem sistemu SBR, poleg tega je voda bistrejša in vsebuje manj TSS. S procesom EC oz. dodatkom aluminijevih ionov (Al³⁺), ki so pozitivno nabiti, povzročimo, da se le-ti močno adsorbirajo na negativne delce flokul, pri tem nevtralizirajo naboj površine flokul, in zato se delci med seboj lahko bolje povežejo ter posledično bolje posedejo (Drev, 2006). S procesom EC dosežemo povečan učinek čiščenja OV na osnovi fizikalnega vezanja nečistoč na površino biomase, saj raztopljeni kovinski ioni (Al³⁺, Fe³⁺) povezujejo delce z negativnim zeta potencialom (bakterijska združba), tako EC lahko uporabljamo tudi za čiščenje OV po mikrobioloških parametrih (Drev, 2006).

Tako smo tudi za parameter TSS dosegli povečan učinek čiščenja s sistemom SBR-EC, in sicer za 9 % v primerjavi s sistemom SBR podobno kot Bukhari (2008), ki je v svojih poskusih dokazal učinkovitost odstranjevanja TSS s pomočjo procesa EC pri različnem električnem toku. Ugotovil je, da učinkovitost odstranjevanja TSS z reakcijskim časom narašča, in po 50 minutah doseže 56% učinkovitost pri električnem toku 0,01 A ter 88% učinkovitost pri električnem toku 0,05 A. Opazil je tudi, da pri nizkem električnem toku prevladuje mehanizem destabilizacije koloidov. Pri toku 0,2 A je dosegel 93% učinkovitost odstranjevanja TSS po 30 minutah, z električnim tokom 0,4 A in 0,8 A je

dosegel 92% ter 95% učinkovitost odstranjevanja TSS, kjer je bil v največji meri prisoten mehanizem oblikovanja koagulacijskih flokul. Tudi pri naših raziskavah pripisujemo, da smo povečano učinkovitost odstranjevanja TSS dosegli z mehanizmom oblikovanja flokul.

Bukhari (2008) je dokazal tudi učinkovitost odstranjevanja BPK_5 iz komunalne OV s pomočjo EC pri različnem električnem toku. Ugotovil je, da pri električnem toku 0,05 A učinkovitost odstranjevanja BPK_5 s časom narašča, in sicer po 5 minutah učinkovitost odstranjevanja BPK_5 znaša 72 %, po preteku 50 minut pa 93 %. Pri električnem toku 0,1 A v 30 minutah doseže 98,6% učinkovitost odstranjevanja BPK_5 , pri električnem toku 0,2 A učinkovitost odstranjevanja za parameter BPK_5 po 5 minutah znaša 93 %, po 20 minutah pa 99 %. Pri električnem toku 0,4 A in 0,8 A je učinkovitost odstranjevanja BPK_5 med 98 % in 99 %. Prav tako je dokazal, da je učinek EC na odstranjevanje BPK_5 odvisen od učinkovitosti odstranjevanja TSS. Za izvedene pilotne raziskave lahko trdimo, da je učinkovitost glede na parametre KPK in BPK_5 v obeh primerih (SBR in SBR-EC) približno enaka. Poleg tega lahko trdimo, da so vrednosti iztoka pri pilotni SBR-EC bolj stabilne (vedno pod 5 mg/L) kot pri SBR.

Povečan učinek čiščenja smo s sistemom SBR-EC dosegli tudi za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N}$, in sicer se je učinek povečal za 10 % v primerjavi s sistemom SBR, kjer so vidna nihanja pri učinkovitosti odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV, medtem ko smo s SBR-EC dosegli stalno učinkovitost čiščenja OV, ki je znašala 98 %.

Elazzouzi in sod. (2017) je v svoji študiji povzel, da v nasprotju z učinkovitostjo odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ učinkovitost odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ s procesom EC počasi narašča in doseže 60 % v reakcijskem času 60 minut za $\text{NH}_4\text{-N}$ ter 67 % v reakcijskem času 50 minut za $\text{NO}_3\text{-N}$. To pomeni, da pri procesu EC $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ potrebujeta daljši reakcijski čas (60 in 50 minut) za učinkovito odstranjevanje v primerjavi s $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, za katerega je bila 90% učinkovitost odstranjevanja dosežena v reakcijskem času 10 minut, 97% pa v reakcijskem času 50 minut. Raziskave kažejo, da je $\text{NO}_3\text{-N}$ možno odstraniti iz OV preko adsorpcije na površino oborine hidroksidov, ki se proizvedejo iz kovine in izločijo iz elektrode (Lacasa in sod., 2011; Emamjomeh in Sivakumar, 2009).

Pri poskusu na MČN tipa SBR z vgrajenim EC-mešalom smo izmerili spremembo mase elektrod EC-mešala, in sicer je skupna masa elektrod pred pričetkom poskusa znašala 4962,5 g, po končanem 60-dnevnom pilotnem poskusu smo izmerili spremembo mase vseh elektrod, ki je znašala 365 g, kar pomeni, da se je elektrodam masa zmanjšala za 7,4 %. Iz tega smo sklepali, da bi EC-mešalo ustrezalo za delovanje 2 let, takrat bi bile elektrode 88% izrabljene.

Učinkovitost procesa EC za odstranjevanje oblik fosforja iz OV je bila že dokazana s številnimi laboratorijskimi testi, medtem ko je njena dejanska uporaba, predvidevamo, da zaradi težav pri

vgradnji v MČN in vzdrževanju fiksnih elektrod, relativno redka. Disertacija zato naslavlja problem uporabe EC-mešala in izboljšanje uporabnosti procesa EC za povečanje učinkovitosti delovanja predizdelanih MČN. Na ta način bi bile lahko predizdelane MČN investicijsko in obratovalno dovolj zanimive za širšo uporabo, s čimer bi lahko bolj učinkovito zaščitili vodno okolje pred onesnaževanjem z OV. Doprinos našega dela oz. novost je mobilno EC-mešalo, ki se uporablja pri procesih EC. EC-mešalo ima prednost pred fiksnimi elektrodami pri uporabi v procesih odstranjevanja različnih onesnaževal iz OV. Mobilna izvedba omogoča enostavnejšo vgradnjo in vzdrževanje ter omogoča praktično in široko uporabo EC. Mobilno EC-mešalo, v obliki ravnih horizontalnih elektrod, ki so spojene z električnim napajalnikom, so vse rotirajoče in niso vezane na ohišje, se enostavno vstavi v različne tehnološke procese čiščenja OV. Tako EC-mešalo predstavlja inovacijo oz. novost, kar dokazuje tudi patent SI 25287 A (Šivic, 20018). Z vrtenjem elektrod v vodi se prepreči nastajanje velikih mehurjev in se tako doseže odstranjevanje EC-blata s sedimentacijo, prav tako se omogoči homogenost vsebine reaktorja oz. prenos koagulanta po celotnem volumnu vode v reaktorju, s čimer se doseže boljši učinek koagulacije. Pri tem smo učinek samočiščenja elektrod zagotovili z menjavo polaritete.

Z disertacijo smo se osredotočili predvsem na odstranjevanje P iz OV. Saj nam proces EC odpira zanimiva raziskovalna vprašanja z vidika ponovne uporabe P iz OV. Novejše raziskave namreč kažejo, da blato, pri čiščenju OV, pridobljeno s procesom EC, vsebuje velike količine P. Z nadaljnjo obdelavo blata, pridobljenega s procesom EC, bi omogočili njegovo ponovno uporabo, npr. kot gnojilo (Kuokkanen, 2016; Elazzouzi in sod., 2017), in s tem lahko prispevali k obnovljivim zalogam P.

Poleg tega imamo pri procesih EC možnost uporabe elektrod različnih materialov. Raziskave kažejo, da s pomočjo magnezijevih elektrod, pri čiščenju OV z EC, kot končni produkt pridobimo struvit, ki je fosfatni mineral s formulo $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in je znan kot počasi se topeče gnojilo, s stopnjo topnosti sproščanja hranil, primerno za rast pridelka (Tao in sod., 2016). Metoda se je izkazala kot zelo učinkovita tako pri pridobivanju struvita pri čiščenju OV kot tudi iz supernatanta fermentiranega aktivnega blata, ki nastane pri biološkem čiščenju OV in je tudi podprta s patentom št. 20140076804 (Kruk in Oleszkiewicz, 2014).

8 ZAKLJUČKI

V doktorski disertaciji je predstavljena optimizacija cikla MČN tipa SBR z optimizacijo časa trajanja cikla in posameznih procesnih faz za dano kakovost dotoka OV ter nadgradnja MČN tipa SBR za komunalne OV s procesom EC, ki temelji na EC-mešalu. Ocenjujemo, da smo z disertacijo omogočili naslednje tri poglobitve prispevke.

- 1) Optimizacijo cikla MČN tipa SBR za odstranjevanje $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz dveh tipov OV, in sicer iz OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (izcedna voda iz komunalnega odlagališča odpadkov) (Šivic in sod., 2018) in z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (komunalna OV) do mejne vrednosti na iztoku za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$, za komunalno OV pa tudi doseganje učinkovite II. stopnje čiščenja OV.
- 2) Razvoj EC-mešala, ki nam ob njegovi dvojni funkciji (mešanje in proces EC) zagotavlja učinkovito odstranjevanje onesnaževal (predvsem $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in TP) iz komunalne OV in po končanem procesu EC zagotavlja odstranjevanje EC-blata s sedimentacijo.
- 3) Uspešna aplikacija EC-mešala, na izbrani MČN tipa SBR, za učinkovito defosfatizacijo, do mejne vrednosti za parameter TP pod 2 mg/L .

