

**MOGUĆNOSTI UPOTREBE SAVREMENIH METODA
ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA I RIJEČNIH TOKOVA
KAO RESURS ZA BUDUĆI ODRŽIVI RAZVOJ I KVALITET ŽIVOTA**

**POSSIBILITY USAGE MODERN METHODS FOR PURIFICATION
WASTE WATERS AND RIVERS AS RESOURS FOR FUTURE
VIABILITY DEVELOPMENT AND QUALITY OF LIFE**

doc. dr. Salim Ibrahimefendić, dipl.ing.
Fakultet za Metalurgiju i materijale
Travnička br.1.
Zenica

mr. Husejin Duraković, dipl.ing.
Kantonalna direkcija robnih rezervi
Kučukovići br.2
Zenica

Ključne riječi: membranski procesi, mikrofiltracija, ultrafiltracija, reverzna osmoza,
prečiščavanje

REZIME:

Fenomeni zagađivanja i prečiščavanja vode su vrlo dobro istraženi u literaturi: počev od udžbenika, preko specijalističkih knjiga, monografija, članaka u stručnim časopisima, do saopštenja koja referišu o eksperimentalnim i teorijskim pokušajima da se ustanove zakonitosti, standardi i kontrola u svim segmentima od proizvodnje do potrošnje vode.

Pitanja i problemi zagađivanja vode i okoline uopće, nemaju samo akademski, naučno-istraživački značaj, to su pitanja koja animiraju svakog pojedinca i svaku društvenu zajednicu. Prema nekim podacima jedna trećina svjetske populacije će 2005.godine biti suočena sa drastičnim nedostatkom kvalitetne vode.

Jedan od osnovnih razloga za ovu nestašicu je velika potrošnja vode u industriji i u poljoprivredi. Mnogi istraživači i stručnjaci, međutim smatraju da se ova opasnost može izbjegći ili bar ublažiti primjenom savremenih metoda prečiščavanja i recikliranjem vode u svim oblastima, a posebno u oblasti industrijskih voda.

Procjenjeno je da se recikliranjem može smanjiti potrošnja svježe vode od 40 do 90%.

U ovom radu će biti razmotrone savremene metode i postupci za prečiščavanje voda.

Naročito će biti razmotrena preporuka i najnovije iskustvo sa recikliranjem industrijske vode primjenom membranskih separacionih tehnologija

Key words: modern methods, membrane, microfiltration, reverse osmosis, purification

SUMMARY:

In literature phenomena pollution and purification of waters are very good investigated:

- *textbooks, special books, monographs, articles in professional newspapers, communication papers about experimental and theoretical attempts to find legalities, standards and control in all segments from production till usage of water.*

Questions and problems pollution of waters and human environmental have not only academic and science-development importance, these questions must animate every individuals and total society.

Owing to some data one third part of total world inhabitants in 2005. will have drastic deficiency of quality water.

The main reason for that is big usage of water in industry and agriculture. Many explorers and experts consider that this danger can be escaped or reduced with modern methods purification and recycling water in all segments especially in industrial waters.

Estimation is that with recycling can be reduce usage of fresh water 40 – 90 %.

In this work will be presented modern methods purification of waters especially recommendations and newest knowledges recycling industrial waters using membrane separation technology and purification water from rivers for human usage.

