



ČIŠČENJE ODPADNE VODE IZ FARMACEVTSKE INDUSTRIJE Z MBR IN OZONOM

MATEJ ČEHOVIN¹, ALOJZ MEDIC², GREGOR KASTELIC³,
dr. ANDREJA ŽGAJNAR GOTVAJN⁴

Povzetek

Odpadna voda iz farmacevtske industrije je lahko močno obarvana in vsebuje organske snovi, ki so težko razgradljive s konvencionalnimi mikrobiološkimi postopki čiščenja. Cilj raziskave je bil ugotoviti prispevek membranskega bioreaktorja (MBR) in ozonacije kot dodatne stopnje čiščenja pred izpustom tovrstne vode na čistilno napravo za komunalne odpadne vode. V prezračevalnem bazenu se je z MBR-jem dvignila koncentracija aktivnega blata za 2,5–3,5-krat s približno 5,0 g L⁻¹ na 12,5–17,5 g L⁻¹, kar se je odrazilo v dodatnem 15–26-odstotnem znižanju KPK s 520–640 mg L⁻¹ na 430–470 mg L⁻¹. Filtrat iz MBR-ja je dosegal izstopno motnost 0,2–0,7 NTU oz. pod 1 mg L⁻¹ skupnih suspendiranih snovi. Ustrezno razbarvanje MBR-filtrata smo dosegli pri dozah ozona 120–160 g m⁻³, ob tem pa smo dosegli dodatno 15–25-odstotno znižanje KPK na 270–360 mg L⁻¹, dvig BPK₅ z okoli 20 mg L⁻¹ na 30–60 mg L⁻¹ ter 250–350-odstotno povečanje biorazgradljivosti, podane z razmerjem BPK₅/KPK.

Ključne besede: biorazgradljivost, membranski bioreaktor, odpadna voda, oksidacija, ozon, razbarvanje, ultrafiltracija

Abstract

Wastewater from pharmaceutical industry can be heavily coloured and can contain poorly biodegradable organic matters, thus making conventional biological treatment less efficient. The aim of our research was to investigate the effects of Membrane Biological Reactor (MBR) and ozonation as supplementary treatment steps of such wastewater, prior to its discharge to municipal wastewater treatment plant. Using MBR, mixed liquor suspended solids concentration in the biological aeration tank was increased by 2.5-3.5 fold from approx. 5.0 g L⁻¹ to 12.5-17.5 g L⁻¹. This resulted in additional 15-26 % COD reduction from 520-640 mg L⁻¹ to 430-470 mg L⁻¹. Turbidity of MBR filtrate was 0.2-0.7 NTU, and total suspended solids concentration below 1 mg L⁻¹. Ozonation of MBR filtrate with ozone dosages of 120-160 g

- 1 Matej Čehovin, univ. dipl. inž. VKI, MAK CMC tehnologija vode, d. o. o. in Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo, Inštitut za zdravstveno hidrotehniko, mladi raziskovalec
- 2 Alojz Medic, univ. dipl. inž. kem. inž., MAK CMC tehnologija vode, d. o. o., razvojni sodelavec
- 3 Gregor Kastelic, univ. dipl. inž. kem. inž., MAK CMC tehnologija vode, d. o. o., samostojni razvijalec
- 4 Dr. Andreja Žgajnar Gotvajn, univ. dipl. inž. kem. inž., Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Katedra za kemijsko procesno, okoljsko in biokemijsko inženirstvo, predstojnica



m^{-3} resulted in adequate decolourisation with further 15-25% reduction of COD to 270-360 mg L^{-1} and an increase of BOD_5 from approx. 20 mg L^{-1} to 30-60 mg L^{-1} . After ozonation, biodegradability of treated wastewater, expressed as the ratio BOD_5/COD , was increased by 250-350 %.

1. UVOD

Industrijska odpadna voda po nastanku in sestavi ni podobna komunalni odpadni vodi. Vsebuje lahko bistveno povečane koncentracije specifičnih organskih snovi ali njihovih razgradnih produktov, ki neugodno vplivajo na bilanco kisika v površinskih vodah (merjeno kot KPK in BPK_5), so strupeni, obstojni in se kopičijo v organizmih in okolju, ali anorganskih onesnažil, kot so (težke) kovine, snovi, ki prispevajo k eutrofikaciji vodnega okolja (dušik, fosfor), ter halogenih spojin (klor, brom), ki so neposredno ali posredno strupene. Odpadna voda iz farmacevtske industrije pa je še posebej problematična, saj je lahko tudi močno obarvana in vsebuje aktivne zdravilne učinkovine. V Republiki Sloveniji za to področje veljajo določila po Uredbi o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo [15] ter po Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih voda iz komunalnih čistilnih naprav [16], razen če se za ravnanje s takšno odpadno vodo uporablja drug veljaven predpis. Pri odvajanju industrijske odpadne vode v javno kanalizacijo ali posrednem in neposrednem odvajanju v vode se takšna voda zato običajno fizikalno-kemijsko in mikrobiološko čisti še pred izpustom iz vira nastanka. Visok delež industrijske odpadne vode v skupni količini odpadne vode na komunalni čistilni napravi namreč lahko zavira procese mikrobiološkega čiščenja in slabša učinke čiščenja tudi pod dovoljene meje, določene z lokalnimi in mednarodnimi predpisi ter standardi.

