

Znanstveno-stručni skup *“Tehnologije obrade voda”*

Izdavač:

*Akademija tehničkih znanosti Hrvatske
Kačićeva 28, 10000 Zagreb, Hrvatska*

Za izdavača:

prof.dr.sc. Zlatko Kniewald

Urednik:

prof.dr.sc. Branko Salopek

Uredništvo:

Davor Malus, Ivan Mijatović, Aleksandra Anić-Vučinić, Dražen Vouk, Đurđa Vasić-Rački, Nikola Ružinski, Branko Salopek, Siniša Širac, Stanislav Tedeschi

Grafička urednica:

Suzana Pasanec Preprotić, dipl.graf.ing.

Tisak i uvez:

Pasanec d.o.o., Velika Gorica

Naklada:

150 primjeraka

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem **647845**.

Niti jedan dio ovog Zbornika ne smije se umnožavati, fotokopirati, prenositi niti na bilo koji način reproducirati bez pismenog odobrenja izdavača.

Znanstveno-stručni skup



TEHNOLOGIJE OBRADE VODA

Water Treatment Technologies
Proceedings

ZBORNIK RADOVA

Zadar

Hrvatska/Croatia

21.-24. listopada 2007.
21st-24th october 2007.



**AKADEMIJA TEHNIČKIH
ZNANOSTI HRVATSKE**

SADRŽAJ

J. Hrenović, T. Ivanković, A. Farkaš, A. Tofant, M. Rožić, L. Sekovanović, S. Tišma Mogućnosti biološkog pročišćavanja procjednih voda odlagališta otpada Jakuševac Possibilities of Biological Purification of Leachate at Landfill Jakuševac	9
L. Sekovanić, M. Rožić, J. Hrenović, D. Malus, L. Sekovanić Zaštita voda od deponijskih eluata višeslojnim fleksibilnim bentonitno-zeolitnim barijerama Protecting Waters from Landfill Eluates by Multilayer Flexible Bentonite-Zeolite Barriers	14
M. Šiljeg, Š. Cerjan-Stefanović Modificirani zeolit u uklanjanju arsena iz vode za piće Modified Natural Zeolite in Removal of Arsenic from Drinking Water	24
M. Trgo, J. Perić, N. Vukojević-Medvidović, I. Nuić Primjena zeolita u trećem stupnju obrade otpadne vode Application of Natural Zeolites in Tertiary Wastewater Treatment	30
E. Balent, B. Miletić Odabir i princip rada membranskih uređaja za proizvodnju pitkih i ultračistih voda Selection and Working Principle of Membraneous Features in Production of Potable and Ultraclean Water	34
K. Košutić, B. Kunst RO/NF – membranske tehnologije obrade voda RO/NF – Water Treatment Membrane Technologies	41
M. Matošić, H. Korajlija-Jakopović, I. Mijatović Obrada otpadnih voda u membranskom bioreaktoru Wastewater Treatment in Membrane Bioreactor	50
I. Petrinić, T. Luxbacher, T. Pusić Elektrokinetička karakterizacija ravnih polimernih membrana Electrokinetic Characterisation of Flat Sheet Membranes	57
B. Salopek, G. Bedeković, I. Sobota Pročišćavanje otpadnih voda iz pogona za proizvodnju tehničkog i arhitektonsko-građevinskog kamena Purification of Wastewater from Crushed and Dimension Stone Processing Plant	64
S. Horvat, D. Ruk SBR tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice SBR Tehnology for Wastewater Treatment of Koprivnica	71
J. Loborec, B. Tušar Gospodarenje vodom tvornice Termika - Novi Marof Water Management of the factory "TERMIKA d.o.o. - NOVI MAROF"	76
Lj. Matijašević, I. Dejanović Modeli za smanjenje potrošnje vode u industrijskim procesima Models for Minimization of Water Consumption in the Process Industries	82

G. Peronja	94
Zadarska iskustva pri izgradnji i održavanju suvremenog sustava odvodnje otpadnih voda u RH - Zadar Zadar's Experiences in Wastewater Treatment System Construction and Maintenance RH-Zadar	
B. Kalajdžić, M. Kuleš, M. Habuda-Stanić	102
Prirodne organske tvari – oksidacija Fentonovim reagensom Natural Organic Matter in Groundwater-oxidation by Fenton Process	
H. Besnik, K. Berisha, X. Kepuska, L. Daija	108
Determination of Physical, Chemical and Bacteriological Water Parameters in Five Levels of the 'Radoniqi' lake	
M. Čurlin, H. Korajlija-Jakopović, I. Mijatović, Ž. Kurtanjek	111
Važnost raspodjele hidrauličkog vremena zadržavanja (HRDT) u reaktorima za obradu voda Importance of Hydraulic Detention Time Distribution (HDTD) in Water Treatment Reactors	
D. Vouk, D. Malus	117
OST sustavi – pročišćavanje otpadnih voda u malim ruralnim naseljima On-Site Treatment Systems - Wastewater Treatment in Small Rural Settlements	
M. Blažević, I. Samardžić, Z. Kolumbić	123
Uređaj za kondicioniranje pitke vode u Slavonskom Brodu Drinking Water Conditioning Plant of Slavonski Brod	
M. Žagar, I. Čavrak	131
Bežična mreža osjetila za motrenje onečišćenja vodenih tokova Wireless Sensor Network for Monitoring Water Resources	
B. Neseck, B. Zelić	137
Obrada otpadnih voda procesom pasivizacije kotlova elektrodijalizom Boiler Pasivation Process Wastewater Treatment by Electrodialysis	
A. Matak, A. Gulam, A. Anić Vučinić	146
Iskustva u provedbi postupka procjene utjecaja na okoliš za zahvate izgradnje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Republici Hrvatskoj Experiences in Implementation of Environmental Impact Assessment for Construction of Wastewater Treatment Plant in Republic Croatia	

ZNANSTVENO-STRUČNI SKUP TEHNOLOGIJE OBRADE VODA Water Treatment Technologies Proceedings

Zadar
Hrvatska/Croatia

21.-24. listopada 2007.
21st-24th october 2007.

Cilj Skupa

Cilj je skupa afirmacija modernih tehnologija obrade voda u službi zadovoljenja potreba stanovništva i gospodarstva, a u duhu održivog razvitka. Isto tako skup želi poticati razmjenu mišljenja između tehničke i znanstvene zajednice, gospodarskih i političkih čimbenika, nevladinih udruga i dr.

Glavne teme skupa su:

- obrada pitkih voda
- priprema tehnoloških voda
- pročišćavanje otpadnih voda
- smanjenje potrošnje i ponovno korištenje voda

Skup će imati pozivna predavanja i usmena priopćenja.

Poticaaj organizaciji Skupa

Unatoč bogatstvu vodom, Hrvatska se suočava sa činjenicom neprekidnog pogoršanja i ugrožavanja njene kakvoće. U naporima za očuvanjem i poboljšanjem stanja vodnog bogatstva, postavljaju se visoki zahtjevi za učinkovitošću tehnologija pripreme pitke i tehnološke vode, kao i pročišćavanja otpadnih voda, uz istovremenu ekonomsku dostupnost. Imperativ razvitka Republike Hrvatske je osiguravanje javne vodoopskrbe i odvodnje kao uvjet priključivanju EU. Hrvatska će morat načiniti velike napore u dostizanju europskih standarda, kako u obuhvatu korisnika, tako i u kakvoći isporučene i ispuštene vode.

Za društvo u cjelini bilo bi korisno da pretežiti dio poslova na tehnološkim projektima, dobavi procesne opreme i građenju, obavi znanstvena zajednica i gospodarstvo Republike Hrvatske u cjelini.

Znanstveno-organizacijski odbor Skupa

MOGUĆNOSTI BIOLOŠKOG PROČIŠĆAVANJA PROCJEDNIH VODA ODLAGALIŠTA OTPADA JAKUŠEVEC

POSSIBILITIES OF BIOLOGICAL PURIFICATION OF LEACHATE AT LANDFILL JAKUŠEVEC

¹Jasna Hrenović, ¹Tomislav Ivanković, ²Anamarija Farkaš,
³Alenka Tofant, ⁴Mirela Rožić, ⁵Lavoslav Sekovanić

¹Prirodoslovno-matematički fakultet, Biološki odsjek, Rooseveltov trg 6, Zagreb,

²Institut za međunarodne odnose, Lj. Vukotinovića 2, Zagreb,

³Veterinarski fakultet, Heinzelova 55, Zagreb,

⁴Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb

⁵Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, Varaždin

SAŽETAK

Na saniranom odlagalištu otpada Jakuševac u Zagrebu procjedne vode deponije se prikupljaju pomoću drenažnog sustava u dva sabirna bazena. Recirkulacijom procjedne vode kroz tijelo deponije i evaporacijom vrši se redukcija količine vode dok bi se ostatak trebao pročititi prije ispuštanja u Savu. Do danas je prezentirano nekoliko idejnih rješenja pročišćavanja procjedne vode, ali iz tehničkih razloga nisu primjenjivana in situ. U ovom radu prikazana je mogućnost pročišćavanja procjedne vode aeracijom i dodatkom prirodnih tufova. Primjenom aeracije i dodatkom klinoptilolitnog i montmorilonitnog tufa u sirovu procjednu vodu nije postignuto značajno pročišćavanje zbog manjka fosfata u vodi koji je nužan za ostvarenje biološkog pročišćavanja. Nakon dodatka fosfata u procjednu vodu samom aeracijom je postignuto značajno biološko pročišćavanje koje je dodatno povećano dodatkom klinoptilolitnog tufa. Pri tome je amonijak, koji je glavni polutant procjedne vode u ovom slučaju, smanjen za 67% u vodi iz drenažnog kanala i za 88% u vodi iz retencionog bazena procesima biološke nitrifikacije i uzimanjem u biomasu autohtonih bakterija. Na osnovu postignutih rezultata može se zaključiti da se dodatkom fosfata i prirodnog klinoptilolitnog tufa u procjednu vodu te primjenom aeracije može postići zadovoljavajuće biološko pročišćavanje. Predstavljena metoda samoočišćenja procjedne vode mogla bi biti izvediva s tehničkog gledišta i ekonomski isplativa.

Ključne riječi: aeracija, bakterije, procjedna voda, pročišćavanje, zeolit.

ABSTRACT

On the remediated Jakuševac landfill in Zagreb, the leachate is collected by means of the drainage system in the two retaining reservoirs. The water quantity is reduced by recirculation of the leachate through the depot body and by evaporation, while the remaining quantity shall be purified prior to draining into the Sava River. Several concepts for purification of the leachate have been presented, but they have not been applied in situ due to the technical reasons. This paper presents the possibility for the purification of leachate by the aeration and addition of natural tufts. Application of aeration and addition of the clinoptilolite and montmorillonite tuff into the raw leachate have not significantly contributed to the purification, due to lack of phosphate in the water which is indispensable for biological purification. After adding the phosphate into the leachate, the aeration itself has significantly improved biological purification which has been further improved by adding the clinoptilolite tuff. In that, ammonia, which is a main pollutant in the leachate in this case, has been decreased by 67% in the water from drainage system and by 88% in the water from retaining reservoir by means of the biological nitrification processes and incorporation in the biomass of autochthonous bacteria. From the obtained data, it is to conclude that satisfactory biological purification can be obtained by addition of the phosphates and natural clinoptilolite tuff into the leachate, as well as by means of aeration. The presented method for self-cleaning of the leachate might be technologically and economically feasible.

Keywords: aeration, bacteria, leachate, purification, zeolite.

1 UVOD

Deponija komunalnog otpada Jakuševac u Zagrebu nastala je projektom sanacije divljeg smetlišta. Do sada je na deponiji odloženo oko 11 milijuna m³ otpada na 4,5 ploha, koje se protežu na oko 36 ha s maksimalnom visinom 45 m.

Procjedne vode nastaju razgradnjom odloženog otpada i infiltracijom oborinskih voda koje prolaze kroz tijelo deponije, a sadrže desorbirane, dispergirane i otopljene tvari iz otpada. Procjedne vode deponije Jakuševac se prikupljaju pomoću drenažnog sustava u dva sabirna bazena. Recirkulacijom procjedne vode kroz tijelo deponija i evaporacijom vrši se redukcija količine vode dok bi se ostatak trebao pročititi prije ispuštanja u Savu.

U procjednoj vodi deponije Jakuševac amonijak je glavni polutant, čije uklanjanje predstavlja prioritet [1,2]. Do danas je prezentirano nekoliko idejnih rješenja pročišćavanja procjedne vode ali iz tehničkih razloga nisu primjenjivana in situ. Tako npr. metoda pročišćavanja u sagrađenom pilot biljnom pročištaču ne može svojim kapacitetom zadovoljiti primitak ukupne formirane procjedne vode na odlagalištu [1, 2]. Metoda primjene aktivnog ugljena i prirodnog zeolitnog tufa nije učinkovita u pročišćavanju realne otpadne vode [3].

Metoda pročišćavanja sirove procjedne vode kompleksnog sastava trebala bi biti tehnički izvediva na terenu i ekonomski isplativa. Stoga se kao ideja nameće metoda biološkog pročišćavanja procjedne vode pomoću autohtonih bakterija već prisutnih u vodi. Pri tome treba uzeti u obzir potrebu dizajna faktora koji će omogućiti aktivnost autohtonih bakterija sa svrhom pročišćavanja otpadne vode.

U ovom radu prikazana je mogućnost pročišćavanja sirove procjedne vode dodatkom fosfata u vodu, aeracijom te dodatkom prirodnih zeolitnih tufova.

2 MATERIJALI I METODE

2.1. Izvedba pokusa

Uzorci procjedne vode iz drenažnog kanala i sabirnog bazena uzeti su u plastične kanistre i odmah prevezeni u laboratorij. Pokusi su izvođeni odmah, bez čuvanja uzoraka.

Pokusi su izvođeni u reaktorima koji su sadržavali 0,2 l procjedne vode kroz 24h na 2°C. Svi su reaktori aerirani filtriranim zrakom, a ovisno o pokusu u reaktore je dodan fosfat u obliku KH₂PO₄ i 1% zeolitnog tufa.

2.2 Zeolitni tuf

Kvalitativnom i semikvantitativnom röntgenskom difrakcijskom analizom uzorka tufa utvrđen je mineralni sastav. Uzorak zeolitnog tufa iz Bruse, Srbija

(ZS) sadrži oko 90% minerala klinoptilolita, u manjoj količini prisutni su feldspati, liskuni i u tragovima kalcit i ilit. Uzorak zeolitnog tufa iz Donjeg Jesenja, Hrvatsko zagorje (ZH) se sastoji od heulandita u koncentraciji nešto većoj od 50 %, kvarc i plagioklas su značajni sastojci, a minerali iz skupine tinjaca (illit i muskovit) su akcesorni [4,5]. U uzorku gline iz Šaše, Hrvatsko zagorje (GH) montmorillonit se nalazi obilno, plagioklas je bitan sastojak, opal-CT i zeolit iz skupine heulandita su sporedni sastojci, a kvarc je akcesoran [4,5]. Veličina čestica uzoraka tufa ZH i GH bila je 0,25-0,5 mm, a uzorka ZS manja od 0,125 mm. Kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza tri korištena tufa prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Kvantitativni kemijski sastav prirodnog zeolita iz Bruse-Srbija (ZS), prirodnog zeolita iz Donjeg Jesenja-Hrvatska (ZH) i gline iz Šaše-Hrvatska (GH).

Težinski %	ZS	ZH	GH
SiO ₂	57,68	65,91	59,12
Al ₂ O ₃	13,86	14,78	12,21
Fe ₂ O ₃	2,05	0,14	3,35
CaO	6,46	2,53	2,40
Na ₂ O	0,66	3,30	1,79
K ₂ O	0,85	3,41	0,63
H ₂ O ⁻	8,04	2,76	10,75
H ₂ O ⁺	6,57	4,24	4,86

2.3 Analitičke metode

pH-vrijednost vode mjerena je sa WTW 330 pH-metrom. Uzorci vode prije mjerenja koncentracija fosfata i dušičnih spojeva filtrirani su preko nitroceluloznih filtera Sartorius promjera pora 0,2 µm. Sve korišteno laboratorijsko suđe za analizu fosfora prano je prije upotrebe sa 1 M HCl. Koncentracija fosfata (PO₄-P) u vodi mjerena je na 470 DR/2500 Hach spektrofotometru metodom askrobinske kiseline ili molibdovanadata. Koncentracija amonijaka (NH₃-N) mjerena je salicilatnom metodom. Koncentracija nitrata (NO₃-N) mjerena je kadmij redukcijskom metodom. Koncentracija nitrita (NO₂-N) mjerena je diazotizacijskom metodom. Kemijska potrošnja kisika (KPK) u vodi mjerena je spektrofotometrijski nakon digestije. Suspendirane čestice u vodi mjerene su direktno spektrofotometrijski.

Broj heterotrofnih bakterija u vodi određivan je kao broj jedinica koje formiraju kolonije (CFU - eng. Colony Forming Units) na hranjivom agaru (Biolife) nakon inkubacije na 22°C/ 72 h. Broj heterotrofnih bakterija imobiliziranih na čestice minerala određivan je homogeniziranjem mokrog uzorka u poznatom

volumenu vode. Broj bakterija oslobođenih homogenizacijom u vodu određen je kao CFU na hranjivom agaru. Broj bakterija *Escherichia coli* u vodi određivan je kao CFU na EC-X-GLUC agaru (Bio-life) nakon inkubacije na 35°C/ 48 h.

3 REZULTATI I DISKUSIJA

Ponajprije su provedeni pokusi s vodom sakupljenom iz drenažnog kanala, koja je bila prema fizikalno-kemijskim parametrima manje opterećena nego voda u sabirnom bazenu. Sirova voda je sadržavala autohtono prisutne heterotrofne bakterije, dok bakterije *Escherichia coli* nije sadržavala. Pretpostavili smo da se osiguravanjem podobnih uvjeta autohtono prisutnim bakterijama može ostvariti biološko samopročišćenje vode [6]. Iako su analize ukazale na deficit fosfata u sirovoj vodi kao limitirajućeg faktora za ostvarenje biološke aktivnosti bakterija sa svrhom samopročišćavanja vode, pokusi su provedeni sa originalnom otpadnom vodom. Rezultati utjecaja aeracije i aeracije uz dodatak prirodnog zeolita iz Donjeg Jesenja (ZH) i gline iz Šaše (GH) u sirovu procjednu vodu iz drenažnog kanala prikazani su u tablici 2.

Primjenom samo aeracije i aeracije uz dodatak ZH i GH u otpadnu vodu došlo je do porasta broja heterotrofnih bakterija u vodi. U reaktorima s dodatkom ZH i GH manji dio bakterija je ostao slobodan u vodi, a veći dio bakterija adsorbiran je na čestice minerala. Prirodni zeoliti i gline su dobri nosači bakterija i njihovim dodatkom u sustav za pročišćavanje vode može se postići veća bro-

jnost i time aktivnost bakterija [5,7]. No bez obzira na brojnost, u ispitivanim reaktorima bakterijska populacija je bila prilično neučinkovita u uklanjanju amonijaka iz otpadne vode. Pretpostavili smo da je ovo slabo samopročišćenje vode posljedica deficita fosfata u vodi.

U drugom pokusu s vodom iz sabirnog bazena u sirovu otpadnu vodu dodan je fosfat do koncentracije oko 80 mg/L. Takva voda oplemenjena fosfatima je podvrgnuta u novom pokusu samo aeraciji i aeraciji uz dodatak prirodnog zeolita iz Srbije (ZS, Tablica 3).

Na kraju pokusa, dodani fosfat je gotovo potpuno eliminiran iz procjedne vode. Razvitak heterotrofnih bakterija bio je još intenzivniji, a njihova aktivnost rezultirala je visokim uklanjanjem amonijaka. Koncentracija amonijaka je smanjena za 61% primjenom aeracije i za 67% primjenom aeracije i procesima biološke nitrifikacije i uzimanjem u biomasu autohtonih bakterija. Ovdje treba nadodati da je vjerojatno i zeolitni tuf imao ulogu u uklanjanju amonijaka prisutnog u vodi u obliku amonijeva iona. Negativno nabijene čestice prirodnih zeolitnih tufova poznate su kao adsorbensi amonijeva iona [3,8]. Dodatak tufa ZS pokazao se učinkovit, no sitna veličina čestica rezultirala je visokom koncentracijom suspendiranih čestica (619 mg/L) tijekom pokusa. Čestice tufa ZS su se tijekom taloženja kroz 2h znatno slegle, rezultirajući u koncentraciji suspendiranih čestica u vodi od 53 mg/L.

Prirodni zeolitni tuf iz Donjeg Jesenja (ZH) u pokusima s vodom iz drenažnog kanala pokazao

Tablica 2. Utjecaj aeracije i dodatka prirodnog zeolita iz Donjeg Jesenja-Hrvatska (ZH) i gline iz Šaše-Hrvatska (GH) u sirovu procjednu vodu iz drenažnog kanala.

Parametar	Ulaz	Aeracija	ZH	GH
pH	7,58	9,14	9,16	9,13
P-PO ₄ (mg/L)	0,30	0,03	0,04	0,05
N-NO ₃ (mg/L)	4,9	0,8	12,4	4,6
N-NO ₂ (mg/L)	0,014	0,008	0,005	0,002
N-NH ₃ (mg/L)	287,5	281,4	231,2	253,0
KPK (mg/L)	693	624	590	603
Suspendirane čestice (mg/L)	73	273	49	142
<i>Escherichia coli</i> (CFU/mL)	0,00	0,00	0,00	0,00
Slobodne heterotrofne bakterije (10 ⁶ CFU/mL)	5,20	240,00	55,60	56,00
Imobilizirane heterotrofne bakterije (10 ⁶ CFU/g)			54,84	38,69
CFU imobilizirane / slobodne			1,97	1,73
CFU 24h / ulaz		46,15	158,92	128,25
Uklanjanje N-NH ₃ (%)		2,12	19,58	12,00

Tablica 3. Utjecaj aeracije, dodatka fosfata i dodatka prirodnog zeolita iz Bruse-Srbija (ZS) u sirovu procjednu vodu iz drenažnog kanala.

Parametar	Ulaz	Aeracija i fosfat	ZS i fosfat
pH	7,61	9,01	8,94
P-PO ₄ (mg/L)	78,00	2,10	2,00
N-NO ₃ (mg/L)	7,0	15,0	13,0
N-NO ₂ (mg/L)	0,012	0,017	0,011
N-NH ₃ (mg/L)	292,8	113,6	95,2
KPK (mg/L)	696	359	353
Suspendirane čestice (mg/L)	76	321	619
<i>Escherichia coli</i> (CFU/mL)	0,00	0,00	0,00
Slobodne heterotrofne bakterije (10 ⁶ CFU/mL)	3,30	488,00	7,10
Imobilizirane heterotrofne bakterije (10 ⁶ CFU/g)			57,45
CFU imobilizirane / slobodne			20,23
CFU 24h / ulaz		147,88	184,85
Uklanjanje N-NH ₃ (%)		61,20	67,49

se kao najpodobniji. Stoga je nadalje korišten u pokusu s procjednom vodom iz sabirnog bazena. Procjedna voda iz sabirnog bazena je također oplemenjena s fosfatima do koncentracije oko 80 mg/L i s 1% tufa ZH prije početka aeracije. Nakon 24h aeracije, dodani fosfat je gotovo potpuno eliminiran iz procjedne vode. Broj heterotrofnih bakterija je porastao. Dio heterotrofnih bakterija ostao je slobodan u vodi, a dio je imobiliziran na čestice tufa. Prema konačnim koncentracijama nitrata, nitrita i

amonijaka, vidljivo je da je amonijak uklanjan procesima biološke nitrifikacije i uzimanjem u biomasu autohtonih bakterija. Uklanjanje početne koncentracije amonijaka iz vode bilo je vrlo visoko i iznosilo je čak 88% (Tablica 4).

Ovdje treba napomenuti da je procjedna voda iz sabirnog bazena, za razliku od vode sakupljene iz drenažnog kanala, sadržavala bakterije vrste *Escherichia coli*. Broj bakterija *E. coli* se također povećao tijekom pokusa, ali mnogo manje od heterotrofnih

Tablica 4. Utjecaj aeracije, dodatka fosfata i dodatka prirodnog zeolita iz Donjeg Jesenja-Hrvatska (ZH) u sirovu procjednu vodu iz sabirnog bazena

Parametar	Ulaz	ZH i fosfat
pH	7,90	9,04
P-PO ₄ (mg/L)	88,00	3,00
N-NO ₃ (mg/L)	22,2	2,8
N-NO ₂ (mg/L)	0,018	0,013
N-NH ₃ (mg/L)	377,0	45,0
KPK (mg/L)	1760	10
Suspendirane čestice (mg/L)	169	219
<i>Escherichia coli</i> (CFU/mL)	2,00	12,00
Slobodne heterotrofne bakterije (10 ⁶ CFU/mL)	14,00	250,00
Imobilizirane heterotrofne bakterije (10 ⁶ CFU/g)		40,00
CFU imobilizirane / slobodne		0,32
CFU 24h / ulaz		17,86
Uklanjanje N-NH ₃ (%)		88,06

bakterija (1686 i 500%). Ovdje treba napomenuti da bakterije *E. coli* u promatranom sustavu ne treba promatrati kao indikatore fekalnog zagađenja ili potencijalno patogene bakterije. Bakterije vrste *E. coli* uspješno se uklapaju u fiziološki proces uklanjanja amonijaka iz procjedne vode zahvaljujući svojoj prirodnoj sposobnosti redukcije nitrata i denitrifikacije.

4 ZAKLJUČAK I PRIJEDLOG

U ovom radu pokazano je da procjedna voda odlagališta otpada Jakuševac nije toksična i da se uspješno može pročistiti biološkim metodama. Fosfor je limitirajući nutrijent u ispitivanoj procjednoj vodi. Nedostatak fosfata u vodi onemogućava postizanje biološkog pročišćavanja vode pomoću autohtonih bakterija. Dodatkom fosfata u procjednu vodu samom aeracijom je postignuto značajno biološko pročišćavanje, koje je dodatno povećano dodatkom klinoptilolitnog tufa. Pri tome je amonijak, koji je glavni polutant procjedne vode u ovom slučaju, smanjen za 67% u vodi iz drenažnog kanala i za 88% u vodi iz sabirnog bazena procesima biološke nitrifikacije i uzimanjem u biomasu autohtonih bakterija. Na osnovu postignutih rezultata može se zaključiti da se dodatkom fosfata i prirodnog klinoptilolitnog tufa u procjednu vodu te primjenom aeracije može postići zadovoljavajuće biološko pročišćavanje. Predstavljena metoda samoočišćenja procjedne vode mogla bi biti izvediva s tehničkog gledišta i ekonomski isplativa.

6 LITERATURA

1. J. Hrenović, Pročišćavanje procjednih voda zagrebačkog odlagališta otpada Jakuševac, Magistrski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1999.
2. B. Stilinović, J. Hrenović, Nutrient removal from leachate of Zagreb's landfill Jakuševac, *Acta Bot. Croat.* 59(2000), 215-223.
3. A. Farkaš, M. Rožić, Ž. Barbarić-Mikočević, Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia, *J. Hazard. Mat.* 117(2004), 25-33.
4. D. Tibljaš, Zeoliti i drugi produkti alteracijskih procesa u oligocenskim i donjomiocenskim piroklastima na širem području Macelja, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 1996.
5. J. Hrenović, Uklanjanje fosfora iz otpadnih voda bioaugmentacijom i zeolitima, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2002.
6. B. Stilinović, J. Hrenović, M. Shalabi, Nitrifikacija i denitrifikacija u pilot biljnom uređaju za pročišćavanje procjednih voda deponije Jakuševac, Zbornik radova VI. međunarodnog simpozija gospodarenje otpadom, Zagreb, Mtg-topograf (2000), 393-396.
7. J. Hrenović, D. Tibljaš, Y. Orhan, H. Büyükgüngör, Immobilisation of *Acinetobacter calcoaceticus* using natural carriers, *Water SA*, 31(2005), 261-266.
8. C.H. Liu, Kwang Victor Lo, Ammonia removal from composting leachate using zeolite. I. characterization of the zeolite. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 36(2001), 1671-1688.

ZAŠTITA VODA OD DEPONIJSKIH ELUATA VIŠESLOJNIM FLEKSIBILNIM BENTONITNO-ZEOLITNIM BARIJERAMA

PROTECTING WATERS FROM LANDFILL ELUATES BY MULTILAYER FLEXIBLE BENTONITE-ZEOLITE BARRIERS

¹Leonard Sekovanić, ²Mirela Rožić, ³Jasna Hrenović, ⁴Davor Malus, ⁵Lavoslav Sekovanić

¹ Hrvatske vode, Međimurska 26 b, Varaždin, ² Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb, ³ Prirodoslovno-matematički fakultet, Rooseveltov trg 6, Zagreb, ⁴ Građevinski fakultet, A. Kačića Miošića 26, Zagreb, ⁵ Geotehnički fakultet, Halterova aleja 7, Varaždin

SAŽETAK

Premda postoji tendencija smanjivanja mase svih vrsta otpada postupcima naprednih tehnologija recikliranja, ipak će deponije morati prihvatiti, teško razgradivi ili toksični otpad koji se ne može reciklirati bez opasnosti za okoliš. Takav otpad mora biti trajno izoliran u tijelu deponije višeslojnim fleksibilnim sintetskim ili prirodnim mineralnim barijerama, uz najmanju moguću emisiju deponijskih eluata u tlo i podzemne vode. Poznavajući geomehanička i fizikalno-kemijska svojstva predloženih materijala (posebno minerala glina i HEU-tipova zeolita i njihovih modificiranih oblika), mogu se modelirati sustavi smjese s obzirom na sorpcijske, ionsko-izmjenjivačke i hidrauličke karakteristike kakve se pretpostavljaju za fleksibilne multimineralne višeslojne deponijske barijere. Temeljem proračuna iz poznate mase procjernih voda i masenog udjela kontaminanata raspoloživih za sorpciju na zbijene multimineralne barijere, pokazano je da je debljina od 0,1 m za pojedinačni reaktivni sloj dovoljna za fiksaciju ukupne mase kontaminanata iz tijela sanitarne deponije. Predložena je shema fleksibilne reaktivne zbijene višeslojne bentonitno-zeolitne barijere, koju čini: a) drenažni sloj (granulirani materijal bez minerala kalcita i dolomita), b) zaštitni sloj geomembrane HDPE (kvarcni pijesak ili dijatomejska zemlja), c) geomembrana HDPE (ili neka druga polimerna sintetska membrana visoke gustoće), d) makroporna organofilna i hidrofobna fleksibilna deponijska barijera (HDTMA-modificirani filosilikati i zeolitni tufovi i silikonizirane mineralne vrste), e) bentonitno-zeolitni brtveni kationsko-izmjenjivački sloj, f) brtveni sloj smjese Ca-bentonita i Na-bentonita, g) brtveni sloj smjese ne-ekspanzivnih minerala glina (kaolinit, illit).

Ključne riječi: višeslojna barijera, deponija, procjerna voda, zeolit.

ABSTRACT

Even though there is a tendency of decreasing mass of all types of waste by modern technology recycling processes, the landfills will still have to accept toxic or hardly degradable waste and waste that can't be recycled without danger for the environment. Such waste must be permanently insulated within a landfill by multilayer flexible synthetic or natural mineral barriers with minimum possible emission of the landfill eluates into the ground and ground waters. By knowing geo-mechanical, physical and chemical characteristics of the proposed materials (especially clay minerals and HEU types of zeolites and their modified forms) it is possible to model systems of compounds with sorption, ionic change and hydraulic characteristics that are preconditioned for flexible, multimineral and multilayer landfill barrier. Based on calculations, from the known mass of a leachate and the mass fraction of contaminants available for the sorption within the area of multilayered well-compacted barriers, it is shown that 0.1 m thickness of each reactive layer is enough for fixation of total contaminate mass within a sanitary landfill. The scheme of flexible and reactive compacted, multilayered bentonite-zeolite barrier is presented by its components: a) the drainage layer (granulated material with no calcite or dolomite mineral), b) the protective HDPE geomembrane layer (silica sand or diatomaceous earth), c) the geomembrane HDPE (or some other high density synthetic polymer membrane), d) macroporous, organophilic and hydrophobic flexible landfill barrier (HDTMA-modified filosilicates and zeolite tufts and siliconized types of minerals), e) the bentonite-zeolite cationic-exchangeable seal layer, f) compound of Ca-bentonite and Na-bentonite as the seal layer, g) compound of non expansive clay minerals (kaolinite, illite) as the seal layer.

Keywords: multilayer barrier, landfill, leachate, zeolite.

1 Zeoliti- hidratizirani kristalinični alumosilikati

Zeoliti su sekundarni minerali i mogu se definirati kao hidratizirani kristalinični alumosilikati alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa (uglavnom, Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Beskonačna prostorna kristalna polianionska slagalina alumosilikata zeolitnog tipa sastoji se od $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ tetraedara, koji su međusobno povezani zajedničkim atomima kisika. Nastajanje takve kristalne strukture može se zamisliti izomorfnom zamjenom Si^{4+} prostorne mreže $(\text{SiO}_2)_n$ s Al^{3+} ionima: $(\text{SiO}_2)_n + m(\text{Al}^{3+}) \rightarrow (\text{AlO}_2)_m(\text{SiO}_2)_{n-m}$. Negativni naboj alumosilikatne strukture, nastao izomorfnom zamjenom silicija s aluminijem, neutraliziran je najčešće alkalnim i zemnoalkalnim ionima. Zeoliti su kationski izmjenjivači. Električki su vodljivi materijali visokog stupnja hidratacije, imaju katalitička svojstva, malu gustoću i veliki volumen pora. Adsorbiraju plinove i pare. Ovisno o omjeru Si/Al u kristalnoj rešetki zeoliti se kategoriziraju kao: zeoliti sa niskim omjerom Si/Al ($1 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 2$), zeoliti sa srednjim omjerom Si/Al ($2 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 5$) i zeoliti sa visokim omjerom Si/Al ($\text{Si}/\text{Al} > 5$). Kako se omjer Si/Al povećava, svojstva zeolita značajno se mijenjaju. Povećava se stabilnost na kiseline, termalna stabilnost i hidrofobnost, dok katalitička aktivnost i kapacitet ionske zamjene slabe. Smanjenjem omjera Si/Al povećava se brojnost kationa za postizanje ravnoteže naboja kristalne rešetke. Pokretljive vrste u kanalima i šupljinama zeolita koje nisu konstitucijski elementi anionske mreže $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ tetraedara (engl. extraframework species), mogu biti kationi, anioni, klasteri, polarne ili nepolarne molekule itd. Kanali, pore i šupljine kao poligonalne ili poliedarske strukture kao što su npr. S8R i $\text{C}_\alpha[4^{12}6^88^6]$ su „dinamički“ prostori u kojima se odvijaju migracije, translacije i međudjelovanja pokretljivih čestica u zeolitu i čestica izvan zeolita. Geometrija kanala, pora i šupljina u zeolitima posebno nakon dehidratacije određuje selektivnost za sve molekulske vrste kojima promjer nije veći od otvora pora. Ova selektivnost prema veličini i obliku strukturnih poliedara i poligonalnih vrsta kristalne rešetke se efikasno koristi u procesnoj industriji kako bi se postiglo razdvajanje molekula, pa se iz tog razloga zeoliti često nazivaju i molekularna sita. Zeoliti imaju izuzetno prirodno svojstvo da se na njima mogu razdvojiti molekule s različitom polarnošću.

Pokretljivi ioni ili molekule koje nisu dio čvrste prostorne $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ arhitekture, mogu biti ugrađeni u zeolit tijekom hidrotermalne sinteze, alteracijom vulkanskih tufova, post-sintetskim modifikacijama, procesima ionskih zamjena, impregnacijom ili sublimacijom. Otvor pore zeolita je snažna energetska barijera koju mora savladati solvativirana difundirajuća čestica, na način da se ili oslobodi

solvatne ovojnice ili se ona mora deformirati. Pod malim otvorom pore podrazumijeva se oktagonalni prsten S8R slobodnog dijametra 0,41 nm. Srednji otvor pore S10R i široki otvor pore S12R imaju slobodne dijetre pora 0,55 nm i 0,74 nm. Zeoliti nemaju samo reaktivnu „unutrašnju površinu“ koju generira električno polje temeljem djelomične izomorfne zamjene $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ i koju generiraju mobilne kationske vrste unutar strukturnih poliedara (engl. exchangeable framework cations), već zeoliti imaju također i reaktivnu vanjsku električki negativno nabijenu površinu, pri čemu treba uzeti u obzir da je raspodjela negativnih naboja u zeolitnoj strukturi nehomogena i povećava se naročito na površini ili blizu površine kristala koja je opterećena makro/mikro defektima i površinskim diskontinuitetima i utječe na sorpciju metalnih kationa ili nekih drugih pozitivno nabijenih vrsta. Ravnoteža električkog naboja postiže se u međupovršini zeolit/otopina međudjelovanjem s anorganskim ili organskim kationima ili polarnim molekulama, što se brojčano može izraziti kao „vanjski“ ravnotežni kationski kapacitet (ECEC).

Sasvim je povoljno da je koncentracija iona u otopini prije reakcije ravnotežne ionske zamjene višestruko veća od koncentracije otopine koja bi nastala potpunom difuzijom izmjenljivih iona iz zeolita u otopinu. Brzina zamjene je najveća na početku i smanjuje se s vremenom u drugom djelu procesa zbog steričkih smetnji manje pristupačnih mjesta u kristalnoj rešetki. Zamjena mora trajati dovoljno dugo da se uspostavi dinamička ravnoteža između difuzije iona iz otopine u zeolit i difuzije iona u otopinu.

Za kationsku zamjenu moraju dakle vrijediti pretpostavke da je sustav u ravnoteži i da je proces zamjene reverzibilan. Reakcija ravnotežne kationske zamjene na zeolitima može se napisati obliku:



gdje ioni vrste A imaju nabojni broj z_A^+ , a ioni vrste B nabojni broj z_B^+ . Oznaka (Z) odnosi se na kation smješten u kanalima i šupljinama zeolita, a oznaka (S) odnosi se na kation u otopini [1-11].

Izračunati idealizirani kapacitet ravnotežne kationske zamjene koji proizlazi na temelju čiste tvari, za clinoptilolit, $(\text{Me}^I, \text{Me}^{II}_{0.5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I = (\text{Na}, \text{K})$, $\text{Me}^{II} = (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})$ je 2,04-2,60 mekv/g, a za mordenit, $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28 \text{ H}_2\text{O}$ je 2,05-2,43 mekv/g. Međutim prirodni zeoliti zauzimaju različite masene udjele u prirodnim smjesama i često nisu idealne strukture, tako da npr. zeolitni tuf s visokim sadržajem clinoptilolita ima ravnotežni kapacitet kationske zamjene između 1,2

i 2,0 mekv/g, a ne 2,6 mekv/g, kao što je teorijska vrijednost. Isto tako za tufove s dominantnim udjelom mordenita vrijedi da je 1,0 mekv/g ($CEC_{(MOR)}$) 2,0 mekv/g.

Glavna strukturna obilježja dominantna za sorpcijska svojstva clinoptilolita i mordenita su dimenzije prozora najšireg kanala i volumen strukturnih šupljina (clinoptilolit: $0,31 \times 0,74$ nm, $0,34 [(cm^3)H_2O/(cm^3)Z]$, mordenit: $6,5 \times 7,0$ nm, $0,26 [(cm^3)H_2O/(cm^3)Z]$). Serije homoijskih clinoptilolita i heulandita razlikujemo prema izmjenljivom kationu npr. clinoptilolit-Ca, clinoptilolit-Na, clinoptilolit-K, clinoptilolit-Sr, heulandit-Ca, heulandit-Na, itd. Clinoptilolitni i heulanditni nizovi zeolita (HEU-tipovi zeolita) su gotovo uvijek u sastavu sedimentnih konsolidiranih piroklastičnih stijena. Frakcije HEU-tipova zeolita često su pomiješane s glinama i drugim silikatnim i alumosilikatnim česticama sličnih gustoća [12-14].

Nizovi selektivnosti prirodnih zeolita prema jednovalentnim i viševalentnim kationima često se mijenjaju ovisno o uzorcima zeolitnih tufova iz različitih depozita.

Clinoptilolitni tuf (Donje Jesenje, Republika Hrvatska) sadrži izmjenjive katione, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} , od kojih su ioni K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jače vezani u HEU i teže su izmjenjivi od Na^+ iona. Slična svojstva ima i montmorillonitni tuf, jer su Ca^{2+} ioni jače vezani između t-o-t slojeva montmorillonita od Na^+ iona [$t-o \cdots (Na^+, Ca^{2+}) \cdots t-o-t$], što znači da su Na^+ ioni dominantni u procesima ionskih zamjena [15]. Clinoptilolitni tuf iz Novakovića (BiH) je clinoptilolit-Ca s visokim sadržajem silicija, $(Si/Al) = 4,42$. Množina izmjenjivih Ca^{2+} iona iznosi 138,0 mmol $Ca^{2+}/100g$. Clinoptilolitni tuf BG-zeleni (Bugarska) sadrži 90 % clinoptilolita, a preostali maseni udio od 10 % zauzimaju frakcije β -kvarca, β -tridimita, ortoklasa, albita i biotita. Ima slična svojstva u procesima kationske zamjene kao i prethodni materijali [16]. Za clinoptilolit postoji veliki broj ispitanih serija selektivnosti. Između ostalih dobiven je niz selektivnosti prema manjim organskim kationima: $C_2H_5NH_3^+ > NH_4^+ > n C_3H_7NH_3^+ > n C_4H_9NH_3^+$. Tetrametilamonijev kation $(CH_3)_4N^+$ zbog steričkih ograničenja (voluminozne metilne skupine u piramidalnom rasporedu) ne može biti član ovog niza [17].

1.1 Modifikacija zeolita, zeolitnih tufova i filosilikata

U smjesi čestica s različitim električnim nabojem, zeoliti prema svojoj prirodi sorbiraju pozitivne čestice ili kationske vrste u intrakristalne prostore i u međupovršinu zeolit/otopina mehanizmom ravnotežne kationske zamjene, a minerali glina osim što

iskazuju određeni kationski izmjenjivački kapacitet još mogu vezati i izvjestan broj aniona na vanjskim rubovima mikrokristalnih čestica.

Za modifikaciju HEU-tipova zeolita, bentonita (montmorillonita), tufova bogatih zeolitima (npr. clinoptilolitom, phillipsitom ili chabazitom) ili drugih amorfnih ili kristaliničnih silikata, efikasna je reakcija s monokvaternim jednolančastim površinsko aktivnim tvarima. Dimerne PAT npr. N,N-dimetil-N,N-dioktadecilamonij-klorid, koje su manje topljive i imaju niže vrijednosti cmc, predmet su SMZ-istraživanja. Zeoliti i minerali glina koji su modificirani s PAT imaju razna imena: organo-zeoliti ili samo SMZ (engl. Surfactant Modified Zeolites), organogline (engl. Organo-Clay, OC) ili organo-mineralni kompleksi.

Modifikacijom minerala površinski aktivnim tvarima koje imaju kvaternu amonijevu skupinu $-N+(CH_3)_3$ mogu se dobiti neophodne mineralne matrice za vezivanje anionskih i neutralnih kontaminata iz podzemnih i površinskih voda i deponijskih eluata, kao što su npr. nitriti, arsenati, cijanidi ili halogenirani ugljikovodici (organohalogeni). Sorpcija organskih kontaminata iz podzemnih voda ovisi o raspodjeli i brojnosti organskih molekula (ukupnom ugljiku) u tlu i prirodnim sedimentima. Tla koja su imala povećani sadržaj ugljika iskazala su dobra sorpcijska svojstva prema otopljenim organskim kontaminantima [18,19]. Organski polarni kontaminanti djelomično se adsorbiraju na humusne materijale ili minerale glina, a metalni ioni se vežu na silikatne ionske izmjenjivače. Modifikacijom zeolita, minerala glina ili drugih silikata površinski aktivnim tvarima drastično se povećava sadržaj ugljika i treba očekivati intenzivnije sorpcije od onih u prirodi. Sorpcija kationskih surfaktanata HDTMA+ (Br^- ili Cl^-) (heksadeciltrimetilamonijev bromid ili klorid), DDTMA+ Br^- (dodeciltrimetilamonijev bromid) i OTMA+ Br^- (oktiltrimetilamonijev bromid) u međupovršinu zeolit/otopina u korelaciji je s duljinom alkilnog lanca surfaktanta, dok je utjecaj vrste i naboja metalnog kationa na proces sorpcije minimalan [20]. Maksimalno prekrivanje međupovršine zeolit/otopina je 200 mmol/kg, što odgovara dvosloju molekula PAT [21]. Sorpcija kationskog surfaktanta reducira kationski izmjenjivački kapacitet, jer su kompenzirajući kationi unutar kristalne rešetke zbog vanjske steričke smetnje samo djelomično na raspolaganju za kationsku zamjenu s metalnim ionima iz otopine [22]. Dominantan proces međudjelovanja metalnih kationa na vanjskoj površini alumosilikatne mreže zeolita i kationske površinski aktivne tvari je ravnotežna kationska zamjena, $M^{n+}_{(Z)} \rightleftharpoons n[(R-N+(CH_3)_3]_{(S)}$. Reakcija između oksianiona i zeolita opterećenog PAT je reakcija an-

ionske ravnotežne zamjene npr.

$2 \text{ (HDTMA-zeolit-Cl)} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{ (HDTMA-zeolit)}_2\text{-CrO}_4^{2-} + 2 \text{ Cl}^-$ [23,24].

Micele površinski aktivnih tvari nastaju samo iznad određene koncentracije (kritična micelizacijska koncentracija cmc) koja je karakteristična za određenu PAT, a proizlazi iz prirode samih molekula. Kad je alkilni lanac PAT kratak, onda je cmc visok i sorbirane molekule u međupovršini zeolit/otopina su monoslojne. S povećanjem duljine alkinog lanca, smanjuje se **cmc**, te sorbirani surfaktant stvara u međupovršini dvostruke slojeve i admicele.

U stanju monoslojne hidrofobne konfiguracije, zeolit je sorbens neutralnih i nepolarnih organskih molekula (npr. benzena). Kod većeg opterećenja $\text{HDTMA}+\text{Cl}^-$ iznad cmc, koje prelazi vanjski izmjenjivački kapacitet (ECEC) od 100 mmol/kg, nastaje dvosloj molekula HDTMA u prostoru međupovršine zeolit/otopina. Nagla promjena prirode zeta potencijala (od negativnog na pozitivni) koja je nastala modifikacijom međupovršine zeolit/otopina molekulama $\text{HDTMA}+\text{Cl}^-$, mijenja prirodu novo-nastalog adsorbensa koji poprima svojstva anionskog izmjenjivača te može ulaziti u procese anionske zamjene. Monomeri i asocijati (micele) površinski aktivne tvari u termodinamičkoj su ravnoteži u vodenoj otopini, pa se utrošak monomera za izgradnju dvosloja nadoknađuje otapanjem micela [22].

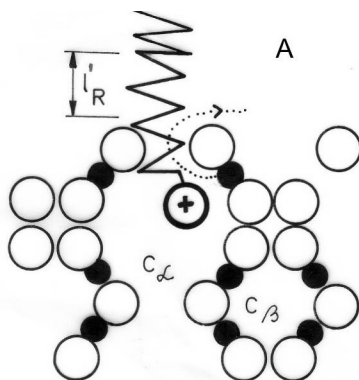
Mikroskopska istraživanja HDTMA-modificiranih zeolita pokazuju da su molekule surfaktanta sklone agregaciji i stvaranju klastera na međupovršini zeolit/otopina i kod manjeg opterećenja zeolita s HDTMA, a ne isključivo stvaranju sorbata u obliku izoliranih monomera, kao što se vidi na sl.1. To je u skladu s prirodom surfaktanta u vodenim otopinama [25] da imaju različite strukture u ovisnosti o koncentraciji (monomeri, submicele, micele i micelarni agregati).

Modifikacija čvrstih tvari koje imaju visoki kationski izmjenjivački kapacitet s kationskim surfaktantima koji na površini tih tvari generiraju stabilnu dvoslojnu konfiguraciju, rezultira signifikantnom sorpcijom oksianiona. SMZ je fizikalno-kemijski i biološki stabilan granulirani sorbent i za okoliš neopasni materijal koji se može „in situ“ instalirati kao permeabilna barijera za uklanjanje kontaminanata ili poboljšanje stanja podzemnih voda. Moguće je simultano uklanjati organske i anorganske katione i anione. Smjese sorbirajućih SMZ i reaktivnih reducirajućih materijala kao što je Fe^0 , smješteni u permeabilne podzemne barijere su obećavajuće konfiguracije za rješavanje složenih problema kod kontaminacije podzemnih voda [26], ili za izgradnju dijela bočnih stranica deponije.

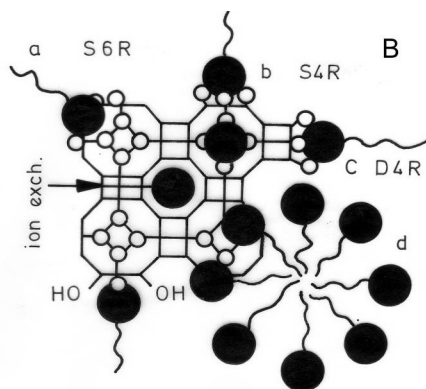
Minerali glina mogu se slično kao i zeoliti modificirati kationskim surfaktantima, pri čemu mijenjaju predznak zeta-potencijala. Paligorskit i sepiolit pokazuju veliku sorpcijsku sposobnost prema $\text{HDTMA}+\text{Br}^-$. Ovi minerali glina pokazuju nakon modifikacije jaki afinitet prema anionskim kontaminantima kao što su kromati i nitrati. Sorpcijski kapacitet HDTMA-modificiranog paligorskita za kromat ione iznosi 42 mmol/kg, a za sepiolit 34 mmol/kg [27]. Proces sorpcije kationskog tenzida $\text{HDTMA}+\text{Br}^-$ u međupovršinu sustava: minerali glina-elektrolitna otopina slijedi Langmuirovu izotermu [28]. Sorpcijski plato odgovara nastajanju dvostrukog sloja HDTMA molekula. Naboj međupovršine nakon vezivanja dvosloja HDTMA se promijeni od negativnog u pozitivni (isto kao i kod zeolita) pa modificirana čestica minerala gline ima svojstva anionskog adsorbensa. Sorpcija kromata na HDTMA-modificirane minerale glina slijedi Langmuirovu, a sorpcija neutralne hidrofobne organske molekule PCE (polikloroetilen) slijedi linearnu izotermu. Moguće je dakle istovremeno uklanjanje ili smanjivanje brojnosti anorganskih i organskih aniona i neutralnih molekula iz tla i podzemnih voda. Sorpcija HDTMA na gline koje mogu bubriti složenija je od sorpcije na gline koje ne bubre. Sorpcijski maksimumi HDTMA na kaolinit, illit i smektit, redom su: 63, 176 i 3840 mekv/kg, a sorpcijski su kapaciteti ovih modificiranih minerala glina s obzirom na kromate redom: 13, 6 i 53 mmol/kg. Pripadna reakcija anionske zamjene je: $2 \text{ (HDTMA-Glina-Br}^-) + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{ (HDTMA-Glina)}_2\text{-CrO}_4^{2-} + 2 \text{ Br}^-$. Kationski izmjenjivački kapacitet kaolinita je ograničen samo na vanjsku površinu. Utjecaj bilo kakvih međuslojnih kationskih izmjenjivačkih mjesta na sorpciju kakva su karakteristična kod smektit ili illita su isključena, pa je sorpcija 1:1 minerala glina slična sorpciji HDTMA-modificiranih zeolita. Međuslojni kation kod minerala illita je K^+ . Sorbirane molekule HDTMA ne izazivaju bubrenje illita, što znači da nema sorbiranih molekula HDTMA između 2:1 slojeva. Sorpcija molekula PAT u ovom slučaju je ograničena samo na vanjsku površinu čestica illita. Množina HDTMA sorbiranih na illit je 176 mmol/kg, što je nešto više od CEC illita (160 mmol/kg). To znači da je primarni sorpcijski proces vezivanje molekula PAT na illit u monoslojnoj konfiguraciji. Pretpostavka je da je dvosloj na kaolinitu uniformniji i kompaktaniji nego na illitu i da je onda HDTMA-modificirani kaolinit bolji adsorbens anorganskih oksianiona. Zbog svojstva bubrenja smektit, molekule HDTMA mogu se sorbirati u međuslojna mjesta i izazvati ekspanziju gline. Istovremeno se mogu sorbirati u dvoslojnom rasporedu molekula, ukoliko koncentracija PAT premašuje dvostruku vri-

jednost kationskog izmjenjivačkog kapaciteta smektita. Sorpcija kromata vrlo je slična kao i u slučaju kaolinita i illita. HDTMA molekule u međuslojevima ne doprinose sorpciji oksianiona CrO_4^{2-} , jer su elektrostatski povezane sa električki negativno nabijenim ekspandirajućim 2:1 slojevima smektita.

Na slici 1. prikazana je interakcija; zeolit (LTA)



treba uzeti u obzir da se starenjem deponije smanjuje masa procjednih voda. Tako npr. uz godišnje oborine od 961 mm, prosječno po hektaru površine deponije obuhvaćeno je 5038 m³ eluata (prosječni protok je oko 0,16 dm³ s⁻¹ ha⁻¹), dok je četiri godine kasnije po hektaru obuhvaćeno 1981 m³ eluata (prosječni protok je oko 0,06 dm³ s⁻¹ ha⁻¹). To su



Slika 1. Prikaz monomernih molekula $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ i asocijata (micela) u interakciji s čvrstom kristalnom polianionskom alumosilikatnom mrežom u međupovršini zeolit LTA/otopina i intrakristalnim prostorom. Djelomična ionska zamjena $\text{Na}^+(\text{LTA})$ $\text{R-NH}_3^+(\text{S})$, sterička ograničenja u prostornim konfiguracijama C (β) [4' 6'] i C (α) [4' 6' 8'] (sl. A) i reakcija organskih kationa $\text{R-NH}_3^+(\text{S})$ sa terminalnim silanolnim i aluminolnim skupinama ($-\text{Si-OH}$, i $-\text{Al-OH}$), (sl.B) [29]

- kationska površinski aktivna tvar (DDANO₃, n-dodecilamin nitrat). Treba primijetiti simultano odvijanje procesa djelomične ionske zamjene $\text{Na}^+(\text{LTA})$ $\square$ $\text{R-NH}_3^+(\text{S})$ u međupovršini zeolit/otopina i unutar strukturnog poliedra C(α) [4'¹²6'⁸8⁶]. Na temelju izračuna iz podataka o parametrima jedinične ćelije LTA, pokazano je da samo 1.83×10^{-6} mol n-dodecilamonijeva iona po gramu hidratiziranog zeolita može biti izmijenjeno s Na^+ ionima iz C(α) što nije signifikantno, pa treba uzeti u obzir ionsku zamjenu na vanjskoj alumosilikatnoj LTA-mreži, kao i elektrostatsku adsorpciju kationskog surfaktanta u međupovršinu zeolit/ otopina [29].

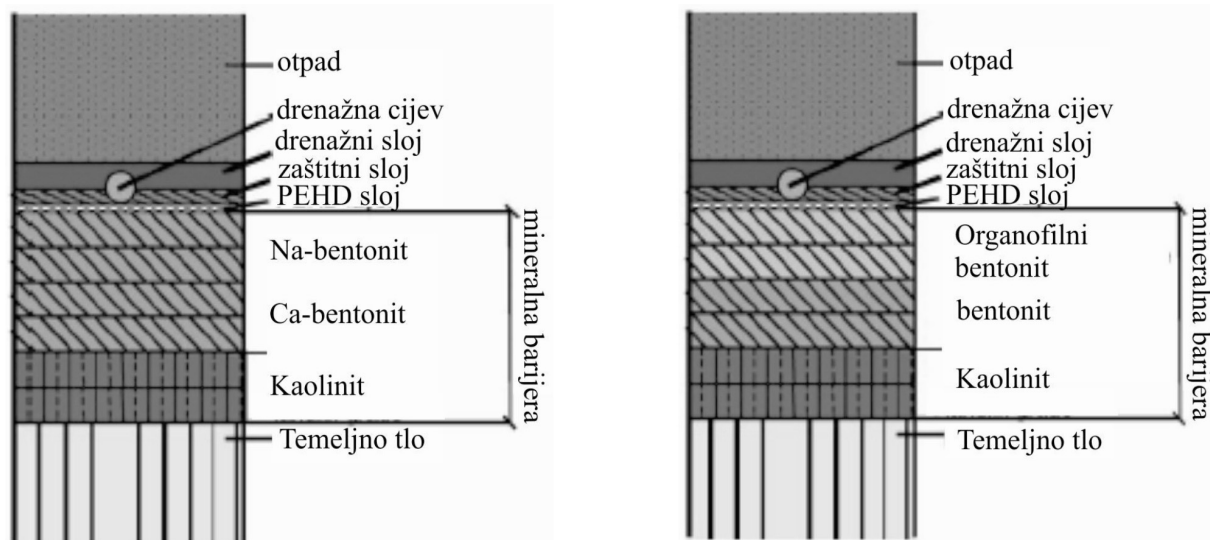
2.2 Profil i fizikalno-kemijska svojstva fleksibilne višeslojne multimineralne deponijske barijere

Proračun masa procjednih voda je izuzetno složen zbog velikog broja varijabli koje utječu na vlažnost deponijskog materijala kao što je npr. masa površinskih i oborinskih voda i masa tekućih efluenata koji nastaju kemijskim i biološkim reakcijama. Sasvim orijentacijske empirijske numeričke vrijednosti za prosječni protok procjednih voda s obzirom na zbijenost otpada su: $Q_{\text{pros.}} = 0,05 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ ili $Q_{\text{pros.}} = 0,10 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ ha}^{-1}$ [30].

U tom se slučaju uzima brojčana vrijednost 0,05 ako je otpadu smanjen volumen pomoću kompaktora i 0,10 ako je za istu svrhu uporabljeno jaružalo. Pretpostavlja se da je spriječen prodor svih voda u tijelo deponije osim oborinskih voda. Posebno

ujedno i orijentacijske numeričke vrijednosti koje treba respektirati kod proračuna sorpcije kontaminata od strane prirodnih i modificiranih silikatnih materijala.

Na sl. 2. prikazane su kaolitno-bentonitni bazni brtveni slojevi odlagališta otpada s pripadnim slojem organofilnog bentonita [31]. U Švicarskoj se npr. preferira upotreba Ca-bentonita, jer taj mineral zadovoljava i zahtjeve za niskom permeabilnošću i zahtjeve za sorpcijskim kapacitetom (iako Na-bentonit može imati veću specifičnu površinu i veći kationski i anionski izmjenjivački kapacitet). Ca-bentonit je manje osjetljiv prema deponijskim eluatima. Zbog najčešće vrlo složenog sastava procjedne tekućine, kao i zbog promjenjive kemijske stabilnosti minerala glina u brtvenim slojevima, nije dosad uspostavljen opće prihvatljiv kriterij za definiranje utjecaja kemijskog sastava procjedne tekućine na glinenu barijeru. Za ocjenjivanje interakcije procjedne tekućine i glinene barijere treba poznavati kemijski sastav procjedne tekućine i mineraloški sastav gline. To potvrđuju i neki od objavljenih rezultata laboratorijskih ispitivanja, koji pokazuju da djelovanje procjedne tekućine može i 1000 puta povećati vrijednost koeficijenta hidrauličke provodljivosti [32,33]. Prema tome, u uvjetima povećanih opterećenja filosilikatnih barijera (bentonitnih, bentonitno-pjeskovitih, kaolinitnih ili illitnih npr.) deponijskim agresivnim eluatima, one dugoročno ne ispunjavaju funkciju nepropusnosti. Interakcije između eluata i minerala glina



Slika 2. Multimineralne fleksibilne filosilikatne (kaolinitne, bentonitne) deponijske barijere (presjeci baznih brtvenih slojeva odlagališta otpada [31].

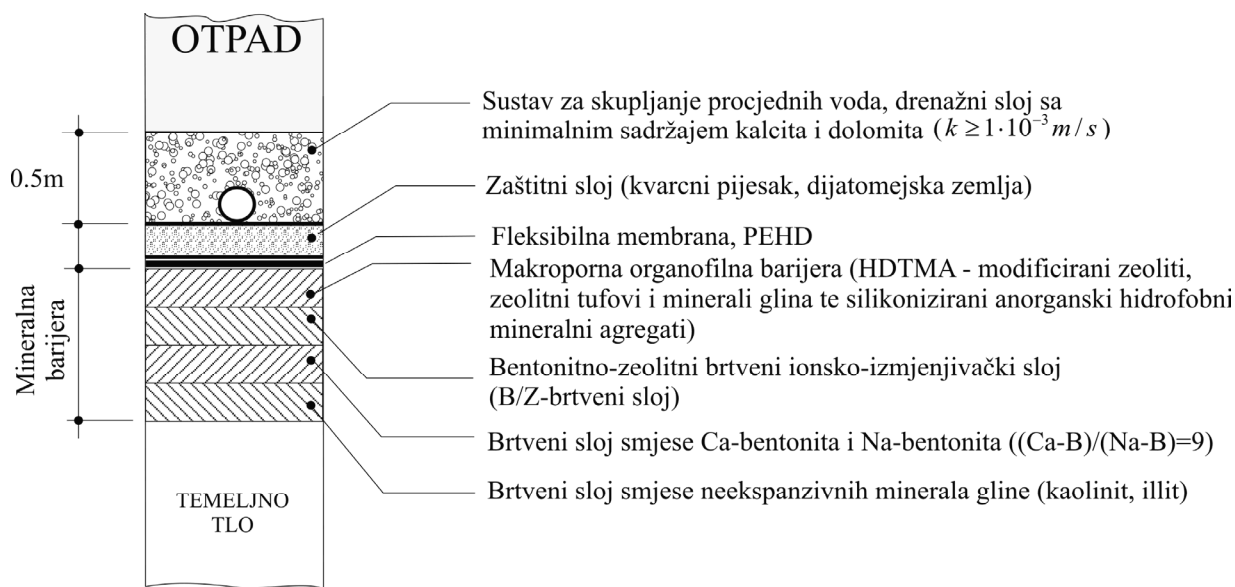
moгуće su zbog čestog mehaničkog i kemijskog oštećenja drenažnog sustava i sintetskih membrana (HDPE, asfalt, beton). Ugradnjom brtvenih slojeva miješanjem vodonepropusnog materijala (koeficijent hidrauličke vodljivosti 10^{-9} m/s) sa drugim odgovarajućim materijalima, koji će u toku procjeđivanja eluata kroz ove slojeve vršiti uklanjanje ili neutralizaciju opasnih tvari adsorpcijom, ionskom zamjenom ili kemijskom reakcijom je moguć povoljni mehanizam. Dodatak različitih tipova zeolitnih tufova i sintetskih zeolita u izvornom ili modificiranom obliku u bentonitne pješćane smjese, umanjuje se rizik kolapsa barijere.

Na sl. 3. shematski je u ovom radu konstruiran prijedlog modificirane multimineralne fleksibilne vi-

šeslojne bentonitno-zeolitne deponijske barijere s prikazom presjeka baznog brtvenog sloja.

Makroporna organofilna i hidrofobna fleksibilna deponijska barijera je prva po redu deponijska barijera koja ima zadatak uklanjanja organskih neutralnih i polarnih kontaminanata tj. ona je organska filtracijska barijera, koja se dalje nastavlja s bentonitno-zeolitnim ionsko-izmjenjivačkim slojem B/Z, brtvenim slojem smjese Ca-bentonita i Na-bentonita s omjerom masenih udjela (Ca-B)/(Na-B) = 0,9 [34] i zbijenim brtvenim slojem prirodnih nemodificiranih neekspanzivnih minerala glina; kaolinita i illita.

Svaka deponija ima jedinstvena svojstva pa se određuju volumen i masene koncentracije tvari deponijskih eluata sakupljenih iz drenažnog sustava



Slika 3. Prijedlog multimineralne fleksibilne višeslojne bentonitno-zeolitne deponijske barijere (presjek baznog brtvenog sloja)

kroz duže razdoblje. Na temelju uređenih podataka protoka i masenih koncentracija anorganskih i organskih vrsta, mogu se dobiti pripadne krivulje koje se onda mogu matematički aproksimirati u brojčano ponašanje ovog sorpcijskog sustava. Smjesa pri kojoj je omjer masenih udjela B/Z = 0,05-0,10 ima srednji kationski izmjenjivački kapacitet od 93,0 mekv/100 g. U slučaju da imamo kiseli eluat i da je bakar u toj elektrolitnoj otopini dvovalentan tj. prisutan je kao ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, onda 100,0 g B/Z može sorbirati ili izmijeniti u procesu ionske zamjene $93,0 \cdot 10^{-3}$ (63,546/2) g $\text{Cu}^{2+} = 2,95$ g Cu^{2+} iona. Eluat komunalnog otpada ima 0,04 mg/dm³ bakra, što je relativno mala koncentracija s obzirom na druge deponije (npr. industrijske). Stanje u eluatu s obzirom na brojnost ionskih vrsta ovisi o pH. Ako se uzme u obzir protok u prvoj godini života deponije od 0,16 dm³ s⁻¹ ha⁻¹ (ili 5038 m³ po jednom hektaru), onda 5038 m³ eluata ima 201,52 g Cu^{2+} ($= 5\,038\,000\text{ dm}^3 \cdot 0,04 \cdot 10^{-3}$ g dm⁻³ Cu^{2+}), koje može vezati bentonitno-zeolitna smjesa mase 6,83 kg ($= 201,52\text{ g} \cdot 1,0\text{ kg}/29,5\text{ g}$). Ako pretpostavimo da je i nakon četiri godine masena koncentracija Cu^{2+} ostala ista (iako je jamačno manja) tj. $\gamma(\text{Cu}^{2+}) = 4,0$ 10⁻⁵ g/dm³ i ako se provede sličan račun, proizlazi da za ionsku zamjenu Cu^{2+} iona iz 1981 m³ eluata treba 2,685 kg bentonitno-zeolitne smjese B/Z = 0,05-0,10. Masena koncentracija $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ u procjednoj vodi je 0,5 mg/dm³, tj. 5038 m³ eluata ima 2519 g Zn^{2+} ($m(\text{Zn}^{2+}) \gamma = (\text{Zn}^{2+}) \cdot V(\text{eluata}) = 0,5 \cdot 10^{-3}\text{ g/dm}^3 \cdot 5\,038\,000\text{ dm}^3$). Dakle 1,0 kg smjese B/Z = 0,05-0,10 može vezati 30,39 g Zn^{2+} . Kako B/Z = 0,05-0,10 mora vezati sav $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ iz 5038 m³ eluata koji ima 2519 g Zn^{2+} , onda je potrebna masa bentonitno-zeolitne smjese: $m(\text{B/Z} = 0,05-0,10) = [2519\text{ g}(\text{Zn}^{2+}) \cdot 1,0\text{ kg}(\text{BZ smjese})]/[(30,39\text{ g}(\text{Zn}^{2+}))] = 82,88\text{ kg}$. Ukoliko je površina deponije komunalnog otpada 1 ha i ako je sloj reaktivne B/Z barijere samo 0,1 m, onda je pripadni volumen zbijenog sloja 1000 m³. Kako je gustoća B/Z 1170 kg/m³, onda je masa reaktivnog sloja 1170 t, što nadmašuje masu potrebnu za procese izmjene iona u sustavu eluat-B/Z za veći dio metalnih iona periodnog sustava elemenata i pozitivnih metalnih hidrolizata, što ovaj sloj čini superioran u zaštiti podzemnih voda. Deponijski eluat (Zabok, RH) sadrži 19,5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$. Za sorpciju oksianiona kao što su fosfati, nitriti, nitrati, selenati, sulfati kromati itd. efikasna fiksacija može se ostvariti sa SMZ-materijalima. Ukoliko se modificiraju zeolitni tufovi surfaktantima kao što je npr. HDTMA+Br⁻, onda će se istovremeno modificirati i zeolitna frakcija i frakcija minerala glina (clinoptilolit i montmorillonit npr.). Sorpcija fosfata na SMZ dobro slijedi Langmuirov adsorpcijski model i poprima maksimalnu vrijednost od 0,712 mmol $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$ SMZ. Kako

je masena koncentracija PO_4^{3-} u procjednoj vodi, $\gamma(\text{PO}_4^{3-}) = 19,5\text{ mg PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ onda je masa fosfat-iona (PO_4^{3-}) u 5038 m³ eluata 98 241 g. SMZ može u dvoslojnoj konfiguraciji HDTMA vezati 0,712 mmol $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$, ili 67,62 g $\text{PO}_4^{3-}/(\text{kg SMZ})$. Kako SMZ mora vezati sav $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ onda je: $m(\text{SMZ}) = [98\,241\text{ g PO}_4^{3-} \cdot 1,0\text{ kg}(\text{SMZ})]/[(67,62\text{ g PO}_4^{3-})] = 1452,83\text{ kg}$. Ukoliko je površina deponije komunalnog otpada 1 ha i ako je sloj reaktivne barijere samo 0,1 m, onda pripadna masa SMZ nadmašuje masu potrebnu za vezivanje oksianiona $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$.

Makroporna organofilna i hidrofobna fleksibilna deponijska barijera može se realizirati ili modifikacijom zeolitnih tufova površinski aktivnim tvarima ili silikoniziranjem (hidrofobiranjem) anorganskih mineralnih vrsta. Ova barijera ima izuzetnu funkciju zbog sorpcije organskih polarnih i nepolarnih molekula kao što su antracen, bromirani difenileteri, C₁₀-C₁₃-kloralkani, endosulfan [(alfa-endosulfan), insekticid], heksaklorbenzen (nenamjeran nusprodukt, npr. u PVC), heksaklorbutadien, heksaklorcikloheksan [(gama-izomer, Lindan), insekticid], nonilfenoli [(4-(para)-nonilfenol), u industrijskim detergentima], pentaklorbenzen, benzen, poliaromatski ugljikovodici, organska otapala (diklormetan npr.) itd. (Direktiva 76/464/EEC- integrirana u Okvirnu direktivu o vodama EU s prijelaznim razdobljem do 2013. godine).

2.1 Geomehanička i reološka svojstva višeslojne multimineralne deponijske barijere

Niti jedan materijal (prirodni ili sintetski) za izradu deponijske barijere pojedinačno nije superioran za dugotrajno zadržavanje ili skladištenje otpada. Zbog toga barijera treba imati selektivna aktivna reagirajuća svojstva prema određenoj vrsti otpada i odabire se na temelju ciljanih „in situ“ i laboratorijskih testova koji se odnose na kompatibilnost s odgovarajućim otpadom. Bentonitno-zeolitna hidraulička barijera je kombinacija prirodnih sorpcijskih materijala koja nema samo ulogu hidrauličke barijere već se ponaša i kao reaktivni kemijski filter (adsorbens, ionski izmjenjivač, mikro/makro-permeabilna membrana, molekularno sito). Bentonit (montmorillonit) služi kao materijal za brtvljenje, osigurava malu hidrauličku provodljivost ($\leq 1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s), dok se visok kapacitet kationske izmjene zeolita koristi za pročišćavanje (zadržavanje, inkapsulaciju) opasnih tvari iz eluata. Omjer B/Z = 0,05 do B/Z = 0,1, je idealni omjer bentonita i zeolita pri kojem se može postići mala hidraulička provodljivost i dovoljno velik kationski izmjenjivački kapacitet. Bentonitno-zeolitna matrica sastoji se od dvaju potpuno različitih materijala u smislu veličine čestica i čvrstoće. Bentonit je koherentan (jako

kohezivan) materijal sa malim kutom unutarnjeg trenja 6-9°, dok je zeolitni tuf sličan pješčanom tlu s velikim kutom unutarnjeg trenja i malom kohezijom. Zbijene smjese B/Z imaju čvrstu strukturu u kojoj zrna zeolitnog tufa čine kostur, a pore su pod tlakom ispunjene bentonitom koji bubrenjem ekspandira i doprinosi čvrstoći materijala. Postoji relacija između mikrostrukture mineralnih barijera (zeoliti, minerali glina i njihove smjese), načina zbijanja i propusnosti. Zbijenoj smjesi Na-bentonita i pijeska pod utjecajem $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ iona povećava se hidraulička vodljivost, nakon čega se ona više ne mijenja značajno. Hidraulička provodljivost zbijenih glinenih barijera vrlo je osjetljiva s obzirom na uvjete zbijanja, energiju zbijanja, sadržaj vlage i vrstu zbijanja. Uvjeti zbijanja također utječu na volumnu stabilnost ili potencijal skupljanja-bubrenja glinenih barijera. B/Z, kaolinitni, illitni i Na,Ca-bentonitni slojevi zbijaju se pri optimalnoj vlažnosti w_{opt} ili nešto višoj, jer pri zbijanju ispod optimalne vlažnosti sustav je opterećen otvorenim porama koje dovode do većih vrijednosti hidrauličke provodljivosti.

Zbijanje kod vlažnosti nešto veće od optimalne vrijednosti utječe na smanjenje propusnosti, ali ujedno i povećava mogućnost skupljanja. Metode zbijanja pažljivo se određuju kako bi se poboljšala volumna stabilnost bez narušavanja optimalne hidrauličke propustljivosti. Glinovita tla sa visokim indeksom (pokazateljima) plastičnosti ili granicama tečenja imaju slabu volumnu stabilnost i visoki potencijal za bubrenje – skupljanje. Također, takva su tla teška za zbijanje na terenu. Kao općenito pravilo, glinovita tla sa indeksom plastičnosti $\text{PI} > 50$ ne trebaju se koristiti za glinene barijere ni pokrovne slojeve odlagališta otpada. Projektantski cilj za zbijene barijere minerala glina (kaolinit, illit, Na-bentonit, Ca-bentonit) je određivanje numeričkih vrijednosti vlažnosti i jedinične suhe težine unutar kojih će zbijeni uzorci imati: 1) malu hidrauličku vodljivost ($\leq 1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s), 2) odgovarajuću posmičnu čvrstoću, i 3) minimalno skupljanje uslijed sušenja. Hidraulička vodljivost organofilne i hidrofobne makroporozne barijere i B/Z barijere može biti manja od $1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s [34-38].

3 ZAKLJUČAK

Prirodni zeoliti HEU-tipa (posebno: clinoptilolitni tufovi), temeljne su matrice deponijskih barijera za procese ravnotežnih kationskih zamjena i sorpcije pozitivno nabijenih hidrolizata teških metala. Relativno otvorena kristalinična struktura mikroporoznih HEU-tipova zeolita s ukupnim pornim volumenom od 35% uvećava njihovu sorpcijsku sposobnost i selektivnost prema manjim molekulama s polarnim ili nepolarnim karakterom kao što su:

dušik N_2 , vodena para $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, ugljikov monoksid CO , amonijak NH_3 , metanol CH_3OH , piridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, sumporovodik H_2S i naročito metan CH_4 , koji je dominantan deponijski plin. Minerali glina (posebno: montmorillonit) u sastavu višeslojnih deponijskih barijera reagiraju s deponijskim eluatom procesima sorpcije i ravnotežne kationske (anionske) zamjene u međuslojnim prostorima i u međupovršinama: bazalne (siloksanske) ravnine i rubovi (bridovi) čestica/eluat. HEU-tipovi kristala zeolita u kiselom deponijskom mediju transformiraju se u procesima ionske zamjene u zeolite: AgHEU, CdHEU, PbHEU, MnHEU i CuHEU, što je posebno važno za deponijsku barijeru koja mora imobilizirati teške metale. HEU-tipovi zeolita i minerali glina modificirani površinski aktivnim tvarima ($\text{HDTMA}^+\text{Br}^-$, npr.) su temeljne matrice deponijskih barijera za sorpciju neutralnih i polarnih organskih molekula, oksaniona (arsenati, selenati, sulfati, fosfati, nitrati, nitriti, kromati) i drugih negativno nabijenih vrsta. Čestice hidrofobnih molekula deponijskih procjednih voda raspoređuju se između hidrofobnih alkilnih lanaca dvostrukog sloja HDTMA u međupovršini zeolit/otopina. Temeljno svojstvo organofilne i hidrofobne barijere je sorpcija manjih polarnih, nepolarnih i polarizabilnih organskih molekula koje bi mogle djelomičnom kationskom zamjenom i adsorpcijom sterički blokirati procese kationske ravnotežne zamjene metala i metalnih hidrolizata izmjenjivačkih matrica. Bentonitno-zeolitna matrica sastoji se od dvaju potpuno različita materijala u smislu veličine čestica i čvrstoće. Bentonit je koherentan (jako kohezivan) materijal sa malim kutom unutarnjeg trenja 6-9°, dok je zeolitni tuf sličan pješčanom tlu s velikim kutom unutarnjeg trenja i malom kohezijom. Smjese B/Z imaju čvrstu strukturu u kojoj zrna zeolitnog tufa čine kostur, a pore su pod tlakom ispunjene bentonitom koji bubrenjem ekspandira i doprinosi čvrstoći materijala.

Predložena je shema fleksibilne reaktivne zbijene multimineralne višeslojne bentonitno-zeolitne barijere, koju čini: a) drenažni sloj (granulirani materijal bez minerala kalcita i dolomita), b) zaštitni sloj geomembrane HDPE (kvarcni pijesak ili dijatomejska zemlja), c) geomembrana HDPE (ili neka druga polimerna sintetska membrana visoke gustoće), d) makroporna organofilna i hidrofobna fleksibilna deponijska barijera (HDTMA-modificirani filosilikati i zeolitni tufovi i silikonizirane mineralne vrste), e) bentonitno-zeolitni (B/Z) brtveni kationsko-izmjenjivački sloj, f) brtveni sloj smjese Ca-bentonita i Na-bentonita, g) brtveni sloj smjese neekspanzivnih minerala glina (kaolinit, illit). Reaktivni transport (migracija) polutanata deponijskog eluata izražen fizičkom veličinom „hidraulička vodljivost“,

za permeabilnu organofilnu, hidrofobnu i B/Z barijeru može zbog procesa adsorpcije i ionske izmjene tih slojeva biti manja od $1,0 \cdot 10^{-9}$ m/s.