8.1 Optimizacija cikla male čistilne naprave tipa SBR

Za optimizacijo cikla smo uporabili dva tipa OV, in sicer OV z visoko koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$, to je izcedna voda iz komunalnega odlagališča odpadkov, in OV z nizko koncentracijo $\text{NH}_4^+\text{-N}$, to je komunalna OV iz javne kanalizacije. Optimizacijo cikla smo izvajali za odstranjevanje organskega onesnaženja in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV, pri čemer $\text{NH}_4^+\text{-N}$ zahteva daljšo aeracijo, in je zato parameter, na osnovi katerega smo optimizirali dolžino cikla ter posamezne procesne faze za dano kakovost dotoka OV. Za optimiziran cikel za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Šivic in sod., 2018) smo določili 12-urni cikel s predhodno anoksično periodo, ki je trajala 150 minut, kateri je sledila perioda aeracije s trajanjem 510 minut z vzdrževanjem koncentracije DO med 4 in 6 mg/L, pri MLSS 3–4 mg/L in uravnavanjem pH vrednosti med 6,5 in 7,5, s katerim smo dosegli 96% učinkovitost čiščenja po parametru $\text{NH}_4^+\text{-N}$ oz. povprečne vrednosti $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na iztoku 8 mg/L. Optimiziran cikel za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ pa predstavlja 8-urni cikel, sestavljen iz periode aeracije z 255 minutami in posameznih anoksičnih period s skupnim časom 120 minut, pri čemer je bila v SBR-reaktorju dosežena koncentracija DO $> 3 \text{ mg/L}$ in koncentracija MLSS med 3 in 4 g/L. Z optimiziranim ciklom za MČN tipa SBR za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo dosegli mejne vrednosti na iztoku za parameter $\text{NH}_4^+\text{-N} < 10 \text{ mg/L}$, $\text{KPK} < 125 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{BPK}_5 < 25 \text{ mg O}_2/\text{L}$ in $\text{TSS} < 35 \text{ mg/l}$. Nadalje pa smo optimizirano MČN SBR nadgradili z EC-mešalom z namenom učinkovitega odstranjevanja fosforja do vrednosti TP na iztoku $< 2 \text{ mg/L}$ in njuno delovanje med seboj primerjali.

8.2 Razvoj elektrokoagulacijskega mešala

Pri laboratorijskih poskusih smo za izdelavo LEC-mešala upoštevali vrednosti parametrov, kot so: tip reaktorja, razmerje A_{ef}/V_r , gostoto električnega toka in razmak med elektrodami, ki so jih različni avtorji uporabili pri odstranjevanju PO_4^{3-} -P iz OV s pomočjo EC. Prav tako smo uporabili znanje o EC, ki je kombinacija treh temeljnih postopkov za čiščenje OV, in sicer združuje funkcije in prednosti kemijske koagulacije, elektrokemijskih procesov ter flotacije/sedimentacije. Postopki opisujejo procese, ki se odvijajo znotraj EC-reaktorja, ki smo ga želeli dimenzionirati in pri katerem smo želeli doseči odstranjevanje onesnaževal s sedimentacijo, saj je nesmiselno pričakovati, da se oborjena oblika fosfatov ($AlPO_4$ ali $FePO_4$) poskuša dvigovati na površino vode, če je precej težja od vode. Bolje je, da se EC-blato skupaj z aktivnim blatom usede na dno. LEC-mešalo je tako zajemalo dejansko znanje, ki se nanaša na postopke, ki se prepletajo znotraj EC, in smo ga uporabili za dimenzioniranje LEC-mešala z zagotavljanjem sedimentacije EC-blata po končanem procesu. Tako smo izbrali ustrezen način mešanja, ustrezen električni tok in pravilno razmerje A_{ef}/V_r ter tako omogočili učinkovito odstranjevanje PO_4^{3-} -P (do 90 %) in zagotovili separacijski mehanizem sedimentacije. Za kasnejše dimenzioniranje EC-mešala, testiranega na pilotni MČN tipa SBR, smo na podlagi dejanskih meritev in teoretičnih izračunov, ki temeljijo na uveljavljenih enačbah (npr. Faradejev zakon) izračunali maso Al, potrebnega za učinkovito odstranjevanje PO_4^{3-} -P iz OV. Tako smo na podlagi laboratorijskih rezultatov in ob upoštevanju določenih omejitev samih dimenzij EC-mešala (npr. premer elektrod in št. elektrod) skonstruirali EC-mešalo, ki smo ga testirali z realno komunalno OV na MČN tipa SBR.

8.3 Aplikacija elektrokoagulacijskega mešala na izbrani mali čistilni napravi tipa SBR

EC-mešalo smo testirali z realno komunalno OV na optimizirani MČN tipa SBR. Na pilotni MČN tipa SBR smo merili vsebnost onesnaževal OV na dotoku in iztoku ter primerjali njihovo učinkovitost odstranjevanja pri klasični optimizirani SBR in pri SBR z vstavljenim EC-mešalom. S sistemom SBR-EC smo dosegli izboljšano učinkovitost čiščenja po vseh merjenih parametrih (TP, TSS, NH_4 -N, KPK, BPK_5) v primerjavi s sistemom SBR. Učinkovitost odstranjevanja TP pri sistemu SBR je znašala 73 %, pri SBR-EC pa 87 % oz. 97 % po optimizaciji, kar pomeni za 24 % izboljšan učinek čiščenja za parameter TP za sistem SBR-EC. Za parameter TSS smo s sistemom SBR dosegli 90% učinkovitost čiščenja, pri sistemu SBR-EC pa 97% oz. 99% po optimizaciji procesa EC. Za parametre KPK in BPK_5 lahko trdimo, da je učinkovitost v obeh primerih (SBR in SBR-EC) približno enaka. Poleg tega lahko trdimo, da so vrednosti iztoka pri pilotni SBR-EC bolj stabilne (vedno pod 5 mg/L) kot pri SBR. Dosežena učinkovitost odstranjevanja za parameter NH_4^+ -N je bila pri sistemu SBR 88%, ki smo jo s pomočjo EC izboljšali na 98 % v povprečju. Predvsem je pomembna stalna učinkovitost

odstranjevanja pri SBR-EC v primerjavi s sistemom SBR, kjer so vidna nihanja pri učinkovitosti odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Dokazali smo, da EC-mešalo lahko vgradimo v predizdelane MČN ali z njimi nadgradimo obstoječe MČN, da so primerne za čiščenje komunalne OV na območjih z omejenimi emisijami P. Na podlagi dokončnih optimiziranih pilotnih testov smo razvili končni izdelek in ga uspešno patentirali na Uradu RS za intelektualno lastnino, patent: SI 25287 A (Šivic, 2018).

8.4 Nadaljnje delo

Uporabnost predstavljenega EC-mešala želimo prilagoditi za široko uporabo v praksi, za vgradnjo ali nadgradnjo MČN, ki so na območjih z omejenimi emisijami P. V prihodnje predvidevamo dodatne raziskave EC-mešala za čiščenje drugih vrst OV, kjer biološko čiščenje ni primerno, kot npr. kopalne vode, za predčiščenje bolj obremenjene vode, npr. voda iz klavnic, mlekar, ali za čiščenje OV iz tekstilne industrije ali čiščenje oljnih odpadkov.

Predvidevamo tudi uporabo EC-mešala z magnezijevimi elektrodami, saj novejša raziskava kažejo, da s pomočjo magnezijevih elektrod, pri čiščenju OV z EC, kot končni produkt pridobimo struvit. Metoda se je izkazala kot zelo učinkovita tako pri pridobivanju struvita pri čiščenju OV kot tudi iz supernatanta fermentiranega aktivnega blata, ki nastane pri biološkem čiščenju OV, ki sta jo Kruk in Oleszkiewicz (2014) podprla s patentom.

Želimo tudi preveriti, ali proces EC morda lahko prispeva k obnovljivim zalogam P, še zlasti z ustreznimi nadaljnjimi postopki obdelave blata, saj novejša raziskava namreč kažejo, da blato, pri čiščenju OV, pridobljeno s procesom EC, vsebuje velike količine P, katerega uspešna nadaljnja obdelava (kompostiranje, sušenje, anaerobna stabilizacija blata ...) bi omogočala njegovo ponovno uporabo, npr. kot gnojilo (Kuokkanen, 2016; Elazzouzi in sod., 2017).

9 POVZETEK

V doktorski disertaciji predstavljamo inovativen pristop k odstranjevanju fosforja pri malih čistilnih napravah (MČN) tipa SBR s procesom elektrokoagulacije (EC), ki temelji na EC-mešalu. EC-mešalo omogoča izvajanje dveh funkcij hkrati, z mešanjem zagotavlja homogenost vsebine reaktorja ter omogoča proces EC z odstranjevanjem fosforja s sedimentacijo. Naloga je obsegala (1) zasnovo laboratorijskih poskusov z EC-mešalom za določitev ključnih parametrov za dimenzioniranje EC-mešala in njihovo kvantifikacijo vplivov na proces EC, (2) razvoj prototipa EC-mešala za vgradnjo v SBR-reaktor, (3) izvedbo poskusov na pilotni MČN, pri čemer smo najprej optimizirali cikel SBR-reaktorja za odstranjevanje organskega onesnaženja in amonijevega dušika ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), nato pa primerjali delovanje in učinkovitost čiščenja SBR-reaktorja z optimiziranim ciklom brez EC-mešala ter SBR-reaktorja z optimiziranim ciklom in vgrajenim EC-mešalom (SBR-EC).

Za določitev ključnih parametrov, tj. kvantifikacijo njihovega vpliva na proces EC za odstranjevanje fosforja iz OV z učinkovitostjo čiščenja $> 90 \%$, smo izvedli serijo laboratorijskih poskusov. Poskusi so bili izvedeni z laboratorijskim EC-mešalom (LEC-mešalo). Parametri, ki smo jih izbrali in spremljali pri zasnovi laboratorijskega poskusa z LEC-mešalom, so primerljivi s parametri, ki so jih različni avtorji uporabili pri svojih raziskavah za uspešen potek procesa EC pri odstranjevanju $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in TP iz OV. Spremljali smo vplive naslednjih parametrov: električni tok, način mešanja, reakcijski čas in razmerje A_{ef}/V_r . Namen je bil določiti ustrezna razmerja med parametri glede na kakovost dotoka OV in želene stopnje čiščenja OV. Poleg tega smo EC-mešalo želeli izdelati v mobilni izvedbi, zato da ni vezano na ohišje in ga lahko vgradimo v predizdelane MČN ali z njim nadgradimo obstoječe MČN. Dosedanje rešitve za proces EC namreč uporabljajo fiksne elektrode v obliki plošč, vezanih na ohišje, intenzivni pretok vode preko elektrod pa ustvarja klasično mešalo, nameščeno v bližini elektrod, ali pa uporabljajo drug način mešanja vsebine reaktorja, npr. z dovodom zračnih mehurčkov.