Visoko obremenjene odpadne vode zahtevajo velike prostornine reaktorjev in velike čistilne naprave [18]. Zaradi prostorskih omejitev, potreb po povečanju proizvodnih zmogljivosti v industriji, nezadostnih zmogljivosti obstoječih čistilnih naprav ali višjih zahtev standardov čiščenja, so se razvili tehnološki postopki, ki omogočajo doseganje višjih učinkov čiščenja ob enaki ali celo manjših volumnih reaktorjev. Mednje sodijo membranski postopki z ultrafiltracijo, ki jih imenujemo membranski bioreaktorji (*angl. Membrane Biological Reactor*). Ta tehnologija je dejansko kombinacija čiščenja z aktivnim blatom in ločevanjem očiščene odpadne vode od biomase z mikro- (0,08–2,00 μm) ali ultrafiltracijo (0,005–0,200 μm). Tak tip reaktorja tako združuje funkcije konvencionalnega prezračevalnika, sekundarnega usedalnika in peščenega filtra [6]. Kot rezultat dobimo izjemno čist iztok očiščene odpadne vode brez suspendiranih delcev, zato ga velikokrat ni treba dodatno obdelovati ali dezinficirati, ne potrebujemo niti sekundarnega usedalnika, koncentracije aktivnega blata v prezračevalniku so lahko višje in s tem proces hitrejši, bistvena prednost pa je tudi v tem, da nimamo težav z ločevanjem napih-njenega blata [14]. Na ta način dejansko stabiliziramo proces biološkega čiščenja in omogočimo biološko čiščenje tudi manj biorazgradljivih strupenih onesnaževal, ki jih velikokrat najdemo ravno v farmacevtskih odpadnih vodah [6]. Membrane v sistemih MBR-ja so narejene iz različnih materialov (keramika, plastika, kovine), ki imajo ustrezno mehansko in kemijsko odpornost, lahko so potopljene v prezračevalnik ali pa so od njega ločene [14]. Imajo različno konfiguracijo, lahko so ravninske ali cilindrične, se pa mašijo in jih je treba občasno čistiti, pri

čemer si pomagamo s povratnim tokom zraka ali tekočine, lahko pa uporabimo tudi kemijski postopek čiščenja (baza, kislina ali oksidant). Postopki MBR-ja se učinkovito uporabljajo v čiščenju odpadnih vod farmacevtske industrije, ki vsebujejo aktivne učinkovine [4, 18], vendar pa samostojno niso vedno učinkoviti in jih je zato treba nadomestiti ali kombinirati z drugimi fizikalno-kemijskimi postopki [11].

V zadnjem času vedno bolj stopajo v ospredje napredni oksidacijski procesi (AOP – *angl. Advanced Oxidation Processes*), ki temeljijo na tvorbi hidroksilnega radikala ($\text{OH}\cdot$) kot enega izmed najmočnejših oksidantov za popolno ali delno oksidacijo organskih snovi [12]. Ena izmed najpogostejše uporabljenih tehnik je ozonacija, saj je ozon močan oksidant, ki je sposoben oksidirati številne organske snovi, je dobro topen v vodi, nastali produkti pa so običajno bolj biorazgradljivi, saj sam proces lahko vodi k popolni mineralizaciji organskih komponent ali pa pretvori hidrofobne organske molekule v bolj polarne biorazgradljive molekule [1]. Ozon z organskimi molekulami reagira na dva načina: z direktno reakcijo kot molekularni ozon ali pa s tvorbo sekundarnega močnega oksidanta, hidroksilnega radikala [2]. Dejanski mehanizem je odvisen od vrste organskih snovi in pogojev v sistemu, tako da pri nižjih pH-vrednostih prevlada direktna elektrofilna reakcija ozona s specifičnimi funkcionalnimi skupinami organskih snovi (npr. z nenasičenimi in aromatskimi ogljikovodiki, ki vsebujejo hidroksilne, metilne in aminoskupine), kar omogoča čiščenje specifičnih odpadnih vod [10]. Pri alkalnih pH-jih pa prevlada indirektna ozonacija, ko ozon tvori že prej omenjeni hidroksilni radikal, ki je izredno neselektiven oksidant [9]. Pomembna omejitev procesa ozonacije je visoka cena tvorbe ozona, ki ga je treba proizvajati na mestu uporabe, učinkovitost procesa je določena z masnim transportom ozona iz plinske v tekočo fazo, kar je zaradi slabe topnosti ozona velik problem [7]. Zato se ozon velikokrat kombinira s peroksidom, da dosežemo boljši izkoristek, lahko dodamo tudi različne katalizatorje (npr. Fe^{2+}), aktivno oglje ali zeolite, vedno pa velja, da je optimalno dozo oz. razmerje reaktantov smiselno določiti za vsak primer posebej [9].