4 LITERATURA

1. D. W. Breck, W.G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, Crystalline Zeolites I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A, J. Am. Chem. Soc. (1956).
2. R. M. Barrer, W. M. Meier, Structure and ion sieve properties of a synthetic crystalline exchanger, Trans. Faraday Soc. 54(1958), 1074-1085.
3. R. M. Barrer, I. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues., J. Chem. Soc. (1959), 195.
4. L. Brousard, D. P. Shoemaker, The structure of synthetic molecular sieves, J. Am. Chem. Soc. 82(1960), 1041-1051.
5. J. W. Smith, F. Rinaldi, Framework structures formed from parallel four- and eight- membered rings. Mineral. Mag. 33(1962), 202-212.
6. D. W. Breck, Crystalline molecular sieves, J. Chem. Educ. 41(1964), 678.
7. H. S. Sherry, The ion exchange properties of zeolites, Ion Exchange 2(1969), 89-133.
8. B. Subotić, D. Šmit, L. Sekovanić, A New Method for Determining the Crystalline Fraction in Synthetic Zeolites. Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites (Ed., L. V. C. Rees), Heyden, London-Philadelphia-Rheine, Naples, 2-6 June 1980., 10-19.
9. R. Harjula, A. Dyer, S. D. Pearson and R. P. Townsend, Ion exchange in zeolites, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88(1992), 1591-1597.
10. D. S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice F. Liebau, J. A. Mandarino et al., Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new mineral names. Can. Mineral. 35(1997), 1571-1606.
11. L. L. Ames, The cation sieve properties of clinoptilolite. American Mineralogist, 45(1960), 689-700.
12. E. Galli, G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisiger, E. Passaglia, The structure of a potassium-exchanged heulandite at 293, 373 and 593 K. Acta Crystallographica 39B(1983), 189-197.
13. T. Armbruster, Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca²⁺, K⁺, Mg-rich clinoptilolite at 100 K, American Mineralogist 78(1993), 260-264.
14. M. Utada, in; D. I. Bish and D. W. Ming (Eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol 45. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 2001, p 277.
15. M. Rožić, Š. Cerjan-Štefanović, L. Ćurković, Evaluation of Croatian Clinoptilolite- and Montmorillonite-rich Tuffs for Ammonium Removal, Croat. Chem. Acta. 75 (2002), 255-269.
16. S. Tzvetkov, M. Stoytcheva, On the possibility of phosphates removal from waste waters and obtaining of mixed fertilizers with natural zeolites, 50 years University of Mining and Geology „St. Ivan Rilski“, Annual, vol. 46, part II, Mining and Mineral Processing, Sofia, (2003), 123-125.
17. R. M. Barrer, R. Papadopoulos, L. V. C. Rees, Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations, J. Inorg. Nucl. Chem. 29(1968), 2047-2063.
18. C. Colella in; F. Schut, K. S. W. Sing and J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Porous Solids, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, p.1156.
19. C. T. Chiou, P. E. Porter, D. W. Schmedding, Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water, Environ. Sci. Technol. 17(1983), 227-231.
20. B. Ersoy, M. S. Celik, Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfactants onto clinoptilolite, Clay and Clay Minerals, 51(2003), 173-181.
21. Li, Z. D. Alessi, and L. Allen, Influence of Quaternary Ammonium on Sorption of Selected Metal Cations onto Clinoptilolite Zeolite, Technical Reports, Heavy Metal in the Environment, J. Environ. Q. 31(2002), 1106-1114.
22. R. S. Bowman, E. J. Sullivan, and Z. Li, Uptake of cations, anions, and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff in; C. Colella and F. A. Mumpton (Eds.), Natural Zeolites for the Third Millennium. De Frede Editore, Naples, Italy 2000. 287-297.
23. Li, Z. I. Anghel, and R. S. Bowman, Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite, J. Dispersion Sci. Technol. 19 (1998), 843- 857.
24. Li, Z. Chromate extraction from surfactant-modified zeolite surfaces, J. Environ. Qual. 27(1988), 240-242.
25. Y. Zimmels, L. J. Lin, Stepwise Association Properties of Some Surfactant Aqueous Solutions, Colloid Polym. Sci. 252(1974), 594.
26. R. S. Bowman, Z. Li, S. J. Roy, T. Burt, T. L. Johnson, and R. L. Johnson, Pilot Test of a Surfactant-Modified Zeolite Permeable Barrier for Groundwater Remediation, J. A. Smith, S. E. Burns (Eds.), Physicochemical Groundwater Remediation, Ch. 9, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
27. Li, Z. C. A. Willms, K. Kniola, Removal of

Anionic Contaminants using Surfactant-modified Palygorskite and Sepiolite, *Clay and Clays Minerals*, 51(2003), 445-451.

28. Li, Z., R. Bowman, Sorption of Cromate and PCE by Surfactant-Modified Clay Minerals, *Environmental engineering Science*, 15(1998), 237- 245.

29. N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, D. Žitnik, The Stability of Zeolite/ Surfactant Systems, *Powder Technology*, 27(1980), 251-259.

30. Z. Milanović, Deponij-trajno odlaganje otpada, Izdavač, JP ZGO, Zagreb, 1992. p. 50-52.

31. D. Koch, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut of walls, *Applied Clay Science*, 21(2002), 1-11.

32. D. Kovačić, P. Kvasnička, D. Žnidarčić, Nepropusnost glinene barijere u sanitarnim odlagalištima, III simpozij „Gospodarenje otpadom-Zagreb 94“, Milanović Zlatko (ur.), *Gospodarstvo i okoliš* (1994), 393-398.

33. F. Fernandez, R. M. Quigley, Controlling the destructive effects of clay-organic liquid interactions by application of effective stresses. *Canadian Geotechnical Journal*, 28(1991), 388-398.

34. K. Kayabali, Engineering aspects of a novel landfill liner material: bentonite-amended natural zeolite, *Engineering Geology*, 46(1997), 105-114.

35. H. Minato, T. Morimoto, New clay barrier technology for waste sites and treatment of contaminated water outflow from waste sites through application of natural zeolites, R. S. Bowman and S. E. Delap (Eds.), *Zeolite '06-7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites*, Socoro, New Mexico USA, 16-21 July 2006.

36. M. Batchelder, J. D. Mather, Mineralogical and chemical changes in mineral liners in contact with landfill leachate. *Waste Manag. Res.* 16(1998), 411-420.

37. Y. Y. Tay, D. I. Stewart, T.W. Cousens, Shrinkage and desiccation cracking in bentonite-sand landfill liners, *Engineering Geology*. 60(2001), 263-274.

38. P. J. Hewitt, L. K. Philip, Problems of clay desiccation in composite lining systems, *Engineering Geology* 53(1999), 107-113.

MODIFICIRANI PRIRODNI ZEOLIT U UKLANJANJU ARSENA IZ VODE ZA PIĆE MODIFIED NATURAL ZEOLITE IN REMOVAL OF ARSENIC FROM DRINKING WATER

¹Mario Šiljeg, ²Štefica Cerjan – Stefanović, ³Mirna Habuda - Stanić

¹Vodotehnika d.d. Zagreb, Koturaška 49, Zagreb

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

³Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno - tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, Osijek

SAŽETAK

Podzemna voda kao dominantan izvor pitke vode u istočnim dijelovima Hrvatske, često uslijed geološkog sastava tla sadrži povišene koncentracije arsena. Dok Svjetska zdravstvena organizacija preporuča 10 µg/L, kao maksimalnu koncentraciju arsena u vodi za piće, više od 100.000 stanovnika Hrvatske svakodnevno konzumira vodu u kojoj je koncentracija arsena viša i od 50 µg/L.

Primjenom sorpcijskih materijala i njihovih modificiranih oblika u tehnologijama uklanjanja arsena postiže se i do 95% - tna efikasnost uklanjanja arsena iz vode. Posljednjih godina se u svijetu provode istraživanja mogućnosti korištenja novih materijala, prirodnih i sintetskih zeolita u tehnologijama uklanjanja arsena u finalnoj obradi vode za piće.

Prirodni zeolit, klinoptilolit, prethodno tretiran solima željeza pokazuje izraziti afinitet prema arsenovim ionskim oblicima prisutnim u podzemnim vodama.

Ispitana je mogućnost korištenja prirodnog zeolita, kao sorpcijskog sredstva u završnom stupnju obrade pitke vode.

Koncentracija rezidualnog arsena koja nakon primarne obrade iznosi oko 30 µg/L snižena je ispod maksimalno dopuštene koncentracije od 10 µg/L.

Ispitan je i utjecaj obradbe prirodnog zeolita, granulometrijska i kemijska predobrada zeolita, vrijeme uravnoteženja, kao i koncentracija iona arsena u vodi, na kapacitet i selektivnost uklanjanja iona arsena.

Takav model završne obrade voda opterećenih arsenovim ionima, može se primijeniti u kombinaciji sa različitim tehnologijama primarnog uklanjanja arsena.

Ključne riječi: podzemna voda, arsen, modificirani prirodni zeolit

ABSTRACT

As a predominant source of drinking water in eastern parts of Croatia, underground water frequently contains high arsenic concentrations due to the geologic structure of soil. While the World Health Organization recommends a maximum of 10 µg/l concentration of arsenic in drinking water, more than 100,000 inhabitants of Croatia drink water with over 50 µg/l concentration of arsenic on a daily basis.

Up to 95% effectiveness of arsenic removal from drinking water is achieved by use of sorption materials and their modified forms in arsenic removal technologies. In recent years, research is being conducted in the world on new materials, natural and synthetic zeolites, and the possibilities of their use in technologies of arsenic removal in the final stage of drinking water treatment process.

The natural zeolite, clinoptilolite, previously treated with salts of iron has a pronounced affinity for arsenic ion forms, present in underground water.

The possibility of using natural zeolite, as a sorption agent in the final stage of drinking water treatment process was tested.

The concentration of residual arsenic, which after primary treatment is approx. 30 µg/l, was brought to lower than maximum allowed concentration of 10 µg/l.

Also tested were the effects of natural zeolite treatment, granulometric and chemical pre-treatment of zeolites, time of balancing, as well as the concentration of arsenic ions in water, on the capacity and selective property of arsenic ion removal.

Such a model of final treatment of water with high arsenic concentration can be used combined with various technologies of primary arsenic removal.

Keywords: well water, arsenic, modified natural zeolite

1 UVOD

1.1 Podzemne vode istočne Hrvatske

Nakon stoljeća dominacije nafte i prirodnih goriva, u 21. stoljeću voda postaje neprocjenjiv prirodni resurs, strateški i gospodarski od krucijalne važnosti za opći napredak i razvitak neke države. U Hrvatskoj, zemlji koja je izuzetno bogata kvalitetnom i čistom vodom, podzemne vode predstavljaju najznačajniji izvor pitke vode i u javnom vodoopskrbnom sustavu participiraju sa udjelom od 87 %. Podzemne su vode mahom bakteriološki ispravne ali često uslijed geološkog sastava tla, sadrže visoke udjele pojedinih kemijskih elemenata i spojeva koji negativno utječu na kemijsku kakvoću vode. Podzemne vode u istočnim dijelovima Hrvatske često sadrže prekomjerne koncentracije željeza, mangana i amonijaka koji se relativno jednostavno uklanjaju iz sirove vode, najčešće postupcima biološke filtracije. Međutim, u nizu nepoželjnih sastojaka vode, učestala je i pojava povišenih koncentracija arsena, koji uslijed dokazane toksičnosti i kancerogenosti, predstavlja značajni ekološki i zdravstveni problem¹. Naša zemlja nije izuzetak, izuzetno velika opterećenja podzemnih voda arsenom u svijetu zabilježena su u Bangladešu, a njegove povišene koncentracije uslijed geološkog sastava tla zabilježena su i u drugim zemljama Europe (2,3).

1.2 Arsen u podzemnim vodama

Problem arsena u vodama istočne Hrvatske ozbiljnije se počeo akceptirati posljednjih dvadesetak godina, a zbog činjenice da i danas preko 100.000 stanovnika dnevno konzumira vodu sa koncentracijom arsena iznad 50 µg/L, dok svjetska zdravstvena organizacija, preporuča maksimalno 10 µg/L arsena u vodi za piće (4).

U postrojenjima za pripremu pitke vode, arsen se često uklanja primjenom procesa koagulacije i filtracije, gdje se sredstvo za koagulaciju dodaje u vidu metalnih soli, ili se koristi koagulacijski efekt željeza prisutnog u sirovoj vodi (5). Ionska izmjena, kao metoda uklanjanja arsena iz vode bazira se na činjenici da arsenovi ioni pokazuju sklonost izmjeni sa izmjenjivim ionima prikladnog anionskog izmjenjivača ili smole (6). Posljednjih godina bilježi se intenzivan razvoj membranskih tehnika uklanjanja arsena iz vode za piće (7,8). Membranske filtracije baziraju se na fizikalnim procesima separacije gdje voda prolazi kroz specijalne filtracijske medije dok je nečistoćama prisutnim u vodi takav prolaz fizički onemogućen. Također, u novije vrijeme intenzivan je razvoj i adsorpcijskih materijala i njihovih modificiranih oblika, kojima se, ovisno o količini prisutnog opterećenja vode, postižu efikas-

nosti uklanjanja arsena veće i od 95 % (9,10).

1.3 Modificirani prirodni zeolit –sorbens arsena

Među materijalima koji su se pokazali prihvatljivim sorpcijskim medijem za uklanjanje arsena su i prirodni i sintetski zeoliti. Naročito pokazuju prihvatljivu efikasnost u sorpciji rezidualnog arsena u finalnoj obradi vode za piće (11,12,13).

Prirodni zeoliti ili molekulska sita su hidratizirani alumosilikatni spojevi jedinstvene trodimenzionalne strukture sastavljene od SiO₄ i AlO₄ tetraedara i oktaedara, koji su međusobno povezani zajedničkim atomima kisika. Imaju specifičnu strukturu šupljina koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Prirodni zeolit je kationski izmjenjivač, a za potenciranje njegovih sorpcijskih svojstava potrebno ga je prethodno tretirati solima željeza, kada pokazuje izraziti afinitet prema arsenovim ionskim oblicima prisutnim u podzemnim vodama.

2 METODIKA

Ovim radom ispitana je mogućnost korištenja sorpcijskih svojstava prirodnog zeolita u svrhu završnog stupnja obrade pitke vode. Koncentracija rezidualnog arsena, koja nakon primarne obrade iznosi oko 30 µg/L snižena je ispod maksimalno dopuštene koncentracije od 10 µg/L. Uspoređena su svojstva prirodnog zeolita – klinoptilolita iz rudnika Donje Jesenje, Hrvatska i rudnika Beočin, Vojvodina. Prema ranijim istraživanjima definiran je udio klinoptilolita i čistoća uzoraka zeolita, pa su se očekivanja o njihovom različitom afinitetu prema ionima arsena i potvrdila.

Nakon detaljne karakterizacije uzoraka prirodnih zeolita, ispitan je i utjecaj kemijske predobrada zeolita, vrijeme uravnoteženja i koncentracija iona arsena, te njihov utjecaj na kapacitet i selektivnost uklanjanja iona arsena. Prema literaturnim podacima, dokazano je da navedeni parametri bitno utječu na ionsko-izmjenjivačke i sorpcijske karakteristike zeolita izražene prema ionima s kojima je zeolit u kontaktu (14).

Kako bi se povećao kapacitet izmjene zeolita, isti su prevedeni u oblik s pretežito jednom ionskom vrstom. Budući da su izmjenjivi ioni u strukturi zeolita Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺, uzorci zeolita veličine čestica manjih od 0,63 mm prevedeni su u Na – oblik uravnoteženjem s otopinom NaCl, c(NaCl) = 2 mol/L, pri temperaturi od 36°C, tijekom 72 sata. Tako pripremljen "monoionski" oblik zeolita prevodi se u u Fe³⁺-oblik primjenom 0,1 M otopine FeCl₃ u acetatnom puferu pH 3,6 tijekom 24 sata pri 70°C. Acetatni pufer sadrži 0,2 M CH₃COOH i 0,2 M CH₃COONa. Nakon uspostavljenog ravnotežnog

stanja, otopina FeCl_3 se odijeli, modificirani zeolit se ispiri deioniziranom vodom do negativne reakcije na kloride i suši na temperaturi od 100°C .

U postrojenju za pripravu pitke vode, koje za primarnu obradu arsena koristi sustav koagulacije/flokulacije arsena sa FeCl_3 , postavljene su paralelno dvije filteracijske posude tzv. «filter-gard», dimenzija 65 x 285 mm. Posude su napunjene pripremljenim uzorcima zeolita (2 x 2,5 kg), i to: jedna posuda prirodnim zeolitom, klinoptilolitom iz rudnika Donje Jesenje Hrvatska, a druga posuda prirodnim zeolitom, klinoptilolitom iz rudnika beočin, Vojvodina. Protok vode kroz filtracijske posude bio je 7 l/min. Periodičkim praćenjem koncentracije arsena na ulazu i izlazu iz filtracijskih posuda praćena je efikasnost zeolita u njegovom uklanjanju. Pilotne filterske posude sa zeolitima testirane su na prerađenoj vodi (nakon aeracijsko deferizacijskog i koagulacijsko/flokulacijskog stupnja obrade), te na poluprerađenoj, samo aerirano - deferiziranoj vodi (prije koagulacijsko/flokulacijskog stupnja obrade arsena).

Nakon što je primjećeno zasićenje sorpcijskog medija, zeolita, isti su regenerirani otopinom HCl ,

$c(\text{HCl})=0,1\text{M}$, te ponovo zasićeni otopinom FeCl_3 , $c(\text{FeCl}_3) = 0,1\text{M}$. Nakon procesa regeneracije, kratkoročno je (3 dana) ponovno praćena efikasnost tako tretiranih uzoraka sorbensa.

3 REZULTATI

Kemijski sastav uzoraka zeolita dobiven je energetskom dispersivnom rendgenskom fluorescencijom, a prikazan je tablično (tab.1). Iz analize kemijskog sastava uzoraka zeolita vidljivo je da prirodni zeolit koji potječe iz Vojvodine, Beočin ima veći udio primarnih oksidnih komponenti u strukturi zeolita a to su: SiO_2 i Al_2O_3 . Paralelno sa povećanim udjelom ovih glavnih oksidnih komponenti u uzorcima prirodnog zeolita povećava se i udio klinoptilolita kao glavne mineralne komponente. Prilikom doticanja poluprerađene, aerirano - deferizirane vode (prije koagulacijsko/flokulacijskog stupnja obrade arsena) na pilotne filtracijske posude, efikasnost modificiranog zeolita kao sorpcijskog sredstva za arsen kreće se u rasponu od 30 do 45%, a rezultati su prikazani u tablici 2. U slučaju doticanja već obrađene vode (voda koja je prošla aeracijsko – deferizacijski i koagulacijsko-flokulacijski stupanj obrade arsena

Tablica 1. Kemijski sastav uzoraka zeolita

Komponente; Udio u %	Prirodni zeolit Hrvatska	Prirodni zeolit Vojvodina
SiO_2	63,04	68,84
Al_2O_3	14,22	15,20
Fe_2O_3	3,28	2,42
Na_2O	2,56	2,28
K_2O	1,98	1,73
CaO	2,07	1,65
MgO	0,76	0,68
TiO_2	0,59	0,77

Tablica 2. Sorpcija arsena iz poluprerađene, deferizirane vode na uzorcima zeolita zasićenima Fe^{3+} - ionima

$c_0(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	Zeolit iz Hrvatske		Zeolit iz Vojvodine	
	$c_e(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	% ukl. As	$c_e(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	% ukl. As
82	57	30,5	52	36,6
84	57	32,1	51	39,3
85	53	37,6	51	40,0
88	55	35,5	49	44,3
89	54	39,3	49	44,9

u postrojenju) primjetna je veća efikasnost sorpcije zaostalog arsena na modificirane zeolitne uzorke, a rezultati su također prikazani tablično, (tab.3). Iz rezultata je vidljivo da se efikasnost uklanjanja arsena iz već primarno obrađene vode kreće u rasponu od 70 do 80%.

otopinom HCl i zasićeni otopinom FeCl_3 , te je tijekom sljedeća tri dana praćen sorpcijski proces tako obrađenih uzoraka zeolita, a rezultati su prikazani u tablici 5.

Tablica 3. Sorpcija arsena iz obrađene vode (nakon koagulacije/flokulacije arsena) na uzorcima zeolita zasićenima Fe^{3+} - ionima

	Zeolit iz Hrvatske		Zeolit iz Vojvodine	
$c_0(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	$c_e(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	% ukl. As	$c_e(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	% ukl. As
29	8,2	71,7	7,0	75,9
30	8,8	70,7	7,2	76,0
34	8,5	75,0	7,6	77,6
35	9,2	73,7	7,5	78,6
37	9,0	75,7	7,8	78,9

Tablica 4. Sorpcija arsena na modificirane uzorke zeolita u ovisnosti o vremenskom periodu korištenja zeolita kao sorpcijskog materijala

			Zeolit iz Hrvatske			Zeolit iz Vojvodine		
	$c_0(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	Vr. period / min	Količina obr. vode / l	$c_e(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	% ukl. As	Količina obr. vode / l	$c_e(\text{As}) / \mu\text{g/L}$	% ukl. As
Polupreradena, aerirano-deferizirana voda	85	30	210	58,7	31	210	53,6	37
	88	60	420	59,0	33	420	53,7	39
	84	360 (6h)	2520	53,8	36	2520	48,7	42
	86	1440 (24h)	10080	52,9	38	10080	49,0	43
	85	4320 (3dana)	30240	69,3	18	70560	57,0	33
Voda nakon aeracijsko-deferizacijskog i koagulacijsko-flokulacijskog stupnja obrade	32	30	210	9,0	72	210	7,4	77
	32	60	420	8,3	74	420	7,4	77
	35	360 (6h)	2520	9,1	74	2520	7,7	78
	36	1440 (24h)	10080	9,0	75	10080	8,0	78
	33	4320 (3dana)	30240	20,8	37	70560	9,6	71

Također, praćena je efikasnost modificiranog zeolita kao sorbensa arsena obzirom na vremenski period u kojem je zeolit upotrebljen kao sorpcijsko sredstvo. Uz vrijeme, praćena je preko vodomjera i količina tako obrađene vode, bilo da je riječ o polupreradenoj, aerirano - deferiziranoj vodi, ili vodi nakon aeracijsko – deferizacijskog i koagulacijsko-flokulacijskog stupnja obrade arsena. Rezultati su prikazani u tablici 4. Nakon tjedan dana praćenja sorpcijskog procesa uzorci zeolita su regenerirani

4 RASPRAVA I ZAKLJUČCI

Istraživanja su pokazala da prirodni zeolit veće čistoće, odnosno s većim udjelom klinoptilolita kao glavne mineralne komponente (u provedenim istraživanjima zeolit iz Vojvodine), pokazuje i veću efikasnost uklanjanja arsena sorpcijom na površinu odnosno u pore navedene mineralne komponente.

Prirodni zeolit preveden u Fe^{3+} oblik pokazuje manju efikasnost (izraženu u postotcima uklanjanja arsena), ukoliko je ulazna voda opterećena većom

Tablica 5. Sorpcija arsena na regeneriranim i Fe^{3+} - ionima zasićenim uzorcima zeolita

			Regenerirani Zeolit iz Hrvatske			Regenerirani Zeolit iz Vojvodine		
	$c_0(As) / \mu g/L$	Vr. period / min	Količina obr. vode / l	$c_e(As) / \mu g/L$	% ukl. As	Količina obr. vode / l	$c_e(As) / \mu g/L$	% ukl. As
Polupreradena, aerirano-deferizirana voda	87	60	420	58,3	33	420	52,2	40
	86	360 (6h)	2520	55,9	35	2520	48,2	44
	88	1440 (24h)	10080	58,1	34	10080	48,4	45
	86	2880 (2 dana)	20160	59,3	31	20160	51,6	40
	87	4320 (3 dana)	30240	65,3	25	30240	58,3	33
Voda nakon aeracijsko-deferizacijskog i koagulacijsko-flokulacijskog stupnja obrade	32	60	420	8,0	75	420	6,7	79
	34	360 (6h)	2520	7,8	77	2520	7,5	78
	32	1440 (24h)	10080	7,4	74	10080	7,7	76
	35	2880 (2 dana)	20160	10,5	70	20160	10,2	71
	33	4320 (3 dana)	30240	12,9	61	30240	11,2	66

koncentracijom arsena. Tako je za ulaznu vodu u kojoj je prosječna koncentracija arsena 86 $\mu g/L$, prosječna efikasnost sorpcije arsena na hrvatski zeolit 35 %, odnosno na zeolit iz Vojvodine 41 % (tablica 2). Ukoliko je ulazna voda opterećena manjom koncentracijom arsena (prosječno 33 $\mu g/L$ u istraživanom slučaju) efikasnost uklanjanja arsena je 73,4% kod primjene hrvatskog zeolita, odnosno 77,4% kada je primjenjen zeolit iz Vojvodine (tablica 3).

Tijekom prva 24 sata proticanja vode kroz zeolitno sorpcijsko sredstvo efikasnost uklanjanja je konstantna, dok nakon navedenog perioda dolazi do blagog zasićenja zeolita i pada efikasnosti sorpcije arsena.

Nakon zasićenja uzoraka zeolita arsenom, moguće je izvršiti njihovu efikasnu regeneraciju solnom kiselinom, te aktivaciju površine otopinom $FeCl_3$, nakon čega isti ponovno postaju efikasno sredstvo za sorpciju arsena.

esa uzorci zeolita su regenerirani otopinom HCl i zasićeni otopinom $FeCl_3$, te je tijekom sljedeća tri dana praćen sorpcijski proces tako obrađenih uzoraka zeolita, a rezultati su prikazani u tablici 5.

5 LITERATURA

1. Habuda-Stanić, M. Kuleš: Arsen u vodi za piće. Kem Ind, 51, 337-342, 2002.
2. World Health Organization: Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds, 2nd edition. Geneva, 2001.
3. J. C. Ng, J. Wang, A. Shraim: A global health problem caused by arsenic from natural sources. Chemosphere, 52, 1353-1359, 2003.
4. World Health Organization: Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1: Recommendations, 2nd edition, Geneva 1993.
5. H. Gullledge, J.T. O'Connor: Removal of Arsenic(V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides. J Am Water Works Assoc, 65, 548-552, 1973.
6. W.H. Flickin: Separation of arsenic(III) and arsenic(V) in ground waters by ion-exchange. Talanta, 30, 371-373, 1983.
7. M.C. Shin: An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. Desalination, 172, 85-97, 2005.
8. Y. Sato, M. Kang, T. Kamei, Y. Magara: Performance of nanofiltration for arsenic removal. Water Res, 36, 3371-3377, 2002.
9. W. Dreihaus: Arsenical removal from drinking water: The GEH® process. AWWA Inorganic Contaminants Workshop, Albuquerque. NM, U.S.A., 2000.
10. B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss: Sorption ma-

materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Res*, 38, 2948-2954, 2004.

11. P. Misaelides, V.A. Nikashina, A. Godelitsas, P.A. Gembitskii, E.M. Kats: Sorption of As(V)-anions from aqueous solutions by organo.modified natural zeolitic materials. *J Radioanal Nucl Chem*, 227, 183-186, 1998.

PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U TREĆEM STUPNJU OBRADJE OTPADNIH VODA

APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES IN TERTIARY WASTEWATER TREATMENT

Marina Trgo, Jelena Perić, Nediljka Vukojević Medvidović, Ivona Nuić

*Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, Split
e-mail: mtrgo@ktf-split.hr*

SAŽETAK

Neprekidno ugrožavanje i smanjenje kakvoće vode u prirodi dovelo je do postavljanja visokih zahtjeva za pročišćavanje otpadnih voda prije njihova ispuštanja u okoliš. Najveći izvor otpadnih voda opterećenih različitim štetnim tvarima pa tako i teškim metalima dolazi iz industrije, što prisiljava industrijske proizvođače na modifikacije tehnoloških procesa i uvođenje naprednih metoda obrade otpadnih voda. Otpadne vode onečišćene teškim metalima se mogu obraditi klasičnim fizikalno-kemijskim postupcima kojima se vrlo često koncentracija ne uspijeva smanjiti ispod maksimalno dopuštene. Istraživanja su pokazala da se teški metali iz otpadnih voda mogu uspješno ukloniti na prirodnim zeolitima, koji su rasprostranjeni u prirodi i jednostavno se eksploatiraju. U ovom je radu ispitan utjecaj izvedbe eksperimenta (šaržni postupak i postupak u koloni) na uklanjanje iona olova i cinka iz vodenih otopina na kemijski aktiviranom prirodnom zeolitu klinoptilolitu. Utvrđeno je da izvedba eksperimenta utječe na vrijednosti kapaciteta zeolita što je naročito izraženo za cink. To se može pripisati mehanizmu koji određuje prijenos tvari kod pojedine eksperimentalne izvedbe. Prednost izvedbe u koloni je u tome što se zeolit može regenerirati i tako koristiti za više radnih ciklusa izmjene i ciklusa regeneracije bez smanjenja kapaciteta. Voda nakon obrade se može ponovno upotrijebiti u tehnološkom procesu. Kako se ovim postupkom teški metali potpuno uklanjaju, on nalazi i svoju primjenu u pripremi vode za piće ukoliko je pitka voda onečišćena metalnim ionima.

Ključne riječi: prirodni zeolit, otpadna voda, olovo, cink

ABSTRACT

Environmental degradation and reduction of quality of natural waters has led to high level of requirements for purification of wastewater before their discharge into the environment. The main source of wastewater polluted with various harmful substances such as heavy metals, is industry, which has to modify its technological processes and introduce advanced methods of wastewater treatment. Wastewater containing heavy metals can be treated by conventional physical and chemical methods, which often cannot reduce the heavy metals content below the threshold limiting value. Research has shown that heavy metals from wastewater can be successfully removed using natural zeolites, which are spread in nature and easily exploited. This study has examined the effect of the experimental performance (the batch method and the column method) on removal of lead and zinc ions from aqueous solutions on chemically activated natural zeolite clinoptilolite. The experimental method evidently affects the zeolite capacity, which is particularly observed in the case of zinc. This may be attributed to the mechanism that determines the mass transfer in particular experimental performance. The advantage of the column method is that zeolite can be regenerated and reused in several service and regeneration cycles without affecting its capacity. The treated wastewater can also be reused in the technological process. Using column method the heavy metals could be completely removed, so it can be applied in treatment of natural waters which contain low concentrations of metal ions, in order to produce high quality drinking water.

Keywords: natural zeolite, wastewater, lead, zinc

1 UVOD

U protekla dva desetljeća zabilježena su velika onečišćenja okoliša iz industrijskih izvora, posebice zbog ispuštanja u prirodne recipijente industrijskih otpadnih voda onečišćenih s teškim metalima. Kako su zakonski propisi u području zaštite okoliša vrlo strogi, i ubuduće će se sve više kontrolirati njihova primjena, nužno je osigurati minimalno (ili gotovo nikakvo) ispuštanje štetnih tvari u okoliš. Tome doprinose znanstvena istraživanja i nove tehnologije koje koriste napredne procese trećeg stupnja obrade otpadnih voda, kao što su ionska izmjena, elektrodijaliza, membranske tehnike i dr. [1-3]. Kako visoka cijena ovih postupaka ograničava njihovu primjenu, to su se znanstvena istraživanja posljednjih godina usmjerila prema uporabi prirodnih materijala koji su jeftini, učinkoviti i prihvatljivi za okoliš, a upravo takvi materijali su prirodni zeoliti. Zeoliti su prirodni hidratizirani alumosilikatni minerali koji se odlikuju izrazitom sposobnošću izmjene alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa iz njihove strukture s ionima teških metala iz vodenih otopina. Tome pridonosi činjenica da se prirodni zeolitni minerali odlikuju izrazitom selektivnošću prema ionima teških metala, da su njihova nalazišta veoma rasprostranjena, a eksploatacija je jednostavna i ekonomski isplativa. Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda do vrlo niskih koncentracija izvodi se šaržnim postupkom i kontinuiranim postupkom u koloni. Učinkovitost oba postupka ovisi o vrsti i metodi aktivacije prirodnog zeolita, vrsti i koncentraciji iona koji se izmjenjuje, te o uvjetima provedbe procesa [4-7].

2 MATERIJALI I METODE

Ispitivanja uklanjanja iona olova i cinka iz vodenih otopina su provedena s uzorkom prirodnog zeolita, šaržnim postupkom i postupkom u koloni. Uzorak zeolita potječe iz nalazišta Vranjska Banja i sadrži oko 80% klinoptilolita kao aktivne mineraloške komponente [5-6]. Samljeven je i prosijan na veličinu čestica 0.6-0.8 mm, osušen pri 60°C, te preveden u homoionski Na-oblik uravnoteženjem s otopinom NaCl, $c(\text{NaCl})=2.00 \text{ mol/l}$, pri $37 \pm 1^\circ\text{C}$ tijekom pet dana i uz brzinu miješanja od 230-250 o/min.

Šaržni postupak proveden je pri izotermnim uvjetima, uravnoteženjem uzorka zeolita s vodenim otopinama različitih početnih koncentracija Zn i Pb, uz odnos kruto/tekuće = 1g/100ml, tijekom tri dana i uz konstantnu brzinu miješanja od približno 250 o/min. Otopine su pripravljene otapanjem odgovarajućih količina soli ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) u redestiliranoj vodi. Točne koncentracije metalnih iona određene su kompleksometrijskom titracijom u kiselom mediju, korištenjem visokoselektivnih indikatora [7].

Eksperiment u koloni je proveden u dvije staklene kolone unutarnjeg promjera 12 mm i visine 500 mm, pri konstantnoj visini sloja zeolita od 120 mm. Tijekom radnog ciklusa otopina pojedinog metalnog iona početne koncentracije od 1.026 mmol/l propuštana je od vrha prema dnu kolone protokom od 1 ml/min. Nakon svakog radnog ciklusa proveden je ciklus regeneracije s otopinom NaNO_3 (za regeneraciju olova) i Na_2SO_4 (za regeneraciju cinka), koncentracije 15 g/l i protoka od 1 ml/min, također propuštanjem otopine od vrha prema dnu (engl. downflow mode). Tijek radnog ciklusa i ciklusa regeneracije praćen je određivanjem koncentracije olova ili cinka u efluentu [8-10].

3 OBRADA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

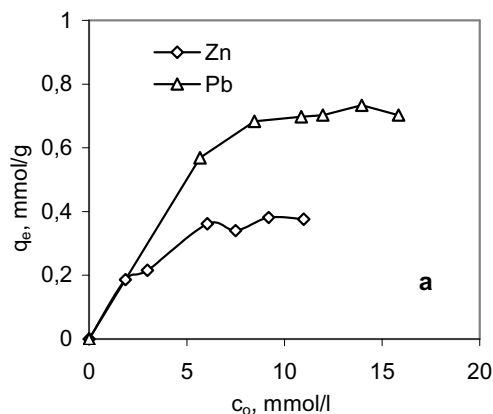
3.1 Šaržni postupak

Količina vezanog Zn i Pb u ravnoteži (q_e) izražena u mmol/g zeolita, izračunata je prema izrazu:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m, [\text{mmol/g}] \quad (1)$$

gdje je: C_0 - početna koncentracija [mmol/l], C_e - ravnotežna koncentracija [mmol/l], V - volumen otopine [l], m -masa zeolita [g].

Izračunate vrijednosti ravnotežnih količina vezanog Zn i Pb na zeolitu su prikazane na slici 1.

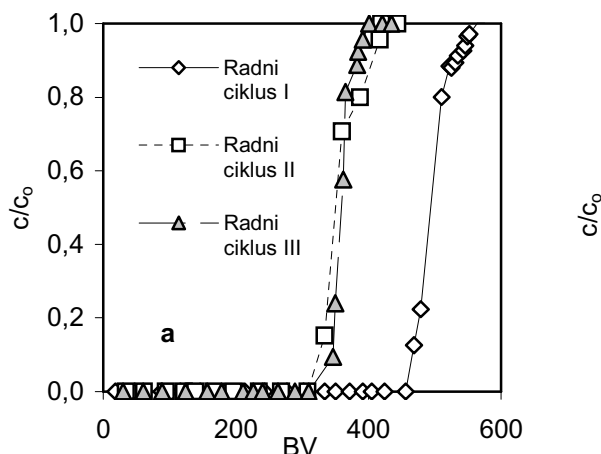


Slika 1. a) Grafički prikaz ovisnosti ravnotežne količine vezanog olova i cinka po gramu zeolita o početnoj koncentraciji otopine, b) Usporedba vrijednosti iskoristivih kapaciteta zeolita prema olovu i cinku šaržnim postupkom.

Uočava se da vrijednost q_e raste s porastom početne koncentracije i kada postane konstantna, ona se uzima kao iskoristivi kapacitet zeolita prema pojedinom metalnom ionu. Usporedba iskoristivih kapaciteta zeolita prema olovu i cinku prikazana je na slici 1b. Iz slike je vidljivo da je iskoristivi kapacitet zeolita prema olovu 0.710 mmol/g, a prema cinku 0.353 mmol/g. Veća selektivnost zeolita prema olovu u odnosu na cink je rezultat bolje pokretljivosti iona olova unutar porozne čestice zeolita, zbog njegovog manjeg hidratiziranog ionskog radijusa i zamjene s ionima smještenim na teže dostupnim mjestima u strukturi.

3.2 Postupak u koloni

Postupak u koloni sastoji se od radnog ciklusa i ciklusa regeneracije. Radni ciklus provodi se propuštanjem otopine metalnog iona kroz sloj zeolita u koloni. Kad se sloj u koloni zasiti, radni ciklus se prekida i provodi se ciklus regeneracije. Time se zeolit obnavlja za sljedeći radni ciklus, što dopušta višestruko korištenje iste mase zeolita, te obradu veće količine otpadne vode. Tijekom radnog ciklusa i ciklusa regeneracije prati se određivanjem koncentracije pojedinog metalnog iona u efluentu, a rezultati se prikazuju krivuljama proboja kao ovisnost koncentracija iona u efluentu o vremenu, volumenu proterle otopine ili broju volumena sloja zeolita (BV). Krivulje proboja tijekom prva tri radna ciklusa prikazane su na slici 2.



Slika 2. Usporedba krivulja proboja tijekom prva tri radna ciklusa za: a) olovo b) cink

Za oba metalna iona su dobivene simetrične krivulje proboja, s izrazitim pomakom desno u odnosu na ishodište. Integriranjem površine iznad krivulje proboja do točke proboja izračunate su vrijednosti kapaciteta u točki proboja q_B , a integriranjem površine iznad krivulje proboja do točke zasićenja izračunate su vrijednosti kapaciteta u točki zasićenja q_E :

$$q_B = \frac{\int_0^{V_B} (c_0 - c) dV}{\tilde{n} \cdot H \cdot A} = \frac{c_0 \cdot V_B}{m} \quad (2)$$

$$q_E = \frac{\int_0^{V_E} (c_0 - c) dV}{\tilde{n} \cdot H \cdot A} = \frac{n_E}{m} \quad (3)$$

gdje je: V_B - volumen efluenta do točke proboja [ml], H - visina sloja zeolita u koloni [cm], A - površina poprečnog presjeka sloja u koloni [cm²], ρ - gustoća sloja [g/cm³], n_E - ukupna količina metalnih iona vezana na sloju zeolita do točke zasićenja [mmol], V_E - volumen efluenta do točke zasićenja [ml].

Izračunati parametri su prikazani u tablici 1.

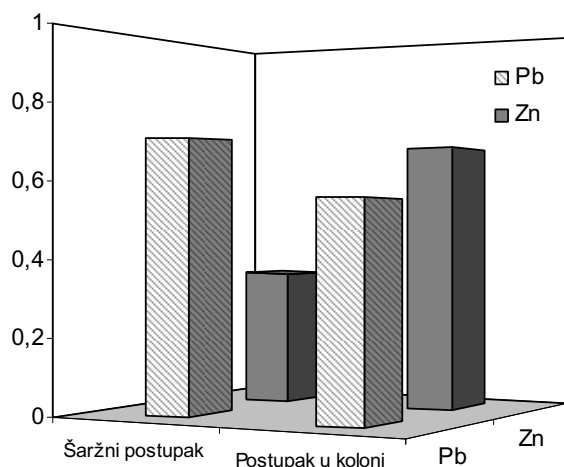
Tablica 1. Parametri q_B i q_E izračunati iz krivulja proboja

Radni ciklus br.	Točka proboja		q _B mmol /g	q _E mmol/g
	volumen BV	vrijeme h		
Pb				
I	456	103.2	0.706	0.768
II	334	75.5	0.513	0.550
III	346	78.3	0.533	0.555
Zn				
I	293	69.12	0.451	0.547
II	340	76.83	0.528	0.650
III	395	89.33	0.604	0.692

U prvom radnom ciklusu dobivene krivulje proboja su izrazitog S-oblika za oba metalna iona, a izračunata vrijednost kapaciteta u točki zasićenja je za olovo veća nego za cink. Nakon prvog ciklusa regeneracije, krivulje proboja za olovo su pomaknute u lijevo, prema nižim BV vrijednostima, dok su krivulje proboja za cink pomaknute prema desno, tj. prema višim BV vrijednostima. Pomak krivulja proboja odražava se i na vrijednost kapaciteta. Očito se tijekom prvog ciklusa regeneracije zeolita ioni natrija nisu u potpunosti izmijenili s ionima olova, vjerojatno zbog veće selektivnosti zeolita prema Pb u odnosu na Na, što se odrazilo na smanjenje kapaciteta u ciklusu II, a koji u ciklusu III ostaje nepromijenjen. Nepotpunost regeneracije je potvrđena SEM EDX analizom uzorka zeolita nakon prve regeneracije [10]. Međutim ovaj efekt nije zapažen kod cinka, već je naprotiv uočen lagani porast kapaciteta u sljedećem radnom ciklusu. Zbog potpune regeneracije zeolita raste kapacitet uklanjanja cinka čemu pridonosi i bolja istreniranost izmjenjivih mjesta u strukturi. Tijekom radnog ciklusa III dobivene su najveće vrijednosti kapaciteta u točki zasićenja za olovo i cink (0.692 mmol Zn/g i 0.555 mmol Pb/g) i one odgovaraju maksimalno mogućem iskoristivom kapacitetu za postupak u koloni.

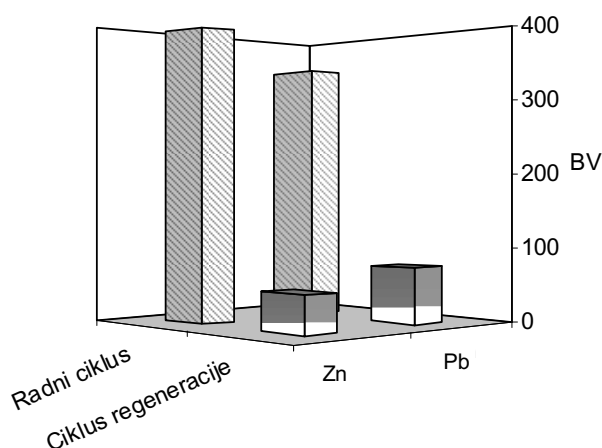
4 USPOREDBA REZULTATA I ZAKLJUČCI

Vrijednosti iskoristivih kapaciteta zeolita za olovo i cink dobivene šaržnim postupkom i postupkom u koloni su prikazane na slici 3. Na slici se uočava da je kapacitet zeolita prema olovu dobiven šaržnim postupkom veći nego postupkom u koloni, dok je za cink upravo obrnuto. Također je i razlika kapaciteta obzirom na izvedbu eksperimenta veća za cink nego za olovo, iz čega se može zaključiti da je znatno veći utjecaj izvedbe eksperimenta na učin uklanjanja cinkovih iona iz vodenih otopina. Ovaj efekt se objašnjava razlikama u mehanizmu prijenosa tvari



Slika 3. Iskoristivi kapaciteti olova i cinka dobiveni šaržnim postupkom i postupkom u koloni

kod pojedine eksperimentalne izvedbe. Naime, utvrđeno je da u šaržnom postupku limitirajući utjecaj ima prijenos iona kroz zeolitnu česticu (difuzija kroz pore) pa značajan utjecaj ima veličina hidratiziranih iona koji sudjeluju u izmjeni, dok je kod postupka u koloni odlučujući mehanizam difuzija kroz film na površini zeolitne čestice [11]. Iako je kapacitet zeolita u koloni prema olovu manji, ovaj postupak ima prednost jer se zeolit može regenerirati. Ciklusom regeneracije dobije se znatno manji volumen regenerata u odnosu na volumen izvorne otopine metalnih iona. Na slici 4. data je usporedba volumena obrađene otopine tijekom radnog ciklusa (izraženi u BV), i volumena otopine dobivene nakon ciklusa regeneracije. Dakle, volumen otopina olova



Slika 4. Usporedba volumena otopine obrađene tijekom radnog ciklusa i volumena otopine dobivene nakon ciklusa regeneracije

i cinka obrađen po radnom ciklusu do točke proboja (tablica 1) regeneracijom se reducira za 5-9 puta. Zbog smanjenja volumena, koncentracija olova i cinka je jako velika i dostiže vrijednosti od 60-80

mmol/l za cink, te 35-50 mmol/l za olovo [9]. Ovo je od osobitog značaja u praktičnoj primjeni obrade otpadnih voda postupkom u koloni jer se iz koncentriranih otopina metalni ioni mogu izdvojiti kemijskim taloženjem ili ponovno koristiti u tehnološkom procesu. Kako se ovim postupkom teški metali potpuno uklanjaju, on nalazi i svoju primjenu u pripremi vode za piće, a posebno u slučajevima kada je pitka voda onečišćena metalnim ionima u niskim koncentracijama.

5 LITERATURA

1. L.D. Benefield, J.F. Judkins, B.L. Weand, Process chemistry for water and wastewater treatment: Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1982, 307 - 399.
2. R.D. Noble, P.A. Terry, Principles of chemical separation with environmental application, Cambridge University Press, Cambridge, 2004, 182-234.
3. F.A. Mumpton, Natural zeolites: where have we been, where are we going?, in: C. Colella, F.A. Mumpton (eds.), Natural zeolites for the third millennium, Napoli, 2000, 19-32.
4. J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, Removal of zinc, copper and lead by natural zeolites - a comparison of adsorption isotherms, Water Res. 38(2004), 1893-1899.
5. M.M. J. Treacy, J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Power Patterns for Zeolites, 4th revised ed., Elsevier /Structure Commission of the International Zeolite association, The Netherlands, 2001.
6. Databases JCPDS, International Center for Diffraction Data, Philips Analytical, 1993.
7. Complexometric Assay Methods with Triplex, E. Merck (ed.) Darmstadt, 1982.
8. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J. Colloid Interface Sci. 280(2004), 309-314.
9. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, Column performance in lead removal from aqueous solution by fixed bed of natural zeolites-clinoptilolite, Sep. Purif. Technol. 49(2006), 237-244.
10. N. Vukojević Medvidović, J. Perić, M. Trgo, M.N. Mužek, Removal of lead ions by fixed bed of clinoptilolite - the effect of the influent flow, Micropor. Mesopor. Mater. (2007) (in press).
11. D.C.K. Ko, J.F. Porter, G. McKay, Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char, Water. Res. 35(2001), 3876-3886.

ODABIR I PRINCIP RADA MEMBRANSKIH UREĐAJA ZA PROIZVODNJU PITKIH I ULTRAČISTIH VODA

SELECTION AND WORKING PRINCIPLE OF MEMBRANEOSUS FEATURES IN PRODUCTION OF POTABLE AND ULTRACLEAN WATER

Emil Balent

Vodotehnika d.d. Koturaška 49, Zagreb

SAŽETAK

Membranska tehnologija – tehnologija koja se sve češće pojavljuje u obradi pitkih i otpadnih voda odabire se i implementira u sustave bez detaljne analize, pri čemu dolazi do projektantskih i konstrukcijskih grešaka, velikih troškova u eksploataciji te izostanka očekivanih rezultata u pogledu funkcionalnosti, uštedi energije i vijeka trajanja membrana. Upoznavanjem same strukture membrana, objašnjenja načina rada te postupaka dimenzioniranja, projektira se uređaj koji će ostvariti najveći učinak u iskorištavanju energije i kvaliteti obrađene vode.

Ključne riječi: membranska tehnologija, reverzna osmoza, obrada vode, projektiranje

ABSTRACT

Membranous technology – the technology which more and more often appears in the drinking and waste water treatment, is being selected and applied to systems without detailed system analysis. This leads to a large exploitation expenses and absence of the expected results regarding functionality, energy savings and lifetime of membranes. By getting to know the membrane structure itself, explaining the way it works and the dimensioning procedures, the device is being designed which will accomplish the highest effect in energy savings and in the quality of the treated water. Description of the most common membrane damage, failures in the device exploitation, review of the advantages of the automatic control introduction which ensures safer functioning and increases the durability of the system.

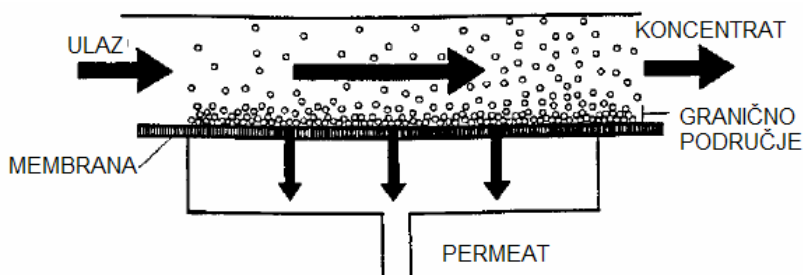
Keywords: Membrane technology, reverse osmosis, water treatment, designing

1 MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Danas kada veliki dio svjetske populacije živi uz nedostatak ili samo ograničene količine najvažnijeg sredstva za život – vode, vrlo je važno usmjeriti veliku pozornost istraživanju i rješavanju problema obrade vode za piće i ostale životne potrebe. U zadnjih nekoliko desetaka godina uz klasične postupke obrade vode, pojavljuju se i postupci membranske tehnologije obrade pomoću kojih možemo pročititi vodu do vrlo visoke kvalitete. Zahvaljujući velikoj ekspanziji novih proizvođača membrana njihova se cijena ubrzano smanjuje, a cijena obrađene vode počinje biti prihvatljiva investitorima u svim granama industrije. Na žalost često smo svjedoci pogrešnog odabira i dimenzioniranja membranskog postrojenja pri čemu dolazi do velikih problema u eksploataciji postrojenja, a samim time i povećane cijene koštanja obrađene vode. Da bi se to izbjeglo potrebno je dobro poznavati karakteristike i razumjeti način rada membranske tehnologije.

Prva postrojenja prerade vode membranskom tehnologijom pojavljuju se početkom 60- tih godina prošloga stoljeća sa svrhom desalinizacije morske i bočate vode. Razvojem industrije dolazi do sve većeg implementiranja membrana u baznu i prehrambenu industriju, a kasnije i farmaceutsku. Unazad 20 godina bilježi se značajan porast primjene membranske tehnologije u obradi kotlovske vode za potrebe elektrana i toplinskih stanica. Membranska jedinica služi kao prvi stupanj obrade dok drugi, ionska izmjena, polira vodu do tražene kvalitete. Prednosti takvog sustava su višestruke – znatno smanjenje potrošnje kemikalija za regeneraciju, fleksibilniji sustav, itd. U nekim slučajevima parametri sirove vode su pogodni za korištenje membranskog sustava bez predtretmana što rezultira jednostavnijim sustavom obrade i nižom cijenom pročišćene vode (slika 1).

Membranske separacije gdje se pokretačka sila razlika tlaka dijeli na MF, UF, NF i RO veličina pora se od MF preko UF i NF do RO smanjuje, s tim se također smanjuje molekulska masa zadržanih



Slika 1. Princip rada membranske filtracije [1]

čestica. Smanjivanjem pora se povećava otpornost membrane, zato je potrebno za jednako velik protok upotrijebiti veći tlak. Budući da sve ove membranske tehnike mogu biti korištene za obradu pitke vode, samo nekima od njih mogu se postići zadovoljavajući rezultati kod kemijski i bakteriološki opterećenih voda. Iz tog razloga obratiti će se pozornost samo na dvije zadnje grupe odnosno nano filtraciju (NF) i reverznu osmozu (RO).

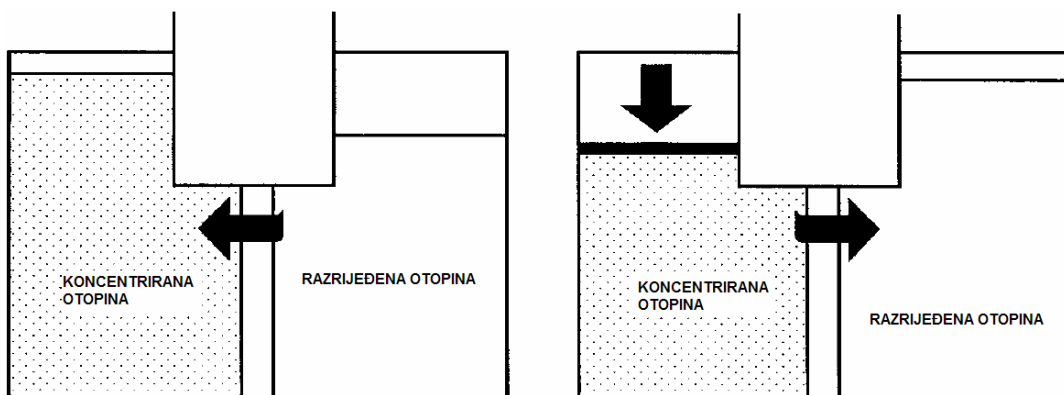
Reverzna osmoza

Princip osmoze poznati je proces pri kojem tekućina manje koncentracije primjesa prolazi kroz polupropusnu membranu i ulazi u tekućinu veće koncentracije primjesa da bi se postiglo ravnotežno stanje.

Nanofiltracija (NF)

Membrane nanofiltracije imaju različitu propusnost soli, tj. NF membrane su električno nabijene te zadržavaju monovalentne ione poput Na^+ , NO_3^- manje nego multivalentne ione poput (Mg^{2+} , SO_4^{2-}). Mehanizmi separacije elektrolita mogu podijeliti prema a) veličine iona i/ili molekula b) elektrostatičnih interakcija između membrane i iona i c) razlike u topivosti i difuzivnosti ili kombinacija istih.

Ako je propusnost soli niska (i sa time sposobnost zadržavanja molekula soli na membrani velika), osmotski tlak tekućine sa svake strane membrane može biti velik gotovo kao kod RO. Ako je pak, propusnost soli visoka, koncentracija soli između membrana se neće puno razlikovati, pa je s time i



Slika 2. Mehanizmi osmoze i reverzne osmoze [1]

OSMOZA

Voda prolazi kroz polupropusnu membranu prema vodi sa većom koncentracijom kako bi došla u ravnotežno stanje. Uzrok razlike u visinama stupca tekućina je „Osmotski“ tlak.

REVERZNA OSMOZA

Tlačenje koncentrirane otopine kroz polupropusnu membranu s ciljem dobivanja otopine niže koncentracije nazivamo „Reverzna osmoza“.

Budući da membrana reverzne osmoze zadržava većinu otopljenih soli u vodi, česta je primjena za desalinizaciju mora, odnosno dobivanja demineralizirane vode u industriji.

osmotski tlak neznatan. [1] Takve vrste membrane pogodne su sa obradu vode za piće jer propuštaju dio otopljenih soli te voda ima bolji okus od potpuno desalinizirane vode.

2 PROJEKTIRANJE MEMBRANSKOG POSTROJENJA

Pri projektiranju membranskog postrojenja vrlo je važno sagledati sve čimbenike koji bi mogli posredno ili neposredno utjecati na tok izgradnje, rad i održavanje. To se posebno odnosi na smještaj postrojenja, okolnu infrastrukturu, tehničku osposobljenost zaposlenih kadrova, proizvođača opreme

postrojenja, servisi, itd.

Vrlo je bitno da je projektant detaljno upoznat sa tehnologijom te da može predvidjeti većinu problema koji bi se mogli pojaviti u određenom postrojenju. Potrebno je razvijati projekat pravilnim redoslijedom te maksimalno uključiti iskustvo i znanja tehnologa obrade vode.

Analiza vode i potreban kapacitet postrojenja početni su korak u izradi projekta. Tehnolog će projektantu na osnovu tih podataka odabrati prikladan predtretman za membransku jedinicu.

2.1 Odabir tehnologije predtretmana

Prema karakteristikama vode koju je potrebno obraditi, te kvaliteti obrađene vode koju zahtjeva investitor, membransku jedinicu je moguće izvesti sa predtretmanom ili bez njega. Budući da membrane uklanjaju određeni postotak soli iz vode, na površini membrane koncentracija iste je znatno povećana te dolazi do taloženja i začepjenja pora membrane čime se smanjuje propusnost odnosno kapacitet membrane. Također dolazi do stvaranja bio filma na površini membrane koji spriječava prolaz vode kroz pore. Posljedica toga je porast tlaka na ulazu jedinice što može prouzrokovati oštećenje ili pucanje membranskog modula.

Za predtretman membranskih jedinica mogu se koristiti klasični predtretmani koji obuhvaćaju pješčanu filtraciju uz flokulaciju i taloženje. Tu spadaju gravitacijski ili tlačni filteri sa mineralnim ispunama odabranim prema sadržaju onečišćenja koje je potrebno ukloniti, te taložnice i akceleratori odnosno uređaji za bistrenje vode. Ukoliko se zahvaća površinska voda (rijeke, jezera) potrebno je računati na povećanu mutnoću i sadržaj organskih tvari. Za takove vrste vode koriste se filteri sa izmjenjivim ulošcima finoće 5 ili 10 mikrona. Za uklanjanje bakterija i drugih živih organizama iz vode u predtretman se ubacuju dezinfekcija vode klorom, ozonom ili UV lampama. Ukoliko voda sadrži otopljeno željezo i mangan u koncentracijama većim od 0,05mg/l, uz prisustvo kisika ili drugog oksidacijskog sredstva oni prelaze u oksidirani, netopivi oblik i talože se na membrani. Zbog toga ih je poželjno u predtretmanu ukloniti, a ako su njihove koncentracije blizu dozvoljenih granica, smanjiti sadržaj kisika na ulazu u membranu.[2]

Budući da na većinu membrana štetno djeluje klor, potrebno ga je u predtretmanu ukloniti. Najčešće se to izvodi asorpcijskom ispunom (aktivnim ugljenom) ili upotrebom odgovarajućeg kemijskog sredstva (natrijev bisulfit).

Pri kontinuiranom radu membranskih uređaja uz sav predtretman neizbježno dolazi do čepjenja membrane tj. smanjenja protoka po jedinici površine

membrane ili fluxa membrane. Kako u praksi predtretman ne može 100% ukloniti nečistoće, dio se ipak zadržava na membrani. Stoga je potrebno vršiti periodičko čišćenje membrane.

Pokazatelji onečišćenja membrane:

- Porast razlike tlaka između ulaznog tlaka i tlaka koncentrata iznad 15%
- Gubitak protoka permeata 10 -15%
- Smanjenje 0,5% soli u koncentratu [2]

2.1.1 Dimenzioniranje membranske jedinice

Osnovni podatak za dimenzioniranje uređaja je analiza vode tj. obrazac u koji se popunjavaju parametri vode potrebni za dimenzioniranje membrane (slika 3) [1,3].

Proizvođači membrana razvili su programske pakete za dimenzioniranje i odabir njihovih proizvoda što uvelike olakšava konstrukciju uređaja (slika 4 a,b,c) [1,3,4].

Koristeći se tim programima konstruktor će dobiti podatke o svim ulaznim i izlaznim parametrima određene vrste membrane uz podatke o broju membrana u kućištu, broju kućišta, crpkama i potrošnji el. energije te potrebnoj količini i utrošku kemikalija za predtretman. Koristeći te podatke radi se shema membranske jedinice sa svim elementima sistema.

Za siguran rad sustava projektant-konstruktor mora predvidjeti potrebne elemente sustava i zaštitu.

Visokotlačne crpke:

- Na usisu crpke potrebno je osigurati minimalni tlak vode tj. zaštititi crpku od „rada na suho“. Budući da se rotirajući dijelovi visokotlačne crpke podmazuju vodom, rad na suho ošteti bi ležajeve i brtveni materijal, dok bi prenizak usisni tlak tekućine doveo crpku u područje kavitacije pri čemu bi stradale lopatice rotora. Pri dimenzioniranju crpke potrebno je voditi računa o režimu rada iste. Ukoliko je crpka pogrešno odabrana neće se moći ostvariti potreban tlak uz traženi protok na ulazu u membranu. Crpka mora biti odabrana da radi uz optimalno opterećenje pri traženom protoku. Pri ugradnji opreme za frekventnu regulaciju vrlo je važno voditi računa o hlađenju. Budući da motori crpke na osovinu rotora imaju ugrađen ventilator, pri smanjenom broju okretaja hlađenje više nije učinkovito te može doći do pregrijavanja motora. U tom slučaju potrebno je ugraditi neovisno, tj. prisilno hlađenje motora. Isto tako, pri smanjenom broju okretaja crpke učinak podmazivanja ležajeva i brtvi je smanjen, te vijek crpke može biti znatno skraćen.

Armature i cijevni razvod sustava:

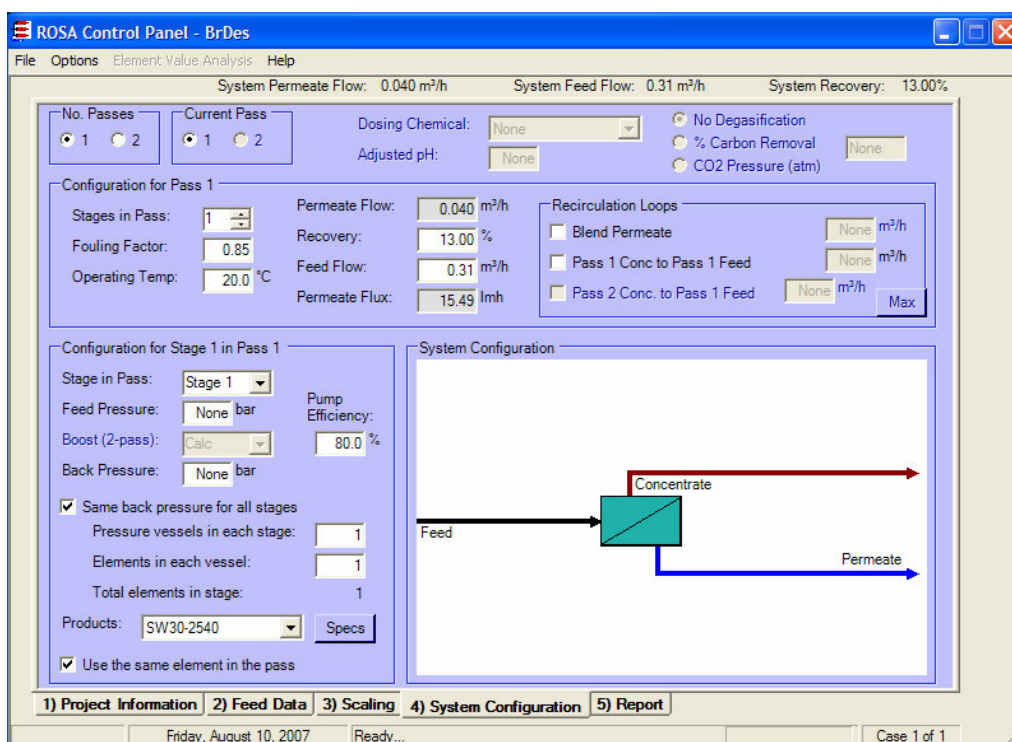
- Cijevni razvod potrebno je dimenzionirati da brzine fluida u sistemu budu optimalne, a samim time i gubici u cjevovodu minimalni. Prema vrsti

Samples identification:		
Feed source:		
Conductivity:	pH:	Temperature (°C):
Feed water analysis:		
<i>(Report given units: mg/L, mg/L or ppm, or CaCO₃ or meq/L)</i>	NH_4^+ K^+ Na^+ Mg^{2+} Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+} Fe^{2+} Fe (tot) Mn^{2+} Boron Al^{3+}	CO_2 CO_3^{2-} HCO_3^- NO_3^- Cl^- F^- SO_4^{2-} PO_4^{2-} S^{2-} SiO_2 (colloidal) SiO_2 (soluble)
Other ions:		
TDS (by method):		
TOD:		
BOD:		
COD:		
AOC:		
BDOC:		
Total alkalinity (p-value):		
Carbonate alkalinity (p-value):		
Total hardness:		
Turbidity (NTU):		
Silt density index (SDI):		
Bacteria (count/ml):		
Free chlorine:		
Remarks:		
(odor, smell, color, biological activity, etc.)		
.....		
.....		
Analysis by:		
Date:		

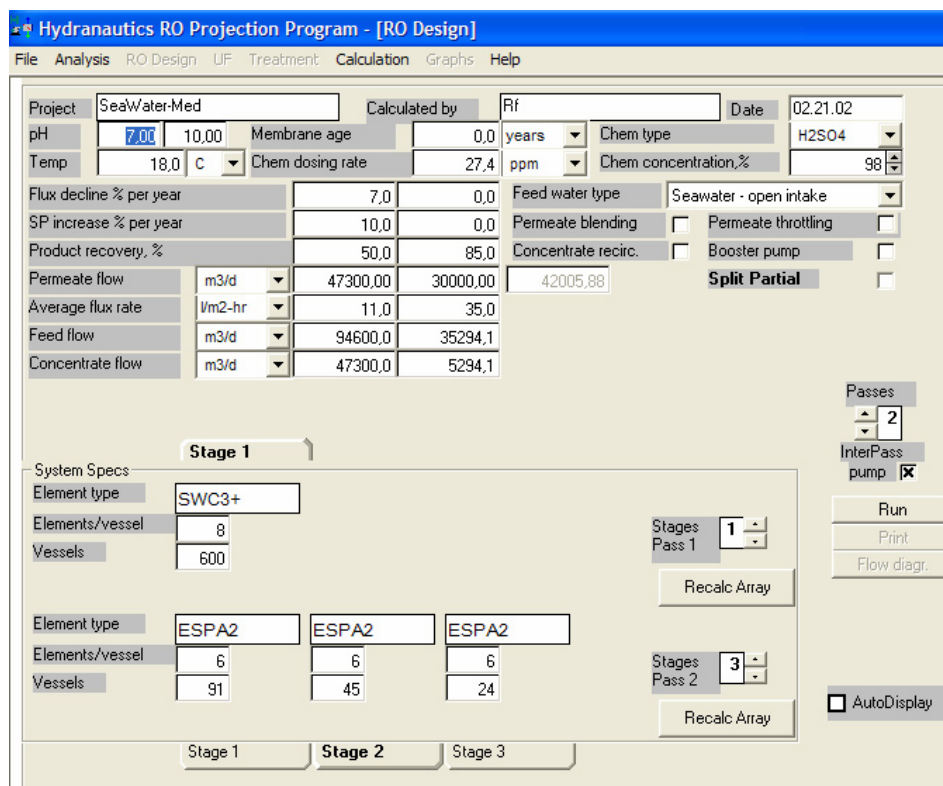
Slika 3. Obrazac osnovnih parametara vode za dimenzioniranje NF, RO membranske jedinice. [1]

membranske jedinice koja se dimenzionira odba-
 bru se materijali cjevovoda koji mogu podnijeti
 radne tlakove uređaja. Za potrebe desalinizacije
 mora, tlakovi se mogu kretati do 80 bara pa i više.
 U tom slučaju materijali izrade cjevovoda moraju
 zadovoljiti sve zahtjeve uvjete u eksploataciji.
 Najčešće korišteni materijali su INOX nehrđajući
 čelici sa smanjenim sadržajem ugljika (INOX 316L).
 Za membranske uređaje radnog tlaka do 10 ili 15
 bara mogu se koristiti PVC-U materijali (GF, VDL,
 CEPEX, FIP). Potrebno je obratiti pažnju da odab-
 rani cjevovod mora izdržati tlakove minimalno 30%
 veće od radnog u sustavu. Preporuka je svakako

koristiti korozivno postojeće materijale. Pri konstruk-
 ciji uređaja se ni u kojem slučaju ne smije štedjeti
 na armaturama. Preporuka je da se mjerila protoka,
 manometri i ventili ugrađuju na ulazu membrane,
 cjevovod permeata, koncentrata i recirkulacije
 ukoliko postoji. Takav sustav će biti fleksibilniji, a
 podešavanje sistema preciznije. Korisno je ugra-
 diti cjevovod koji povezuje usisnu i tlačnu stranu
 visokotlačne crpke kako bi se olakšala regulacija
 ulaznog tlaka. Korisno je u cjevovod svakako ugra-
 diti tlačne sklopke za zaštitu od previsokog tlaka na
 ulazu u membranu i na cjevovodu permeata.



a)



b)

Slika 4. a), b) Programski paketi za odabir i dimenzioniranje membranskih jedinica [1,3,4]

Elektro instalacija i automatizacija:

- elektro instalacija uređaja mora biti propisno izvedena i u klasi zaštite koja omogućuje siguran rad u vlažnim i mokrim okolinama. U elektro ormar sa upravljačko-regulacijskim elementima ne smije se postavljati cijevna armatura sa pokaznim i mjernim instrumentima. Ukoliko se želi uređaj automatizirati, u sustav se ugrađuju mjerni elementi sa digitalnim ili analognim izlazom te automatsko regulacijski ventili sa pozicionerima. Svi signali odvođe se u Programibilni Logički Kontroler (PLC) koji upravlja sustavom i po potrebi šalje podatke na izdvojeni terminal. Kod projektiranja automatskog sustava upravljanja vrlo je bitno da postoji jednostavan način ručnog upravljanja koji će biti u funkciji u slučaju kvara automatike.

3 Pogreške pri konstrukciji membranskog uređaja

Nepravilnim odabirom predtretmana ili pojedinih dijelova u eksploataciji membranske jedinice mogu se pojaviti problemi koji vrlo često uzrokuju smanjenje kapaciteta jedinice ili oštećenja membranskih modula. Ukoliko je pogrešno odabran predtretman vode, na membranama se mogu javiti slijedeći problemi:

- Nastanak bio filma na površini membrane pri čemu dolazi do smanjenja kapaciteta i porasta tlaka na ulazu u membranu (slika 5).



Slika 5. Pojava biofilma na površini membrane [1]

- Taloženje željeznog oksida na površini membrane uzrokuje začepljenje i porast ulaznog tlaka membrane (slika 6).

- Pri nepravilnom radu uređaja za omekšavanje ili dozatora kemikalija protiv taloženja na površini membrane neizbježno će doći do taloženja kamenca i smanjenja kapaciteta (slika 7).

- U slučaju da tlak permeata naraste iznad tlaka na ulazu u membranu doći će do oštećenja međusloja i površine membrane (slika 8).

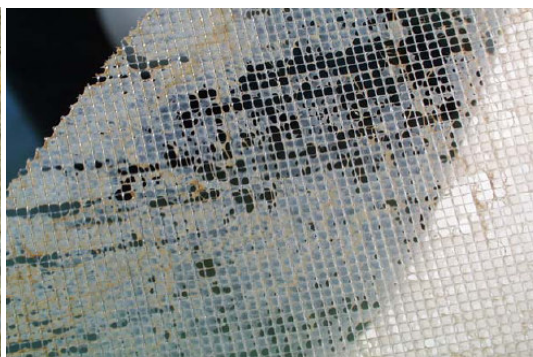
Ukoliko je predtretman dobro odabran problemi u radu uređaja mogu se javiti i kao posljedica nepravilnog postavljanja parametara rada.



Slika 6. Željezni oksid među slojevima namota membrane [1]



Slika 7. Nataloženi kamenac na membrani [1]



Slika 8. Oštećenja membrane previsokim izlaznim tlakom [1]

- Jedna od najčešćih grešaka je preveliko prigušenje izlaza koncentrata ili preusmjeravanje istog na ulaz u membranu, pri čemu dolazi do povećane koncentracije soli na ulazu.

- Ako ne postoji prigušenje na izlazu koncentrata javlja se nizak izlazni tlak koncentrata pri čemu dolazi do velike razlike ulaznog i izlaznog tlaka uslijed čega može doći do oštećenja ili pucanja kućišta membrane.

- Krivo podešen rad dozirne opreme može uzrokovati taloženje kamenca na površini membrane ili pojavu klora na površini membrane.

Pri konstrukciji jedinice treba pažnju obratiti i na dizajn. Desalinizatori malog kapaciteta koji su namijenjeni nautičarima ili drugim korisnicima gdje je prostor za smještaj uređaja ograničen, moraju biti izvedeni da zauzimaju što manji volumen. Na instaliranom uređaju svi elementi sistema moraju biti pristupačni za servisiranje i održavanje (slika 9).

5 ZAKLJUČAK

Budućnost membranske tehnologije zasigurno nije upitna. Predviđa se da će razvojem i usavršavanjem tehnologije proizvodnje membrana, cijena obrađene vode biti povoljnija od konvencionalne tehnologije, a kvaliteta vode neusporedivo bolja. Poboljšanja iskorištavanja energije na uređajima danas već donose velike uštede u obradi vode. Ukoliko konstruktori i projektanti implementiraju sva tehnološka dostignuća u membranske uređaje, rješavanje problema obrade voda neće predstavljati tako složen i kompliciran posao za izvođača, a pogotovo za krajnjeg korisnika.

3 LITERATURA

1. „DOW“ Liquid Separations–FILMTEC Reverse Osmosis Membranes, Technical Manual July 2005.
2. Wastewater Engineering, Treatment and Re-use, Fourth Edition Metcalf & Eddy (2003)
3. „CSM“ Reverse Osmosis Membranes SAE-HAN Industry 2005.
4. Software Integrated Membrane Solution Design (IMS) 2006. by Hydranautics
5. Water and Wastewater Technology Mark J. Hammer, Mark J. Hammer Jr. (2001)



Slika 9. Membranski uređaji malih kapaciteta

RO/NF - MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE OBRADE VODA RO/NF WATER TREATMENT MEMBRANE TECHNOLOGIES

Krešimir Košutić, Branko Kunst

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb
e-mail: kkosutic@fkit.hr*

SAŽETAK

Tlačni membranski postupci, prije svega nano-filtracija i reverzna osmoza (RO/NF), svrstavaju se u najmodernije tehnologije obrade voda za 21. stoljeće ("nanotehnologije"), ponajviše zbog visoke separacijske učinkovitosti i ekološke prihvatljivosti ("zelene" tehnologije). Riječ je o ionskim/molekulskim separacijama koje pripadaju terciarnim postupcima obrade voda. Intenzivan razvoj pripreme RO/NF membrana u posljednjih 10-tak godina doveo je do značajnog pada njihove cijene na tržištu i omogućio sve veću primjenu u obradi najrazličitijih fluida, posebno vode. Time membranske tehnologije postaju sve konkurentnije pri izboru optimalnih tehnologija pročišćavanja voda.

Prednosti tlačnih membranskih obrada voda nad ostalim tehnologijama su brojne. Svrha je ovoga rada ukazati na elementarne korake o kojima je potrebno voditi računa da bi RO/NF proces obrade bio pouzdan i učinkovit. Pristup se temelji na pažljivom odabiru energijski štedljivih membrana koje su dostupne na tržištu, poznavanju njihovih nazivnih svojstava i utvrđivanju njihovih poroznih karakteristika. Slijedi ispitivanje odabrane membrane za određeni vodeni sustav na laboratorijskoj razini radi prikupljanja spoznaja o separacijskoj učinkovitosti. Osim toga eksperiment će pokazati i druge efekte koji se redovito javljaju tijekom membranske separacije, a tu spada prije svega blokiranje membrana koje može znatno smanjiti njihovu produktivnost. Da bi se spriječilo blokiranje membrana ulaznu vodu u pravilu treba predobraditi. Mogućnosti predobrade različite su i ovisne o kemijskom (kvalitativno-kvantitativnom) sastavu vode koja dolazi u kontakt s membranom. Najčešće se u tu svrhu primjenjuje višemedijska filtracija i koagulacija/flokulacija. Predobradom se produžava radni vijek membrane, bitnog elementa RO/NF uređaja, na 6-10 godina. Često se blokiranje membrana ne može izbjeći uslijed taloženja ili adsorpcije na membranskoj površini. Pravilnim odabirom sredstava za pranje i čišćenje nazivne se karakteristike membrana mogu ponovno vratiti.

U radu su također prikazani rezultati istraživanja s ciljem uklanjanja nekih specifičnih zagađivala iz hrvatskih voda s različitih lokacija.

Ključne riječi: voda, membranske tehnologije, reverzna osmoza, nanofiltracija, membrana

ABSTRACT

Pressure membrane processes, first of all reverse osmosis and nanofiltration (RO, NF) are recognized as the leading water treatment technologies for the 21st century, due to their high separation effectiveness and environmental acceptability ("green technology"). RO and NF deal with ion/molecule separations which are part of tertiary water treatments. The intensive research and development of membrane preparation in the last decade resulted in their reduced market prices and application in various fluid treatments. In this way the membrane processes became competitive in water treatment technology.

The goal of this paper is to show the elementary steps which have to be undertaken and satisfied in the implementation of RO/NF in water treatment. These must include: selection of highly productive and low energy commercially available RO/NF/UF membranes, determination of the specific features of their porous active layer as well as their retention factors for different solutes and determination of separation mechanisms in the targeted membrane-solution systems. Other effects like membrane fouling must be reduced by using multimedia filters or by coagulation/flocculation treatment. Adequate water pretreatment assures the membrane life of 6-10 years. Sometimes membrane fouling cannot be avoided due to particulate deposition and adsorption on the membrane's active layer. In such a case a proper cleaning with organic or inorganic chemicals can recover the nominal membrane characteristics.

Some representative results obtained in RO/NF removal of various inorganics and organics from natural waters in Croatia are shown.

Keywords: water, membrane technology, reverse osmosis, nanofiltration, membrane

1 UVOD

Porast stanovništva i viši životni standard imaju za posljedicu povećane potrebe za kvalitetnom pitkom i čistom vodom, a onečišćenje i zagađenje raspoloživih vodenih resursa te duži sušni periodi uslijed klimatskih promjena opskrbu vodom čine problematičnom. Gospodarenje vodom postaje sve važniji segment suvremenog društva, a membranske tehnologije [1] spadaju u najmodernije načine obrade i dobivanja vode različite kvalitete iz površinskih, podzemnih i bunarskih voda te iz slankaste i morske vode.

Sintezom prvih asimetričnih membrana [2] 60-tih g. 20. st., interes za membranske procese obrade voda sve je izraženiji, stoga ove tehnologije postaju predmet brojnih istraživanja, intenzivnog razvoja, marketinškog proboja i sveobuhvatne primjene. U industriji voda membranski procesi i tehnologije [3,4] postaju konkurentniji jer osiguravaju bolju obradu pitkih i otpadnih voda te omogućuju eksploataciju voda sve niže kvalitete. Novi, teži zahtjevi i propisi o filtriranju, dezinfekciji i dezinfekciji nusprodukata na području obrade pitkih voda otvaraju značajan prostor membranskim procesima za uklanjanje čestica i anorganskih tvari na ionsko - molekulskoj razini (nano - razini), te pri uklanjanju organskih tvari prirodnog ili sintetskog porijekla, posebno onih koji pri dezinfekciji s klorom daju previsoke koncentracije sporednih produkata kao što su trihalometani (THM). Strogim zakonima na globalnoj [5], europskoj [6] i lokalnoj razini propisane su maksimalno dopuštene vrijednosti (MDK) prisutnih tvari u vodi, one su sve niže, posebno kada je riječ o sintetskim organskim tvarima, pesticidima, olovu, bakru, arsenu [7].