Izdelano LEC-mešalo smo testirali na laboratorijskem reaktorju z modelno vodo in realno komunalno OV, z namenom učinkovitega odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV ob zagotavljanju odstranjevanja EC-blata s sedimentacijo. Laboratorijske poskuse smo, ob izhodiščnih dimenzijah laboratorijskega reaktorja in LEC-mešala, izvedli za optimizacijo izbranih parametrov LEC-mešala v petih sklopih: (1) vpliv električnega toka, (2) spremembe načina mešanja, (3) sprememba pH vrednosti, (4) primerjava modelne vode in realne OV in (5) dodatni poskusi za določanje parametrov za dimenzioniranje EC-mešala. Glede na laboratorijske rezultate smo določili optimalen električni tok za učinkovit proces EC, ki je pri laboratorijskem poskusu z LEC-mešalom znašal 0,26 A. Izkazalo se je, kako način mešanja vpliva na separacijo EC-blata, pri čemer smo želeli doseči sedimentacijo EC-blata. Izkazalo se je tudi, da je LEC-mešalo z zamenjavo polaritete ustrezno, saj smo po končanem procesu EC dosegli

odstranjevanje blata s sedimentacijo. Največjo učinkovitost procesa EC smo dosegli pri nevtralni pH vrednosti. S četrtem sklopom smo dokazovali prenosljivost LEC-mešala na realno OV, kjer smo dosegli primerljive rezultate glede na učinkovitost odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV, v obeh primerih 94% z reakcijskim časom 50 minut. Dodatno pa smo v petem sklopu izvedli meritve odstranjevanja $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz realne komunalne OV spreminjajoč volumen reaktorja, velikost elektrod, električni tok in hitrost mešanja ob hkratnem merjenju reakcijskega časa za učinkovit proces EC, kjer smo ugotovili, da se s povečanjem uporabne površine elektrod poveča razmerje A_{ef}/V_r in s tem skrajša potreben reakcijski čas ob dani gostoti električnega toka ter obratno. S poskusi smo tudi dokazali, da je hitrost mešanja med 53 in 120 obr/min primerna za proces EC. Na podlagi laboratorijskih poskusov smo določili maso potrebnega Al za učinkovito odstranjevanje 1 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV, ki je znašala 1,62 mg.

S pomočjo rezultatov laboratorijskih poskusov smo razvili prototip EC-mešala za vgradnjo v MČN tipa SBR (SBR-EC) z optimiziranim ciklom za odstranjevanje organskega onesnaženja in $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Optimizacijo cikla za odstranjevanje organskega onesnaženja in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ smo izvedli za dva tipa OV, in sicer za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (izcedna voda) in za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (komunalna OV). Optimizacijo smo izvajali z določanjem časa trajanja anoksičnih period in period aeracije s poudarkom na odstranjevanju $\text{NH}_4^+\text{-N}$ kot ključnega parametra za optimizacijo časa trajanja cikla in posameznih procesnih faz za dano kakovost dotoka OV. Predhodna anoksična perioda zagotavlja dober stik med aktivnim blatom in dotokom surove OV, kar izboljša učinkovitost čiščenja v periodi aeracije. Za vsak tip OV smo določili optimiziran cikel delovanja MČN tipa SBR. Tako smo za OV z visokimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ določili 12-urni cikel in za OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 8-urni cikel. 12-urni cikel je tako vključeval: 2,5-urno anoksično periodo, kateri je sledila 8,5-urna perioda aeracije z vzdrževanjem koncentracije raztopljenega kisika med 4 in 6 mg/L in uravnavanjem pH vrednosti med 6,5 in 7,5, pri MLSS 3–4 g/L, sledila je enourna perioda sedimentacije aktivnega blata in izliv očiščene vode. Optimiziran cikel za komunalno OV (OV z nizkimi koncentracijami $\text{NH}_4^+\text{-N}$) je vključeval tri izmenjujoče se anoksične periode in periode aeracije, s skupnim trajanjem anoksične periode 2 uri in periode aeracije 4,25 ure s koncentracijo raztopljenega kisika > 3 mg/L, brez uravnavanja pH, pri MLSS 3–4 mg/L. Učinkovitost odstranjevanja $\text{NH}_4^+\text{-N}$ iz OV smo dokazali za oba tipa OV, in sicer smo v obeh primerih uspeli OV očistiti do povprečne vrednosti $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na iztoku 8 mg/L.

Upoštevali smo maso potrebnega Al (1,62 mg) za učinkovito odstranjevanje 1 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ iz OV, dimenzije MČN tipa SBR (750 L), koncentracijo $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ v OV, ki je znašala 4,3 mg/L, in tako z izbiro devetih aluminijevih elektrod, premera 300 mm in debeline 3 mm, med seboj bipolarno vezane na razdalji 30 mm, določili parametre EC-mešala kot sledi: $A_{ef}/V_r = 0,84 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $I = 1 \text{ A}$, $i = 1,59 \text{ A/m}^2$ in $t = 120$ minut. EC-mešalo smo nato vgradili v pilotni SBR-reaktor z optimiziranim ciklom ter posameznimi procesnimi fazami znotraj cikla za komunalno OV, pri čemer smo v anoksičnih fazah

cikla izvajali mešanje in proces EC. Delovanje in učinkovitost čiščenja SBR-reaktorja z vgrajenim EC-mešalom smo primerjali z navadnim SBR-reaktorjem, pri čemer smo primerjali učinkovitosti odstranjevanja za parametre: TP, TSS, KPK, BPK₅ in NH₄⁺-N. Rezultati kažejo v prid SBR-EC reaktorja. Poleg pričakovane boljše učinkovitosti odstranjevanja TP je SBR-EC reaktor dosegel boljšo učinkovitost tudi za TSS in ostale parametre, ki so bili: TP (73% SBR; 97% SBR-EC), TSS (90% SBR; 99% SBR-EC), KPK (94% SBR; 97% SBR-EC), BPK₅ (98% SBR; 99% SBR-EC) in NH₄⁺-N (88% SBR; 98% SBR-EC). Poleg tega smo s SBR-EC dosegli večjo učinkovitost ter tudi bolj stabilne vrednosti za merjene parametre v primerjavi s klasičnim sistemom SBR. Z MČN tipa SBR z vgrajenim EC-mešalom smo dosegli učinkovito čiščenje OV po parametrih NH₄⁺-N < 10 mg/L, KPK < 125 mg O₂/L, BPK₅ < 25 mg O₂/L, TSS < 35 mg/l in TP < 2 mg/L ter s tem zagotovili primernost čiščenja OV z MČN z vgrajenim EC-mešalom na občutljivih območjih.

V sklopu doktorske disertacije smo prikazali inovativen pristop k čiščenju OV s pomočjo EC-mešala, ki smo ga uspešno prenesli iz laboratorijskih poskusov na pilotni SBR-reaktor z realno komunalno OV. Z optimizacijo cikla MČN tipa SBR smo OV uspeli očistiti glede na organske snovi in NH₄⁺-N. Z nadgradnjo MČN z EC-mešalom pa smo dokazali, da je uporaba EC-mešala primerna na MČN, ki čistijo OV na občutljivih območjih. Glede na slovensko in evropsko zakonodajo je odstranjevanje fosforja treba zagotoviti za ČN, večje od 2.000 PE, ki čistijo vodo na občutljivih območjih. Tako z zakonodajo niso zaščitena manjša občutljiva območja v Sloveniji (in širše), kar se zaskrbljujoče kaže z evtrofikacijo, npr. alpskih jezer. Rezultati disertacije prikazujejo, da je odstranjevanje fosforja z EC-mešalom lahko preprosta in učinkovita rešitev tudi za MČN, poleg tega z EC-mešalom lahko nadgradimo obstoječe MČN. Rešitev je tako primerna za čiščenje OV na občutljivih območjih. EC-mešalo je tudi patentirano na Uradu RS za intelektualno lastnino, patent: SI 25287 A.

10 SUMMARY

This thesis presents an innovative approach to phosphorous removal in small wastewater treatment plants (WWTP) of SBR type with electrocoagulation (EC) based on EC-stirrer, designed for performing two functions: mixing ensuring homogeneity of the content and at the same time electrocoagulation enabling phosphorous precipitation. The research comprised: (1) laboratory experiments with EC-stirrer to determine the key process design parameters and quantify their impact to the EC process (2) design of EC-stirrer prototype for its integration into an SBR and (3) pilot-scale experiments for comparison of treatment efficiency between a common SBR and SBR with EC-stirrer (EC-SBR), where optimization of the SBR cycle and its process phases for secondary treatment (organic matter removal) and ammonium ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) removal was performed prior to EC-stirrer integration.

A series of laboratory experiments with designed lab-scale EC-stirrer was performed to determine and quantify key parameters for the EC process for efficient phosphorous removal from wastewater (WW), where efficient signifies $> 90\%$ removal efficiency. In addition, the values of the monitored parameters were compared with the values achieved in similar state-of-the art experiments in literature for $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and TP removal from WW. Following parameters were monitored and studied: electrical current, mixing type, reaction time and ratio A_{ef}/V_r . The aim was to determine the optimal dependencies and ratios between parameters with respect to the quality of the influent WW and targeted treatment efficiency. The aim was also to determine the parameters for elaboration of the prototype EC-stirrer as an independent element and not fixed to specific shape of small SBR. This enables integration in any packaged SBR (including existing), as well as in other types of small WWTP that includes mixing. State-of-the-art solutions in their majority use plates (as electrodes) fixed to the shape of reactors and either separate common stirrer or other method such is introduction of air bubbles for mixing the content in the reactor.