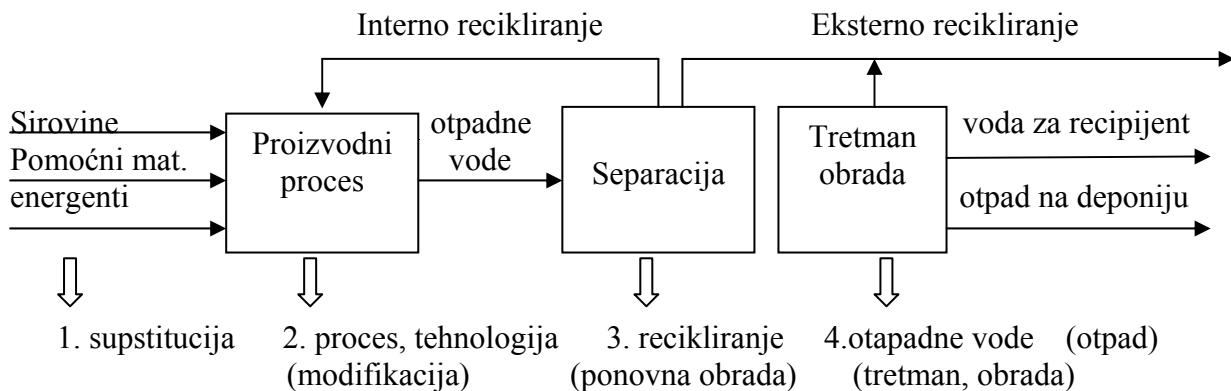
1. UVOD

Voda je vrlo bitna za ljudski opstanak i za razliku od drugih prirodnih resursa, totalni iznos vode je na svijetu konstantan i ne može biti povećan niti smanjen. Međutim voda nije jednako raspoređena među ljudima svijeta [1]. Ukupni volumen vode na zemlji je oko 1.400.000 000 km³ od čega na mora i okeane otpada više od 97% (1.321.319 400 km³), a od ostatka: 22% je podzemna voda, 77% je led lociran na ledenjacima i polovima ostavljajući manje od 1% za opskrbu svježe vode koja učestvuje u hidrološkom krugu. Oko polovine ovog 1% odnosi se na rijeke, jezera i močvare. Unatoč tome, na globalnoj skali ima više nego dovoljno svježe vode da odgovori trenutnim zahtjevima i u doglednoj budućnosti. Ali voda je skljona da bude na raspolaganju na pogrešnim mjestima, ili da bude nekvalitetna. Neujednačena distribucija vode vidljiva je u činjenici da 15 najvećih svjetskih rijeka nose jednu trećinu globalnog otjecanja, Amazon sam nosi 15%. Najveća upotreba svježe vode je u agrikulturi, uglavnom za navodnjavanje. Ako se pažljivo planira i upravlja, navodnjavanje može donijeti dramatične poraste u proizvodnji hrane što je danas problem čovječanstva. Intezivna agrikultura bazirana na upotrebni umjetnih gnojiva i hemijskih sredstava za zaštitu usjeva je glavni uzrok kontaminacije (zagadenja). Ozbiljni problemi su prouzročeni salinitetom i talozima koji potiču od intezivne agrikulture. Mada industrija koristi mnogo manje vode nego agrikultura, ona je čak veći izvor zagadenja vode, veći dio korištene vode u industriji je za hlađenje i čišćenje te je tako zagadlena posljedicama proizvodnog procesa. Glavni zagadivači su hemijska industrija, petrohemija, rafinerije, industrija celuloze i papira, metalna, tekstilna, prehrambena industrija i rudarstvo. Takva zagadenja kao što su teški metali, organske komponente koje se javljaju i u vodama sa smetlišta, deponija, kontaminiranog zemljišta se moraju odstraniti ukoliko se želi zadržati mogućnost povremenog korištenja ovih voda.

Termičko zagadenje je jedan oblik industrijskog zagadenja. Kada snažne pumpne stanice izvlače vodu iz mora, rijeka i jezera za hlađenje, vraća zagadenu vodu na isto mjesto odakle je i uzeta. Kako je temperatura vode u porastu njena sposobnost da održi otopljeni kisik otpada, čak i ako nije ništa dodavano u vodu promjena temperature može uticati na ekološki balans – ravnotežu. Mada manji dio čovječanstva danas koristi higijenski ispravnu vodu za piće i lične potrebe, u zadnjih desetak godina se javlja svjetski problem obezbjeđenja zdrave pitke vode, pa je UNEP razvio program Environmentally Sound Management of Inland Water Resources /EMINWA/, koji ima za cilj integraciju menagamenta zemalja voda sa policijom za zrak, vodu, kopnene i obalske prostore. Takođe će se u budućnosti voditi računa o uvođenju čistih tehnologija i štednji vode.

TABELA 1. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA (kg/dan) U TVORNICI NEBIJELJENE CELULOZE
170.000 t/god.