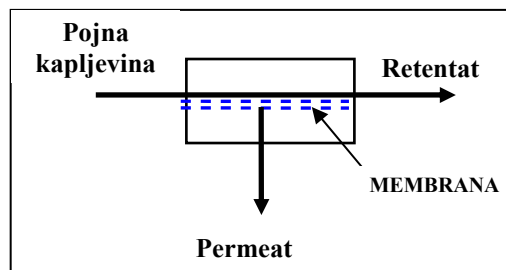
Najnovija istraživanja [8] pokazuju da se u znanstvenoj javnosti javlja sve veća zabrinutost zbog prisutnosti nadolazećih organskih mikrozagađivala u vodama za piće i otpadnim vodama. Riječ je prije svega o farmaceuticima i njihovim degradacijskim produktima, metabolitima, lijekovima te spojevima koji utječu na rad endokrinih žlijezda, ali i sredstvima za osobnu higijenu, dezinfekcijskim sporednim produktima, tekstilnim bojama [9]. Sve se te tvari klasificiraju potencijalnim zagađivalima opasnim za biljne i životinjske organizme te za ljudsko zdravlje. Membranske tehnologije obrade voda posebno su mjesto našle u inženjerstvu okoliša pa se s pravom nazivaju i "zelene" tehnologije.

2 Membranski postupci

Membranski postupci [10] su postupci pri kojima se pojna kapljevina pomoću membrane dijeli na dvije struje: permeat - dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (npr. čista voda) i retentat

- dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat), (slika 1).

Pokretačka sila u membranskim procesima može biti gradijent tlaka, aktiviteta (koncentracije), električnog potencijala ili temperature. Tablica 1 prikazuje tehnički relevantne membranske postupke [11] pri obradi voda.



Slika 1. Shematski prikaz rada membranskog modula s ukrštenim tokom

Nedostatak dobre, pitke vode u svijetu gorući je problem, koji otvara prostor novim tehnologijama obrade voda. Iako još uvijek postoje otpori pri uvođenju modernih tehnologija, istraživanja pokazuju da je jedinična cijena obrađene vode pomoću sintetskih membrana u posljednjih pet godina smanjena za više od 50% i ona se kreće od 0,25 €/m³ do 0,6 €/m³. Često se putem medija prezentira kriva slika o cijeni membranski obrađene vode, bez obzira je li riječ o desalinaciji morske ili bočate vode ili pak o membranskoj obradi otpadne vode. Čak i tzv. eksperti navode da cijena desalinirane morske vode iznosi 2 €/m³. Principijelno, izračun cijene specifične svježe vode nije kompliciran i temelji se na sljedećim parametrima: investicijskim troškovima za dani desalinijski kapacitet, troškovima energije, distribucije i amortizacije uređaja za određeni period, cijeni kapitala, stopi inflacije, radnim i troškovima održavanja te vijeku trajanja membranskog uređaja. Analize jasno pokazuju da se socijalno prihvatljiva cijena pitke vode dobivena desalinijskim postupcima kreće do 1 €/m³ [12, 13].

Količine obrađene vode membranskim postupcima radi dobivanja pitke, procesne i ultračiste vode trenutačno na globalnoj razini iznose 40 mil. m³/dan, a u tablici 2 navedena su najveća svjetska membranska postrojenja s odgovarajućim kapacitetima. Predviđanja su da će količine membranski obrađene vode do 2010. narasti na 64,3 mil. m³/dan, a 2015. na 97,5 mil. m³/dan, što predstavlja rast na petogodišnjoj razini od 61%, odnosno za period od 10 g. povećanje iznosi 140% [14]. To povlači za sobom kapitalna ulaganja od 18,4 mlrd. € do kraja 2010., odnosno 41,4 mlrd. € do kraja 2015. od čega će, prema sadašnjem trendu, više od polovice ulaganja pristići iz privatnog sektora [15].

Tablica 1. Lista najvažnijih membranskih postupaka

Membranska operacija	Pokretačka sila	Mehanizam separacije	Struktura membrana/ Veličina pora	Faza Ulaz Permeat
Mikrofiltracija	ΔP	Prosijavanje	Makropore, >50 nm	L L
Ultrafiltracija	ΔP	Prosijavanje	Mezopore, 2-50 nm	L L
Nanofiltracija	ΔP	Prosijavanje i interakcija s membranom	Mikropore, <2 nm	L L
Reverzna osmoza	ΔP	Prosijavanje i interakcija s membranom	Mikropore, <2 nm	L L
Pervaporacija	Δp - aktivitet (parcijalni tlak)	Difuzija	Guste ('dense')	L G
Membranska destilacija	$\Delta T/\Delta p$ -aktivitet (temperatura)	Isparavanje	Makropore	L L
Dijaliza	Δc -aktivitet (koncentracija)	Difuzija	Mezopore	L L
Elektrodijaliza	ΔE -električni potencijal	Ionska izmjena	Ionski izmjenjivačke membrane	L L

L-tekuća faza; G- plinovita faza

Tablica 2. Lista najvećih desalinacijskih postrojenja u svijetu

Naziv postrojenja/lokacija	Kapacitet postrojenja/m ³ dan ¹	U funkciji od
Ashkelon, Izrael [16]	325 000	2005.
Tuas, Singapur	136 000	2005.
Cartagena/Murcia, Španjolska	65 000	2004.
Fujairah, UAE	170 000	2004.
Tampa Bay, USA	170 000	2003.
Alicante, Španjolska	50 000	2003.
Carboneras-Almeria, Španjolska	120 000	2003.
Point Lisas, Trinidad	110 000	2002.
Las Palmas, Telde	35 000	2002.
Larnaca, Cipar	54 000	2001.
Al Jubai III, Saudijska Arabija	91 000	2000.
Murcia, Španjolska	65 000	1999.
Palma de Mallorca, Španjolska	63 000	1998.
Dhekelia, Cipar	40 000	1997.
Marbella-Malaga, Španjolska	55 000	1997.
Okinawa, Japan	40 000	1996.

2.1 Tlačne membranske separacije pri obradi voda

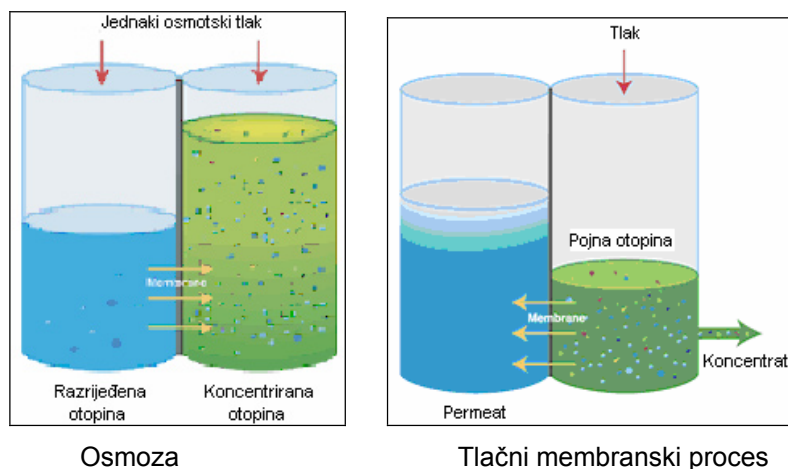
Tlačnim membranskim procesima mikrofiltraciji (MF), ultrafiltraciji (UF), nanofiltraciji (NF) i reverznoj osmozi (RO) pokretačka je sila gradijent tlaka. Primjenom tlaka višeg od osmotskog na otopinu (slika 2), komponente otopine protiskuju se kroz membranu. Kroz membranu najlakše i najbrže pro-

lazi voda, dok otopljene tvari putuju mnogo sporije ili uopće ne mogu proći kroz membranu. Na taj se način na drugoj strani sustava dobije produkt – permeat, koji je znatno razrijeđeniji ili u idealnom slučaju potpuno čista voda, dok na tlačnoj strani sustava ostaje koncentrat – retentat.

Tablica 3 prikazuje tipične vrijednosti tlakova uz odgovarajuće vrijednosti protoka tlačnih membran-

skih procesa. Separacijska učinkovitost najslabija je kod MF i UF, njima je moguće ukloniti tek čestice većih dimenzija koje mogu izazvati blokiranje membrana pa se ti postupci često koriste za predobradu voda.

lenciju uz dobre hidrauličke uvjete potrebne za smanjenje koncentracijske polarizacije (koncentriranje otopljenih tvari na tlačnoj strani membrane) i smanjenje stvaranja taloga; nadalje omogućiti lako čišćenje membrana te postići minimalan pad tlaka.



Slika 2. Prikaz osmotskih pojava

Tablica 3. Tlačni membranski procesi

Membranski proces	Područje tlakova/ bar	Područje protoka / $L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$
Mikrofiltracija, MF	0,1- 2,0	>50
Ultrafiltracija, UF	1,0-5,0	10-50
Nanofiltracija, NF	5,0-20	1,4-12
Reverzna osmoza, RO	10-80	0,05-1,4

Razlike u faktorima zadržavanja za neke karakteristične tvari s različitim membranama prikazane su u tablici 4 [17]. Pod pojmovima "guste" i "rahle" NF membrane podrazumijevaju se nanofiltracijske membrane gušće, odnosno otvorenije membranske strukture ili poroznosti [18]. Primjeri gustih NF membrana su NF270 i NF90 (Dow /Filmtec), a u rahle NF membrane spadaju DK i HL (Desal, Osmonics, GE).

Reverzna osmoza i nanofiltracija [19] visoko su učinkovite separacije na ionsko - molekulskoj razini. Prikladno predobrađena voda uvodi se u membranski modul, najmanju praktičnu jedinicu koja sadrži jednu ili više membrana i potpunu građu. U tehnološkoj praksi najčešće se koriste moduli u obliku spiralnog namotaja i moduli sastavljeni od šupljih vlakana, dok se rjeđe rabe moduli na principu filter preše i cijevni moduli. Konstrukcijom modula nastoji se što bolje iskoristiti aktivna membranska površina i postići da ona bude što veća u relativno malom volumenu (velika gustoća slaganja membrana); istovremeno ostvariti što veću turbu-

RO sustavi uspješno se primjenjuju za desalinaciju mora, bočatih i podzemnih voda, kao i za uklanjanje anorganskih zagađivala, prije svega radionuklida, nitrata, sulfata, arsena te drugih orhanskih zagađivala, npr. pesticida. Ovisno o karakteristikama ulazne struje ili pojne vode upotrebljavaju se različiti tipovi membrana.

Nanofiltracija je slična RO tehnologiji obrade voda uz upotrebu nešto poroznijih ali električki nabijenih membrana. Primjenjuje se često za mekšanje vode jer NF membrane jače zadržavaju dvo- i viševalentne ione od jednovalentnih. Nanofiltracija se uspješno rabi i pri obradi jako obojenih i organski opterećenih voda, posebno u obradi voda papirnate industrije. NF membrane predstavljaju apsolutnu barijeru za viruse, bakterije i ciste.

Nanofiltracijska postrojenja rade uz konverziju od 85 do 95%, RO postrojenja za bočate vode postižu konverzije od 70-85% dok RO konverzija morske vode iznosi 40-60%.

2.2 Dizajniranje parametara RO/NF sustava

Prilikom dizajniranja RO/NF sustava treba uzeti u obzir sljedeće parametre:

ovisi o veličini molekule, obliku i naboju te o tipu membrane, a uspješnost uklanjanja se kreće od visokih 99% do manje od 50% ovisno o tipu mem-

Tablica 4. Usporedba faktora zadržavanja raznih tvari na RO, "gusti" NF, "rahlim" NF i UF membranama

	RO	"guste" NF	"rahle" NF	UF
NaCl	99%	70-95%	0-70%	0%
Na ₂ SO ₄	99%	80-95%	99%	0%
CaCl ₂	99%	80-95%	0-90%	0%
MgSO ₄	>99%	95-98%	>99%	0%
H ₂ SO ₄	98%	80-90%	0-5%	0%
HCl	90%	70-85%	0-5%	0%
Fruktoza	>99%	>99%	20-99%	0%
Saharoza	>99%	>99%	>99%	0%
Hum.kiseline	>99%	>99%	>99%	30%
Virusi	99,99%	99,99%	99,99%	99%
Proteini	99,99%	99,99%	99,99%	99%
Bakterije	99,99%	99,99%	99,99%	99%

1. Selekcija membrana: Danas se najčešće koriste celulozno acetatne i poliamidne kompozitne membrane, dok su membranske konfiguracije spiralno namotani moduli te moduli u obliku šupljikavih vlaknaca. Radni uvjeti i vijek trajanja variraju ovisno o vrsti izabrane membrane, kvaliteti ulazne vode i radnim parametrima.

2. Životni vijek membrane: U dobro dizajniranim RO/NF sustavima životni vijek membrana, koji uz energetske troškove predstavlja glavnu komponentu ukupne cijene vode, kreće se od 5 do preko 10 godina.

3. Predobrada: Karakteristike ulazne vode diktiraju izbor membrana i radne parametre sustava. Bez prihvatljive kvalitete ulazne vode ili odgovarajuće predobrade, doći će do blokiranja aktivnog površinskog sloja membrane koji je odgovoran za separaciju uz pad protoka. Životni vijek membrane se skraćuje. Predobrada obično zahtijeva smanjenje mutnoće (iskazano preko broja NTU jedinica, ili indeksa gustoće zamućenja vode, SDI); uklanjanje željeznih i manganovih soli, stabilizaciju vode radi sprječavanja formiranja kamenca, mikrobiološku kontrolu, uklanjanje slobodnog klora (za PA kompozitne membrane) te pH podešavanje. Minimalni postupci predobrade uključuju koagulaciju s flokulacijom, multimedijску filtraciju te patronsku filtraciju.

4. Učinkovitost obrade: RO tehnologija je visoko učinkovita pri uklanjanju metalnih soli i iona, međutim efikasnost ipak može varirati ovisno o ionima koje treba ukloniti i koja se membrana koristi. Za većinu anorganskih iona faktor zadržavanja se kreće od 85% do 99%. Separacija organskih tvari

brane i postavljenom cilju obrade.

5. Optok ("bypass") vode: Reverznom osmozom praktički se dobije 99% čista voda pa se njezinim miješanjem s dijelom sirove vode koja ne sadrži neprihvatljive komponente, odnosno onečišćenja može poboljšati ekonomičnost procesa u smislu nižih energetske troškova i veličine samog postrojenja.

6. Završna obrada permeata: Ovdje se prije svega misli na otplinjavanje CO₂ (ako je u suvišku) i H₂S ako je prisutan, podešavanje pH i tvrdoće radi kontrole korozije te na dezinfekciju kao sekundarnu patogenu kontrolu i kontrolu u distribucijskom sustavu.

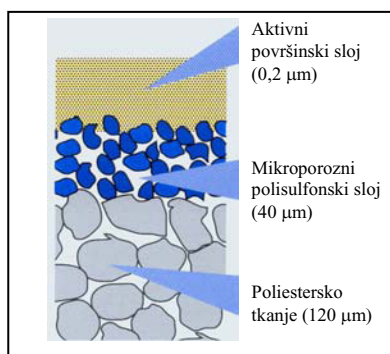
7. Odlaganje retentata (koncentrata): Količina retentata može varirati od 10 do 60% s obzirom na količinu sirove vode koja ulazi na membranu. Za većinu bočatih voda količina koncentrata kreće se od 10 do 25%, dok za morsku vodu zna doseći i 60%. Volumen koncentrata treba biti procijenjen s obzirom na uporabljivost izvorne vode i cijenu odlaganja. Prihvatljive metode odlaganja koncentrata uključuju odvodnju u kanalizacijski sustav, odvodnju u more, injektiranje u dubinske bušotine što sve ovisi o koncentraciji "by-produkata" i opciji koja je na raspolaganju za odlaganje.

8. Studija na pilot uređaju: Prije dizajniranja RO/NF uređaja u pravilu se radi idejna studija na temelju eksperimentalnih podataka dobivenih na laboratorijskom, a zatim na pilot RO/NF uređaju. Na taj se način određuje najpogodniji tip membrane, način predobrade kao i način postobrade, omjer optoka, konverzija, učinkovitost procesa i drugi parametri.

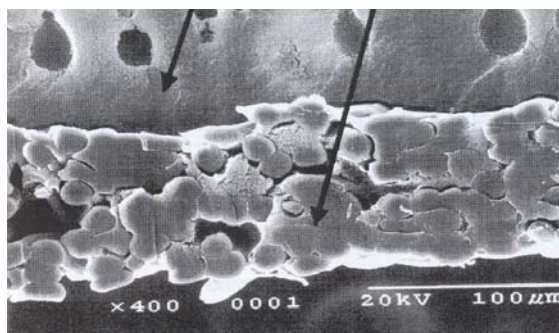
2.3 Selekcija membrana

Pri dizajniranju membranskog procesa posebno je važno na rastućem membranskom tržištu izabrati pogodnu membranu kojom će se postići optimalna učinkovitost pročišćavanja vode, što znači postići zadovoljavajuća kvaliteta produkta permeata uz optimalne troškove obrade. Komercijalne RO/NF membrane sve su kvalitetnije što se tiče separacijskih sposobnosti, protočnih karakteristika i energijskih zahtjeva. Kao što je već rečeno, membrane se danas sintetiziraju iz dvije glavne grupe polimernih materijala, celuloznog acetata (CA) i poliamida (PA). CA membrane pripremaju se faznom inverzijom mješavine celuloznog diacetata i triacetata, dok se aktivni sloj sastavljenih PA (alifatskih i većinom aromatskih) membrana priprema na polisulfonskoj podlozi postupkom međupovršinske polimerizacije dvaju polimera, npr. metafenildiamina (MPD), koji sadrži aminske grupe i trimezoi klorida (TMC) koji osigurava karboksilne i kloridne funkcionalne grupe. Iz asimetričnog presjeka membrane (sl. 3) vidi se da se membrana sastoji od tri sloja različite debljine, od čega je najvažniji gornji, aktivni površinski sloj debljine 150-200 nm koji je odgovoran za selektivnost membrane.

Komercijalne RO/NF membrane trebaju imati visoku permeabilnost vode i visok stupanj selektivnosti, što znači puno veću brzinu prijenosa vode



(a)



(b)

Slika 3. a) shematski prikaz tankoslojne sastavljene (TFC) membrane i b) SEM slika celuložno-acetatne membrane

od brzine prijenosa otopljene tvari te moraju biti stabilne u širem području pH i temperature i dobrih mehaničkih svojstava. Stabilnost membrane, protok vode i faktor zadržavanja soli s vremenom i uz definirane radne uvjete određuje životni vijek membrane, koji je danas znatno produžen i kreće se od 5 do 10 godina. Nazivna svojstva nekih komercijalno najpoznatijih i najviše korištenih NF membrana dani su u tablici 5 [19].

Za predviđanje učinkovitosti pročišćavanja važni su, uz poznavanje kvalitativno – kvantitativnog sastava vode i podatci o poroznosti membrana. Danas se to posebno odnosi na membransko uklanjanje organskih tvari, prirodnog i/ili sintetskog porijekla. Dozvoljeni sadržaj mnogih organskih tvari u vodama, naročito u pitkim vodama, zakonski je propisan MDK vrijednostima. Pojavom tzv. novih, još neispitanih mikrozagađivala povećala je zabrinutost znanstvenika i stručnjaka zbog njihovog potencijalnog štetnog utjecaja na biljne i životinjske vrste i ljudsko zdravlje. Riječ je, uz pesticide, o dezinfekcijskim nusproduktima, lijekovima i farmaceutskim aktivnim spojevima koji utječu na rad endokrinih žlijezda [20] te njihovim metabolitima koji su prisutni u vodama u mikrokoličinama. Očekuje se da se zakonskim propisima urede dopušteni standardi njihove prisutnosti u vodama, što će onda odrediti i načine njihovog uklanjanja. Standardnim metodama obrade te se tvari ne mogu ukloniti iz voda, dok se primjenom membranskih i drugih modernih postupaka obrade voda njihova koncentracija učinkovito smanjuje i u vodama za piće i u otpadnim vodama prije ispuštanja u prirodne recipijente. Za te svrhe se reverzna osmoza i nanofiltracija čine najpogodnijima, dok se čak i napredni oksidacijski postupci ne preporučuju iz razloga što oksidacijom mogu nastati novi, štetni produkti.

Obzirom na sve veću važnost uklanjanja organskih tvari iz voda, posebno kada se traži voda visoke kvalitete, od presudne je važnosti razumijevanje faktora koji utječu na permeaciju tvari u tlačnim membranskim sustavima.

Ključna membranska svojstva koja treba poznavati, odnosno odrediti, a koja utječu na uspješnost zadržavanja organskih tvari jesu sljedeća [21]:

- veličina pora, odnosno njihova raspodjela po veličini, efektivni broj pora, zakrivljenost pora [18, 21-23]
- granična molekulska masa; MWCO
- površinski naboj (mjereno kao zeta potencijal)
- hidrofobnost/hidrofilnost (mjerena preko kontaktnog kuta)
- morfologija površine (mjerena kao hrapavost).

Na mehanizam zadržavanja isto tako utječu parametri otopljenih tvari, a radi se o sljedećim

Tablica 5. Karakteristike najznačajnijih komercijalnih NF membrana

Tip produkta	Tip membrane	Površina elementa/m ²	Nom. protok/ m ³ dan ⁻¹	Uvjeti testiranja		
				Tlak / bar	Nom.faktor zadržavanja/%	Otopina: c/ppm
Dow NF200	PA	37,2	30,4	4,8	60	500 CaCl ₂
Dow NF270	PA	37,2	47,5	4,8	97	2000 MgSO ₄
Dow NF90	PA	37,2	36,1	4,8	98	2000 MgSO ₄
Dow SR90	PA	37,2	36,1	4,8	NA	2000 MgSO ₄
Hydranautics	PA	37,2	31,2	5,2	90	500 CaCl ₂
ESNA1-LF						
Hydranautics	PA	37,2	33,4	5,2	86	500 CaCl ₂
ESNA1-LF2						
Hydranautics	PA	37,2	36,1	9,0	99,5	2000 MgSO ₄
ESNA 2						
Hydranautics	PS	33,9	31,5	5,2	50	500 NaCl
HydraCoRe50						
Koch TFC-S	PA	37,2	30,4	5,5	85	500 NaCl
Koch TFC-SR2	PA	37,2	45,6	3,8	97	2000 MgSO ₄
Nitto Denko	PA	37,2	35,7	5,2	90	500 NaCl
NTR 729-HF						
Osmonics	PA	37,2	38,4	6,9	98	2000 MgSO ₄
Desal 5						
Seahan	PA	37,2	34,2	5,2	99,5	2000 MgSO ₄
NE8040-90						
Toray SU650	PA	34,9	22,1	3,4	55	500 NaCl
TriSep 8040-	PA	37,2	34,2	7,4	99	500 MgSO ₄
TS80-TSA						

parametrima:

- molekulska masa (MM)
- molekulska veličina (oblik, duljina, širina)
- konstanta disocijacije (pK_a)
- hidrofobnost/hidrofilnost (log K_{ow})
- difuzijski koeficijent (D_p)

Sastav ulazne vode, pH, ionska jakost, tvrdoća i prisutnost organske tvari prirodnog porijekla (humusne tvari) također treba uzeti u obzir pri predviđanju separacijskog ponašanja membrana za dani sustav. Interakcije do kojih dolazi između membrane - otopljene tvari – otopine specifične su za svaki realan slučaj vode i trebale bi biti ispitane na laboratorijskoj odnosno pilot razini.

4 Predobrada sirove vode u cilju sprječavanja blokiranja membrana

Poznata je činjenica da su reverzna osmoza i nanofiltracija tercijarni postupci obrade voda i da njima prethodi predobrada kojom se sprječava blokiranje membrana. Pojam blokiranja membrana odnosi se na taloženje materijala na površini i/ili

u porama, što izaziva promjene radnih svojstava membrane. Blokiranje fine membranske površine može izazvati [24] :

- taloženje tvari koja premaši vrijednost produkta topljivosti (tzv. "scaling")
- depozicija koloidnog materijala
- kemijska reakcija otopljenih tvari na membranskoj površini (npr. stvaranje Fe-hidroksida iz topljivih oblika željeza)
- kemijska reakcija otopljene tvari s membranom
- adsorpcija nisko molekulnih tvari na membrani
- reverzibilno stvaranje gela makromolekulnih supstanci
- kolonizacija bakterija (većinom hidrofobne interakcije).

Brojni su faktori koji doprinose blokiranju membrana i koji su međusobno usko povezani. To su prije svega organske i anorganske tvari i biološki materijal. Metalni kompleksi (npr. Fe, Al i Si) također mogu blokirati membranu. Membransko blokiranje smatra se najvećom poteškoćom pri svakom membranskom procesu, jer zahtijeva učestalo

čišćenje, povećane troškove i bitno može skratiti životni vijek membrane. Čišćenje povlači za sobom upotrebu kemijskih sredstava i više temperature pa može smanjiti atraktivnost membranske separacije. Osim toga ono smanjuje učinkovitost procesa smanjenjem protoka, višim radnim tlakom, a time i većom potrošnjom energije i potrebom za većom površinom membrane. Blokiranje je zapravo kritičan parametar s kojim treba ozbiljno računati pri dizajniranju RO/NF procesa. Pregled blokirajućih tvari uz odgovarajuću strategiju kontrole blokiranja dano je u tablici 6 [25].

Kada se u sustavu detektira vrsta blokirajuće tvari pristupa se strategiji kojom se blokiranje nastoji svesti na najmanju moguću mjeru. Strategija sprječavanja blokiranja najčešće uključuje:

- Predobradu sirove vode
- Membransku selekciju (membrane koje nisu podložne blokiranju, odgovarajućeg naboja, kompatibilnosti s klorom, poroznosti, hidrofilnosti i površinske hrapavosti)
- Odabir modula i uvjeta rada u modulu
- Čišćenje (organsko/anorganska sredstva).

Proces predobrade najučinkovitiji je ako je usklađen s kvalitetom sirove vode. U tablici 7 sumarno su prikazane očekivane vrijednosti parametara sirove vode iz bunara bočatih voda, površinskih voda i sekundarnih efluenta [19].

Sirova voda može se uvesti u odgovarajući RO/

NF membranski modul tek kada udovolji gornjim kriterijima

3 ZAKLJUČAK

Iz svega rečenog može se zaključiti da su prednosti membranskih separacija pred drugim postupcima obrade voda brojne pa ih valja sumirati. To su:

- Mogućnost optimalnog odabira (selekcije) membrana
- Dizajn koji jamči pouzdanost i visoku učinkovitost
- Jednostavnost u operacijskom smislu i lakoća održavanja
- Rad pri nižim tlakovima uz najbolju uštedu energije
- Čvrsta i otporna konstrukcija
- Niska nabavna cijena u usporedbi s drugim tehnologijama
- Rad bez prekida (non-stop) i uz minimalno nadgledanje
- Najbolje usklađen protok i moguća separacija
- Sustav samopročišćavanja
- Modularni dizajn, lako proširivi sustavi
- Iznimna garancija za membrane i odgovarajuću opremu
- Ekološki prihvatljive tehnologije.

Tablica 6. Vrste blokirajućih tvari i načini sprječavanja i smanjenja blokiranja membrana

Blokirajuća tvar	Kontrola blokiranja
općenito	Hidrodinamika/smicanje, rad ispod kritičnog fluksa, kemijsko čišćenje
anorganske tvari (kamenac)	Rad ispod granice topljivosti, predobrada, redukcija pH na 4-6 (zakiseljavanje), manja koverzija, aditivi-antiskalanti
organska	Neki metali se mogu oksidirati s kisikom
	Predobrada –biološka, aktivnim ugljenom, ionskom izmjenom, ozonom, pojačanom koagulacijom
koloidi (<0,5 µm)	Predobrada koagulacijom i filtracijom, mikrofiltracija, ultrafiltracija
biološka	Predobrada dezinfekcijom (kloriranje, dekloriranje), filtracija, mikrofiltracija, ultrafiltracija

Tablica 7. Parametri ulazne vode u membranski element

Parametar kvalitete	Bunarska voda	Površinska voda	Sekundarni efluent
Zamućenost/ NTU	<1	<2	<2
Indeks gustoće zamućenja/ SDI	<1	<5	Nije mjerljivo
Suspendirane krutine/ppm	<5	<5	<20
ml ⁻¹			
TOC/ ppm	<3	<5	<20
SiO ₂	<25	-	-

4 LITERATURA

1. Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., The Emergence of Membranes in Water and Wastewater Treatment (Ch.1), in *Water Treatment – Membrane Processes*, McGraw-Hill, NewYork, 1995.
2. Sourirajan S, Matsuura T Reverse osmosis/ ultrafiltration process principles. National Research Council Canada, Ottawa, 1985
3. Belfort G. (1984) Synthetic membrane processes: Fundamentals and water applications. Academic Press Inc, Orlando FL
4. Amjad Z. (ed) Reverse Osmosis- Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Application, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993
5. World Health Organization guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information, 2nd ed., vol.2. WHO: Geneva, Switzerland; 1996, p.940 –949.
6. European Commission Directive 98/83/EC, related with drinking water quality intended for human consumption, Brussels, Belgium 1998.
7. Košutić K., Furač F., Sipos L., Kunst B., Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2), (2005) 137-144
8. Heberer T., Occurrence , fate, and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a recent research data, *Tox. Lett.* 131 (2002) 5-17
9. Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C., Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products, *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 88-100
10. Mulder M. (1996) Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
11. Aptel P., Buckley C.A., Categories of membrane operations (Ch. 2), in *Water Treatment – Membrane Processes*, McGraw-Hill, NewYork, 1995.
12. Blank J. E., Tusel G.F., Nisan S., The real cost of desalted water and how to reduce it further, *Desalination* 205 (2007) 298-311
13. Costa A.R, De Pino M.N., Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production, *Desalination* 196 (2006) 55-65
14. http://www.researchandmarkets.com:80/product/f9587e/desalination_markets_2007_a_global_industry, May 3, 2007
15. http://www.researchandmarkets.com/product/0796d6/advances_in_desalination_technologies, July 2, 2007
16. Sauvet-Goichon B., Ashkelon desalination plant- A successfull challenge, *desalination* 203 (2007), 75-81
17. Schäfer A.I., Fane A.G., Waite T.D. (2005) *Nanofiltration - principles and applications*. Elsevier Oxford
18. Košutić K., Dolar D., Kunst B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer, *J.Membr.Sci.*, 282 (2006) 109-114
19. Wilf M. (2007), *The Guidebook to Membrane Desalination Technology- Reverse osmosis, nanofiltration and hybrid systems process, applications and economics*, Balaban Desalination Publications, L'Aquila, Italy
20. K.Košutić, D.Dolar, D. Ašperger, B. Kunst, Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes, *Sep. Purif. Technol.* 53 (3) (2007) 244-249
21. Bellona C., Drewes J.E., Xu P., Amy G., Factors affecting the rejection of organics, solutes, during NF/RO treatment- a literature review, *Water Res.* 38 (2004) 2795-2809
22. Košutić K, Kaštelan-Kunst L., Kunst B., Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes, *J.Membr.Sci* 168 (2000) 101-108
23. Košutić K., Kunst B., Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities, *Desalination* 142 (2002), 47-56
24. Staude E., *Membranen und Membranprozesse-Grundlagen und Anwendungen* VCH: Weinheim, Germany, 1992
25. Fane A.G., Beatson P., Li H., Membrane fouling and its control in environmental applications, *Water Sci. Technol.* 41 (10-11) (2000) 303-308

OBRADA OTPADNIH VODA U MEMBRANSKOM BIOREAKTORU WASTEWATER TREATMENT IN MEMBRANE BIOREACTOR

Marin Matošić, Helena Korajlija Jakopović, Ivan Mijatović

Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

SAŽETAK

Proces obrade otpadne vode pomoću membranskog bioreaktora (MBR) objedinjuje obradu aktivnim muljem i primjenu membranske filtracije pri čemu membrana zamjenjuje sekundarni taložnik odnosno odvaja aktivni mulj od obrađene vode. Razvoj uronjivih membrana pokretanih podtlakom koje ostvaruju značajne uštede u energiji potrebnoj za filtraciju, omogućio je širu upotrebu MBR-a u obradi otpadnih voda različitog porijekla. U usporedbi s klasičnom tehnologijom aktivnog mulja MBR efikasnije uklanja onečišćenja iz vode, daje vodu bolje mikrobiološke kvalitete, proizvodi manji višak otpadnog mulja, te zauzima mnogo manje prostora za izgradnju uređaja. Također, zbog smanjene potrebe za nadzorom procesa, MBR je pogodan za izgradnju manjih uređaja na izdvojenim lokacijama, a pogodan je i za obradu otpadnih voda koje značajnije variraju u sastavu i količinama.

U radu su prikazani rezultati obrade komunalne otpadne vode, otpadne vode punionice voćnih sokova i otpadne vode proizvodnje ulja. MBR je uspješno uklonio preko 90% organskog onečišćenja iz komunalne otpadne vode, a pri tome je zabilježen vrlo mali prirast aktivnog mulja. U obradi otpadnih voda punionice voćnih sokova MBR se pokazao značajno uspješnijim u obradi od klasične biološke obrade pri značajnim varijacijama u sastavu i količini otpadnih voda. Također je postignuto vrlo učinkovito uklanjanje ulja i masti iz otpadnih voda proizvodnje ulja.

Ključne riječi: membranski bioreaktor (MBR), otpadna voda, obrada

ABSTRACT

Wastewater treatment by membrane bioreactor (MBR) unites biological treatment and membrane filtration, where membrane replaces secondary settler of conventional treatment in separation of activated sludge from treated water. Development of the immersed, vacuum-driven membranes which significantly reduces energy consumption for filtration compared to pressure-driven membranes, have facilitated wide spread use of MBR in wastewater treatment for different types of wastewaters. In comparison with conventional activated sludge treatment, MBR removes pollutants more efficiently, gives microbiologically cleaner effluent, produces much less excess sludge and has smaller plant footprint. Also, due to a less demand for process control, MBR is suitable for smaller plants on isolated locations and for treatment of wastewaters which vary significantly in composition and flow rate.

Paper presents results from pilot scale treatment of municipal wastewater, wastewater from soft drink production and wastewater from edible oil production by MBR. MBR successfully removed over 90% of organic pollutants from municipal wastewater along with very low excess sludge production. MBR proved considerably more successful than conventional biological process in treatment of wastewater from soft drink production which varied notably in composition and flow rate. A very efficient oil and grease removal from wastewater from edible oil production was also achieved.

Keywords: Wastewater, membrane bioreactor (MBR), treatment

1 UVOD

Proces obrade otpadne vode pomoću membranskog bioreaktora objedinjuje biološku obradu aktivnim muljem i primjenu membranske filtracije. Pri tome mikroorganizmi aktivnog mulja razgrađuju otpadne tvari iz vode, a membranska filtracija služi za odvajanje obrađene vode od aktivnog mulja. Ideja kombiniranja biološke obrade aktivnim muljem i membranske separacije prvi put se primjenjuje na Reusseelaer Polytechnic Institute, Troy, New York i Dorr-Oliver, Inc. Conneteticut, SAD. Prije 1990. godine većina postavljenih MBR-a bili su u primjeni za obradu industrijskih otpadnih voda industrija, ali razvojem uronjivih membrana, (Yamamoto i sur., 1989) broj MBR-a u obradi komunalnih voda se povećao te se u zadnjih pet godina udvostručio, toliko da je u 2005. godini tržišna vrijednost instaliranih uređaja iznosila preko 217 milijuna dolara (Judd, 2006).

Ako uspoređujemo klasični proces obrade aktivnim muljem i tehnologiju membranskog bioreaktora (MBR) osnovna razlika je u načinu odvajanja aktivnog mulja odnosno mikroorganizama od obrađene vode. Kod klasične tehnologije aktivni mulj se odvaja taloženjem u sekundarnom taložniku gdje se u obliku flokula ili pahuljica odvaja od pročišćene vode silom gravitacije. Nasuprot tome, pri obradi MBR za odvajanje se upotrebljava membranska filtracija.

Konačni produkti oba procesa su pročišćena voda i višak mulja. Pročišćena voda se uglavnom ispušta u prirodne recipijente kao što su jezera i rijeke, dok višak mulja treba zbrinuti.

Ograničavajući korak kod klasičnog pročišćavanja upravo je separacija mulja od pročišćene vode. Da bi obrada vode bila uspješna potrebno je aktivni mulj u obliku flokula odvojiti od obrađene vode. Da bi se mulj taložio odnosno da bi flokule bile odgovarajuće veličine i gustoće, potrebno je održavati optimalne uvjete za rast mikroorganizama pri čemu su najvažniji koncentracija kisika i supstrata odnosno organskih tvari u otpadnoj vodi. Smanjenje pritoka supstrata je čest slučaj pri obilnijim oborinama u sustavima odvodnje gdje se oborinske vode miješaju s kanalizacijskim pri čemu dolazi do razrjeđenja otpadne vode. Pri smanjenom pritoku supstrata dolazi do rasta nitastih bakterija koje značajno otežavaju ili čak potpuno onemogućavaju taloženje mulja te dolazi do pojave tzv. plivajućeg mulja. Također, pri uvjetima niskog organskog opterećenja vode dolazi do raspada flokula aktivnog mulja koje se tada sporije talože. Zbog navedenog klasični uređaji s aktivnim muljem zahtijevaju stalni nadzor kvalificiranih rukovatelja.

Pri radu klasičnog uređaja potrebno je dakle održavati povoljne uvjete za rast mikroorganizama

koji čine flokule aktivnog mulja da bi se osiguralo dobro taloženje. Pri takvim povoljnim uvjetima s dovoljno hranjiva dolazi do velikog prirasta biomase aktivnog mulja, pa se višak aktivnog mulja konstantno mora odvoditi iz sustava. Višak mulja nakon stabilizacije i zgušnjavanja završava uglavnom kao gnojivo u poljoprivredi ili se odlaže na zemlju. Neke zemlje kao što su Njemačka i Švicarska zabranjuju uporabu sekundarnog mulja u poljoprivredi, te se višak mulja spaljuje. U svim slučajevima zbrinjavanje predstavlja određeni trošak. Također, pri stalnom izdvajanju viška mulja dolazi i do selekcije mikrobove populacije prema brzini rasta pri čemu dolazi do smanjenja koncentracije sporije rastućih mikroorganizama. Budući da su za razgradnju nekih organskih spojeva koji se nalaze u otpadnim vodama (npr. lijekovi i njihovi razgradni produkti) potrebni su specijalizirani mikroorganizmi koji vrlo često sporo rastu, oni se ne mogu razviti u dovoljnoj koncentraciji pri normalnim uvjetima rada uređaja. Nitrificirajuće bakterije također spadaju u skupinu spororastućih mikroorganizama tako da se pri radu uređaja mogu pojaviti i problemi s uklanjanjem dušika.

Osim navedenih postoji i problem kakvoće obrađene vode s obzirom na mikrobiološko onečišćenje uzrokovano ograničenom mogućnošću sekundarnog taložnika da zadrži bakterijske stanice. Ukoliko se obrađena voda ispušta u recipijente koji služe za kupanje može doći do širenja bolesti često povezanih s infekcijama oka ili uha (Pruss, 1998).

MBR tehnologija se može uspješno primijeniti kako bi se riješila ograničenja klasične tehnologije. Budući da nema potrebe za održavanjem uvjeta za taloženje biomase, tehnologija MBR-a ima brojne prednosti. Koncentracija aktivnog mulja može biti značajno viša kod MBR-a (3-30 g suhe suspendirane tvari L-1) (Brindle i Stephenson, 1996) u usporedbi s klasičnom tehnologijom (2-5 g/L) pa je volumen bioreaktora za biološku razgradnju mnogo manji. I prirast mulja u procesu je značajno smanjen. Razlog smanjenju prirasta mulja uglavnom se pripisuje ulasku biomase u stacionarnu fazu rasta zbog smanjenog pritoka supstrata na istu količinu stanica. Stvarna vrijednost prirasta biomase varira kod različitih autora što ovisi o starosti mulja, ali je u praksi vrijednost prirasta mulja uvijek ispod 0,3 kg (kg BPK5)-1 što je otprilike dvostruko manje od prirasta kod klasičnog uređaja (Gander i sur., 2000). Witzig i sur. (2002) mjerili su fiziološke karakteristike biomase iz MBR-a pri visokim starostima mulja u MBR-u. Primijećene karakteristike mulja kao što je smanjeni broj ribosoma sugeriraju da bakterije koriste izvore energije za održavanje metabolizma i nisu u stanju karakterističnom za rast pri čemu je mulj iz MBR-a pokazivao vrlo visoku učinkovitost

razgradnje organskih tvari i uklanjanja dušika.

U slučaju MBR-a, bakteriološka sposobnost brzog razmnožavanja nije važna da bi se mikrobne stanice zadržale u bioreaktoru. MBR radi po mnogo većim starostima aktivnog mulja zbog manjeg prirasta i manjeg izdvajanja viška biomase. Starost mulja se može mjeriti mjesecima, umjesto danima kao kod klasičnog uređaja. Kod MBR-a selekcija mikroorganizama se prvenstveno provodi prema njihovoj sposobnosti da razgrađuju supstrat, a ne prema brzini rasta kao kod klasičnog uređaja pri malim starostima mulja. Na taj način u bioreaktoru je omogućen rast i sporije rastućih mikroorganizama pa je mješovita kultura koja razgrađuje otpadne tvari raznovrsnija i učinkovitija.

MBR sustavi ne zahtijevaju značajan operativni nadzor, ili u svakom slučaju mnogo manji od onoga kod klasične tehnologije. Kontrolni proces MBR sustava svodi se na nadziranje koncentracije biomase aktivnog mulja, povremeno prilagođivanje kemijskim odnosima dotoka i organiziranje čišćenja membrana radi njihovog održavanja. Stoga je MBR mnogo bolje rješenje za mala postrojenja gdje klasičnu tehnologiju nije moguće koristiti zbog njene potrebe za stalnim nadzorom.

Filtracija kod MBR-a može se odvijati na membranama smještenim izvan bioreaktora s kružnim tokom povrata mulja ili membranama uronjenim direktno u bioreaktor. Kod membrana smještenih izvan bioreaktora upotrebljava se tlačna tangencijalna filtracija (crossflow) s brzim protokom vode i niskim iskorištenjem na samoj membrani da bi se spriječilo taloženje suspendiranih tvari po površini membrane. Kod MBR-a s uronjenom membranom začepljenje se sprečava turbulentnom aeracijom oko membrane jer se filtracija odvija pod vakuumom pri čemu nema turbulentnog strujanja tekućine oko membrane. Kod konfiguracije s uronjenom membranom iskorištenje vode na samoj membrani je vrlo visoko, a upotrijebljeni tlak mnogo niži, pa je potrošnja energije višestruko manja nego kod konfiguracije s tangencijalnom filtracijom.

U tehnologiji MBR-a upotrebljavaju se mikrofiltracijske i ultrafiltracijske membrane veličina pora $0,01 - 0,5 \mu\text{m}$, što ovisi o željenom stupnju separacije mikroorganizama. Za MBR-e izvedene sa membranama izvan reaktora upotrebljavaju se cijevni membranski moduli i membrane sa šupljim vlaknima (hollow fibre), a kod MBR-a sa uronjenim membranama koriste se moduli sa šupljim vlaknima i pločastim filtrima.

Nedostaci tehnologije MBR-a uglavnom su problemi sa začepljivanjem membrana koje uzrokuje smanjenje protoka obrađene vode, povećanje tlaka potrebnog za filtraciju te potrebu za čestim

čišćenjem i zamjenom membrana što poskupljuje proces. Do začepljenja dolazi zbog interakcije između membrane i komponenata aktivnog mulja kao što su otpadna voda, stanice, ostaci stanica i izvanstanični polimeri. Da bi se kontroliralo i smanjilo začepljivanje, membrane se podvrgavaju turbulentnom strujanju kapljevine odnosno zraka, a periodički se čiste kemijskim sredstvima.

Iz svega navedenog može se zaključiti da tehnologija MBR-a ima niz prednosti pred klasičnom tehnologijom. Te prednosti čine MBR atraktivnom zamjenom u slučajevima gdje se klasična tehnologija ne može učinkovito upotrebljavati. Tako je MBR je pogodan za izgradnju manjih uređaja na izdvojenim lokacijama, a pogodan je i za obradu otpadnih voda koje značajnije variraju u sastavu i količinama. Usporedo s padom cijene membrana i ukupne cijene tehnologije, MBR se počinje primjenjivati i u slučajevima gdje je klasična tehnologija uspješna u obradi. Razlog tome treba tražiti i u visokoj kvaliteti vode obrađene MBR-om što omogućuje njenu ponovnu upotrebu.

2 EKSPERIMENTALNI DIO

U radu su prikazani rezultati obrade različitih tipova otpadnih voda pomoću membranskog bioreaktora. Otpadna voda je obrađivana pomoću pilot postrojenja s uronjenom membranom tvrtke Zenon, modul ZW 10. Bioreaktor s uronjenom membranom bio je volumena 55 L i u njemu se nalazio aktivni mulj čiji je volumen bio oko 40 L. Aktivni mulj za inokulaciju bioreaktora je uzet iz uređaja za obradu otpadnih voda grada Velike Gorice. U svim pokusima obrade koncentracija aktivnog mulja bila je od 5-10 g/L. Na samom bioreaktoru nalazio se termometar, vakuum-metar, te rotametar za mjerenje protoka zraka. Uređaj je prikazan na slici 1.



Slika 1. MBR Pilot uređaj za obradu otpadne vode

U radu je korištena uronjena hollow fibre membrana (membrana sa šupljim vlaknima), modul ZW 10, tvrtke Zenon (Slika 2). Uronjiva membrana se nalazila u središtu bioreaktora. Membrana je imala razdjelnik za aeraciju na donjem dijelu kućišta kroz koji se kompresorom dovodio zrak i izlaz za filtriranu vodu na gornjem dijelu kućišta.



Slika 2. Uronjiva membrana modul ZW 10

Dimenzije membrane bile su 692,15 mm x 109,54 mm, veličina pora 0,4 μm , a površina membrane je bila 0,92 m^2 . Maksimalni tlak preporučen od proizvođača za ovaj tip membrane je 0,55 bara. Membrana je bila otporna na klor do maksimalne koncentracije aktivnog klora od 1000 mg L^{-1} , što je omogućavalo njezino pranje otopinom hipoklorita. Vakuum potreban za filtraciju kroz uronjenu membranu je dobiven pomoću klipne pumpe. Tijekom pokusa aeracija je održavana na 3,4 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ što je osiguravalo aerobne uvjete potrebne za mikrobnu razgradnju otpadnih tvari i stvaralo turbulentno strujanje zraka i tekućine oko membrane što je sprečavalo začepljivanje membrane aktivnim muljem.

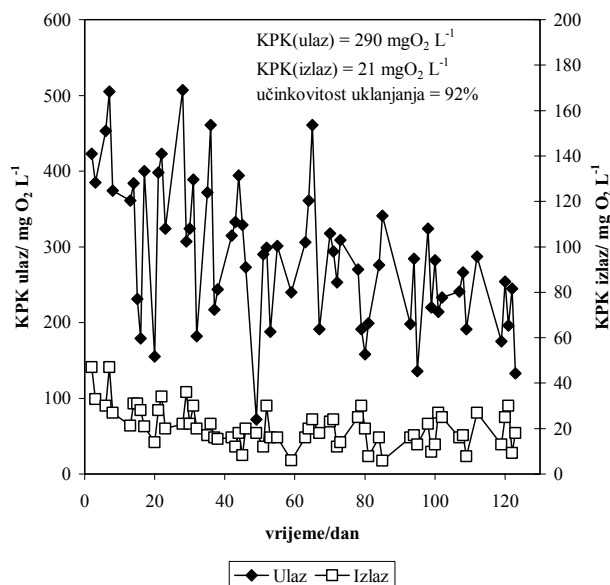
Uređaj je bio postavljen na tri lokacije: na ispustu komunalnih otpadnih voda grada Zagreba (Zagreb-Jug) na Jakuševcu, u punionici bezalkoholnih pića na lokaciji obrade i ispuštanja otpadnih voda te na ispustu otpadnih voda tvornice ulja nakon mehaničkog separatora ulja i masti. Otpadna voda je crpljena iz kanala za otpadnu vodu klipnom pumpom u bioreaktor. Pročišćena voda je izvlačena vakuumom iz središta uronjene membrane u spremnik za pročišćenu vodu iz kojeg se prelijevala u odvod.

Režim rada pumpe bio je isti za vrijeme čitavog trajanja pokusa tako da je pumpa radila 9 minuta i 45 sekundi, a zatim 15 sekundi protustrujno pri čemu je protok vode za pranje bio 1.5 puta veći od protoka vode pri filtraciji. Tijekom pokusa protok nije značajnije mijenjan i iznosio je između 5 i 10 L h^{-1} .

Uz taj protok, vrijeme zadržavanja otpadne vode u bioreaktoru iznosilo je približno 4-8 sati. Temperatura u bioreaktoru ovisila je o temperaturi okoline, pa je tako u pokusu s komunalnom otpadnom vodom koji je trajao 120 dana varirala između 3 i 30°C stupnjeva, pri obradi otpadne vode punionice bezalkoholnih pića od 10-25 °C, a pri obradi otpadne vode tvornice ulja 15-25 °C.

3 REZULTATI

Na slici 3 prikazano je uklanjanje organske tvari izražene kao KPK pri pokusu obrade komunalne otpadne vode. Vidljivo je da je učinkovitost uklanjanja organskih tvari vrlo visoka (92%). Visoka učinkovitost omogućena je relativno visokom koncentracijom aktivnog mulja (9 g/L) zbog koje je povećana volumna učinkovitost procesa te zadržavanjem teže razgradivih suspendiranih tvari na membrani zbog čega je omogućen njihov duži kontakt s mikrobnim stanicama odnosno dobra razgradnja. Također je zadržavanjem biomase aktivnog mulja na membrani omogućena adaptacija i razvoj mikroorganizama sposobnih za razgradnju teže razgradivih spojeva.



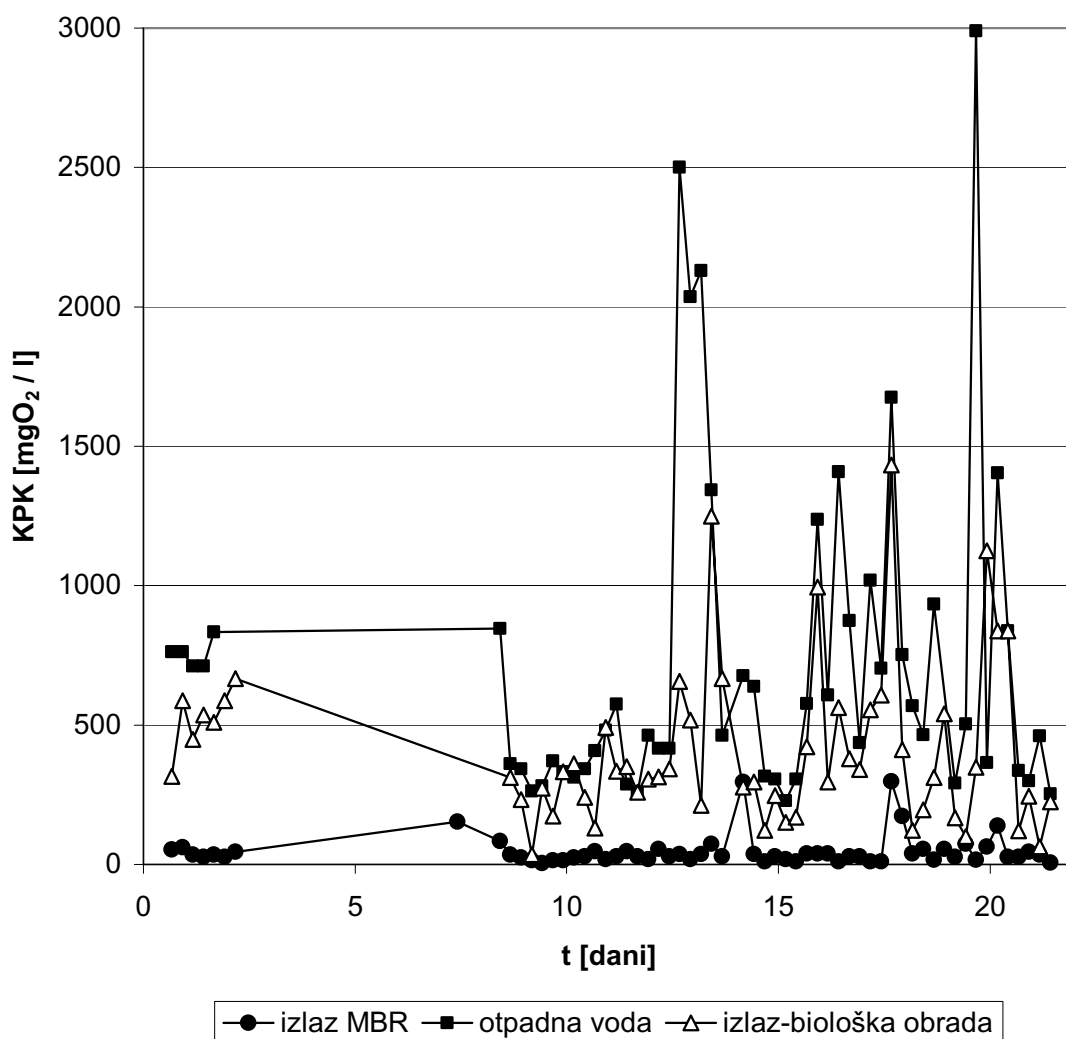
Slika 3. KPK vrijednost u ulaznoj komunalnoj otpadnoj vodi i vodi obrađenoj MBR-om

Visoke vrijednosti uklanjanja KPK zabilježene su i u većini drugih radova za obradu komunalnih otpadnih voda u MBR-u (Brindle and Stephenson, 1996) pri čemu se dobro uklanjanje organskih tvari uglavnom pripisuje aktivnosti aktivnog mulja i zadržavanju suspendiranih tvari filtracijom (Rosenberger i sur., 2002; Muller i sur., 1995).

Rezultati obrade otpadne vode punionice bezalkoholnih pića su prikazani na slici 4. Punionica posjeduje vlastiti klasični uređaj s aktivnim muljem

za obradu otpadnih voda. KPK otpadne vode tvornice u ispitivanom periodu se kretala od $230 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ do $2990 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, uz vrlo velike oscilacije u protoku i sastavu otpadne vode ovisno o dinamici proizvodnje. Iz prikazanih podataka vidi se da je upotrebom membranskog bioreaktora postignuto visoko smanjenje KPK vrijednosti od čak 94%. Za razliku od membranskog bioreaktora uklanjanje organskih tvari iz otpadne vode koja je pročišćavana samo postojećom biološkom obradom tvornice vidi se da je postotak pročišćavanja znatno manji i iznosi samo 47%. Usporedbom uvjeta korištenja aktivnog mulja u membranskom bioreaktoru i mulja u bazenu tvornice dolazi se do spoznaje koja objašnjava tako velike razlike u dobivenim postocima uklanjanja organske tvari. Tvornički biološki sustav za obradu otpadne vode sastoji se od bazena-bioreaktora u kojem se nalazi aktivni mulj. Zbog velikih oscilacija u protoku i sastavu otpadne vode pojavio se prob-

lem taloženja mulja u taložniku, pa je konstantno dolazilo do ispiranja i gubitka mulja čime je došlo do nemogućnosti razvoja i rasta mikroorganizama u dovoljnoj koncentraciji. Za razliku od biološke obrade tvornice, aktivni mulj u MBR-u je uz pomoć uronjene membrane zadržavan u bioreaktoru. Time je postignuta veća starost mulja, bolja prilagodba mulja prisutnoj visokoj koncentraciji soli i fluktuacijama otopljenih tvari u otpadnoj vodi, te mu je omogućen rast bez obzira na sposobnost taloženja. Osim toga, uronjena membrana zbog veličine svojih pora ne dozvoljava prolaz preostalih suspendiranih organskih tvari koje mikroorganizmi nisu uspjeli oksidirati. U odnosu na prosječne vrijednosti KPK na grafu se mogu vidjeti i znatna odstupanja, tj. nagla povećanja KPK vrijednosti. Uspoređujući ta nagla povećanja vrijednosti otpadne vode tvornice i vode nakon biološke obrade može se primijetiti da se podudaraju što navodi na zaključak da je u te



Slika 4. Usporedba KPK vrijednosti pri obradi otpadne vode punionice bezalkoholnih pića klasičnom tehnologijom i MBR-om

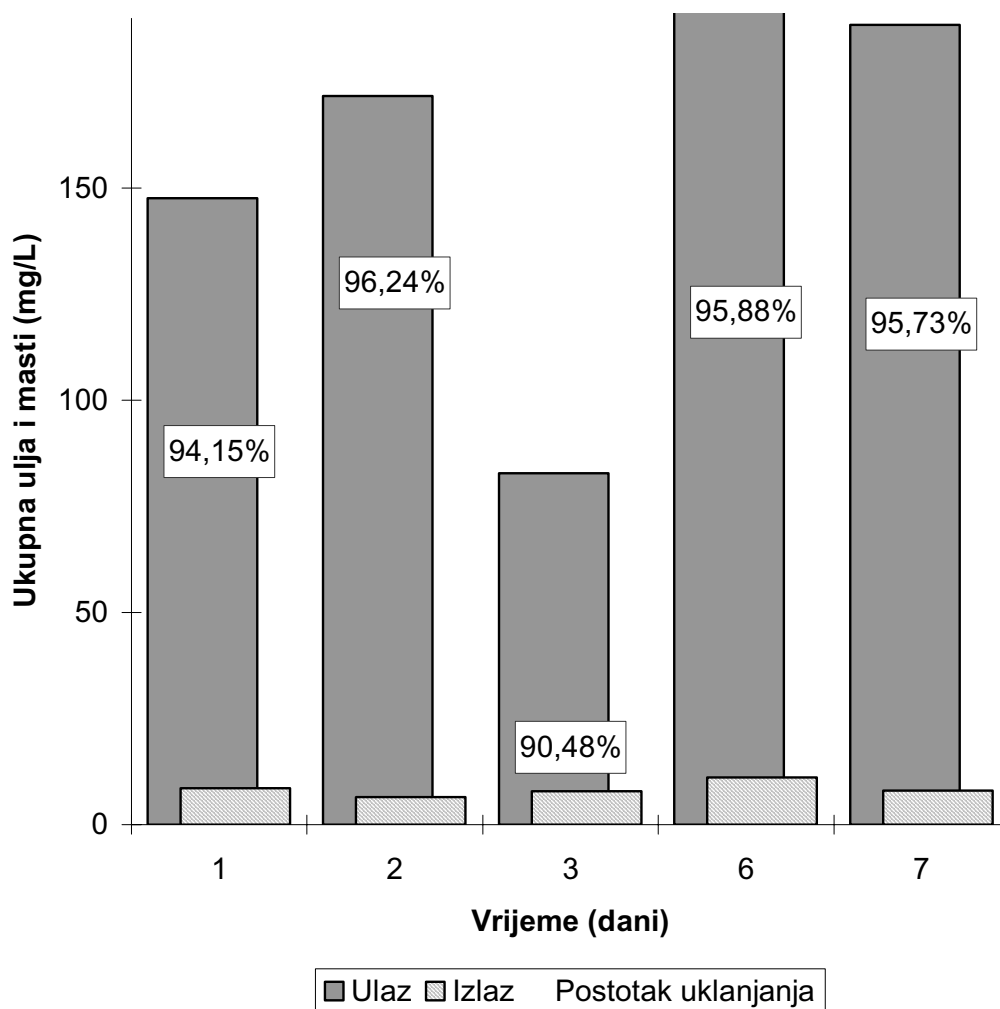
dane iz tvornice ispuštana voda s većom količinom organskih tvari. Takva velika opterećenja moglo bi se riješiti ugradnjom većeg egalizacijskog bazena koji bi razrijedio otpadne vode s visokim koncentracijama.

Pri obradi otpadnih voda tvornice jestivog ulja uklanjanje organskih tvari također je bilo vrlo dobro. Tijekom odvijanja procesa obrade, u izlaznom toku se KPK vrijednost održavala ustaljenom u rasponu niskih koncentracija od 20-95 mg O₂ L⁻¹. Onečišćenja prikazana kroz KPK uklanjanja su sa učinkovitošću od prosječnih 91%. Uklanjanje ukupnih ulja i masti prikazano na slici 5 bilo je vrlo visoko s prosječnih 94,5%. Vrijednosti u ulaznoj vodi varirale su između 80 i 270 mg/L, dok su vrijednosti u izlaznoj vodi bile ujednačene i niske s prosječnih 8,5 mg L⁻¹. Visoku vrijednost razgradnje uvjetuje tehnologija MBR-a pri kojoj ulja zbog aeracije isplivaju na površinu bioreaktora i ne mogu proći kroz membranu koja je

uronjena u suspenziju aktivnog mulja. To produžava njihovo zadržavanje u bioreaktoru i pospješuje razgradnju. Nasuprot tome, kod klasičnog procesa sva nerazgrađena ulja iz aeracijskog bazena lakše odlaze s vodom pri prelijevanju u sekundarnom taložniku.

3 ZAKLJUČAK

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je MBR pogodan za obradu različitih tipova otpadnih voda. Kod otpadnih voda s velikim oscilacijama u sastavu i količini ima očite prednosti pred klasičnom tehnologijom, ali i kod voda koje se tradicionalno uspješno obrađuju klasičnom tehnologijom, kao što su komunalne otpadne vode, MBR ima niz prednosti kao što su stabilnija nitrifikacija odnosno bolje uklanjanje dušika iz otpadne vode te bolja kvaliteta obrađene vode koja omogućava njezinu ponovnu upotrebu.



Slika 5. Koncentracija ulja i masti u otpadnoj vodi tvornice ulja i vode obrađene MBR-om te uspješnost uklanjanja

ZAHVALA

Prikazani rezultati proizašli su iz znanstvenog projekta „Obrada otpadnih voda i začepljivanje membrana u membranskom bioreaktoru“ br. 058-0582171-2173 uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

4 LITERATURA

1. Brindle, K., Stephenson, T. (1996) Mini-review: The application of membrane biological reactors for treatment of wastewaters, *Biotechnol. Bioeng.* 49, 601-610
2. Gander, M., Jefferson, B., Judd, S. (2000) Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Separat. Purificat. Technol.* 18, 119-130
3. Judd, S. (2006) *The MBR book*, Elsevier Ltd., Oxford, UK
4. Muller, E.B., Stouthammer, A. H., van Verseveld, H. W., Eikelboom, D. H. (1995) Aerobic domestic waste water treatment in a pilot plant with complete sludge retention by cross-flow filtration, *Wat. Res.* 29 (4), 1179-1189
5. Prüss, A. (1998) Review of epidemiological studies on health effects from exposure to recreational water, *Int. J. Epidemiol.* 27, 1-9
6. Rosenberger, S., Krüger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U., Kraume, M. (2002) Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water, *Wat. Res.* 36, 413-420
7. Witzig, R., Manz, W., Rosenberger, S., Krüger, U., Kraume, M., Szewzyk, U. (2002) Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater, *Wat. Res.* 36, 394-402
8. Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T., Matsuo, T. (1989) Direct solid-liquid separation using hollow fibre membrane in an activated sludge aeration tank, *Wat. Sci. Technol.* 21 (10), 43-54

KARAKTERIZACIJA RAVNIH POLIMERNIH MEMBRANA ELEKTROKINETIČKIM METODAMA ELECTROKINETIC CHARACTERISATION OF FLAT SHEET MEMBRANES

^{1,2}Irena Petrinć, ³Thomas Luxbacher, ⁴Tanja Pušić

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, Slovenia

²Limnos, Company for Applied Ecology, d.o.o., Podlimbarskega 31, 1000 Ljubljana, Slovenia

³Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Str. 20, Graz, Austria.

⁴Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 30, Zagreb, Hrvatska

SAŽETAK

Začepļivanje membrana može se kontrolirati preko sastava otpadne vode i fizikalno-kemijskih svojstava membrana. Međudjelovanje pojedinih komponenti otpadne vode i membrane također doprinosi promjeni svojstava (funkcije) i začepļivanju membrane. U prethodnim istraživanjima je nađena povezanost tendencije začepļivanja membrane s njenim hidrofobnim svojstvima i nabojem. Zeta potencijal, koji se definira kao električni potencijal na granici faza čvrsto-tekuće je indirektna mjera naboja površine i vrlo je važan parametar za razumijevanje međudjelovanja krutih površina i medija. Eksperimentalne metode za određivanje zeta potencijala se temelje na mjerenju potencijala strujanja, elektroforetske pokretljivosti ili elektrokinetičke zvučne amplitude. Potencijal strujanja je vrlo prihvatljiva metoda za određivanje zeta potencijala makroskopskih čvrstih površina radi njene prilagodljivosti za planarne površine, cilindrične kapilare, te vlaknaste i granulirane materijale. Karakterizacija ravnih membrana koje se koriste kod obrade otpadnih/pitkih voda preko mjerenja potencijala strujanja je veoma poznata. Potencijal strujanja, osim karakterizacije aktivne površine membrane, daje i informacije o mogućim međudjelovanjima između membrana i iona, organskih tvari i tenzida i doprinosi razumijevanju separacije i tendencije začepļivanju membrane. Kritična točka ili nedostatak primjene potencijala strujanja je osjetljivost na površinsku vodljivost, koja se može javiti na poroznim membranama za različite aplikacije. U ovom radu se produbljuju spoznaje o karakterizaciji površine membrana mjerenjem potencijala i struje strujanja. Mjerenjem struje strujanja se eliminira utjecaj efekata površinske vodljivosti.

Ključne riječi: karakterizacija membrana, začepļivanje, potencijal strujanja

ABSTRACT

Fouling of membranes is controlled by the composition of the feed water and the physical/chemical properties of membranes. In addition, the interaction among the feed water components and membrane properties also contribute to the variation of performance and fouling of membranes. Fouling due to organic matter has been previously observed to strongly correlate with membrane hydrophobicity and charge. The zeta potential, which is defined as the electrical potential at a solid-liquid interface, is an indirect measure of the solid surface charge. It is an important parameter for understanding the interaction between a solid surface and its surroundings. Experimental methods for determining the zeta potential include the measurement of streaming potential, electrophoretic mobility, or electrokinetic sonic amplitude. Streaming potential has become a common tool for determination of the zeta potential of macroscopic solid surfaces, due to its versatility to handle planar surfaces, cylindrical capillaries, and packed beds of granular or fibrous materials. For example, the application of streaming potential when characterizing flat sheet membranes for water treatment is widely known. Besides the characterization of an active membrane surface, streaming potential gives information about any interaction between the membrane and ions, organics, and surfactants, and helps in understanding of separation performance and membrane fouling. A critical limitation of streaming potential is its sensitivity to surface conductivity, which is likely to occur on porous membranes for various applications. In this paper, we extend the information provided by the streaming potential to membrane surface characterization by both streaming potential and streaming current measurements. The streaming current measurement is insensitive to surface conductivity effects.

Keywords: membrane characterisation, fouling, streaming potential.

1 UVOD

Problematika i značenje

Desalinacija i povrat vode su postali važni procesi u tehnologiji obrade otpadnih voda. Od prvog uvođenja komercijalnih međupovršinskih kompozitnih membrana na postrojenju za obradu morske vode u Jiddah (Saudijska Arabija) 1975. g. [1], obrada sustava voda/otpadne vode pomoću membranskih sustava je doživjela ekspanziju i sada se više od 16 mil. m³/d obrađuje membranskim sustavima [2]. Primjena membranske tehnologije za obradu vode i otpadne vode ograničena je postepenim gubitkom učinkovitosti radi začepljivanja membrane. Stoga, kontrola začepljivanja membrane predstavlja primarni problem za produženje učinkovitosti i smanjenja troškova za održavanje membrane.

Provedena su opsežna istraživanja na problematici smanjivanja tendencije začepljivanja membrana koja uključuju njihovu modifikaciju hidrodinamike [3-5]. Ove metode su nedvojbeno ograničene brzinom, interakcijama otopljenih tvari i membrane, koje se često istovremeno zbivaju padom tlaka i protoka. Neki istraživači su ustanovili da elektro-kemijska svojstva membrana, posebno njihovi aktivni (selektivni) slojevi imaju utjecaj na jačinu interakcija između membrane i tekuće faze, dakle na njihovu separacijsku sposobnost kao što su permeabilnost i selektivnost. Svaki pokušaj istraživanja membranskih sustava filtracije u svrhu predviđanja njihove primjene pod različitim uvjetima zahtijeva odgovarajuće poznavanje kemije površina membrana i karakterizaciju površine preko prikladne veličine, a to je zeta potencijal (ζ).

2 SEPARACIJSKI MEHANIZMI NF I RO MEMBRANA

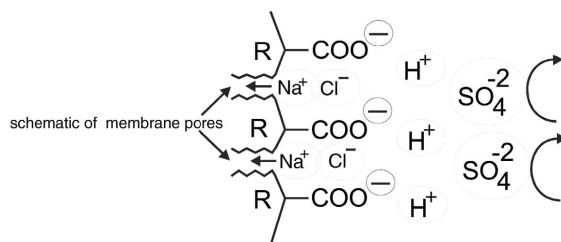
Efekt naboja

U kontaktu s vodenom otopinom elektrolita NF/RO membrane se električki nabijaju, što se može pripisati disocijaciji funkcionalnih skupina i/ili adsorpciji iona, polielektrolita ili ionskih tenzida iz otopine.

Kemija selektivnih slojeva polimernih kompozitnih komercijalnih NF/RO membrana se najčešće predstavlja sa skupinom na bazi poli(piperazin amida) koje se uobičajeno proizvode polimerizacijom. Na Slici 1. je hipotetski predstavljena polimerna NF membrana u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita. Vidljivo je da su karboksilne skupine vezane na površinu membrane, a njihovom disocijacijom se membrane električki nabijaju. Ovaj naboj, između ostalih čestica odbija velike SO₄²⁻ ione, a omogućava prolaz malih Cl⁻ iona kroz membranu

Mjerenje naboja površine membrane

Eksperimentalno se određuje predznak i gustoća



Slika 1. Hipotetski prikaz NF membrane koja ima karboksilne skupine. Disocijacijom karboksilnih skupina na površini membrane se generira naboj površine NF membrane [6]

naboja membrane [7]. Određivanje efektivne gustoće naboja membrane može se provesti analitički (titracijom) ili indirektno pomoću elektrokinetičkih metoda, potencijala strujanja, elektroforeze ili elektroosmoze.

Elektrokinetički fenomeni su posljedica gibanja električki nabijene faze u odnosu na graničnu fazu. Prolazom elektrolita pod pritiskom kroz tanki kanal se akumulira naboj koji generira razliku potencijala između ulaza i izlaza kanala. Finalno, razlika potencijala (potencijal strujanja) se uspostavlja uzduž kanala i povratnog toka struje koja odgovara struji strujanja [8].

Ideja mjerenja potencijala strujanja odgovara modelu elektrokemijskog dvosloja. Prema teoretskim spoznajama ioni u otopini elektrolita koji su u kontaktu s nabijenom površinom će se nasumce rasporediti. Koncentracija suprotno nabijenih iona blizu membrane će biti veća od koncentracije u otopini. Naboji na površini će izazvati razliku potencijala između područja bliskog površini i otopine elektrolita. Potencijal u otopini opada proporcionalno s udaljenošću od nabijene površine. Potencijal strujanja odgovara razlici potencijala koja nastaje konvektivnim protokom naboja kroz kapilaru, čep, dijafragmu ili membranu uslijed razlike tlakova [9]. Potencijal strujanja kvantificira elektrokinetički efekt ukazujući na svojstva površine, karakteristike protoka, kemiju i termodinamiku otopine elektrolita [10].

Odnos između izmjenjenog potencijala strujanja i struje strujanja izražavaju Helmholtz-Smoluchowski jednažbe:

$$\zeta = \frac{dU_S}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

$$\zeta = \frac{dI_S}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \quad (2)$$

Gdje su: ζ –zeta potencijal (mV), dU_S/dp i dI_S/dp promjene potencijala strujanja (mV Pa⁻¹) i struje strujanja (mA Pa⁻¹) s tlakom, η –dinamička viskoznost otopine (Pa·s), L –duljina kanala (m), ε_0

–permittivnost vakuumu ($8.854 \times 10^{-12} \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$ i ϵ –dielektrična konstanta otopine, A –površina presjeka kanala (m^2) i R otpor elektrolita i kanala (Ω). Obadvije jednadžbe, 1 i 2 mogu se primijeniti, iako pristup preko potencijala strujanja zahtijeva dodatno mjerenje i električkog otpora u mjernoj ćeliji. Pod pretpostavkom da su nosioci povratnog toka samo ioni elektrolita unutar kanala između ravnih površina uzorka, uz izuzeće efekata površinske vodljivosti, jednadžba 1 se može pojednostaviti kao

$$\zeta = \frac{dU_S}{dp} \cdot \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot \kappa_B \quad (3)$$

gdje je κ_B –vodljivost otopine elektrolita. Prethodnih godina mjerenje potencijala strujanja bilo je teško izvedivo radi neadekvatne instrumentalne mjerne tehnike i jednadžba 3 je primjenjivana neovisno o validaciji gornje pretpostavke. Fairbrother i Mastin su uveli korekciju navedene pogreške, koja je povlačila za sobom zanemarivanje površinske vodljivosti [11]. Povećanjem koncentracije otopine elektrolita efekt površinske vodljivosti se smanjuje i konstanta ćelije L/A (geometrija kanala-procijepa) se može procijeniti da je $R_S \cdot \kappa_S$, gdje R_S je vodljivost ćelije u prisutnosti visoko koncentriranog elektrolita i κ_S je vodljivost otopine. Modificirana jednadžba 3 je iskazana jednadžbom 4 i izgleda:

$$\zeta = \frac{dU_S}{dp} \cdot \frac{\eta}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{R_S \cdot \chi_S}{R} \quad (4)$$

Kada se zeta potencijal izračunava iz mjerenja potencijala strujanja za određenu membranu u cijelom pH rasponu promjena naboja se može uočiti i izoelektrična točka (IP) membrane. Izoelektrična točka membrane odgovara pH vrijednosti kod koje je zeta potencijal nula. Predznak zeta potencijala pokazuje naboj površine membrane. NF/RO membrane su obično negativno nabijene u alkalnim i neutralnim uvjetima, a u jako kiselim pozitivno. Izoelektrična točka NF membrane je obično u području od pH 3 do pH 6.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenje na SurPASS instrumentu

U ovom istraživanju su primijenjene komercijalne kompozitne NF i RO membrane. Membrane su skladištene u vlažnim uvjetima, a prije mjerenja su uronjene u otopinu elektrolita.

Mjerenja potencijala i struje strujanja su provedena na elektrokinetičkom analizatoru (SurPASS, Anton Paar GmbH, Austria) koji je opremljen s ćelijom gdje su uložena dva komada membrane

za mjerenje. Membrane su odvojene folijama koje osiguravaju kanal za strujanje dimenzija 25mm x 5mm. Visina kanala je određena iz mjerenja brzine protoka i parcijalnih tlakova. Elektrolit cirkulira kroz mjernu ćeliju obostrano stvarajući razliku tlakova i odgovarajući signal potencijala strujanja/struje

Potencijal i struja strujanja su detektirani pomoću Ag/AgCl elektroda. U otopini elektrolita koncentracije 1 mmol/l kojoj je podešen pH unutar područja 4 do 10 s 0.1 M HCl i 0.1 M NaOH. Prividni ('apparent') zeta potencijal se dobiva mjerenjem potencijala strujanja i primjenom jednadžbe 3, a stvarni ('real') zeta potencijal se dobiva iz jednadžbe 2 iz struje strujanja. Razlika između prividnog i stvarnog zeta potencijala se pripisuje ekstra vodljivosti u mjernoj ćeliji namijenjenoj za čvrste uzorke. Dominantni doprinos ovoj ekstra vodljivosti potječe od vodljivosti same membrane [12].

4 REZULTATI I DISKUSIJA

Slika 2. pokazuje ovisnost prividnog zeta potencijala za različite vrste istraženih kompozitnih membrane gdje je gornji sloj iz poliamida. Membrane pokazuju slične krivulje zeta potencijala, položaj IP je znatno različit. Iz vrijednosti IP se može zaključiti da membrana XLE ima najviše sličnosti s originalnom poliamidnom površinom, dok druge membrane imaju dominantne kisele (SG i NF-270) ili bazične (ESPA) funkcionalne skupine. Membrane XLE također pokazuju najveći zeta potencijal u alkalnom području što ukazuje na hidrofobniju površinu ovih membrane u odnosu na preostale.

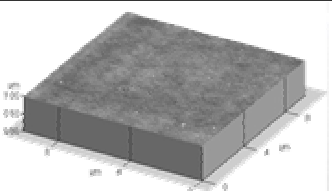
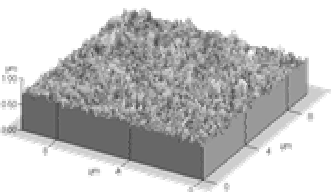
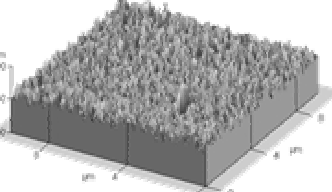
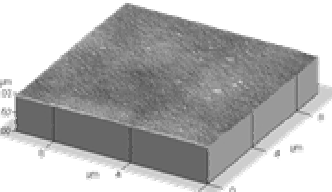
Ukoliko se usmjeri pozornost na pH koji je relevantan za procese obrade voda, npr. pH 6-7, može se postaviti slijedeći slijed prema vrijednosti prividnog zeta potencijala:

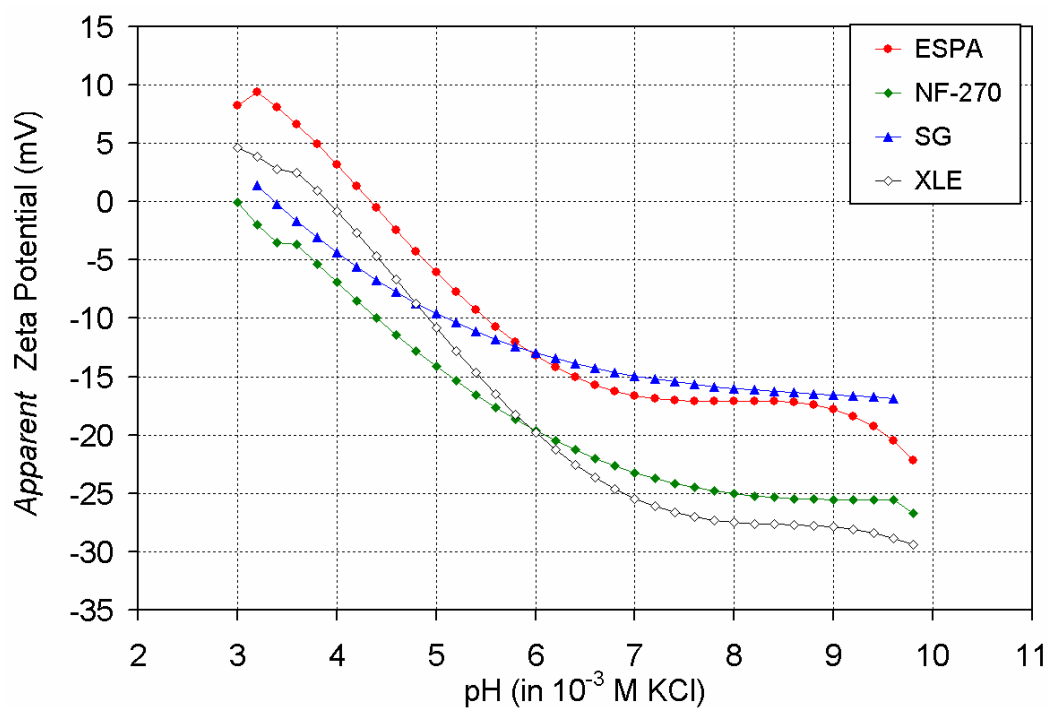
$$SG < ESPA < NF-270 < XLE$$

Da bi razumjeli efekt vodljivosti tijekom membrane na zeta potencijal površine membrane, potrebno je usporediti promjenu zeta potencijala s rastućom vodljivosti elektrolita za neporozne površine kao staklena pločica i porozne površine membrane. Slika 3. pokazuje krivulje prividnog i stvarnog zeta potencijala s porastom koncentracije elektrolita za staklenu površinu. Iz mjerenja zeta potencijala se može uočiti početni porast negativnog zeta potencijala s porastom vodljivosti. Krivulja doseže maksimum gdje se prividni i stvarni zeta potencijal (od mjerenja potencijala strujanja) počinju podudarati. Ovo ponašanje je tipično za ravne površine gdje jedini doprinos ekstra vodljivosti ima površinska vodljivost koja se ostvaruje slojem suprotno nabijenih iona blizu krute površine. Ova vodljivost je neovisna o koncentraciji elektrolita i postaje očita samo kod nižih koncentracija elektrolita.