Ozonacija se vedno bolj uporablja pri čiščenju farmacevtskih odpadnih vod, saj tako na učinkovit način odstranimo problematična onesnaževala, tudi antibiotike, pri tem pa moramo posebno pozornost nameniti morebitnim škodljivim intermedijem, saj so številni izmed njih lahko tudi biološko aktivni [3, 13]. Zato je bil namen našega dela preiskati uporabnost membranskega bioreaktorja (MBR) in ozonacije kot dodatne stopnje čiščenja farmacevtske odpadne vode pred izpustom na čistilno napravo za komunalne odpadne vode. Na ta način bi lahko zmanjšali obremenitev farmacevtske odpadne vode in predvsem odstranili morebitne prisotne biološko aktivne komponente, ki zaviralno vplivajo na biomaso v komunalni čistilni napravi.

2. MATERIALI IN METODE

2.1. Lastnosti odpadne vode

Kot vzorec smo zajeli tehnološko odpadno vodo, predhodno mehansko in delno biološko očiščeno na obstoječi industrijski čistilni napravi, tik pred izpustom v javno kanalizacijo oz. na komunalno čistilno napravo. Za industrijske procese v farmaciji so značilna nihanja kakovosti parametrov odpadne vode, saj se izvori le-te lahko medsebojno razlikujejo glede na način

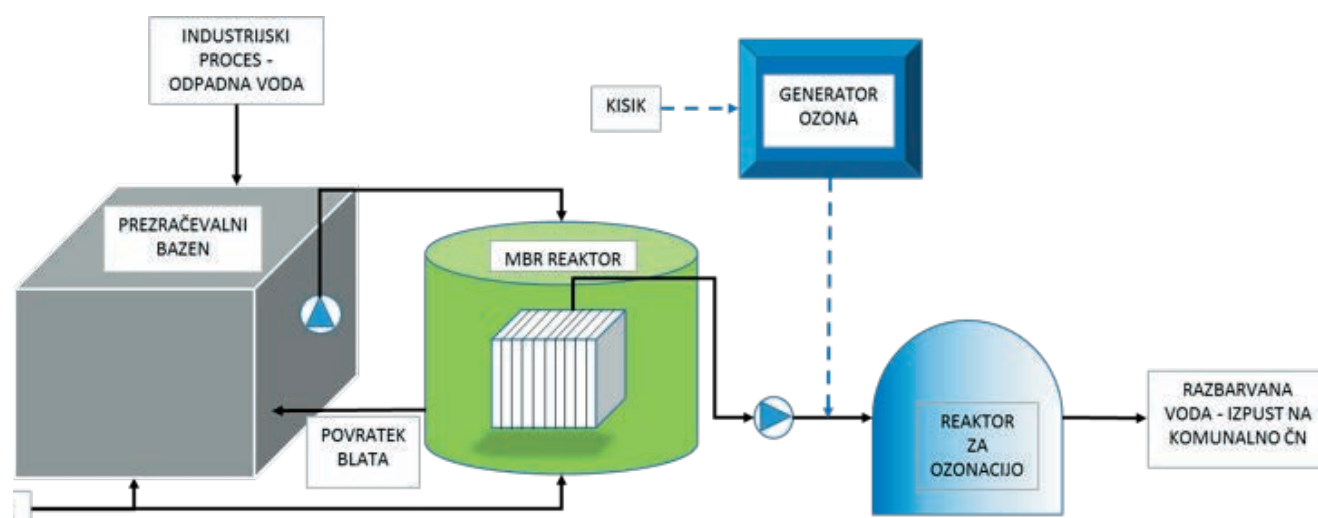


produkcije, vrsto, količino in medsebojno razmerje posameznih proizvedenih izdelkov, ki lahko vsebujejo tudi aktivne zdravilne učinkovine (npr. protibolečinska, protivnetna zdravila, antibiotiki itd.), kar vodi k nihanju sestave odpadne vode in s tem njene obremenjenosti. Za take vode so značilne obremenitve s KPK tudi nad 10.000 mg L^{-1} , nizka biorazgradljivost in močna obarvanost [5, 8].

Problem obravnavane odpadne vode je bil predvsem v visoki organski obremenitvi (KPK) in nizkem razmerju BPK_5/KPK , torej nizki biorazgradljivosti. Poleg tega je bil iztok iz industrijske čistilne naprave še vedno močno obarvan in kot tak potencialno problematičen za izpust v vodotok tudi po procesu nadaljnjega čiščenja na komunalni čistilni napravi.