	1987	1989
BPK ₅	175	16
Suspendirane materije	272	19
Otopljene soli	34.400	4.920
Fenoli	0,573	0,054



U jednoj od tvornica celuloze su instalirani uređaji za prečišćavanje otpadnih voda gdje je smanjena potrošnja vode za 90% ($5.000 \text{ m}^3/\text{dan}$), uspostavljeni su i zatvoreni krugotoci voda i smanjeno opterećenje izlaznih voda. Na dijagramu je predstavljen koncept korištenja vode uz proces prečišćavanja i zatvaranja ciklusa vode, jer se dio prečišćenih voda ponovo vraća u proces.

2. METODE I POSTUPCI SAVREMENOG PREČIŠĆAVANJA VODE

Usavršavanje postojećih i razvoj novih sistema prečišćavanja vode u uskoj je vezi sa razvojem civilizacije, kao i industrijskim i tehnološkim razvojem.

Sve je veći broj toksičnih supstanci u vodi, čiju koncentraciju treba odrediti i smanjiti efikasnim, ali i ekonomičnim postupkom.

To se može ostvariti primjenom jednog ili više postupaka, čija priroda može da bude fizička, hemijska ili biološka.

U fizičke postupke ubrajaju se: sedimentacija, flotacija, adsorpcija i membranski procesi.

U hemijske postupke ubrajaju se: flokulacija, koagulacija, taloženje, oksidacija, jonska izmjena, hemisorpcija i dezinfekcija.

U biološke postupke ubrajaju se: oksidacija i adsorpcija nižim biološkim vrstama.

Izbor postupka za prečišćavanje vode, izbor odgovarajuće operacije ili procesa, kao i njihova kombinacija zavisi od niza faktora:

- porijekla, količine, karakteristika sirove vode koju treba prečistiti (riječna voda, izvorska, bunarska, morska,...).
- karakteristika i zahtjeva za prečišćenu vodu, što je direktno ustanovljeno zakonskim propisima i standardima, odnosno zahtjevima procesa za koji se voda koristi.
- stabilnosti, pouzdanosti i prilagođenosti postupka i
- ekonomskih uslova (oprema, energija, kemikalije,...).

Savremene metode za obradu vode obuhvataju fizičke (mehaničke) i hemijske postupke koji se sastoje iz nekoliko karakterističnih stupnjeva:

- prethodne obrade vode (ujednačavanje sastava vode, gruba filtracija, površinsko uklanjanje ulja i masti, ujednačavanje protoka),
- primarne obrade (hemijski i mehanički postupci):

- **neutralizacija, oksidacija, flotacija, taloženje**, (postupci kojima se vrši korekcija pH vrijednosti vode, uklanjanje suspendovanih čestica i uklanjanje neorganskih i toksičnih supstanci),
- sekundarne obrade (aerobni i anaerobni postupci za prečišćavanje biorazgradljivih organskih materija),
- tercijerne obrade (denitrifikacija, jonska izmjena, adsorpcija, ultrafiltracija, reverzna osmoza kojima se uklanjuju joni, nutrijenti, neprijatan miris, neodgovarajuća boja vode i bionerasgradljive organske materije),
- finalne, dodatne obrade vode (dezinfekcija vode: hlorisanjem, ozonizacijom, UV-zračenjem kojima se smanjuje i sprečava razvoj patogene mikroflore).

Od kvaliteta ulazne vode i od zahtjeva za specifičan kvalitet prečišćene vode zavisi koji će stepen obrade vode biti primjenjen, odnosno izostavljen.

U tabeli 1. prikazane su vrijednosti karakterističnih parametara za sirovu i prečišćenu vodu. Posebno su dati zahtjevi za kvalitet vode za piće (u skladu sa direktivom EU 98/83/EC), a posebno rezultati određivanja karakterističnih parametara za industrijsku vodu.