Tablica 1. Primijenjene membrane

Materijal

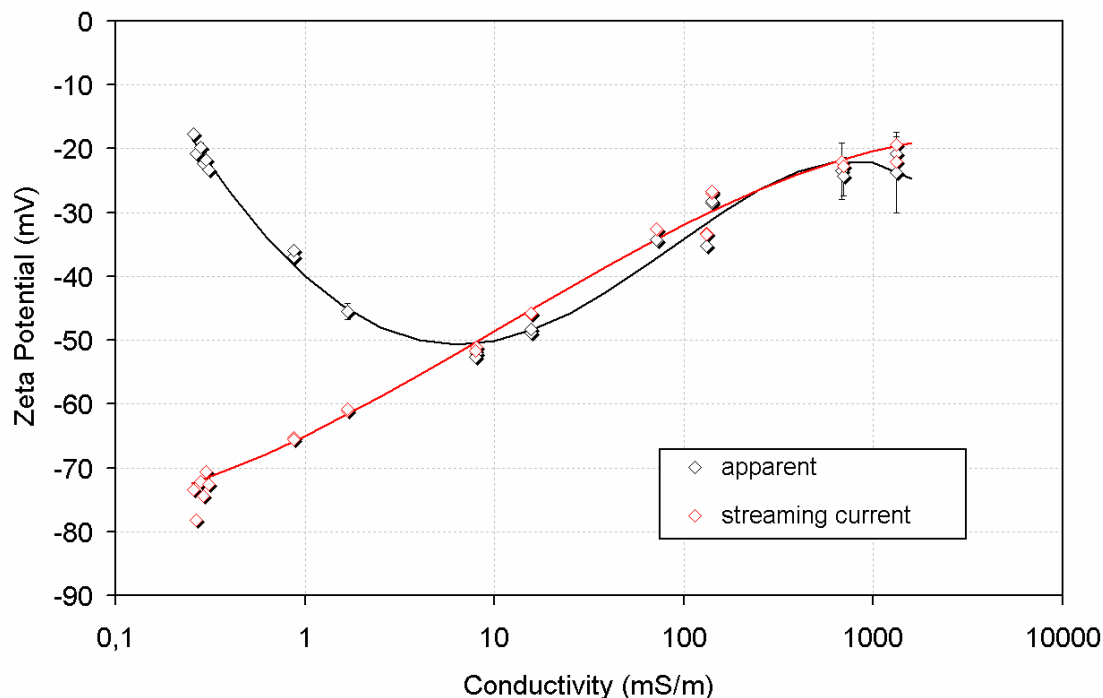
Proizvođač	Naziv	Vrsta	Retencija (%)	Kontaktni kut (°)	Površina
FilmTech	NF-270	NF	52.7	39.7	
FilmTech	XLE	RO	96.7	67.6	
Hydranautics	ESPA	RO	95.8	39.8	
Osmonics	SG	RO	97.1	65.5	



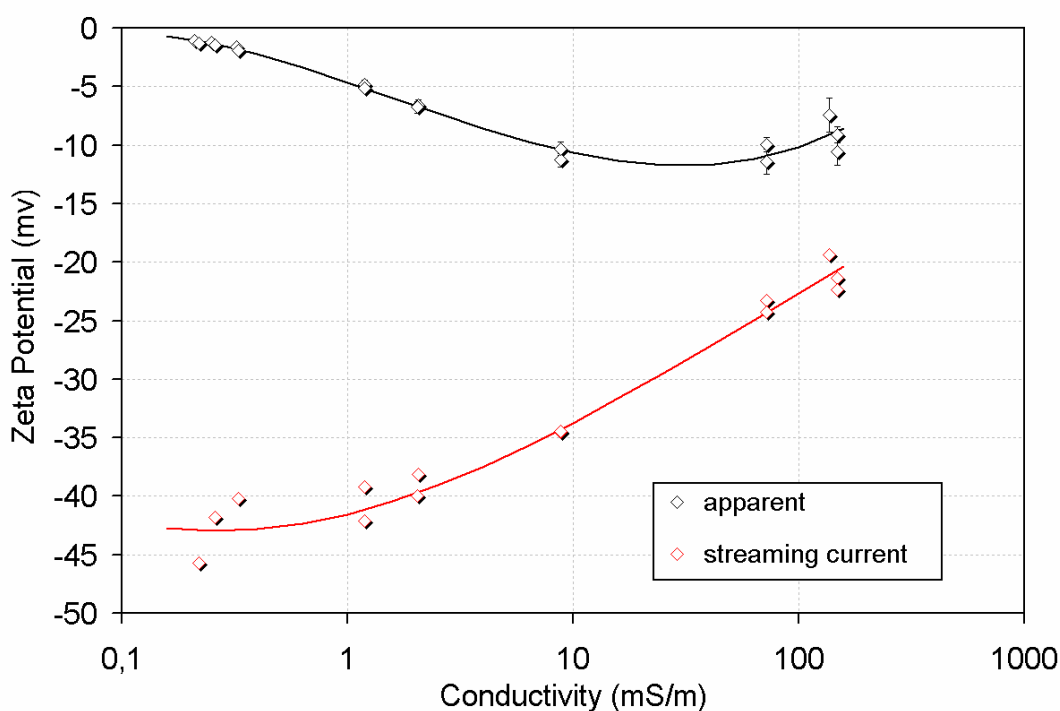
Slika 2. Usporedba NF I RO membrane (prividni zeta potencijal)

Ponašanje površine poroznih membrane je suprotno zeta potencijalu staklene površine koja je prikazana na Sl. 3. Koncentracijska ovisnost zeta potencijala izabranih RO membrane je prikazana na Slici 4. i ne ukazuje na bilo koju podudarnost između prividnog i stvarnog zeta potencijala

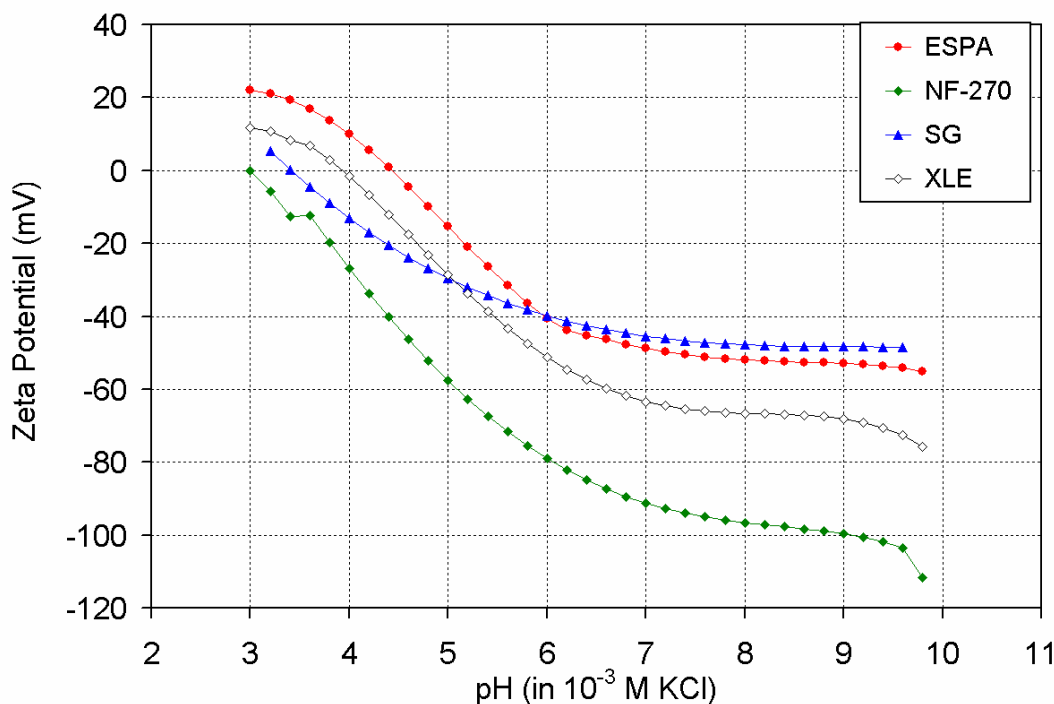
što implicira bilo koji efekt površinske vodljivosti i vodljivosti tijela membrane. Prividni zeta potencijal ponovno pokazuje maksimum iako slabije izražen i na višim koncentracijama u usporedbi sa staklenom površinom.



Slika 3. Ovisnost prividnog i stvarnog zeta potencijala staklene površine



Slika 4. Utjecaj vodljivosti membrane na prividni zeta potencijal



Slika 5. Usporedba NF i RO membrane (stvarni zeta potencijal)

Razlika između prividnog i stvarnog zeta potencijala je neovisna o pH elektrolita izuzev za vrlo kiselo područje, gdje se vodljivost 1 mmol/l ne održava. Rezultati su prikazani na Slici 5. za stvarni zeta potencijal RO i NF membrane. Na prvi pogled pH ovisnost zeta potencijala izgleda slična kao na Sl. 2. iako je veličina zeta potencijala značajno promijenjena, približno za faktor 3-4. Ovo povećanje u zeta potencijalu ne smeta ukoliko se odabir (redoslijed) membrane vrši prema njihovom naboju površine. Iz mjerenja potencijala strujanja se dobivaju promijenjeni redoslijed membrane prema njihovom zeta potencijalu kod pH 6-7:

$$SG = ESPA < XLE < NF-270$$

Samo NF membrana od svih primijenjenih u ovom istraživanju pokazuje značajan pomak u zeta potencijalu dok redoslijed RO membrane ostaje gotovo podjednak. Ovo se može rastumačiti različitom veličinom pora NF-270 membrane u usporedbi s različitim NF membranama dajući veći doprinos vodljivosti koja ovisi o samoj membrani.

5 ZAKLJUČAK

Iz ovog istraživanja se može zaključiti da je:

- surpass prikladan instrument za određivanje zeta potencijala makroskopskih površina,
- mjerenje struje strujanja omogućava novi pogled na površinska svojstva membrana,
- korekcija površinske vodljivosti nije dovoljna za procjenu devijacije zeta potencijala poroznih

površina i

-eliminacija efekta površinske vodljivosti povećava reproducibilnost rezultata zeta potencijala.

6 LITERATURA

1. Baker RW, Membrane Technology and Applications, Wiley, 2004.
2. Kwon YN, Leckie JO. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I. Changes in chemical/morphological properties. Journal of Membrane Science 283 (1-2) (2006).
3. Szymczyk A, Fievet P, Mullet M, et al. Study of electrokinetic properties of plate ceramic membranes by electroosmosis and streaming potential. Desalination 119 (1-3) (1998) 309-313.
4. Chun MS, Cho HI, Song IK. Electrokinetic behavior of membrane zeta potential during the filtration of colloidal suspensions. Desalination 148 (1-3) (2002) 363-368.
5. Elimelech M, Zhu XH, Childress AE, et al. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. Journal of Membrane Science 127 (1) (1997) 101-109.
6. Bessabov D and Twardowski Z, Membrane Technology 9 (2002) 6.
7. Schaep J, Vandecasteele C. Evaluating the charge of nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science 188 (1) (2001) 129-136.
8. Afonso MD. Surface charge on loose nanofil-

tration membranes. *Desalination* 191 (1-3) (2006) 262-272.

9. Lyklema H, *Fundamentals of Interface Colloid Science: Part II Solid Fluid Interfaces*, Academic Press, London, 1996.

10. D.J. Shaw, *Electrophoresis*, Academic Press, London, 1969.

11. Fairbrother F, Mastin H, *J. Chem. Soc.* 125 (1924) 2319-2330

12. Yaroshchuk AE, Ribitsch V. The use of trace ions for advanced characterisation of transport properties of NF membranes in electrolyte solutions: theoretical analysis. *Journal of Membrane Science* 201 (1-2) (2002) 85-94.

PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA IZ POGONA ZA PROIZVODNJU TEHNIČKOG I ARHITEKTONSKO-GRAĐEVNOG KAMENA

PURIFICATION OF WASTE WATER FROM CRUSHED AND DIMENSION STONE PROCESSING PLANT

Branko Salopek, Gordan Bedeković i Ivan Sobota

Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

SAŽETAK

U tehnologiji prerade mineralnih sirovina vrlo često se susrećemo s velikim količinama otpadnih voda koje osim kemijskog onečišćenja sadrže i mehaničke nečistoće, najčešće fine čestice mineralnog porijekla. Ispuštanje takvih voda u pojedine dijelove okoliša - rijeke, mora i jezera danas uglavnom nije dopušteno. Sve stroži propisi zaštite okoliša prisiljavaju nas da otpadne vode pročistimo do prihvatljive razine (vraćanje u proces, ispuštanje u recipijent), a zaostale muljeve propisno zbrinemo. U radu će se opisati postupci pročišćavanja otpadnih voda iz separacija tehničko-građevnog kamena i pogona za preradu arhitektonsko-građevnog kamena.

Gljučne riječi: otpadne vode, rudarstvo, zgušnjavanje, sedimentacija, filtracija

ABSTRACT

In mineral processing technology, we are often encountered with the large quantities of waste water which besides chemical contamination also contain mechanical pollutants, usually the fines of mineral origin. Today, discharge of such water in various environment parts - rivers, seas and lakes, etc. generally is not permitted. Increasingly strict environmental protection regulations oblige us to purify waste water up to acceptable level (returning to process or discharging to recipient) and to dispose waste water sludge properly. The paper describes treatment processes of waste waters from crushed and dimension stone processing plants.

Keywords: waste waters, mining, thickening, sedimentation, filtration

1 UVOD

Danas se u Republici Hrvatskoj približno 550 trgovačkih društava bavi eksploatacijom 23 različite mineralne sirovine na 676 eksploatacijskih polja, od čega se eksploatacijom kamena, šljunka i pijeska bavi oko 350 tvrtki [1]. U najvećem broju kamenoloma eksploatiraju se ležišta stijena karbonatnog sastava (vapnenac i dolomit), a u svega desetak kamenoloma ležišta silikatnog sastava (dijabaz, amfibol, granit, gnajs). Ovisno o namjeni, razlikujemo tehničko-građevni kamen od arhitektonsko-građevnog kamena. Različita upotreba kamena uvjetuje i različit način eksploatacije kao i njegovu daljnju preradu.

Tehničko-građevni kamen dobiva se iz stijenskog masiva uglavnom miniranjem, a njegovim oplemenjivanjem (sitnjenjem i klasiranjem) proizvode se standardne klase agregata za izradu betona, asfaltnih masa i nosivih slojeva u cestogradnji, te tucanik i kameno brašno. Tehnološki proces u separaciji može biti "suhi" ili "mokri", odnosno bez i s dodatkom vode. "Mokri" postupak primjenjuje se kada stijena sadrži primjese zemlje i/ili gline koje se ne mogu izdvojiti bez upotrebe vode. Ove primjese izdvajaju se obično pranjem na sitima koja su opremljena mlaznicama pomoću kojih se mineralna sirovina pere tijekom procesa klasiranja, pri čemu nastaju veće ili manje količine otpadne vode.

Arhitektonsko-građevni kamen koristi se u blokovima, u pločama za unutarnja i vanjska oblaganja, tj. kao dekorativno-zaštitni i dekorativno-funkcijski element građevnih objekata svih namjena, zatim za arhitekturu spomen-obilježja, arhitekturu groblja i kiparstvo, te za različite proizvode zanatske djelatnosti. Arhitektonsko-građevni kamen u pravilu se iz stijenskog masiva izdvaja piljenjem dijamantnim žičnim pilama i lančanim sjekačicama. Radni elementi dijamantne žice su perle koje se sastoje od dijamantnih zrnaca u vezivu. Dodavanje vode tijekom piljenja je neophodno jer je vezivo dijamantne perle osjetljivo na povišenu temperaturu,

a pored toga poznato je da visoke temperature dovode do grafitizacije dijamanta (već na 600°C). Prerada ovog kamena najčešće se sastoji od piljenja blokova u ploče, te poliranja i rezanja ploča na manje ploče komercijalnih dimenzija. Budući da se radi o abrazivnoj preradi stvaraju se velike količine otpadne vode. Količina otpadne vode ovisi o kapacitetu postrojenja za preradu (pilane), vrsti i tipu strojeva, vrsti kamena, a procjenjuje se da maseni udio ukupne količine prašine iznosi približno od 20 do 30% od ukupno dobivenog kamena. Ova prašina uvijek se nalazi u formi mulja jer se sve operacije provode uz dodavanje velikih količina vode.

2 PROCESI OBRADJE OTPADNIH VODA U EKSPLOATACIJI MINERALNIH SIROVINA

Iz uvida je razvidno da pri eksploataciji i preradi tehničko-građevnog i arhitektonsko-građevnog kamena, nastaju određene količine otpadnih voda. Dosadašnja praksa bila je da se voda onečišćena muljem uglavnom ispuštala u vodotok iz kojeg se pogon snabdijevao potrebnom vodom ili se pak nekontrolirano izljevila u okolni prostor. U oba slučaja dolazilo je do postupnog onečišćavanja i vodotoka i okolnog terena. Da bi se spriječile štetne posljedice ovakvog načina rada potrebno je vodu osloboditi čvrstih čestica i pročišćenu vraćati u vodotok ili natrag u tehnološki proces, a odvojeni mulj deponirati na odgovarajuće pripremljen prostor. To se može postići na dva načina. Jedan je da se muljevita voda ispušta u tzv. mokro jalovište ili u taložne bazene. Drugi je razdvajanje vode i čvrstih čestica (odvodnjavanje ili separacija čvrsto-tekuće) u uređajima za mehaničko zgušnjavanje. Brojni su razlozi zbog kojih se u sve većem broju kamenoloma mogu vidjeti postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, a svakako je najvažniji donošenje propisa iz zaštite okoliša koji iz dana u dan postaju sve zahtjevniji (slika 1.).

Oplemenjivanje prethodno spomenutih sirovina ne podnosi visoke troškove proizvodnje te pred-

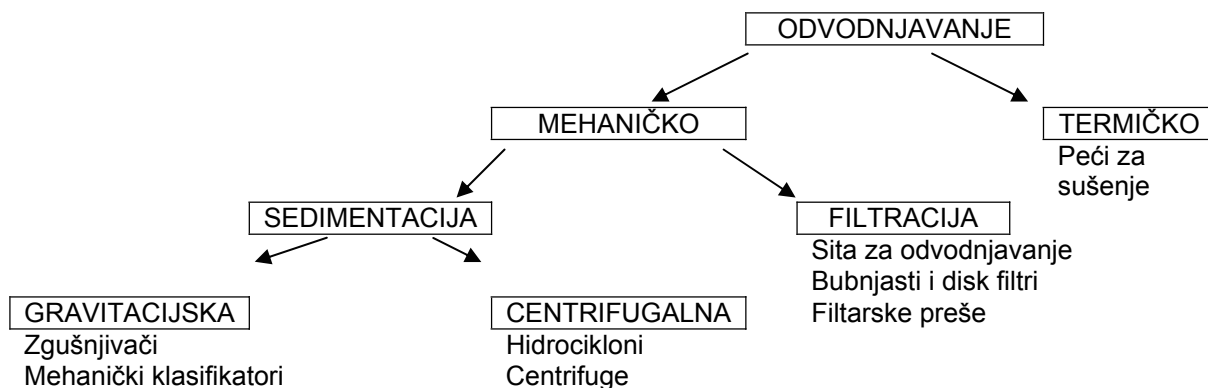
stavlja određeno ograničenje i za pročišćavanje otpadnih voda, tako da se termičko odvodnjavanje tj. sušenje u preradi ovih sirovina ne koristi. Značajna količina slobodne vlage odstranjuje se mehaničkim odvodnjavanjem koje se s obzirom na primijenjeno polje sila dijeli na dvije glavne grupe - sedimentaciju i filtraciju.

2.1 Sedimentacija

Sedimentacija je proces razdvajanja tekuće i krute faze taloženjem i u pravilu je prva faza pročišćavanja otpadnih voda. Sedimentacijom se može dobiti mulj sa sadržajem čvrste faze u rasponu od 40 do 60% i preliv sa udjelom čestica od 150 do 250 mg/l. S obzirom na sile koje djeluju pri taloženju, razlikujemo gravitacijsku i centrifugalnu sedimentaciju. Uređaji koji se koriste u gravitacijskoj sedimentaciji su zgušnjivači i gravitacijski taložnici (Dorrov, konusni, i dr.), a u centrifugalnoj centrifuge i hidrocikloni. Ovisno o značajkama suspenzije, traženom stupnju pročišćavanja, raspoloživom prostoru, itd. možemo primijeniti samo gravitacijsku sedimentaciju ili centrifugalnu ali i kombinaciju jedne i druge. Gravitacijska sedimentacija jeftinija je od centrifugalne ali i manje učinkovita.

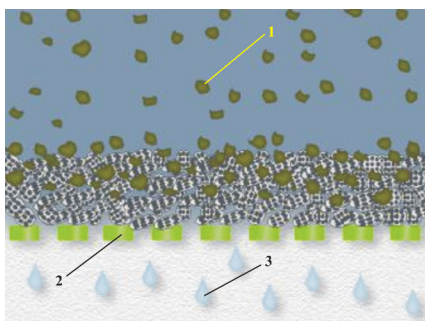
2.2 Filtracija

Filtracija (slika 2) je postupak razdvajanja krute od tekuće faze pomoću šupljikave pregrade tj. filterarskog sredstva, a provodi se obično nakon sedimentacije. Pri tome kruta faza 1 zaostaje na filterarskom sredstvu 2 u formi filterarskog kolača, dok filtrat ili tekuća faza 3 prolazi kroz otvore (pore) filterarskog sredstva. Fluid kroz filterarsko sredstvo prolazi zbog razlike tlakova koja se postiže gravitacijom, stvaranjem podtlaka ili nadtlaka, ili centrifugalnom silom. Prema tome razlikuju se i uređaji koji se koriste u procesu filtracije: sita za odvodnjavanje, bubnjasti, disk filteri, filterarske preše i centrifuge sa sitom.



Slika 1. Pregled postupaka i uređaja koji se koriste za odvodnjavanje u preradi mineralnih sirovina

Filtracijom se proizvodi filtarski kolač sa masenim udjelom čvrste faze od 80 do 90%, ovisno



Slika 2. Princip filtracije

o veličini i obliku čestica te upotrebljenom aparatu. Učinak sedimentacije i filtracije možemo povećati dodavanjem flokulatora.

3 TEHNOLOŠKI PROCESI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

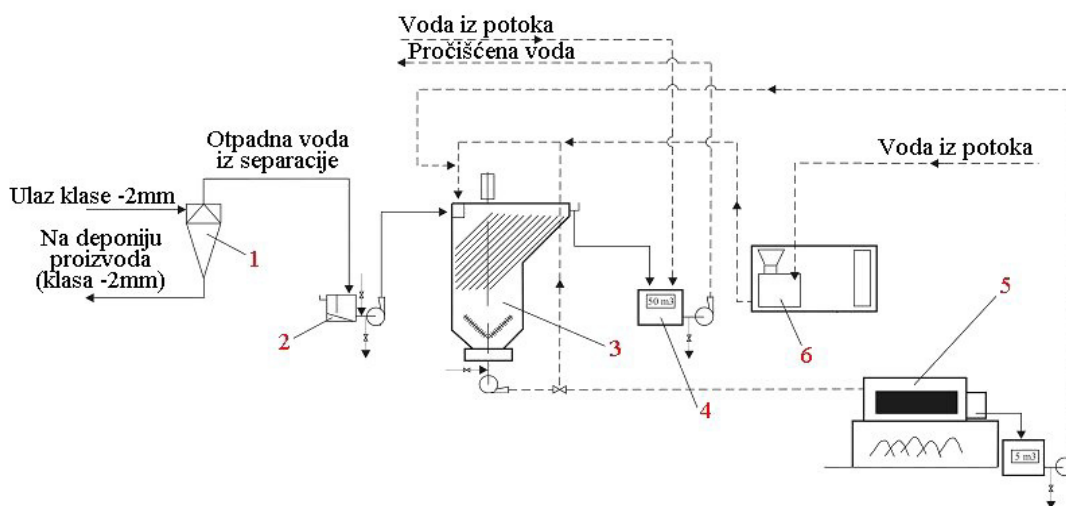
U separacijama tehničkog kamena, kao i u pogonima za preradu arhitektonsko-građevnog kamena (tijekom piljenja, rezanja i poliranja) stvaraju se velike količine otpadne vode onečišćene finim česticama jalovine, te česticama sirovine koja se prerađuje. Koncentracija i granulometrijski sastav krute faze suspenzije može značajno varirati, a ovisi o količini jalovine, te fizičko-mehaničkim značajkama jalovine i sirovine. Veličina čestica uglavnom je manja od 100 μm , a njihova koncentracija od 10 do 50 g/l, ponekad i više od 100 g/l suspenzije [2,3].

Pročišćavanje takve vode, odnosno razdvajanje krute i tekuće faze suspenzije prilično je zahtjevno

zbog velikog sadržaja vrlo sitnih čestica. Odabir postupka čišćenja ovisi prvenstveno o količini otpadne vode, značajkama mulja i prikladnosti prostora potrebnog za njegovo odlaganje. Budući da ove sirovine ne podnose visoke troškove proizvodnje, za pročišćavanje otpadnih voda redovito se koristi gravitacijsko polje sila koje ima najniže troškove proizvodnje, ali daje i slabije rezultate.

3.1 Pročišćavanje otpadne vode iz separacije tehničko-građevnog kamena

Dobar primjer pročišćavanja otpadne vode iz separacije tehničko-građevnog kamena nalazimo u kamenolomu "Jelenje Vode" smještenom na sjeverozapadnom dijelu Medvednice u Parku prirode Medvednica. U ovom kamenolomu eksploatira se magmatska stijena dijabaz, koja se zbog vrlo dobrih fizičko-mehaničkih značajki koristi u proizvodnji betona, asfaltnih masa i nosivih slojeva u cestogradnji. Problematično je međutim to što rovna sirovina sadrži velik udio glinovitih čestica koje se u oplemenjivačkom procesu moraju izdvojiti, kako bi finalni proizvod zadovoljio odgovarajuće standarde. Tehnološki proces prerade kamena sastoji se od drobljenja u tri stupnja i klasiranja. Glinene čestice odstranjuju se pranjem, tj. mokrim sijanjem čime se postiže odlično izdvajanje glinenih čestica. Laboratorijskim testiranjem utvrđeno je da maseni udio čvrstih čestica u vodi pranja varira između 2 i 5%, pri čemu je udio klase +58 μm 20%, klase 58/16 μm 30%, klase 14/1 μm 39% i najsitnije klase -1 μm 11%. Postrojenje za pročišćavanje otpadne vode ima kapacitet od 100 m^3/h , a tehnološka shema je prikazana na slici 3. Glavni uređaji u ovom postrojenju su lamelarni zgušnjivač i filtarska preša [4].



Slika 3. Shematski prikaz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda iz prerade tehničko-građevnog kamena

Separacija čvrsto-tekuće započinje zapravo već u postrojenju za oplemenjivanje kamena, gdje se najsitnija klasa -2 mm dobiva iz otoka klasifikatora s lopaticama i hidrociklona 1, a preljevi ova dva uređaja odlaze u spremnik 2 postrojenja za pročišćavanje otpadne vode, te potom u lamelarni zgušnjivač 3. U lamelarnom zgušnjivaču dolazi do sedimentacije čvrste faze uz dodatak flokulatora koji se priprema u posebnom uređaju 6. Preljev zgušnjivača odlazi u spremnik pročišćene vode 4 i vraća kao pročišćena tehnološka voda u proces pranja, dok mulj odlazi u filtarsku prešu 5. Voda iz filtarske preše vraća se u lamelarni zgušnjivač, a filtarski kolač s približno 16% vlage odvozi se na za predviđenu deponiju.

Činjenih od prirodnih materijala moguće je zamijeniti kompozitima, a tu injekcijsko prešanje ima svoju šansu. Injekcijsko prešanje pruža prednosti pri primjeni kompozita. Primjerice, izgled drveta postiže se već s 20-30% drvnih vlakana. Mehanička svojstva kao što su krutost i žilavost podjednaka su kao i kod konvencionalnih plastomera. Mala gustoća drvnih vlakana omogućuje visoki omjer krutosti i mase u usporedbi sa kompozitima sa staklenim ili mineralnim vlaknima. [8]

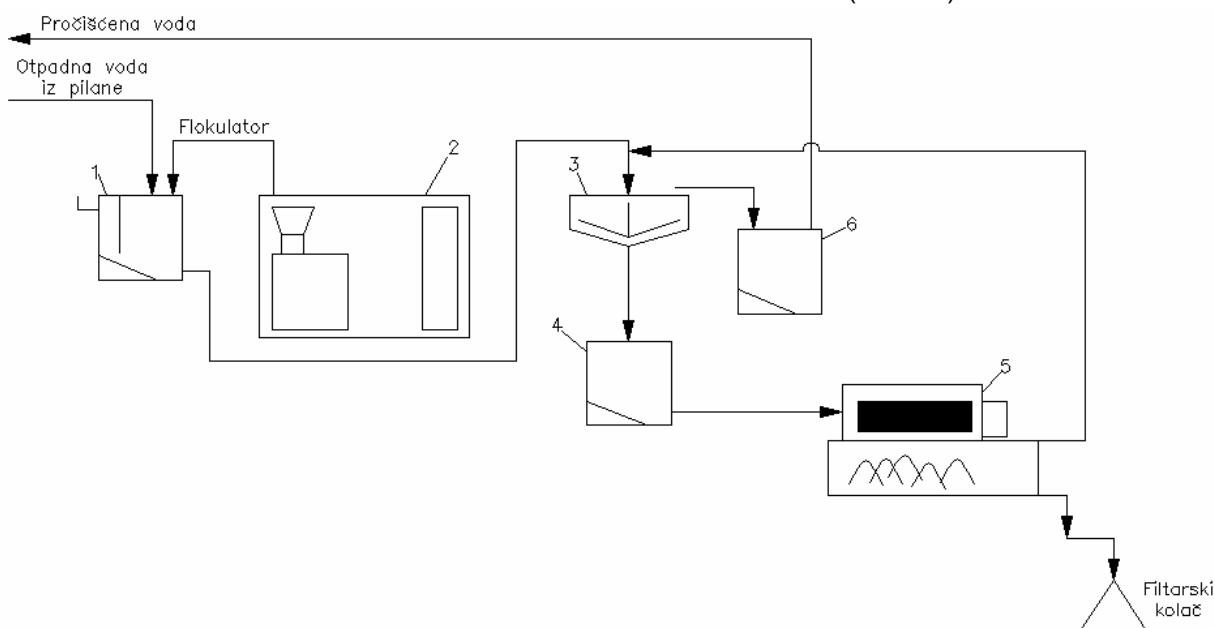
3.2 Pročišćavanje otpadne vode iz pogona za preradu arhitektonsko-građevnog kamena

Dva najveća proizvođača arhitektonsko-građevnog kamena u RH su Jadrankamen d.d. iz Pučišća na otoku Braču i Kamen d.o.o. iz Pazina. Arhitektonsko-građevni kamen dovozi se u pogon za pre-

radu u formi blokova koji se tada pile na ploče koje se dalje poliraju i režu na manje pločice. Svi ovi postupci zahtijevaju velike količine vode. Odnos vode prema suhoj tvari iznosi približno 3:1. Kapacitet postrojenja za pročišćavanje otpadne vode (slika 4) u pilani tvrtke Jadrankamen u Pučišćima iznosi 1000 l/min [5].

Otpadne vode iz cjelokupnog postrojenja za preradu kamena sakupljaju se sustavom kanala u glavni sabirni bazen 1 gdje se dodaje prethodno pripremljen flokulator 2. Voda iz sabirnog bazena odlazi u gravitacijski zgušnjivač 3. Ulaz suspenzije nalazi se u gornjem, cilindričnom dijelu zgušnjivača. U zgušnjivaču dolazi do sedimentacije, tj. separacije čvrsto-tekuće. Tekuća faza, tj. pročišćena voda uzdiže se prema preljevu smještenom na vrhu cilindričnog dijela zgušnjivača, te odlazi u bazen pročišćene vode 6, a odatle natrag u pilanu gdje se koristi kao tehnološka voda. Čvrsta faza se taloži i sakuplja u donjem, konusnom dijelu zgušnjivača u formi mulja koji se ispušta u bazen filtarske preše 4, a potom odlazi na filtriranje u filtarsku prešu 5. Pročišćena voda iz filtarske preše vraća se u gravitacijski zgušnjivač 3, a filtarski kolač se odvozi na deponiju.

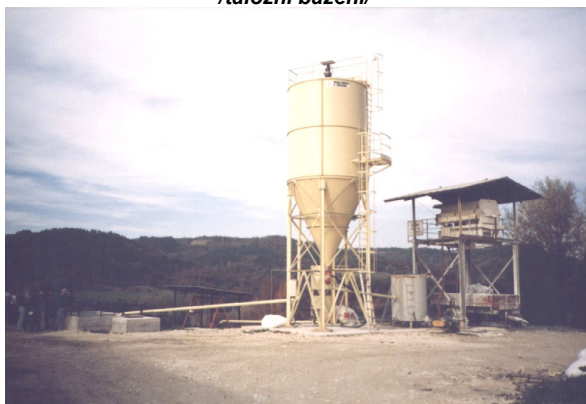
Granulometrijska analiza čvrste faze u otpadnoj vodi pilane u Pazinu pokazala je da udio klase +65 μm u otpadnoj vodi iznosi 9%, klase 65/13 μm 20%, klase 13/5 μm 26% i klase -5 μm 45%. Ovdje se također za pročišćavanje otpadnih voda koristi gravitacijski zgušnjivač i filtarska preša (slika 5b) s time da se otpadna voda prethodno taloži u taložnim bazenima (slika 5a).



Slika 4. Shematski prikaz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u pilani Pučišća



Slika 5a. Prikaz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u pilani Kamena d.o.o. u Pazinu /taložni bazeni/



Slika 5b. Prikaz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda u pilani Kamena d.o.o. u Pazinu /gravitacijski taložnik i filtarska preša/

4 UREĐAJI U POSTROJENJIMA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

4.1 Lamelarni zgušnjivač

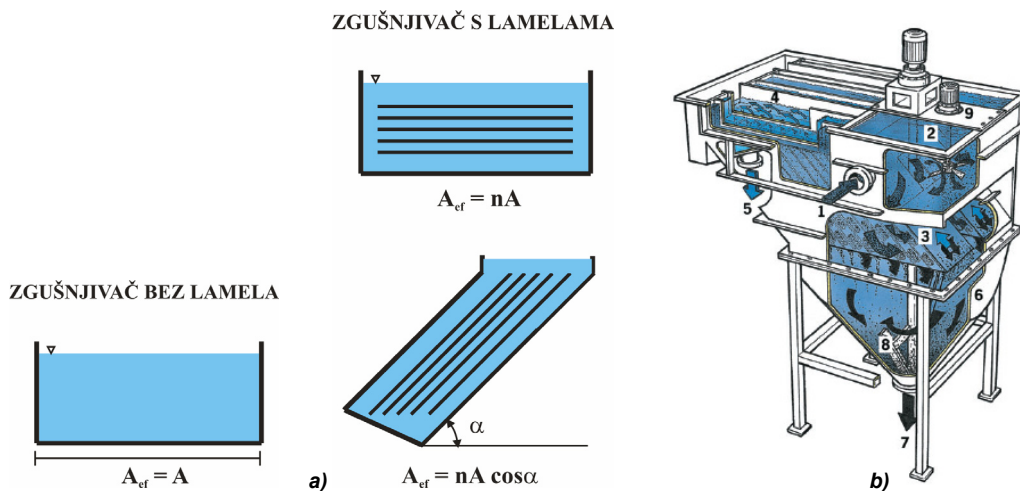
Glavni dijelovi lamelnarnog zgušnjivača (slika 6b) su otvor za ulaz suspenzije 1, flokulacijska komora 2, taložna komora s lamelama 3, sanduci s perforiranim dnom 4, izlaz za preljev 5, komora za mulj 6, izlaz zgusnutog mulja 7, grabulje s pogonom 8 i mješač 9. Specifičnost ovog zgušnjivača u odnosu na ostale gravitacijske zgušnjivače su njegove manje dimenzije u odnosu na relativno veliku efektivnu površinu sedimentacije, što je postignuto nizanjem lamela (slika 6a). Lamelle su paralelne nanizane ploče izrađene od nerđajućeg čelika ili plastike, obično postavljene pod kutem između 50 i 60°, na međusobnom razmaku od 1 do 2 cm.

Suspenzija ulazi u posudu 2 gdje se dodaje flokulator, miješa se s flokulatorom, i zatim ulazi u prostor s lamelama 3, na kojima dolazi do taloženja čestica. Nagib lamela omogućava klizanje istaloženih čestica prema dnu taložne komore 6, gdje dolazi do dodatnog zgušnjavanja radom grabulja 8. Čista voda struji prema preljevu 5 na gornjem dijelu zgušnjivača i prolazi kroz sanduke s perforiranim dnom 4, a zgusnuti mulj izlazi na dnu konusnog dijela zgušnjivača 7.

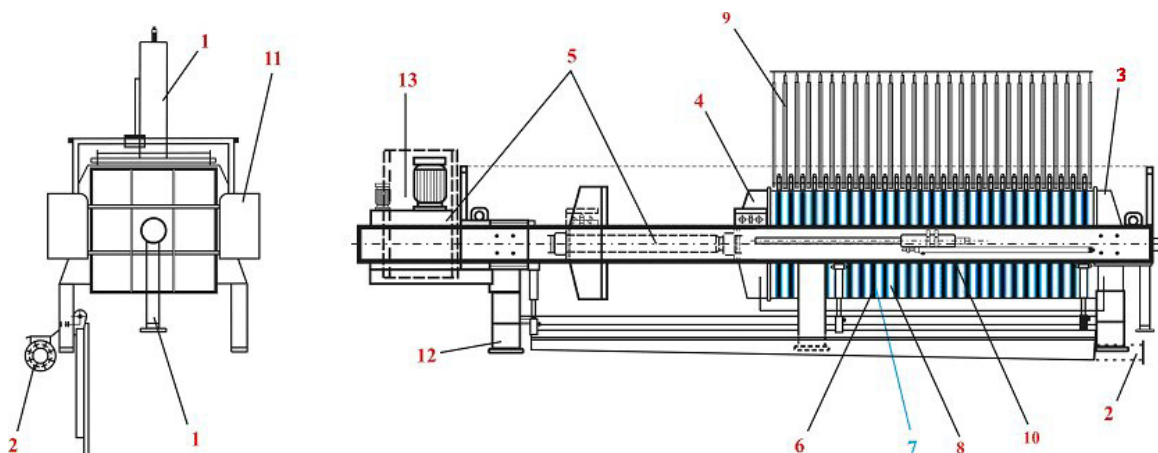
4.2 Filtarska preša (komorna)

Glavni dijelovi filtarske preše (slika 7) su ulaz za suspenziju 1, izlaz za filtrat 2, nepomična ploča 3, pomična ploča 4, hidraulički uređaj za pokretanje ploče 5, filtarske ploče 6, filtarsko platno 7, komora za stvaranje filtarskog kolača 8, uređaj za pražnjenje filtarskog kolača 9, uređaj za otvaranje filtarske komore 10, nosač ploča 11, oslonac 12 i upravljačka ploča 13.

Hidraulički cilindar gura pomičnu ploču prema fiksnoj ploči, pri čemu filtarske ploče formiraju filtarske komore. Suspenzija u filtarsku prešu (pojedine komore) ulazi pod pritiskom, uslijed čega tekuća faza prolazi kroz filtarsko platno. Kruta faza ostaje na platnu, postupno zapunjava prostor filtarskih komora i dolazi do formiranja filtarskog kolača. Kada



Slika 6. Shematski prikaz lamelnarnog zgušnjivača [6]



Slika 7. Shematski prikaz filtarske preše [6]

se preša napuni prestaje dotok suspenzije, slijedi proces razdvajanja filtarskih ploča i pražnjenja filtarskog kolača iz filtarske preše. Nakon pražnjenja preša se ponovo zatvara za slijedeći ciklus.

5 PODRUČJA PRIMJENE OTPADNIH MULJEVA

Otpadni mulj iz proizvodnje kamena nažalost još uvijek se smatra otpadom, no zapravo je nusproizvod koji ima tržišnu vrijednost. Prvi korak u smjeru moguće uporabe ovog mulja je određivanje njegovog kemijskog i mineralnog sastava. Naravno da će sastav otpadnog mulja ponajviše ovisiti o vrsti kamena i tehnologiji prerade. Sadržaj pojedinih minerala u mulju ovisi o vrsti stijene, tako da kod eruptiva (npr. gnajs, granit) prevladavaju minerali nosioci silicija, dok u karbonatnim stjenama prevladavaju CaO i MgO. U muljevima koji nastaju radom uređaja čiji rezni elementi sadrže dijamante (pri preradi arhitektonsko-građevnog kamena) osim minerala osnovne stijene nalazimo molidben, krom i nikal u koncentraciji do 10 ppm-a, bakar varira između 16 i 100 ppm-a, a arsen je zastupljen ispod 1,5 ppm. Sadržaj kobalta kreće se u relativno velikom rasponu od 69 do 245 ppm, što je posljedica uporabe različitog veziva u kojem se nalaze dijamanti [7].

Zbog upotrebe hidrauličkih ulja i ulja za podmazivanje u pojedinim strojevima može doći do onečišćenja mulja ovim tvarima, što onemogućava njegovu direktnu primjenu. Sadržaj ugljikovodika obično varira u rasponu od nekoliko desetaka mg do nekoliko grama po kilogramu. U Švicarkoj i Italiji je propisana granica od 50 mg/kg. U slučaju veće koncentracije ugljikovodika mulj mora biti odložen kao inertni otpad, a u slučaju da prelazi 500 mg/kg (u Italiji 750 mg/kg) prije odlaganja se mora termički obraditi [8]. Sadržaj ugljikovodika u mulju može se smanjiti miješanjem mulja sa kompostiranim zelen-

im otpadom. Naime, tako dobiven kompost moguće je upotrebljavati kao dodatak poroznim i kiselim tlima. Na taj način se sadržaj ugljikovodika može smanjiti i za 85%.

Jedno od mogućih polja primjene je industrija građevnog materijala gdje se mulj može upotrijebiti kao filer za izradu asfalt-betona, zatim za izradu keramičarskih proizvoda, te kao materijal za proizvodnju dekorativnih predmeta na bazi kamena. Može se koristiti u smjesi sa kompostom i zemljom u rekultivaciji kamenoloma, prekrivanju odlagališta komunalnog otpada sa svrhom ozelenjivanja i dr. Karbonatni muljevi mogu se koristiti za kalcifikaciju tala, zatim u tlima s prevelikom drenažom za poboljšanje zadržavanja vode i dr. Muljevi koji sadrže veće količine glinovitih čestica mogu se koristiti za izradu vodonepropusnih slojeva odlagališta otpada.

6 ZAKLJUČAK

Eksploatacija tehničko-građevnog i arhitektonsko-građevnog kamena čini osnovu rudarstva čvrstih mineralnih sirovina u Republici Hrvatskoj. Preradom ovih sirovina, ovisno o uvjetima u ležištu i tehnološkom procesu oplemenjivanja, nastaju veće ili manje količine otpadnih voda. Odabir postupka pročišćavanja u prvom redu ovisi o količini otpadne vode, značajkama mulja i dostupnosti prostora potrebnog za njegovo odlaganje. Kako ove sirovine ne podnose visoke troškove proizvodnje, za pročišćavanje otpadnih voda redovito se koristi sedimentacija, te prema potrebi i filtracija. Za sedimentaciju se koriste različiti tipovi zgušnjivača (taložni bazeni, konusni i lamelarni zgušnjivači i dr.), a za filtraciju filtri (komorne ili okvirne filtarske preše i tračni filtri).

Usprkos kvalitativnih značajki i pokušaja primjene, otpadni mulj iz proizvodnje tehničko-građevnog arhi-

tektonsko-građevnog kamena još uvijek se, u našoj zemlji, smatra otpadom i završava na odlagalištima s ostalom jalovinom.

7 LITERATURA

1. G. Bedeković, B. Salopek, I. Sobota, Waste Water Treatment in Quarries of Technical Stone, Proceedings of the 14th International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection, October 31th to November 3rd, Banff, Alberta, Canada, 2005, 108-119.
2. B. Salopek, Mogućnosti uspješnijeg čišćenja otpadnih voda, Građevinar, 34 (1982) 10, 391-393.
3. B. Salopek, Metode odvodnjavanja otpadnih muljeva, Čovjek i životna sredina, 7 (1982), 18-20.
4. D. Kirin, Suvremena tehnologija pročišćavanja otpadne vode na kamenolomu „Jelenje vode“, diplomski rad, RGNF, Zagreb, 2005.
5. F. Marinović, Tehnološka voda u preradi kamena, Klesarstvo i graditeljstvo, 3-4 (1991), 21-24.
6. B. Salopek, Predavanja iz kolegija „Razdvajanje faza čvrsto-tekuće“ Zaštita okoliša, RGNF, 1990.
7. A. Colombo et al, Chemical and Mineralogical Characterization of Cutting Process Sludge, www.aigt.ch, 4.6.2007.
8. G. Righetti et al, Bioremediation for the Reduction of Hydrocarbons in Cutting Process Sludge, www.aigt.ch, 4.6.2007.

SBR TEHNOLOGIJA ZA OBRADU OTPADNIH VODA GRADA KOPRIVNICE SBR TECHNOLOGY FOR WASTEWATER TREATMENT OF KOPRIVNICA

Sanja Horvat, dipl.ing., Damir Ruk, dipl.ing.

GKP Komunalac d.o.o., Koprivnica

SAŽETAK

Otpadne vode iz kućanstva i industrije predstavljaju značajan ekološki problem i moraju se obraditi prije ispuštanja u okoliš. Zbog znatnih kolebanja količina i opterećenja otpadnih voda SBR (sequencing batch technology) tehnologija ili tehnologija šaržnih reaktora pokazala se kao najbolje rješenje za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice.

Tehnologija šaržnih reaktora predstavlja diskontinuirani postupak biološke obrade gdje se u jednom reaktoru naizmjenično odvijaju različiti procesi ukupnog procesa obrade, kao što su punjenje, anoksične-anaerobne reakcije, aerobne reakcije, sedimentacija i odvođenje pročišćene vode.

Završni stupanj pročišćavanja otpadnih voda predstavlja proces obrade mulja MID-MIX tehnologijom koja se temelji na fizikalno-kemijskoj reakciji mulja s reaktantima na bazi kalcija (CaO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$) pri čemu nastaje kemijski inertan prah-solidifikat koji se može iskoristiti u građevinskoj industriji.

Gljučne riječi: SBR tehnologija, obrada otpadnih voda, MID-MIX tehnologija, solidifikat

ABSTRACT

Domestic and industrial wastewaters are an environmental problem of a great concern and therefore must be treated before discharge to the recipient.

Because of a wide range of inflow and organic loadings and asking for high effluent quality, SBR was the best solution for the treatment of wastewaters of city Koprivnica.

SBR technology represent the one tank reactor technology where all the phases of biological treatment processes such as feeding, anoxic-anaerobic reaction, oxic-aerobic reaction, sedimentation and effluent extraction are carried out in the one batch reactor.

The final phase of the wastewater treatment process is the sludge treatment by MID-MIX technological procedure based on the physically-chemical reaction of sludge with additive based on calcium (CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$) and production of new product, solid inert dust-solidificate which can be used in the civil engineering production.

Keywords: SBR technology, wastewater treatment, MID-MIX technology, solidificat

1 UVOD

Organizirano i zakonski regulirano zbrinjavanje otpadnih voda podrazumijeva: prikupljanje i odvođenje otpadnih voda, učinkovito pročišćavanje prije ispuštanja u okoliš unutar zakonski predviđenih granica kakvoće, a ujedno je i pozitivna refleksija odgovornog gospodarenja i svekolike uporabe voda.

Osnovna uloga uređaja za pročišćavanje otpadnih voda je pročišćavanje do stupnja kakvoće koji osigurava da otpadna voda neće pogoršati i ugroziti prirodno stanje okoliša.

Počeci izgradnje kanalizacije u Koprivnici sežu u rane 60-te godine proteklog stoljeća. Današnji stupanj izgrađenosti, za grad Koprivnicu i prigradska mjesta koja mu gravitiraju iznosi više od 95 %, a trenutna duljina sustava odvodnje 172,5 km. Kanalizacija je pretežno mješovitog tipa, što znači da se i fekalne i oborinske vode odvođe istim sustavom. Sva prikupljena otpadna voda se odvodi glavnim kolektorom sjeveroistočno od grada do naselja Herešin, gdje se nakon pročišćavanja ispušta u recipient, Moždanski jarak kojim teče do potoka Bistra i njime u rijeku Dravu. Do 1989. godine otpadna voda je ispuštana bez ikakvog pročišćavanja, a te je godine izgrađeno postrojenje za predtretman, koje svojom tehnologijom i kapacitetom pročišćavanja nije moglo ni približno osigurati traženu kakvoću otpadne vode. Potrebni stupanj pročišćavanja može se postići tehnologijom koja obuhvaća preliminarni, primarni i sekundarni stupanj obrade.

Dana 25. kolovoza 2005. sklopljen je Ugovor o izgradnji uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice po međunarodnim normama FID-IC-a s glavnim izvođačem Astra International d.d. Zagreb, po sistemu «ključ u ruke». Izgradnja uređaja počela je u kolovozu 2006. godine, a uređaj je u cijelosti završen u srpnju 2007. godine. Kapacitet uređaja iznosi 100.000 ES (ekvivalent stanovnika) i radi na principu tehnologije šaržnih reaktora (eng. SBR, sequencing batch reactor).

2 PRETHODNA OBRADA

Prethodna obrada otpadne vode 1,2 odvija se pomoću grube rešetke na kojoj se zaustavlja krupni otpad kao što su komadi drveća, krpe, lišće, plastični predmeti (slika 1). Čišćenje nakupljenog krupnog otpada obavlja se automatski.



Slika 1. Automatska gruba rešetka

3 PRIMARNA OBRADA

Primarna, mehanička obrada otpadne vode provodi se u automatiziranom kompaktnom uređaju koji se sastoji od fine rešetke, pjeskolova i mastolova (slika 2).



Slika 2. Kompaktni automatski uređaj primarne obrade

Otpadna voda dovodi se do fine rešetke na kojoj se izdvajaju sitniji kruti sastojci kao što su papir, tkanine, plastični djelovi, higijenski proizvodi.

Nakon toga dolazi do valjkastog pjeskolova uzduž kojeg se u blizini tla nalaze otvori za aeraciju kroz koje se upuhuje zrak i koji izazivaju turbulencije kojima se odvajaju organske od anorganskih tvari. Tu se separiraju mineralni sastojci koji se uglavnom sastoje od pijeska, zemlje, strugotina.

Uslijed ventilacije na površini vode nakupljaju se masnoće i lebdeće tvari (jestiva ulja, mineralne masnoće, benzin, goriva) koje se pomoću crpke jednostavno uklanjaju.

4 SEKUNDARNA OBRADA

Postupci sekundarne, biološke obrade otpadne vode obuhvaćaju provedbu aerobnih, anoksičnih i anerobnih postupaka u kojima mikroorganizmi razgrađuju sastojke s ugljikom, dušikom i fosforom iz otpadne vode. Sekundarna obrada otpadne vode provodi se u SB- reaktorima (slika 3).



Slika 3. SB reaktor

4.1 Uklanjanje fosfora

Povećan unos fosfora u prirodne vode glavni je uzrok eutrofikacije i stoga je važno ukloniti fosfor iz otpadnih voda prije njihovog ispuštanja u recipijent. Predviđenim tehničkim rješenjem koncentracija ukupnog fosfora nakon pričišćavanja ne prelazi 2 mg/l.

Radi postizanja zakonski propisane količine fosfora koristi se sredstvo za dekantiranje VTA 19 koje je po sastavu smjesa visokopolimernih polimetalnih hidroksid-klorida koji veže fosfor iz otpadnih voda i ugrađuje u flokulat mulja.

Polimerno sredstvo skladišti se u spremniku volumena 25 m³ (slika 4) i dozira se u zajednički tlačni vod pomoću kojeg se otpadne vode transportiraju u SB-reatore. Količina doziranja vrši se proporcionalno količini u skladu s funkcijom rastuće razine vode ili u skladu s tjednim režimom koji uzima u obzir različite koncentracije fosfora u dolaznim otpadnim vodama. Količina proizvoda za doziranje iznosi oko 5-7 kg proizvoda po kg fosfora koji se izlučuje.



Slika 4. Dozirna jedinica sredstva za uklanjanje fosfora

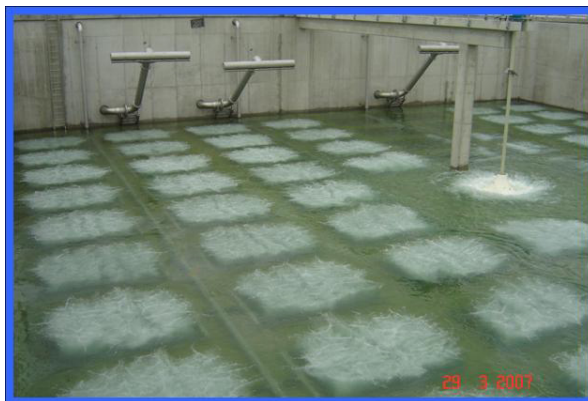
4.2 SBR tehnologija ili tehnologija šaržnih reaktora

Tehnologija šaržnih reaktora predstavlja diskontinuirani postupak biološke, sekundarne obrade gdje se u jednom reaktoru naizmjenično odvijaju različiti procesi ukupnog procesa obrade, kao što su punjenje, aerobne reakcije, anoksične, anaerobne reakcije, sedimentacija i dekantiranje pročišćene vode.

Temeljna obilježja tehnologije šaržnih reaktora su:

- Svaki reaktor predstavlja zasebnu reaktorsku jedinicu u kojoj se odvijaju svi procesi biološkog pročišćavanja. Na taj način moguće je radi servisiranja izvan pogona staviti jedan reaktor bez ugrožavanja cjelokupnog režima rada uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

- SB-reatori rade na principu aktivnog mulja
- Aeracija kisikom iz zraka postiže se distribucijom komprimiranog zraka primjenom E-Flex modula koji se sastoje od 12 crijeva za aeraciju paralelno položenih unutar čeličnog okvira od nehrđajućeg čelika na dnu svakog SB-reaktora.



Slika 5. Oprema SB reaktora

Svako crijevo je perforirano sa svih strana i predstavlja veliku površinu za izlaz zraka. Istovremeno ili naizmjenično miješanje sadržaja reaktora provodi se podnim Hyperclassic miješalicama koje omogućuju i osiguravaju centralno-simetrično miješanje, simetričan profil strujanja, jako strujanje pri dnu, štedljivu potrošnju električne energije i izuzetno jednostavno održavanje. Kombinacijom obaju procesa u paralelnom ili naizmjeničnom slijedu postiže se ciljani proces biološkog pročišćavanja koji uključuje procese nitrifikacije i denitrifikacije.

- Sadržaj reaktora oscilira između dvije razine vode. Tijekom faze punjenja otpadna voda se transportira u reaktor uz istovremeno miješanje dok se ne postigne maksimalna razina vode. Nakon toga slijedi naknadna reakcija i sedimentacija mulja kod postizanja idealnih hidrauličkih uvjeta.

- Rezultat procesa sedimentacije je točno odvajanje faza između pročišćene vode i istaloženog mulja na dnu. Pomoću mobilnog uređaja za dekantiranje T-oblika (slika 6).



Slika 6. Dekanter SB reaktora

pročišćena voda odvodi se iz reaktora bez da se uskovitla istaloženi mulj. Čim se dostigne minimalna razina vode zaustavlja se dekantiranje pročišćene vode i reaktor je spreman za ponovno punjenje otpadnom vodom.

5 OBRADA MULJA

Uslijed biološkog procesa razgradnje u SB-reaktorima nastaje suvišni mulj koji se vadi i transportira tlačnim cjevovodom do silosa za mulj u kojima se akumulira, zgušnjava, aerobno stabilizira i dehidrira centrifugom.

Nakon toga, mulj s 25% čvrste tvari dalje se obrađuje u MID-MIX postrojenju pri čemu nastaje konačni produkt, inertni solidifikat s više od 85% suhe tvari.

5.1 Aerobna stabilizacija i dehidracija

Suvišni mulj s 1%-tnom suhom tvari obrađuje se silosima za mulj koji se naizmjenično pune suvišnim muljem. Izgrađena su tri silosa, svaki zapremnine 2000 m³, opremljena da se može provoditi aeriranje uz istovremeno miješanje, miješanje bez aeracije i sedimentacija s dekantiranjem zamućene vode.

Proces se odvija prema slijedećem konceptu:

- Reaktor se puni suvišnim muljem. Tijekom punjenja odvija se miješanje uz istovremenu aeraciju pri čemu se odvija efektivna stabilizacija
- Nakon punjenja pristupa se prvo sedimentaciji koja traje oko 24 h. Tijekom tog vremena suvišni mulj se toliko istaloži da dolazi do zgušnjavanja na oko 3% suhe tvari. Pomoću visinski podesivog dekantera izdvaja se zamućena voda i odvodi do crpne stranice, odakle ponovno ulazi u proces pročišćavanja
- Nakon faze zgušnjavanja nastupa druga faza stabilizacije koja traje oko 2 dana
- Nakon druge faze stabilizacije vrši se dehidracija mulja. Pomoću ekscentrične pužne crpke zgusnuti suvišni mulj transportira se do centrifuge gdje se dehidrira do >25% suhe tvari (slika 7). Tijekom tog procesa pokreće se miješalica kako bi se postigla



Slika 7. Centrifugalna preša

što homogenija konzistencija mulja

• Nakon što je reaktor za mulj ispražnjen počinje novi proces punjenja. Tijekom tog procesa vrši se pražnjenje drugog reaktora za mulj, odnosno zgušnjavanje i stabilizacija u trećem reaktoru.

5.2 MID-MIX tehnologija

MID-MIX postrojenje provodi se dehidracija, stabilizacija, detoksikacija i neutralizacija mulja, odnosno slijedeće fizikalno-kemijske faze:

- miješanje materijala obrade u predspremniku za pripremu
- dodavanje reaktanata na bazi kalcija Ca(OH)_2 i CaO
- egzotermna reakcija procesa
- disocijacija u procesu obrade
- vakumsko-plinska inkapsulacija uložka
- isparavanje vodene pare i filtriranje čestica
- solidifikacija cjeline materijala
- skladištenje solidifikata
- zbrinjavanje (iskorištavanje) solidifikata

Reaktantima na bazi kalcija (Ca(OH)_2 i CaO), koji se u određenoj količini dodaju u proces postiže se radna temperatura egzotermne reakcije na razini 80-105°C koja je potrebna za odvijanje molekularne razgradnje, ionske disocijacije, stabilne vakumsko-plinske inkapsulacije i potpune solidifikacije suvišnog mulja.

Razvijena vodena para filtrira se radi skupljanja i povrata čestica.

Konačni produkt, solidifikat je u obliku hidrofobnog materijala koji se pomoću trakastog transportera odvodi u silos i pakira u tzv. Yumbo vreće.

Solidifikat dobiven obradom mulja koristan je materijal koji se zbog hidro-, termo- i aktustičkih izolacijskih svojstava može iskorištavati u građevinskoj industriji ili odlagati na deponije.

6 OBRADA ZRAKA

Otpadni zrak iz crpne stanice i iz prostora kompaktnog uređaja iz primarne obrade ventilatorima se odvodi u biofilter koji je izveden kao zasebna paketna jedinica s ispunom organskog materijala (usitnjena kora drveta) na kojem se zrak biološki pročišćava. (slika 8). Biofilter za zrak Vlažnost organskog materijala potrebna za pravilan rad biofiltera osigurava se raspršivanjem vode preko ispune biofiltera.

Biološki proces razgradnje rezultira ostatkom tvari u obliku CO_2 , vode i česticama koje se u biofilteru s vremenom raspadnu. Pročišćeni zrak izlazi u atmosferu.

7 ZAKLJUČAK

Zbog znatnih kolebanja količina i opterećenja otpadnih voda tehnologija šaržnih reaktora pokazala se kao najbolje rješenje za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice. Takvom vrstom tehnologije postignut je zadovoljavajući stupanj pročišćavanja otpadnih voda unutar zakonski predviđenih granica kakvoće.

MID-MIX tehnološkim postupkom suvišni mulj prerađuje se u inertni prah-solidifikat čime je zaokružen cjelokupni proces, od pročišćavanja otpadne vode do zbrinjavanja svih nusprodukata čime pridonosimo održivom razvitku i zaštiti grada Koprivnice i okolice.



Slika 8. Biofilter za zrak

8 LITERATURA

1. Enerkon d.o.o. Zagreb, Glavni projekt Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice, Tehnološki projekt, Mapa III, 08/2006
2. Enerkon d.o.o. Zagreb, Glavni projekt Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Koprivnice, Strojarski projekt- procesni dio, Mapa IV.2, ožujak 2006

GOSPODARENJE VODOM TVORNICI “TERMIKA d.o.o.- NOVI MAROF“ WATER MANAGEMENT OF THE FACTORY “TERMIKA d.o.o.- NOVI MAROF“

Jelena Loborec, Božena Tušar

Geotehnički fakultet Varaždin, Hallerova aleja 7, Varaždin

SAŽETAK

Otpadne vode predstavljaju veliki problem današnjice. Posebno se to odnosi na industrijske otpadne vode, jer kako svojim sastavom, tako i sve većim količinama ozbiljno ugrožavaju kakvoću vode prirodnih vodnih sustava. U ovom radu prikazan je primjer gospodarenja vodom tvornice kamene vune u Novom Marofu. Tvornica je izvan sustava javne odvodnje, a obrađenu otpadnu vodu ispušta u rijeku Bednju, koja je prema važećim propisima II. vrste. Tehnološke vode se recirkulacijom potpuno utroše u proizvodnom procesu. Sanitarna otpadna voda obrađuje se na uređaju Bio-disk i ispušta u rijeku Bednju.

Ključne riječi: otpadne vode, pročišćavanje, rashladna voda, recirkulacija, vodotok

ABSTRACT

Waste water is enormous problem nowadays, especially when we talk about industrial waste water. With its composition, as well as its increasingly larger quantities, it seriously endangers water quality of the natural watercourse. This paper shows an example of water management of "Termika" the factory of stone wool from Novi Marof. Factory is outside of the public sewerage system, so treated waste water is sent back to the river Bednja which is by all valid regulations the river of the second type. Through the recirculation technological water is completely reused in the productive process. Sanitary waste water is treated on the Bio disc and it is sent back into the river Bednja.

Keywords: waste water, treatment, cooling water, recirculation, watercourse

1 UVOD

Industrijski pogoni su često veliki problem današnjice, posebno zbog ekologije, jer kroz tehnologiju proizvodnih procesa ugrožavaju okoliš na više različitih načina, odnosno utječu onečišćenjem zraka, onečišćenjem vode i onečišćenjem tla.

Promatrajući procese unutar tvornice Termike, primijećen je rizični utjecaj na zrak i vodu, ali je u ovom radu posebni naglasak stavljen na gospodarenje vodom u tvornici.

Za razliku od sanitarnih voda čiji je glavni problem biološko opterećenje, industrijske otpadne vode mogu biti opterećene mnogo opasnijim tvarima – teškim metalima, otrovnim ili teško razgradivim tvarima. Upravo iz tih razloga problemu zbrinjavanja industrijskih otpadnih voda potrebno je pristupiti s velikim oprezom, a pri tom imati na umu da je svaki tehnološki proces specifičan, pa je teško generalizirati metode obrade industrijskih otpadnih voda. Najbolje je analizirati svaku pojedinu industriju i proučiti načine gospodarenja vodom. Termika kao jedna od važnijih tvornica na varaždinskom području predstavlja dobar materijal za obradu ove teme.[1]

2 O TVORNICI

Termika d.o.o. iz Novog Marofa (slika 1) se nalazi u sjeverozapadnoj regiji Hrvatske, na izlazu iz Novog Marofa, uz državnu cestu D3. Smještena je izvan urbanog dijela naselja Novi Marof, uz desnu



Slika 1. Pogled na tvornicu [2]

obalu rijeke Bednje, okružena zelenim livadama i manjim poljoprivrednim površinama (slika 2).



Slika 2. Smještaj tvornice na karti [8]

Termika ima 192 stalno zaposlena djelatnika. Bavi se proizvodnjom izolacijskog materijala od kamene vune Tervol. Tervol je komercijalni naziv za proizvode od kamene vune koje Termika proizvodi i distribuira u zemlji i inozemstvu više od 25 godina. Trenutna prosječna proizvodnja iznosi 34 000 tona kamene vune godišnje.[3]

Kamena vuna je izolacijski materijal mineralnog porijekla za toplinsku, zvučnu i protupožarnu izolaciju u graditeljstvu, industriji i brodogradnji. Kao sirovine za proizvodnju kamene vune upotrebljavaju se prirodni i umjetni silikatni materijali. Od prirodnih materijala Termika koristi dijabaz, dolomit i boksit, u manjoj mjeri bazalt, dok od umjetnih materijala koristi tzv. "brikete" koji se dobivaju preradom nusproizvoda iz vlastitog tehnološkog procesa uz dodatak cementa. Pod nusproizvodom se podrazumijevaju vlakna kamene vune koja u toku tehnološkog

procesa nastaju zbog stupnja iskorištenja centrifuge odnosno vlakna koja nisu zadovoljila kriterije norme za dotični toplinsko – izolacijski materijal. Glavni kemijski spojevi koji ulaze u sastav navedenih sirovina su oksidi silicija, aluminija, kalcija, magnezija i željeza. Navedene sirovine transportiraju se u kupolnu peć u kojoj se tale na temperaturi od 1500°C. Za proces taljenja sirovina kao energent se koristi koks. Potrebne količine koksa Termika nabavlja u Mađarskoj i Češkoj.[7]

Tvrtka Termika je u međuvremenu dobila nove vlasnike i postala dio velike svjetske obitelji Knauf. Novo ime sada glasi: Knauf Insulation d.o.o.

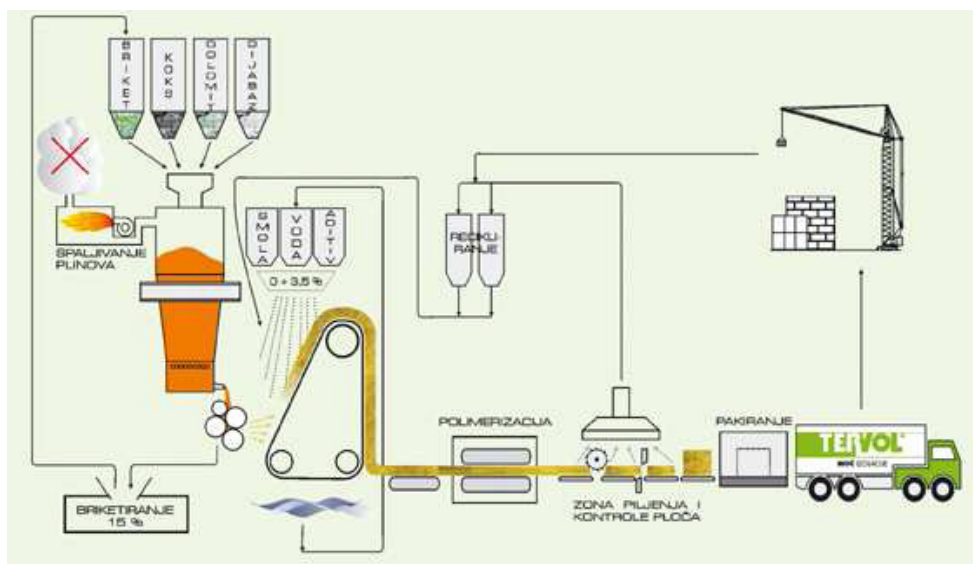
3 TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE KAMENE VUNE

Termika je priključena na vodoopskrbni sustav grada Varaždina i od komunalnog poduzeća Varkom d.d. ukupno godišnje kontinuirano uzima 40 000 m³/god. Voda je kakvoće vode za piće. Od ukupne količine u proizvodnom procesu utroši 22 000 m³/god, a ostatak od 18 000 m³/god otpada na sanitarne vode. [1]. Termika nema ispušt otpadne vode iz tehnološkog procesa. Voda se najprije koristi kao rashladni medij, a kasnije ulazi u tehnološki proces kao jedna od sirovina u proizvodnji veziva, gdje se u potpunosti i potroši.

Proces proizvodnje se odvija u fazama kako slijedi: (slika 3).

3.1 Doprema i odlaganje sirovina i punjenje silosa dnevne potrošnje

Na deponiju sirovina u zgradi postoji 6 metalnih silosa koji se pune sirovinama za daljnju preradu.



Slika 3. Shema proizvodnog procesa [8]

3.2 Proces taljenja sirovina u kupolnoj peći

3.2.1. Punjenje kupolne peći

- Vršiti se prema numeriranim recepturama.
- Izvodi se automatski preko gumene transportne trake iz silosa dnevne potrošnje.
- Za optimalni rad peći prosijavaju se sve komponente na sitima otvora 20 mm.

3.2.2. Početak rada kupolne peći

- Potpala peći prema propisanom postupku.

3.2.3. Proces taljenja sirovina

- Odvija se toplinom koja se dobiva izgaranjem koksa uz konstantno upuhivanje zraka i kisika u kupolnu peć.

- Rad kupolne peći nadzire se preko računala i instrumenata računalnog programa iz prostora za kontrolu tehnološkog procesa.

- Procesom taljenja sirovina u kupolnoj peći dobiva se talina iz koje se dobiva kamena vuna, određena količina željeza (koje je u ovom tehnološkom procesu nusproizvod, te se kao takav ispušta iz kupolne peći u kalupe, deponira i prodaje), a sa vrha kupolne peći izlaze grotleni plinovi.

3.2.4. Razvlaknavanje taline

- Talina dobivena u procesu taljenja u kupolnoj peći kontinuirano izlazi iz peći preko sifona te pada na vodom hlađenu pločicu i zatim na prvi kotač centrifuge.

- Otpuh proizvedenih vlakana sa centrifuge obavlja se sa zrakom pomoću ventilatora.

- Dio taline koji se ne razvlakna kvalitetno pada ispod centrifuge i ulazi u proizvodnju briketa.

3.2.5. Doziranje veziva

- Radi povezivanja vlakana kamene vune i postizanja različitih svojstava proizvoda iz kamene vune, kroz kotače centrifuge ubacuje se vezivo koje ovlažuje vlakna.

- Vezivo je smjesa fenolformaldehidne smole, protuprašnog ulja, amonijake vode, silana i vode u određenim omjerima.

- Za taj tehnološki proces koristi se voda koja je prethodno korištena za rashlađivanje taline.

- Tehnologija pripreme veziva zajamčuje sigurnost, da nijedna komponenta veziva neće dospjeti u vodotok, jer se čuvaju u zatvorenim spremnicima i priprema se obavlja zatvorenim sustavom cjevovoda i pumpi.

3.3 Taloženje nastalih vlakana u taložnoj komori

- Vlakna nastala razvlaknavanjem taline na centrifugi talože se na pokretnom lamelnom transporteru uz pomoć struje zraka otpuha s centrifuge i odsisa iz taložne komore.

- U taložnoj komori nalaze se primarna i sekundarna vaga gdje se formira primarni plast vune.

3.4 Polimerizacija fenolformaldehidne smole u sušionoj komori

- Nakon sekundarne vage plast vune zadane težine ulazi u predprešu, pa u stanicu za komprimiranje gdje se polimerizira fenolformaldehidnom smolom, a visinom sušione komore regulira se debljina proizvoda (25 – 210 mm).

- Polimerizacija vune ovlažene s vezivom postiže se strujanjem vrućeg zraka kroz sloj vune.

- Polimerizirani plast vune izlazi iz sušare te se hladi u zoni hlađenja upuhivanjem zraka.

3.5 Formatiranje proizvoda

- Ohlađeni plast iz zone hlađenja dolazi u zonu razreza gdje se reže na zadane dimenzije, prema potrebi se brusi, istovremeno se vrši odsis prašine koja pri tome nastaje.

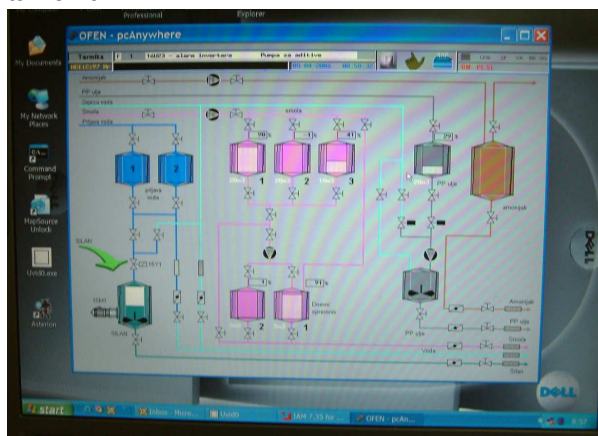
3.6 Pakiranje proizvoda [3]

4 LINIJA VODE

Nakon opisanog tehnološkog procesa proizvodnje u nastavku će se opisati cirkulacija vode u proizvodnom procesu (slika 4).

4.1. Voda u proizvodni proces ulazi najprije u fazi razvlaknavanja taline, gdje služi za hlađenje taline izašle iz kupolne peći.

4.2. Ta ista voda se ponovo upotrebljava u fazi doziranja veziva, gdje se u potpunosti utroši, ispušta nema.



Slika 4. Prikaz cirkulacije vode u proizvodnji [1]

5 UTJECAJI PROIZVODNJE NA OKOLIŠ

5.1 Utjecaji na zrak

U proizvodnom procesu, u fazi taljenja sirovina, na vrhu kupolne peći izlaze grotleni plinovi.

Grotleni plinovi su predmet analize utjecaja na okoliš, tj. na zrak.

U njima se nalazi:

- 6 – 10% ugljikovog monoksida CO
- cca 500 mg/Nm³ sumporovog dioksida SO₂
- cca 500 mg/Nm³ sumporovodika H₂S

- prašina

Da bi Termika zadovoljila zakonske propise u pogledu emisije iz kupolne peći, te da bi se koncentracije štetnih plinova svele ispod Maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK), Termika je instalirala postrojenje za spaljivanje dimnih plinova u kojem se grotneni plinovi filtriraju i spaljuju. Kao rezultat spaljivanja dobiva se energija koja se ponovo koristi u procesu zagrijavanja vrućeg zraka za potpuh kupolne peći. Rezultat filtriranja je prašina koja se briketira. [3]

Posebna pozornost posvećuje se analizi količine fenola, koji se emitiraju kroz dimnjak, a nastali su u proizvodnom procesu zbog rada s fenolformaldehidnom smolom (posebno u postupku taloženja, polimerizacije i formatiranja, gdje važnu ulogu imaju ventilatori zraka). Sav zrak prolazi kroz filtre u dimnjaku, međutim emisija ipak postoji. Fenoli se talože na okolnoj vegetaciji i oborinskom vodom ulaze u kanalizaciju i vodotok, stoga ih je potrebno kontrolirati posebnim analizama. Fenoli se kontroliraju na 3 mjerna mjesta trenutačnim uzorkom: ispred ispusta, na izljevu otpadne vode i nizvodno. Sva 3 uzorka moraju zadovoljiti (Prilog 1a).

5.2 Utjecaji na kakvoću vode

5.2.1 Tehnološke vode

U tehnološkom procesu nema ispusta vode. Čuvanje i pretakanje opasnih tvari provodi se u zatvorenom sustavu pumpi i cijevi (slika 5 i 6).



Slika 5. Zatvoreni spremnici komponenata veziva



Slika 6. Zatvoreni sustav cjevovoda i pumpi u pripremi veziva [1]

Ispod spojeva za priključak s cisternom postavljaju se sabirne kade koje se nakon pretakanja ispiru većom količinom vode. Ta voda se skuplja zajedno s tehnološkom vodom u spremnik prljave vode. (slika 7). Odmašćivanje rezervnih dijelova radi se pomoću nafte gdje se pomiješana nafta i staro ulje skuplja u spremnik starog ulja, a postrojenje

Služba zaštite	ANALIZA ISPITIVANJA	TERMICA
Strana: 1 od 1	EMISIJE U VODU - PRIPREMA I POTROŠNJA VEZIVA	

Red. br.	Komponente u vodi	Formula	Jedinice	Granična vrijednost	IZMJERENO					
					2000.	2001.	2002.	2003.	2004.	2005.
1.	FENOL	C_6H_5OH	mg / l	- most 0.001 do 0,005	<0,001	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
					<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,002
					0,004	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001
					0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
				- ispust 0.1	0,121	0,530	<0,001	<0,001	<0,056	<0,001
					0,085	0,372	<0,001	<0,001	<0,001	<0,002
					0,008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
					0,112	0,375	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
				- 200 m niže 0.001 do 0,005	<0,001	0,008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
					<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,003
					0,007	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,001
					0,007	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001

Izradio: Stjepan Rutić, ing.

Datum: 20.01.2006.