2.2. Koncept poskusa

Poskus smo izvedli v poindustrijskem merilu z napravami, obremenitvami in zmogljivostmi, ki jih je mogoče ekstrapolirati tudi na realno velikost naprave. Na sliki 1 je shema naprave. Za ugotavljanje učinkovitosti procesov smo v toku v reaktor MBR in v filtratu zasledovali naslednje parametre: organsko obremenitev, izraženo kot KPK in BPK_5 , koncentracijo aktivnega blata, izraženo kot MLSS (*angl. Mixed Liquor Suspended Solids*), ter obarvanost, izraženo kot SAK (spektralni absorpcijski koeficient) pri valovnih dolžinah 436 nm, 525 nm in 620 nm. Poleg navedenih parametrov smo spremljali koncentracije totalnega in amonijevega dušika, totalnega fosforja, pH-vrednosti, temperature in elektroprevodnosti. Beležili smo masne bilance odpadne vode ozona, kar so nam omogočali avtomatizirani merilni instrumenti (merilniki tlaka, pretoka, in temperature vode ter pretoka in koncentracij ozona).



Slika 1: Shematska ilustracija poskusa

2.2.1. Membranski bioreaktor

V stopnji MBR-ja smo uporabili sistem s potopnim modulom v ločenem reaktorju s povratkom blata (sliki 2, 3). Filtrat iz MBR-ja smo odvajali s pomočjo podtlaka, ki ga je ustvarjala centrifugalna črpalka. Izbran je bil sistem z membrano iz polimernega materiala – PVDF, primerne in obstojnega za pogoje industrijske odpadne vode. Tip membrane je bil ploščni na okvirju.

Nazivna velikost pore je znašala $0,08 \mu\text{m}$, skupna površina membran pa 70 m^2 . Ločen MBR-reaktor je imel efektivno prostornino 8 m^3 , ki se je prezračevala s puhalom za doseganje koncentracij raztopljenega kisika nad 1 mg L^{-1} , in sprotno fizikalno čiščenje membran. Filtracijski fluks je znašal $24\text{--}28 \text{ L m}^{-2} \text{ h}$, pretok pa med $1,67\text{--}1,69 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Filtrat se je prečrpal v rezervoar – reaktor za ozonacijo. Delež blata, ki se je odvajal kot povratek oz. odvečno blato, je znašal 100–300 % dnevne zmogljivosti naprave.

Membrane MBR-ja je treba med kontinuiranim obratovanjem poleg kontinuiranega mehankega čiščenja z zrakom zaradi oblaganja z mineralnimi in organskimi depoziti periodično tudi kemijsko čistiti s kislinskimi in alkalnimi raztopinami (glede na obratovalne pogoje in tip membrane). Indikator potrebe po čiščenju je tlačna razlika oz. TMP (*angl. Trans Membrane Pressure*), ki jo kot gonilno silo procesa ustvarja črpanje filtrata. Med trajanjem poskusa vrednost TMP ni presegla dovoljenih vrednosti 0,05–0,10 bara, ki jih je določil proizvajalec, ne glede na relativno visoke specifične obremenitve. Ko se ustvarijo dovolj visoke vrednosti TMP, zaporedno pranje z alkalnimi in kislimi raztopinami povrne obratovalno zmogljivost membran praktično do karakteristik novih, kar je v našem primeru predstavljalo potrebo po kemijskem čiščenju membran vsaj enkrat mesečno. Reologije membran nismo zasledovali, saj bi za to potrebovali daljše, vsaj nekajmesečno obdobje kontinuiranega obratovanja.



Slika 2: MBR modul (čista voda)



Slika 3: MBR modul med prezračevanjem (čista voda)

2.2.2. Ozonacija

Filtrat iz MBR-ja smo nato razbarvali z ozonom. Uporabili smo generator ozona, ki ga je napajal kisik iz jeklenke, z izstopno koncentracijo ozona 7 ut. %. Doze ozona so znašale do 160 g m^{-3} , pri čemer smo vzorce odvezemali pri različnih dozah ter ugotavljali kinetiko razbarvanja in pretvorb KPK in BPK_5 . Zaradi izboljšanega masnega prenosa ozona smo le-tega uvajali preko injektorskega sistema s statičnimi mešali v tlačni reaktor prostornine 600 L pri 1–4 bara. Voda je bila vezana na merilnik pretoka, temperaturno sondo in merilnik redoks potenciala, plinasta faza v procesu pa še na merilnik koncentracije ozona v odpadnem plinu in destruktore ozona v kisik pred izpustom v atmosfero.



Slika 4: Generator ozona, analizator ozona v odpadnem plinu ter destruktor prebitnega ozona v plinasti fazi

3. REZULTATI IN RAZPRAVA

3.1. Učinki čiščenja na MBR

V tabeli 1 vidimo karakteristike odpadne vode pred MBR-jem in ozonacijo.