Designed lab-scale EC-stirrer (LEC-stirrer) was applied to a reactor with model water and real domestic WW for efficient $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal. The EC-sludge was removed via sedimentation. Given the reactor dimensions and selected parameters the experiments were performed in five sections addressing the following influences: (1) influence of the electric current, (2) influence of different mixing types, (3) influence of the pH (4) comparison between model and real WW (5) set of experiments for determining the EC-stirrer design parameters. According to the laboratory results, 0,26 A was the optimal electrical current for efficient EC process. The type of mixing appeared to be important for determining the separation process, i.e. the goal here was ensuring separation of EC-sludge through sedimentation. The experiments demonstrated that LEC-stirrer with alternating polarity ensures sedimentation of the EC-sludge. Neutral pH was most favorable for efficient EC process. Set

of experiments in the fourth section indicated that LEC-stirrer was transferable to a real WW, as comparable removal efficiencies for $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ were achieved with model and real WW, i.e., in both cases 94 % with reaction time of 50 minutes. Finally, in the fifth section design parameters for the EC-stirrer prototype were determined. By changing the reactor volume, electrodes' size, electrical current and mixing speed, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency and reaction time was measured for each test. The experiments demonstrated that increasing the electrodes' area leading to increased ratio A_{ef}/V_r the reaction time for achieving specified removal efficiency declines for given density of the electric current. The optimal mixing speed in our experiment was between 53 in 120 obr/min. Finally based on the experiments the Al mass of 1,62 mg was determined required for efficient removal of 1 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ from WW.

Using the results from the laboratory experiments a prototype of the EC-stirrer for integration into a small SBR (SBR-EC) with optimized SBR-cycle for organic matter and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal. The optimization of the SBR cycle and its process phases was performed for two types of wastewater (WW): WW with high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content (leachate) and WW with lower $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content (domestic). Optimization was performed by gradually decreasing/increasing the anoxic and aeration phases and observing the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency at each change. Namely, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ requires longer aeration periods than removal of organic matter, which makes it key parameter for determining the length of aeration period. Anoxic phase in the beginning of the cycle was included for achieving better contact between the activated sludge and the raw wastewater leading to better performance in the aeration period. The length of the optimized cycles were 12 hours for the WW with high $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content and 8 hours for the WW with lower $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content. The longer cycle included: 2,5 hours anoxic period; 8,5 hours aeration period; and one hour for sedimentation and discharge; at dissolved oxygen concentration between 4–6 mg/L, pH regulation between 6,5 and 7,5 and MLSS between 3 and 4 g/L. The optimized cycle for domestic WW (lower $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content) included a sequence of three anoxic-aeration periods, two hours in total for the anoxic and 4,25 hours in total for the aeration period at dissolved oxygen concentration > 3 mg/L, no pH regulation and MLSS between 3 and 4 g/L. Both cases achieved the effluent parameter value of 8 mg/L for $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Taking into account: required mass of Al (1,62 mg) for efficient removal of 1 mg $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ from WW, the actual size of the SBR of 750 L, the $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentration in the influent of 4,3 mg/L, selection of nine Al electrodes with 300 mm diameter and thickness of 3 mm with bipolar connection on 30 mm distance the parameters of the EC-stirrer were determined as follows: $A_{\text{ef}}/V_r = 0,84 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $I = 1 \text{ A}$, $i = 1,59 \text{ A/m}^2$ in $t = 120$ minutes. Following, the EC-stirrer was integrated into the pilot SBR reactor with optimized cycle and specific process periods within the cycle for domestic WW, where the anoxic phases included the processes of mixing and EC. The functioning and treatment efficiencies of the SBR-EC was compared with the common SBR. Following parameters were compared: TP, TSS, KPK,

BPK₅ in NH₄⁺-N. According to the results the SBR-EC outperforms the common SBR. Besides the expected better efficiency for TP removal the SBR-EC archives better removal of TSS and consequently of the other parameters as well, i.e. TP (73% SBR; 97% SBR-EC), PO₄³⁻-P (97% SBR-EC), TSS (90% SBR; 99% SBR-EC), KPK (94% SBR; 97% SBR-EC), BPK₅ (98% SBR; 99% SBR-EC), NH₄⁺-N (88% SBR; 98% SBR-EC) in TP (78% SBR-EC). In addition, SBR-EC had more stable outflow for all parameters compared to the effluent of the SBR. SBR-EC achieved the following effluent parameters' values: NH₄⁺-N < 10 mg/L, KPK < 125 mg O₂/L, BPK₅ < 25 mg O₂/L in TSS < 35 mg/l in TP < 2 mg/L, and fulfilled the legislative requirements for WW treatment on sensitive areas.

To summarize, this doctoral thesis demonstrated innovative approach for advanced WW based on EC-stirrer, which was successfully transferred from lab-scale to a pilot SBR reactor with real WW. Including SBR cycle optimization for organic matter and NH₄⁺-N removal and the integrated EC-stirrer the small SBR-EC is capable of advanced WW treatment and thus applicable for sensitive areas to eutrophication. Note that according to the present national and EU legislation phosphorous removal is only necessary for WWTP on sensitive areas sized more than 2.000 PE. Thus, the legislation thus doesn't protect smaller numerous sensitive areas in Slovenia (and wider), which already show signs of eutrophication, such as some alpine lakes. The results of this thesis demonstrate that phosphorous removal can be robust and efficient in small WWTP as well. Moreover the EC-stirrer can be integrated in existing small SBRs. The solution is thus appropriate for WW treatment in small sensitive areas. The EC-stirrer was patented in The Slovenian Intellectual Property Office, patent number: SI 25287 A.

VIRI

Amrose, S.E., Bandaru, S.R.S., Delaire, C., van Genuchten, C.M., Dutta, A., DebSarkar, A., Orr, C., Roy, J., Das, A. in Gadgil, A.J. 2014. Electro-chemical arsenic remediation: Field trials in West Bengal. *Science of the Total Environment*, 488–489(0): 539–546.

Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M. in Hamitouche, H. 2010. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(11): 1176–1182.

Ardhan, N., Moore, E.J. in Phalakornkule, C. 2014. Novel anode made of iron scrap for a reduced-cost electrocoagulator. *Chemical Engineering Journal*, 253(0): 448-455.

Atkins, P. in de Paula, J. 2006. *Physical Chemistry*, Eighth Edition, ISBN: 0-7167-8759-8, EAN: 9780716787594. Great Britain, Oxford University Press.

ATV-DVWK-A 131: ATV-DVWK-REGELWERK; Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 131. 2000. Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, GFA - Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef: 44 str.

Barkley, N. P., Farrell, C. W. in Gardner-Clayson, T. W. 1993. Alternating Current Electrocoagulation for Superfund Site Remediation. *Air and Waste*, 43: 84-789.

Behbahani, M., Alavi Moghaddam, M. R. in Arami, M. 2011. A Comparison Between Aluminum and Iron Electrodes on Removal of Phosphate from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process. *International Journal of Environmental Research*, 5(2): 403-412.

Bouhezila, F., Hariti, M., Lounici, H. in Mameri, N. 2011. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination*, 280(1-3): 347-353.

Brillas, E., Sirés, I. in Oturan, M. A. 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12): 6570-6631.

Bukhari, A.A. 2008. Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. *Bioresource Technology*, 99: 914-921.

Butler, E., Hung, Y-T., Yeh, R. Y-L. in Al Ahmad, M. S. 2011. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water*, 3: 495-525.

COM/2015/614. Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy.

Cheballah, K., Sahmoune, A., Messaoudi, K., Drouiche, N. in Lounici, H. 2015. Simultaneous removal of hexavalent chromium and COD from industrial wastewater by bipolarelectrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 96: 94-99.

Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1): 11-41.

Childers, D. L., Corman, J., Edwards, M. in Elser, J. J., 2011. Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *BioScience*, 61: 117-124.

Clescerl, L. S., Greenbreg, A. E. in Eaton, A. D. 1999. Standard methods for examination of water and wastewater. 20th ed. NW Washington. Public Health Association: 1325 str.

Council Directive. 91/271/EC. Concerning urban waste-water treatment.

Council Directive. 96/61/EC - 24/09/1996. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Official Journal L 257.

Dai, Z., Fornasiero, D. in Ralston, J. 2000. Particle-bubble collision models – a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85: 231-256.

Derjaguin, B. in Landau, L. D. 1993. A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and so the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1-4): 30-59.

DIN 12672:2001-10: Laboratorijski stekleni ali plastični izdelki – Imhoffovi sedimentacijski stožci.

Drev, D. 2006. Raziskave možnosti uporabe porozne keramike kot podstave ali filtrirne snovi pri čiščenju odpadnih vod. *Strojniški vestnik*, 52(4): 250-263.

Drev, D. 2017. Fizikalno – kemijski postopki čiščenja odpadnih voda. Študijsko gradivo. Ljubljana, UL FGG: 184 str.

DWA-M 210: DWA-Regelwerk; Merkblatt DWA-M 210. 2009. Belebungsanlagen mit Aufstaubetrieb (SBR), ISBN: 978-3-941089-72-3. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef: 41 str.

DWA-A 222. 2011. Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von kleinen Kläranlagen mit aerober biologischer Reinigungsstufe bis 1.000 Einwohnerwerte, ISBN 978-3-941897-88-5. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef: 27 str.

El-Ashtoukhy, E-S. Z. in Amin, N. K. 2010. Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation - A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 113-119.

Elazzouzi, M., Haboubib, K. in Elyoubia, M. S. 2017. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 117: 614-626.

Elser, J. in Bennett, E. 2011. A broken biogeochemical cycle. *Nature*, 478: 29-31.

Emamjomeh, M. M. in Sivakumar, M. 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90(5): 1663-1679.