F:\TEHNIKA\RAZVOJ\RUTIC\05_01_00 OF 16 Priprema_veziva.DOC

Prilog 1a. Kopije analiza ispitivanja-fenoli [7]

se pere vodom visokog pritiska u boksu za pranje, gdje se voda također skuplja i odvodi u spremnik tehnološke vode.



Slika 7. spremnik prljave vode [1]

5.2.2 Sanitarne vode

45 % ukupne potrošnje vode (18 000 m³/god) otpada na sanitarnu vodu koja se koristi u krugu tvornice (čajna kuhinja, sanitarni čvorovi). Ta otpadna voda prije ispusta se pročisti biološki u bio-disku koji se nalazi u sklopu tvornice (slika 8). Odvod iz bio-diska povezan je s kanalizacijom oborinske vode. Ispust je u rijeku Bednju – zaštićen žabljim poklopcem, (slika 9) a izlazni efluent odgovara vodama druge kategorije [5].



Slika 8. Bio disk i mjerno mjesto uzimanja kompozitnog uzorka

6 KONTROLA KAKVOĆE ISPUŠTENE VODE

Kontrolu kakvoće vode ispuštene u rijeku Bednju obavlja ovlašteni kemijski laboratorij o čemu dostavlja analitičko izvješće. [6] Kontrolira se 8 standardnih pokazatelja: sadržaj otopljenog kisika, BPK5, KPK, suspendirana tvar, suhi ostatak, pH, temperatura i ukupna ulja i masti. Ostale štetne i opasne tvari koje se ispituju na temelju tehnološkog procesa: KMnO₄, amonijak, nitriti, nitrati i ukupni fosfor (prilog 1b).

7 ZAKLJUČAK

Termika iz Novog Marofa proizvodi izolacijski materijal od kamene vune, Tervol, već više od 25 godina. Proizvodni proces se odvija u više faza, a voda koja cirkulira u procesu koristi se više puta i nema ispusta. Utjecaji na okoliš mogući su ispuštima u zrak, te ispuštima sanitarne otpadne vode, odnosno oborinske vode koja ispire radne površine tvornice. Tvornica nema mogućnost priključenja na javnu kanalizaciju, već pročišćavanje vlastitih otpadnih voda obrađuje lokalno i ispušta u rijeku Bednju.

Mjere zaštite okoliša usklađene su s važećim zakonima na području Republike Hrvatske, a njihovo provođenje kontrolira se putem ovlaštenog laboratorija propisanim pokazateljima tijekom godine. Prema priloženim izvještajima analiza kontrole propisanih pokazatelja vidljivo je da tvornica nema znatnijeg utjecaja na okoliš, odnosno da su utjecaji unutar dopuštenih granica.



Slika 9. ispušt u Bednju [1]

Q5.01 00 OF14		
REV 1	EMISIJE U VODU - OTPADNA VODA I KANALIZACIJA	TERMIKA
Strana: 1 od 1		

Red. br.	KOMPONENTE U VODI	FORMULA	JEDINICE	Zakon, Pravilnik, Uredba	GRANIČNA VRIJEDNOST	IZMJERENO 23.08.2005
1.	Sadržaj otopljenog kisika		Mg/l	1. Zakon o vodama (N.N: 78/98).		3,65
2.	BPK ₅		mgO ₂ /l	2. Uputstvo za vođenje evidencije o učestalosti ispuštanja u vode opasnih i štetnih tvari, količinu i sustavu tih tvari i načinu dostavljanja podataka o tome "Javnim vodoprivrednim poduzećima " (N.N. 9/90).	25	6,35
3.	KPK		mgO ₂ /l		125	25,20
4.	Suspendirana tvar		mg/l		35	50,50
5.	Suhi ostatak		mg/l	3. Uredba o klasifikaciji vodotoka (N.N. 77/98).		434,5
6.	pH vrijednost			4. Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama. N.N. br. 40/99	6,5 do 8	7,54
7.	Vidljiva otpadna tvar				bez	0
8.	Boja			5. Pravilnik o izmjenama i dopunama G.V. N.N. 6/2001	bez	0
9.	Temperatura vode		°C		35	13,77
10.	Ukupna ulja i masti		mg/l		25	0,10
11.	Kalijevpermanganat	KmnO ₄	mgO ₂ /l		-	6,69
12.	Amonijak	N-NH ₃	mgN/l		10,0	3,32
13.	Nitriti	N-NO ₂	mgN/l		0,5	0,089
14.	Nitrati	N-NO ₃	mgN/l		10,0	0,71
15.	Ukupni fosfor	P	mgP/l		2,0	0,67

Izradio: Stjepan Rutić, ing.	Odobrio: Božidar Šinko, ing.
Datum: 19.09.2005.	Datum: 19.09.2005.

Prilog 1b. Kopije analiza ispitivanja-pokazatelji otpadne vode [7]

8 LITERATURA

1. Loborec, J.: Seminarski rad iz predmeta Pročišćavanje otpadne vode, na Geotehničkom fakultetu, Varaždin, 2006.
2. Zagorec, I. :Termika- 25 god, monografija, Novi Marof, 2005.
3. Opis tehnološkog procesa proizvodnje kamene vune tvrtke Termika d.o.o. Novi Marof, iz arhive tvornice.
4. Tušar, B.: Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, Croatiaknjiga, Zagreb, 2004.
5. Državni plan za zaštitu voda, NN 8/99.
6. Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama NN 40/99.
7. Podaci o praćenju kakvoće vode iz arhive tvornice.
8. www. Termika.hr

MODELI ZA SMANJENJE POTROŠNJE VODE U INDUSTRIJSKIM PROCESIMA MODELS FOR MINIMIZATION OF WATER CONSUMPTION IN THE PROCESS INDUSTRIES

Ljubica Matijašević, Igor Dejanović

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska c.16, Zagreb

SAŽETAK

U nekim granama industrije godišnja davanja za vodu veća su od davanja za toplinsku i električnu energiju zajedno, zbog stalnog porasta cijene svježje vode kao i troškova obrade otpadnih voda. Ovi zabrinjavajući trendovi potiču na racionalno gospodarenje vodom.

Gospodarenje vodom prerasta u svojevrsni pokret pod motom "svježje vode - nula". Cilj je vodu, koja jednom uđe u sustav stalno vraćati uz odgovarajuću obradu tako da se uzimanje svježje vode svede na minimum. Svesti potrošnju svježje vode na nulu u pravilu je nemoguće, ali se nalaze razna rješenja za smanjenje potrošnje vode, smanjenje onečišćenja, a time i troškova poslovanja. Integracijom sustava vode može se minimizirati potrošnja svježje vode i nastanak otpadnih voda. U radu će se dati kratak pregled tehnika i vještina za minimizaciju potrošnje vode u industriji. Dati će se osvrt na pitanje, koliko je naša industrija spremna za provođenje IPPC direktiva i BAT tehnika, kada su u pitanju vode na procesima.

Ključne riječi: integracija procesa, minimizacija vode, ponovna uporaba vode

ABSTRACT

In some industries, the annual cost for water is larger than then those for heating and electricity combined, because of continuous increase in fresh water cost, as well as wastewater treatment cost. This trends encourage rational water management.

Water management today is striving towards so-called „fresh water - zero“ principle. This means that water, once it enters a water-using system, is continuously regenerated and recycled, so that fresh water consumption is minimised. To achieve zero fresh water consumption is practically impossible, however, various solutions are being found that decrease water consumption and waste generation, which in turn leads to lower production costs. By water system integration, fresh water consumption, as well as waste water generation, can be minimised. In this work, a brief review of methods and

techniques available today for industrial waste water minimisation is presented. Also, a brief analysis is given on how well our industry is prepared for implementation of IPPC directives and BAT, regarding process water.

Keywords: proces integration, water minimization, water reuse

1 UVOD

Voda je jedinstven i nezamjenjiv prirodni resurs ograničenih količina. Kako su svi oblici života i sve ljudske aktivnosti više ili manje vezane uz vodu, iz toga jasno proizlazi važnost odnosa prema vodi. To se odražava na cijenu vode, koja je iz godine u godinu sve veća.

Kada su industrijske vode u pitanju moguća su dva osnovna pravca djelovanja:

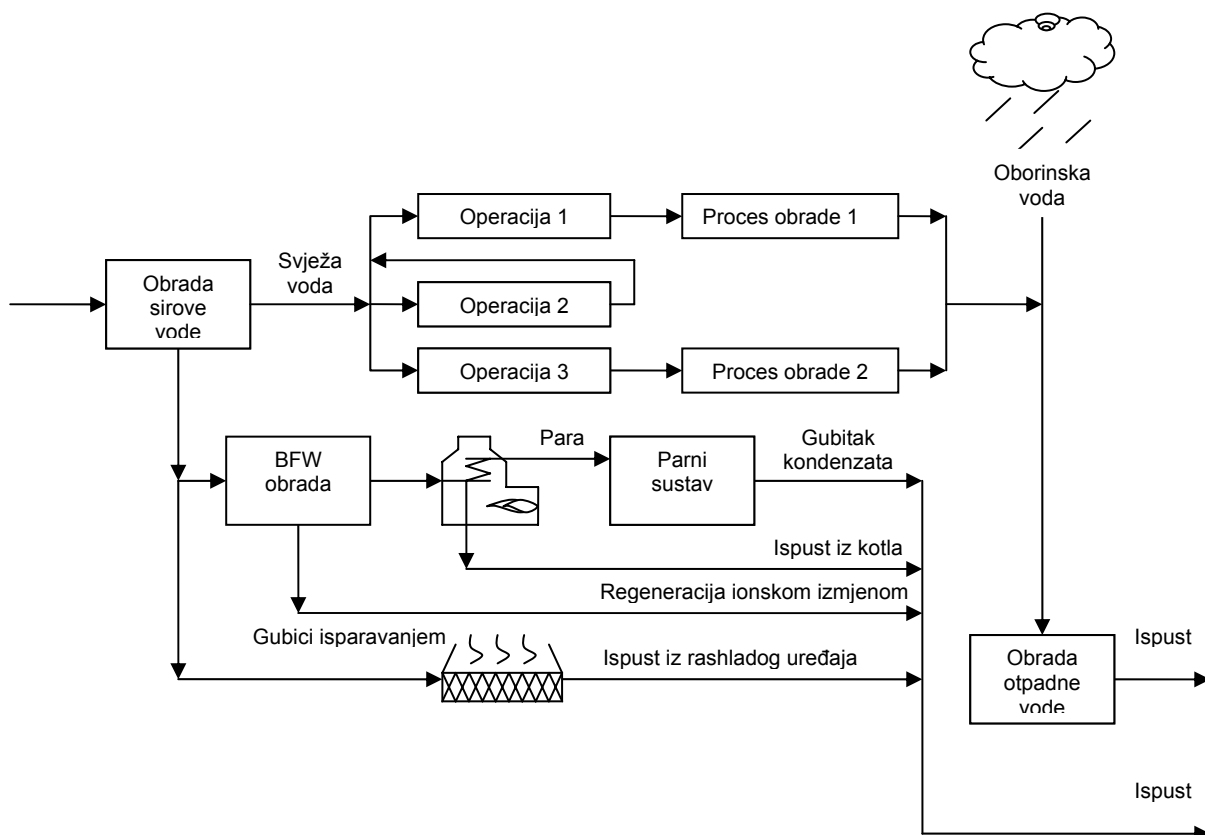
- smanjenje količine upotrijebljene vode u tehnološkom procesu (ponovnim iskorištenjem, smanjenjem gubitaka u mreži i sl.)
- smanjenje troškova crpljenja i raspodjele vode raznim tehničkim rješenjima (regulacijom dobave, sniženjem tlaka u mreži, automatizacijom rada i nadzora raspodjele vode, zamjenom pitke vode tehnološkom i sl.)

S obzirom da se voda na procesima koristi i kao sirovina i kao energent, te se pri tome onečišćuje, jasno je da utječe na djelotvoran rad procesa.

1.1 Tokovi vode na procesima

Tradicionalno, svježja voda se koristi u procesima, a otpadna voda nastala tijekom procesa obrađuje se u centralnom uređaju za obradu otpadnih voda. Danas se teži upravljanju vodom u industriji kroz pravilan raspored operacija koje koriste vodu/otpadnu vodu između procesa s ciljem ponovnog korištenja vode i raspodijeljeni sustav obrade efluenta (slika 1).

Radi ponovne upotrebe vode između operacije 2 i 1, na izlazu iz operacije 1 provodi se odijeljena obrada efluenta kao i na izlazu operacije 3. Značajka ovakvog raspodijeljenog sustava je da se većina efluenta ne mora obrađivati prije ispusta, jer zbog predobrade izlaza iz operacija 1 i 3, više nije



Slika 1. Sustav tokova vode s raspodijeljenim (odijeljenim) sustavom obrade efluenta[1]

potrebno razrjeđivanje prije završne obrade efluenta i ispuštanja. Znači, tokovi koji sadrže niske razine onečišćenja ne moraju se dodatno obrađivati.

Troškovi obrade otpadnih voda su proporcionalni ukupnoj količini otpadnih voda, a pogonski troškovi se povećavaju sa zahtjevom za smanjenje koncentracije onečišćenja u obrađenoj vodi. Prema tome, ako dva toka zahtijevaju različite procese obrade nema ih smisla pomiješati i obrađivati. Ideja raspodijeljenih sustava je da se efluenti obrađuju prije miješanja. Obrada se usmjerava na pojedina onečišćenja ili mali broj onečišćenja dok su visoke koncentracije onečišćenja, znači dok nisu razrijeđena miješanjem različitih tokova. Izbjegavanjem miješanja tokova, povećava se mogućnost regeneracije, smanjuje se nastali otpad i troškovi sirovina, a najveća korist je, što se smanjuje volumen efluenta koji ide na konačnu obradu, a time i ukupni troškovi obrade.

Općenito, postoje četiri pristupa smanjenju potrošnje vode [2,3]

1. Izmjene u procesu (npr. povećanje jedinica prijenosa u procesima ekstrakcije s vodom, prelazak s vodenih rashladnih uređaja na zračne rashladne uređaje, povećanje povrata kondenzata iz parnih postrojenja, itd.)

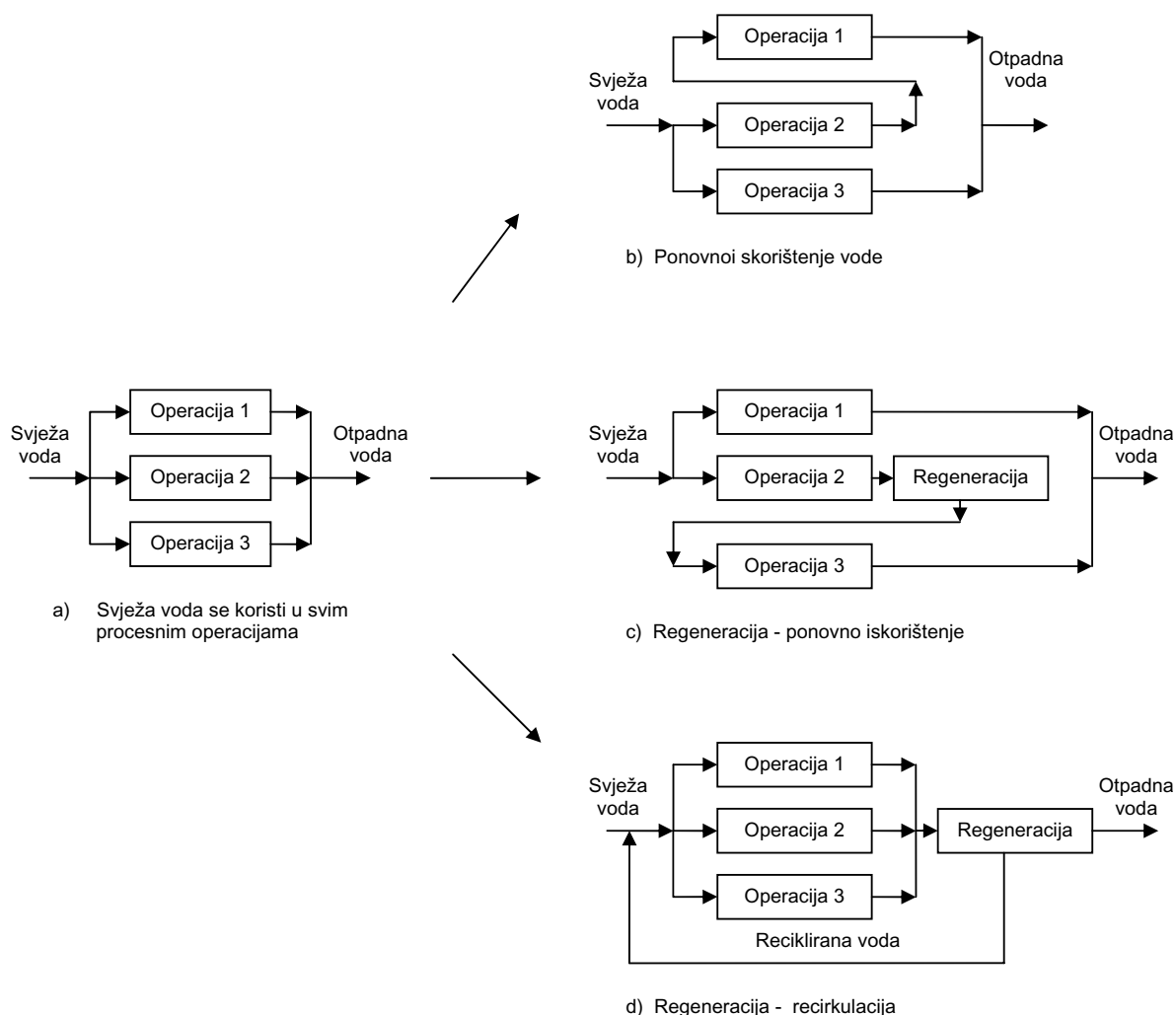
2. Ponovno iskorištenje - otpadna voda se koristi izravno za druge operacije, ako postojeće onečišćenje ne smeta slijedećem procesu

3. Regeneracija - ponovno iskorištenje - otpadna voda se pročišćava i ponovno koristi u drugoj operaciji ili procesu. Regenerativni procesi mogu biti filtracija, sedimentacija, stripiranje, adsorpcija, centrifugiranje, itd.

4. Regeneracija - recirkulacija - onečišćenja iz otpadne vode se djelomično uklanjaju i nakon toga se otpadna voda vraća u isti proces.

Na slici 2a prikazane su tri procesne operacije od kojih svaka zahtjeva svježu vodu i stvara otpadnu. Slike 4b, 4c i 4d prikazuju moguća rješenja za smanjenje otpadnih voda i ujedno smanjenje potrošnje svježe vode.

Slika 2b prikazuje raspored operacija u kojem se voda iz operacije 2 ponovno koristi u operaciji 1. Time se smanjuje volumen svježe vode i volumen otpadne vode, jer se ista voda upotrebljava dva puta. Da bi se izveo ovakav raspored operacija razina onečišćenja na izlazu iz operacije 2 mora biti prihvatljiva ulazu u operaciju 1. Sve operacije ne zahtijevaju najveću kvalitetu vode. Postoji puno primjera u kojima je voda s određenom razinom onečišćenja prihvatljiva za upotrebu umjesto vode više kvalitete.



Slika 2. Rješenja za smanjenje potrošnje vode na procesima

Npr. desalinizacija sirove nafte ne zahtjeva kvalitetu vode kao destilacija. Sljedeći primjer je proces višekratnog pranja, gdje se voda niže kvalitete može upotrebljavati u početnim stupnjevima, a voda više kvalitete u završnim stupnjevima.

Slike 2c i 2d prikazuju raspored operacija koje uključuju regeneraciju. Regeneracija je postupak koji označava svaki proces obrade koji obnavlja kvalitetu vode do te mjere da se može dalje koristiti.

Slika 2c prikazuje regeneraciju - ponovno iskorištenje. Izlazna voda iz operacije 2 je previše onečišćena da bi se izravno upotrijebila u operaciji 3. Regeneracija vode između ove dvije operacije omogućuje njenu ponovnu uporabu, što ima za posljedicu smanjenje potrebne količine svježe vode, a samim time i količine nastale otpadne vode. Ujedno uklanja i dio opterećenja efluenta, koji bi inače morao biti uklonjen u završnoj obradi prije odlaganja.

Slika 2d prikazuje treći postupak, gdje se regeneracija koristi na izlazu vode iz svih operacija, a regenerirana voda se vraća u proces. Razlika je u tome da u sustavu regeneracija - ponovno iskorištenje voda prolazi kroz svaku jediničnu operaciju jedan put, dok prilikom recikliranja voda kroz istu jediničnu operaciju prolazi više puta. Ovakav pristup smanjuje količinu svježe vode, količinu otpadne vode i opterećenje efluenta.

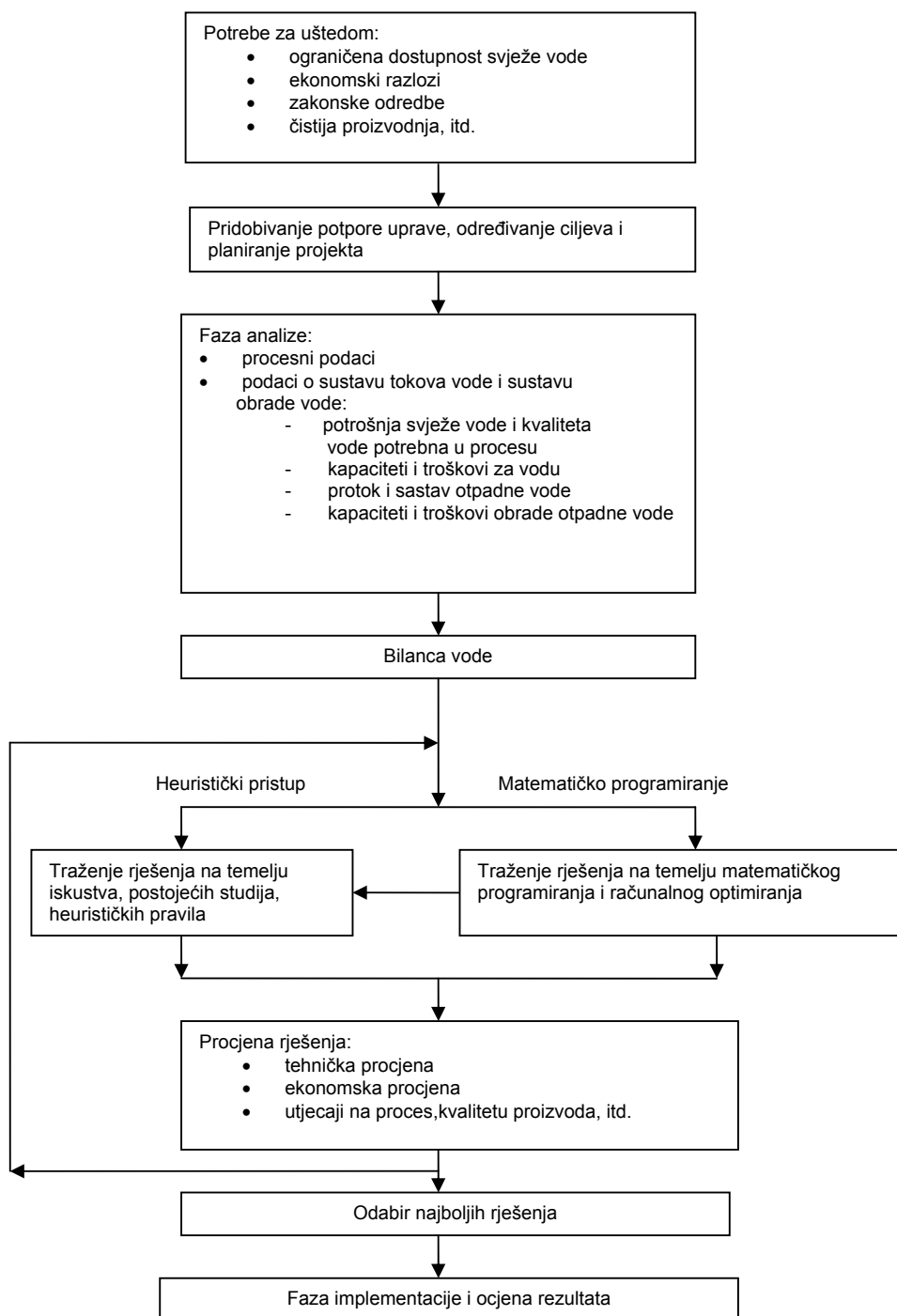
Regeneracija - ponovno iskorištenje i regeneracija - recikliranje su slični procesi s obzirom na njihove ishode. Omogućuju veće uštede vode i smanjuju količinu otpadne vode. Problemi koji se javljaju kod ovih procesa su visoki troškovi regeneracije i akumulacija neželjenih onečišćenja prilikom recikliranja. Ako se ova onečišćenja ne uklanjaju može doći do velikih problema u procesu.

1.2 Pregled metoda za smanjenje potrošnje vode

Sustavski pristup za smanjenje potrošnje vode u procesnoj industriji prikazan je na slici 3. Sustavski pristup za smanjenje potrošnje vode u procesnoj industriji.

Prema literaturi problemi upravljanja vodom u industriji promatraju se kao problemi prijenosa tvari između jediničnih operacija u procesu.

Općenito, problemi minimizacije potrošnje vode u procesima mogu se podijeliti na one kod kojih je u vodi prisutna samo jedna vrsta onečišćenja i na one



Slika 3. Sustavski pristup za smanjenje potrošnje vode u procesnoj industriji

kod kojih postoji više različitih vrsta onečišćenja.

Grafičke metode se temelje na znatno pojednostavljenim pretpostavkama i nisu pogodne za analizu sustava u kojima je prisutno više onečišćenja, ali su vrlo važne u praksi, jer omogućuju procesnim inženjerima uključivanje veličina koje matematičko programiranje ne uzima u obzir [4]. U nekim slučajevima moguće je da se više različitih vrsta onečišćenja grupira u pseudo pojedinačna (npr. ukupne organske tvari, ukupne suspendirane čestice, ukupne otopljene soli i sl.), što omogućuje primjenu tih metoda i za takve složene slučajeve.

Metode temeljene na matematičkom programiranju pružaju globalna, optimalna i suboptimalna rješenja, pri čemu se heuristički pristup koristi za stvaranje dobrih modela procesa koje se dalje koriste pri programiranju. Pri analizi složenih sustava neophodno je korištenje ovog pristupa, koji se temelji na optimiranju superstrukture[2]. Superstruktura predstavlja model procesa, u kojemu su ugrađene sve moguće operacije i sva moguća međudjelovanja između njih. Svaka operacija koja koristi vodu opisana je matematičkim modelom. Odabir funkcije cilja ovisi o modelu i ograničenjima modela. Ograničenja se mogu odnositi na bilance tvari i energije, termodinamičke uvjete, zahtjeve zaštite okoliša, tehničke zahtjeve i sl. Konačni rezultat optimiranja su optimalni parametri pojedinih operacija kao i optimalna struktura mreže izmjene tvari. Rješenja dobivena optimiranjem mogu se koristiti i za kreiranje kompozitnih krivulja u grafičkim metodama.

Water pinch postupak

Water pinch postupak je sustavska metoda za analizu mreže tokova vode i smanjenje troškova vode u procesima. Metoda koristi napredne algoritme za utvrđivanje i optimiranje mogućih načina ponovnog iskorištenja vode, regeneracije, te obrade otpadnih vodenih tokova. Osnovni pristup je analogan iskorištenju topline u slučaju izvedbe mreže izmjenjivača topline. Ova metoda omogućuje inženjerima u preliminarnoj fazi izrade projekta analizu procesa koji koriste vodu, a isto tako omogućuje naknadno smanjenje potrošnje svježije vode i smanjenje stvaranja otpadne vode.

Ciljevi mogu biti sljedeći:

- Minimalna količina svježije vode;
- Minimalno stvaranje otpadne vode

Na temelju zadanih ciljeva dobivaju se smjernice za sustavsku sintezu mreže tokova vode u procesu i sustava obrade efluenta koji će zadovoljavati ciljeve, a isto tako dobivaju se smjernice za modifikaciju postojećih sustava.

Svaka operacija koja koristi vodu opisuje se pri-

jenosom tvari – određenog onečišćenja, iz procesnog toka u tok vode. Voda dolazi u kontakt s procesnim materijalom i pri tome se onečišćuje. Ako se protok vode u procesu smanji nekim izmjenama u procesu, tada, da bi se ostvario isti prijenos tvari, koncentracija onečišćenja u vodi na izlazu se povećava. Smanjivanje protoka je ograničeno minimalnim protokom koji zahtjeva operacija ili maksimalno dozvoljenom koncentracijom onečišćenja u vodi na izlazu iz operacije.

Maksimalna koncentracija onečišćenja vode na izlazu iz operacije može se odrediti s obzirom na maksimalnu topljivost, korozijska ograničenja, minimalnom razlikom koncentracija za prijenos tvari, minimalnim protokom vode kroz operaciju i maksimalnom ulaznom koncentracijom koju zahtjeva slijedeća operacija u nizu.

Ako sve operacije koriste svježiju vodu tada smanjenjem protoka na minimalnu vrijednost dolazi do uštede svježije vode. Međutim operacija ne mora nužno koristiti svježiju vodu, jer ako u procesu postoji još operacija čije izlazne koncentracije onečišćenja u vodi zadovoljavaju ulaznu koncentraciju za danu operaciju, tada se otvara mogućnost ponovnog iskorištenja vode. Dakle, ulazna koncentracija onečišćenja u vodi za određenu operaciju ne mora nužno biti 0 ppm, a da koncentracija na izlazu ne prijeđe svoju maksimalnu vrijednost. Takav način postavljanja operacije gdje su obje koncentracije na svojim maksimalnim vrijednostima može se iskoristiti za određivanje ograničenja za danu operaciju.

Takav način postavljanja operacije gdje su obje koncentracije na svojim maksimalnim vrijednostima može se iskoristiti za određivanje ograničenja za danu operaciju[1].

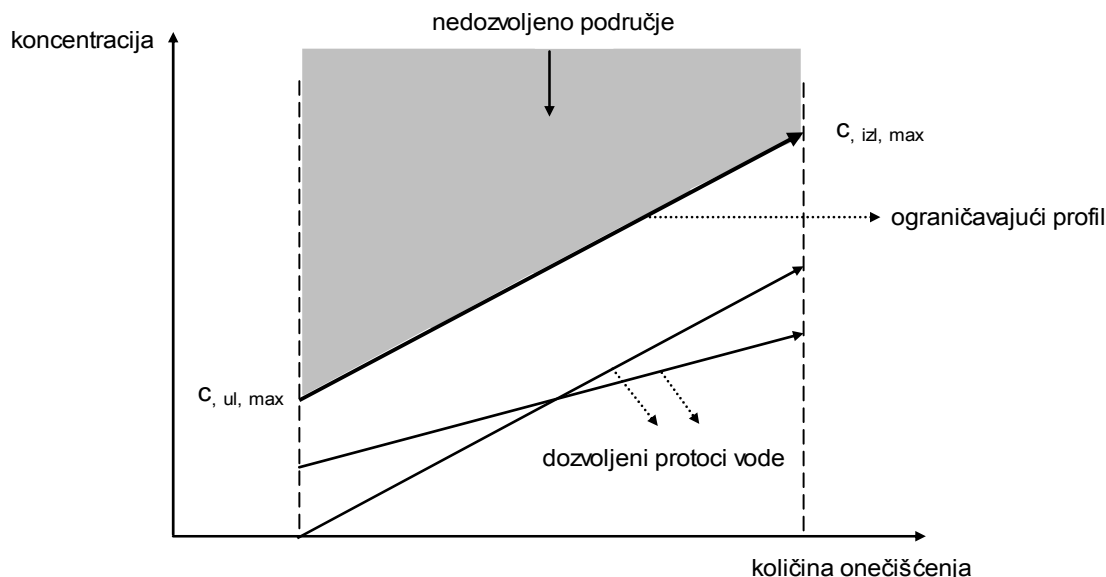
Ograničavajući profil se koristi za definiranje granica između dozvoljenih i nedozvoljenih koncentracija. Koncentracije su dozvoljene sve dok se nalaze ispod ograničavajućeg profila vode (slika 4).

Iz ograničavajućih profila pojedinih operacija dobiva se granični protok, a to je maksimalni mogući protok vode kroz pojedinu operaciju izračunat s obzirom na maksimalnu ulaznu i minimalnu izlaznu koncentraciju onečišćenja u vodi za pojedinu operaciju.

Na navedenim principima razvijene su dvije grafičke metode.

WSD [5] (Water Sources Diagram) metoda koristi ograničavajuće profile pojedinih operacija, koje koriste vodu, za dobivanje koncentracijskih intervala pomoću kojih se razvija mreža tokova vode, a na kraju se iz ukupnih protoka u svakom koncentracijskom intervalu određuje mjesto pinch točke.

Metoda Wanga i Smitha [6] koristi ograničavajuće profile pojedinih operacija za konstruiranje kompo-



Slika 4. Prikaz profila tokova vode

zitne krivulje pomoću koje se odmah dobije pinch točka te se nakon toga pristupa sintezi mreže tokova vode.

Pinch točka predstavlja minimalni protok vode za dio procesa do pincha te uzima u obzir maksimalno iskorištenje vode unutar procesa. Isti postupak traženja minimalnog protoka se ponavlja i za dio procesa od pincha.

Koncentracijski intervali i kompozitna krivulja su jedinstveni za određeni proces.

2 METODIKA

Analiza procesa kod grafičkih metoda sastoji se u slijedećem:

- Prikupljanje podataka o tokovima vode

Razvija se jednostavna shema, mreža, sustava tokova vode u kojoj se može vidjeti količina upotrijebljene vode kao i mjesta gdje nastaje otpadna voda.

- Prikupljanje podataka o onečišćenjima.

Određuju se ključna onečišćenja, te se izražavaju kao otopljene soli, suspendirane čestice ili neke druge veličine. Ključna onečišćenja mogu biti sva ona koja svojim svojstvima sprečavaju direktno korištenje otpadnih struja.

- Utvrđivanje pinch područja odabranim metodama

Definira se mjesto na kojem se dvije struje međusobno najviše približavaju, te se uočavaju optimalne mogućnosti ponovnog iskorištenja ili regeneracije vode u procesu.

2.1 WSD (Water Sources Diagram) metoda

WSD je postupak koji se temelji na izračunima bez korištenja složenih programa. Cilj postupka je istovremeno razvijanje mreže tokova vode i pronalaženje pinch točke.

Cijeli postupak razvija se u četiri koraka i slijedi određena pravila.

a) Podjela sustava na koncentracijske intervale
Voda sa određenim koncentracijama onečišćenja smatra se unutarnjim izvorom vode. Svježa voda koja nije onečišćena je vanjski izvor vode (primarni izvor vode).

Koncentracijski intervali slažu se obzirom na koncentracije onečišćenja vanjskih i unutarnjih izvora vode, od najmanje prema najvećoj.

b) Smještanje operacija u koncentracijske intervale s obzirom na koncentracije onečišćenja
Svaka operacija prikazana je strelicom koja započinje i završava na koncentracijama onečišćenja.

c) Izračunavanje Δm (kg/h), količine onečišćenja u vodi za svaki koncentracijski interval
Količina onečišćenja izračunava se pomoću izraza:

$$\Delta m_{k,j} = f_{k,j} (c_{kon,j} - c_{p\check{c},j}) \quad (1)$$

d) Razvijanje mreže tokova vode

Tri pravila se moraju zadovoljiti da bi se dobio optimalan raspored izvora vode s minimalnom potrošnjom primarnog izvora vode za svaku operaciju i za svaki koncentracijski interval:

1. koristiti vanjski izvor vode samo u slučaju da unutarnji izvor vode nije dostupan
2. pokušati ukloniti zadanu količinu onečišćenja

unutar koncentracijskog intervala za tu operaciju.

3. operacije koje su prisutne u više koncentracijskih intervala ne mogu se dijeliti, znači da se voda iz tih operacija može koristiti tek kada operacija završi.

Za svaki koncentracijski interval potrebno je prepoznati sve moguće izvore vode. Broj vanjskih izvora vode ($N_{viz,j}$) za svaki interval j jednak je broju vanjskih izvora vode u procesu. Protok vanjskog izvora vode za operaciju k i interval j označen je kao. Broj unutarnjih izvora vode ($N_{viz,j}$) za interval j ovisi o broju operacija što se odvijaju u intervalu $j - 1$. Protok unutarnjeg izvora vode za operaciju k i interval j označen je kao $f_{viv,k,j}$.

Protoci koji će osiguravati ukidanje zadane količine onečišćenja u koncentracijskim intervalima računaju se prema izrazu:

$$f_{viv/uviv,k,j} = \Delta m_{k,j} / (c_{kon,j} - c_{\text{pri},j}) \quad (2)$$

Pinch točka se određuje zbrajanjem ukupnih protoka kroz operacije za svaki koncentracijski interval. Vrijednosti protoka očitavaju se sa cjelovitog WSD. Mjesto na kojem ukupni protok mijenja vrijednost je pinch točka. Minimalni protok svježe vode može se izračunati iz pinch točke i prema izrazu:

$$f_{\text{sv}} = \sum_{k=1}^{N_{\text{op}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{int}}} f_{\text{sv},k,j} \quad (3)$$

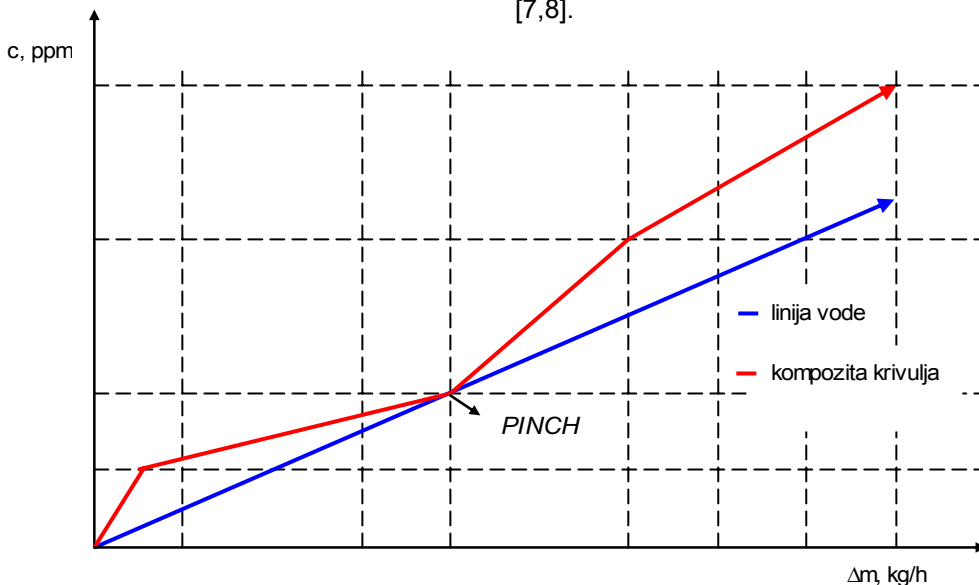
2.2 Metoda Wanga i Smitha

Da bi se pronašla minimalna količina svježe vode u procesu konstruira se dijagram, koncentracija – količina onečišćenja pomoću ograničavajućih profila za svaku operaciju. Kombinacijom ograničavajućih profila za svaku operaciju crta se kompozitna krivulja s obzirom na koncentracijske intervale. Za svaki koncentracijski interval zbrajaju se količine onečišćenja pojedinih operacija prisutnih u tom koncentracijskom intervalu. Kompozitna krivulja uzima u obzir maksimalno iskorištenje vode unutar procesa. Kompozitnoj krivulji pridružuje se linija vode. Linija vode povlači se tako da siječe kompozitnu krivulju u jednoj točki te da ima što strmiji nagib. Točka u kojoj se dodiruju ove dvije krivulje naziva se pinch točka, a nagib pravca predstavlja ciljanu minimalno potrebnu količinu svježe vode, odnosno što je nagib veći protok svježe vode biti će manji (slika 5). Ciljana minimalno potrebna količina svježe vode računa se za količinu onečišćenja do pinch točke, te za koncentraciju u pinch točki.

$$f_{cilj} = \Delta m_{pinch} / \Delta c_{pinch} \quad (4)$$

Dakle, pinch točka dijeli kompozitnu krivulju na dva područja: područje ispod pincha i područje iznad pincha. Za područje iznad pincha ponavlja se postupak crtanja linije vode koja će tada predstavljati minimalnu ciljanu količinu vode za taj dio procesa. Ta voda ima manji protok od vode u području ispod pincha te ima početnu koncentraciju pincha.

Na temelju ostvarenog ciljanog minimalnog protoka vode ispod i iznad pinch točke dobiva se smjernica za razvijanje mreže tokova vode. Za razvijanje mreže korišten je programski sustav Water Design [7,8].



Slika 5. Kompozitna krivulja i linija vode sa pinch točkom

U Water Design upisuju se podaci za proces na temelju kojih program konstruira kompozitnu krivulju i pronalazi pinch točku. Iz dobivenih rezultata program razvija preliminarnu mrežu tokova vode i njenim optimiranjem daje konačno rješenje.

3 REZULTATI

Rezultati su prikazani na dva radna primjera.

3.1 Radni primjer 1.

Smanjenje potrošnje vode u tvornici papira [9].

Industrija poluceluloze i papira jedan je od najvećih potrošača vode u industriji. U procesu proizvodnje, sirovina se višekratno pere, pročišćava i transportira do papirnog stroja u obliku papirne mase koja sadrži 99% vode i 1% vlakana koja će formirati papirnu traku.

Papirni stroj se sastoji od tri dijela: dijela za formiranje, dijela za prešanje i dijela za sušenje papirne trake (slika 6).

vode je ukupna količina suspendiranih čestica u tokovima vode. Proces se sastoji se od sedam jediničnih operacija koje koriste vodu.

Operacija 1 – čišćenje papirne mase prije natoka na papir stroj

Operacija 2 – pranje papirne mase

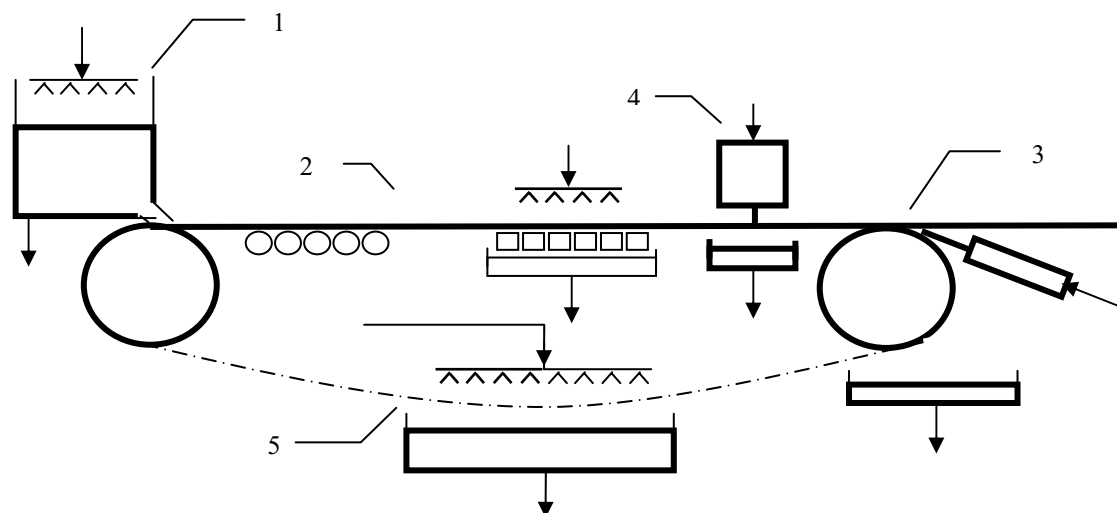
Operacija 3 – odvajanje rubova papirne trake pomoću visokotlačnih mlaznica

Operacija 4 – rezanje rubova papirne trake pomoću visokotlačnih mlaznica Operacija 5 – pranje beskonačnog sita

Operacija 6 – rashladna voda

Operacija 7 – voda za brtvljenje

Prije smanjenja potrošnje vode, proces koristi 264,45 t/h svježe vode. Voda se kroz operacije onečišćuje sa ukupnim suspendiranim česticama (Total suspended solids - TSS). Prilikom razvijanja postupaka, WSD metoda i metoda Wanga i Smitha, uzimati će se u obzir ponovno iskorištenje vode i prisutnost jednog onečišćenja. U Tablici 1 dani su



Slika 6. Pojednostavljena shema dijela papirnog stroja za formiranje papirne trake

1 – natok papirne mase

2 – sustav valjaka koji izravnavaju površinu papirne trake, odvodnjavaju papirnu traku i prenose na sustav preša

3 – odvajač rubova papirne trake

4 – rezač rubova papirne trake

5 – beskonačno sito

Upravo ovaj dio papirnog stroja troši najveće količine vode i za taj dio je napravljena analiza. Voda koja se tu koristi može se podijeliti u tri kategorije:

1. voda za razrjeđivanje i čišćenje papirne mase prije natoka na papirni stroj

2. voda za čišćenje i pranje dijelova stroja

3. voda za brtvljenje i hlađenje

Ključna veličina za analizu i izradu mreže tokova

podaci radnog primjera [9] (tablica 1).

Proces se sastoji od jednog vanjskog izvora vode, koncentracije onečišćenja,

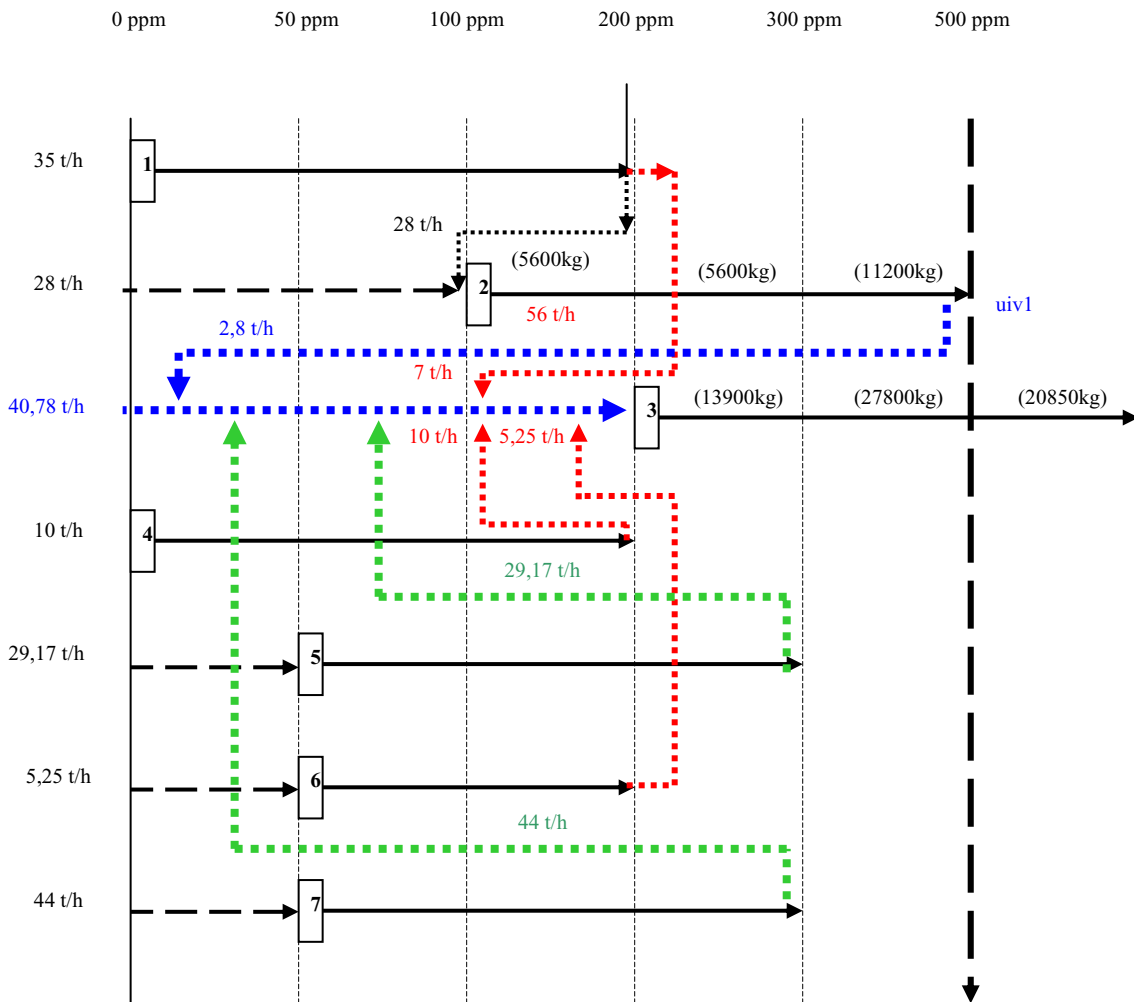
$c_{(viv)} = 0$ ppm, te od više unutarnjih izvora vode koncentracije onečišćenja, $c_{(uiv)} = 50, 100, 200, 300, 500, 650$ ppm.

Koncentracijski intervali slažu se obzirom na koncentracije onečišćenja vanjskih i unutarnjih izvora vode. Nakon izračuna količine onečišćenja u vodi u svakom koncentracijskom intervalu prema jednadžbi 1 i razvoja mreže, dobiven je konačni WSD dijagram tokova vode (slika 7).

Isto rješenje se dobije metodom Wanga i Smitha. Količina svježe vode smanjena je sa 264,5 t/h na 192,2 t/h tj. ušteda je 72,35 t/h, što godišnje iznosi 578 400 m³ vode.

Tablica 1. Ograničavajući podaci pojedinih operacija

Operacija	Onečišćenje	$c_{ul,max.} / ppm$	$c_{izl,max.} / ppm$	$\Delta m / (kg / h)$	$f_{lim} (t / h)$
1	TSS	0	200	7000	35,0
2	TSS	100	500	22400	56,0
3	TSS	200	650	62550	139,0
4	TSS	0	200	2000	10,0
5	TSS	50	300	8750	35,0
6	TSS	50	200	1050	7,0
7	TSS	50	300	13200	52,8



Slika 7. Cjeloviti WSD za zadani primjer sa pinch točkom

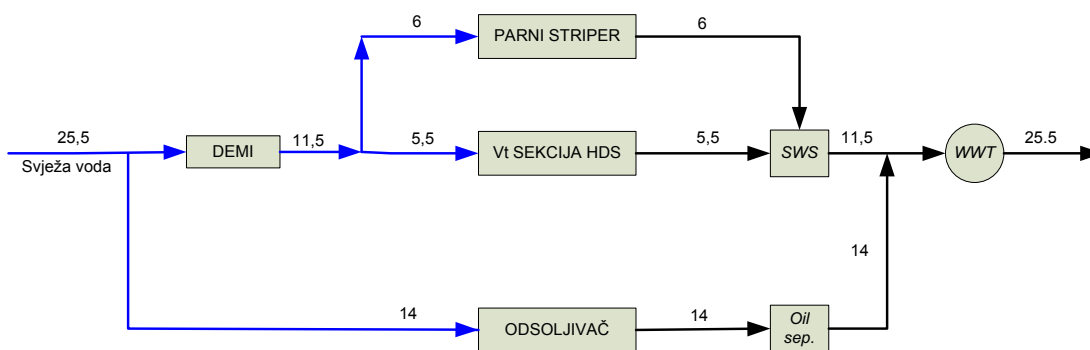
3.2 Radni primjer 2.

Smanjenje potrošnje procesne vode u rafineriji. Analizom su obuhvaćena tri podsistema koja koriste procesnu vodu, i sadrže gotovo sve procese u rafineriji. Prvi podsistem, parni striper, sastoji se od različitih procesa u kojima se koristi para. Taj podsistem koristi vodu točno određene čistoće i ispušta zauljenu otpadnu vodu sa manjim zagađenjima. Drugi podsistem, sadrži procese odsumporavanja vodikom u kojima se koristi injektirana voda u visokotlačnoj sekciji. Ovaj podsistem zahtjeva blago onečišćenu vodu i ispušta zauljenu otpadnu vodu sa većim količinama sumporovodika. Treći podsistem je odsoljivač uključen u process destilacije sirove nafte. Ovaj podsistem zahtjeva blago onečišćenu vodu i ispušta zauljenu otpadnu vodu

sa blagim onečišćenjima. Tri najveća zagađivača su sumporovodik, ulje i otopljene čestice. Oni se u slučajevima ponovne upotrebe uz regeneriranje otpadne vode uklanjaju pomoću dva procesa za obradu otpadnih voda koja postoje u rafineriji: striper za odkiseljavanje i jedinicu za odvajanje ulja. U ovom primjeru promatrat će se sumporovodik kao granično zagađenje, jer se ograničenja ostalih onečišćavala nalaze ispod ograničenja za sumporovodik (slika 8).

Prije smanjenja potrošnje vode, proces koristi 25,5 t/h svježe vode. Podaci o limitirajućim koncentracijama sumporovodika i potrebni protoci nalaze se u tablici 2.

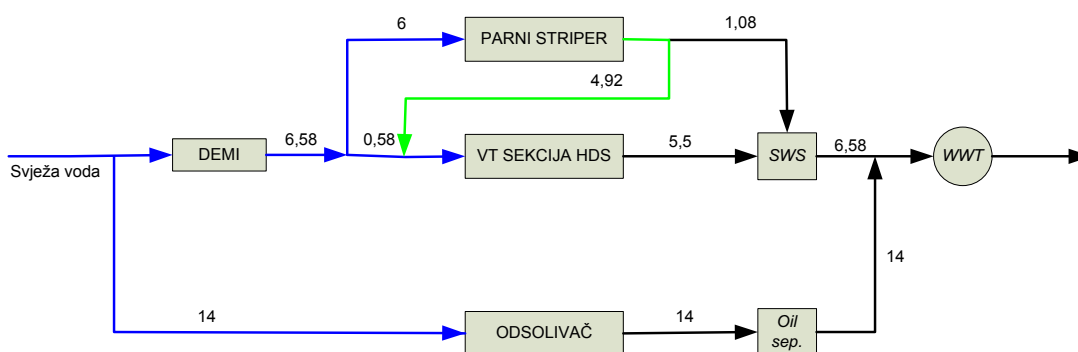
Slijedom osnovnih principa metodologije dobivena su rješenja prikazana na slikama 9, 10 i 11.



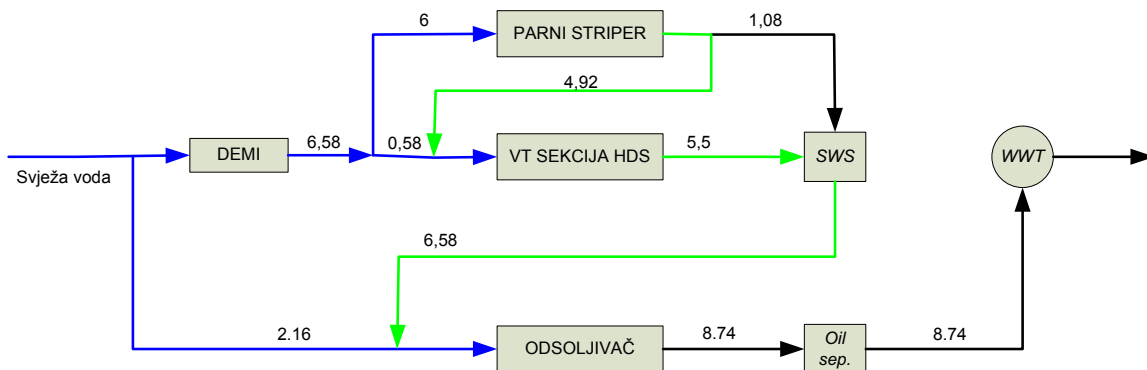
Slika 8. Postojeće stanje tri podsistema koja zagađuju vodu

Tablica 2. Potrebni podaci za analizu sustava

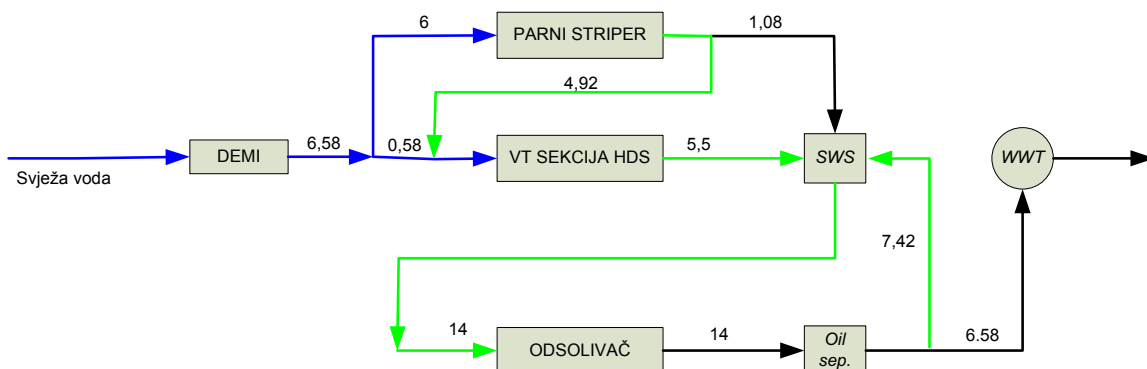
	Protok, th^{-1}	C_{in} , ppm	C_{out} , ppm	Δm , kg h^{-1}
Parni striper	6	0	391	2,35
VT sekcija HDS	5,5	350	16 300	87,73
Odsoljivač	14	20	43	0,32



Slika 9. Smanjivanje potrošnje vode ponovnom upotrebom (th^{-1})



Slika 10. Smanjivanje potrošnje vode ponovnom upotrebom i regeneracijom (th^{-1})



Slika 11. Smanjivanje potrošnje vode ponovnom upotrebom, regeneracijom i recirkulacijom (th^{-1})

4 ZAKLJUČAK

U radu je dan sažeti prikaz smanjenja potrošnje vode na dva industrijska procesa. Detaljan proračun nije prikazan u radu jer bi zahtijevao previše prostora.

Analiziranjem rješenja za smanjenje potrošnje vode na procesima, vidi se da je moguće doći do znatnih ušteda kako na samoj potrošnji vode tako i na smanjenju troškova vezanih uz obradu vode i plaćanja naknada za vodu. Za procjenu isplativosti ulaganja u promjene treba napraviti detaljnu analizu procesa. Ono što je sigurno problem koji je uočen na danim procesima, je nedostatak mjerenih podataka o onečišćenjima na izlazima iz procesnih jedinica što bi po IPPC direktivi trebalo napraviti. Uglavnom se zagađenja mjere prije sustava obrade otpadne vode što nije dovoljno za ovakvu analizu.

5 POPIS OZNAKA

$C_{\text{ul},\text{max}}$ – maksimalna koncentracija onečišćenja u vodi na ulazu u operaciju, ppm

$C_{\text{izl},\text{max}}$ – maksimalna koncentracija onečišćenja u vodi na izlazu iz operacije, ppm

$C_{\text{kon},j}$ – konačna koncentracija za interval j , ppm

$C_{p\text{č},j}$ – početna koncentracija za interval j , ppm
 Δm – količina onečišćenja u vodi koja prolazi kroz operaciju, kg/h

$\Delta m_{k,j}$ – količina onečišćenja za operaciju k u intervalu j , kg/h

f_{lim} – granični protok, t/h

$f_{k,j}$ – protok za operaciju k u intervalu j , t/h

Skraćenice:

BFW – napojna kotlovska voda

D – raspodjelnik tokova

M – mješač tokova

N_{int} – broj intervala

N_{op} – broj operacija

$N_{\text{uiv},j}$ – broj unutarnjih izvora vode za interval j

$N_{\text{viv},j}$ – broj vanjskih izvora vode za interval j

u_{iv} – unutarnji izvor vode

v_{iv} – vanjski izvor vode

TSS – ukupne suspendirane čestice

6 LITERATURA

1. Smith, R.: Chemical process design and integration, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2005.
2. Mann, J.G.; Liu, Y.A. : Industrial water reuse and wastewater minimization, Mc Graw-Hill, New York, 1999
3. Smith, R.: Wastewater minimization; In: Ros-siter A. Editor. Waste minimization through process design, Mc Graw-Hill, New York, 1995., str.3-108
4. Bagajewicz, M.: A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants, Computers and Chemical Engineering 24, (2000.), str. 2093-2113.
5. Gomes, J.F.S. ; Quieroz, E.M. ; Pessoa, F.L.P.: A design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant, Journal of Cleaner Production xx, (2005.), str. 1 – 12
6. Wang, Y.P.;Smith, R.: Wastewater minimization, Chemical engineering Science, vol 49. (1994.), str 981-1006
7. Mann, J.; Liu, Y.A.: Programski sustav "Water design", CD
8. Yang, Y.H.; Lou, H.H.; Huang, Y.L.: Synthesis of an optimal wastewater reuse network, Water management, vol. 20., (2000.), str. 311-319
9. Kauzlarić Z., Minimizacija potrošnje vode na procesima, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, zagreb, 2006

ZADARSKA ISKUSTVA PRI IZGRADNJI I ODRŽAVANJU SUVREMENOG SUSTAVA ODVODNJE OTPADNIH VODA U RH-ZADAR

ZADAR'S EXPERIENCES IN WASTEWATER TREATMENT SYSTEM CONSTRUCTION AND MAINTENANCE RH-ZADAR

Grgo Peronja

Odvodnja d.o.o., Hrvatskog sabora 14, Zadar

SAŽETAK

U radu je dan prikaz trenutnog stanja odvodnje otpadnih voda u Republici Hrvatskoj s kritičkim osvrtom na postojeću zakonsku regulativu. Analiziran je ustroj i organizacija tvrtki za odvodnju. Isto tako dan je prikaz iskustava pri izgradnji i održavanju sustava odvodnje i obrade otpadnih voda u gradu Zadru.

Ključne riječi: odvodnja, Zadar, uređaj za pročišćavanje

ABSTRACT

In this work is given Current state of wastewater collection in Croatia with critical view on existing legislation. Wastewater treatment and collection companies organization are analyzed. Experiences in building and maintenance of wastewater system of collection and treatment in city of Zadar are also given.

Keywords: collection, Zadar, wastewater treatment plant

1 UVOD – odvodnja otpadnih voda u Hrvatskoj

Potaknut višegodišnjim radom u praksi, te saznanjem o stanju ove djelatnosti, osjećam potrebu ukazati na nedovoljnu razvijenost sustava odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda u Hrvatskoj.

Ovakva situacija rezultanta je niza uzroka:

- dugogodišnji neadekvatan razvoj odvodnje otpadnih voda, daleko najsporiji od svih elementarnih infrastrukture (vodo i elektro opskrba, telefonija i slično)

- ustroj tvrtki na način vodoopskrbe i odvodnje ili komunalne tvrtke s nizom djelatnosti, gdje je odvodnja uvijek potcjenjena i u drugom planu,

- neatraktivnost ove djelatnosti, koja rezultira vrlo malim brojem praktičara svih razina struke,

- skupoća izvedbe mreže

- politička neatraktivnost zahvata koji dugo traju, skupo koštaju, a rezultati nisu tako očiti kao kod drugih djelatnosti (dobili vodu!, dobili struju!, dobili odvodnju?)

- edukacijsko nasljeđe, gdje su otpadne vode tabu

tema, često pogrdnog pridjeva, a tradicija zbrinjavanja je nikakva

- djelatnost crpljenja, odvoza i deponiranja fekalnog otpada iz septičkih jama potpuno je nesređena, a količine ogromne

- nedovoljno informiranje i senzibiliziranje javnosti o važnosti i potrebama sustava odvodnje otpadnih voda

Neke od navedenih stavki potrebno je razložiti, detaljnije obraditi, radi razumjevanja i predlaganja mjera za boljitak.

Dugogodišnji neadekvatan razvoj odvodnje otpadnih voda:

Drugu polovicu 20. stoljeća obilježile su mnoge razvojne, demografske, političke i ine promjene, praćene manjim razvojem infrastrukture uopće. Na područjima elektro i vodoopskrbe, telefonije i prometa, manji su zaostaci nego u katastrofalnom nedostatku elementarne odvodnje otpadnih voda, a o pročišćavanju da i ne govorimo.

Adekvatno zbrinjavanje otpadnih voda, sustavom odvodnje, pročišćavanja i ispuštanja kroz zadovoljavajuće ispuste potrebno je suvislo riješiti u mnogim gradovima i mjestima u Hrvatskoj. Sam sustav odvodnje postoji samo u središtima i urbanim predgrađima većih gradova, gdje su velike cjeline neobuhvaćene istim. Pokrivenost ovom infrastrukturom mjeri se udjelom ekvivalent stanovnika (ES) i područno. Povoljniji je odnos ES, jer su najnaseljeniji industrijski najrazvijeniji dijelovi gradova izvedeni, te takvim mjerilima postotak obuhvaćenosti samo gradskog stanovništva možda doseže polovicu. Područno, zbog dislociranosti dijelova gradova, dvije trećine prostora nemaju nikakav sustav odvodnje.

Izvan gradova zbrinjavanje otpadnih voda je prava rijetkost, najčešće vezana uz turistički ili gospodarski kompleks.

Ukupno gledano, odvodnju otpadnih voda, bar kao sustav bez pročišćavanja i tehnički riješenih ispusta, uživa tek polovica stanovništva Hrvatske.

Istovremeno, dugogodišnje dotjerivanje broji stvara privid bolje situacije, prikrivajući stvarno

stanje. Tako najnoviji popis stanovništva iskazuje da 4.066.487 stanovnika ima vodoopskrbu, a oko 4.034.565 kanalizaciju!!! Dovoljno bi bilo usporediti podatke vodovoda o isporučenoj vodi i podatke pročišćivača o pročišćenoj vodi, gdje bi se iskazao veliki nerazmjer koji pobija ovu tvrdnju. Obrasci koji se desecima godina ispunjavaju i vodovodi i odvodnje ih dostavljaju ministarstvima, Hrvatskim vodama, statistikama i sl., rađeni su konfekcijski i imitiraju slične iz mnogo uređenijih država po pitanju odvodnje, ni u jednom dijelu ne uvažavajući naše postojeće stanje. Puni su brojki o profilima i duljinama cjevovoda, starosti i slično, bez usporedbi s potrebama, opremljenošću i izgrađenošću, dakle bez saznanja o stanju na pojedinom području. Iz takvog obrasca slijedi da npr. Zadar ima 130 km mreže, a što to znači za Zadar nije vidljivo. Nigdje se ne sagledava razlika količine isporučene i odvodnjom obuhvaćene vode, pa su velike količine nezbrinute otpadne vode jednostavno nestale. Sustavno riješeno pitanje odvoza iz septičkih jama rijetka je pojava, te se ta djelatnost obavlja stihijski.

Navedene činjenice mogu biti uzrok onečišćenju podzemnih voda, površinskih vodotokova i mora.

Kao direktnu posljedicu takvog stanja, prvo nacionalno izvješće o ispitivanju kakvoće voda u Hrvatskoj u 2000. godini pokazalo je nezadovoljavajuću kvalitetu površinskih voda (mikrobiološki).

Jedina svijetla točka je Jadranski projekt, koji je namijenjen isključivo odvodnji i pročišćavanju otpadnih voda i obuhvaća niz projekata i naselja.

Zakonska regulativa neusklađena sa s potrebama bržeg razvoja:

Zakon o komunalnoj djelatnosti odvodnju otpadnih voda stavlja u djelokrug lokalne samouprave, često neekipirane, financijski i stručno nemoćne za rješenje takve zadaće, naročito u manjim sredinama. Istovremeno na snazi su vrlo strogi zakoni o okolišu, vodama, otpadu i slično, koji uvjetuju velika sredstva, stručnost, vrijeme i političku volju za izradu studija, projekata svih nivoa, prije same gradnje, koja opet iziskuje dodatne napore.

Visoki standardi uvjetovani zakonskim propisima teško su provedivi bez financijske i stručne pomoći šire zajednice.

Ukoliko zakone ne smijemo mijenjati radi poštivanja standarda EU, moramo poduzeti unutarnje promjene u ustroju i financiranju djelatnosti odvodnje otpadnih voda, koje bi rezultirale dinamičnijim razvojem. Financijska pomoć države za izradu studija odvodnje područja koja nisu to u stanju provesti, promjena ustroja komunalnih tvrtki, te kao posljedica, promjena načina financiranja, prve su i hitne mjere koje treba provesti.

Postojeća zakonska regulativa također neadekvat-

no rješava problematiku odvoza fekalija iz septičkih jama. Nizom zakona gotovo je nemoguće legalno odvoziti fekalije iz septičkih jama i odlagati ih na odlagalište koja udovoljava zakonskim propisima, uz korektna vozila i način zbrinjavanja. Prijevoz bi često morao biti na udaljenosti 100 km do uređaja, cijene bi bile astronomske, pa u načelu strada okoliš, vozi se vozilima registriranim za vlastite potrebe, naplaćuje se gotovinom (PDV, porezi, naknade) itd.. Prema podacima Zavoda za statistiku 2001. god. kontrolirano je prevezeno 68.856 t infektivnog otpada (u ovoj klasifikaciji su bili klaonički i fekalni otpad)., što odgovara potrošnji 1500 stanovnika godišnje!

Zakon o vodama razrađuje vodu u više od 200 članaka, a odvodnja te iste vode spominje se gotovo sporadično u dva, tri članka, više u kaznenim odredbama.

Zakoni odvodnju otpadnih voda nedovoljno obuhvaćaju, ondje gdje postoje strogi su i teško provedivi, osim vrlo razrađenih kaznenih odredbi, a inicijativa se spušta na najniži nivo lokalne samouprave.

Ustroj tvrtki na način vodoopskrbe i odvodnje:

Jedan od razloga maćehinskog odnosa prema odvodnji jest i uobičajeni ustroj Vodovod i Odvodnja, gdje ljudi rade u Vodovodu, čak ne izgovarajući ono nužno zlo od Odvodnje. Takav je i postament samih društava, vodoopskrba zapošljava više djelatnika, inženjeri se nadmeću za posao u vodovodu, uostalom i VKV, KV, NKV zaposlenici, nitko neće rado u onaj drugi dio – Odvodnju.

Voda donosi novac, razvoj vodoopskrbe znači i povećanje naplate, odvodnja donosi troškove, ionako se naplaćuje u cijeni vode, samo taj naplaćeni dio nije se nikada i trošio u odvodnju. Unutar društva, novci se lako preraspoređuju a kako zaposlenika u dijelu vode ima 5 – 6 puta više od onih u odvodnji, tako su i njihovi troškovi već, a znatna je razlika i u razini stručne spremlje, gdje je u vodoopskrbi prosječno znatno viša.

Uglavnom, u tvrtkama se ne razlikuje prihod od odvodnje u cijeni vode, kako bi se trošio u dijelu odvodnje (uz neki faktor dijela zajedničkih službi i troška, sukladno broju djelatnika), već se sve odluke donose globalno, uvijek na štetu odvodnje.

Tako u dijelu cijene odvodnja sudjeluje s prosječnih respektabilnih 23%, ali se desecima godina ne izdvoji ni približno toliko za funkciju ili razvoj dijela odvodnje.

Rezultat navedenog je podređeni položaj djelatnosti, tako da se svi naguravaju oko vode, a odvodnja je skoro kao kazna.

Svjedoci smo razdvajanja pošte i telekomunikacija, INE, cesta, pa hitno treba razdvojiti vodoopskrbu

i odvodnju. Samostalna odvodnja imati će više prostora za djelovanje, samostalno će trošiti svoj dio, što sada nije slučaj, a imati će i veću odgovornost prema rezultatima rada.

Oko 70% je pokrivenost vodoopskrbom, a mnogo manju odvodnjom, tako da nužan ustroj samostalne odvodnje, može biti jedan od važnijih oslonaca pri hitno potrebitom razvoju sustava odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, ali i održavanja postojećeg. Takvim ustrojem porasla bi opremljenost, stručnost i odgovornost u poslu samostalnih vodovoda i odvodnji.

Izuzimanjem sustava odvodnje u samostalni rezultat će mnogo boljim rezultatima nego do sada, moći će se sagledati stvarne mogućnosti i razvojne perspektive.

Što se tiče financiranja, radi ilustracije, na stručnom skupu u Opatiji listopada 2002. godine prof. Jure Margeta procijenio je da će po dovršetku izgradnje cjelokupnog sustava odvodnje potrebna cijena odvodnje iznositi 8 kn/m³. I ovaj podatak pokazuje golemi raskorak od današnje prosječne cijene od cca. 1,5 kn/m³, do potrebite u konačnici. Dakle, razvoj kroz izgradnju mora pratiti i cijena za održavanje.

PRIJEDLOG :

1. Izdvajanje Odvodnji iz sustava Vodovoda i Odvodnje, kao samostalne tvrtke.

2. Donošenje Zakona o odvodnji i pročišćavanju otpadnih voda.

3. Donošenje regulative koja uređuje djelatnost crpljenja, odvoza i deponiranja fekalnog otpada, na način da olakša bavljenje tom djelatnošću zbog općih interesa (zaštita okoliša, zaštita vodotoka i podzemnih voda, zaštita stanovništva), olakšica pri uvozu fekalaca, "mekšeg" pravilnika o odlaganju i prijevozu fekalnih voda komunalnog tipa, nužno je radi ogromnih količina otpadne vode u septičkim jamama.

Iskustva pri izgradnji i održavanju suvremenog sustava odvodnje:

Početak svake realizacije nekog projekta je odluka o realizaciji, po mogućnosti podržana od strane lokalne zajednice, te izrada Studije odvodnje oborinskih i otpadnih voda područja grada ili mjesta. Studija nameće daljnji tijek događanja svojom koncepcijom.

Prvi slučaj jest da dio sustava postoji i treba graditi dalje. Držeći se Studije smanjuje se mogućnost paušalnog pojedinačnog rješenja, koje poslije može izazvati goleme probleme. Svi prostorni planovi i detaljni planovi zajednice trebaju biti vezani uz Studiju odvodnje, tako da eventualno izgrađeni dijelovi s privremenim rješenjem budu u svrhu konačnog rješenja, a ne u koliziji s istim.

U trenutku izrađene Studije i postojanja dijela sustava, izuzetno je važno da stručnjaci iz postojećih komunalnih tvrtki sudjeluju u daljnjem projektiranju i izgradnji sustava odvodnje i predlože lokalnoj zajednici prioritete.

Prilikom određivanja prioriteta trebalo bi, što je moguće više, rješavati funkcionalne cjeline. Praksa je pokazala da gradnja djelića koji će poslije profunkcionirati često dovodi do nefunkcionalnosti. Kada je cjelina funkcionalna odmah po izgradnji, moguće je uočiti probleme, izvoditelj i nadzor su još prisutni, garantni rok nije istekao, pa se u pravilu takvi problemi u hodu rješavaju s minimalnim teškoćama i financijama. Također, funkcionalna cjelina dozvoljava daljnje širenje mreže, ima izuzetan prijem kod građana i ostalih korisnika, što se odražava i na lokalnu zajednicu. Podrška lokalne zajednice je temelj konkurencije prema Hrvatskim vodama, Ministarstvima i EU fondovima, a svi oni blagonaklonije gledaju na funkcionalne cjeline.

Prilikom gradnje suvislog sustava odvodnje treba što prije kvalitetno riješiti mjesta ispusta u prijemnik i prethodno čišćenje prije ispuštanja (npr. automatskim rešetkama s hidrauličnim prešama), pa tek tada napredovati u širenju mreže spojene na taj ispust. U suprotnome, koncentracija prikupljenih otpadnih voda bez ikakvog predtretmana i nedovoljno izgrađenog ispusta, dovodi do ekološki neprihvatljivog zagađenja i mijenjanja osobina recipienta.

Prespajanje septičkih jama na sustav odvodnje treba biti zadnji korak, dakle spoj na izgrađeni sustav. Podmorski ispust s prethodnim čišćenjem preko automatskih rešetki s pužnim transporterom i hidrauličnom presom je odlično prijelazno rješenje do izgradnje Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Takav slučaj je i u Zadru s podmorskim ispustom Borik, koji je odlično funkcionirao 5-6 godina do izgradnje Uređaja, a ispitivanja kvalitete mora nisu pokazala povećanje zagađenja. Dobro projektiran ispust i predtretman daju vremena lokalnoj zajednici i komunalnom društvu da izgradi suvremen uređaj bez vremenskog limita.

Sanacija izvedena 1995. – 2005.

Niz postojećih cjevovoda 1994. god. su najbližim putem išli u more, bez podmorskog ispusta i pročišćavanja, (označeno je smeđom bojom). Zagađenje mora i zraka bilo je na rubu izdržljivosti. Sanacija je provedena izgradnjom crpnih postaja "niske" zone, uz more, s krilima kolektora duž obale, koji sijeku postojeće direktne ispuste, te prikupljaju otpadne vode, tlačnim cijevovodima, iste precrcpljuju na glavni kolektor "srednje" zone i dalje prema glavnom podmorskom ispustu.

Prilikom projektiranja osnovica je bila "Studi-



Slika 1.



Slika 2.

ja odvodnje grada Zadra“ i geodetske snimke postojećeg stanja s direktnim ispuštima, te kolektori crpnih postaja postavljeni tako da obuhvate sve ispuste, isti podaci su diktirali i dubne bazena crpnih postaja. Po izgradnji sustava crpnih postaja, rezultati analiza mora pokazuju golemo poboljšanje.

Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda u Zadru
Grad Zadar podijeljen je u dvije zone:

- sustav odvodnje “Centar” Zadar
- sustav odvodnje “Borik” Zadar (Borik, Diklo, Pun-tamika, Dražanica, Brodarica i u prvoj fazi Novi Bo-kanjac)

Sve fekalne otpadne vode sustava odvodnje “Borik” Zadar dolaze na uređaj za pročišćavanje

gdje se vrši prethodno (mehaničko) pročišćavanje i I stupanj pročišćavanja.

Predhodno pročišćavanje – čisto mehaničko pročišćavanje kojim se preko finih automatskih rešetki/sita (profil otvora sita 2 mm) vrši izdvajanje plivajućeg i ostalog otpada iz otpadnih voda. Izdvo-jeni otpadni materijal se dehidrira, presa i prihvaća u kontinuitane biorazgradive plastične vreće koje se odlažu u kontejner do odvoza na komunalnu de-poniju.

I. stupanj pročišćavanja – obrađuje otpadnu vodu koja je prošla postupak mehaničkog pročišćavanja.

Iz otpadne vode uklanja se najmanje 50% sus-pendiranih tvari i vrijednost BPK5 (petodnevna

Tablica 1. podaci Zavoda za javno zdravstvo – Zadar

POKAZATELJ	UZORKOVANJE MORA		MDK
	prije zatvaranja ispusta	nakon zatvaranja ispusta	
Temperatura °C	12,00	22,50	
Suspendirane tvari mg/l	3,00	< 0,5	
ph vrijednost *	8,10	7,90	7,8 - 8,4
Otopljeni kisik mg/l *	7,57	5,02	
Zasićenje kisikom %	87,80	77,30	70 - 120
BPK5 mg/l	6,38	2,47	
Amonijak mgN/l	0,290	0,020	0,1
Nitriti mgN/l	< 0,005	< 0,005	
Nitrati mgN/l	0,06	0,043	
Fosfati uk. mgP/l	0,084	0,006	
Deterđenti anionski mg/l	0,171	< 0,050	
Ukupna ulja i masti mg/l	0,013	0,029	
Mineralna ulja mg/l	< 0,001	0,003	
Broj aerobnih bakterija 1ml/37 °C	3.200	65	
Ukupni koliformi /100 ml	15.700	140	500
Fekalni koliformi /100 ml	4.200	22	100

biološka potrošnja kisika) smanjuje minimalno 20% od koncentracije ulazne otpadne vode. Prikupljeni mulj se neutralizira vapnom i dodatno dehidrira te trakastim transporterima evakuira u spremnik i odvozi na deponiju.