Tabela 1: Izbrane lastnosti odpadne vode iz industrijske čistilne naprave pred MBR in ozoniranjem

Parameter	Vrednost	Kriterij za izpust v vode [15]
KPK – iztok iz prezračevalnika (mg L ⁻¹)	460–600	120
BPK ₅ – iztok iz prezračevalnika (mg L ⁻¹)	15–20	25
MLSS – prezračevalnik (g L ⁻¹)	4,6–5,2	/
Temperatura (°C)	22–28	30
Barva – iztok iz prezračevalnika (m ⁻¹):		
– pri 436 nm	140–160	7
– pri 525 nm	60–65	5
– pri 620 nm	30–40	3

Koncentracijo aktivnega blata, izraženo z MLSS, smo pod navedenimi pogoji uspeli v reaktorju MBR povečati za 2,5–3,5-krat glede na prezračevalnik s približno 5,0 g L⁻¹ na 12,5–17,5 g L⁻¹. Postopek mikrobiološke razgradnje smo s tem intenzivirali, to pa je vplivalo na 15–26-odstotno znižanje KPK glede na iztok iz prezračevalnika s 520–640 mg L⁻¹ na 430–470 mg L⁻¹, kot je razvidno iz diagrama 1. Kratkotrajno smo preizkusili tudi koncentracije MLSS do 21 g L⁻¹, s čimer pa opaznega izboljšanja razgradnje KPK nismo dosegli. BPK₅ v filtratu MBR-ja je znašal v povprečju 15–20 mg L⁻¹.

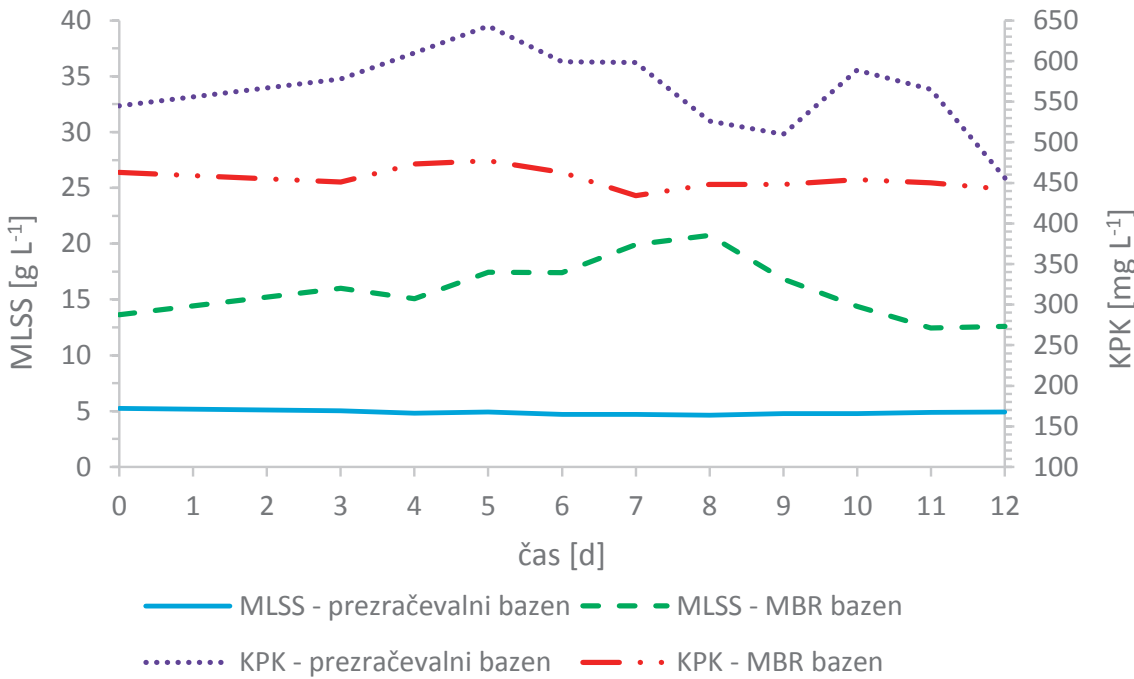


Diagram 1: Primerjava koncentracij MLSS in KPK v prezračevalnem bazenu in reaktorju MBR

Filtrat iz MBR-ja praktično ni vseboval suspendiranih snovi, saj je bila njihova koncentracija pod 1 mg L⁻¹ oz. do motnosti 0,2–0,7 NTU, kar je primerljivo z motnostjo, ki jo dosega pitna voda. Ker smo v nadaljevanju postopka vodo ozonirali, je to pripomoglo k boljšemu izkoristku ozona, ki bi sicer reagiral z delci v vodi, kar bi zmanjšalo učinek oksidacije raztopljenih snovi [8, 17]. Zaradi izboljšanja učinka razgradnje organskih snovi, ki povzročajo obarvanost, se je le-ta znižala že z MBR-ja, kot je navedeno v tabeli 2.

Tabela 2: Delno razbarvanje odpadne vode z MBR – vrednosti SAK

λ [nm]	SAK [m ⁻¹]-prezračevalnik	SAK [m ⁻¹]-reaktor MBR	Povprečno znižanje SAK prezračevalnik – reaktor MBR [%]	SAK [m ⁻¹]-MBR filtrat	Povprečno znižanje SAK prezračevalnik – filtrat MBR [%]
436	140–160	120–130	17	60–100	47
525	60–65	47–53	20	12–30	66
620	30–40	25–30	21	5–11	77

V reaktorju MBR so vrednosti totalnega dušika znašale v povprečju 160 mg L⁻¹, kar je približno dvakratna koncentracija kot v prezračevalnem bazenu. Amonijev dušik se je v MBR-ju znižal vsaj za polovico, z 9,5–16,0 mg L⁻¹ na povprečno 4,1 mg L⁻¹, zato sklepamo, da je zaradi dobrega ozračevanja prišlo do delne nitrifikacije. Koncentracije totalnega fosforja so znašale v reaktorju MBR povprečno 6,4 mg L⁻¹, v prezračevalnem bazenu pa v povprečju 2,8 mg L⁻¹, kar je primerljivo s faktorjem zgoščevanja MLSS, zato sklepamo, da stopnja MBR-ja na skupni fosfor praktično ni imela vpliva.