Fair, G. M., Geyer, J. C. in Okun, D. A. 1966. *Water and Wastewater Engineering*, Vol. 1, Water supply and wastewater removal; Vol. 2, Water purification and wastewater treatment and disposal, New York: 860 str.

Fukui, Y. in Yuu, S. 1980. Collection of submicron particles in electro-flotation. *Chemical Engineering Science*, 35: 1097-1105.

Gabe, D. R. in Walsh, F. C. 1983. The rotating cylinder electrode - a review of development, *Journal of Applied Electrochemistry*, 13(1): 3-22.

Ganigué, R., Volcke, E. I. P., Puig, S., Balaguer, M. D. in Colprim, J. 2012. Impact of influent characteristics on a partial nitrification SBR treating high nitrogen loaded wastewater. *Bioresource Technology*, 111: 62-69.

Ghernaout, D., Ghernaout, B., Saiba, A., Boucherit, A. in Kellil, A. 2009. Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminum electrodes. *Desalination*, 239(1-3): 295-308.

Ghosh, D., Medhi, C. R. in Purkait, M. K. 2010. Treatment of drinking water containing iron using Electrocoagulation. *International Journal of Environmental Engineering*, 2: 212-227.

Gray, N.F. 2005. *Water Technology: an introduction for environmental scientists and engineers*. Second Edition. Elsevier, Oxford: 610 str.

Gregory, J. 2006. *Particles in water, properties and processes*. CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton, London, England: 184 str.

Hamdan, S. S. in El-Naas, M. H. 2014. An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification. *Journal of Water Process Engineering*, 4(0): 25-30.

Hariz, B. I., Halleb, A., Adhoum, N. in Monser, L. 2013. Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 107(0): 150-157.

Hassani, G., Alinejad, A., Sadat, A., Esmaili, A., Ziaei, M., Bazrafshan, A. A. in Sadat, T. 2016. Optimization of Landfill Leachate Treatment Process by Electrocoagulation, Electroflotation and Sedimentation Sequential Method. *International Journal of Electrochemical Science*, 11: 6705-6718.

Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J. in Arvin, E. 1997. *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes*, 2nd Ed, ISBN 3-540-62702-2. Springer-Verlag, Berlin: 382 str.

Hermann, H. H. 1987. *Wassertechnologie: Fällung, Flockung, Separation*. Berlin, Springer: 304 str.

Hirzallah, W. 2011. Effectiveness of Electrochemical Treatment of Municipal Sewage. A Thesis in The Department of Building, Civil and Environmental Engineering. Montreal, Quebec, Canada: 216 str.

Holt, P. 2002. Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process. PhD thesis. Sydney, The University of Sydney, Faculty of Engineering: 221 str.

Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M. in Mitchell, C. A. 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects*, 211(2-3): 233-248.

Holt, P. K., Barton, G. W. in Mitchell, C. A. 2005. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, 59: 355-367.

Hu, C., Sun, J., Wang, S., Liu, R., Liu, H. in Qu, J. 2017. Enhanced efficiency in HA removal by electrocoagulation through optimizing flocs properties: Role of current density and pH. *Separation and Purification Technology*, 175: 248-254.

Hutnan, M., Drtil, M. in Kalina, A. 2006. Anaerobic stabilisation of sludge produced during municipalwastewater treatment by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3): 163-169.

Istenič, D. 2010. Čiščenje nizko obremenjenih voda z rastlinskimi čistilnimi napravami. Doktorska disertacija. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, FGG: 179 str.

Istenič, D., Bodik, I. in Griessler Bulc, T. 2015. Status of decentralised wastewater treatment systems and barriers for implementation of nature-based systems in central and eastern Europe. *Environmental science and pollution research international*, 22(17): 12879-12884.

İrdemez, Ş., Demircioğlu, N., Yıldız Y. Ş. in Bingül, Z. 2006a. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. *Separation and Purification Technology*, 52: 218-223.

İrdemez, Ş., Demircioğlu, N. in Yıldız, Y. Ş. 2006b. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B137: 1231–1235.

İrdemez, Ş., Yıldız, Y. Ş. in TosunFoğlu, V. 2006c. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Separation and Purification Technology*, 52: 394-401.

Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T. in Tünay, O. 2012. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews*, 1(1): 2-45.

Kang, L-S. 1994. Flocculation kinetics using Fe(III) coagulant in water treatment: the effects of sulfate and temperature. Iowa State University; PhD; Civil Engineering (Environmental Engineering); Arnes, Iowa: 278 str.

Khandegar, V. in Saroha, A. K. 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, 128(0): 949–963.

Kim, J. H., min An, B., Lim, D. H. in Park, J. Y. 2018. Electricity production and phosphorous recovery as struvite from synthetic wastewater using magnesium-air fuel cell electrocoagulation. *Water research*, 132: 200-210.

Koby, M. in Delipinar, S. 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): 1133-1140.

Koby, M., Can, O. T. in Bayramoglu, M. 2003. Treatment of Textile Wastewaters by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3): 163-178.

Koby, M., Ciftci, C., Bayramoglu, M. in Sensoy, M. T. 2008. Study on the Treatment of Waste Metal Cutting Fluids Using Electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 60(3): 285-291.

Kolar, J. 1983. Odvod odpadne vode iz naselij in zaščita voda. Ljubljana, Državna založba Slovenije: 523 str.

Kompare, B., Atanasova, N., Uršič, M., Drev, D. in Vahtar, M. 2007. Male čistilne naprave na območju razpršene poselitve. Domžale: Inštitut za zdravstveno hidrotehniko in Inštitut za celostni razvoj in okolje: 57 str.

Kongjao, S., Damronglerd, S. in Hunsom, M. 2008. Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater using electrocoagulation technique. Korean Journal of Chemical Engineering, 25: 703-709.

Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., Lassi, U. in Roininen J. 2015a. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes - techno-economic studies. Journal of Water Process Engineering, 8: 50-57.

Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J. in Lassi U. 2015b. Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances. Water Research, 79: 79-87.

Kuokkanen V. 2016. Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery. Techno-economic studies. Oulu, University of Oulu: 562 str.

Kruk, D. J. in Oleszkiewicz, J. A. 2014. Struvite precipitation and phosphorous removal using magnesium sacrificial anode. Chemosphere, 101: 28-33.

Kruk, D. J. in Oleszkiewicz, J. A. 2014. Struvite precipitation using magnesium sacrificial anode. Patent: US 2014/0076804 A1, 2014-03-20. US Patent Application Publication: 12 str.

Larsen, T. A., Udert, K. M. in Lienert, J. 2013. Separation and Decentralization for Wastewater Management, IWA.

Letterman, R. D., Amirtharajah, A. in O'Melia, C. R. 1999. Coagulation and Flocculation. In Water Quality and Treatment, A Handbook of community water supplies (Eds, Letterman, R. D. and American Water Works Association) McGraw-Hill, New York.

Lockett, E.W., Lowstuter, W. R., Schumacher, J. E. in Schumacher, K. V. 2011. Turboelectric coagulation apparatus. US 8,500,989 B2, 2013-08-06. Avivid Water Technology, LLC, World Intellectual Property Organization: 15 str.

Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H. in Bariou, B. 1998. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes. Water Research, 32(5): 1604-1612.

Martins, A. M. P., Heijnen, J. J. in van Loosdrecht, M. C. M. 2003. Effect of dissolved oxygen concentration on sludge settleability. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62(5-6): 586 – 593.

Mashhad, N. S. 2010. Investigation of Activated Sludge Properties under Different Electrical Field and in the Presence of Calcium. A Thesis in The Department of Building, Civil and Environmental Engineering, Concordia University, Montreal: 169 str.

Matis, K. A. in Zouboulis, A. I. 1995. Electrolytic flotation: An unconventional technique. In *Flotation science and engineering* (Ed, Matis, K. A.) Marcel Dekker, New York.

Matteson, M. J., Dobson, R. L., Glenn, R. W. J., Kukunoor, N. S., Waits, W. H. I. in Clayfield, E. J. 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104: 101-109.

McCafferty, E. 2003. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. *Corrosion Science* 45(7): 1421–1438.

Metcalf and Eddy. 2003. *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. 4th edition. McGraw-Hill, New York, USA: 1819 str.

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga J. R. in Cocke, D. L. 2001. Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84: 29-41.

Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M. D. P. in Ayedi, H. F. 2008. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 150: 124-135.

Moussavi, G., Majidi, F. in Farzadkia, M. 2011. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. *Desalination*, 280(1–3): 127-133.

Murthy, Z. V. P. in Parmar, S. 2011. Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes. *Desalination*, 282(0): 63-67.

Nassef, E. 2012. Removal of Phosphorous Compounds by Electrochemical Technique. *Engineering Science and Technology: An International Journal*, 2(3): 2250-3498.

Nguyen, D. D., Ngo, H. H. in Yoon, Y. S. 2014. A new hybrid treatment system of bioreactors and electrocoagulation for superior removal of organic and nutrient pollutants from municipal wastewater. *Bioresource Technology*, 153: 116-125.

Novikova, S. P., Shkorbatova, T. L. in Sokol, E. Y. 1982. Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation. *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology*, 4(4): 353-357.

Nkoa, R. 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomy Sustainable Development*, 34(2): 473-492.

Ødegaard, H. 2016. The past, the present and the future for Small Water and Wastewater Systems. 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems.

Opher, T. in Friedler, E. 2016. Comparative LCA of decentralized wastewater treatment alternatives for non-potable urban reuse. *Journal of Environmental Management*, 182: 464-476.

Orna, M. V. in Stock, J. 1989. *Electrochemistry, past and present*. ISBN 0-8412-1572-3. Columbus, OH: American Chemical Society: 606 str.

Otterpohl, R. 2004. New technological development in ecological sanitation. In: GTZ and IWA (Eds.), *ecosan – closing the loop*, Eschborn: GTZ.

Phalakornkule, C., Polgumhang, S. in Tongdaung, W. 2009. Performance of an Electrocoagulation Process in Treating Direct Dye: Batch and Continuous Upflow Processes. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 57(2): 88-282.