Za vodu za piće osnovni je zahtjev da voda nema štetne sastojke i da je higijenski ispravna. Voda za piće mora da bude prihvatljivog mirisa i okusa, te prihvatljive boje bez vidnih promjena. To znači da iz vode treba ukloniti suspendovane čestice, koloide, organske i neorganske supstance i bioorganizme, a to se može postići primjenom gotovo svih postupaka primarne, sekundarne i tercijarne obrade, uz prethodnu i dodatnu obradu.

U tabeli 1., u koloni za kvalitet industrijske vode prikazani su rezultati određivanja karakterističnih parametara za dekarbonizovanu (deka) i deminerilizovanu (demi) vodu, koje su dobivene predhodno prečišćene poslije dekarbonizacije i deminerilizacije.

TABELA 2. VRIJEDNOSTI REPREZENTATIVNIH PARAMETARA KVALITETA ULAZA SIROVE VODE KOJA SE MORA PREČIŠĆAVATI DO KVALITETA VODE ZA PIĆE I KVALITETA INDUSTRIJSKE VODE.

Parametri	Sirova riječna voda (određivan o)	Kvalitet prečišćene vode		
		Voda za piće (direktiva EU 98/83/EC)	Ind. voda (određivan o)	
			Deka	Demi
<i>Parametri kvaliteta na koje potrošači imaju najveći broj primjedbi</i>				
Boja	blijedo žuta	prihvatljiva bez vidnih promjena	bez	bez
miris i ukus	bez	prihvatljiv	bez	bez
mutnoća	slabo zamucena	prihvatljiva bez vidnih promjena (1-5 NTU)	bez	bez
temperatura, °C	14,5	temp. sirove ulazne vode ili niža	/	/
ph – vrijednost	7,05	6,8 – 8,5	6,8 – 8,5	7,0
provodljivost u s/m, na 20°C	620	do 1000	250	1,0
sadržaj org.materija, KM u O ₄ , mg/l	15,5	do 8	2,8	bez
ukupni org.ugljenik, TOC, mg/l	-	bez vidljivih promjena	bez	bez
sadržaj vodonik-sulfida, H ₂ S, mg/l	-	bez	bez	bez
suspendovane materije, mg/l	0,01	bez	bez	bez
<i>Hemijski parametri kvaliteta vode (makrokonzentracije, mg/l)</i>				
ukup. tvrdoća, mg/l CaCO ₃	294,2	od 0 do 446	67,8	ø
prolazna ili karbonatna stalna ili nekarbonatna	275,0 19,2	ili 0 – 25 °d	48,2 15,6	

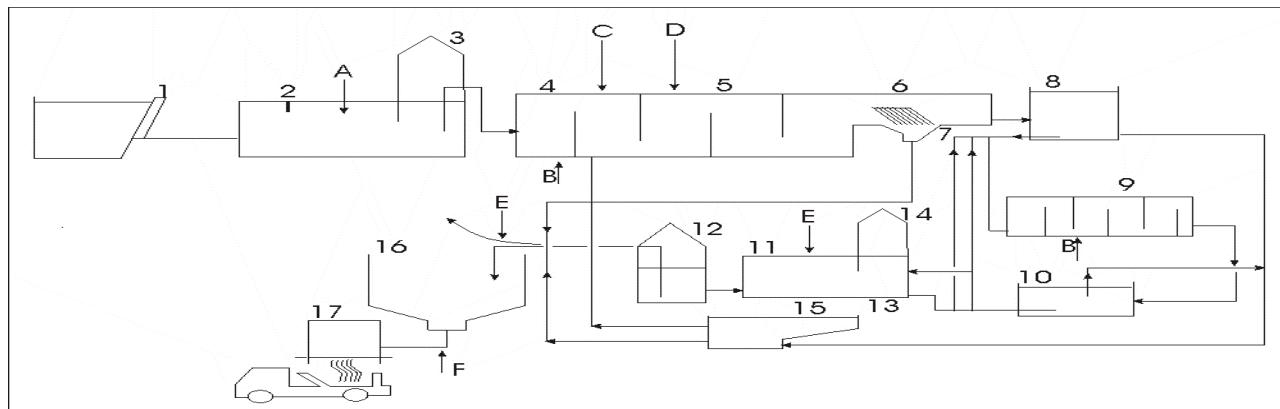
amonijak	< 0,5		0,5	< 0,5	ø
natrijum	115		200	17,1	< 0,010
kalijum	10,5		12	0,3	< 0,010
gvožđe	0,3		0,2	0,01	0,020
batrijum	15,3		0,7	0,01	ø
bakar	< 2		2	0,05	< 0,003
mangan	< 0,5		0,5	< 0,5	< 0,020
Cink	5		5	/	/
bikarbonati	0,2	/		0,5	ø
ugljen dioksid	ø	/		ø	ø
hloridi	14,0		200	1,0	< 0,010
sulfati	3,8		200	0,1	-
nitrati			50	/	/
nitriti			0,5	/	/
fluoridi			1,5	/	/
silicijum dioksid	0,3		1	0,1	< 0,020