3.2. Učinki ozonacije

Primarni cilj ozonacije je bil razbarvanje odpadne vode pod vrednosti SAK, primerne za izpuste v vodotoke (tabela 1) [15]. Najbolj kritična glede na lastnosti odpadne vode je bila obarvanost pri valovni dolžini 436 nm (diagram 2), zato smo kinetiko razbarvanja določevali za ta parameter. Za razbarvanje pod mejno vrednost $SAK_{436nm} < 7 \text{ m}^{-1}$ je bila potrebna doza ozona $120\text{--}160 \text{ g m}^{-3}$. Za ustrezno razbarvanje pod mejno vrednost $SAK_{525nm} < 5 \text{ m}^{-1}$ in $SAK_{620nm} < 3 \text{ m}^{-1}$ so bile potrebne doze v povprečju 2,5–3 in 3,5–4,0-krat nižje kot za razbarvanje v primeru SAK_{436nm} . Na sliki 5 vidimo spremembo obarvanosti začetnega vzorca odpadne vode ter vzorcev, obdelanih z različnimi dozami ozona.



Slika 5: Razbarvanje, z leve proti desni: začetni vzorec (filtrat MBR) ter vzorci pri dozi ozona 12,5, 25, 50, 100 in 163 g m^{-3}

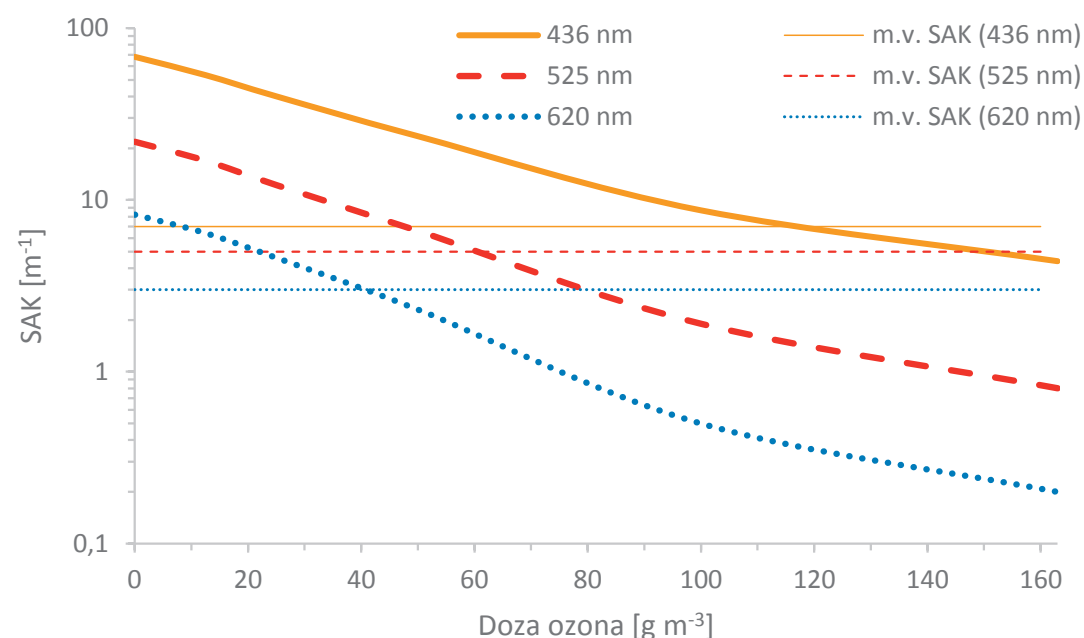


Diagram 2: Razbarvanje filtrata MBR v odvisnosti od doze ozona

Red reakcij posamezne komponente pri ozoniranju odpadne vode običajno ni celo število [8, 17]. Kljub temu lahko kinetiko razbarvanja, torej SAK pri 436 nm [m^{-1}], pri naši raziskavi za praktično uporabo dovolj dobro opišemo z reakcijo 1. reda (enačba 1, diagram 3), če za parameter uporabimo dozo ozona [g m^{-3}]:

$$\ln[SAK_{436nm}] = \ln[SAK_{436nm}]_0 - 0,0181 \cdot [O_3] \quad /1/$$

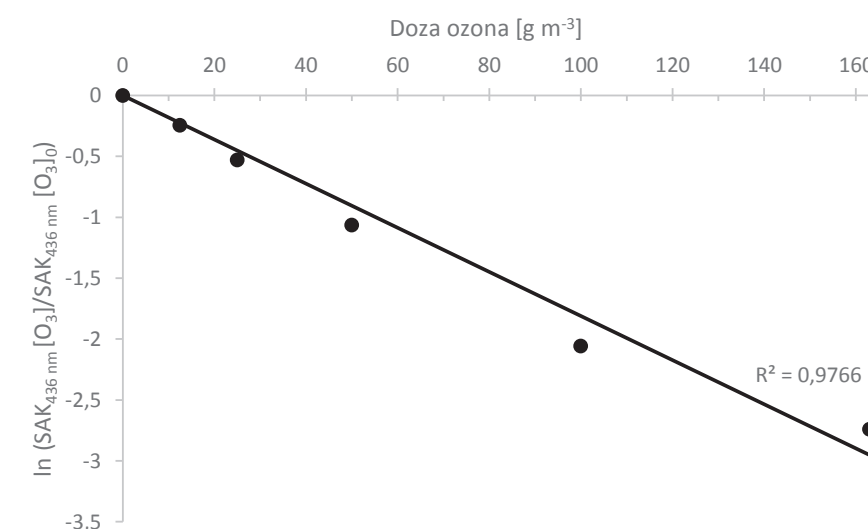


Diagram 3: Kinetika razbarvanja pri valovni dolžini 436 nm v odvisnosti od doze ozona

Poleg razbarvanja je oksidacija z ozonom dodatno za povprečno 20 % znižala koncentracije organske obremenitve, izražene s KPK (diagram 4), obenem pa dvignila koncentracije BPK₅ s $15\text{--}20 \text{ mg L}^{-1}$ na $40\text{--}60 \text{ mg L}^{-1}$. Razmerje BPK₅/KPK, s katerim lahko izrazimo biorazgradljivost, se je po ozoniranju povečalo za 2,5–3,5-krat. Takšna voda je zato primernejša za nadaljnje čiščenje na komunalni čistilni napravi, saj predstavlja bistveno manjšo obremenitev kot v primeru, ko kombinacija MBR-ja in ozonacije ni uporabljena.

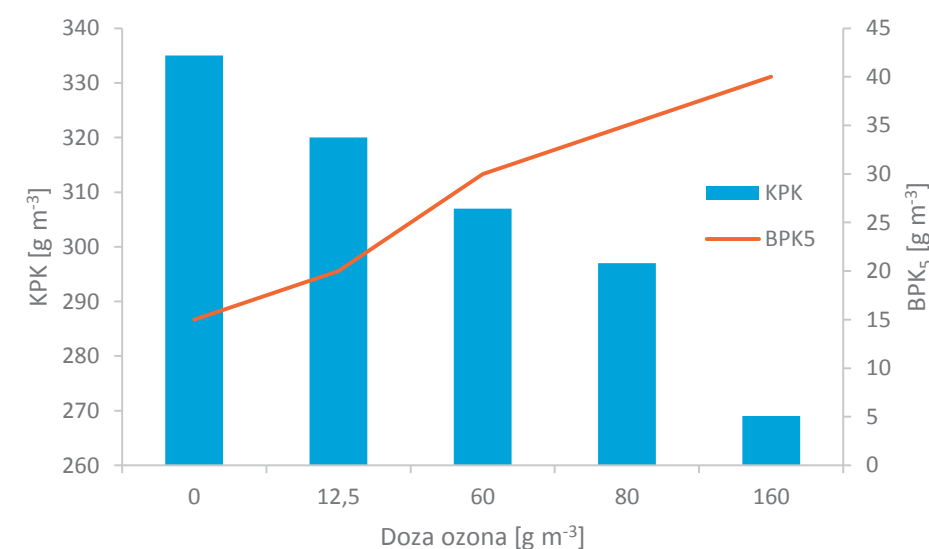


Diagram 4: Zniževanje KPK in naraščanje BPK₅ v odvisnosti od doze ozona



Odpadna voda z visoko koncentracijo organskih snovi je pretežno v reducirani obliki, z nizkim redoks potencialom od -100 do 100 mV. Pri ozoniranju smo dosegali povprečne vrednosti redoks potenciala 270 – 280 mV, kar predstavlja aerobne pogoje, primerne za nitrifikacijo oz. nadaljnjo mikrobiološko razgradnjo z aktivnim blatom. pH-vrednost se je rahlo nižala z začetnih $7,0$ – $7,6$ na $6,6$ – $7,2$, kar pripisujemo nastajanju organskih in mineralnih kislin kot posledici oksidacije organskih spojin, prisotnih v vodi, ki sicer povzročajo obarvanost in KPK ter so se med ozonacijo razgradile [8]. Koncentracija totalnega dušika se med razbarvanjem z ozonom praktično ni spreminjala in je ostala v območju 140 – 160 mg L⁻¹, kar je primerljivo s koncentracijo v filtratu MBR. Koncentracija amonijevega dušika je pri poskusih z ozonom nihala okrog povprečne vrednosti $4,1$ mg L⁻¹ za 15 – 20 %. Na koncentracijo totalnega fosforja ozonacija ni imela vpliva.