Picard, T., Cathalifaud-Feuillade, G., Mazet, M. in Vandensteendam, C. 2000. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(1): 77-80.

Perry, R.H. 1999. *Chemical Engineers Handbook*, Sevent Edition. McGraw-Hill, New York: 2582 str.

Quasim, S. R. 1999. *Wastewater treatment plants: planning, design, and operation*. Second Edition. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida: 1107 str.

Real, A., Garcia-Martinez, A. M., Pidre, J. R., Coello, M. D. in Aragon, C. A. 2016. Environmental assessment of an EBPR-SBR devoted to small populations: IWA 2016.

Refaey, S. A. M., Taha, F. in Abd El-Malak, A. M. 2004. Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole. *Applied Surface Science*, 236(1-4): 175-185.

Roš, M. in Zupančič, G. D. 2010. *Čiščenje odpadnih voda*. ISBN 978-961-92734-3-2. Velenje, Visoka šola za varstvo okolja: 327 str.

Roš, M. 2015. Sodobni postopki čiščenja odpadnih vod, Zbirka Zelena Slovenija. ISBN 978-961-6283-54-0. Celje, Fit media: 208 str.

Ryan, P. E., Stanczyk, T. F. in Parekh, B. K. 1989. Solid/Liquid separation using alternating current electrocoagulation. International Symposium on Solid/Liquid Separation: Waste Management and Productivity Enhancement: 469–478.

Sahu, O., Mazumdar, B. in Chaudhari, P. K. 2014. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. Environmental Science and Pollution Research, 21(4): 2397- 2413.

Şengil, I. A. in Özacar, M. 2009. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials, 161: 1369-1376.

Shalaby, A., Nassef, E., Mubark, A. in Hussein, M. 2014. Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium electrodes. American Journal of Environmental Engineering and Science, 1(5): 90-98.

Shen, F., Chen, X., Gao, P. in Chen, G. 2003. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. Chemical Engineering Science, 58(3-6): 987-993.

Sillanpää, M. 2014. Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. Oxford, Butterworth-Heinemann: 382 str.

Sillen, C. W. M. P., Barendrecht, E., Janssen, L. J. J. in Van Stralen, S. J. D. 1980. Gas bubble behaviour during water electrolysis. Hydrogen energy progress, 1: 175-193.

SIST ISO 11923:1998; Kakovost vode – Določevanje suspendiranih snovi s filtracijo skozi filter iz steklenih vlaken.

SIST ISO 5815-1:2003. Kakovost vode – Določevanje biokemijske potrebe po kisiku po n dneh (BPKn) – 1. del: Metoda razredčevanja in cepljenja z dodatkom alitiosečnine.

Šivic, A. 2018. Elektrokoagulacijsko mešalo. Patent: SI 25287 (A), 2017-01-09. Ljubljana, Urad RS za intelektualno lastnino: 5 str.

Šivic, A., Atanasova, N., Puig, S. in Griessler Bulc T. 2018. Ammonium removal in landfill leachate using SBR technology: dispersed versus attached biomass. Water Science & Technology, 77.1: 27-38.

Tao, W., Fattah, K.P. in Huchzermeier, M.P. 2016. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. Journal of environmental Management, 169: 46-57.

Terrazas, E., Vázquez, A., Briones, R., Lázaro, I. in Rodríguez, I. 2010. EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3): 809-816.

Tezcan Un, U., Kandemir, A., Erginel, N. in Ocal, S. E. 2014. Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Management*, 146(0): 245–250.

Tezcan Un, U., Koparal, A. S. in Bakir Ogutveren, U. 2009. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. *Journal of Environmental Management*, 90(1): 428-433.

Tchamango, S., Nanseu-Njiki, C. P., Ngameni, E., Hadjiev, D. in Darchen, A. 2010. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of the Total Environment*, 408(4): 947-952.

Tir, M. in Moulai-Mostefa, N. 2008. Optimization of Oil Removal from Oily Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Method. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1): 107-115.

Urbanič, G. in Toman, M. J. 2003. *Varstvo celinskih voda*. Ljubljana, Študentska založba: 95 str.

Uredba o odvajanju in čiščenju komunalne odpadne vode. Ur. l. RS 98/15 in 76/17: 12234-12257.

Uredba o odlagališču odpadkov. Ur. l. RS 10/14, 54/15 in 36/16: 828-876.

US EPA. 1979. *Inspectors Guide for Evaluation of Municipal Wastewater Treatment Plants*. Washington DC 20460: 338 str.

Vakil, K. A., Sharma, M. K., Bhatia, A., Kazmi, A. A. in Sarkar, S. 2014. Characterization of greywater in an Indian middle-class household and investigation of physicochemical treatment using electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 130(0): 160–166.

Von Sperling, M. 2007. *Biological Wastewater Treatment Series, Vol. 1, Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*, ISBN: 1 84339 161 9. World Health Organisation Water Series, IWA publishing, London: 304 str.

Vandamme, D., Pontes, S. C. V., Goiris, K., Foubert, I., Pinoy, L. J. J. in Muylaert, K. 2011. Evaluation of electro-coagulation-flocculation for harvesting marine and freshwater microalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, 108(10): 2320–2329.

Vasudevan, S., Lakshmi, J. in Sozhan, G. 2009. Studies on the removal of iron from drinking water by electrocoagulation – A clean process. *Clean - Soil, Air, Water* 37(1): 45–51.

Vasudevan, S., Sheela, S. M., Lakshmi, J. in Sozhan, G. 2010. Optimization of the process parameters for the removal of boron from drinking water by electrocoagulation – A clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(7): 926–933.

Vončina, D. 2004. Elektriški tehnološki procesi; 1. Del – Elektrolitski procesi. Ljubljana, Univerza v Ljubljani; Fakulteta za elektrotehniko: 85 str.

Wang, C., Chou, W. in Kuo, Y. 2009. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1): 81–86.

Worsfold, P. J., Gimbert, L. J., Omaka, O. N., Hanrahan, G., Gardolinski, P. C. F. C., Haygarth, P. M., Turner, B. L., Keith-Roach, M. J. in McKelvie, I. D. 2005. Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils. *Talanta*, 66(2): 273-293.

WPCF and ASCE. 1977. Wastewater Treatment Plant Design, 2nd ed. Water Pollution Control Federation Manual of Practice No.: 8, Washington, DC and American Society of Civil Engineers Manual on Engineering Practice No.: 36, New York, NY: 560 str.

Yahiaoui, O., Aizel, L., Lounici, H., Drouiche, N., Goosen, M. F. A., Pauss, A. in Mameri, N. 2011. Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. *Desalination*, 270(1–3): 84-89.

Yetilmezsoy, K., Ilhan, F., Sapci-Zengin, Z., Sakar, S. in Gonullu, M. T. 2009. Decolorization COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: a post-treatment study. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 120-132.

Yongbo, L., Yang, Y. in Shuai, W. 2011. The study of phosphorus removal by electrocoagulation with iron-anodes. *Advanced Materials Research*, 183-185: 417-421.

Yu, M. J., Koo, J. S., Myung, G. N., Cho, Y. K. in Cho, Y. M. 2005. Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal. *Water Science & Technology*, 51(10): 231-239.

Zaied, M. in Bellakhal, N. 2009. Electrocoagulation Treatment of Black Liquor from Paper Industry. *Paper of Hazardous Materials*, 163(2-3): 995- 1000.

Zakon o vodah. Ur. l. RS 67/02, 57/08, 57/12, 100/13, 40/14, 56/15: 6551 str.

Zhang, L., Xue, G., Zhang, N., Liu, S., Duan, A. in Wang, L. 2011. Decolorization study of coking wastewater by continuous electrocoagulation process. ICMREE2011 – Proceedings 2011 International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment. Shanghai, IEEE, 1: 860–863.

Zhang, S., Zhang, J., Wang, W., Li, F. in Cheng, X. 2013. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. Solar Energy Materials and Solar Cells, 117(0): 73-80.

Zhao, Y., Wang, J., Luan, Z., Peng, X., Liang, Z. in Shi, L. 2009. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. Journal of Hazardous Materials, 165: 1193–1199.

ZRC SAZU, Slovar slovenskega knjižnega jezika. 2005. Izdala Slovenska akademija znanosti in umetnosti in Znanstvenoraziskovalni center Slovenske akademije znanosti in umetnosti, Inštitut za slovenski jezik Frana Ramovša. Ljubljana, DZS: 1714 str.

Žerjav, G. in Finžgar, M. 2016. Korozija aluminija in njegovih zlitin. Vakumist, 36(2): 4-10.

Internetni viri:

Aluminij, gostota trdnih snovi pri temperaturii 20°C:

<http://www2.arnes.si/~oskrat11s/fizika/vsebine%208%20razred/gostota/Tabela%20gostot.htm>
(pridobljeno 2.4.2017).

ARSO: <http://evode.arso.gov.si/> (pridobljeno 12. 4. 2017).

DEQ. Activated sludge process control. State of Michigan, Department of Environmental Quality.
800-662-9278 Environmental Assistance Center; 105 str.

https://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-ot-activated-sludge-manual_460007_7.pdf
(pridobljeno 1.3.2018).

E-pH (Pourbaix) diagram

Za aluminij: <http://www.corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm>; za železo: https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram (pridobljeno 16. 5. 2017).

Premier Tech Aqua: https://www.google.si/#q=dpec+self+cleaning+phosphorus+removal+unit&*
(pridobljeno 12. 2. 2017).

SNF Floerger: <https://www.snf.us/wp-content/uploads/2014/08/Coagulation-Flocculation.pdf>
(pridobljeno 15.5.2017).

Statistični urad RS: <http://www.stat.si/StatWeb/News/Index/5966> (pridobljeno 12.4.2017).