Hemijski parametri kvaliteta vode (mikrokonzentracije, mg/l)

arsen	< 10	10	/	/
bor	< 1	1	/	/
hrom (VI)	< 50	50	/	/
Živa	< 1	1	/	/
selen	< 10	10	/	/
kadmijum	< 5	5	/	/
olovo	< 10	10	/	/
cijanidi	< 20	20	/	/

ø – nema, odnosno daleko ispod granice određivanja; / - nije karakteristično, nije traženo.

Na slici 1 prikazana je šema za prečišćavanje vode za piće u slučaju kada je ulazna voda površinska voda iz riječnih tokova, akumulacija i jezera [2].



SLIKA 1. ŠEMA LINIJE ZA PREČIŠĆAVANJE VODE ZA PIĆE U SLUČAJU KADA JE ULAZNA VODA POVRŠINSKA IZ RIJEČNIH TOKOVA, AKUMULACIJA I JEZERA.

Legenda:

- | | |
|-----------------------|--|
| 1. Vodozahvat | A Doziranje H_2SO_4 u cilju korekcije ph vrijednosti |
| 2. Roto sito | B Uvođenje ozona |
| 3. Pumpna stanica | C Dodavanje $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| 4. Predozonizacija | D Dodavanje polielektrolita |
| 5. Flokulacija | E Dodavanje hlorova |
| 6. Lamelarni taložnik | F Dodavanje kreča |
| 7. Odlaganje mulja | |

8. Pješčani filter
9. Ozonizacija
- 10 Filter sa granulisanim aktivnim ugljem (gak)
- 11 Rezervoar čiste vode
- 12 Pumpna stanica čiste vode
- 13 Pumpna stanica za pranje filtera
- 14 Aeracija
- 15 Rezervoar za otpadnu vodu od pranja filtera
- 16 Ugušćivač mulja
- 17 Komorna filter presa

3. MEMBRANSKI SEPARACIONI PROCESI

Membranski separacioni procesi se mogu definisati kao niz operacija pri kojima dolazi do razdvajanja hemijskih vrsta iz jednog fluida u drugi posredstvom različitih membrana.

Membrana – polupropustljiva pregrada, može se definisati kao tanak sloj koji razdvaja dva fluida i omogućava selektivni transport hemijskih vrsta iz jednog fluida u drugi.

Membrana može da bude: plimer, metal, oksid metala, keramike, tečnosti i gasa.

Pod dejstvom pogonske sile pojedine supstance lakše ili teže prolaze kroz membranu.

Pogonska sila može da bude: različitih pritisaka, koncentracije, hemijskog ili el.potencijala.

Dio napojnog rastvora koji ne može da prođe kroz membranu, naziva se koncentrat ili retenat.

Dio napojnog fluida koji prolazi kroz membranu predstavlja permeat. Selektivnost membrane predstavlja sposobnost membrane da vrši separaciju različitih komponenata, što se definiše kao odnos permeabilnosti komponenata. Selektivnost membrane se ispoljava na dva načina.