4. ZAKLJUČKI IN NADALJNJE DELO

Z uporabo tehnologije smo uspeli bistveno povišati koncentracijo aktivnega blata ter njegovo starost nad 15 dni ter s tem intenzivirati proces biološkega čiščenja tehnološke odpadne vode iz farmacevtske industrije pred njenim izpustom v sistem javne kanalizacije oz. na čistilno napravo za komunalno vodo. Obremenitev s KPK se je dodatno znižala za 15 – 26 %, hkrati pa je filtrat vseboval zelo nizko koncentracijo suspendiranih delcev (< 1 mg L⁻¹). Zaradi tega je bil filtrat toliko primernejši za ozonacijo, s čimer smo želeli odpadno vodo razbarvati do te mere, da je bila primerna za izpust v vodotoke, torej sočasno primerna tudi za izpust v javno kanalizacijo oz. na čistilno napravo za komunalne odpadne vode. Dodatno smo z ozonacijo dosegli v povprečju do 20 -odstotno znižanje koncentracij KPK, dvig BPK₅ in razmerja BPK₅/KPK za 250 – 350 %. S tem se je povečala biorazgradljivost tako obdelane odpadne vode in zmanjšala njena obremenitev na čistilno napravo za komunalno odpadno vodo.

Z raziskavo smo potrdili primernost MBR-ja in ozonacije kot komplementarnih postopkov uveljavljenih fizikalno-kemijskih in bioloških načinov čiščenja farmacevtske odpadne vode. Postopek pa je treba optimirati za vsak tip odpadne vode posebej, saj se le-te lahko zelo razlikujejo po svoji sestavi, tudi če izhajajo iz istega vira, saj se sčasoma spreminjajo količine in razmerja onesnažil. Pri nadaljnjem raziskovalnem delu na obravnavanem področju je treba raziskave razširiti še na proučevanje koncentracij specifičnih mikroonesnažil, njihovih vmesnih in stranskih produktov ter izvesti dodatne raziskave biorazgradljivosti in teste strupenosti.

LITERATURA IN VIRI

- Alvares, A. B. C., Diaper, C., Parsons, S. A.: Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review, *Environmental Technology*, 22, 2001, str. 409–427.
- Arslan-Alaton, I.: The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates, *Chemosphere*, 51(9), 2003, str. 825–833.
- Carbajo, J. B., Petre, A. L., Rosal, R., Herrera, S., Leton, P., Garcia-Calvo, E., Fernandez-Alba, A. R., Perdigon-Melon, J.: Continuous ozonation treatment of ofloxacin: Transformation products, water matrix and aquatic toxicity, *Journal of Hazardous Materials*, 292, 2015, str. 3–43.
- Cheng, S.-F., Lee, Y.-C., Kuo, C. Y., Wu, T. N.: A case study of antibiotic wastewater treatment by using membrane biological reactor system, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 102, 2015, str. 398–401.

- Crittenden, J. C. et al.: *Water Treatment: Principles and Design*, second ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, ZDA, 2005.
- Fenu, A., Gugliemi, G., Jimenez, J., Speransio, M., Saroj, D., Lesjean, B., Brepois, C., Thoeve, C., Nopens, I.: Activated sludge model (ASM) based modelling of membrane bioreactor (MBR) processes: A critical review with special regard to MBR specificities, *Water Research*, 44, 2010, str. 4272–4294.
- Gordon, S. A., Chughtaia, A. R., Smith, D. M.: Revisiting iodometric estimation as a reference method for ozone in laboratory gas streams. *American Laboratory News*, 32 (9), 2000, str. 12–13.
- Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A.: *Ozonation of Water and Wastewater – 2. izdaja*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010.
- Gulyas, H., Bockelmann, D., Hemerling, L., Bahnemann, D., Sekoulov, I.: Treatment of recalcitrant organic compounds in oil reclaiming wastewater by ozone/hydrogen and UV/titanium dioxide, *Water Science and Technology*, 29, 1994, str. 129–132.
- Hoigné, J., Bader, H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Nondissociating organic compounds, *Water Research*, 17, 1983, str. 173–183.
- Jackson, C. H.: *Landfills and Recycling Centers*, Nova Publishing, New York, 2015.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Di Pinto, A. C.: Fentons pretreatment of mature landfill leachate, *Chemosphere*, 54, 2004, str. 1005–1010.
- Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmeidan, K.: Investigating the potential of carbon activated with NH₄Cl for catalysing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process, *Chemical Engineering Research and Design*, 97, 2015, str. 91–99.
- Roš, M.: *Sodobni postopki čiščenja odpadnih vod*, Fit medija, Celje, 2015.
- Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo, Uradni list RS, št. 64/12, str. 6392–6428.
- Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadnih vod iz komunalnih čistilnih naprav, Uradni list RS, št. 45/07, 63/09, 105/10.
- Von Sonntag, C., von Gunten, U.: *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 2010.
- Wang, J., Li, K., Wei, K., Cheng, Y., Wei, D., Li, M.: Performance and fate of organics in a pilot MBR-NF for treating antibiotic production wastewater with recycling NF concentrate, *Chemosphere*, 121, 2015, str. 92–100.