TNP, 2016-2025. Načrt upravljanja Triglavskega narodnega parka. Javni zavod Triglavski narodni park, Bled: <https://www.tnp.si/assets/Javni-zavod/Nacrt-upravljanja/JZ-TNP-Nacrt-upravljanja-TNP-2016-2025.pdf> (pridobljeno 15.11.2017).

Zbornica komunalnega gospodarstva, 2017:

https://www.gzs.si/zbornica_komunalnega_gospodarstva/vsebina/MKCN (pridobljeno 15.10.2017).

PRILOGA A: KONSTRUKCIJSKE SPREMEMBE EC-MEŠALA

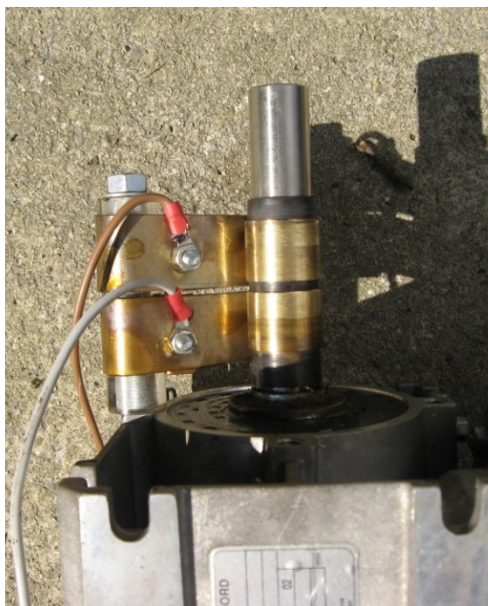
APPENDIX A: CONSTRUCTION CHANGES OF EC STIRRER

Pri konstrukcijski izvedbi smo največ problemov imeli s prenosom električnega toka od napajalnika do elektrod. V preglednici A1 so predstavljeni posamezni sestavni deli, pri katerih so se pojavili problemi, kakšen je bil problem in končna rešitev.

Preglednica A1: Konstruktivske izboljšave EC-mešala.

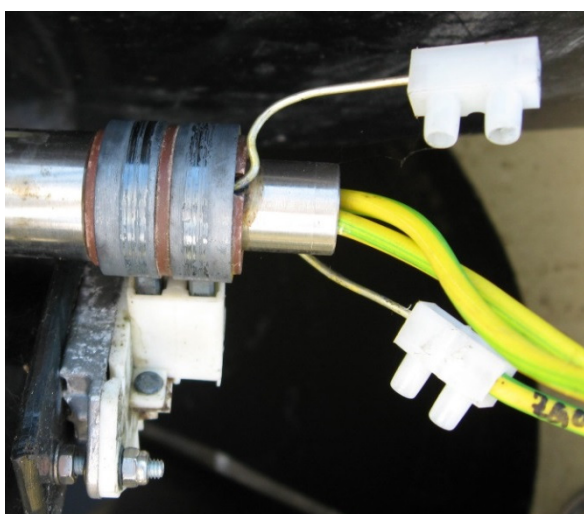
Table A2: Design improvements of EC stirrer.

Sestavni del	Izdelava	Problem	Rešitev
A Drsni obročki	Bakreni obročki (Slika A1) Kontaktni obroček (Slika A2)	Luščenje sloja in kratak stik	Drsni obroček (Maek; tip: AOR 32 295) (Slika A3)
B Krtačke	Bakrene ploščice (Slika A1) Krtačke na vzmeteh (Slika A2)	Odmik ploščic od obročkov in neenakomerna obraba obročkov	Nosilec krtačk (Iskra Avtoelektrika d.d.; tip: 16.906.339(500) (Slika A4)
C Kontakt na elektrodah	- Jedro električnega vodnika, pritrjeno na elektrodo s podložko in matico Jedro električnega vodnika, vstavljeno v izoliran kabelski čevelj in z matico ter podložko fiksirano na elektrodo (Slika A5a) - Jedro električnega vodnika, vstavljeno v navojni vložek in zalito s cinkom (Slika A5b)	Prekinitev kontakta med vodnikom in elektrodo	Navojni vložek, vanj vstavljeno jedro električnega vodnika, stisnjen s kleščami in ovit v termoskrčko z lepilom ter z matico in podložko pritrjen na elektrodo (Slika A6).
D Votla gred	Votla gred, sestavljena iz votle jeklene gredi, ki se zaključí z jekleno ploščo, na katero je s štirimi vijaki pritrjena pleksi plošča, se nadaljuje v pleksi votlo cev, na katero so nasajene elektrode (Slika A5).	Material pleksi je neprimeren za večje izdelave, povzroča nihanje mešala iz osi vrtenja.	Votla jeklena gred tovarniško izdelana po načrtu.



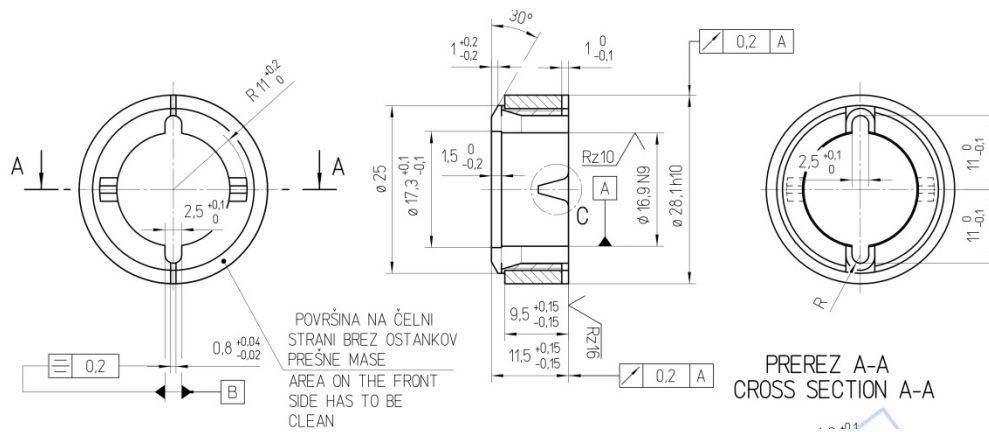
Slika A1: Bakreni obročki in ploščice.

Figure A1: Copper rings and tiles.



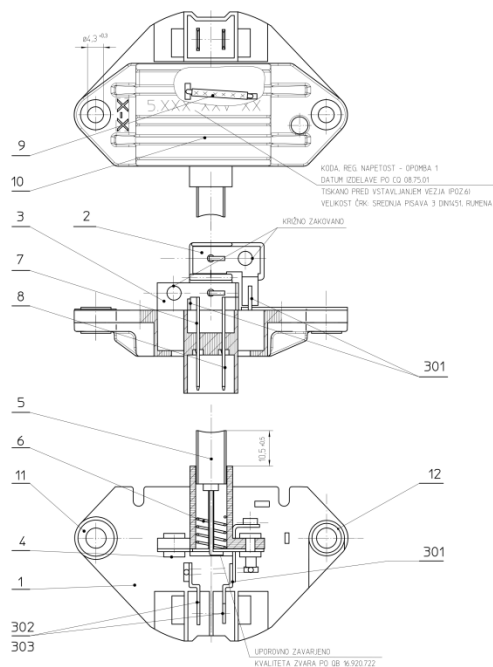
Slika A2: Kontaktni obroček in krtačke na vzmeteh.

Figure A2: Contact ring and brushes on springs.



Slika A3: Drsni obroček (Maek; tip: AOR 32 295).

Figure A3: Sliding ring (Maek; tip: AOR 32 295).



Slika A4: Nosilec krtačk (Iskra Avtoelektrika, d. d.; tip: 16.906.339(500)).

Figure A4: Brush holder (Iskra Avtoelektrika, d. d.; tip: 16.906.339(500)).

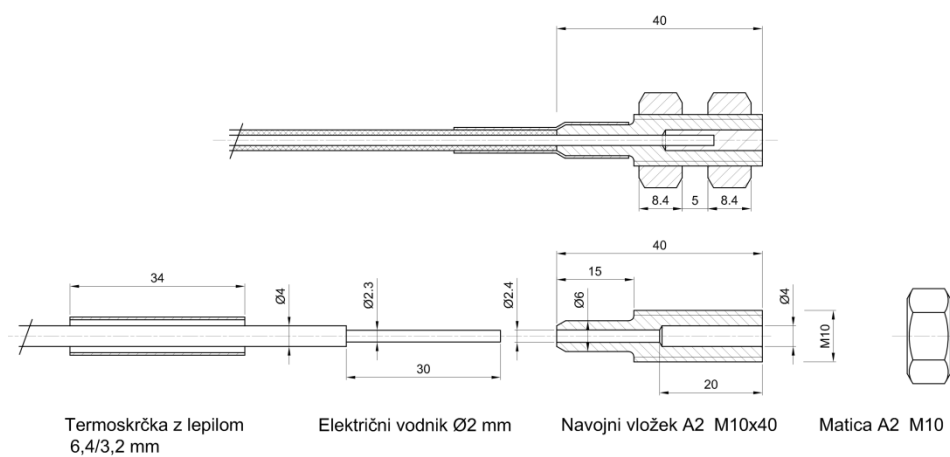


a)

b)

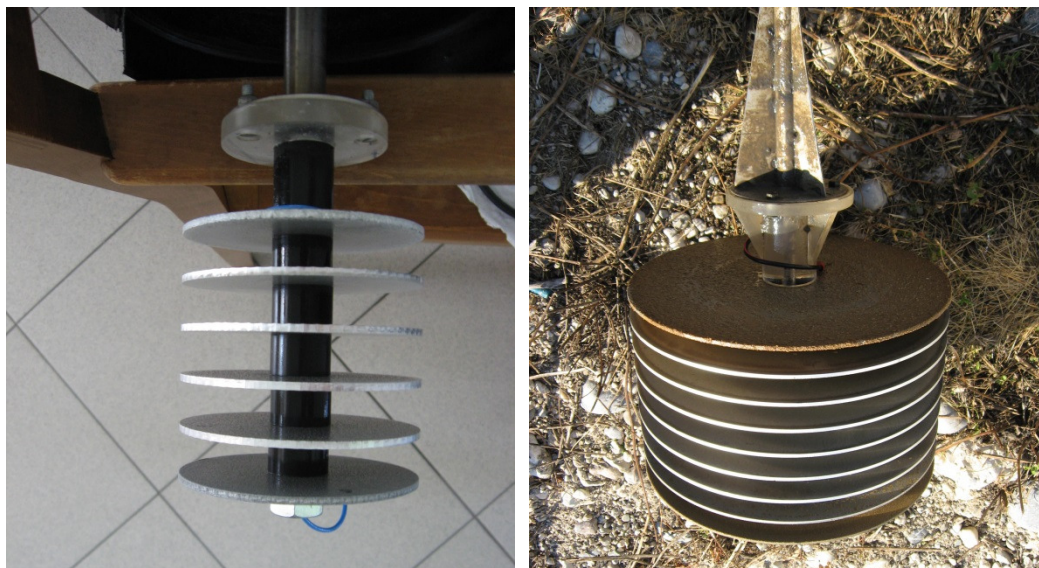
Slika A5: Prekinitev kontakta med električnim vodnikom in elektrodo.