Ona funkcioniše i kao difuzna barijera, što znači da praktično propušta sve komponente napojnog fluida, ali različitim brzinama, ili kao molekulsko sito, što znači da sve komponente propušta istom brzinom, ali uz različit procent zadržavanja u zavisnosti od dimenzija komponente. Ukoliko je membrana difuziona barijera selektivnost membrane je fizičko-hemijske prirode (reverzna osmoza). Ukoliko je membrana molekulsko sito selektivnost membrane se zasniva na mehaničkom prosijavanju molekula kroz mikropore, a zavisi od razlike u veličini molekula permeata i pora membrane (ultrafiltracija, mikrofiltracija).

4. MEMBRANSKI PROCESI ZA FILTRACIJU TEČNIH SMJESA

Veoma važni membranski procesi koji se koriste za separaciju tečnih smjesa su:

- mikrofiltracija, ultrafiltracija i reverzna osmoza [3].

Mikrofiltracija se zasniva na primjeni membrane koje imaju dimenzije pora od $0,1 - 10$ nm ($1 \cdot 10^{-6}$ m) i koriste se u opsegu razlike pritisaka od 0,1-0,5 bara. Važna oblast primjene mikrofiltracije je za bakteriološku obradu vode i sterilizaciju uklanjanjem bakterija iz vode. U posljednje vrijeme primjena mikrofiltracionih membrana je znatno proširena, tako da se one koriste ne samo kao površinski filteri, već i kao immobilizatori međufazne površine u membranskim kontaktorima, a takođe i kao nosači membranske faze u procesima sa immobilisanim tečnim membranama.

Ultrafiltracija je membranski proces kod koga se proces separacije odvija mehanizmom molekulskog sita. Kod ultrafiltracije dimenzija pora membrane su veće od 1 nm ($1 \cdot 10^{-9}$ m), a mogu da budu do 50 nm. Za molekule koje su veće od ovih dimenzija, membrana predstavlja mehaničku barijeru. Pogonska sila kod ultrafiltracije je razlika pritisaka i to u oblasti $1 - 7$

bara. Supstance koje nemogu proći kroz membranu uključuju koloide, suspenzije, rastvorene makromolekule. Optimalna molekulska masa makromolekula za separaciju ultrafiltracijom je od 500 g/mol – 300.000 g/mol.

Ultrafiltracija se primjenjuje za koncentrisanje, frakcionisanje i prečišćavanje koloidnih disperzija i za bistrenje pravih rastvora. Pri niskim pritiscima fluks permeata je linearna funkcija razlike pritisaka. Zbog koncentracione polarizacije u blizini membrane (zbog akumulacije zadržanog materijala) dolazi do odstupanja od linearne zavisnosti fluksa od razlike pritisaka.

Moduli koji se primjenjuju za membranske separacije mogu se svrstati u 5 grupa:

- moduli sa ravnim membranama, kapilarni i moduli sa šupljim vlaknima, spiralno namotani moduli i cijevni moduli.
- Najveću prednost imaju kapilarni i moduli sa šupljim vlaknima. Ovi moduli imaju veliku gustinu pakovanja, veliku aktivnu površinu za kontakt, membranama nisu potrebni posebni nosači.

Reverzna osmoza je proces u kome kroz membranu prolaze samo molekuli rastvarača, a na membrani se zadržavaju svi ostali sastojci. Ukoliko se radi o vodenim rastvorima kroz membranu prolazi samo čista voda.

Najvažnija primjena reverzne osmoze je prečišćavanje vode, i to:

- desalinacija morske vode,
- dobivanje vode za piće i
- dobijanje ultra čiste vode za specijalne svrhe,
- prečišćavanje otpadnih voda.

Kod reverzne osmoze važnu ulogu igra dimenzija pora membrane koje su obično manje od 1 nm ($1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) i ponašaju se kao molekulska sita. Za molekule koje su veće od dimenzija pora, membrana predstavlja mehaničku barijeru. Pogonska sila za reverznu osmozu je razlika pritisaka i to u oblasti 20-100 bara. Za separaciju molekula čija je dimenzija jednaka ili manja od dimenzija pora, važnu ulogu igra i oblik molekula. Međutim, najveći uticaj na separaciju imaju hemijske interakcije između membrane i komponenata napojnog rastvora. Permeacija molekula rastvorka odvija se u 2 stepena:

- prvi stepen je preferencijalna sorpcija molekula rastvarača na površini membrane, a
- drugi stepen je difuzija kroz membranu.