Kapacitet uređaja je maksimalno 15000 ES (ekvivalent stanovnika) za I stupanj pročišćavanja što odgovara zimskom periodu rada. Sve fekalne otpadne vode koje su prošle prethodno pročišćavanje i I stupanj pročišćavanja ispuštaju se podmorskim ispustom (kopnena dionica 1205 m + podmorska dionica 1503 m), promjera cjevovoda Ø 500 mm na dubinu od 42 m.

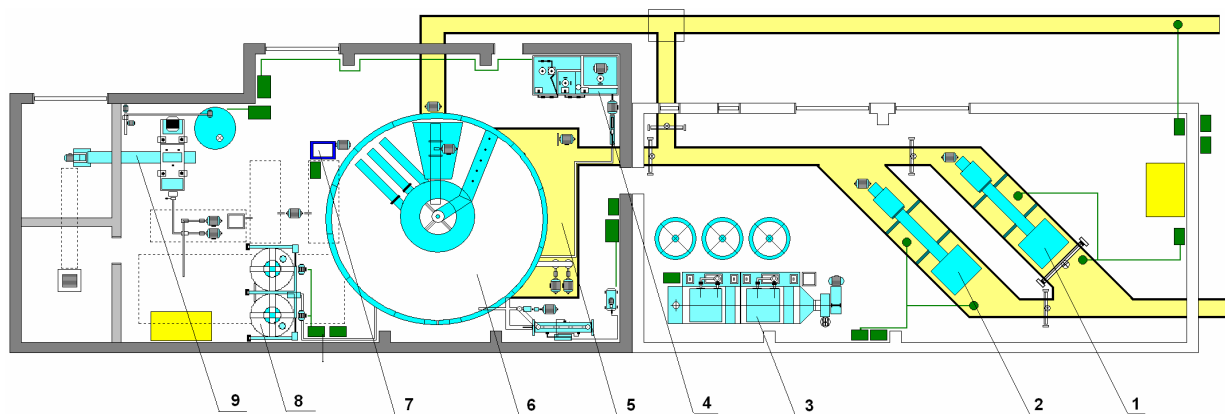
U ljetnom režimu rada za vrijeme turističke sezone maksimalni kapacitet uređaja je 32 000 ES ali samo za pethodni stupanj pročišćavanja. Što znači da sve fekalne otpadne vode koje dolaze na uređaj za pročišćavanje prolaze tretman predhodnog pročišćavanja i tlačnim cjevovodom se precrpljuju na uređaj za pročišćavanje "Centar" koji će osim I stupnja za pročišćavanje imati II stupanj pročišćavanja (biološko pročišćavanje) te po potre-

bi i III stupanj pročišćavanja (kemijsko).

Izgradnjom uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Borik stvoreni su preduvjeti za gradnju kanalizacijske mreže sustava odvodnje Borik.

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda "Centar" Zadar predviđen je za zbrinjavanje otpadnih voda koje generiraju mješoviti kanalizacijski sustav grada Zadra, gravitirajućih naselja (Polličnik, Murvica, Crno, dio Bibinja), te turističke i industrijske zone. Namjena uređaja je pročišćavanje otpadnih voda i evakuiranje tako pročišćenih otpadnih voda podmorskim ispustom na odgovarajućem mjestu u prijemnik – Zadarski kanal. Kopnena i podmorska dionica ispusta pročišćane otpadne vode su dužine $L = 1171 + 2003$ m, promjera cjevovoda ispusta Ø 1200 mm, na dubinu mora od 35 m.

Uređaj za Pročišćavanje otpadnih voda "Centar" dimenzioniran je za 100000 ES. II stupanj pročišćavanja podrazumijeva primjenu bioloških i drugih postupaka čišćenja kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspenditane tvari i BPK5 influenata za 70 do 90%, a koncentracija



1-2. Fine rešetke – sito 2 mm



3. Uređaj za prčišćavanje zraka



5. Egalizacijski bazen



6. Flotator



8. Stanica za pripremu i doziranje koagulanata



9. Dehidracija mulja



Vanjski izgled objekta



Pogled iz kruga Uređaja

Slika 1. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda "Borik" Zadar

KPK (kemiska potrošnja kisika) za najmanje 75%.

I FAZA izgradnje U. P. O. V. "Centar" – Zadar
odnosi se na kompletiranje prvog (I) + drugog (II)

TEHNOLOŠKO RJEŠENJE I. FAZE IZGRADNJE: "PRETHODNI STUPANJ" PROČIŠĆAVANJA:

Mehaničko čišćenje rešetka, sito i pjeskolov –



Slika 2. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda "Centar" Zadar

stupnja pročišćavanja za kapacitet do 100 000 ES.

• veličina i tip Uređaja

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda "Centar"

I. FAZA: do 100 000 ES

II. FAZA: do 200 000 ES

spada u "velike" uređaje za pročišćavanje u svim razvojnim fazama, i to:

mastolov "PRVI (I) STUPANJ" PROČIŠĆAVANJA:
Predhodno taloženje; taložnik, zgušnjivač, obrada mulja

"DRUGI (II) STUPANJ" PROČIŠĆAVANJA:

Jednostupanjski uređaj s aktivnim muljem uz odvojenu stabilizaciju mulja za potrebe I. faze izgradnje, osim definiranja buduće potrebne veličine lokacije uređaja, utvrđeni su i potrebni infrastrukt-

turni priključci koji će zadovoljiti i buduću izgradnju II. Faze, a i eventualno rješenje višeg stupnja pročišćavanja, a moraju se izgraditi već u I. Fazi izgradnje.

2 ZAKLJUČAK

Domaći ljudi, zainteresirani za svoju sredinu, nezamjenjivi su kadar komunalnih tvrtki koje održavaju sustave odvodnje. Svakodnevna kontrola rada crpnih postaja i ostalih postrojenja nije potpuno nadomjestiva daljinskim nadzorom, pa odgovornost i želja za kvalitetnim radom ljudi koji žive u toj sredini nemaju alternative. Isto se odnosi na stručnjake, inženjere, tehničare, koji svojim poznavanjem cjeline, gustoće naseljenosti, koncentracije otpadnih voda i konfiguracije terena daju dragocjeni savjet, te preporuku i pomoć lokalnoj zajednici, projektantima i izrađivačima studija. Rezultati takvog postamenta odmah će biti vidljivi, a posljedica je saznanje o svim dijelovima sustava u svakom trenutku i u svim okolnostima.

Razmjena iskustava ovakvog tipa je nedovoljna, jer mnoge uznapredovale sredine mogu pružiti veliku pomoć onima manje razvijenima. Međutim, manje sredine nedostavno sudjeluju na seminarima, ne odlaze dovoljno kod većih susjeda, često nemaju ni kadar za ravnopravnu raspravu, što čini ovakva namjenska druženja uz struku gotovo jedini način upoznavanja sa praksom.

Priprema i obrazovanje vlastitih ljudi nužna je potreba održivog razvoja u svakom segmentu življenja, pa tako i u sustavu odvodnje. Vodeći ljudi komunalnih tvrtki morali bi slati svoje ljude na stručne seminare i sastanke s firmama koje imaju određena iskustva, jer je način rada sa osposobljenim ljudima garancija uspjeha.

PRIRODNE ORGANSKE TVARI U PODZEMNIM VODAMA – OKSIDACIJA FENTON PROCESOM

NATURAL ORGANIC MATTER IN GROUNDWATER – OXIDATION BY FENTON PROCESS

¹B. Kalajdžić, ¹M. Kuleš, ¹M. Habuda-Stanić, ²Ž. Romić

¹ Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju, Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku, Kuhačeva 18, Osijek

² "Vodovod-Osijek" d.o.o., Poljski put 1, Osijek

SAŽETAK

Prirodne vode širom svijeta sadrže različite količine prirodnih organskih tvari. Fentonov proces pokazuje dobru učinkovitost u razgradnji i uklanjanju prirodnih organskih tvari iz podzemne vode. Uzorci podzemne vode obrađeni su Fentonovim reagensom i utvrđeni su optimalni procesni parametri. Učinkovitost je praćena primjenom UV-Vis spektroskopije.

ABSTRACT

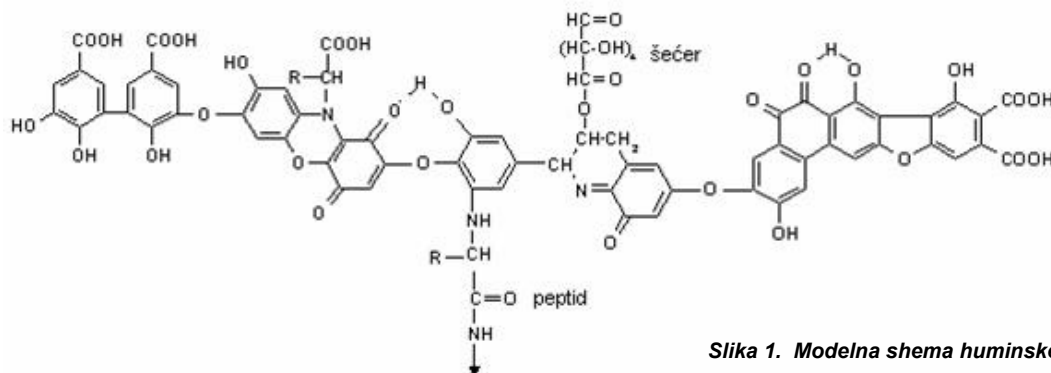
Natural water throughout the world contains natural organic matter in various concentrations. Fenton process has shown good efficiency in degradation and removal of natural organic matter from groundwater. Groundwater samples have been treated with Fenton reagent and process parameters have been optimized. Efficiency has been monitored through UV-Vis spectroscopy.

1 PRIRODNE ORGANSKE TVARI U VODI

Prirodne organske tvari (NOM-natural organic matter) kompleksna su smjesa organskih materijala koja nastaje biološkom razgradnjom biljnih i životinjskih materijala. NOM u najvećoj mjeri čine huminske kiseline te fulvinske kiseline, a u manjoj mjeri prisutne su hidrofilne kiseline, proteini, aminokiseline, lipidi i ugljikovodici (slika 1).

Prirodne organske tvari mijenjaju estetske karakteristike vode dajući joj neugodan okus, miris i žutosmeđu boju, a na sebe vežu anorganska i organska zagađenja te sudjeluju u njihovom prijenosu u ekosustavu. Njihova štetnost posebno dolazi do izražaja pri kloriranju vode. U vodi bogatoj organskim tvarima pri kloriranju nastaju različiti dezinfekcijski nusprodukti koji pokazuju kancerogeno, mutageno i teratogeno djelovanje (1,2). Najčešće identificirani halogenirani organski spojevi u vodi su trihalogenmetani (THM) i halogenoctene kiseline (HAA). Prirodne organske tvari važni su prekursori nastanka dezinfekcijskih nusprodukata i to najčešće huminske tvari (huminske i fulvinske kiseline) kao glavni prekursori THM-a (3, 4).

Obzirom na štetne posljedice prisutnosti prirodnih organskih tvari u vodi za piće, potrebno je pristupiti njihovom uklanjanju iz vode za piće. Za uklanjanje prirodnih organskih tvari iz vode mogu se primijeniti postupci poput koagulacije i flokulacije, adsorpcije na aktivnom ugljenu, ionske izmjene, membranske filtracije te oksidacijskih postupaka među kojima sve značajnije mjestu zauzimaju napredni oksidacijski postupci.

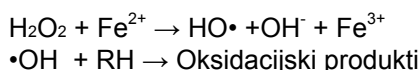


Slika 1. Modelna shema huminske kiseline

2 FENTONOV PROCES

Fentonov reagens ubraja se u skupinu naprednih oksidacijski postupka (AOP-Advanced Oxidation Process). Napredne oksidacijske procese definirao je Glaze (5) 1987. godine kao procese u obradi vode koji se odvijaju pri ambijentalnoj temperaturi i tlaku (ili blizu), a uključuju nastanak hidroksilnih radikala u suvišku. Hidroksilni radikali ($\text{OH}\cdot$) su aktivni sastojci odgovorni za razgradnju zagađenja. $\text{OH}\cdot$ je snažan, neselektivni oksidans koji vrlo brzo reagira s većinom organskih sastojaka oksidirajući ih do ugljikovog dioksida i vode.

Fentonov reagens je katalitička oksidativna smjesa iona željeza i vodikovog peroksida. U ovom procesu hidroksil radikali nastaju pri razgradnji vodikovog peroksida u prisutnosti dvovalentnog željeza (6).



Nastali hidroksil radikali imaju snažan oksidacijski potencijal i mogu oksidirati širok raspon organskih tvari.

Kada se doda H_2O_2 u otopinu koja sadrži Fe^{2+} ione, odvija se Fentonova reakcija rezultirajući oksidacijom Fe^{2+} i organskih tvari. Nakon reakcije najveći dio prisutnog željeza je u trovalentnom obliku i vrlo lako hidrolizira. Približavanjem pH vrijednosti neutralnom području gotovo svo željezo istaložit će se u obliku željezovog(III) hidroksida. Tako se uklanjaju i dodatne organske tvari adsorpcijom na nastali talog željezovog hidroksida (7).

Glavna prednost Fentonovog reagensa je sigurnost komponenata reagensa za rukovanje i sastojci nisu štetni za okoliš. Međutim, kao i kod ostalih postupaka i ovaj ima svoje nedostatke. To uključuje neselektivnu prirodu hidroksilnih radikala i moguću nastanak nusprodukata nepoznate toksičnosti. Pri uklanjanju NOM-a može doći do nastanka sastojaka hidrofobnije prirode nego polazni NOM i stoga težih za ukloniti iz vode.

3 UKLANJANJE PRIRODNIH ORGANSKIH TVARI IZ PODZEMNE VODE FENTONOVIM PROCESOM

Podzemne vode sadrže veće količine otopljenih tvari kao posljedicu interakcije hidrološkog ciklusa i biosfere i geosfere. Na taj način u vodu dospijevaju različite anorganske i organske tvari koje mogu biti i štetne za ljudsko zdravlje. Podzemne vode istočne Hrvatske, posebno područja grada Osijeka, karakterizira visoka tvrdoća i povišene koncentracije anorganskih kontaminanata poput željeza, mangana, amonijaka i arsena (8,9) te povišene koncentracije prirodnih organskih tvari, prvenstveno humin-

skih kiselina. Koncentracije prelaze maksimalno dopuštene vrijednosti regulirane hrvatskim zakonom (10) kao i preporuke Svjetske zdravstvene organizacije (11).

Uzorci podzemne vode uzeti su u pogonu za proizvodnju vode "Vodovoda – Osijek" koji vodom za piće opskrbljuje šire područje grada Osijeka. Crpilište "Vinogradi" je smješteno zapadno od grada i sastoji se od 18 bunara prosječne dubine 143m. Uzorci su uzimani na dovodu vode s crpilišta gdje dolazi miješana voda iz svih bunara i bez prethodne obrade koristili su se u ispitivanjima (tablica 1).

Tablica 1. Karakteristike zahvata podzemne vode grada Osijeka tijekom srpnja 2006. godine.

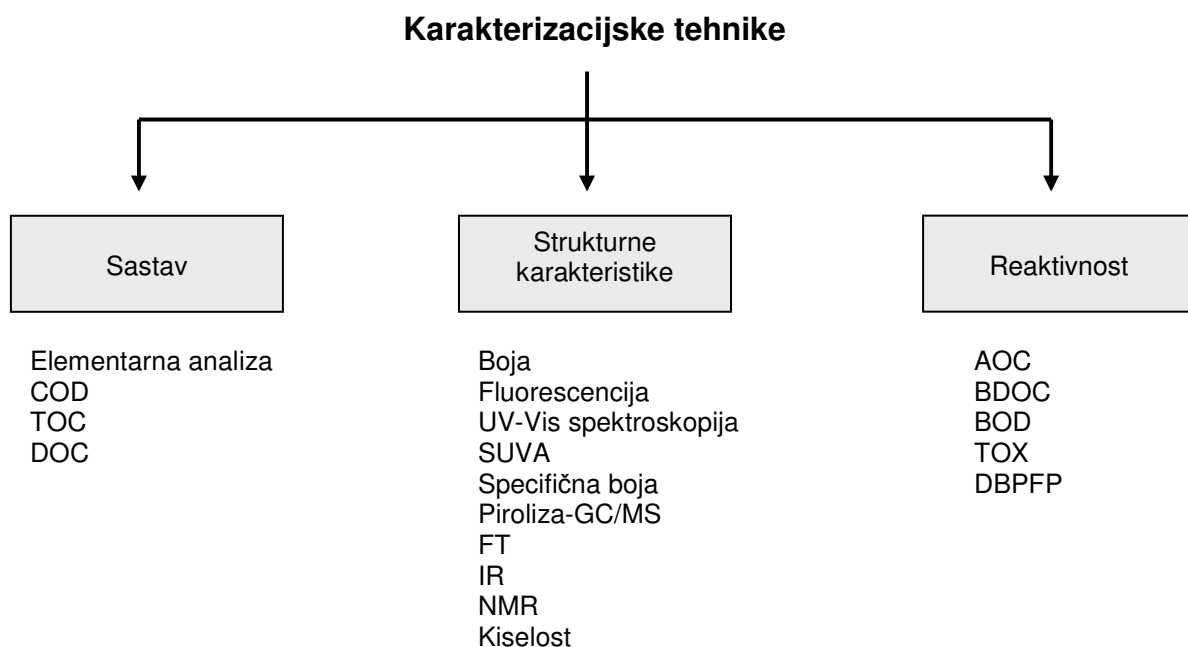
Parametar	Podzemna voda
$\text{UV}_{254} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	25,9
$\text{UV}_{254}/\text{UV}_{203}$	0,456
$\text{UV}_{250}/\text{UV}_{365}$	2,684
TOC (mg/L)	4,24
Fe (mg/L)	1,287
$\text{Tvrdoća (mg CaCO}_3\text{/L)}$	112,27

pH vrijednosti pri kojima se provodila Fentonova reakcija s uzorcima podzemne vode bile su 4,5; 5,5; 6,5 i 7,5. Koncentracija Fe^{2+} bila je 0,02 mM i 0,1 mM. Koncentracija od 0,02 mM Fe^{2+} je prirodna koncentracija dvovalentnog željeza u podzemnoj vodi ovog područja i u tim ispitivanjima dodatna količina željeza nije se dodavala. Koncentracija H_2O_2 bila je konstantna i iznosila 5 mM. Uzorci su nakon miješanja kroz 30 minuta, profiltrirani.

3.1 UV-Vis spektroskopija

Prirodne organske tvari imaju složenu heterogenu strukturu stoga ne postoji analitička metoda koja bi ih u potpunosti strukturalno i funkcionalno definirala. Svaka od analitičkih metoda otkriva pojedini aspekt strukture prirodnih organskih tvari (slika 2.). Među analitičkim metodama izdvajaju se spektroskopske tehnike koje imaju niz prednosti: nedestruktivne su, potrebna je mala količina uzorka za analizu, jednostavne su i ne zahtijevaju posebnu pripremu uzorka. One daju informacije o molekularnoj strukturi i kemijskim i funkcionalnim svojstvima NOM-a (13,14). UV-Vis spektroskopijom moguće je pratiti strukturalne promjene huminskih tvari iza-

PRIRODNE ORGANSKE TVARI



Slika 2. Analitičke metode za karakterizaciju prirodnih organskih tvari (12)

zване oksidacijskim postupcima (15,16). Kromofori odgovorni za apsorpciju sadrže konjugirane dvostruke veze i slobodne elektrone (17). Apsorbancija je posljedica prisutnosti aromatskih skupina (18). Unutarnje vibracije i rotacije molekula i intermolekularne interakcije također utječu na spektar (19). Apsorbancija se povećava s povećanjem pH, aromatičnosti, ukupnog sadržaja ugljika i molekularne težine (20). Huminske tvari pokazuju snažnu apsorpciju u UV-Vis području (190-800 nm), posebno u UV području. UV-Vis spektar huminskih tvari smanjuje se s povećanjem valne duljine i to monotonno ne pokazujući nikakve maksimume ili minimume (13,17).

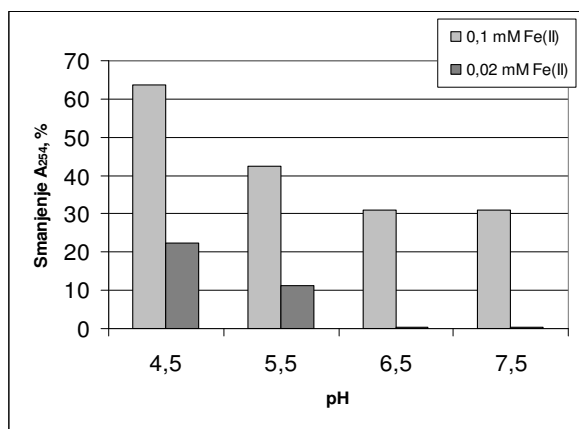
Apsorpcijska svojstva često se na različite načine koriste za karakterizaciju otopljenih organskih tvari u prirodnim vodama. U literaturi se spominju različite valne duljine (250, 254, 260, 270, 280, 300, 365, 400, 436, 465 nm) kao i omjeri valnih duljina (A_{250}/A_{365} , A_{254}/A_{365} , A_{254}/A_{436} , A_{365}/A_{465} , A_{465}/A_{665}) pomoću kojih se nastojalo provesti spektralnu diferencijaciju huminskih tvari (13,14,16,21).

3.1.1 Sadržaj prirodnih organskih tvari u vodi

Među različitim valnim duljinama koje se mogu upotrijebiti u analizi prirodnih organskih tvari u vodi najčešće se koristi valna duljina od 254 nm. A_{254} koristan je posredni pokazatelj sadržaja prirodnih organskih tvari kao i općenito organskih tvari u vodi

(22,23). Pokazatelj je prije svega udjela aromatskih komponenata u organskim tvarima.

Fentonov proces primijenjen je za obradu uzoraka podzemne vode grada Osijeka, učinkovitost je praćena mjerenjem apsorpcije pri 254 nm. (slika 3)



Slika 3. Smanjenje A_{254} tijekom Fentonovog procesa; uzorci podzemne vode grada Osijeka; srpanj 2006.; A_{254} poč. $25,9 \text{ m}^{-1}$

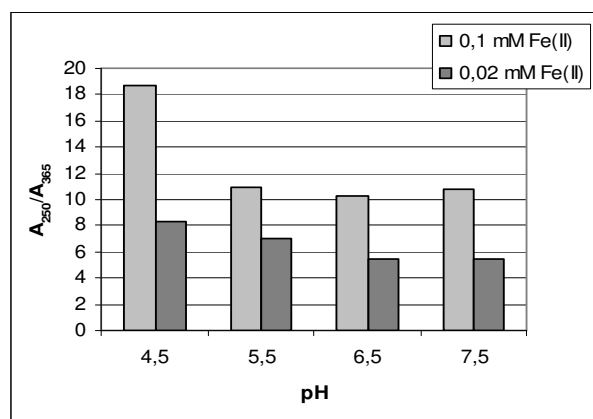
Smanjenje A_{254} tijekom Fentonovog procesa; uzorci podzemne vode grada Osijeka; srpanj 2006.; A_{254} poč. $25,9 \text{ m}^{-1}$. Razgradnjom organskih tvari apsorpcija se smanjuje. Pri optimalnim uvjetima postignuto je smanjenje apsorpcije nešto veće od 60 %. pH vrijednost ima važnu ulogu u Fentono-

vom procesu. Bolji rezultati postignuti su pri nižim pH vrijednostima koje pogoduju Fentonovoj reakciji dok se približavanjem pH realnim uvjetima (pH 7,5) uspješnost razgradnje organskih tvari smanjuje. Koncentracija dvovalentnog željeza također je važan parametar. Značajno niži rezultati postignuti su pri nižoj koncentraciji željeza odnosno kada se Fentonov proces odvija pri koncentraciji željeza koje je prirodno prisutno u podzemnoj vodi (0,02 mM). Posebno je to izraženo pri višim pH vrijednostima kada je smanjenje A_{254} zanemarivo.

3.1.2 Molekularna veličina

Za predviđanje molekularne mase može se upotrijebiti omjer A_{250}/A_{365} (14,24,25). Utvrđeno je da postoji dobra korelacija danog omjera i molekularne veličine i aromatičnosti. Veća vrijednost ovog omjera upućuje na smanjenje molekularne mase te se ovaj omjer može koristiti kao indikator degradacije otopljenih organskih makromolekula do organskih tvari manje molekularne mase.

Primjenom Fenton procesa dolazi do razgradnje organskih tvari. Velike makromolekule razlažu se do međuprodukata manje molekularne mase, a jedan dio se dalje razgradi do CO_2 i H_2O . Smanjenje molekularne mase praćeno je određivanjem omjera apsorbancija izmjerenih pri 250 i 365 nm (A_{250}/A_{365}). Taj omjer u uzorcima podzemne vode iznosi 2,68, a nakon provedbe Fentonovog procesa pri optimalnim uvjetima ta se vrijednost penje na 18,67 što upućuje na smanjenje molekularne mase organskih tvari u uzorku. Povišenjem koncentracije željeza i sniženjem pH vrijednosti reakcija bolje napreduje što se očituje kroz razgradnju makromolekula na manje fragmente i vidljivo je kroz povećanje omjera A_{250}/A_{365} (slika 4.).



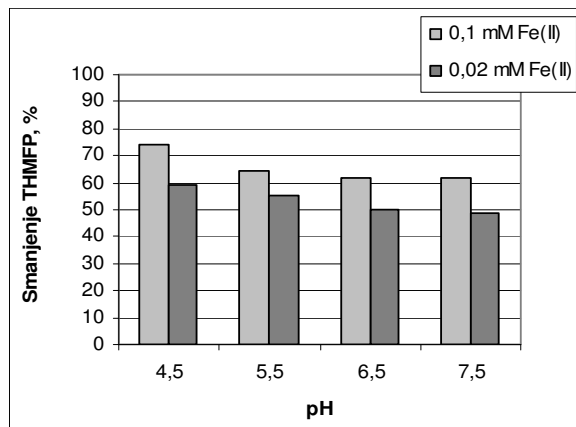
Slika 4. Promjena A_{250}/A_{365} tijekom Fentonovog procesa; uzorci podzemne vode grada Osijeka; srpanj 2006.; A_{250}/A_{203} podzemne vode = 2,68.

3.1.3 Potencijal nastanka trihalogenmetana

Određivanje potencijala nastanka trihalogenmetana (THMFP) je dosta složeno tako da se u literaturi susreće niz zamjenskih, posrednih parametara pomoću kojih se može predvidjeti THMFP. U tu svrhu različiti istraživači koristili su TOC (15), A_{254} (17), SUVA_{254} (4) kao zamjenske parametre koji dobro koreliraju s potencijalom nastanka dezinfekcijskih nusprodukata (DBPFP), posebice s THMFP-om. Omjeri apsorbancija pri različitim valnim duljinama mogu se također koristiti za predviđanje potencijala nastanka DBP-a. Omjer apsorbancija A_{254}/A_{203} upućuje na prisutnost aktivnih aromatskih prstena u prirodnim organskim tvarima i korelira s tendencijom NOM-a za reakciju s klorom pri čemu nastaje kloroform kao najčešći predstavnik THM-a (19).

Promjene u strukturi i kemijskom sastavu NOM-a, koje se događaju tijekom procesa fizikalno-kemijske obrade vode, utječu na reaktivnost NOM-a s dezinficijensima. Obrada Fentonovim reagensom izaziva strukturalne promjene na organskim tvarima što se odražava na potencijal nastanka THM-a praćenog preko posrednog parametra A_{254}/A_{203} .

THMFP se u velikoj mjeri smanjuje primjenom Fentonovog procesa te je zabilježeno smanjenje od 74% pri optimalnim uvjetima (slika 5.).



Slika 5. Promjena THMFP-a tijekom Fentonovog procesa; uzorci podzemne vode grada Osijeka; srpanj 2006.; A_{254}/A_{203} poč. 0,456.

Također se i kod praćenja uspješnosti Fentonovog procesa preko ovog parametra uočava pozitivan utjecaj povećanja koncentracije željeza i smanjenja pH vrijednosti.

4 ZAKLJUČAK

Prirodne organske tvari prisutne su u podzemnoj vodi te ih je prije upotrebe vode za piće potrebno ukloniti iz vode. Osječki vodovod u obradi vode koristi postupak koagulacije/ flokulacije te se na taj način dio organskih tvari ukloni iz vode, ali kon-

centracije ostaju oko gornje dopuštene granice. Fentonov proces učinkovit je u razgradnji i uklanjanju prirodnih organskih tvari iz podzemne vode. Primjenom optimalnih uvjeta mogu se postići dobri rezultati uklanjanja. UV-Vis spektroskopija dobra je metoda praćenja efikasnosti Fentonovog procesa. A_{254} dobar je posredni pokazatelj udjela organskih tvari u vodi te je uočeno značajno sniženje A_{254} tijekom Fentonove reakcije. Smanjenje molekularne mase praćeno je određivanjem omjera apsorbancija A_{250}/A_{365} . Vrijednost omjera se je tijekom provedbe Fentonovog procesa povećavala približavanjem optimalnim uvjetima što upućuje na smanjenje molekularne mase organskih tvari u uzorku. Fentonov proces imao je pozitivan utjecaj na sniženje THMFP-a te, primjenom odgovarajućih uvjeta, postoji mogućnost njegove primjene u kontroli dezinfekcijskih nusprodukata u vodi. Primjenom Fentonovog procesa postižu se dobri rezultati uklanjanja prirodnih organskih tvari, a ovaj bi postupak mogao biti i ekonomski prihvatljiv budući da su komponente Fentonovog reagensa relativno jeftine, a uz to je željezo u određenoj mjeri prirodno prisutno u podzemnoj vodi. Nakon provedenog istraživanja u laboratorijskim uvjetima, trebalo bi pristupiti ispitivanjima u poluindustrijskom mjerilu te procijeniti ekonomsku prihvatljivost ove tehnologije.

5 LITERATURA

1. P.D. Cohn, M. Cox, and P.S. Berger, Health and Aesthetic aspects of water quality. Water Quality and Treatment, R.D. Letterman (ur.), McGraw-Hill, Inc., New York, 1999.
2. P.C. Singer, Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products, Water Sci. Technol. 40, (1999) 25-30
3. M.L. Pomes, W.R. Green, E.M. Thurman, W.H. Orem, H.E. Lerch, DBP formation potential of aquatic humic substances. J Am Water Works Assoc 91 (1999) 103-115
4. D.A. Reckhow, P.C. Singer, R.L. Malcolm, Chlorination of humic materials: byproducts formation and chemical interpretations. Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1655-1664
5. W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. Ozone: Sci. Eng., 9 (1987) 335-352
6. C. Walling, Fenton's reagent revisited, Acc. Chem. Res. 8 (1975) 125-131
7. W.G. Kuo, Decolorizing dye wastewater with Fenton reagent, Water Res. 26 (1992) 881-886
8. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, B. Kalajdžić, Ž. Romić, Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution, Desalination 210 (2007) 157-162
9. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, Arsen u vodi za piće. Kem. Ind. 51 (2002) 337-342
10. Narodne novine: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Službeni list Republike Hrvatsk, No 182/04, 2004.
11. World Health Organization: Guidelines for Drinking Water Quality. Vol.1 Recommendations, 41, 174, Geneva, 1993.
12. B.H. Kornegay, E. Torres, K.J. Kornegay, NOM Characterization for Precursor Removal in Treatment Plant Design. Utilization of NOM Characteristics to Improve Process Selection and Performance - AWWA Workshop, Berlin, Germany, 2001.
13. J. Chen, B. Gu, E.J. LeBoeuf, H. Pan, S. Dai, Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. Chemosphere 48 (2002) 59-68
14. R.M.B.O. Duarte, E.B.H. Santos, A.C. Duarte, Spectroscopic characteristics of ultrafiltration fractions of fulvic and humic acids isolated from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent. Water Res. 37 (2003) 4073-4080
15. M. Fukushima, K. Tatsumi, S. Nagao, Degradation characteristics of humic acid during photo-Fenton processes, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 3683-3690

16. C.S. Uyguner, M. Bekbolet, Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today* 101 (2005) 267-274
17. K. Hautala, J. Peuravuori, K. Pihlaja, Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Res.* 34 (2000) 246-258
18. Y.P. Chin, G. Aiken, E. O'Loughlin, Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28, (1994) 1853–1858
19. G.V. Korshin, C.-W. Li, M.M., Benjamin, Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory, *Water Res.* 31 (1997) 1787- 1795
20. Y. Chen, N. Senesi, M. Schnitzer, Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41 (1977) 352-358
21. C.S. Uyguner, M. Bekbolet, Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter. *Desalination* 176 (2005) 47-55
22. R. A. Dobbs, R. H. Wise, R. B. Dean, The use of ultraviolet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. *Wat. Res.* 6 (1972) 1173-1180
23. I.N. Najm, N.L. Patania, J.G. Jacangelo, S.W. Krasner, Evaluating surrogates for disinfection by-products. *J.- Am. Water Works Assoc.* 86 (1994) 98-106
24. J. Peuravuori, K. Pihlaja Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Anal. Chim. Acta* 337 (1997) 133-149
25. S. Mazzuoli, S. Focardi, L. Bracchini, M. Fallucci, S. Loiselle, C. Rossi, Spatial and temporal characterisations of the degradation of dissolved humic substances in freshwater lake. *Ecol. Model.* 186 (2005) 43-54

DETERMINATION OF PHYSICAL, CHEMICAL AND BACTERIOLOGICAL WATER PARAMETERS IN FIVE LEVELS OF THE “RADONIQI” LAKE

B. Hoxha, K. Berisha, Xh. Këpuska, L. Daija

University of Prishtina, Faculty of Mining and Metallurgy

ABSTRACT

In this work are presented the results of determination of physical, chemical and bacteriological parameters of water in five levels (7,40; 11,40; 18,40; 28,40 and 30,40 m) of the artificial “Radoniqi” lake, in order to select the most convenient level that offers necessary treatments to be prepared for drinking water. The obtained results show that the water of the “Radoniqi” lake is of a very high quality, soft and the water of the third level is the most suitable to be prepared for drinking after necessary treatments.

1 INTRODUCTION

In nature, we can very rarely get chemically clean water. It consists different solved materials that affect the characteristics of drinkable water. All these substances can be separated into physical, chemical and microbiological materials.

Physical, chemical and bacteriological characteristics of water are the best determiners of the quality. They also show and give necessary directions to respective water technologies for water treatment and to match their quality with the existing standards. Changing of the water quality could be as a result of atmospheric changes, seasons, biological structure of the basin, or the water source in general, the environment around us industrial facilities, pollution from the air etc. These are some of the moments, which need a continual supervision of the water quality, of the water source and the lake (surface and underneath).

In general we could say that Kosova is abundant with resources. Although Kosova has plenty of water streams in many its regions the shortage of drinking water is evident. This is not a consequence of the shortage of surface or subterranean waters but of the infrastructure in general.

2 EXPERIMENTAL

In order to determine the quality of the water in five levels of getting it from the “Radoniqi” lake, were carried out physical-chemical, bacteriological and biological analyses.

For this purpose were carried out different meth-

ods using Atomic Absorption spectrophotometer Perkin Elmer AG-model 5100, Photometer Nova 60 Merck, Turbidity meter 2100 A Hatch, Conduct meter WTN-D 812 Weilheim LBR 40, O_x meter Hi 9142 Hanna, pH meter Hi 9210 etc. [1] [2] [3] [5] [6].

While dealing with bacteriologic analyses, also samples were taken in five levels which were tested in the bacteriological laboratory of Radoniqi [4].

The analysis of water samples for thermo tolerant (faecal) coli forms is carried out by passing a measured quantity of water through a sterile filter. Any bacteria present in the water are caught in filter. The filter is then placed onto a paper pad soaked in liquid growth medium which feeds coli form bacteria, but inhibits any other bacteria caught in filter. To ensure that only thermo tolerant (faecal) coli form bacteria are allowed to grow, the filter is kept at 44°C in the kit,s incubator until the bacteria multiply many times to form colonies of bacteria which can seen with naked eye. Thermo tolerant (faecal) coli forms are recognized by their ability to produce a colour (from red to yellow) in the culture medium at 44°C. Results are expressed as colony-forming units per 100 cm³ of water.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Experimental results of samples taken from the water in five levels of the “Radoniqi” lake were analyzed in the laboratory for filtering as presented in the tables below.

Temperature change going from the first level (9,4°C) to the fifth level (6,6°C) is in the limits of normal and is in accordance with the differences of the depth from 23 m. Of course it has its impact on the freshness and accumulation of the lake with new quantities of water.

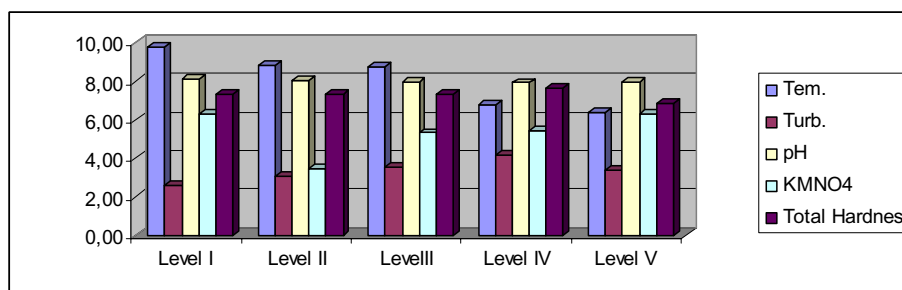
While dealing with the turbidity of water from our measurements taken before could be seen some changes from the first sample taken before of turbidity 2,6 NTU to the fifth with turbidity 4,2 NTU which is normal because of the water moving from different depths and water supply in the accumulation.

Measures of water hardness in five water taking

Tablica 1. Results of the physic-chemical analyses from the "Radonqi" lake waters

Dt.03.05.2006	Unit	Permitted value	Level I	Level II	Level III	Level IV	Level V
Parameter							
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	8-12	9.8	8.8	8,73	6.8	6.4
Odor	-	-	-	-	-	-	-
Taste	-	-	-	-	-	-	-
Color	Deg. Co-Pt	-	-	-	-	-	-
Turbidity	NTU	1,2-2,4	2.6	3.1	3,52	4.2	3.4
pH	-	6,8-8,5	8.12	8.01	7,99	7.92	7.96
Spend. KmnO_4	$\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$	8-12	6.32	6.44	5.32	5.40	6.32
Sp. conductivity.	$\mu\text{s/cm}$	1500	242	222	235	220	201
M-alkaliteti	mval/l		22.5	22.0	23,5	23.0	25.0
Hardness of H_2O	$^{\circ}\text{dH}$	30	7,30	7,33	7,32	7,66	6.86
Dry remain	mg/dm^3	800-1000	190	193	145	179	210
CO_2	mg/dm^3		5.52	5.46	5,46	6.32	6.16
Chloride	$\text{mg/dm}^3 \text{Cl}$	200	7.03	7.09	7,12	8.25	6.72
Dissolved oxygen	$\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$	5	10.11	10.4	10,4	9.85	9.8
Iron	$\text{mg/dm}^3 \text{Fe}$	0,3	0,01	0,02	0,03	0,05	0,03
Manganese	$\text{mg/dm}^3 \text{Mn}$	0,05	0,00	0,01	0,02	0,04	0,035
Ammonia	$\text{mg/dm}^3 \text{N}$	0,1	0,02	0,03	0,05	0,06	0,02
Nitrite	$\text{mg/dm}^3 \text{N}$	0,005	0,0015	0,003	0,004	0,003	0,002
Nitrate	$\text{mg/dm}^3 \text{N}$	10	1.88	1.96	4,96	5.2	2.25
Sulfate	$\text{mg/dm}^3 \text{SO}_4$	200	16	16	15	18	16
Phosphate	$\text{mg/dm}^3 \text{P}$	3	0,46	0,66	0,67	0,77	0,65
Al	$\text{mg/dm}^3 \text{Al}$	0,2	0,01	0,03	0,05	0,05	0,001
F.C./ 100 cm^3	-	-	13	16	23	35	47

Parameter	Level I	Level II	Level III	Level IV	Level V
Tem.	9,80	8,80	8,73	6,80	6,40
Turb.	2,60	3,1	3,52	4,2	3,4
pH	8,12	8,01	7,99	7,92	7,96
KMNO4	6,32	3,44	5,32	5,4	6,32
Total Hardnes	7,3	7,33	7,32	7,66	6,86



levels in the lake, show that it changes only a little while changing the depth. It goes from 7,30 in the first level to 6,86 in the fifth level. From these results we could come to a conclusion that the water of the lake is soft.

From the presented tables could be seen that the quantity of dissolved oxygen goes from 10,11 mg dm^{-3} in the first level to 9,8 mg dm^{-3} in the fifth level, which means that the water from the lake contains considerate quantities of solved oxygen.

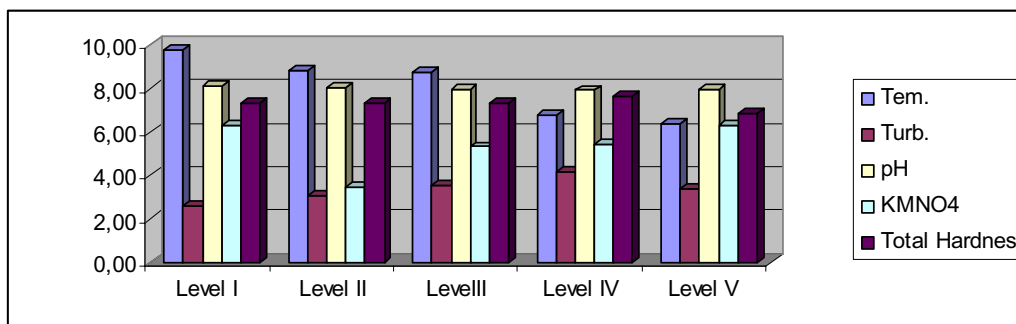
Bacteriologic analyses have shown that the first level has 13 colonies, but the fifth level has 42 colo-

nies of different coly form bacteria's with feaces origin. Considering that the allowed quantity of these bacteria is 100 colonies in the open waters we can conclude that the number of these bacteria is within the permitted limits according to the international standards and this water could be used for prepar- ing of the drinking water.

Tablica 2. Results of the physic-chemical analyses from the "Radoniqi" lake waters

Dt.03.05.2006	Unit	Permitted value	Level I	Level II	Level III	Level IV	Level V
Parameter							
Temperature	$^{\circ}\text{C}$	8-12	9.8	8.8	8,73	6.8	6.4
Odor	-	-	-	-	-	-	-
Taste	-	-	-	-	-	-	-
Color	Deg. Co-Pt	-	-	-	-	-	-
Turbidity	NTU	1,2-2,4	2.6	3.1	3,52	4.2	3.4
pH	-	6,8-8,5	8.12	8.01	7,99	7.92	7.96
Spend. KmnO_4	$\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$	8-12	6.32	6.44	5,32	5.40	6.32
Sp. conductivity.	$\mu\text{s/cm}$	1500	242	222	235	220	201
M-alkaliteti	mval/l		22.5	22.0	23,5	23.0	25.0
Hardness of H_2O	$^{\circ}\text{dH}$	30	7,30	7,33	7,32	7,66	6.86
Dry remain	mg/dm^3	800-1000	190	193	145	179	210
CO_2	mg/dm^3		5.52	5.46	5,46	6.32	6.16
Chloride	$\text{mg/dm}^3 \text{Cl}$	200	7.03	7.09	7,12	8.25	6.72
Dissolved oxygen	$\text{mg/dm}^3 \text{O}_2$	5	10.11	10.4	10,4	9.85	9.8
Iron	$\text{mg/dm}^3 \text{Fe}$	0,3	0,01	0,02	0,03	0,05	0,03
Manganese	$\text{mg/dm}^3 \text{Mn}$	0,05	0,00	0,01	0,02	0,04	0,035
Ammonia	$\text{mg/dm}^3 \text{N}$	0,1	0,02	0,03	0,05	0,06	0,02
Nitrite	$\text{mg/dm}^3 \text{N}$	0,005	0,0015	0,003	0,004	0,003	0,002
Nitrate	$\text{mg/dm}^3 \text{N}$	10	1.88	1.96	4,96	5.2	2.25
Sulfate	$\text{mg/dm}^3 \text{SO}_4$	200	16	16	15	18	16
Phosphate	$\text{mg/dm}^3 \text{P}$	3	0,46	0,66	0,67	0,77	0,65
Al	$\text{mg/dm}^3 \text{Al}$	0,2	0,01	0,03	0,05	0,05	0,001
F.C./ 100 cm^3	-	-	13	16	23	35	47

Parameter	Level I	Level II	Level III	Level IV	Level V
Tem.	9,80	8,80	8,73	6,80	6,40
Turb.	2,60	3,1	3,52	4,2	3,4
pH	8,12	8,01	7,99	7,92	7,96
KMNO4	6,32	3,44	5,32	5,4	6,32
Total Hardnes	7,3	7,33	7,32	7,66	6,86



4 REFERENCES

- 1 D.T. E. Hunt & A.L. Wilson 1995, the Chemical Analysis of Water.
- 2 J.S. Abraham & N. Backer 1994. Analytical procedure. Anal. chem.26.1503
- 3 Annual Book of ASTM Standards 2000.
- 4 N.F. Voznaya: Chemistry of Water and Microbiology, Mir Publishers, Moscow, 1981, p.127.
- 5 Standards Methods for the Examination of Water and Waste Water, p 506 -508 A, 16 Edition 1985.
- 6 International Standards for drinking Water, 3rd edition. World Health Organization, Geneva, 1971.

VAŽNOST RASPODJELE HIDRAULIČKOG VREMENA ZADRŽAVANJA (HRTD) U REAKTORIMA ZA OBRADU VODA

IMPORTANT OF HYDRAULIC RESIDENCE TIME DISTRIBUTION (HRTD) IN REACTOR FOR WATER TREATMENT

Mirjana Čurlin, Helena Korajlija Jakopović, Ivan Mijatović, Želimir Kurtanjek

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

SAŽETAK

Određivanje raspodjele vremena zadržavanja i vremena miješanja značajan je pokazatelj oblika miješanja i hidrodinamičkih uvjeta u bioreaktoru. Kod procesa obrade otpadne vode, bilo da se radi o bioreaktorima u klasičnoj obradi aktivnim muljem, o lagunama ili o membranskim bioreaktorima, vrijeme zadržavanja u bioreaktoru jedan je od čimbenika koji određuju uspješnost provedbe procesa odnosno kvalitete pročišćene izlazne vode. Također kod procesa obrade vode za piće u reaktorima za dezinfekciju, bilo ozonom ili drugim sredstvima, raspodjela vremena zadržavanja značajno utječe na kakvoću vode kao i na uspješnost provedbe dezinfekcije.

Uglavnom se vrijeme zadržavanja (HRT) u procesima obrade vode računa kao omjer volumena reaktora i protoka vode kroz reaktor, ali za realni sustav od osobite je važnosti definirati hidrodinamičke uvjete koji vladaju u pojedinom bioreaktoru, te odrediti raspodjelu vremena zadržavanja po čitavom volumenu.

U ovom radu naglasili smo važnost određivanja raspodjele vremena zadržavanja jer je poznato da prethodno definirani HRT vrijedi samo u sustavima s idealnim miješanjem. U realnim sustavima potrebno je provesti eksperimente s unosom trcera kako bi se odredila raspodjela vremena zadržavanja, odnosno srednje vrijeme zadržavanja i prepoznala prisutnost područja sa stagnatnim strujanjem kao i područja brzog protjecanja kapljevine kroz sustav.

Na primjerima mjerenja u dva membranska bioreaktora različitih konfiguracija provedenih uvođenjem Diracovog (δ) impulsa zasićene otopine NaCl i praćenjem električne vodljivosti (λ) u izlaznom toku uz pomoć protočne ćelije, te računanja srednjih vremena zadržavanja pokazat će se važnost određivanja RTD, te razlike u srednjim vremenima zadržavanja kapljevine u bioreaktorima dobivenih za idealni i realni sustav.

Ključne riječi: raspodjela vremena zadržavanja (RTD), vrijeme miješanja, obrada voda, srednje vrijeme zadržavanja, reaktori za obradu voda

ABSTRACT

Determination of residence time distribution and the time of mixing is a significant indicator of the profile of mixing and of hydrodynamic conditions in the bioreactor. In the wastewater treatment, either in the classic bioreactors with activated sludge or in membrane bioreactors or in the lagoons, bioreactor residence time is one of the factors determining the success of the process, i.e. of the quality of the outgoing water. Hydraulic residence time also significantly influences the quality of the water in the treatment of drinking water in the reactors for disinfection, either with ozone or something else.

Hydraulic residence time in the water treatment processes is mostly taken as the ratio of the reactor volume and the water flow through the reactor, but for the real system, definition of hydrodynamic conditions in a particular bioreactor, as well as determination of hydraulic residence time through the entire volume, are of particular importance.

The importance of the determination of hydraulic residence time has been pointed out in this work, because it is well known that predetermined HRT can be used only in the systems with ideal mixing. In the real systems, it is necessary to perform experiments with the input of tracers in order to determine the HRT, or the mean HRT, and to determine the presence of region of stagnant flow as well as the area of fast flow of the liquid through the system.

The importance of the determination of HRTD and the differences in the mean residence time of liquid in bioreactors obtained for ideal and real systems will be seen at the examples of the measurements in two membrane bioreactors of different configurations obtained by using Dirac (δ) impulse of the saturated NaCl solution and monitoring electrical conductivity (λ) in the outflow using flow-through conductivity cell, and calculating the mean residence time.

Keywords: hydraulic residence time distribution (HRTD), mixing time, water treatment, mean residence time, reactor for water treatment

1 UVOD

Hidrodinamika u realnim sustavima najčešće je veoma složena i značajno odstupa od idealnih reaktora. U većini slučajeva nije moguće predviđati ili opisati, na osnovi fizičke slike, hidrodinamičko ponašanje fluida koji protječe kroz reaktor. Potrebno je, na osnovi eksperimentalnih podataka, potvrditi ili usvojiti model strujanja kojim se može kvalitativno i kvantitativno opisati odstupanje od graničnih oblika strujanja, idealnog strujanja, odnosno idealnog miješanja. Pri tome je osnovni koncept sadržan u pojmu raspodjele vremena zadržavanja (eng. residence time distribution, RTD).

Raspodjela vremena zadržavanja bazirana je na tehnici pobude i odziva, a upotrebljuje se kao test za određivanje važnih parametara. Jedan od svakako najvažnijih je prosječno vrijeme zadržavanja koje je često različito od dizajniranog hidrauličkog vremena zadržavanja (HRT) (eng. Hydraulic Retention Time) koje pretpostavlja idealno protjecanje u bioreaktoru. RTD se također upotrebljuje za opisivanje neidealnog vladanja u reaktoru gdje se očekuje prisutnost mrtvih zona, kanaliziranja ili zona kratkih prolazaka. Metoda HRTD uspješno je testirana i na realnim sustavima obrade voda, posebice na sustavima jednostavnih oblika strujanja kao što je primjerice sekundarni taložnik kod klasične tehnologije s aktivnim muljem (1) obrade otpadne vode u lagunama (2), kao i u sustavu za dezinfekciju pitke vode (3). Mnogi autori u svojim radovima koriste metodu određivanja RTD kao pokazatelj čepjenja reverzno osmozni membrana kod pripreme vode za piće (4). Dobro poznavanje strujanja, uključujući određivanje raspodjele vremena zadržavanja, omogućuju optimizaciju procesa prijenosa tvari u sustavima obrade voda, a time i veću učinkovitost procesa obrade, bilo da se radi o sustavima za obradu pitke vode (dezinfekcija, reverzna osmoza) ili o sustavima obrade otpadne vode (lagune, klasični uređaji s aktivnim muljem, membranski bioreaktori).

Eksperimenti s injektiranjem inerta (eng. tracer-test) su najčešće izvođeni eksperimenti za određivanje raspodjele vremena zadržavanja (5). Izvode se injektiranjem inerta (eng. tracer) u ulazni tok i praćenjem izlazne koncentracije kao funkcije vremena, što možemo postići injekcijom otopine soli te praćenjem promjene električne vodljivosti u izlaznom toku (6), zatim dodatkom obojenog trcera i kolorimetrijskim određivanjem (7), dodatkom plinovitog metana i određivanjem laserskom apsorpcijskom spektroskopijom (8), te brojnim drugim metodama koje se pokazuju prikladnima za različite tipove bioreaktora i reakcije koje se u njima provode. Metode za modeliranje neidealnog pro-

tjecanja obično se baziraju na kombinaciji idealnog protočnog kotlastog reaktora (CSTR) i reaktora sa idealnim istiskivanjem (PFR).

U ovom radu istaknuta je važnost raspodjele vremena zadržavanja u sustavima obrade voda, pokazujući na primjeru obrade otpadne vode u dva membranski bioreaktora odstupanja srednjih vremena zadržavanja za realni i idealni sustav.

2 MEMBRANSKI BIOREAKTOR

Pročišćavanje otpadne vode tehnologijom membranskog bioreaktora kombinacija je standardnog aerobnog postupka obrade otpadne vode aktivnim muljem i filtracije pročišćene vode kroz membranu. Membranska filtracija zamjena je za taloženje biomase aktivnog mulja u sekundarnom taložniku kod klasične tehnologije aktivnog mulja. U početku su se membranski moduli koristili uglavnom kao tercijarni proces pročišćavanja koji je slijedio nakon sekundarne obrade otpadne vode. Međutim, s tehnološkim razvojem membranskih modula došlo je do njihova integriranja u sekundarnu obradu, te se membranski bioreaktor kao pojam danas najčešće odnosi na takve sustave.

Membranski bioreaktor je kompleksni višefazni fizikalno-kemijsko-biološki sustav s brojnim međusobnim interakcijama između procesnih varijabli i dinamičkih promjena koje se odvijaju u sustavu krutog-kapljivina-plin. Hidrodinamika membranskog bioreaktora primarno zavisi od gemoetrijskih karakteristika samog reaktora, kao što su konfiguracija i veličina reaktora, zatim od karakteristika aktivnog mulja, te dinamike aeracije. Jedan od najvažnijih parametara u višefaznom sustavu kao što je aktivni mulj je dodirna površina između plina i kapljevine koja je direktno povezana s gibanjem mjehurića zraka. Svojstva mulja uvelike zavise od razvoja strukture flokule, procesa rasta, lomljenja i restrukturiranja. Sve ovo zapravo je sadržano u kompleksnoj hidrodinamici protjecanja i silama koje vladaju u bioreaktoru. Usprkos važnosti hidrodinamike, istraživanja na procesima s aktivnim muljem uglavnom su usmjerena na mikrobiologiju dok je hidrodinamičkim karakteristikama samog reaktora posvećena mala pažnja. Mikroorganizmi u aktivnom mulju uglavnom egzistiraju u flokulama. Bioflokulacija zavisi od sposobnosti stanica da zajedno formiraju flokulu, od gustoće stanica, te od povoljnih hidrodinamičkih sila smicanja. Objašnjenje procesa s aktivnim muljem uglavnom se bazira na mikrobiološkoj aktivnosti (prisutnost filamentoznih bakterija), uvjete provedbe procesa, starost mulja, svojstva mulja kao što su taloživost i veličina flokula i hidrauličko vrijeme zadržavanja (HRT), ali se pritom pretpostavlja idealno miješanje.

Tehnologija membranskog bioreaktora omogućava potpuno zadržavanje biomase aktivnog mulja unutar bioreaktora koja se u njemu koncentrira izdvajanjem pročišćene vode kroz membranu. Budući da uređaj radi pri visokim koncentracijama biomase i suspendiranih tvari, omogućen je rast i razmnožavanje spororastućih bakterija (nitrifikanata) odgovornih za procese nitrifikacije i denitrifikacije, koji su kod standardnog aerobnog postupka obrade bili ispirani.(9)

Kao rezultat toga dijelovi reaktora mogu raditi kao mrtve zone i zone sa zaostalom vodom u kojima nema protoka kapljevine. Prema tome takvi poremećaji utječu na vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru kao i na stupanj kontakta između nadolazećeg supstrata i prisutne bakterijske populacije. Ti parametri koji su povezani s mješanjem kapljevine imaju značajan utjecaj na karakteristike bioreaktora. Ipak znanja o režimu mješanja u kontinuiranim procesima obrade otpadne vode su nužna za optimiziranje procesa kao i za projektiranje samog reaktora..

Integriranje uronjene membrane u bioreaktor zahtijeva određeni intenzitet gibanja tekućine i mjehurića zraka. Glavni cilj je održati visoku permeabilnost membrane djelovanjem sila smicanja tekućine i mjehurića zraka po površini membrane. Također, sile smicanja razbijaju mikrobne flokule i smanjuju nagomilavanje čestica otpadnih tvari. (10) Stoga je od osobite važnosti određivanje hidrodinamičkih karakteristika membranskih bioreaktora koji će svakako utjecati na učinkovitost obrade otpadne vode.

Veliki broj istraživačkih radova proveden je u posljednjih nekoliko desetljeća za poboljšanje razumijevanja hidrodinamičke i biološke razgradnje u membranskom bioreaktoru za obradu otpadnih voda. I pored svega toga glavni problem ove tehnologije ostaje čepljenje membrane do kojeg dolazi zbog stvaranja biofilma na površini i unutar membrane, a rezultira opadanjem količine pročišćene vode odnosno porastom transmembranskog tlaka.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Raspodjela vremena zadržavanja

Određivanje raspodjele vremena zadržavanja tvari u membranskim bioreaktorima provedeno je injektiranjem elementarnog volumena, 25 cm³ zasićene otopine NaCl u reaktor s okvirnom pločastom membranom (PFMBR) ispunjen demineraliziranom vodom korisnog volumena 20 dm³, te 50 cm³ zasićene otopine NaCl u reaktor s membranom sa šupljim vlaknima (HFMBR) ispunjen demineraliziranom vodom korisnog volumena 44 dm³ u kojima je kapljevina strujala kontinuirano, a s dna reaktora ispod

membrana uvođen je zrak. Isti eksperimenti provedeni su i na bioreaktorima s aktivnim muljem. Unos inerta proveden je injektiranjem na vrh bioreaktora u ulazni tok kapljevine pomoću građuiranih pipeta s tlačnim klipom volumena 25 cm³ odnosno 50 cm³. Mjerena su provedena za različite kombinacije protoka zraka i kapljevine, a u ovom radu navest će se samo po jedan primjer za oba reaktora ispunjena vodom i za reaktore ispunjene muljem, s obzirom da je zadaća rada samo pokazati odstupanja realnog sustava od idealnog protočnog reaktora.. Promjena električne vodljivosti mjerena je konduktometrom s protočnom ćelijom koja je spojena na izlazni tok što bliže samom izlazu iz bioreaktora, a mjerni sustav za prijenos podataka bio je povezan on-line s računalom.

Podaci su prikupljeni u prosjeku svakih 10 sekundi. Program Oakton Datalog Assist omogućava uvid u električnu vodljivost, temperaturu i vrijeme tijekom eksperimenta. Za svaki eksperiment formirana je baza podataka u računalu koji su prevedeni u programski sustav Mathematica za numeričku obradu i grafičku interpretaciju rezultata.

Električna vodljivost koju mjerimo na izlazu iz membranskog bioreaktora numerički je jednaka statističkoj funkciji raspodjele gustoće vjerojatnosti vremena zadržavanja tvari

$$\lambda(t) = E(t) \quad (1)$$

Dijeljenjem eksperimentalnih podataka sa površinom ispod krivulje dobivamo normaliziranu krivulju

$$E(t) = \frac{\lambda(t)}{\int_0^t \lambda(t) dt}$$

koja odgovara raspodjeli vremena zadržavanja tvari (RTD) u reaktoru.

Tako dobivene krivulje uspoređivane su s modelom idealnog protočnog kotlastog reaktora.

3.2. Model idealnog protočnog kotlastog reaktora

Rješavanjem bilance tvari za tracer (4) koji je u reaktor unešen kao impuls u obliku Dirac-ove funkcije

$$\frac{d}{dt}(V \cdot c_A) = q \cdot c_{Aul}(t) - q \cdot c_A \quad (3)$$

za početno stanje $c_A(0)=0$ uz zanemareni reakcijski član (jer se radi o inerti) dobivamo izraz za

ovisnost koncentracije inerta o vremenu prolaska kroz reaktor koja glasi

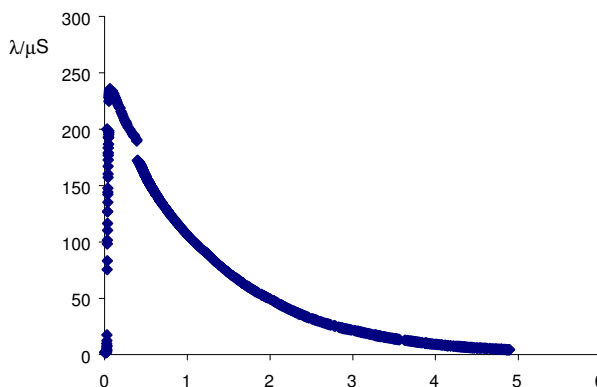
$$c(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4)$$

Dobivena raspodjela koncentracije za idealni protočni kotlasti reaktor uspoređena je s eksperimentalnim podacima određivanja raspodjele vremena zadržavanja za oba bioreaktora ispunjena demineraliziranom vodom i aktivnim muljem.

4 REZULTATI I RASPRAVA

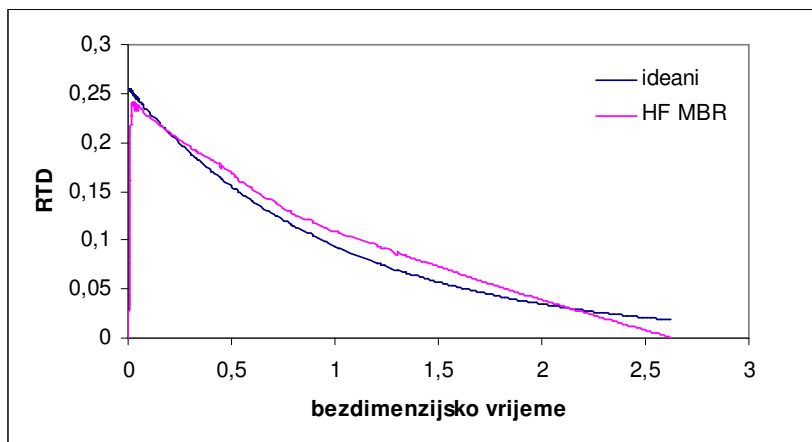
Zadaća rada bila je usporediti eksperimentalno dobivene raspodjele vremena zadržavanja u dva membranska bioreaktora za obradu otpadnih voda sa modelom idealnog protočnog kotlastog reaktora, te time istaknuti važnost određivanja srednjih vremena zadržavanja u realnim sustavima obrade otpadne vode. Odzivne krivulje odgovaraju funkciji raspodjele gustoće vjerojatnosti zadržavanja tvari u bioreaktoru (slika 1) i iz njih je moguće

odrediti prosječna vremena zadržavanja, te ih usporediti s vremenima zadržavanja u reaktorima s idealnim mješanjem. Dobivena raspodjele vre-

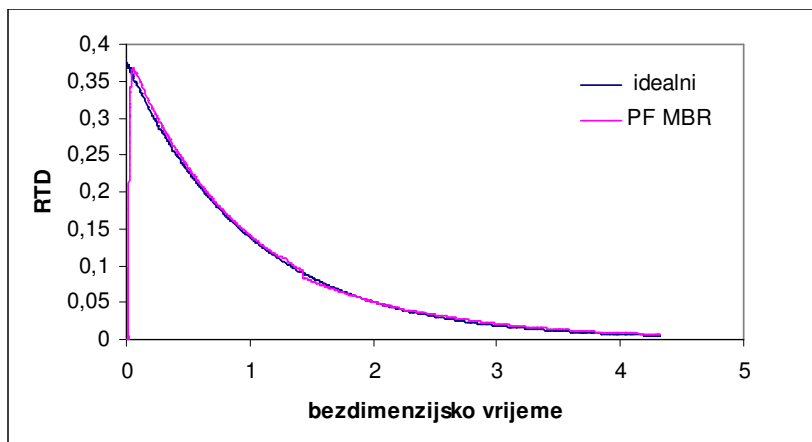


Slika 1. Odzivna krivulje električne vodljivosti kao funkcije vremena u izlaznom toku

mena zadržavanja za oba reaktora ispunjena vodom neznatno odstupaju od raspodjela vremena zadržavanja za idealni reaktor što je vidljivo na slikama 2 i 3.



Slika 2. Raspodjela vremena zadržavanja za idealni i realni HFMBR ispunjen vodom.



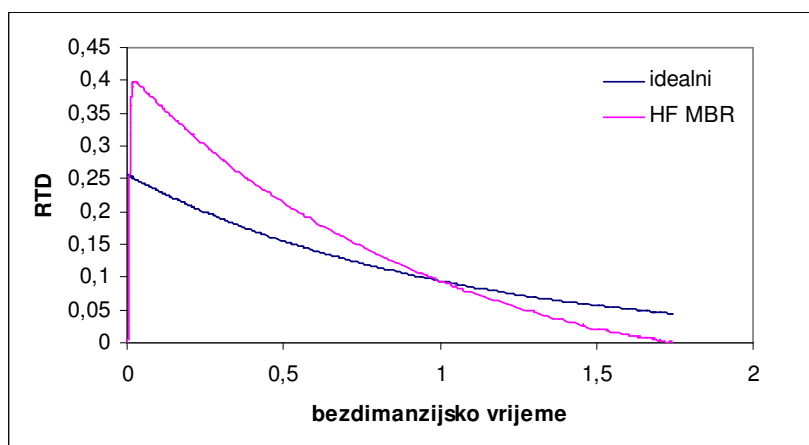
Slika 3. Raspodjela vremena zadržavanja RTD u zavisnosti o bezdimenzijskom vremenu za idealni i PF MBR ispunjen vodom.

S obzirom na dobro slaganje sa idealnim modelom možemo reći da su oba reaktora dobro mješana. Tome pridonose sapnice za raspšena zraka smještene ispod membrana kod oba reaktora koje osiguravaju dobro aeriranje kompletnog volumena bioreaktora. Izračun HRT prema idealnom modelu u ovom sustavu je prihvatljiv jer u ovako dizajniranom reaktoru prevladava idealno mješanje. S obzirom da sustav membranskih bioreaktora radi s aktivnim muljem, isti eksperimenti provedeni i s oba bioreaktora ispunjena aktivnim muljem kako bi pokazali utjecaj biomase aktivnog mulja na hidrodinamiku u oba reaktora. Na slici 4 i 5 prikazane su ovisnost RTD za bioreaktore s aktivnim muljem i vidljivo je odstupanje u odnosu na idealni reaktor.

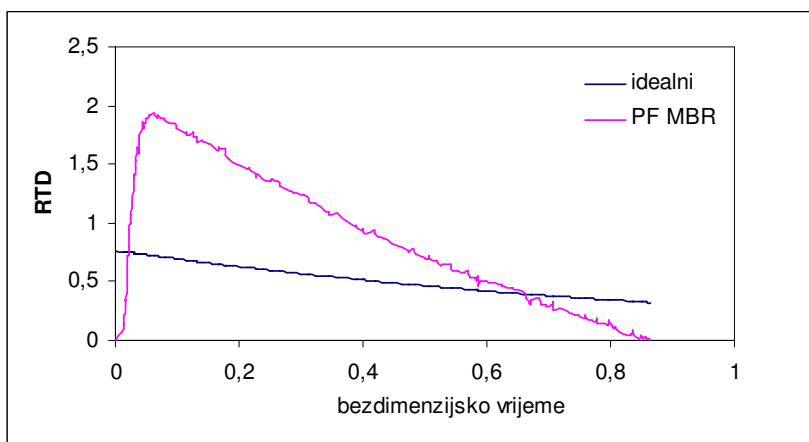
Razloge odstupanja od idealnog reaktora možemo pripisati biomasi aktivnog mulja koja je s obzirom na svojstva koja posjeduje u velikoj mjeri odgovorna za hidrodinamiku u sustavu. Mješanje u membranskih bioreaktorima provodi se protokom zraka (barbotiranjem) i protokom kapljevine kroz sustav. Uslijed rada sa visokim koncentracijama biomase

aktivnog mulja dolazi do smanjenja efikasnosti aeracije. Mnogi autori su istraživali utjecaj biomase aktivnog mulja na aeraciju (11).

Iako se iz provedenih eksperimenata s vodom pokazalo da je sustav dobro dizajniran s obzirom na sapnice za zrak smještene ispod membranskog modula i da je u reaktoru ispunjenom vodom postignuto gotovo idealno mješanje ovdje je vidljivo značajano odstupanje od idealnih uvjeta. Upravo stoga za računanje HRT u procesima obrade otpadne vode od osobite je važnosti ispitati utjecaj biomase aktivnog mulja na HRT. Kao prednost MBR kod mnogih autora (11) navodi se rad pri visokim koncentracijama biomase koja u reaktoru nedvojbeno stvara mrtve zone (engl. dead zones) koje onda utječu na vrijeme zadržavanja u bioreaktoru, odnosno na kontakt između supstrata i mikrobnog populacije u MBR. Svakako je potrebno naglasiti i utjecaj membrane jer prema nekim autorima (4) i stupanj začepjenja membrane doprinosi stvaranju zona brzih prolazaka kapljevine (eng. short circuiting) što onda utječe na HRT. Vrijednosti dizajni-



Slika 4. Raspodjela vremena zadržavanja za idealni i realni HFMBR ispunjen aktivnim muljem.



Slika 5. Raspodjela vremena zadržavanja za idealni i realni PFMBR ispunjen aktivnim muljem.

ranog HRT prema idealnom modelu u ovom slučaju daleko su veće od stvarnog vremena zadržavanja u bioreaktoru pa je i kontakt između supstrata i biomase mnogo manji, te se time smanjuje učinkovitost procesa. U daljnim istraživanjima posvetit će se pozornost utjecaju svojstava biomase aktivnog mulja na HRT u membranskim bioreaktorima.

5 ZAKLJUČAK

Provedena su istraživanja na dva membranska bioreaktora različitih konfiguracija sa zadaćom usporedbe raspodjele vremena zadržavanja u bioreaktorima ispunjenim vodom i bioreaktorima ispunjenim aktivnim muljem. Iz provedenih istraživanja možemo zaključiti da bioreaktori ispunjeni vodom neznatno odstupaju od modela idealnog protočnog kotlastog reaktora. Za reaktore ispunjene aktivnim muljem vidljivo je ostupanje od idealnih uvjeta, te je od osobite važnosti prilikom projektiranja HRT u sustavu s aktivnim muljem uzeti u obzir i hidrodinamičke karakteristike bioreaktora. Dizajnirano HRT koje pretpostavlja idealno mješanje u sustavu ne odgovara stvarnom vremenu zadržavanja zbog utjecaja svojstava biomase aktivnog mulja. Svojstva biomase aktivnog mulja uvelike utječu na hidrodinamičku sliku bioreaktora.

6 LITERATURA

1. T. Matko et al. A Numerical Model of Flow in Circular Sedimentation tanks. Institutions of Chemical Engineers, 74, Part B, 197-204,(1996)
2. T. M. Werner, R. H. Kadlec, Wetland residence time distribution modeling. Ecological Engineering 15, 77-90, (2000)
3. F. L. Hart, V. Hom, Reactor Dynamics-wastewater disinfection,
4. D. Hasson, et. all. Detection of fouling on RO modules by residence time distribution analyses. Desalination 204, 132-144, (2007)
5. O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, John Wiley and Sons Inc., New York, (1972)
6. K. S. Leung, R. L. Segar Conductivity Tracer Studies for a Fluidized-Bed Bioreactor, The Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Conference, Kansas City MO, 20-22 (1997)
7. B. Newell, et. all. Characterising bioreactor mixing with residence time distribution (RTD) test. Wat. Sci. Technol. 37,43-47, (1998)
8. P. Nadeau et. all. Measurement of residence time distribution by laser absorption spectroscopy, Chemical Engineering Science, 51 (11), 2607-2612 (2003)
9. W. R. Ghyyoot, W. H. Verstraete, Coupling membrane filtration to anaerobic primary sludge digestion. Environ. Technol. 18, 569-580 (1997)
10. M. Čurlin, et. all. Effects of hydraulic residence time and mixing on wastewater treatment in a membrane bioreactor, Chem. Biochem. Eng. Q. 18 (2), 97-104, (2004)
11. S. Judd, C. Judd, The MBR book: Principles and Applications of Membrane Bioreactor in Wastewater Treatment, Elsevier Ltd. (2006)

OST SUSTAVI – PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA U MALIM RURALNIM NASELJIMA OST SYSTEM-WASTEWATER TREATMENT IN SMALL RURAL AREAS

Dražen Vouk, Davor Malus

Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Kačićeva 26, Zagreb

SAŽETAK

Težište ovog rada je stavljeno na rješavanje problema pročišćavanja sanitarnih otpadnih voda u manjim ruralnim naseljima u Hrvatskoj, kao neizostavnog čimbenika održivog gospodarenja vodom na državnoj razini. U okvirima današnje opće prihvaćenosti izgradnje centraliziranih sustava kojima se odvodnja i pročišćavanje otpadnih voda navedenog tipa naselja rješava umrežavanjem na dominantan sustav veće urbane cjeline (grada), razvila su se brojna alternativna rješenja. Prema iskustvima iz svjetske prakse, takva su se rješenja u različitim okolnostima pokazala povoljnijima kako u sanitarnom tako i u tehničko-tehnološkom i ekonomskom pogledu.

OST sustavi kao alternativna rješenja predstavljaju rješavanje problema na mjestu nastanka zagađenja, uz kućanstva ili objekte manjih privrednih subjekata. Ovaj članak analizira mogućnosti primjene OST sustava sakupljanja, pročišćavanja i konačne dispozicije otpadnih voda u malim ruralnim naseljima u Hrvatskoj. Uz sažetu analizu postojećeg stanja pročišćavanja otpadnih voda u Hrvatskoj, opisane su osnovne karakteristike najčešće primjenjivanih OST postupaka koji se u okviru prakse razvijenih zemalja uspješno primjenjuju više desetljeća. Isplativost i opravdanost primjene razmatranih alternativnih rješenja ispitana je na konkretnom primjeru. Odabrano je ruralno područje u istočnoj Slavoniji dislocirano od većeg urbanog središta. Područje obuhvaća ukupno osam manjih naselja ruralnog karaktera.

Autori ovog članka ne žele favorizirati niti jedan sustav pročišćavanja otpadnih voda u ruralnim naseljima. Sva su nastojanja usmjerena na upoznavanje s trenutnim mogućnostima pročišćavanja otpadnih voda u malim ruralnim sredinama kao podloge za donošenje kvalitetne strategije odabira optimalnog rješenja na nacionalnoj razini.

Ključne riječi: otpadne vode, pročišćavanje, ruralna naselja, OST

ABSTRACT

This paper analyses some main aspects of wastewater treatment in small rural areas. The given problem appears to be an important factor that influences the water management sustainability in Croatia. Common practice is primarily based on centralized conventional wastewater systems characterized by connection of rural settlements to dominant urban area. In reply to the centralized systems weaknesses, various alternative solutions have been developed. According to developed countries experience, in certain cases alternative decentralized solutions have proven their feasibility regarding all relevant aspects (economic, technical, social and ecological).

OST (Onsite Treatment) systems present alternative solutions in wastewater management characterized with collection, treatment, and discharge (or reuse) of wastewater on or near the site where the wastewater has been generated. This paper investigates the possibility of implementing OST technologies in small rural areas in Croatia.

Present state in wastewater management in Croatia is briefly described as introduction in overall analysis. Thereafter, the paper is focused on each of the OST technologies that are successfully applied worldwide over the last decades. Feasibility and justifiability of such systems implementation in Croatia is further investigated on certain case. Small rural area dislocated from large urban center in eastern part of Croatia (Slavonia) was chosen for that purpose. The selected area comprises of eight rural settlements.

Authors didn't want to favor neither of previously considered wastewater treatment systems. All intentions are focused on introduction of state-of-the-art wastewater treatment technologies applicable in small rural areas, as the main basis in defining the national strategy for selecting the best management practices.

Keywords: wastewater, treatment, rural areas, OST

1 UVOD

Analizirajući postojeće stanje gospodarenja vodama u Hrvatskoj, problematika adekvatnog zbrinjavanja otpadnih voda u malim ruralnim naseljima zauzima visoku poziciju. Dosadašnja izgrađenost sustava javne odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, kao preduvjeta osiguranja zadovoljavajuće kvalitete i standarda življenja, vezana je isključivo uz veće urbane sredine. Kako bi se svim stanovnicima u Hrvatskoj omogućili jednaki standardi i uvjeti življenja, u svim bi naseljima trebalo na učinkovit i sanitarno ispravan način riješiti zbrinjavanje otpadnih voda.

Nedostatne financijske mogućnosti lokalnih zajednica i činjenica da su troškovi izgradnje sustava odvodnje i pročišćavanja po priključenom korisniku znatno veći za manja naselja predstavljaju ograničavajući faktor u realizaciji.

Svjetski trend stroge racionalizacije troškova na svim razvojnim područjima, pa tako i u komunalnoj hidrotehnici, uz pridavanje sve većeg značaja ekološkom i socijalnom kriteriju, rezultirao je razvojem alternativnih sustava pročišćavanja otpadnih voda. Ovisno o karakteristikama naselja (oblik naselja, broj stanovnika, gustoća naseljenosti, sastav stanovništva i standard življenja), različitim terenskim prilikama (topografske, hidrogeološke, klimatske prilike) alternativni postupci mogu predstavljati sanitarno, tehničko-tehnološki i ekonomski povoljnija rješenja. Ovim radom ispitana je mogućnost primjene jednog od potencijalnih oblika alternativnih postupaka – OST sustava, kojima je rješavanje danog problema vezano uz samo mjesto nastanka zagađenja. Dugim riječima, u sklopu takvih rješenja otpadna se voda pročišćava i zbrinjava uz same okućnice ili uz objekte manjih privrednih subjekata.

Mogućnost primjene takvih rješenja u Hrvatskoj nije detaljnije razmatrana, već se o njima govori isključivo s teoretskog aspekta. Izostanak primjene OST sustava u hrvatskoj praksi, u nedostatku detaljnijih analiza, ne može se smatrati opravdanim. Stoga je neophodno osloboditi se bilo kakvih predrasuda kao prepreka efikasnom rješavanju problema, te je pri izboru optimalnih rješenja potrebno razmotriti sve mogućnosti.