Figure A5: Contact interruption between electrical conductor and the electrode.



Slika A6: Navojni vložek.

Figure A6: Threaded insert.



Slika A7: Gred a) LEC-mešala, b) pilotnega EC-mešala.

Figure A7: Shaft a) LEC stirrer, b) pilot EC stirrer.

PRILOGA B: **PATENT** (Šivic, 2018; patent: SI 25287 (A))

APPENDIX B: **PATENT** (Šivic, 2018; patent: SI 25287 (A))

1

ELEKTROKOAGULACIJSKO MEŠALO

Predmet izuma je mobilno elektrokoagulacijsko mešalo z vrtečimi kovinskimi ploščami, ki so priključene na električno napetost.

Plošče so izdelane iz aluminija ali železa. Med ploščami, potopljenimi v vodo, steče električni tok. Elektrolitska oksidacija izrabljajoče se anode povzroči nastajanje koagulantov (kovinskih ionov) oziroma proces elektrokoagulacije. Sam proces elektrokoagulacije je že znan in ni predmet tega izuma.

Tehnični problem, ki ga rešuje ta izum je intenzivni pretok vode med vrtečimi ploščami priključenimi na električno napetost. Do sedaj znane rešitve so izvedene s fiksnimi ploščami, preko katerih vodni tok ustvarja klasično mešalo, nameščeno v bližini plošč.

Elektrokoagulacijsko mobilno mešalo ima prednost pred fiksnimi ploščami pri uporabi v procesih odstranjevanja različnih nečistoč iz odpadne vode, ker izvedba omogoča enostavnejšo vgradnjo in vzdrževanje. Mobilno elektrokoagulacijsko mešalo, v obliki ravnih plošč, ki so spojene z električnim napajalnikom in so vse rotirajoče, niso vezane na ohišje, ohišje je lahko različnih oblik in velikosti. EC mešalo se lahko vstavi v različne tehnološke procese čiščenja odpadnih vod, je inovacija in novost, ki omogoča praktično in široko uporabo elektrokoagulacije ter enostavno vzdrževanje elektrokoagulacijskega mešala. Z vrtenjem v vodi se namreč ploščam sproti čisti površina in s tem se doseže boljši učinek koagulacije. Dodatni učinek samočiščenja kovinskih plošč se doseže s spremembo polaritete.

Elektrokoagulacija je teoretično raziskana in njena uporabnost dokazana s številnimi laboratorijskimi testi. Zaradi problemov okoli vgradnje in vzdrževanja fiksnih plošč pa je njena praktična uporaba relativno redka. V javno dostopnih podatkih nisem zasledila patenta, ki bi problem vgradnje in vzdrževanje opreme za elektrokoagulacijo razreševal na način kot elektrokoagulacijsko mešalo, ki je predmet tega izuma.

Elektrokoagulacijsko mešalo se bo lahko uporabljalo v procesih odstranjevanja različnih nečistoč iz odpadne vode in sicer v kovinski industriji, industriji papirja in celuloze, rudarstvu, živilski industriji, industriji barvil, za odstranjevanje maščob in olj, organskih snovi, ... Lahko se pa uporablja tudi za odstranjevanje fosforja iz komunalne odpadne vode.

2

Izum, elektrokoagulacijsko mešalo, je prikazan na sliki 1, in sicer je prikazan primer vgradnje mešala s podstavkom 16, na posodo 17 v kateri je odpadna voda.

Elektrokoagulacijsko mešalo sestavljajo:

- katoda - kovinska plošča 1, ki je galvansko vezana na negativni (-) pol električne napetosti,
- anoda - kovinska plošča 2, ki je galvansko vezana na pozitivni (+) pol električne napetosti,
- bipolarni elektrode - kovinske plošče 3 se nahajajo med katodo 1 in anodo 2,
- votla gred 4 je izdelana iz ustreznega jekla in je vpeta v reduktor 13, ki je gnan z električnim motorjem 14, nanjo so nasajene plošče 1,2 in 3
- zaščitna cev 5 okoli gredi je izdelana iz električno neprevodne plastike,
- distančniki 6 med ploščami so izdelani iz električno neprevodne plastike, nameščeni nad zaščitno cev 5,
- zaščitna cev 5, distančniki 6 in plošče 1,2,3 so speti med podloškama 7 in matico 8,
- puša 9 iz električno neprevodne plastike je nasajena na gredi 4,
- kontaktna obročka 10 iz bronzne litine ustreznih kvalitete, po katerih drsijo oglene krtačke 11, sta nasajena na puši 9,
- enosmerni električni napajalnik 12 – nanj so z ustreznimi električnimi vodniki 18 vezane krtačke 10,
- električni vodniki 15 potekajo iz kontaktnih obročkov 10, po votli gredi 4, do kovinskih plošč 1,2.

Napetost in tok, ki ga daje napajalnik, sta odvisna od želene gostote toka na ploščah 1,2, in 3, oziroma želenega procesa elektrokoagulacije. Električna povezava med kontaktnima obročkoma 10 in ploščama 1 in 2 je izvedena preko votle gredi 4 z ustreznima električnima vodnikoma 15 in s tem je omogočena mobilnost mešala. Hitrost vrtenja elektrokoagulacijskega mešala je 80 do 135 obratov na minuto.

Elektrokoagulacijsko mešalo je s podstavkom 16 lahko pritrjeno na posodo 17 za čiščenje odpadne vode različnih oblik in velikosti (valjaste, kvadratne, predeljene,...).

Sama izdelava elektrokoagulacijskega mešala (material plošč, debelina (t), premer (d), razmak med ploščami (s), povezava med ploščami, dolžina gredi, napetost in tok) se določi glede na sestavo odpadne vode oziroma katere nečistoče se želi z elektrokoagulacijo izločiti iz nje in glede na volumen reaktorja ter na podlagi zadrževalnega časa.

3

PATENTNI ZAHTEVKI

1. Elektrokoagulacijsko mešalo

označeno s tem,

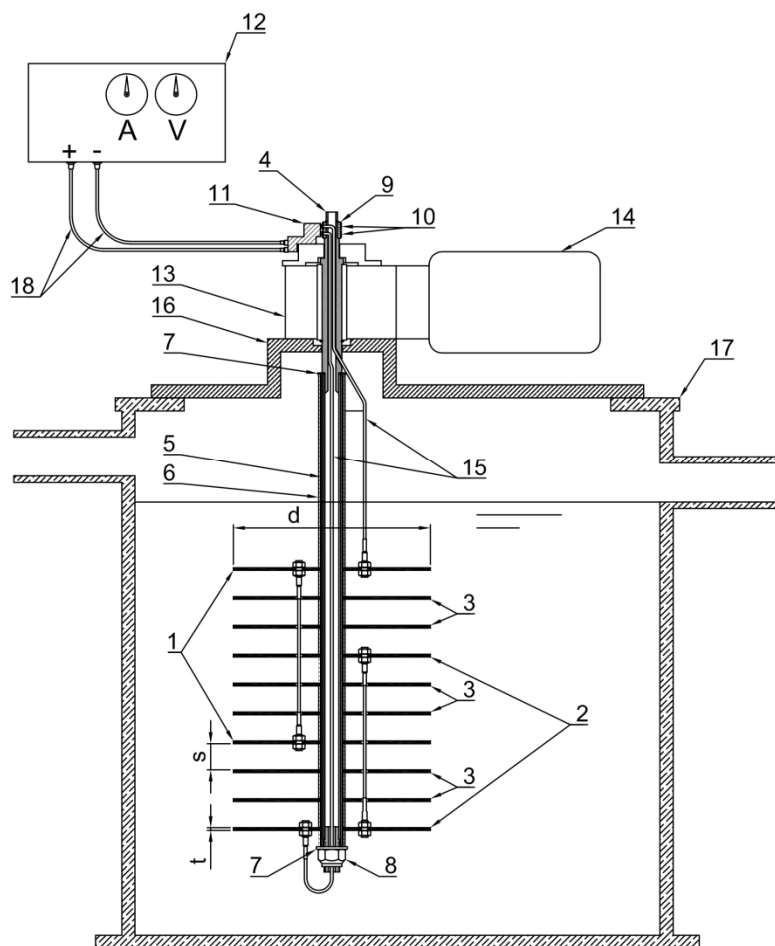
da so plošče (1, 2, 3) vrtljive elektrode vezane z izvorom električne napetosti tako, da električni tok med ploščami in tok odpadne vode ustvarita optimalne pogoje za tehnološki proces elektrokoagulacije.

2. Elektrokoagulacijsko mešalo po zahtevku 1,

označeno s tem,

da ima votlo gred (4), skozi katero potekata električna vodnika (15), ki povezujeta kontaktna obročka (10) in kovinske plošče (1, 2), in je s tem omogočena mobilnost elektrokoagulacijskega mešala.

1/1



Slika 1