5. KONTROLA

Kvalitet vode u složenom sistemu za prečišćavanje vode mora se pratiti permanentno analizom kontrolnih i dijagnostičkih parametara od ulaza preko pojedinih faza prečišćavanja do krajnjeg produkta prečišćene vode. Parametri kvaliteta vode se moraju održavati u standardnim projektovanim granicama. Kontrolni parametri daju informaciju o trenutnom stanju kvaliteta vode u svim komponentama sistema [4]. Ovi parametri se moraju mjeriti kontinuirano pomoću "on line" ugrađenih senzora, mjerača ili analizatora. To su naprimjer za industrijske vode: ph-vrijednost, provodljivost, sadržaj natrijuma, silicijuma i kiseonika.

Ovi parametri se mjeru u laboratoriji, primjenom savremenih instrumenata i aparata. To su, naprimjer za industrijske vode: sadržaj amonijaka, gvožđa, bakra, hidralizina, ulja i ukupna tvrdoća. Takođe se laboratorijskim metodama utvrđuju: BPK, BPK₅ i SS. Za svaki izabrani parametar kvaliteta vode propisane su granične vrijednosti, a primjenjena metoda mjerjenja mora da bude adekvatna kako bi izmjerena vrijednost bila pouzdana.

6. ZAKLJUČAK

Kvalitet vode i racionalizacija potrošnje iste u svim oblastima je uslov opstanka čovječanstva i stvaranje prostora za život novim generacijama. Ubrzani tehnološki razvoj koji prati iznalaženje novih materijala, alternativnih izvora energije čistih tehnologija će bitno uticati na koncepciju prečišćavanja vode, gdje će primarno mjesto imati membranska tehnologija. Istina, i dalje će biti aktuelna klasična tehnologija prečišćavanja sa pretećim inovacijama pogotovo u zemljama tranzicije, koje će trebati uložiti velike i intelektualne i materijalne napore za nabavku, instaliranje postrojenja i ovladavanje potrebnim znanjima iz ove oblasti. Iskustva nekih zemalja, ukazuje na nove mogućnosti kompleksnog rješavanja prečišćavanja voda s objedinjavanjem gradskih i industrijskih voda iz više industrijskih objekata čime se postiže ekonomski kategorija procesa i postepeno se teži ka racionalnom rješenju: pripreme pitkih i prečišćavanju otpadnih voda. Proizvodna postrojenja sa odgovarajućom tehnologijom prečišćavanja voda je vezana za određen broj firmi u Evropi i svijetu koje će imati dominantan uticaj na sve subjekte planiranja i odlučivanja, što će u budućem vremenu poskupjeti ovu investiciju, a rješenje ovog problema se vidi u uspostavljanju kooperacije i poslovno-tehničke saradnje. Pored zakonske regulative koja obavezuje sve učesnike korisnike vode, na ekonomsko korištenje i čuvanje kvaliteta vode, neophodna je i edukacija kadrova o značaju očuvanja zdrave životne sredine.

7. LITERATURA

- [1] Industry and Environment "Water conservation" July-Decambar 1990, vol. 13 No 3-4.,
- [2] Kostić – Gvozdenović LJ., Ninković R., "Neorganska hemijska tehnologija" Univerzitet u Beogradu, Tehnološko Metalurški fakultet Beograd, (1995).,
- [3] Rajaković Lj., Ispitivanje himisorpcije zagađivača na kompleksnim sorpcionim filterima, doktorska teza, TMF, Beograd (1986).,
- [4] Jurić Z., "Karakterizacija i optimizacija uređaja malog kapaciteta za dobivanje vode za piće", magistarski rad, TMF Beograd, (1997).,
- [5] Stevanović S., "Procesi membranske ekstrakcije", monografija, TMF Beograd, (2000).,
- [6] Gradišar Lj., Nešić Lj., Rajaković Lj., "Praćenje stanja sistema voda-para u termoenergetskim objektima Elektroprivrede Jugoslavije", Elektroprivreda 1,57-64 (1998).