2 Analiza postojećeg stanja u Hrvatskoj

Detaljnim sagledavanjem cjelokupne problematike gospodarenja vodama u Hrvatskoj uočava se veliki nedostatak adekvatnog zbrinjavanja otpadnih voda. Centralizacijska politika uz smanjenu financijsku moć države negativno se odražava i na područje komunalnih vodno-gospodarskih djelatnosti koje bilježe lagani porast u urbanim središtima i konstantni pad u

okvirima ruralnih zajednica. Ova konstatacija dodatno dobiva na težini ako se u obzir uzme razmatranje demografske strukture Hrvatske. Od ukupno 6.759 naselja, od čega je 105 naselja bez stalnih stanovnika, 6532 naselja imaju manje od 2.000 stanovnika, ali u njima istovremeno živi oko 40% stanovništva Hrvatske (Državni zavod za statistiku, 2001).

Porazna je činjenica da se u Hrvatskoj do danas drugim stupnjem pročišćavanja obrađuje manje od 20% otpadnih voda stanovništva (izvor: Hrvatske vode, 2006; uz dodatnu procjenu kapaciteta centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba koji je u međuvremenu pušten u pogon). Dosadašnja izgrađenost sustava vezana je uglavnom uz grad Zagreb i pojedina urbana središta. Ostali dio Hrvatske, izuzev područja uz gradove, predstavlja seosko stanovništvo smješteno u selima i manjim raspršenim naseljima, gdje se zbrinjavanje kućanskih otpadnih voda rješava prvenstveno septičkim i sabirnim jamama ili direktnim ispuštanjem u ulične kanale. Rezultat takve prakse nepovoljno utječe na stanje okoliša što se odražava kroz nekontroliranu emisiju onečišćenja u okoliš. Prema načelima održivosti daljnje se prihvaćanje takvog načina rješavanja problema otpadnih voda u ruralnim sredinama ne smatra racionalnim i predstavlja opasnost za zdravlje čovjeka i njegov okoliš.

Prema Državnom planu za zaštitu voda, problem onečišćenja okoliša otpadnim vodama ruralnih naselja u Hrvatskoj nema težinu prioriteta i kao takav je prepušten na rješavanje lokalnim zajednicama. Njihov pak nedostatan ekonomski potencijal i nedovoljna financijska pomoć od strane države predstavljaju ograničavajući i često presudni faktor realizaciji.

Kako izgradnja javnih sustava odvodnje zajedno s uređajima za pročišćavanje ovisi o financijskim mogućnostima lokalnih uprava i države, visina investicije određuje da li će doći do same realizacije. Prema tome, troškovi izgradnje cjelokupnog sustava predstavljaju ključni faktor. Pri razmatranjima pročišćavanja otpadnih voda manjih (ruralnih) naselja, navedena konstatacija dodatno dobiva na težini jer je jedinična cijena (iskazana po ekvivalent stanovniku) izgradnje uređaja mnogo veća za mala naselja nego za gusto urbanizirana gradska središta.

Prema dosadašnjoj praksi, rad uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u Hrvatskoj bazira se na konvencionalnim postupcima s aktivnim muljem i konačnom dispozicijom pročišćenih voda u prirodni prijemnik (najčešće vodotok ili more). Izražena je centraliziranost sustava uz veća naselja, odnosno gradske centre. Ona se očituje kroz umrežavanje (gravitacijskim i tlačnim cjevovodima) okolnih naselja na dominantni sustav veće gradske cjeline, odnosno na centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda.

Važno je napomenuti da ne postoje razrađeni kriteriji prema kojima bi se odredile prihvatljive granice obuhvata prigradskih naselja. Isti se problem nedostatka određenih kriterija preslikava i na sustave pojedinih naselja. Pojedina kućanstva se zbog svog dislociranog položaja ili nepovoljne konfiguracije terena, isključuju iz zajedničkog sustava odvodnje i pročišćavanja te su prepuštena samostalnom rješavanju problema. Takav je pristup neutemeljen jer ne omogućava svim stanovnicima jednake uvjete i standarde življenja.

3 OST sustavi - alternativni postupci pročišćavanja

OST sustavi (eng. On-Site Treatment) predstavljaju individualna rješenja, kod kojih svako kućanstvo i ostali objekti (škole, zdravstvene ustanove i sl.) imaju vlastiti sustav prikupljanja i čišćenja otpadnih voda. Drugim riječima, otpadna se voda kod OST sustava pročišćava i ispušta na mjestu nastanka onečišćenja. Razvoj OST sustava je rezultat višegodišnjih istraživanja i nastojanja da se pronađe optimalno rješenje u manjim ruralnim sredinama udaljenim od urbanih središta. Razlikuje se nekoliko osnovnih tipova OST sustava čija je primjena unutar svjetske prakse najučestalija. Ovim radom zasebno će se analizirati svaki od OST sustava čija je primjena unutar dosadašnje prakse razvijenih zemalja ocijenjena prihvatljivom i opravdanom.

Funkcioniranje i učinkovitost OST sustava uglavnom je bazirano na primarnom pročišćavanju osiguranim u septičkom tanku. U tanku se odvajaju krupne i plivajuće čestice, te se odvija djelomična anaerobna razgradnja organske tvari. Vrijeme zadržavanja otpadne vode u tanku je relativno kratko (24-48 sati), tako da otpadna voda koja izlazi iz tanka sadrži znatne koncentracije štetnih tvari (patogenih organizama i hranjivih tvari) i predstavlja potencijalnu opasnost za čovjekovo zdravlje i njegovu okolinu. Iz tog je razloga prije konačnog ispuštanja potrebno osigurati određenu razinu kakvoće otpadnih voda.

Klasični postupak sekundarnog pročišćavanja bazira se isključivo na prirodnim fizikalnim, biološkim i kemijskim postupcima, odnosno procjeđivanju otpadne vode kroz filterni sloj (pješčani filteri u kombinaciji s infiltracijskim poljem). Osim mehaničke filtracije tu se odvijaju i biološki postupci razgradnje, apsorpcija, adsorpcija te konačno procjeđivanje kroz dublje slojeve tla sve do vodonosnika.

Primjena klasičnih OST sustava često je ograničena slobodnim prostorom za izgradnju, sastavom tla, razinom podzemnih voda i drugim čimbenicima kao što su količine i sastav otpadnih voda. Razvojem suvremenih OST sustava (pješčani filteri s povratnim tokom i bioaeracijske

jedinice) proširuje se područje upotrebe i postiže bolja učinkovitost. Nedostatak su povećani troškovi pogona i održavanja (crpke, aeratori).

Klasični oblici OST sustava u većini slučajeva predstavljaju individualno rješavanje problema otpadnih voda kod kojeg je svako kućanstvo priključeno na vlastiti sustav. Zbog složenije tehnologije, povećanih ukupnih troškova, jednostavnijeg održavanja i bolje kontrole ispuštanja štetnih tvari, kod suvremenih OST sustava često se preferira povezivanje većeg broja kućanstava na zajedničku jedinicu. S druge strane, prisutnost određenih nedostataka kao što su rješavanje imovinsko-pravnih odnosa i slično, mogu biti dovoljan razlog za prihvaćanje individualnih rješenja i po cijenu većih troškova.

Potrebno je dodatno naglasiti da se kod odabira optimalnog sustava odvodnje u malim ruralnim naseljima mora uzeti u razmatranje i primjena samostalnih septičkih sustava. Njih karakterizira individualni priključak kućanstva na vodonepropusni septički tank (ST) bez izljeva. To su jednostavni sustavi s izuzetno niskim troškovima izgradnje. Osnovni im je nedostatak potreba za učestalim pražnjenjem tankova, tako da je ekonomska opravdanost ST sustava vezana uglavnom za vikend naselja i manja turistička središta. Pri analizi ovakvog načina rješavanja problema otpadnih voda, ne smije se izostaviti potreba za adekvatnim zbrinjavanjem pražnjenih sadržaja tankova. Najčešće se problem rješava odvozom do najbližeg uređaja za pročišćavanje otpadnih voda opremljenog sa stanicom za prihvrat fekalija.

3.1 Infiltracijska polja, IP

IP predstavljaju klasični oblik OST sustava za pročišćavanje otpadnih voda čiji se rad bazira na primarnom pročišćavanju osiguranim u septičkom tanku i daljnjem procjeđivanju otpadne vode kroz filterni sloj te dublje nesaturirane slojeve tla do vodonosnika.

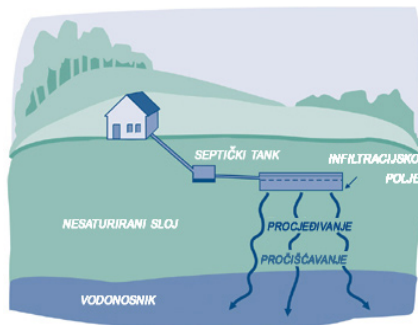
Učinkovitost pročišćavanja se oslanja na fizikalne i biokemijske postupke unutar filternog sloja i nesaturirane zone do vodonosnika. Filterni sloj nalazi se na dnu iskopa infiltracijskog polja i izvodi se od pijeska u debljini od 5-10 cm.

Otpadna se voda, nakon istjecanja iz septičkog tanka, distribuira mrežom perforiranih cijevi (procjedni kanali), postavljenih unutar polja infiltracijskih rovova ili zatvorenih bazena.

Porozni medij, najčešće šljunak ili lomljeni kamen, služi kao ispuna infiltracijskog polja. Uz jednoliku raspodjelu otpadne vode po cijelom filternom sloju, uloga porozne ispune je i u djelomičnom biološkom pročišćavanju. Naime, ona predstavlja biološki aktivan medij na čijoj se površini razvijaju

aerobni mikroorganizmi koji sudjeluju u biološkoj razgradnji organske tvari i pridonose cjelokupnoj učinkovitosti IP-a.

Prilikom dimenzioniranja i odabira lokacije IP-a, važno je osigurati dubinu nesaturiranog sloja ispod površine filtra od minimalno 60,0 cm, pa se može javiti potreba za izvođenjem tzv. nasutih IP-a, kojima se površinski sloj nalazi iznad postojeće površine terena. U slučaju nepovoljnih terenskih prilika koje se ogledaju kroz visoke razine podzemnih voda, primjena IP-a se izbjegava.



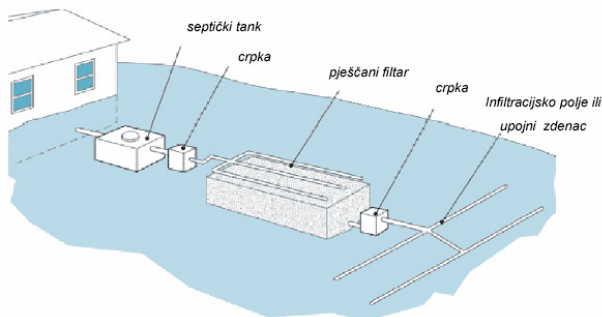
Slika 1. Infiltracijsko polje

3.2 Pješčani filtri

Pješčani filtri svojim oblikom i načinom rada predstavljaju modificirani oblik IP-a. U odnosu na IP zahtijevaju manje prostora uz povećani stupanj pročišćavanja, ali su im troškovi izgradnje nešto povećani. Obzirom da dominiraju fizikalni i biološki procesi, PF se svrstavaju u grupu postupaka drugog stupnja čišćenja. Mehanizam čišćenja sličan je prethodno opisanom kod IP-a s time da ulogu filtarskog sloja preuzima pješčana ispunja debljine 60-90 cm.

Bitno svojstvo PF-a je i mogućnost povezivanja većeg broja kućanstava na zajednički sustav.

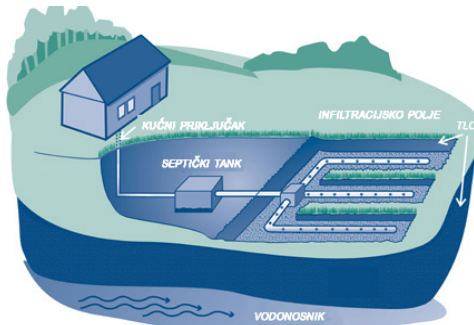
Ovisno o različitim mogućnostima oblikovanja PF-a najraširenija je primjena dva tipa koji se međusobno razlikuju u odnosu na tok otpadne vode kroz sustav – jednosmjerni PF i PF s povratnim tokom.



Slika 2. Pješčani filter

3.2.1 Jednosmjerni PF

Kod jednosmjernih PF-a otpadna voda iz septičkog tanka (oslobođena plivajućih i taloživih čestica) dotječe dovodnim kanalom do pješčanog filtra. Dalje se mrežom procjednih kanala kroz tanki šljunčani sloj ravnomjerno raspodjeljuje po čitavoj površini filtra. Procjeđivanjem kroz filtarsku ispunu iz otpadne se vode fizikalnim i biokemijskim procesima uklanjaju onečišćenja. Pročišćena se otpadna voda sakuplja mrežom drenažnih kanala, postavljenih na dnu PF-a i odvodi na ispušt. Moguće je i



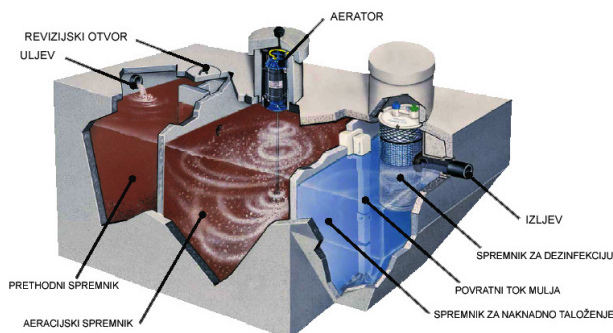
rješenje s direktnim upuštanjem u podzemlje. Takvi oblici PF-a imaju vodopropusno dno i voda se slobodno procjeđuje u podzemlje. Pri tome treba voditi računa o veličini hidrauličke propusnosti tla kako ne bi došlo do potapanja filtra i smanjenja njegove učinkovitosti.

3.2.2 PF s povratnim tokom

PF s povratnim tokom predstavljaju složeniji oblik PF-a, rezultirajući s visokim stupnjem uklanjanja otpadnih tvari. Dio pročišćene otpadne vode, nakon prolaska kroz filtarsku ispunu, vraća se ponovno u sustav (na površinu filtra) s ciljem dodatnog pročišćavanja. Višestrukim prolaskom otpadne vode kroz filter postiže se visoka učinkovitost pročišćavanja. Veći dio sustava jednak je kao i kod jednosmjernih PF-a s razlikom u dodatnim komponentama kao što je povratni spremnik s pratećim elementima (tlačna jedinica, povratni razdjelni zasun i dr.). Veći broj mehaničkih dijelova kod PF-a s povratnim tokom rezultira povećanim troškovima izgradnje, pogona i održavanja. Primjena ovakvog tipa PF-a našla se pogodnim rješenjem kod većih hidrauličkih i organskih opterećenja (priključivanje većeg broja kućanstava, javnih ustanova, restorana, trgovačkih objekata i sl.), u osjetljivim područjima gdje se zahtjeva visoka učinkovitost uklanjanja otpadnih tvari (vodocrpilišta, visoka razina podzemnih voda, krški krajevi i sl.). Osobito su učinkoviti u uklanjanju dušika, a u konstrukcijske karakteristike im se odlikuju do četiri puta manjom površinom u odnosu na jednosmjerne PF.

3.3 Bioaeracijske jedinice, BJ

Rad BJ-a se bazira prvenstveno na aerobnoj razgradnji organske tvari uz osigurano prethodno čišćenje. Princip je sličan konvencionalnim postupcima pročišćavanja s aktivnim muljem, ali u znatno manjem mjerilu. U odnosu na ostale OST sustave, kod BJ se ostvaruje brža i učinkovitija razgradnja organske tvari i uklanjanje patogenih mikroorganizama. Na tržištu se mogu pronaći kompaktne BJ-e, podijeljene u više komora od kojih je prva uljevna i preuzima ulogu septičkog tanka.



Slika 3. Bioaeracijska jedinica

Izbistrena voda ulazi u aeracijski spremnik u kojem su raspršeni aerobni mikroorganizmi. Spremnik se dodatno obogaćuje kisikom uz pomoć uronjenih raspršivača (aeratora) ili mehaničkim prozračivanjem. Iz aeracijskog spremnika voda ulazi u spremnik za naknadno taloženje iz kojeg se izliva direktno u otvorene vodotoke ili se procjeđuje putem infiltracijskih polja direktno u podzemlje, a dio istaloženog aktivnog dijela mase mikroorganizama se vraća u aeracijski spremnik kako bi potpomogao razgradnju organske tvari. Moguća je ugradnja i elemenata za dodatnu dezinfekciju otpadne vode (kloriranje, UV zračenje, ozonizacija).

4 Analiza opravdanosti primjene OST sustava u Hrvatskoj

U daljnjim razmatranjima provest će se analiza mogućnosti i opravdanosti primjene OST sustava u ruralnim naseljima u Hrvatskoj.

Odabrano je ruralno područje u istočnoj Slavoniji, locirano sjeverozapadno od grada Osijeka koje obuhvaća sljedeća naselja – Ladimirevci, Satnica, Samatovci, Bizovac, Cret, Novaki, Brođanci, Habjanovci i Petrijevci. Na danom području nije izgrađen adekvatan sustav prikupljanja i čišćenja otpadnih voda. Složenost problematike rješavanja problema otpadnih voda sa promatranog područja proizlazi iz nepovoljnih terenskih prilika. Promatrano područje je izrazito nizinskog karaktera s neznatnim padovima terena i relativno visokom razinom podzemnih voda.

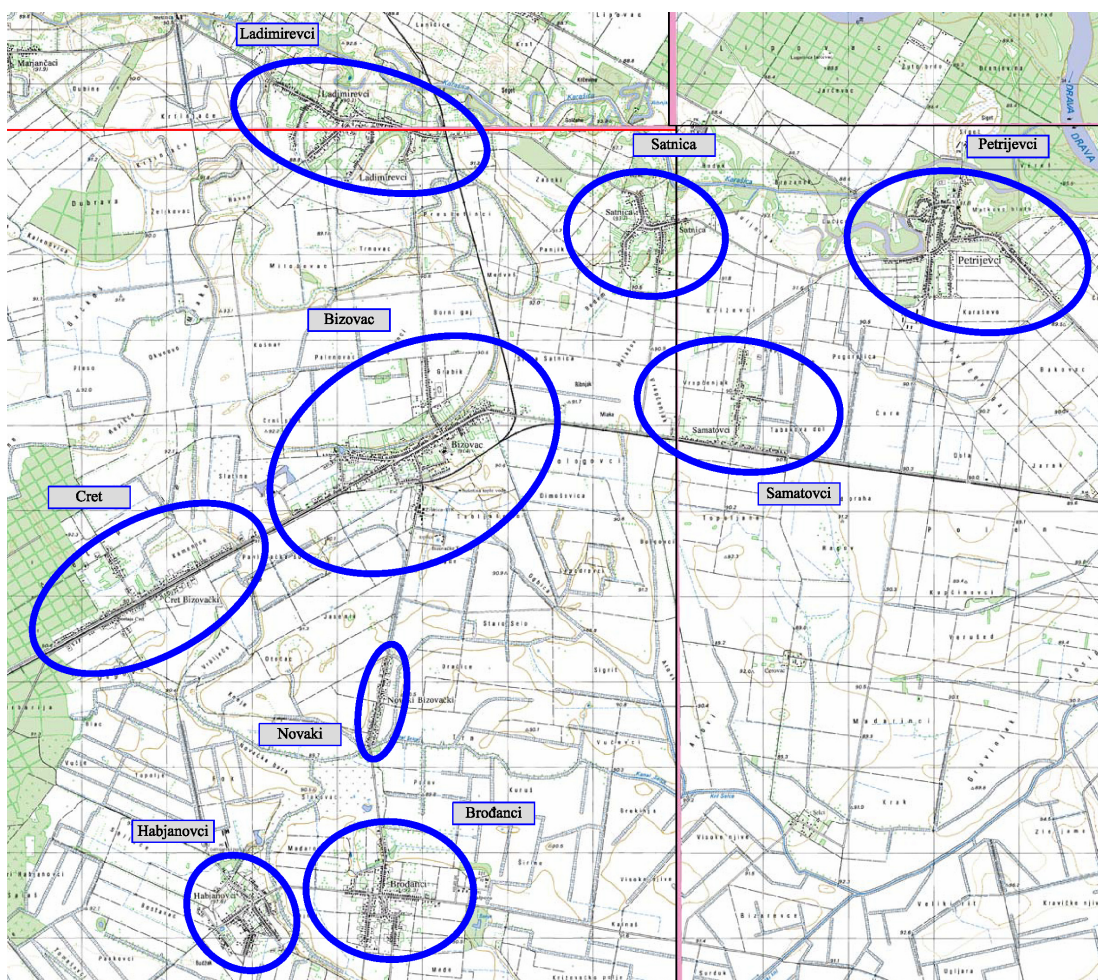
Od brojnih mogućnosti i načina implementacije OST sustava, za primjenu na promatranom području su odabrani pješčani filtri s direktnim procjeđivanjem u podzemlje i bioaeracijske jedinice s infiltracijskim poljem. Kod primjene PF-a je predviđeno izvođenje jednostrukih priključaka kod kojih svako kućanstvo ima vlastiti sustav. U odnosu na PF, zbog nepovoljnih terenskih prilika (pad terena, propusnost tla, položaj naselja u prostoru) kod BJ sustava s infiltracijskim poljem razmatrana je isključivo varijanta s trostrukim priključcima kućanstava na jednu bioaeracijsku jedinicu i infiltracijsko polje.

Cjelokupna analiza svodi se na ispitivanje ekonomske isplativosti razmatranih varijantnih rješenja i konačno njihove međusobne usporedbe. Pri tome su obuhvaćeni kako ukupni troškovi izgradnje pojedinih sustava tako i njihovi troškovi pogona i održavanja za prethodno odabrano projektno razdoblje od 30 godina (slika 4).

Važno je napomenuti da su u odnosu na klasičnu inženjersku ekonomiju (jednostavno sumiranje svih troškova izgradnje, pogona i održavanja u planiranom projektnom razdoblju) provedene ekonomske analize upotpunjene detaljnijim oblikom financijskog strukturiranja. Osnovni cilj primijenjene metodologije je određivanje ukupnih troškova izgradnje, pogona i održavanja za svaku pojedinu varijantu, izraženih kroz neto sadašnju vrijednost (NSV), kao najčešće primjenjivane mjere ekonomske performanse. Pokazatelj NSV smatra se mjerodavnim parametrom međusobne usporedbe varijantnih rješenja.

Rezultati provedenih analiza potvrdili su početne pretpostavke vezane uz ekonomsku isplativost alternativnih postupaka. Konvencionalno konceptijsko rješenje s centralnim povezivanjem svih gravitacijskih sustava na zajednički uređaj pokazalo se kao najskuplje rješenje s cca 25% većim ukupnim jediničnim NSV u odnosu na OST sustave (Vouk, 2006).

Na temelju negativnih iskustava iz postojeće prakse, gdje se veliki udio stanovništva ne želi priključiti na izgrađeni sustav odvodnje, ispitan je i utjecaj različitih udjela priključenosti stanovništva (50% i 70%). Rezultati su pokazali da se u odnosu na smanjenje udjela priključenih korisnika na izgrađeni sustav, isplativost OST sustava znatno povećava. Primjerice, kod polovičnog priključenja stanovništva na sustav, ekonomska isplativost pojedinih oblika OST sustava, osobito PF i ST sustava, doseže i 50%-tnu vrijednost (Vouk, 2006).



Slika 4. Pregledna situacija predmetnog područja

4 ZAKLJUČAK

Pročišćavanje otpadnih voda u malim ruralnim naseljima na principima održivog razvoja, zadatak je koji treba dobro osmisliti i osigurati mu tehnološke, zakonske, materijalne i druge pretpostavke, za što treba dosta vremena i dobre volje. Stanje po svim navedenim pitanjima je trenutačno u fazi mirovanja i krajnje je vrijeme da se započne s izradom i provedbom plana, kako bi se masovna realizacija dočekala spremna u svakom pogledu.

Prihvatanje konvencionalnih centraliziranih sustava kao jedinih ispravnih rješenja, uz objašnjenje da su to opće prihvaćena i poznata konceptijsko-tehnološka rješenja i da ne treba eksperimentirati s novijim postupcima, u današnje se vrijeme ne može smatrati održivim. Alternativni postupci pročišćavanja koji su se razvili kao odgovor na nedostatke konvencionalnih rješenja i koji su se uz višegodišnju primjenu diljem svijeta (osobito u razvijenim zemljama – SAD, Kanada, EU, Australija), pokazali funkcionalno i ekonomski isplativim rješenjima, zaslužuju detaljnija razmatranja i u okvirima hrvatske prakse.

Dodatno je provedenim analizama na konkretnom primjeru skupine manjih ruralnih naselja u istočnoj Slavoniji potvrđena isplativost i opravdanost primjene novijih rješenja (OST sustava) uz zaključak da se mogućnost njihove primjene u Hrvatskoj neopravdano zanemaruje.

5 LITERATURA

1. Državni zavod za statistiku, Statistički ljetopis Republike Hrvatske, Zagreb, 2001.
2. Hrvatske vode, Strategija upravljanja vodama (radni materijal), 2006.
3. R. Crites, G. Tchobanoglous, Small and Decentralized Wastewater Management Systems, McGraw-Hill, San Francisco, CA, SAD, 1998.
4. EPA/625/R-00/008, Onsite wastewater treatment systems manual, Office of water, Office of research and development, U.S. Environmental protection agency, USA, 2002.
5. D. Vouk, Odabir optimalnog sustava odvodnje, pročišćavanja i dispozicije otpadnih voda u ruralnim naseljima - Magistarski rad, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.

UREĐAJ ZA KONDICIONIRANJE PITKE VODE U SLAVONSKOM BRODU DRINKING WATER CONDITIONING PLANT OF SLAVONSKI BROD

¹Marko Blažević, ²Ivan Samardžić, ²Zvonimir Kolumbić

¹„Vodovod“ d.o.o., N. Zrinskog 25, Slavonski Brod

²Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Trg. I. Mažuranić 18, Slavonski Brod

SAŽETAK

Podzemne vode na području grada Slavonskog Broda, koje se crpe bunarskim pumpama i transportiraju na preradu, imaju dio karakteristika (koncentracije amonijaka, željeza, mangana) znatno iznad razine određene Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Tehnologija prerade voda s visokim sadržajima amonijaka/željeza/mangana je složena i skupa, kako u izvedbi tako i u pogonu.

U radu je ukratko opisana povijest razvoja vodoopskrbe u Slavonskom Brodu i okolini te opisan sadašnji vodoopskrbni sustav grada. Opisan je litološki presjek vodonosnika s kritičnim karakteristikama sirove vode. Detaljno su opisani novi uređaj za kondicioniranje pitke vode i na njemu primijenjene tehnologije prerade sirove vode i mulja. Navedeni su najčešći kvarovi koji se javljaju tijekom pogona novog uređaja. Na kraju su dane karakteristike pitke vode pripremljene na novom uređaju i izloženi troškovi održavanja uređaja.

Ključne riječi: podzemna voda, tehnologija pripreme pitke vode, obrada mulja

SUMMARY

Underground water supplies around Slavonski Brod region, which are pumped using water well pumps and transported for processing, contain considerably high levels of ammoniac, iron and manganese. These levels are higher than those prescribed in a guide for Quality control of a drinking water.

Technology used to process water, that contains high levels of ammoniac, iron and manganese, is complicated and expensive.

This document contains brief history and description of a water supply system in and around Slavonski Brod. You will also find, lithological cross-section of a water carrier together with crucial characteristics of raw pumped water. Further on, there is a detailed description of the plant used for drinking water conditioning as well as description of technology applied in processing raw water and separating it from the mud.

Also, there is a list of most common technical faults that occur during the process.

On the end of the document you will find detailed characteristics of processed water as well as cost of running and maintaining this particular plant.

Keywords: underground water supply, water purification technologies, mud processing

1 UVOD

1.1 Povijest razvoja vodoopskrbe

Organizirana gradska vodoopskrba u gradu Slavonskom Brodu datira od 1959. godine, kada su provedena prva istraživanja resursa podzemnih voda.

Geofizička i geoelektrična istraživanja su pokazala porast debljina vodonosnih slojeva u jugozapadnom dijelu grada u odnosu na ostale lokacije u gradu, kao i porast krupnoće zrna u vodonosnicima u kojima se nalaze vrlo bogate rezerve podzemne vode.

Na temelju rezultata istraživanja je donesena odluka o izvedbi crpilišta Jelas na lokalitetu „Jelas polje“, sa zahvatima vode iz dubokih bunara [1].

1.2 Vodoopskrbni sustav „Vodovod“-a d.o.o. Slavonski Brod

Godinama se godišnja količina distribuirane pitke vode s crpilišta Jelas kretala između 6 i 7 milijuna m³. Danas, kada grad Slavonski Brod ima gotovo 75 000 stanovnika ali vrlo slabo razvijenu industriju, potrošnja vode je u istim granicama kao u prijeratnim godinama u vrijeme procvata metalo- i drvo-prerađivačke industrije [2].

Vodoopskrbni sustav obuhvaća vodoopskrbnu mrežu s 450 km cjevovoda na kojoj se nalazi oko 20 000 priključaka. Prosječna gustoća priključaka je 44 priključaka na jednom kilometru cjevovoda. 65% priključaka je u gradu Slavonskom Brodu dok su ostali izvan grada na udaljenosti i do 30 km od središta grada [1].

1.3 Crpilište „Jelas“

S crpilišta Jelas, odnosno uređaja lociranog u Slavonskom Brodu, opskrbljuje se grad i 29 okolnih naselja (slika 1).

Priprema pitke vode na crpilištu Jelas obuhvaća bunare, uređaj za kondicioniranje pitke vode (u daljnjem tekstu: uređaj), nizinsku vodospremu i tlačnu stanicu. Od tlačne stanice pitka voda se s dva magistralna cjevovoda distribuira k visinskoj vodospremi i potrošačima.

Od samih početaka crpljena sirove vode pa do danas, na crpilištu Jelas je izbušeno i stavljeno u funkciju 17 bunara. U zadnjih nekoliko godina u pogonu je samo 8 bunara. Ostali su tijekom višegodišnje eksploatacije gubili na kapacitetu, te u konačnici bili napušteni.

Izdašnost bunara dosta je ujednačena i kreće se od 60 do 80 l/s sirove vode.

Bunarske bušotine su dubine 76 metara. Od toga je preko 51 metar u dva vodonosna sloja sa sitnim

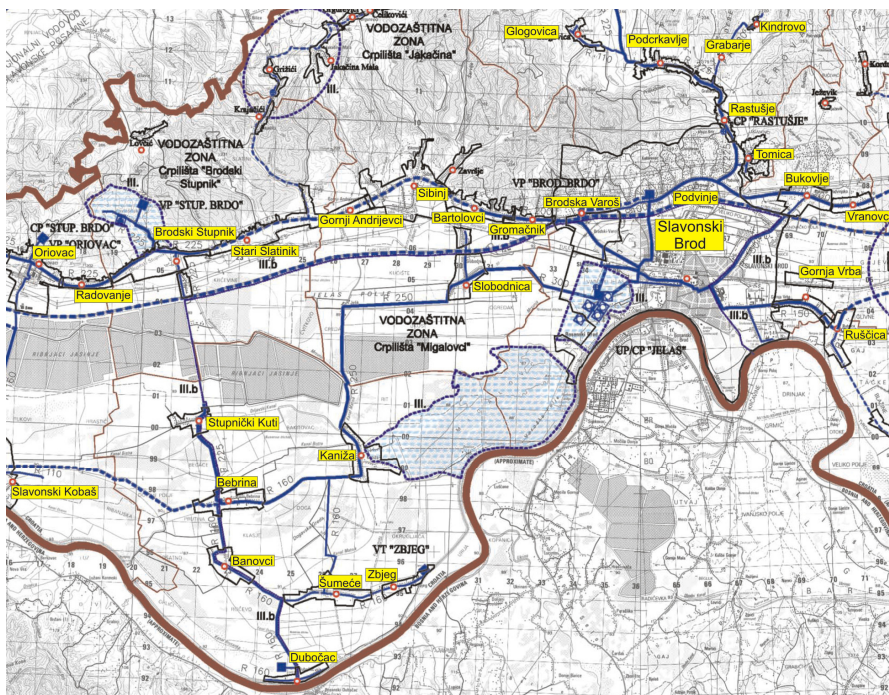
šljunkom i krupnozrnim pijeskom. Ostalih 25 metara sačinjavaju podzemni siromašni slojevi s glinenim prahom, sitnim pijeskom, plavičastom i svijetlo sivom glinom [4].

Bunari su locirani do 1000 metara južno od uređaja, a sirova voda crpljena iz njih se zajedničkim cjevovodom dovodi na uređaj.

2 TEHNOLOGIJA KONDICIONIRANJA PITKE VODE

2.1 Karakteristike podzemne vode

Samo je jednim Molok kontejnerom od 5,0m³, mPolazna osnova za izgradnju modernog uređaja bile su karakteristike raspoložive sirove voda, koja je pricinjavala velike poteškoće pri preradi na starom uređaju i nikako ju nije bilo moguće preraditi do razine propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (u daljnjem tekstu: Pravilnik) [5]. U tablici 1 dane su karakteristike sirove vode koje nisu u skladu s Pravilnikom.



Slika 1. Područje opskrbe pitkom vodom sa crpilišta Jelas [3]

Tablica 1. Srednje vrijednosti kritičnih karakteristika sirove vode crpilišta Jelas – 1998. godina [6]

Karakteristika	Koncentracija	MDK
Miris	na H ₂ S	bez
Oksidativnost, mg O ₂ /l	5,0	3,0
Amonijak, mg/l NH ₄	2,5	0,50
Željezo, µg/l	5040	200
Mangan, µg/l	151	50

Iz tablice 1 se zapaža da su koncentracije amonijaka 5 puta, željeza 25 puta i mangana 3 puta veće od vrijednosti MDK.

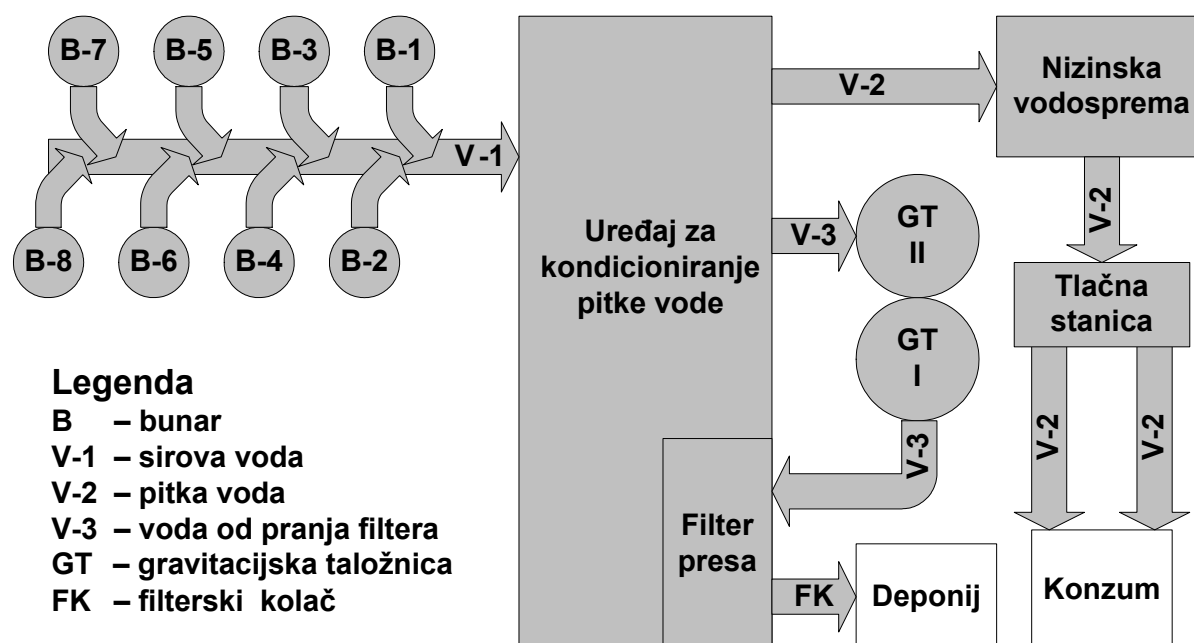
2.2 Shema pripreme pitke vode na crpilištu Jelas

Na slici 2 prikazana je shema pripreme pitke vode na crpilištu Jelas.

Osnovne su komponente pripreme pitke vode:

- 8 bunara, iz kojih se zajedničkim cjevovodom transportira sirova voda na uređaj,
- uređaj, gdje se obavlja kondicioniranje pitke vode i presanje mulja u filterske kolače,

- investitor: Hrvatske Vode – Zagreb,
- projektanti: Va Tech Wabag GmbH – Austrija, Fruchauf – Austrija, Hidroelektra Projekt – Zagreb,
- izrada tender dokumentacije: Hrvatske Vode – Zagreb, Vodovod – Slavonski Brod, Fakultet strojarstva i brodogradnje – Zagreb,
- glavni izvoditelj radova: Va Tech Wabag GmbH – Austrija,
- građevinski radovi: Industrogradnja – Zagreb, Vodovod – Slavonski Brod,
- montaža opreme: Vodovod – Slavonski Brod,
- elektroradovi: Fruchauf – Austrija, Vodovod – Slavonski Brod i



Slika 2. Shema pripreme pitke vode na crpilištu Jelas

- gravitacijske taložnice (GT I, GT II) za sakupljanje i taloženje čestica (mulja) iz vode od ispiranja filtera,
- nizinska vodosprema u kojoj se akumulira pitka voda i
- tlačna stanica za transport pitke vode prema potrošačima i visinskoj vodospremi.

2.3 Uređaj za kondicioniranje pitke vode

1997. godine donesena je odluka o izgradnji novog uređaja (slika 3). Kao projektni zadatak, projektantima su postavljena dva uvjeta:

- iz sirove vode poznatih karakteristika pripremiti pitku vodu čije su karakteristika u skladu s Pravilnikom i
- osigurati tijek prerade sirove vode na postojećem pogonu (stari uređaj) bez zastoja, sve do puštanja u pogon novog uređaja.

U projektiranje, izgradnju, puštanje u rad i probni pogon uređaja bili su uključeni:

- nadzor: Hrvatske Vode – Zagreb [7].
- Izgradnja je trajala 5 godina, od 1998. do 2002., kada je uređaj pušten u probni rad. Cijena izgradnje uređaja je bila 80 milijuna kuna.



Slika 3. Uređaj za kondicioniranje pitke vode

Osnovne tehničke karakteristike uređaja su:

- toplotna površina: 965 m²,
- ukupna korisna površina: 2440 m²,
- maksimalni proizvodni kapacitet: 360 l/s i
- minimalni proizvodni kapacitet: 100 l/s [7].

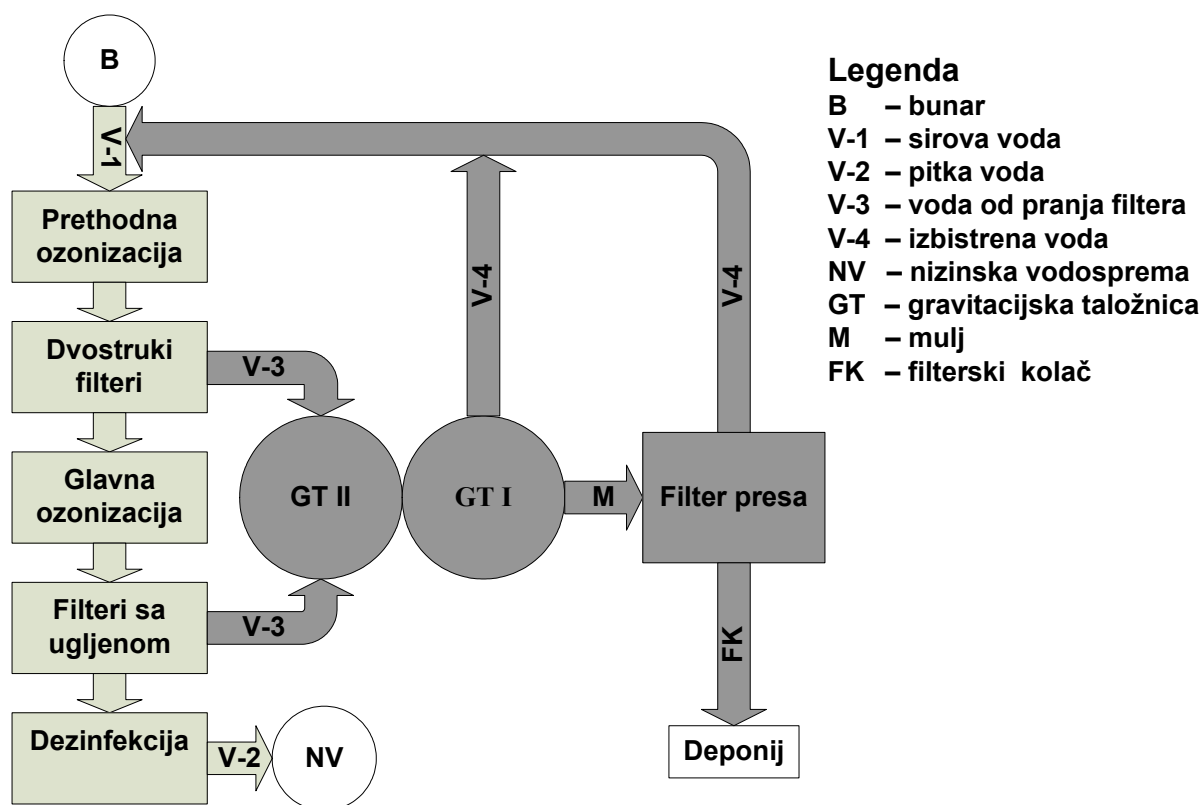
2.3.1 Tehnologija kondicioniranja pitke vode na uređaju

Uređaj obuhvaća dvije tehnološke linije (slika 4): (a) linija prerade sirove vode (svijetlo sivo) i (b) linija prerade mulja (tamno sivo).

vokutni spremnik, pregradnim zidovima podijeljen u četiri odjeljka. Sadržaj kisika povećava se injektiranjem otpadnog plina (ozona), iz glavne ozonizacije, u vodu koja struji kroz komoru.

Injektiranjem ozona u vodu postiže se:

- oksidacija s pratećom hidratacijom željeza i mangana te formiranje željezo(III)-hidroksida i mangan(IV)-hidroksida u obliku malih pahuljica – flokula,
- oksidacija organskih sastojaka i
- oksidacija vodik-sulfida i lako hlapljivih sastojaka koje mijenjaju okus i miris vode.



Slika 4. Shema tehnoloških procesa prerada sirove vode i mulja na uređaju

Iz dispečerskog centra, smještenog na crpilištu Jelas, vrši se nadzor i upravljanje procesima prerade uz pomoć računala.

(a) Linija prerade sirove vode

- **Ulaz sirove vode**

Ulaz sirove vode u uređaj priključen je na zajednički cjevovod $\varnothing = 500$ mm. Sirova voda se tlači bunarskim pumpama na gornji dio uređaja, odakle se gravitacijski odvija prerada, sve do nizinske vodospreme, koja je ukopana.

Iz nizinske vodospreme pitka voda se tlačí pumpama iz tlačne stanice prema potrošačima i visinskoj vodospremi.

- Prethodna ozonizacija

Sirova voda utječe u komoru prethodne ozonizacije volumena 165 m³. Komora je izvedena kao pra-

- **Filtriranje kroz dvoslojne filtere**

Filtriranje se odvija kroz 4 paralelna filterska polja ukupne površine 44 m^2 , sa slojevima:

- hidroantracita granulacije 1,4 – 2,5 mm, visine 0,8 m i
- kvarcnog pijeska granulacije 0,71 – 1,25 mm, visine 0,8 m.

Voda sa prethodne ozonizacije se dovodnim kanalom ravnomjerno raspoređuje po filterskim poljima gdje se odvija:

- uklanjanje flokula hidroksida željeza i mangana,
- dominantno na sloju kvarcnog pijeska i
- biološka razgradnja organskih sastojaka u sloju hidroantracita.

Po zasićenju filtracijskog sloja izlazni ventil se zatvara do kraja i starta postupak protustrujnog ispiranja

ranja filterskog polja uz pomoć vode i zraka. Voda od ispiranja ispušta se u gravitacijsku taložnicu II (slika 4).

• Glavna ozonizacija

Voda s dvoslojnih filtera dotječe u komoru glavne ozonizacije volumena 298 m³. Komora je izvedena kao pravokutni spremnik, pregradnim zidovima podijeljen u tri odjeljka. Ozon, iz ozon generatora, uštrcava se injektorom u vodu koja struji kroz komoru.

Ozon generator je uređaj za proizvodnju ozona (O₃) (slika 5) iz kisika (O₂) uskladištenog u spremniku volumena 33 m³ (slika 6). Temperatura u spremniku ukapljenog kisika održava se na – 183°C, a kisik transportira do ozon generatora preko atmosferskog



Slika 5. Ozon generator



Slika 6. Spremnik ukapljenog kisika s atmosferskim isparivačem

isparivača.

Osnovne karakteristike ozon generatora su:

- maksimalni kapacitet: 5 100 g O₃/h,
- maksimalna snaga: 48 kW i
- maksimalna koncentracija ozona u vodi: 11,4% [7].

U komori glavne ozonizacije odvija se:

- oksidacija organskih sastojaka i
- inaktiviranje kriptosporida i gardija (mikroorganizmi).

Tijekom uhodavanja i servisa, zbog nestabilnog napona, nestanka struje, česti su bili zastoji u radu ozon generatora, te je postojala mogućnost dospijevanja vode neodgovarajuće kvalitete u nizinsku vodospremu. Problem je riješen izradom sigurnosnog cjevovoda za dovod kisika (O₂), koji se aktivira okretanjem tri ventila i osigurava oksidaciju s čistim kisikom umjesto ozonom.

• Filtriranje s aktivnim ugljenom

Filtriranje se odvija kroz 4 paralelna filterska polja ukupne površine 44 m², sa slojem:

- biološki aktivnog ugljena granulacije 0,6–2,3 mm, visine 2,5 m.

Dva mjeseca nakon puštanja u pogon filter s aktivnim ugljem dostiže puni učinak – dolazi do potpune aktivnosti razvijenih bakterija.

Voda se s glavne ozonizacije dovodnim kanalom ravnomjerno raspoređuje po filterskim poljima gdje se odvija:

- biološka razgradnja organskih sastojaka, koji su djelomično oksidirani u postupku ozonizacije,
- biološka nitrifikaciji amonijaka u nitrate preko nitrita i
- oksidacija nitrita u nitrate.

Po zasićenju, slijedi postupak ispiranja filterskog polja postupkom voda/zrak, a voda od ispiranja se ispušta u gravitacijsku taložnicu II (slika 4).

• Dezinfekcija i podešavanje pH-vrijednosti

Za dezinfekciju izlazne vode koristi se klor-dioksid (ClO₂) (slika 7). ClO₂ se dobiva reakcijom natrij-klorita (NaClO₂) i klorovodične kiseline (HCl). NaClO₂ se skladišti u spremniku volumena 2,2 m³, a HCl u spremniku volumena 16 m³.

Količina formiranog ClO₂ automatikom je usklađena s protokom vode (mjerac protoka vode na izlazu iz novog uređaja) i dozira se u izlazni cjevovod. U slučaju kvara ili remonta postoji mogućnost direktnog doziranja natrij-hipoklorita (NaOCl) iz zasebnog spremnika u izlazni cjevovod.

pH vrijednost pitke vode podešava se automatiziranim doziranjem potrebnih količina HCl-a u izlazni cjevovod.

• Protustrujno ispiranje

Sustav za protustrujno ispiranje se sastoji od:

- zračnih puhala (dva komada),

- crpki za protustrujno ispiranje (3 komada) i
- vodospreme nedezinficirane pitke vode.

Postupak protustrujnog ispiranja se provodi na zasićenim filterima kombiniranim radom jednog puhalja i dvije crpke. Kompletan ciklus protustrujnog



Slika 7. Uređaj za proizvodnju klor-dioksida

ispiranja se odvija automatski.

b) Linija obrade mulja

- Akumuliranje vode od pranja filtera

Voda i mulj od pranja dvoslojnih filtera i filtera s aktivnim ugljenom akumuliraju se u gravitacijskoj taložnici II (slika 4, GT II).

Gravitacijska taložnica II je međuspremnik vode/mulja od pranja filtera između filtera i gravitacijske taložnice I. Za prepumpavanje sadržaja napunjene taložnice II u taložnicu I predviđene su dvije pumpe od kojih je jedna radna a druga rezervna. Obje su taložnice izvedene jednako, volumena su po 1240 m³.

• Bistrenje vode i odvajanje krutih čestica

U gravitacijskoj taložnici I, odvaja se izbistrena voda od krutih čestica. Specifično teže krute čestice padaju na dno taložnice I i stvaraju sloj mulja, a izbistrena voda se diže k vrhu taložnice I. S vrha taložnice I izbistrena se voda prepumpava nazad u cjevovod sirove vode na ulazu u uređaj. Po sakupljanju dovoljne količine mulja na dnu taložnice I istaloženi se mulj iz nje potiskuje pužnom pumpom u filter presu.

• Rad filter prese

Osnovne su karakteristike filter prese (slika 8):

- maksimalni kapacitet: 990 litara,
- maksimalni tlak filtriranja: 15 bara i
- broj komora: 75 [7].

Mulj se u filter presi tlači na 15 bara i formira se filter-



Slika 8. Filter presa

ski kolač. Postupak presanja traje 45 minuta. Izdvojena izbistrena voda iz filter prese potiskuje se nazad u cjevovod sirove vode na ulazu u uređaj. Formirani filterski kolač, sadržaja suhih tvari oko 30%, odlaže se u spremnik (slike 9 i 10) i odvozi na deponij krutog otpada.



Slika 9. Spremnik filterskog kolača



Slika 10. Filterski kolač

Povratkom izbistrene vode iz taložnice I i iz filter prese nazad u cjevovod sirove vode na ulazu u uređaj, zaokružen je tehnološki proces prerade vode s bilancom (zanemarujući neznatne gubitaka):

$$\text{masa sirove vode} = \text{masa pitke vode} + \text{masa filterskog kolača.}$$

2.3.2 Karakteristike pitke vode pripremljene na uređaju

Karakteristike pitke vode (tablica 2) koje se postižu s novim uređajem znatno su ispod koncentracija propisanih Pravilnikom.

U tablici 3 je dan prikaz troškova rada i održavanja uređaja tijekom jednogodišnjeg razdoblja (podaci su za 2006. godinu). U troškove nisu uključeni sati rada djelatnika crpilišta Jelas.

razliku od većine reciklažnih dvorišta koja su trenutno u ponudi na RH tržištu, Molok sustav se u potpunosti poslije svoje 30-godišnje uporabe u cijelosti daje reciklirati.

Ukupni trošak rada i održavanja uređaja iznosi gotovo 2 milijuna kuna.

U 2006. godini je crpljeno 6 729 016 m³ sirove vode (213,1 l/s), tako da trošak prerade jednog m³

Tablica 2. Rezultati analize pitke vode pripremljene na uređaju [8]

Karakteristika	Koncentracija		MDK
	Vodosprema na Jelasu	Centar grada udaljen 8 km	
Miris	bez	bez	bez
Oksidativnost, mg O ₂ /l	1,7	1,2	3,0
Amonijak, mg/l NH ₄	0,01	0,06	0,50
Željezo, µg/l	19	20	200
Mangan, µg/l	3	3	50

2 TROŠKOVI RADA I ODRŽAVANJA UREĐAJA

Primjenom suvremenih uređaja i tehnologija u pripremi vode riješen je u Slavonskom Brodu problem obrade sirove vode nepogodnih karakteristika. Cijeli je postupak pripreme vode potpuno automatiziran i povezan optičkom vezom s dispečerskim centrom. Međutim, unaprijeđenje se plaća kompliciranim pogonom kojeg prate vrlo visoki troškovi rada i održavanja. Najčešći su kvarovi:

- poremećaj optičke veze,
- otkazivanje PLC modula,
- otkazivanje elektromotornih ventila,
- neispravnost pumpi,
- poremećaj u automatskom pranju filtera (opcija – ručno),
- poremećaj u presanju mulja (opcija – ručno),
- zasićenje prljavštinom filterskih platana,
- često začepljivanje muljnog cjevovoda,
- osjetljivost rada ozon generatora na pad napona,
- poremećaj u doziranju ClO₂ – potrebna česta baždarenja,
- poremećaj u doziranju ozona – potrebna česta baždarenja,
- neispravan rad mjernih instrumenata:
 - koncentracija ClO₂,
 - koncentracija O₂,
 - koncentracija ozona i
 - pH vrijednost.

sirove vode iznosi 0,28 kuna. Prerada sirove vode na starom uređaju je bila gotovo 2,5 puta jeftinija (0,12 kn/m³ sirove vode). Ali, prerađena voda nije bila kvalitete propisane Pravilnikom.

3 ZAKLJUČAK

Vodonosnici crpilišta Jelas su vrlo bogati vodom, međutim, vrijednosti pojedinih karakteristika sirove vode su znatno iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK), propisanih Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Unatoč obradi sirove vode na starom uređaju, koja je bila na relativno niskoj tehnološkoj razini, karakteristike pitke vode nisu se uspijevale dovesti u granice propisane Pravilnikom.

Loša kvaliteta pripremljene vode je bila glavni pokretač izgradnje uređaja za kondicioniranje pitke vode. Nakon 2002. godine, kada je uređaj pušten u pogon, uspješno su ispunjeni uvjeti za pitku vodu propisani Pravilnikom, a time je osigurana opskrba stanovnika grada Slavonskog Broda kvalitetnom pitkom vodom.

“Vodovod”-u d.o.o. predstoji teški put navikavanja stanovnika na konzumiranje danas vrlo kvalitetne pitke vode. Tijekom zadnjeg četverogodišnjeg perioda je učinjeno dosta pomaka u tom smjeru, ali još uvijek veliki broj stanovnika Slavonskog Broda kupuje flaširanu vodu za piće i kuhanje, koja je 300 puta skuplja. Pored toga, u tijeku su intenzivni radovi

Tablica 3. Prikaz troškova rada i održavanja uređaja tijekom jednogodišnjeg razdoblja [9]

Tip troška	Količina	Cijena, kn
Električna energija	2 278 024 kW	1 002 832,12
Ukapljeni kisik	252 760 kg	224 956,40
Natrij-klorit (NaClO ₂)	40 055 kg	326 448,25
Klorovodična kiselina (HCl)	48 220 kg	108 495,00
Servis ozon generatora	1 servis	28 562,00
Servis uređaja za ClO ₂	2 uređaja	19 290,00
Servis filter prese	1 servis	21 900,00
Servis uređaja za mjerenje koncentracije ClO ₂	1 servis	3 521,00
Servis uređaja za mjerenje pH vrijednosti	1 servis	1 330,00
Servis uređaja za mjerenje koncentracije kisika	1 servis	2 712,50
Servis pumpi	16 komada	39 453,00
Servis puhala	2 komada	5 321,00
Servis uređaja za mjerenje koncentracije O ₃	1 servis	1 379,32
Zamjena dijelova na ozon generatoru	3 komada	24 017,00
Zamjena dijelova na filter presi	5 komada	25 134,80
Odvoz kontejnera sa filterskim kolačem	58 odvoza	23 200,00
Pranje filter platana	200 l HCl-a	450,00
Zamjena filterskih platana	20 komada	11 834,00
Održavanje elektroničke opreme i veza	5 popravaka	37 124,89
Održavanje rasvjete i električnih instalacija	28 popravaka	23 000,00
Ukupno (bez PDV-a)		1 930 970,28

na smanjenju gubitaka pitke vode u vodoopskrbnom sustavu, što bi trebalo rezultirati smanjenjem cijene pitke vode [10].

6 LITERATURA

1. Blažević, M., Sustavno smanjivanje gubitaka pitke vode u gradskoj vodoopskrbi. Magistarski rad, Slavonski Brod: Strojarski Fakultet, 2007. (u završnoj fazi izrade)
2. Blažević, M.; Samardžić, I.; Kolumbić, Z. Razvoj uređaja za pripremu pitke vode u Slavonskom Brodu. Suvremene tehnologije i uređaji za pročišćavanje pitkih i otpadnih voda. Urednik Anton Linić. Poreč, Venerus d.o.o., 2006.
3. Blažević, M.; Samardžić, I.; Kolumbić, Z. Leakage reduction in potable water distribution network of Slavonski Brod. Tehnički vjesnik. 12 (2005)
4. Šimundić, Z. Tehničko izvješće o izvedbi eksploatacijskog bunara B-11/06 na crpilištu Jelas-Slavonski Brod. Osijek, 2006.

5. "Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće", Narodne novine, broj 182/04, 2004., Zagreb.

6. Laboratorij "Jelas". Kemijska i mikro-biološka analiza uzoraka vode, siječanj 1999. Slavonski Brod, 1999.

7. Mašinoprojekt d.o.o. Uređaj za kondicioniranje pitke vode – glavni projekt. Zagreb, 2000.

8. Laboratorij "Jelas". Kemijska i mikro-biološka analiza uzoraka vode, svibanj 2005. Slavonski Brod, 2005.

9. Blažević, M. Godišnji obračun potrošnje vode za 2006. godinu. Slavonski Brod, 2006.

10. Blažević, M.; Samardžić, I.; Kolumbić, Z. Leak detection in underground pipelines of municipal water distribution. ATDC'05 Proceedings of the 4th DAAAM International Conference on Advanced Technologies for Developing Countries. Urednici Milan Kljajin, Branko Katalinić, Ivan Budić. Slavonski Brod. Strojarski Fakultet-Slavonski Brod, 2005.

BEŽIČNA MREŽA OSJETILA ZA MOTRENJE VODNIH TOKOVA WIRELESS SENSOR NETWORK FOR MONITORING WATER RESOURCES

Martin Žagar, Igor Čavrak

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Unska 3, Zagreb

SAŽETAK

U slučaju ekološkog akcidenta, na ugroženom području, uključujući vodne tokove, postavlja se samoorganizirajuća bežična mreža senzora koja u stvarnom vremenu prati različite parametre i dojavljuje bitne informacije u operativni centar, olakšavajući praćenje i djelovanje u kriznim situacijama.

Ključne riječi: bežična mreža osjetila, praćenje onečišćenja u stvarnom vremenu, ekološki akcident, vodni tokovi, djelovanje u kriznim situacijama.

ABSTRACT

In case of accidental situation, mots, joined in wireless sensor network, are settled on contaminated area. Their purpose is to measure concentration of certain chemical elements in water resources in real time, and send data to operator for easily monitoring and acting in crises situations.

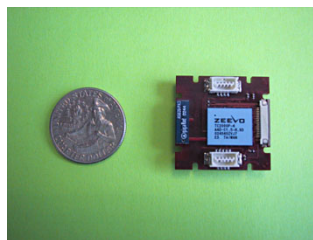
Keywords: wireless sensor network, real time pollution monitoring, accidental situation, water resources, acting in crises situations.

1 UVOD

Prožimajuće, sveprisutno računarstvo omogućilo je razvoj i primjenu računarstva u različitim okruženjima pa tako i u domeni vodnog gospodarstva. Praćenje stanja vodnih tokova je vrlo bitno ekološko područje zbog iznimne važnosti vode općenito, a posebno pitke vode. U slučaju nekog ekološkog akcidenta u i oko vodnih tokova (npr. izlijevanje nafte iz cisterne blizu potoka), postavlja se samoorganizirajuća bežična mreža osjetila koja u stvarnom vremenu prati različite parametre i predstavlja jedan autonoman računalni sustav. Samoorganizirajuću bežičnu mrežu osjetila čine motovi (vrlo mala mikračunala), (sl.1) na kojima se nalaze različiti senzori koji mjere tlak, temperaturu, vodostaj, koncentraciju pojedinih kemijskih elemenata i slične parametre okoliša. Analiza prikupljenih informacija se pomoću SCADA sustava odvija u operativnom centru čime je olakšano praćenje i djelovanje u kriznim situacijama.

Međusobnom komunikacijom samo najbližih motova, ostvaruju se značajne uštede u potrošnji energije, pa je moguće konstruirati motive malih di-

menzija koji su pogodni za postavljanje u različitim uvjetima. Potrebno je postaviti i baznu stanicu za takvu određenu mrežu osjetila koja će prikupljati podatke od mreže i slati ih u udaljeni operativni centar. U ovom radu će biti opisano funkcioniranje i svojstva bežičnih mreža osjetila primjenljivih na nadgledanje vodnih tokova i općenito monitoring okoliša.



Slika 1. Primjer Intelovog i-mota u usporedbi s kovanicom

2 BEŽIČNE MREŽE OSJETILA

Autonomno računarstvo je stvaranje računalnih sustava sposobnih za samoorganizaciju i samopodešavanje, pri čemu "ljudska komponenta" preuzima samo ulogu nadzora i određivanja ponašanja sustava na visokoj razini, dok sustav sam provodi zadanu politiku na niskoj, izvršnoj razini (postavljanje parametara sustava, koordinacija s drugim sustavima, reakcija na promjene u okolini, itd.).

Bežične mreže osjetila čine mikro-razinu primjene vizije autonomnog računarstva. Brojna međusobno komunikacijski povezana osjetila raspoređena u području od interesa omogućavaju promatranje svijeta na do sada još nedostupnoj razini rezolucije, pružajući novu vrstu alata za promatranje, tzv. "makroskop". Velik broj čvorova, nenadgledan rad, vrlo ograničeni resursi, mala raspoloživa energija, itd. uvjetuju neovisnost sustava od izravnog uplitanja administratora u njihov rad; svojstva samoorganizacije i samopodešavanja s obzirom na trenutno stanje sustava i okoline nužna su za ispravan i dugotrajan rad sustava.

Područje bežičnih mreža osjetila multidisciplinar-

no je područje koje uključuje područja komunikacije, ugradbenih računala, obrade signala, izvora energije, operacijskih sustava, višeagentskih sustava, bio-inspiriranih sustava, itd. Raspodijeljene mreže jednostavnih osjetila svoje prednosti iskazuju kod promatranja pojava čija točna lokacija nije unaprijed poznata ili se očekuje njena promjena tijekom vremena promatranja. Raspodijeljeno osjećanje omogućava postavljanje osjetila bliže promatranoj pojavi, poboljšavajući time odnos signal-šum (eng. signal to noise ratio, SNR). No najveća prednost mreža osjetila u odnosu na korištenje malog broja ili samo jednog osjetila je njena daleko manja osjetljivost na prirodne zapreke. Dovoljno gustim prostornim rasporedom osjetila u okolini s velikim brojem prirodnih prepreka širenju promatranog signala (ili više promatranih signala), barem će manji podskup osjetila biti dovoljno blizu promatranoj pojavi i nezaklonjen, što će omogućiti njeno preciznije promatranje [1].

Velik broj i raspodijeljenost osjetila, uz karakteristike okoline u kojoj su smješteni, u velikoj većini slučajeva čini postavljanje potrebne energetske i komunikacijske infrastrukture neisplativom ili fizički neostvarivom zadaćom. Stoga se mreže osjetila oslanjaju na bežičnu (radio, optičku, audio, itd.) komunikaciju i lokalne, konačne ili obnovljive, izvore energije male snage. Upravo ograničenost lokalnog izvora energije dominira svim ostalim aspektima građe i rada bežičnih mreža osjetila, a naročito komunikacijskim podsustavom.

2.1 Svojstva bežične mreže osjetila

Prenošenje podataka prikupljenih sa svih osjetila u mreži na centralno mjesto, u svrhu njihove obrade, jedna je od mogućih opcija i u bežičnim mrežama osjetila. No ograničenost raspoložive energije čini ovu opciju iznimno neprikladnom; intenzivna komunikacija brzo bi iscrpila dostupne količine energije i uvjetovala kratki životni vijek takve mreže. Stoga je iznimna važnost pridijeljena raspodijeljenoj obradi podataka unutar same mreže, a ne centraliziranoj obradi na njenim obodima. Obradom podataka unutar mreže, tj. na pojedinim čvorovima, tijekom njihova nastanka i prijenosa do krajnjeg odredišta reducira se količina prenesenih podataka, a time i utrošena energija.

Česta karakteristika bežičnih mreža osjetila njihovo je ad-hoc postavljanje. Karakteristike okoliša (npr. vodni tokovi, krošnje stabala) ili način postavljanja osjetila u okolinu (npr. izbacivanje osjetila iz bespilotne letjelice) ne omogućavaju precizno pozicioniranje svakog od osjetila. Posljedična raspodjela osjetila i njihova povezanost, s obzirom na domet komunikacije i karakteristike širenja signala

u konkretnoj okolini, ne omogućavaju planiranje i izgradnju komunikacijske mreže prije samog postavljanja. Nužno svojstvo bežične mreže osjetila stoga je samopodesivost, mogućnost samostalne organizacije komunikacijske mreže na osnovu trenutno dostupnih komunikacijskih veza između pojedinih parova osjetila. Kvarovi ili potrošena energija osjetila, ili pak promjene u okolini koje utječu na širenje radio signala, a time i promjene u povezanosti pojedinih parova čvorova, uvjetuju i posjedovanje svojstva samoprilagodljivosti mreža osjetila. Samoprilagodljive mreže reagiraju na pozitivne i negativne strukturne promjene u mreži, kako na fizičkoj razini (gubitak osjetila uslijed kvara ili iscrpljene energije, dodavanje novih osjetila u mrežu), tako i na logičkoj razini (nestanak ili uspostavljanje komunikacijske veze između para osjetila).

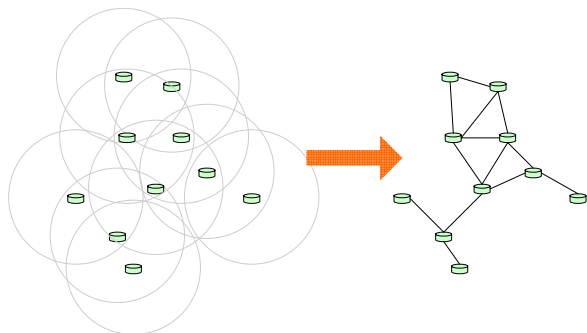
Svojstva samopodesivosti i samoprilagodljivosti osim zbog načina postavljanja mreže nužna su iz dodatna tri razloga: nedostupnosti osjetila, velikom broju osjetila i dinamici komunikacije [3]. Nedostupnost osjetila može se očitovati na više načina: od same fizičke nedostupnosti (npr. mreža postavljena u toksičnoj okolini ili nedostupnom području) ili nepraktičnosti pristupa (npr. močvara), do nemogućnosti pristupa radi neželjenog utjecaja na promatranu pojavu (npr. područje samog vodocrpišta) [5].

Broj osjetila u trenutno najvećim mrežama u uporabi penje se na nekoliko desetaka do najviše par stotina. Već u mrežama od nekoliko desetaka osjetila krajnje je problematičan "individualan" pristup podešavanju i radu s pojedinim osjetilom. Vremenske karakteristike komunikacije unutar mreže osjetila prvenstveno su određene njenom primjenom, no u većini slučajeva pokazuju isti uzorak aktivnosti: duge periode neaktivnosti s kratkim periodima vrlo intenzivne aktivnosti. Ovakvo ponašanje uzrokovano je karakteristikama promatrane pojave gdje se njene promjene (događaji) dešavaju rijetko u odnosu na periode mirovanja (nepostojanje događaja) [1]. Za optimalan rad mreža senzora iznimno je bitna prilagodba trenutnom stanju tijekom ovih perioda snažne aktivnosti, kako bi se osigurala dostatna kvaliteta njene usluge.

Promatranje okoliša jedna je od najranijih primjena bežičnih mreža osjetila, kao i jedno od područja koje pruža najbolju ispitnu okolinu za različite parametre oblikovanja i građe mreža osjetila (otpornost čvorova na utjecaj okoline, karakteristike radio komunikacije u prirodnom okolišu, dugovječnost mreže, itd.).

2.2 Općeniti model komunikacije u bežičnoj mreži osjetila

Općeniti model komunikacije bežične mreže osjetila podrazumijeva uporabu radio komunikacije, pri čemu je doseg komunikacije pojedinog čvora predstavljen kao zamišljeni krug radijusa r oko čvora (sl.2).



Slika 2. Doseg komunikacije čvorova i odgovarajući graf povezanosti

Komunikacija između čvorova obavlja se isključivo odašiljanjem. Svi susjedni čvorovi unutar zamišljenog kruga primaju podatke s potpunom pouzdanosti, dok čvorovi izvan kruga uopće ne primaju podatke. Svi čvorovi mreže imaju isti doseg komunikacije.

Graf povezanosti čvorova prikazuje sve komunikacijske veze između čvorova mreže. Svi čvorovi s udaljenošću manjom od radijusa r (tj. međusobno unutar krugova radijusa r) komunikacijski su povezani simetričnim vezama [1]. Komunikacija između dva čvora bez izravne komunikacijske veze obavlja se neizravno, kratkim skokovima korištenjem posredničkih čvorova. Posrednički čvorovi primaju poruku i usmjeravaju je k jednom od susjednih čvorova primjenom jednog od algoritama komunikacije. U prirodnom okruženju poželjno je koristiti geografski temeljene algoritme. Geografski temeljeni algoritmi koriste se znanjem čvorova o njihovoj geografskoj lokaciji (apsolutnoj ili relativnoj u odnosu na jedno ili više "sidra" tj. čvorova s poznatom lokacijom dobivenoj npr. GPS-om), te usmjeravaju poruku prema željenom odredištu sukcesivnim prosljeđivanjem poruke na čvorove na manjoj udaljenosti do ciljane lokacije od udaljenosti čvora na kojem se poruka trenutno nalazi.

2.3 Vrste čvorova

Različite primjene bežičnih mreža osjetila određuju i zahtjeve na njihove građevne elemente – čvorove mreže. S obzirom na zahtjeve mjerenja i parametre koje mjerimo kao najpogodnija vrsta čvorova u ovakvoj mreži osjetila su specijalizirani čvorovi. Specijalizirani čvorovi ili sustavi na čipu (eng. system-on-chip), oblikovani su za jednostavne,

njihovom građom određene zadaće. Namjerno žrtvovanje fleksibilnosti i univerzalnosti za cilj ima iznimno malu potrošnju energije, vrlo male dimenzije i nisku cijenu. Komunikacijske sposobnosti ovih čvorova male su, često jednosmjerne (samo odašiljanje podataka) i vrlo ograničenog dosega. Osim specijaliziranih čvorova koriste se i čvorovi poveznici. Zadaća čvorova poveznika prvenstveno je pružanje veze između mreža osjetila i tradicionalne mrežne infrastrukture temeljene na široko korištenim komunikacijskim protokolima (ethernet, IEEE 802.11, itd.). U ovu grupu čvorova ubrajaju se različite vrste osobnih računala male snage, ugrađenih računala (npr. PC104), posebno građenih računala (porodica WINS, npr. WINS 3.0), pa čak i dlanovnici koji čine pokretnu platformu s nekoliko tvornički ugrađenih osjetila (osvjetljenje, zvuk, itd.) i bogatim komunikacijskim mogućnostima (IEEE 802.11, Bluetooth, IrDA, itd.). Pojedini čvorovima poveznici također se mogu priključiti osjetila, kao platformi WINS 3.0, ali i služiti kao mjesto prikupljanja, obrade i pohrane podataka pristiglih iz mreže osjetila [8].

Čvorovi poveznici šalju prikupljene podatke nekim standardnim komunikacijskim protokolom (npr. gore navedeni ethernet) SCADA sustavu za udaljeno nadgledanje i praćenje procesa. Više riječi o SCADA sustavu će biti u poglavlju 4.

2.4 Mrežna komunikacijska infrastruktura

Kod platformi iznimno malih dimenzija radio komunikacija predstavlja problem iz dva razloga: potrebnog dodatnog sklopovlja i veličine antene. Dodatno sklopovlje nužno za ostvarenje radio podsustava osim prostora na čvoru troši i dosta dragocjene energije. Mala dimenzija čvora ograničava i veličinu antene, uvjetujući uporabu vrlo visokih frekvencija, na kojima je uz današnji stupanj razvoja tehnologije komunikacija energetski zahtjevnija. Stoga se predlaže korištenje aktivnog načina komunikacije, uporabom lasera male snage i pasivnog načina temeljenog na refleksiji nemonoduliranog optičkog signala putem kontrolirane refleksije korištenjem MEMS ostvarene komponente CCR (eng. corner-cube retro reflector). Svojstvo CCR je gotovo savršena refleksija upadne zrake signala pod uvjetom da upadna zraka ne odstupa znatno od dijagonalne kuta kočke. Elektrostatskim upravljanjem jednom od stranica moguće je modulirati ulazni signal do frekvencije nekoliko KHz i time ostvariti komunikaciju s aktivnim izvorom signala gotovo bez potrošnje energije [9]. Uz prednost daleko manje potrebne energije za komunikaciju, osnovni nedostatak optičke komunikacije je nužnost postojanja izravne optičke vidljivosti predajnika i prijemnika, te ovisnost komunikacijskih

mogućnosti o trenutnoj orijentaciji čvora.

Suradnja između čvorova temelj je uspješnog rada bežične mreže osjetila, a njeno postojanje uvijek je pouzdanim prenošenjem podataka. Baš u području mrežne komunikacije najbolje se oslikavaju suprotstavljene silnice prisutne u bežičnim mrežama osjetila, kao posljedica raspodijeljenosti komponenata sustava i ograničenosti resursa, naročito raspoložive energije.

Jednostavne mreže osjetila, dosega komunikacije jednog skoka od bilo kojeg čvora do bazne stanice (topologija zvijezde) ili deterministički postavljene mreže manjeg broja čvorova ne zahtijevaju složeniju komunikacijsku infrastrukturu. Kompleksnost uspostave i održavanja infrastrukture očituje se u mrežama osjetila čiji je način postavljanja slučajna, broj čvorova u mreži velik, a prenošenje poruke od izvora do odredišta zahtijeva njihovo prenošenje preko više čvorova posrednika.

2.5. Izvori energije

Metode pohrane energije napredovale su, no ne onim tempom kojim napreduju ostale pobrojane tehnologije. Osnovni kriterij uporabljivosti neobnovljivih izvora energije za napajanje čvorova je gustoća pohrane energije. Primarni izvor napajanja platformi i dalje ostaju baterije, s prosječnom gustoćom pohrane 1 J/mm^3 . Energija pohranjena u mm^3 dovoljna je, uz trenutnu tehnologiju, za obavljanje 1 milijardu 32 bitnih računskih operacija, 100 milijuna mjerenja ili slanje 10 milijuna bitova podataka. S napretkom tehnologije očekuje se da će ove vrijednosti porasti barem za red veličine u odnosu na današnje. S obzirom na primjenu i svojstva, odabiru se različite vrste baterija. Standardne baterije NiCd i NiMH danas pohranjuju do 1.2 Ah i imaju kratko vrijeme punjenja, no izražen efekt pamćenja. Litijske baterije imaju veću gustoću pohrane i manji efekt pamćenja, ali sporije punjenje. Baterije temeljene na cinku imaju visku gustoću pohrane ali i kratko vrijeme samopražnjenja te su pogodne samo za korištenje tijekom kraćeg perioda. Polimerske baterije posjeduju izvrsnu gustoću pohrane, ali uz višu cijenu baterije. Najnovija vrsta baterija temelji se na olovnoj kiselini, s vrlo velikom gustoćom pohrane i malim dimenzijama (oko 1 mm^3), što omogućava njihovo smještanje zajedno s ostalim komponentama platforme (konceptcija sustava na čipu) [1].

Ubiranje energije iz okoline (eng. energy harvesting) obećavajući je način osiguravanja dugovječnosti rada pojedinih čvorova mreže. Dosad najkorišteniji način prikupljanja energije je korištenje solarnih ćelija (od 1 J po sunčanom danu, 10 mJ u osvijetljenoj prostoriji), no ispituju se i alternativni načini ubiranja mehaničke energije, npr. energije hodanja,

vibracija, strujanja zraka, temperaturni gradijent, itd.

3 OSJETILA I AKTUATORI

Pojava tehnologije mikro-elektromehaničkih sustava (eng. micro-electromechanical systems - MEMS) izazvala je revoluciju u izgradnji senzora iznimno malih dimenzija, male potrošnje energije i boljih performansi. Time je omogućena njihova integracija s ostalim komponentama čvora na istom čipu. Do danas ostvarena osjetila ostvarena tehnologijom MEMS uključuju, ali nisu ograničena na, akcelerometre, barometre, magnetometre, itd. Osim primjene u izgradnji osjetila, tehnologija MEMS omogućuje nova rješenja u komunikacijskom podsustavu (aktivna i pasivna komunikacija svjetlom), kao i mogućnost ubiranja energije iz okoliša, ugradnju aktuatora na čvor, itd.



Slika 3. Senzor za mjerenje koncentracija nekih plinova

Slika 3 prikazuje jedan senzor koji može mjeriti koncentracije CO_2 između 350 do 30 000 ppm, kao i koncentracije CO , O_3 , O_2 i NO_x [6]. Važno je primijetiti njegovu veličinu, kao i naglasiti minimalne potrebe za energijom zbog čega je pogodan za korištenje u bežičnim mrežama osjetila.

Osim gore navedenih plinova, moguće je mjeriti i različite druge faktore prirodnog okoliša: vlagu, temperaturu vode i okolnog tla, količinu padalina, brzinu vjeta i sl. Najzanimljiviji senzori u zaštiti vodnih tokova su senzori koji detektiraju razinu pojedinih tekućina [2], odnosno mogu detektirati doticanje različitih tekućina, posebno npr. ulja ili nafte s vodom, kao i razinu svake od tih tekućina (zbog toga što naftne i uljne mrlje imaju manju gustoću te plivaju na vodi) [11]. Primjeri takvih senzora prikazani su na slikama 4 i 5.



Slika 4. Senzor detekcije razine tekućina mjerenjem tlaka



Slika 5. Senzori sa vibrirajućom antenom

Senzori detekcije razine tekućina mogu mjeriti kontinuiranu razinu tekućina ili prema potrebi mogu poslati signal (upaliti alarm ili poduzeti neke automatske korake ako se radi o kriznoj situaciji) kada tekućina prekorači neku određenu razinu. Detekcija razine, kao detekcija doticanja različitih tekućina može se ostvariti na različite načine – mjerenjem tlaka (odnosno upotrebom membrane koja je osjetljiva na promjene tlaka), ultrazvučno ili slanjem vibracija. Ultrazvučni senzori mjere vrijeme koje je potrebno da se reflektirani zvučni val vrati emiteru. Senzori sa vibrirajućom antenom koriste piezoelektrični kristal kao vibrirajuću sondu te nakon toga prate prisutnost, odsutnost, povećanje ili smanjivanje vibracija [7].

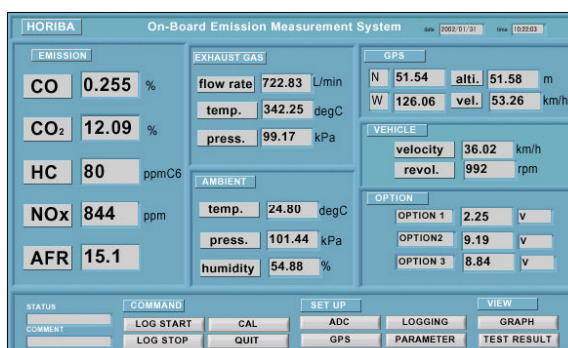
Neke situacije u kojima se primjenjuju bežične mreže osjetila zahtijevaju mjerenja tekućina bez direktnog kontakta senzora sa fluidom (npr. zbog korozivnog djelovanja). U takvim slučajevima koriste se radarski (mikrovalni) senzori. Kod takvih vanjskih (izvan fluida) senzora potrebno je uzeti u obzir i tip osnovnog medija (vodnog toka), mogućih primjesa (mogućih onečišćenja koja se mogu pojaviti), kao i temperaturu, moguće valove i svojstva površine (npr. različita refleksija mikrovalova od površine vode u odnosu na površinu nafte). Radio-frekvencijski valovi (RF) emitirani od mikro-senzora mjere kapacitivnost, odnosno induktivnost mjernog fluida i dojavljuju eventualne poremećaje koji se mogu pojaviti (uzrokovane prisutnošću različitih kemijskih spojeva) [9]. Spojevi sa većom dielektričnom konstantom imaju veću električnu vodljivost. Poznavanjem vrijednosti dielektričnih konstanti za razne spojeve moguće je odrediti prisutnost dotičnih u promatranom fluidu.

4 MONITORING POMOĆU SCADA SUSTAVA

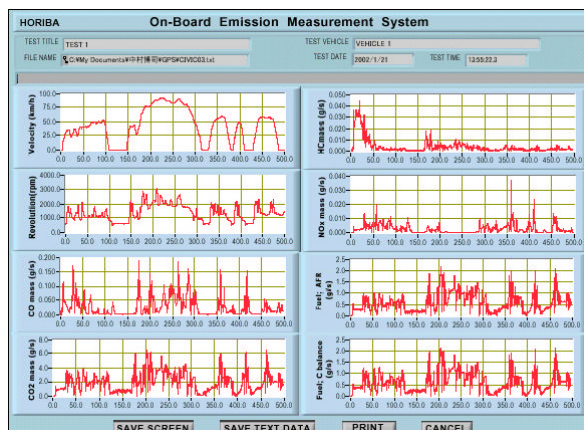
SCADA (eng. Supervisory Control And Data Acquisition) je sustav daljinskog nadgledanja i upravljanja vanjskih procesa u realnom vremenu. SCADA nudi vrlo jednostavnu implementaciju distribuiranog nadzora i upravljanja. Korištenjem internet web preglednika operateri mogu vršiti nadzor i upravljanje u lokalnoj mreži ili preko interneta s bilo koje udaljene lokacije. Izvršavanje aplikacije korištenjem web preglednika ne zahtjeva posebnu instalaciju programa te uz to vezano održavanje i obučavanje operatera. Aplikacija kojom Web klijent preko Web servera vrši nadzor i upravljanje sustavom je implementirana u Java programskom jeziku i nalazi se na Web serveru, te na zahtjev Web klijenta server prebacuje aplikaciju na klijenta [12]. Uvjet koji mora zadovoljiti Web klijent je mogućnost izvršavanja Java aplikacija, što zadovoljavaju svi Web preglednici koji su danas na tržištu. Takvim

pristupom moguće je stalno nadzirati područje koje je pokriveno mrežom osjetila i pravodobno reagirati u slučaju alarma u sustavu koji generira pojava moguće akcidentne situacije.

SCADA je jedan od dva primarna tipa kontrole sustava koji se koriste za mjerenje i izvlačenje podataka iz udaljenih jedinica na terenu. Podaci se zatim obrađuju da bi se odredilo da li su vrijednosti unutar valjanih granica i, ako je to potrebno, naprave ispravke da bi se zadržala stabilnost i kontrola. SCADA sustavi se koriste za nadgledanje infrastruktura, u ovom slučaju vodnih tokova i stanja koja dojavljuju senzori spojeni u bežičnu mrežu osjetila. Primjeri vizualizacije sakupljenih podataka su prikazani na slikama 6 i 7.



Slika 6. Primjer prikaza podataka u Web sučelju u stvarnom vremenu



Slika 7. Grafički prikaz i crtanje dijagrama za promatrano područje [10]

5 ZAKLJUČAK

Sav živi svijet je ovisan o vodi bez koje nema života. Poznata su predviđanja da će voda postati dominantan svjetski socijalni i politički problem, a teškoće sa vodoopskrbom već su danas značajan problem na preko polovici Zemljine površine, predstavljajući ograničavajući faktor u razvoju poljoprivrede i industrije. Kvalitetna pitka voda postaje sve više postaje izvozni proizvod. U svjetlu te činjenice, kao i činjenice da Hrvatska, a pogotovo

njen krški dio, ima značajne rezerve kvalitetne pitke vode, potrebno je obratiti veliku pozornost na zaštitu tog prirodnog bogatstva.

Budući da je jedan od glavnih razloga krize zagađenje vodnih resursa, potrebno je razviti odgovarajući sustav prevencije možebitnih akcidentnih situacija, te promptnog djelovanja i praćenja stanja u slučaju da do akcidenta ipak dođe. Zbog toga se ovakav dinamički samoorganizirajući sustav kojeg je moguće stalno prilagođavati i mijenjati u odnosu na trenutno stanje i potrebe, nameće kao logično rješenje u stalnom aktivnom pristupu monitoringu i zaštiti vodnih resursa.

6 LITERATURA

1. I. Čavrak, Prilagodljivost bežične mreže osjetila temeljena na umjetnom imunološkom sustavu, Doktorska disertacija (2006), 10-52
2. ..., Hidrogeološki aspekti podzemnih voda u kršu, COST projekt 65, Institut za geološka istraživanja (1996), 5-17
3. ..., Demand-Controlled Ventilation Using CO₂ Sensors, Federal Energy Management Program, www1.eere.energy.gov/femp 01.07.2007.
4. ..., Multi-Industry Liquid Level Sensors Catalog, www.globalspec.com/ 30.06.2006.
5. B. Biondić, Zaštita krških vodonosnika, predavanja iz kolegija Zaštita krških vodonosnika, sveučilišni specijalistički poslijediplomski studij Ekoinženjerstvo (2006)
6. T. B. Manchur, M. D. Checkel, R. G. Hurley, Time resolution on accuracy of real-time NO_x emissions measurements, www.sae.org/technical/papers
7. ..., Carbon dioxide sensors, <http://www.vaisala.com/instruments/products> 30.06.2007.
8. ..., CO₂ gas sensor, <http://www.directindustry.com/prod/figaro-engineering/co2-gas-sensor-29357-147460.html> 28.06.2007.
9. ..., GTS sensor specifications, National Climatic Data Center, <http://www.directindustry.com/prod/figaro-engineering/co2-gas-sensor-29357-147460.html> 30.6.2007.
10. K. Oestergaard, The Horiba approach to on board measurement, Clean Air Act Advisory Committee, Alexandria, Virginia (2002)
11. D. Gereš, Ž. Dadić, E. Lovrić, S. Šobot, M. Ujević, Korištenje voda i vodna politika EU, Znanstveno-stručni skup Voda i Javna Opskrba, Starigrad-Paklenica (2006) 13-31
12. T. Šiljak, T. Miletić, M. Perić, Modernizacija postojećih SCADA sustava, www.hrbi.hr/images/files/izdavastvo_68.doc Brodarski institut, 26.06.2007.

OBRADA OTPADNIH VODA PROCESA PASIVIZACIJE KOTLOVA ELEKTRODIJALIZOM BOILER PASIVATION PROCESS WASTEWATER TREATMENT BY ELECTRODIALYSIS

¹Boris Neseck, ²Bruno Zelić

¹ Veko laboratorij d.o.o., Budakova 1a, Zagreb

² Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

SAŽETAK

Uobičajeno je da se novi kotlovi i kotlovi nakon kemijskog čišćenja zaštite od korozije pasivizacijom, pri čemu se stvara zaštitni magnetitni sloj na stjenkama kotla. Često se za pasivizaciju koristi otopina nitrita. Otpadna voda nakon pasivizacije ne može se ispuštati u Sustav javne odvodnje jer ne zadovoljava uvjete propisane Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (NN 40/99 i 6/01) zbog visoke koncentracije nitrita koja je uobičajeno 40 puta veća od maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) od 10 mg dm^{-3} . Stoga je otpadne vode procesa pasivizacije prije ispuštanja u prijemnike potrebno obraditi. Danas se takove vode odvoze na zbrinjavanje i/ili daljnju obradu što značajno utječe na ukupnu cijenu čišćenja kotlova.

U ovom radu je istražena mogućnost in situ obrade otpadnih voda procesa pasivizacije elektrodijalizom. Elektrodijaliza je jedinična operacija u kojoj se elektrotransport iona odvija kroz polupropusne membrane pod utjecajem napona u električnom polju. Kao procesna jedinica može djelovati samostalno, ali danas ima sve širu primjenu i kao integrirani dio procesa, posebice procesa obrade pitkih i otpadnih voda, s ciljem povećanja učinkovitosti i ekonomičnosti procesa.

Proveden je šaržni proces elektrodijalize u svrhu uklanjanja nitrita iz modelne otpadne vode procesa pasivizacije. U svim pokusima početna koncentracija modelne otopine nitrita bila je oko 400 mg dm^{-3} što odgovara uobičajenoj koncentraciji nitrita u otpadnim vodama procesa pasivizacije. Analiziran je utjecaj površine membrana elektrodijaličke ćelije na učinkovitost i ekonomičnost procesa, kao i primjena elektrodijalize u smanjenju volumena otpadnih tokova procesa pasivizacije. Pri tome je učinkovitost uklanjanja nitrita u svim pokusima bila veća od 98 %, odnosno koncentracija nitrita u obrađenoj otpadnoj vodi bila je manja od 8 mg dm^{-3} što je ispod vrijednosti MDK. Dodatno se procesom

elektrodijalize volumen otpadne vode onečišćene nitritima smanjio do 20 puta u odnosu na početni volumen.

Ključne riječi: nitriti, pasivizacija kotlova, otpadne vode, elektrodijaliza

ABSTRACT

It is common that new boilers and boilers after chemical cleaning are protected from corrosion by pasivation. In a pasivation process a protective magnetite layer is formed on boiler surface. For this process, nitrates are widely used. At the end of pasivation process, wastewater cannot be discharged into a municipal sewersystem because concentration of nitrates is usually 40 times higher than maximum permissible concentration (MPC) which is 10 mg dm^{-3} and it doesn't comply with the Croatian regulations for discharging of wastewater. Because of this, wastewaters from pasivation process have to be treated before they can be discharged in a sewer.

In this work, possibility of in situ wastewater treatment by electrodialysis was explored. Electrodialysis is a unit operation in which transport through a membrane is achieved with an electrical driving force. Electrodialysis, as a process unit can operate alone, but now days it is widely used as integrated part of processes, especially for the treatment of drinking water and wastewater with emphasis on process efficiency and energy efficiency.

The batch processes were carried out with the purpose of removal of nitrates from synthetic nitrate solution. In all the experiments initial concentration of nitrates in synthetic solution was approximately 400 mg dm^{-3} , which is common concentration of nitrates in wastewater after pasivation process. The effect of membrane area on process efficiency and energy requirement was studied as well as possibility of decreasing the volume of the pasivation process wastewater with electrodialysis. Nitrate removal efficiency in all experiments was higher than

98%, which means that concentration of nitrates in processed wastewater was less than 8 mg dm^{-3} (less than MPC). Also, by employing electrodialysis volume of the wastewater polluted with nitrates was reduced 20 fold.

Keywords: nitrates, boiler pasivation, wastewater, electrodialysis

1 PROCES PASIVIZACIJE KOTLOVA

Kotlovi nakon kemijskog čišćenja podložni su intenzivnoj koroziji te ih je potrebno što hitnije zaštititi. Pasivizacijom se stvara zaštitni sloj oksida na površini metala, tzv. magnetit koji odjeljuje metal od agresivne sredine. Pasivizacija se može provoditi s otopinama nitrita, kromata, fosfata i dr., te njihovim kombinacijama. Ako kotao mora odmah početi s radom, može se s vremenom stvoriti pasivni film pomoću tzv. „promotora“ pasivizacije. Ti promotori su najčešće sredstva za kemijsko vezanje kisika (hidrazin, askorbinska-eritorbična kiselina, karbohidrazid i sl.).

Pasivizacija nitritima provodi se tako da se kotao napuni 0,5% otopinom natrij nitrita, te se amonijakom podesi pH na 10. Otopina cirkulira pomoću pumpi kroz kotao tijekom 4-6 sati uz zagrijavanje na 60°C . Završetkom procesa na površini metala se

stvara zaštitni magnetitni sloj karakteristične crne boje.

2 OTPADNE VODE PROCESA PASIVIZACIJE KOTLOVA NITRITOM

Otpadna voda procesa pasivizacije kotlova nitritom sadrži visoke koncentracije nitrita, nitrata i amonijaka (tablica 1) te se bez prethodne obrade ne može ispuštati u sustav javne odvodnje ili prirodni prijemnik (tablica 2). Danas se takove vode odvoze na zbrinjavanje što čini značajnu stavku u cijeni procesa pasivizacije kotlova.

3 ELEKTRODIJALIZA

Elektrodijaliza je jedinična operacija u kojoj se prijenos iona kroz polupropusne membrane odvija pod utjecajem napona u električnom polju.

Najjednostavnija elektrodijalitička ćelija sastoji se od jednog para membrana; kationske i anionske membrane koje su postavljene između dviju elektroda (Slika 1.). Na taj način prostor između elektroda podijeljen je na tri komore.

Kada se na elektrode narine napon kationi se počinju kretati prema negativno nabijenoj elektrokodi, a anioni prema pozitivno nabijenoj elektrodianodi. Kationi (X^+) prolaze kroz kationske membrane

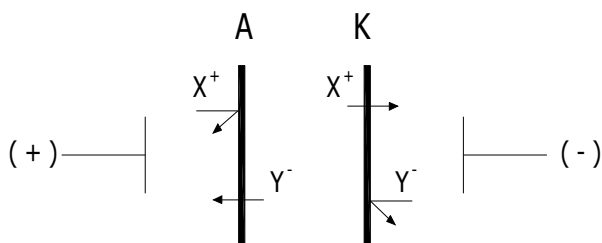
Tablica 1. Analiza otpadnih voda pasivizacije kotlova nitritom

Parametar	Jedinica	Rezultat
Opći izgled	Žućkasto-smeđa tekućina	
Miris	Primjetan (po amonijaku)	
pH vrijednost	-	9,60
El. vodljivost	mS/cm	5,14
Istaložene tvari	ml/l h	15
Suspendirane tvari	mg/l	430
Željezo	mg/l	41,0
Amonijak, N-NH ₃	mg N/l	410
Nitrati, N-NO ₃ ⁻	mg N/l	110
Nitriti, N-NO ₂ ⁻	mg N/l	430

Tablica 2. Granične vrijednosti pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama

Parametar	Jedinica	Za ispuštanje u prirodni prijemnik				Za ispuštanje u sustav javne odvodnje
		II kategorije	III kategorije	IV kategorije	V kategorije	
pH vrijednost	-	6,5-8,0	6,0-8,5	5,5-9,0	5,0 - 9,5	5,0-9,5
Istaložene tvari	ml/l h	1,0	2,5	5,0	10	20
Suspendirane tvari	mg/l	20	30	50	80	-
Željezo	mg/l	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0
Amonijak, N-NH ₃	mg N/l	0,1	0,5	1,0	3,0	-
Nitriti, N-NO ₂ ⁻	mg N/l	0,5	1,0	1,5	2,0	10,0
Nitrati, N-NO ₃ ⁻	mg N/l	2,0	5,0	7,0	10,0	-

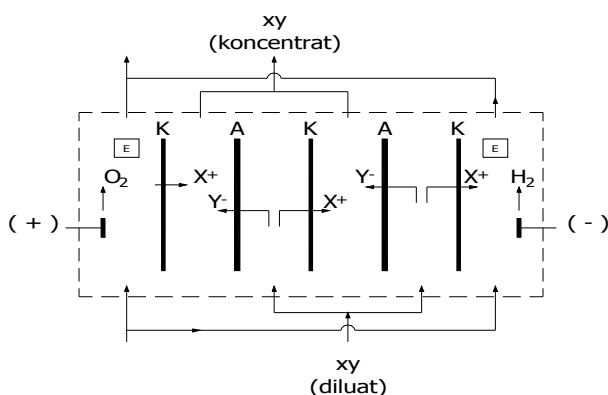
(K) ali ne mogu proći kroz anionske membrane (A). Anioni (Y^-) prolaze kroz anionske membrane ali ne mogu proći kroz kationske membrane.



Slika 1. Pojednostavljeni prikaz prijenosa iona u elektrodijalitičkoj ćeliji

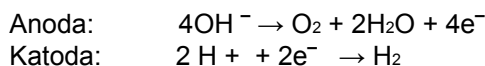
Kod višekomornih elektrodijalitičkih ćelija element ćelije čini par komora (Slika 2.). Naizmjenično su složene komora s koncentratom u kojem je koncentrirani elektrolit i komora s diluatom u kojem je razrijeđeni elektrolit.

Tijekom elektrodijalize dolazi do disocijacije vode, transporta vode i iona. Na katodi se razvija vodik, a na anodi kisik.



Slika 2. Pojednostavljeni prikaz elektrodijalize u višekomornom elektrodijalizatoru

Izlučeni plinovi uklanjaju se sa elektroda pomoću elektrodne otopine koja osim što odvodi nastale plinove omogućuje brži prijenos iona u elektrodnom prostoru. Kao elektrodna otopina obično se koristi sol jake baze i jake kiseline (npr. Na_2SO_4).



Tijekom elektrodijalize prijenos tvari odvija se slijedećim mehanizmima:

1. Elektrotransport iona
2. Elektrotransport vode
3. Difuzijski prijenos tvari

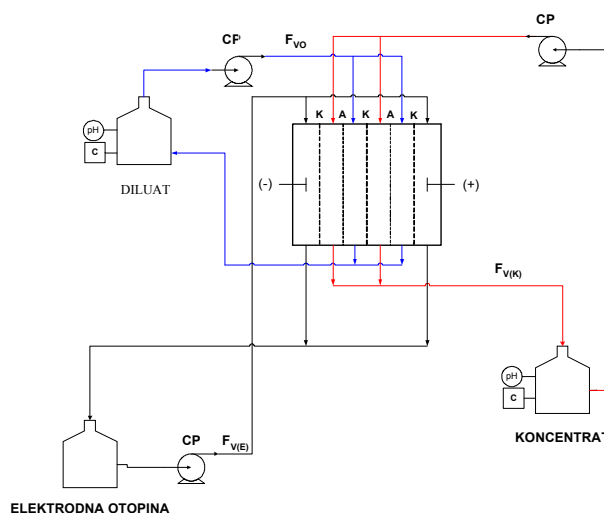
Pri tome je elektrotransport iona dominantan mehanizam, dok su elektrotransport vode i difuzijski prijenos tvari sporedni mehanizmi koji negativno utječu na iskorištenje struje i učinkovitost procesa elektrodijalize. Pravilnim izborom membrana i op-

timalnim uvjetima (narinuti napon, vrijeme trajanja elektrodijalize, i dr.) ta dva procesa se mogu svesti na minimum.

4 PROVEDBA EKSPERIMENTA

4.1 Aparatura

Za provedbu procesa koncentriranja otpadne vode elektrodijalizom korištena je sljedeća oprema: elektrodijalitička ćelija, spremnik sa diluatom, spremnik sa koncentratom, centrifugalne pumpe (IWAKI CO. LTD), izvor istosmjernog napona s mogućnošću ugađanja jakosti struje i napona (ISO-TECH), konduktometar (WTW), pH-metar (WTW) i magnetska miješala (IKA) Shematski prikaz aparature prikazan je na slici 3. Elektrodijalitička ćelija sastoji se od dva bloka unutar kojih se nalaze kationska odnosno anionska elektroda sa pripadajućim priključcima spojenih na izvor istosmjernog napona. Korištene su slijedeće membrane: anionska PC 100D i kationska PC SK proizvođača PCA GmbH. Površina membrana je bila $A = 0,0036 \text{ m}^2$. Anionska i kationska membrana su međusobno odijeljene gumenom brtvom, razdjelnikom protoka i mrežicom koji omogućuju razbijanje laminarnog sloja i izrazito turbulentno strujanje između membrana.



Slika 3. Shematski prikaz aparature za provedbu procesa elektrodijalize

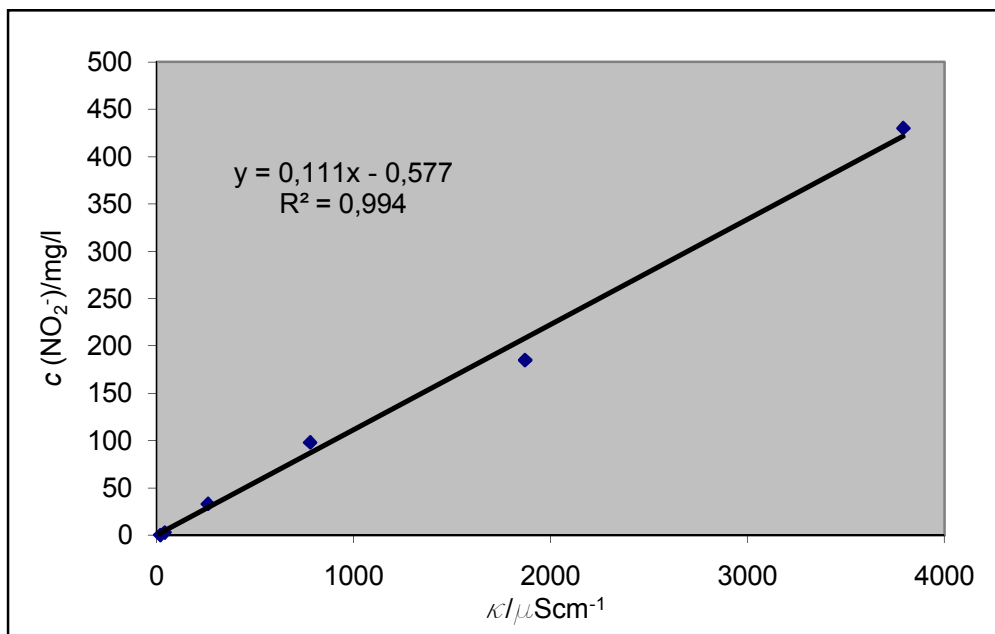
4.2 Priprava sintetske otopine

Svi pokusi su provedeni sa sintetskom otopinom koja je pripravljena na slijedeći način:

Neposredno prije provedbe eksperimenta odvage od 2,9 g natrij nitrita (Kemika) i 0,85 g natrij nitrata (Kemika) otopljene su u 1 L vodovodne vode. pH je podešen 25 %-tnom otopinom amonijaka (Kemika).

Upotrebom eksperimentalno određenih ovisnosti koncentracija-vodljivost, koncentracija nitrita određivana je iz baždarnih krivulja mjerenjem vodljivosti sintetske otopine (Slika 4.).

Na početku mjerenja u posude za koncentrat i diluat usuta je odgovarajuća količina sintetske otopine nitrita. Kao elektrodna otopina korištena je otopina natrij-sulfata, Na_2SO_4 , koncentracije $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

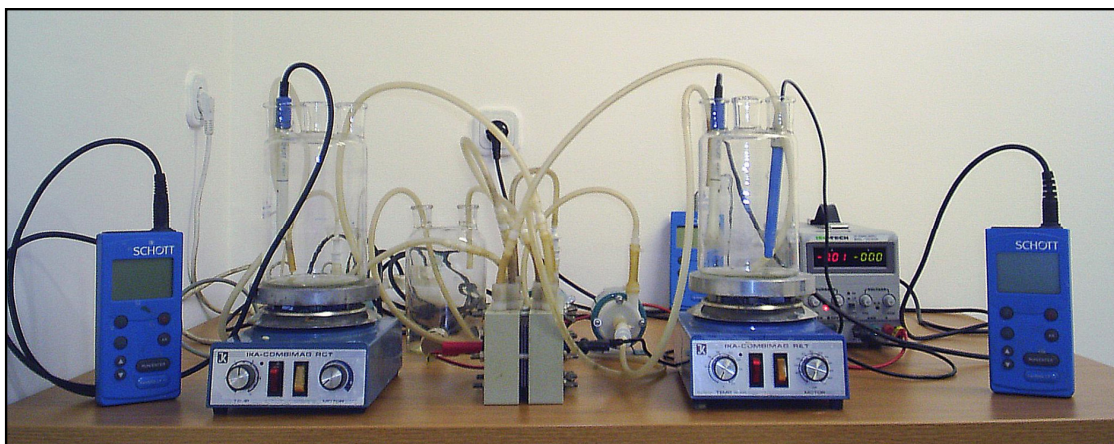


Slika 4. Grafički prikaz ovisnosti koncentracija nitrita-vodljivost

4.3 Provedba mjerenja

Elektrodijalitička ćelija povezana je sustavom cijevi preko centrifugalnih pumpi s posudama u kojima su diluat, koncentrat i elektrodna otopina. U posudu sa diluatom uronjene su elektrode pH-metra i konduktometra uz pomoć kojih je proces kontinuirano motren. Preko odgovarajućih priključaka ćelija je spojena na izvor istosmjerne struje s mogućnošću ugađanja jakosti struje i napona. Aparatura korištena za provedbu mjerenja shematski je prikazana na slici 3., a fotografija iste na slici 5.

Budući da su elektrodijalitička ćelija, centrifugalne pumpe i cijevi na početku svakog mjerenja potopljene destiliranom vodom te zbog mogućih prisutnih mjehurića zraka prije nego što se sustav spoji na izvor električne energije potrebno je uspostaviti tok medija (modelne otopine i vode) kroz elektrodijalitičku ćeliju. Početak mjerenja je aproksimiran trenutkom uključenja sustava za regulaciju jakosti struje. U određenim vremenskim intervalima, ovisno o sustavu i dinamici procesa, kontinuirano su praćene vrijednosti pH, vodljivosti i jakosti struje.



Slika 5. Oprema za provedbu procesa obrade otpadne vode pasivizacije kotlova elektrodijalizom

Provedene su dvije serije mjerenja. U prvoj seriji mjerenja mijenjan je broj parova membrana (1, 3, 5 i 7) odnosno površina membrana, pri konstantnom naponu (30V) i volumenima diluata i koncentrata (500 mL). U drugoj seriji mjerenja pri konstantnom naponu (30V) i broju parova membrana (5), mijenjani su volumen koncentrata i diluata s ciljem što većeg koncentriranja otpadne vode tijekom provedbe procesa elektrodijalize.

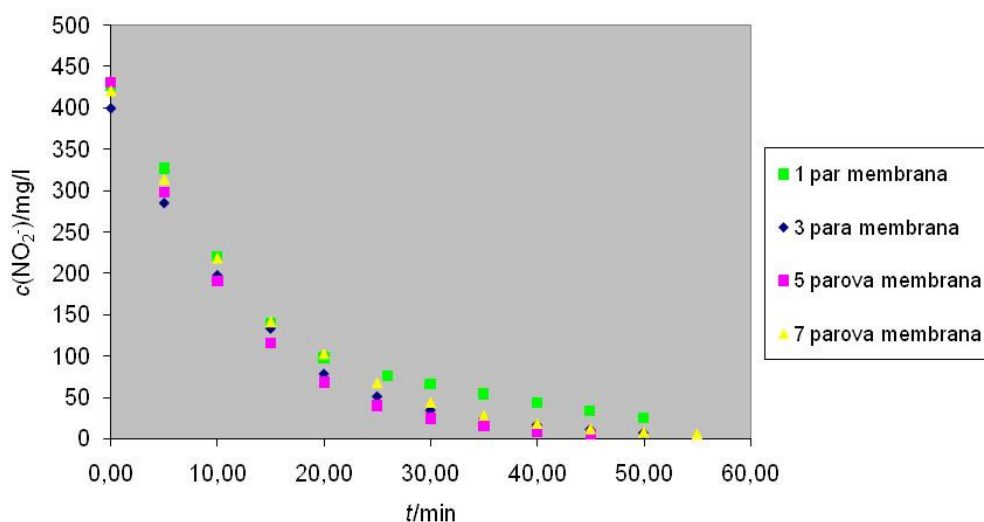
5 REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu provedeni su procesi koncentriranja sintetske otopine nitrita elektrodijalizom. Tijekom mjerenja promatrana je ovisnost učinkovitosti pro-

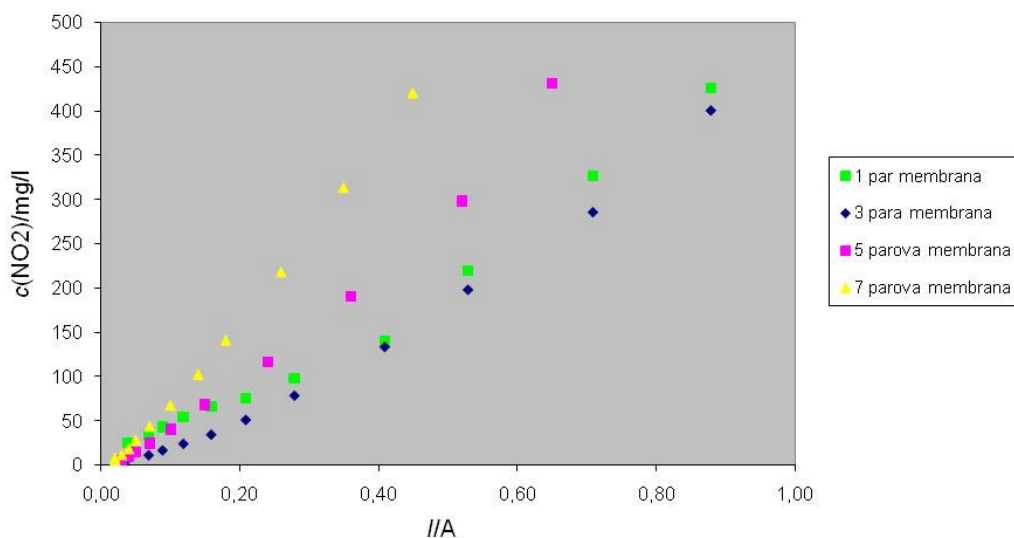
cesa o broju parova membrana i volumenu koncentrata i diluata. Mjerenja su provedena pri konstantnom naponu. Broj parova membrana bio je 1, 3, 5 i 7. Volumen diluata se mijenjao od 500 do 1500 mL dok je volumen koncentrata bio od 500 do 50 mL. Cilj provedenih eksperimenata bio je postizanje maksimalnog smanjenja volumena koncentrata uz maksimalnu učinkovitost procesa elektrodijalize.

5.1 Utjecaj broja parova membrana na proces obrade otpadnih voda elektrodijalizom

Na slikama 6. i 7. su prikazani rezultati eksperimenata provedenih sa različitim brojem parova membrana $n = 1, 3, 5, 7$, a pri konstantnom naponu



Slika 6. Vremenska promjena koncentracije nitrita u diluatu pri provedbi procesa elektrodijalize sa različitim brojem parova membrana



Slika 7. Promjena jakosti struje u ovisnosti o koncentraciji nitrita u diluatu pri provedbi procesa elektrodijalize sa različitim brojem parova membrana

(30 V) i sa konstantnim volumenom koncentrata i diluata (500mL).

Uočljivo je da broj parova membrana ne utječe na brzinu i učinkovitost procesa (Slika 6.). Uzrok tome vjerojatno leži u odabiru membrana velikih pora. Pri kraju procesa dolazi do povećanja otpora u sustavu uzrokovanih niskom vodljivošću diluata, te se proces usporava.

Sa porastom broja parova membrana (odnosno porastom ukupne površine prijenosa tvari), za jednaku brzinu procesa, potrebne su manje jakosti struje što čini ovakav tip procesa ekonomičnijim.

Na slici 8. je prikazana promjena pH vrijednosti tijekom provedbe procesa elektrodijalize pri naponu od 30 V i sa 3 para membrana. Na početku je uočljiv pad pH vrijednosti u kiselo područje što je vjerojatno uzrokovano brzim prijelazom amonij iona u koncentrat. Pri kraju procesa, porast pH vrijednosti posljedica je niskog sadržaja ukupnih soli u diluatu.

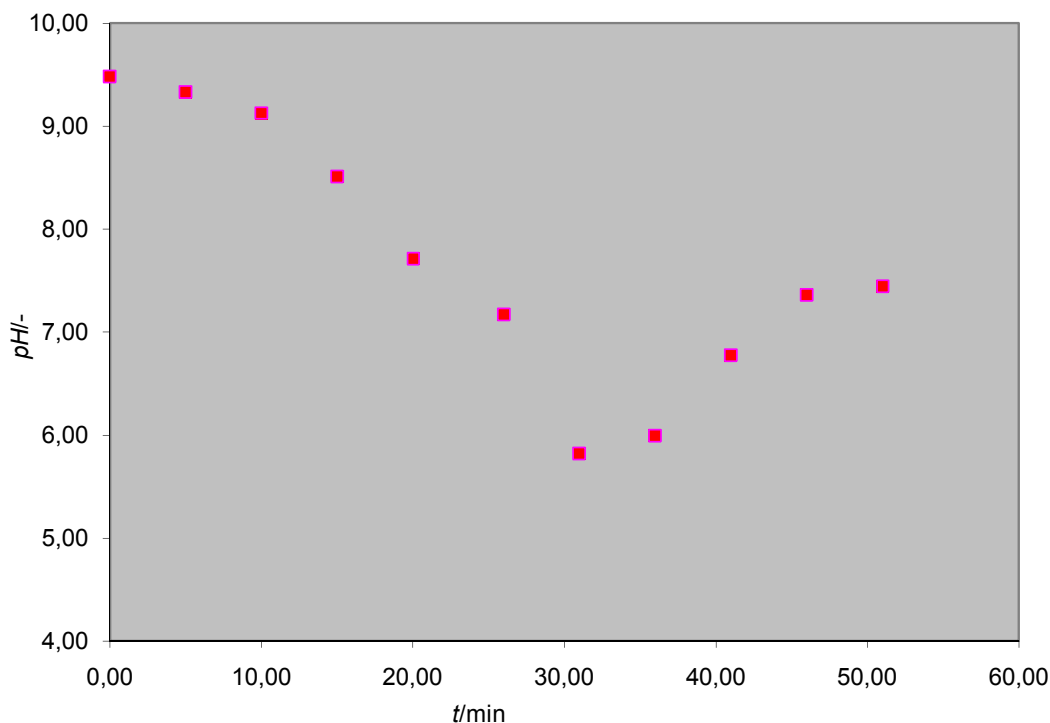
5.2 Utjecaj volumena koncentrata i diluata na proces obrade otpadnih voda elektrodijalizom

Na slikama 9. i 10. prikazani su rezultati eksperimenata provedenih s različitim početnim volumenom koncentrata $V_k = 500$ mL, 100 mL i ≈ 50 mL,

uz stalni volumen diluata $V_d = 500$ mL, a pri konstantnom naponu (30 V) i sa pet parova membrana. Volumen koncentrata u odnosu na diluat smanjen je 1, 5 i 10 puta. Unatoč tome brzina procesa i učinkovitost su gotovo identični za sva tri pokusa. Iz toga se može zaključiti da je elektrotransport iona i dalje dominantan proces, te da difuzijski prijenos tvari, uzrokovan koncentracijskim gradijentom, ni pri kraju procesa nije dominantan.

Na slikama 11. i 12. prikazani su rezultati eksperimenata provedenih sa različitim početnim volumenom diluata $V_d = 500$ mL, 1000 mL i 1500 mL, uz stalni volumen koncentrata $V_k \approx 50$ mL, a pri konstantnom naponu (30 V) i sa pet parova membrana. Volumen koncentrata u odnosu na diluat smanjen je 10, 20 i 30 puta. Unatoč tome brzina procesa i učinkovitost su i dalje gotovo identični za sva tri mjerenja. Iz toga se može zaključiti da je elektrotransport iona i dalje dominantan proces, te da difuzijski prijenos tvari, uzrokovan koncentracijskim gradijentom, ni pri kraju procesa nije dominantan.

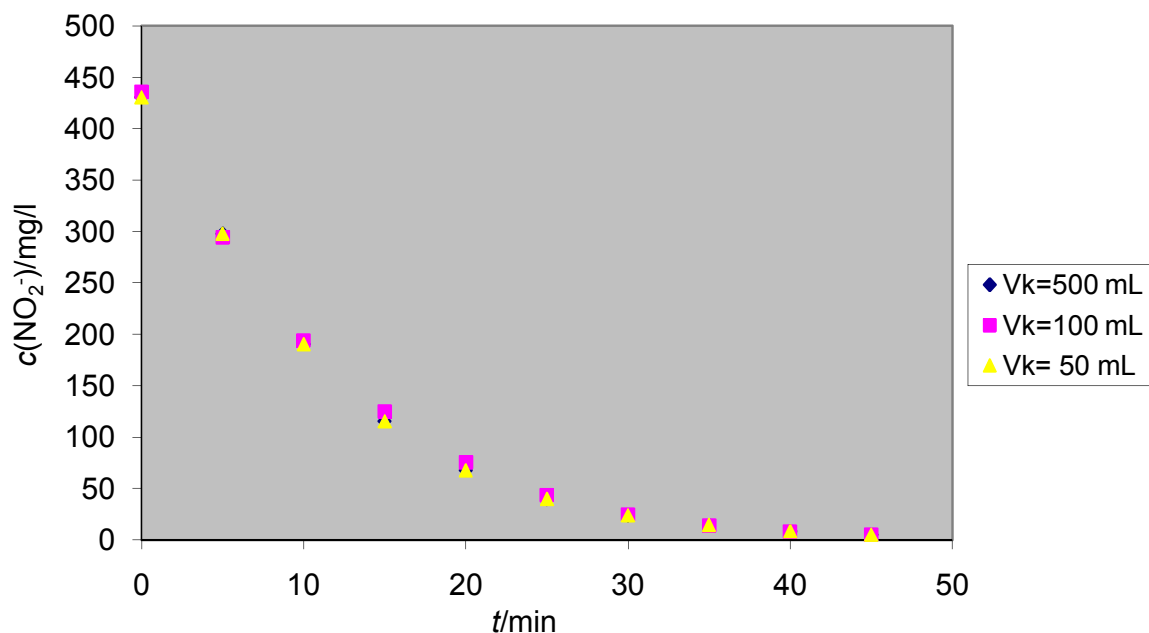
Pri volumenu koncentrata $V_k = 1500$ mL i ugušćenju 30 puta je došlo do taloženja soli iz otopine koncentrata i zamućenja iste. To je posljedica premašivanja granice topljivosti soli zemnoalkalijskih metala. Također, pri rastavljanju elektrodijalitičke ćelije mogao se uočiti talog na površini membrana.



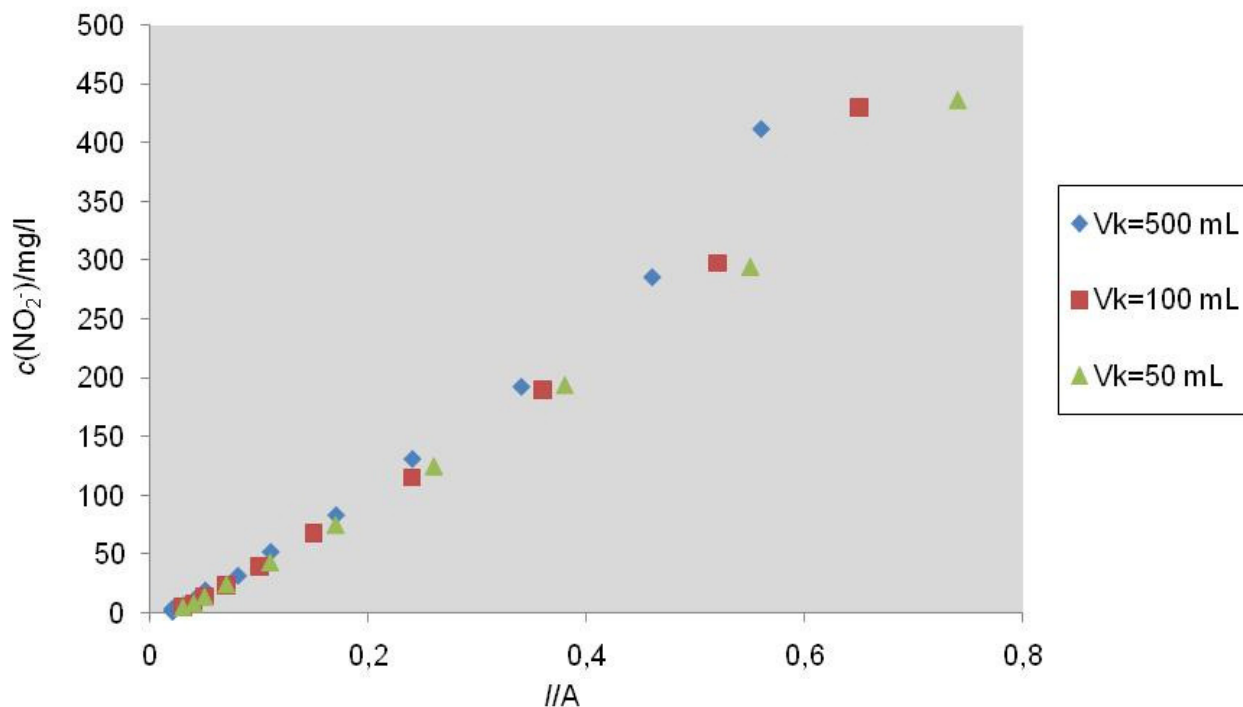
Slika 8. Promjena pH vrijednosti diluata tijekom provedbe procesa elektrodijalize

Zbog toga se nije pristupilo daljnjem povećanju volumena diluata. Daljnje ugušćenje moglo bi se vjerojatno postići snižavanjem pH ili dodavanjem tvari

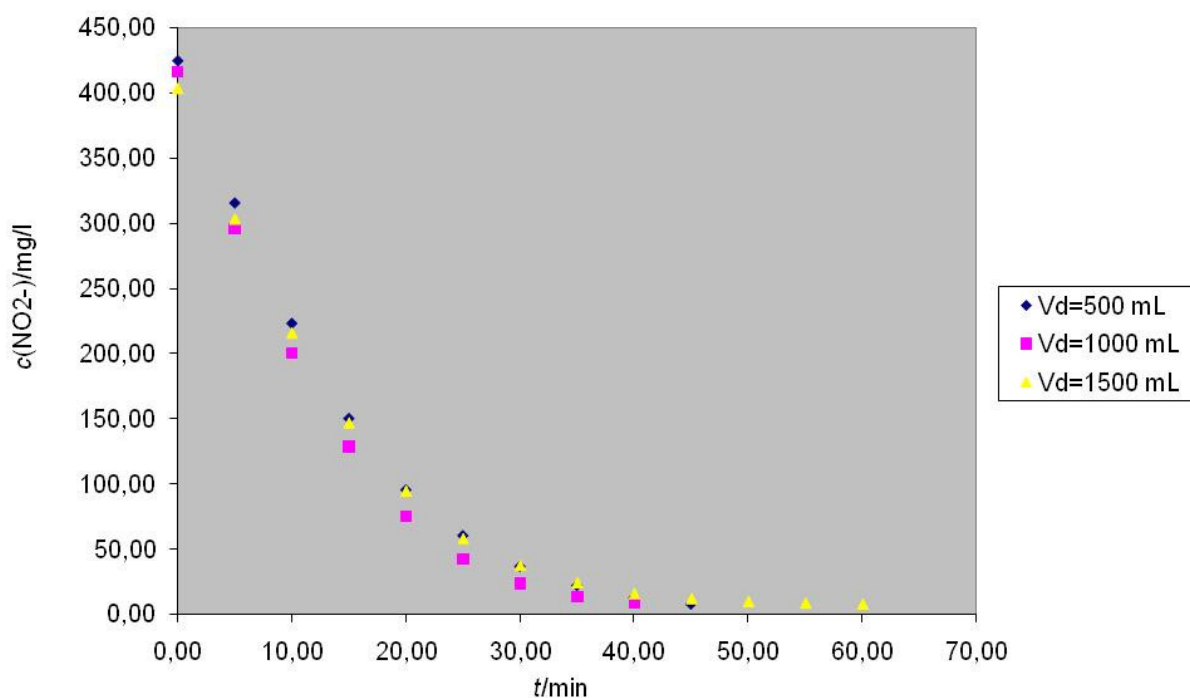
koje bi povećale topljivost zemnoalkalijskih metala tzv. antiscalanta.



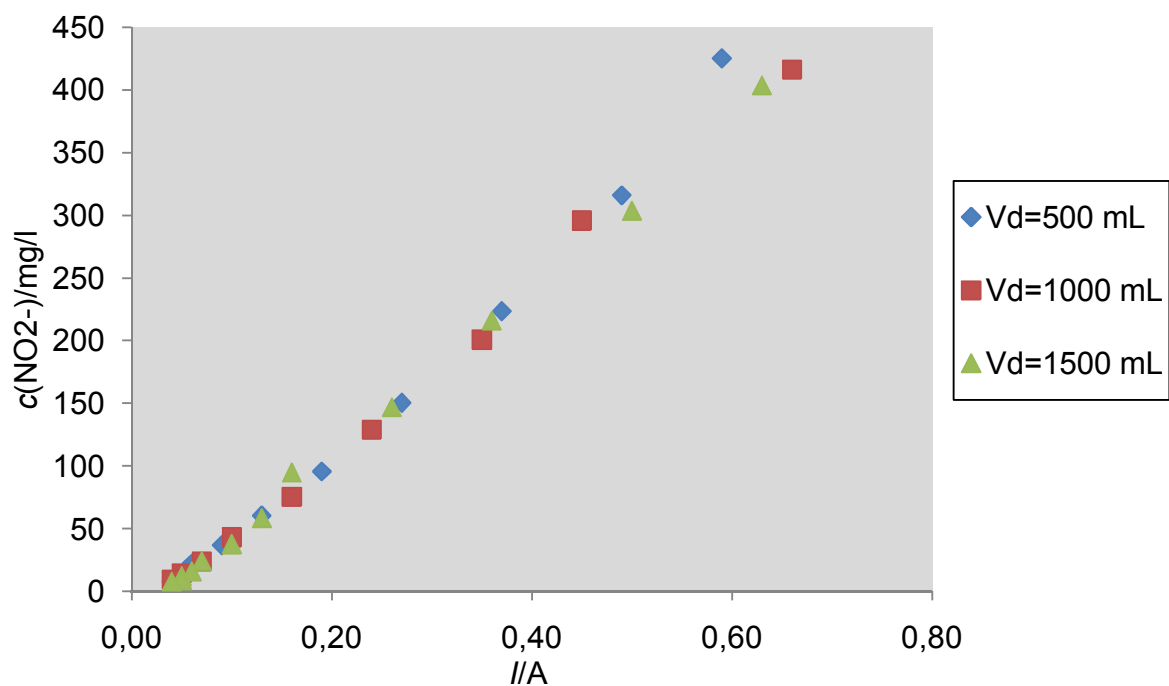
Slika 9. Vremenska promjena koncentracije nitrata u diluatu pri provedbi procesa elektrodijalize sa različitim početnim volumenom koncentrata



Slika 10. Promjena jakosti struje u ovisnosti o koncentraciji nitrata u diluatu pri provedbi procesa elektrodijalize sa različitim početnim volumenom koncentrata



Slika 11. Vremenska promjena koncentracije nitrita u diluatu pri provedbi procesa elektrodijalize sa različitim početnim volumenom diluata



Slika 12. Promjena jakosti struje u ovisnosti o koncentraciji nitrita u diluatu pri provedbi procesa elektrodijalize sa različitim početnim volumenom diluata

6 ZAKLJUČAK

Postavljena je aparatura i razvijen proces koncentriranja otopine nitrita elektrodijalizom.

Privedena je sintetska otopina nitrita istovjetna uzorku otpadne vode nakon pasivizacije nitritima po koncentraciji nitrita i nitrata, te po pH i vodljivosti.

Provedena je elektrodijaliza sintetske otopine. Tijekom mjerenja promatrana je ovisnost učinkovitosti procesa elektrodijalize o broju parova membrana i volumenu koncentrata i diluata.

Cilj provedenih eksperimenata bio je postizanje maksimalnog smanjenja volumena koncentrata uz zadržavanje maksimalne učinkovitosti procesa.

U provedenim eksperimentima volumen koncentrata, odnosno volumen otpadne vode, smanjio se do 30 puta (sa 1500 mL na 50 mL) za približno 40 minuta. Učinkovitost procesa je pri tome bila viša od 98%. Koncentracija nitrita u svim mjerenjima je bila niža od 10 mg/L te se takova voda može ispuštati u sustav javne odvodnje.

Time je dokazana primjenjivost ove tehnologije u obradi otpadnih voda pasivizacije kotlova nitritima.

7 LITERATURA

1. Audinos, R.: Ion-Exchange Membrane Processes for Clean Industrial Chemistry, Chem. Eng. Technol. 20 (1997) 247-258.
2. Baily, M.; Bar, D.: Potencial promise and production, J. Chem. Eng., 109 (2002) 51-53.
3. Šivak, M.: Tehnologija pripreme tehničkih voda u termoeenergetici, Nakladnička djelatnost Marijan Šivak, Zagreb, 2002.
4. El Midaoui, A. et al.: Optimization of nitrate removal operation from ground water by electrodialysis, Separation and Purification Technology 29 (2002) 235-244
5. Allison, R.P.: Electrodialysis Treatment of Surface and Waste Waters, Proceedings of 2001 AWWA Annual Conference, American Water Works Association (2001)
6. Kabay M. et al.: Effect of feed characteristics on the separation performances of monovalent and divalent salts by electrodialysis, Desalination 158 (2003) 95-100
7. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation: Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th edition, American public health association, Inc, New York, 2002.
8. Periera-Nunes, S., Peinemann, K.V.: Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, Cambridge, 2001
9. Porter, M.C.: Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications, Park Ridge, 1990

ISKUSTVA U PROVEDBI POSTUPKA PROCJENE UTJECAJA NA OKOLIŠ ZA ZAHVATE IZGRADNJE UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA U REPUBLICI HRVATSKOJ

EXPERIENCES IN IMPLEMENTATION OF ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT FOR CONSTRUCTION OF WASTEWATER TREATMENT PLANT IN REPUBLIC CROATIA

¹Anamarija Matak, ¹Anita Gulam, ²Aleksandra Anić Vučinić

¹ Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva, Republike Austrije 14, Zagreb

² Fakultet strojarstva i brodogradnje, I. Lučića 5, Zagreb

SAŽETAK

Prirodni vodni resursi neophodni su za razvoj i ekonomski napredak, a njihova zaštita nedvojbeno spada u osnovne prioritete. Cjelokupno područje voda pravno je uređeno Zakonom o vodama (NN 107/95 i 150/05), a pojedinačne odredbe nalaze se i u drugim propisima što se osobito odnosi na Zakon o zaštiti okoliša (Narodne novine, broj 82/94 i 128/99) čiji pojedini dijelovi prepoznaju područje voda i njenu zaštitu kao bitnu sastavnicu okoliša. Strateški cilj zaštite voda jest intenzivno građenje i rekonstrukcija sustava javne odvodnje i pročišćavanje otpadnih voda, te postavljanje visokih zahtijeva za tehnologijama pročišćavanja otpadnih voda.

Sukladno odredbama Pravilnika o procjeni utjecaja na okoliš (NN 59/00, 136/04 i 85/06) sustavi odvodnje odnosno uređaji za pročišćavanje otpadnih voda uvršteni u popis zahvata za koje se provodi postupak procjene utjecaja na okoliš.

Ključne riječi: procjena utjecaja na okoliš, uređaj za obradu otpadnih voda

SUMMARY

Natural resources are necessary for development and economic progress, but their protection is basic priority. In general, water is covered with Water Act (NN 107/95, 150/05) and partial articles concerning water issue are also in other Act, especially in Environmental protection Act (NN 82/94, 128/99) where some of its parts recognize water area and its protection as essential part of environment. Strategic target for water protection is intensive building and reconstruction of sewage collection systems and wastewater treatment, and setting up high level demands for wastewater treatment technologies.

According to Environmental impact assessment Rulebook (NN 59/00, 136/04 i 85/06) sewage collection systems and wastewater treatment plants

are included in list of interventions for which is environmental impact assessment obligate.

Keywords: environmental impact assessment, wastewater treatment plant

1 UVOD

Postupkom procjene sustava odvodnje na okoliš sagledava se njihov utjecaj na pojedine sastavnice okoliša, te se propisuju odgovarajuće mjere zaštite okoliša i program praćenja stanja okoliša. Obzirom na predstojeće aktivnosti intenzivne gradnje i rekonstrukcije sustava odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, koje ovisno o odabranoj tehnologiji imaju utjecaj i na preostale sastavnice okoliša, svrha ovoga rada je dati analizu dosadašnjih postupaka procjene utjecaja na okoliš koji su provedeni za takove sustave.

Republika Hrvatska unatoč bogatstvu vodnim resursima suočava se s neprekidnim ugrožavanjem i pogoršanjem njihove kvalitete te je zaštita voda od onečišćenja postala važnim čimbenikom u integralnom upravljanju vodama na načelu jedinstvenog vodnog sustava i održivog razvoja [1].

Procjenom utjecaja na okoliš sagledava se mogući nepovoljni utjecaj namjeravanog zahvata na tlo, vodu, more, zrak, šume, klimu, zdravlje ljudi, biljni i životinjski svijet, krajobraz, prostorno i kulturne vrijednosti, njihove međudnose, uzimajući u obzir i druge planirane zahvate i mogući međutjecaj s postojećim ili planiranim zahvatima na području na kojem se sagledava utjecaj zahvata.

2 ZAKONODAVNI OKVIR PROCJENE UTJECAJA NA OKOLIŠ

Zakonom o zaštiti okoliša (NN. 82/94 i 128/99) određeno je da se procjena utjecaja na okoliš provodi u okviru pripreme namjeravanog zahvata, odnosno prije izdavanja lokacijske dozvole, a na temelju Studije utjecaja na okoliš – stručne podloge

koja obuhvaća sve potrebne podatke, dokumentaciju, obrazloženja i opise u tekstualnom i grafičkom obliku te prijedlog ocjene prihvatljivosti zahvata i mjere zaštite okoliša [2].

Pravilnikom o procjeni utjecaja na okoliš (NN 59/00, 136/04 i 85/06) određeni su zahvati za koje je potrebno provesti postupak procjene utjecaja na okoliš.

Navedenim Pravilnikom propisana je obveza provedbe postupka procjene utjecaja na okoliš za uređaje za pročišćavanje otpadnih voda izlaznog kapaciteta 10 000 ES i većeg.

Kao i kod ostalih vrsta zahvata, osnovne prednosti i koristi od procjene utjecaja na okoliš za uređaje za pročišćavanje otpadnih voda su:

- poboljšano idejno rješenje/odabir lokacije zahvata
- donošenje odluka na temelju više informacija
- donošenje okolišu prihvatljivih odluka
- povećana odgovornost i transparentnost tijekom zahvata
- kvalitetnije uklapanje zahvata u njihovo okolišno i društveno okruženje
- manjena šteta u okolišu
- učinkovitiji zahvati u smislu postizanja financijskih i/ili društveno-ekonomskih ciljeva zahvata [3].

2.1 Usklađivanje zakonske regulative s EU legislativom

Novi Zakon o zaštiti okoliša (listopad 2007. godine) dopunio je hrvatski sustav procjene utjecaja na okoliš i uskladio ga s odredbama Direktive Vijeća o procjeni učinaka određenih javnih i privatnih projekata na okoliš 85/337/EEZ, izmijenjenom Direktivom Vijeća 97/11/EZ i Direktivom 2003/35/EZ.

Iskustva iz provedenih postupaka procjene utjecaja na okoliš ukazuju na činjenicu da izlazni kapacitet uređaja ne može i ne smije biti jedini kriterij na temelju kojeg se odlučuje da li je za pojedini uređaj za pročišćavanje otpadnih voda potrebno provesti postupak procjene utjecaja na okoliš.

Kao što je ranije navedeno, prema Pravilniku o procjeni utjecaja na okoliš (čije odredbe ostaju na snazi do donošenja Uredbe o procjeni utjecaja na okoliš), isključivi kriterij za obvezu provedbe procjene utjecaja na okoliš za uređaje za pročišćavanje otpadnih voda jest kapacitet samog uređaja. Novi pristup, usklađen sa pravnom stečevinom Europske unije, uvodi i dodatne kriterije za odlučivanje da li je procjene utjecaja na okoliš za pojedini UPOV potrebna – taj postupak naziva se ocjena o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš (screening).

Svrha screeninga jest prepoznavanje zahvata koji mogu imati značajne posljedice na okoliš odnosno isključivanje onih koji ili nemaju značajnije

posljedice ili imaju neke dobro poznate, lako kontrolirane utjecaje za koje procjena utjecaja na okoliš nije potrebna.

Pojam značajnog u procjeni utjecaja na okoliš nije strogo određen, već se značajnim utjecajem može smatrati onaj utjecaj koji bi trebalo uzeti u obzir u procesu donošenja odluka, ovisno o težini i stupnju utjecaja na okoliš.

Tri su čimbenika koji bi trebalo uzeti u obzir pri odlučivanju da li za pojedini uređaj za pročišćavanje otpadnih voda treba provesti postupak procjene utjecaja na okoliš:

- značajke zahvata
- osjetljivost okoliša na lokaciji zahvata
- značajke mogućih utjecaja

Pod značajkama zahvata podrazumijeva se:

- veličina (odnosno kapacitet) samog UPOV;
- mogućnost pojačanog (kumulativnog) djelovanja zajedno s drugim postojećim zahvatima;
- potrošnja prirodnih dobara (npr. prenamjena poljoprivrednog ili šumskog zemljišta);
- stvaranje otpada (koje vrste otpada nastaju i koji su lokalni kapaciteti obrade i odlaganja toga otpada);
- ostale emisije (zrak, buka) i
- rizik od nesreća (vjerojatnost nesreća koje mogu utjecati na ljudsko zdravlje i okoliš)

U razmatranju osjetljivosti okoliša na lokaciji zahvata, najvažniji čimbenik koji treba razmotriti je informacija o tome je li lokacija UPOV (ili područje uz lokaciju) dio zaštićenog područja (nacionalni park, park prirode, područje zaštićene kulturne baštine, zaštićeni krajobraz isl.).

Prilikom utvrđivanja značajki mogućih utjecaja UPOV potrebno je uzeti u obzir:

- postojeće okolišne standarde (npr. kvalitetu recipienta);
- veličinu područja na koje će uređaj imati negativne (ili pozitivne) učinke;
- da li će utjecaj biti nepovratan
- da li će utjecaj biti trajan
- da li se posljedice po okoliš mogu umanjiti (ili nadoknaditi) i dr.

Tek uz sagledavanje planiranog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda uz pomoć gore navedenih kriterija i čimbenika rizika, može se analizirati i utvrditi jesu li za predmetni zahvat mogući značajni utjecaji na okoliš. Ukoliko se utvrdi nekoliko čimbenika rizika, to je jasna naznaka da je procjena utjecaja na okoliš obvezatna [4].

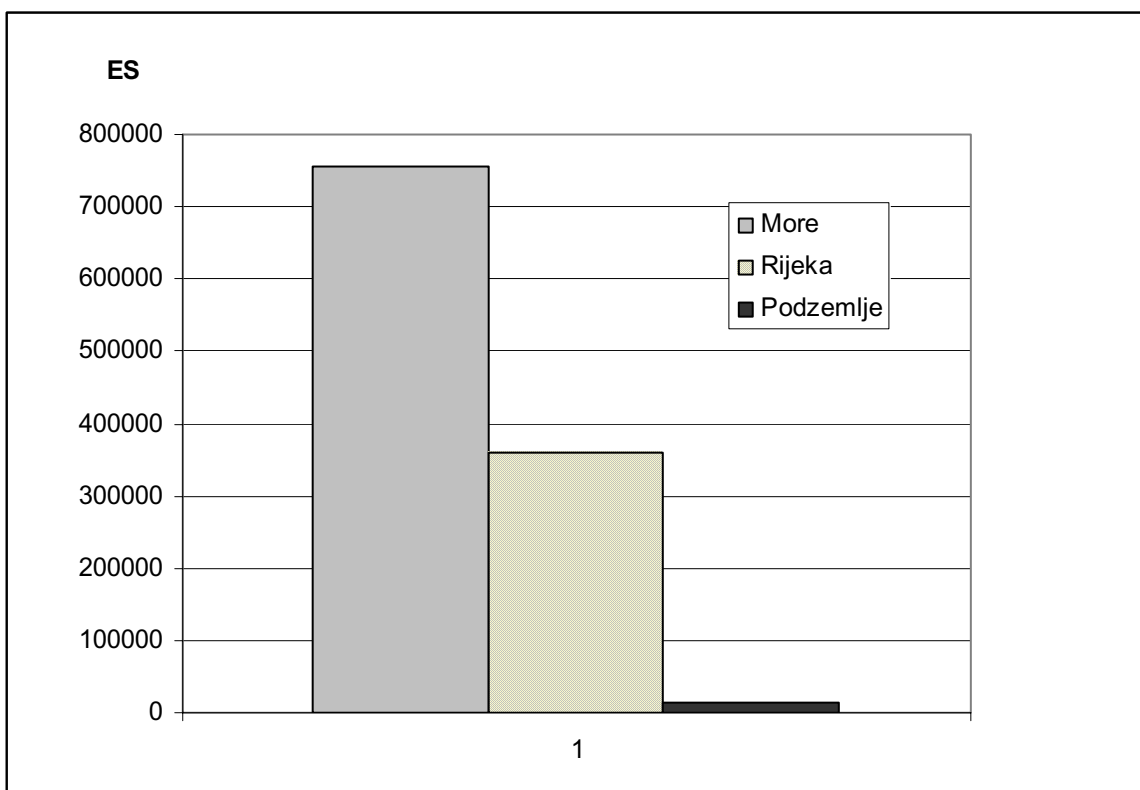
3 POSTUPCI PROVEDBE PROCJENE UTJECAJA NA OKOLIŠ

U Republici Hrvatskoj značajniji porast broja postupaka procjene utjecaja na okoliš zamijećen je od 2000. godine, a do tada je broj postupaka bio vrlo malen. Karakteristika Republike Hrvatske je što je zemlja s vrlo dugačkom i naseljenom obalom, te se u posljednjih desetak godina zamjećuje intenzivan porast broja turističkih noćenja. Kao recipijent pročišćene otpadne vode stoga se u najvećoj mjeri javlja more, a zatim rijeke i podzemlje (Slika 1). U nastavku su analizirani postupci procjene utjecaja na okoliš za uređaje za pročišćavanje otpadnih voda u razdoblju od 2000 – 2006. godine.

su za neke zahvate (preko 150.000 ES predviđen i III stupanj pročišćavanja) (Slika 3).

4 ZBRINJAVANJE MULJA

Kao najveći problem kod uređaja koji obuhvaćaju II i III stupanj pročišćavanja u svim postupcima procjene utjecaja na okoliš javljao se problem zbrinjavanja mulja. Temeljem europskih iskustava procjenjuje se da je primarnom, sekundarnom i tercijarnom obradom (I, II i III stupanj) otpadne vode proizvede oko 90 g/osobi/dan mulja [5, 6], što vodi do toga da bi se Hrvatska u vrlo skoroj budućnosti mogla susresti sa problemom zbrinjavanja oko 1.500.000 t/g mulja.

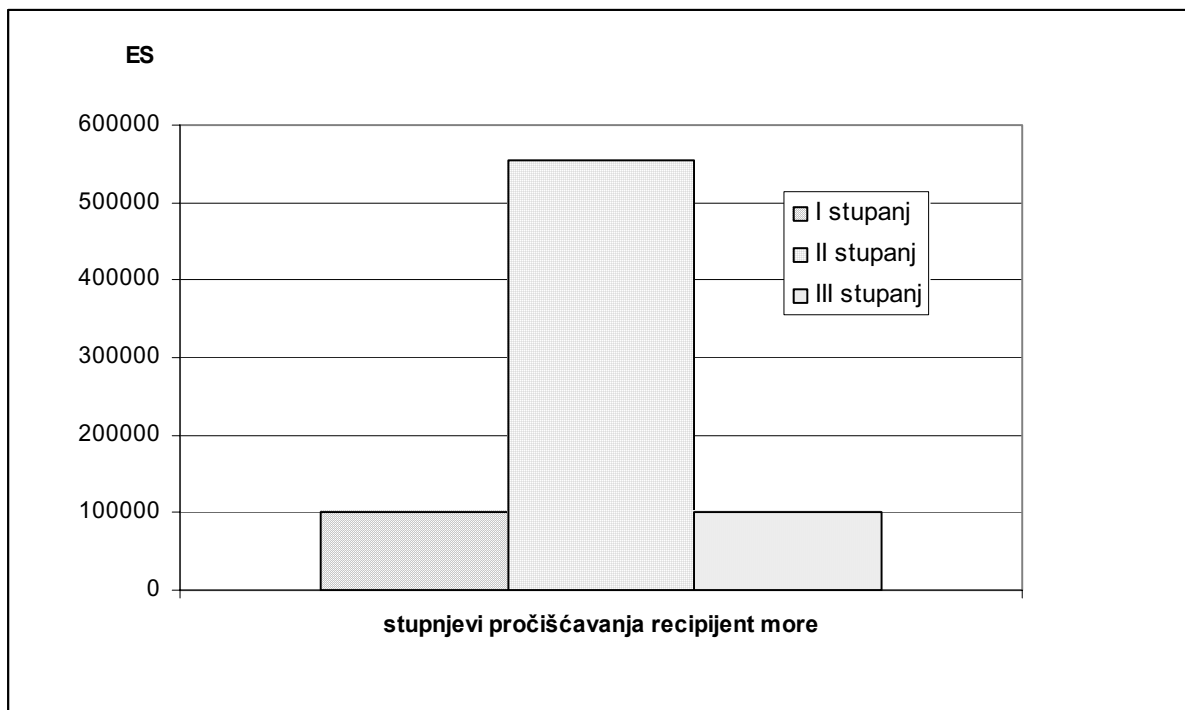


Slika 1. Prikaz količine obrađene vode prema ispuštanju u recipijent (SUO 2000.-2006.)

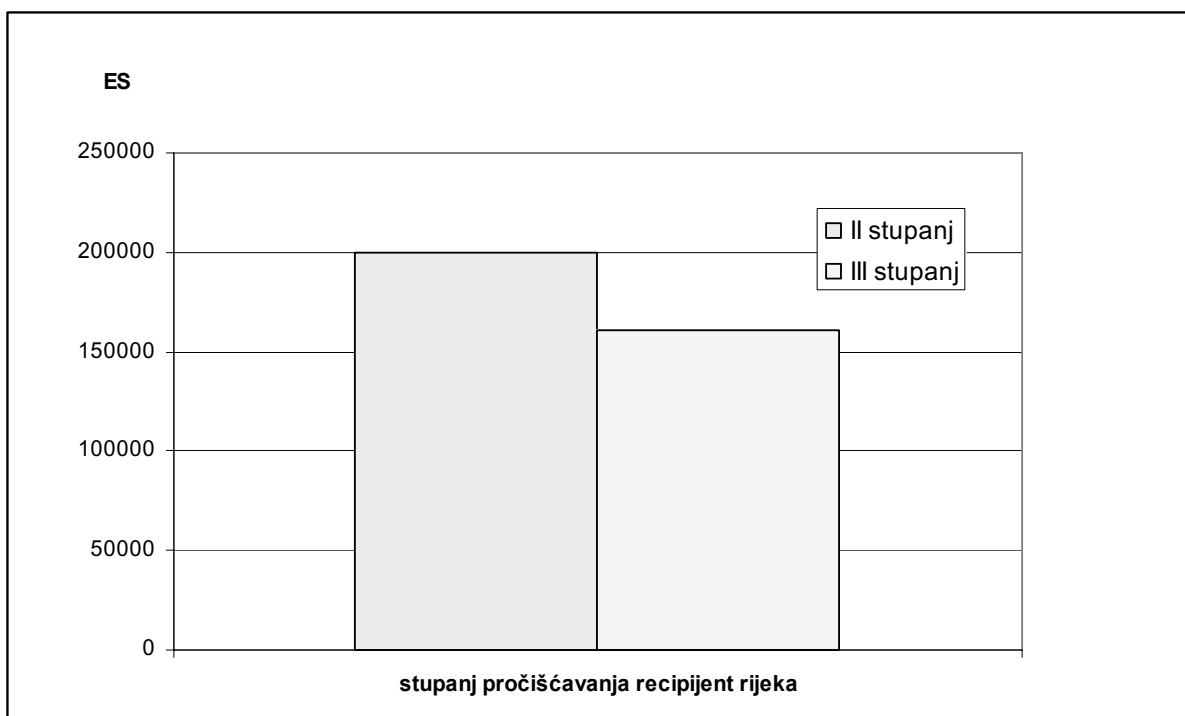
Kod provedenih procjena utjecaja na okoliš kada je recipijent bio more, uz mjere zaštite okoliša posebna pažnja je bila posvećivana monitoringu recipijenta. Količina parametara koji su propisivani za monitoring recipijenta ovisila je o stupnju pročišćene vode koja je ispuštana u recipijent i uvjetima okoliša mikrolokacije. Za razmatrani period od 2000. do 2006. godine za kapacitet od preko 550.000 ES predviđao je II stupanj obrade (Slika 2). Za recipijent more za oko 100.000 ES predviđen je I stupanj pročišćavanja, dok za recipijent rijeku u analiziranim postupcima procjene utjecaja na okoliš I stupanj nije predviđen niti za jedan zahvat. Svi provedeni postupci uključivali su II stupanj pročišćavanja, dok

U većini provedenih postupaka procjene utjecaja na okoliš kao mjera zaštite okoliša propisano je obvezno ugovaranje zbrinjavanja (obrađenog) mulja riješiti prije početka rada uređaja. Isto tako propisuje se analiza kvalitete mulja s ciljem odabira njegova konačnog zbrinjavanja (odlaganje ili korištenje istog kao sekundarne sirovine -poljoprivreda).

Prema EU Direktivi o odlagalištima 99/31EC, a s kojom je usklađivanje u Republici Hrvatskoj u tijeku, postoji nekoliko odredbi koje se tiču načina zbrinjavanja otpadnog mulja iz uređaja za obradu otpadnih voda. Prema ovoj direktivi (budućem Pravilniku o odlagalištima) odlaganje neobrađenog otpada (koji još uvijek ima vrijedna svojstva) nije dopušteno



Slika 2. Prikaz količine obrađene vode prema stupnju pročišćavanja za ispušt u more (SUO 2000.-2006.)



Slika 3. Prikaz količine obrađene vode prema stupnju pročišćavanja za ispušt u rijeku (SUO 2000.-2006.)

odlaganje. Isto tako pristupanjem EU preuzete su obveze o smanjenju udjela biorazgradivog otpada koji se smije odložiti na odlagališta čime se smanjuje mogućnost odlaganja mulja na odlagališta, što nameće investitoru ili ovlaštenom sakupljaču njegovu obradu prije konačnog zbrinjavanja.

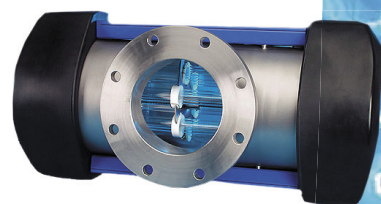
5 ZAKLJUČAK

Postupkom procjene sustava odvodnje na okoliš sagledava se njihov utjecaj na pojedine sastavnice okoliša, te se propisuju odgovarajuće mjere zaštite okoliša i program praćenja stanja okoliša. Republika Hrvatska unatoč bogatstvu vodnim resursima suočava se s neprekidnim ugrožavanjem i pogoršanjem njihove kvalitete te je zaštita voda od onečišćenja postala važnim čimbenikom u integralnom upravljanju vodama na načelu jedinstvenog vodnog sustava i održivog razvoja.

U periodu od 2000. godine do 2006. godine zamijećen je rast broja provedenih postupaka procjene utjecaja na okoliš za uređaje za obradu otpadnih voda, posebno u slučajevima kada je recipijent more. U provedenim postupcima kada je recipijent bila rijeka zamijećeno je da se uglavnom radilo o II i III stupnju pročišćavanja otpadnih voda. Svi provedeni postupci su rezultirali mjerama obveznog zbrinjavanja mulja nastalog postupkom obrade otpadne vode. Iako je problematika mulja obuhvaćena u svim postupcima, potrebno je jasnije definirati zakonsku regulativu na nivou Republike Hrvatske sa ciljem njegova adekvatnog zbrinjavanja kako bi se u daljnjim postupcima procjene utjecaja na okoliš za predmetne zahvate moglo što jasnije definirati njegovo zbrinjavanje.

6 LITERATURA

1. Zakonom o vodama (NN 107/95 i 150/05)
2. Zakonom o zaštiti okoliša (NN. 82/94 i 128/99)
3. Pravilnik o procjeni utjecaja na okoliš (NN 59/00, 136/04 i 85/06)
4. Direktiva Vijeća o procjeni učinaka određenih javnih i privatnih projekata na okoliš 85/337/EEZ, 97/11/EZ, 2003/35/EZ
5. Prijedlog Strategije upravljanja vodama, Hrvatske vode, 2007.
6. R. D. Davis, The Impact of EU and UK Environmental Pressures on the Future of Sludge Treatment and Disposal, J CIWEM, 1996, 10 65-69.
7. Direktiva Vijeća o odlagalištima 99/31EC
8. Metcalf and Eddy, Wastewater engineering Treatment, Disposal and Reuse, 3rd ed., McGraw-Hill, New York USA, 1991, pp. 765-779.
9. Urban Wastewater treatment Directive 91/271/EEC



OBRADA VODE U ENERGETICI

kotlovi, rashladni tornjevi, parne turbine

PRIPREMA TEHNOLOŠKIH I PITKIH VODA

filtracija, deferizacija, demanganizacija, denitrifikacija,
koagulacija, flokulacija, sedimentacija, ionska izmjena,
reverzna osmoza, EDI-elektrodeionizacija



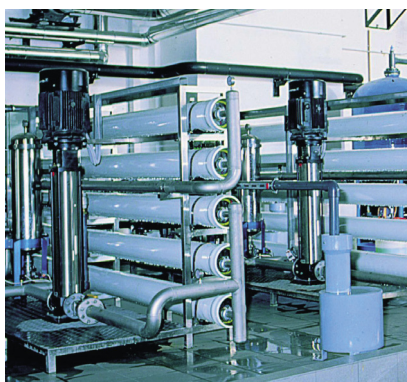
DEZINFEKCIJA VODE

mikrofiltracija, ozon, UV zračenje, kloriranje,
klor dioksid, plinski klor



USLUGE

produkcija, projektiranje, konzultacije, montaže,
održavanje, servis, rezervni dijelovi



ZASTUPANJE I DISTRIBUCIJA

SIEMENS
Water Technologies



Pentair

PUROLITE

CodeLine
PRESSURE VESSELS

**ROHM
HAAS**

HYDRANAUTICS

Jacobi
CARBON

STRUCTURAL

WALLACE & TIERNAN

KVALITETA I GARANCIJA





VAŠ PARTNER U ZAŠTITI OKOLIŠA

Poduzeće za projektiranje i servisiranje strojeva i opreme za zaštitu okoliša

PROIZVODNI PROGRAM FIRME TEHNIX

KOMUNALNA TEHNOLOGIJA

NADOGRADNJA VOZILA M.A.N. – MERCEDES



PRESKONTEJNERI HIDRAULIČKI I PUŽNI OD 5m³ DO 32m³



ROLOKONTEJNERI OD 14m³ DO 32m³



KOMUNALNA OPREMA



Kontejneri – plastični, pocinčani, podzemni !



Preše - balirke od 10 do 50 t



SUSTAVI ZA RECIKLAŽU PROJEKTIRAMO – PROIZVODIMO



TEHNOLOGIJA ZAŠTITE VODA

SEPARATORI-odvajači taloga ulja i masti

Izrađeni u skladu sa HRN EN 858-1



Separatori protoka 1,5-300 l/s

Separatori
s by passom



Mastolovi
Izrađeni prema
HRN EN 1825
Od 1-10 l/s

BIOROTORI - Uređaji za biološko- aerobno pročišćavanje otpadnih voda

Izrađeni u skladu sa HRN EN 12255-1



Biorotori manjih
kapaciteta
do 800 ES

Biorotori
srednjih
kapaciteta
1000-10000ES



BIOJAME-izrađene
prema HRN EN 12566
Kapacitet od 5-50 ES

OPREMA ZA ODVODNJU

Poklopci, kanalice, pumpe, rešetke, sifonski separatori i ostala oprema



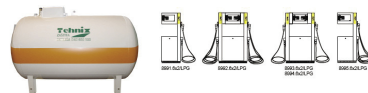
TEHNIX d.o.o. Braće Radića b.b.; Donji Kraljevec
tel: 040/650-100, faks: 040/650-108, www.tehnix.hr

TEHNOLOGIJA GOSPODARENJA NAFTNIM DERIVATIMA

MOBILNE NAFTNE PUMPE OD 1000 DO 25 000 litara



AGREGATI I SPREMNICI ZA UKAPLJENI NAFTNI PLIN PROIZVODI TEHNIX PREMA HRN EN 12542



SPREMIŠTA I KONTEJNERI

MOBILNA EKOLOŠKA SPREMIŠTA



EKO KONTEJNERI



KONTEJNERSKA NASELJA



Kontejneri raznih namjena



HRVATSKI PROIZVOD!
PROIZVODE TEHNIX NAKON UPOTREBE RECIKLIRAMO



PROJEKTIRANJE, PROIZVODNJA, UGRADNJA I ODRŽAVANJE SUSTAVA ZA OBRADU OTPADNIH VODA



BRODARSKI INSTITUT d.d.

Av. V. Holjevca 20
10020 zagreb, Hrvatska
Tel: +385 1 6504 444
Fax: +385 1 6504 360
www.hrbi.hr
marketing.prodaja@hrbi.hr

i partneri:

AWAS[®] BIKOR d.o.o.
Sustavi za biološku - kemijsku obradu
i recikliranje otpadnih voda

Član grupe AWAS Abwasseranlagensysteme GmbH., Deutschland



Č I Š Ć E N J E



LIIBA
IVANIĆ GRAD

D.O.O. ZA PROIZVODNJU
METALNIH KONSTRUKCIJA
I INSTALACIJSKI RADOVI