

Obrada industrijskih otpadnih voda membranskim bioreaktorom

Tus, Virna Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:968022>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski studij
Prehrambena tehnologija

Virna Klara Tus

7479/PT

**OBRADA INDUSTRIJSKIH OTPADNIH
VODA MEMBRANSKIM BIOREAKTOROM**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Tehnologija vode

Mentor: prof.dr.sc. Marin Matošić

Zagreb, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Prehrambena tehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Obrada industrijskih otpadnih voda membranskim bioreaktorom

Virna Klara Tus, 0058211169

Sažetak:

U industriji voda ima jednu od najvažnijih uloga, a gotovo sva završi kao otpadna voda. Otpuštanje industrijske otpadne vode u okoliš, može izazvati velike ekološke ugroze zbog, često, organski i anorganski jako opterećenog kemijskog sastava efluenta. Zbog sve strožih zakonskih regulativa o kakvoći obrađene otpadne vode, potrebe za ponovnim korištenjem obrađene vode i manjkom prostora za gradnju velikih industrijskih postrojenja, dolazi do bržeg razvoja suvremenih tehnologija obrade vode. MBR (membranski biološki reaktor) tehnologija predstavlja kombinaciju klasične biološke obrade aktivnim muljem i membranske filtracije. Za MBR sustave je karakteristična vrlo kvalitetna obrada vode i efluenti koji zadovoljavaju najstrože parametre propisane zakonskom regulativom, ali cjelokupni troškovi sustava su veliki i kao takvi nisu prihvatljivi svim industrijama. MBR je, zamijenivši proces sedimentacije s procesom filtracije, jako unaprijedio proces biološke obrade, ali ga je potrebno još usavršavati kako bi bio učinkovitiji, jeftiniji i samim time primjenjiviji.

Ključne riječi: bioreaktor, industrija, MBR, membrana, obrada otpadne vode

Rad sadrži: 35 stranice, 9 slika, 6 tablica, 29 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: prof.dr.sc. Marin Matošić

Datum obrane: 10.07.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Food Technology

Department of Food Engineering
Laboratory for Water Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Food Technology

Use of Membrane Bioreactors in Industrial Wastewater Treatment

Virna Klara Tus, 0058211169

Abstract: Water plays a crucial role in industry and the vast majority of it ends up as wastewater. Releasing industrial wastewater into the environment can cause great ecological damage because of the often high organic and anorganic load of the effluent. Increasingly stringent regulations concerning the quality of treated wastewater, pressure to reuse water and lack of space, have led to technological improvements and modernisation of wastewater treatment. The MBR (membrane bioreactor) technology represents a combination of membrane filtration and classic activated sludge treatment. MBR systems produce high quality effluents which satisfy the strictest legal parameters, however the costs of such a system are not viable for every industry type. Although MBR systems have vastly improved on previous treatment processes, further improvements in efficiency and further cost reductions are necessary to make it applicable in a wider range of industries.

Keywords: bioreactor, industry, MBR, membrane, Wastewater Treatment

Thesis contains: 35 pages, 9 figures, 6 tables, 29 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000

Zagreb Mentor: PhD Marin Matošić, Full Professor

Defence date: July 10th 2020

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Teorijski dio..... | 2 |
| 2.1. Otpadne vode..... | 2 |
| 2.1.1. Otpadne vode industrije..... | 3 |
| 2.1.2. Postupci obrade otpadnih voda..... | 4 |
| 2.1.2.1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda..... | 5 |
| 2.2. MBR sustavi..... | 6 |
| 2.2.1. Povijest i razvoj MBR sustava..... | 6 |
| 2.2.2. Biološka obrada otpadnih voda aktivnim muljem..... | 7 |
| 2.2.3. Membranska filtracija..... | 9 |
| 2.2.4. Membranski bioreaktor – MBR..... | 12 |
| 2.3. Membrane membranskog bioreaktora..... | 13 |
| 2.3.1. Općenito o membranama..... | 13 |
| 2.3.2. Materijali..... | 14 |
| 2.3.3. Konfiguracija membrana i membranski moduli..... | 15 |
| 2.3.4. Zagađenje membrana..... | 16 |
| 2.3.5. Kontrola zagađenja membrana..... | 17 |
| 2.4. Prednosti i nedostaci MBR sustava..... | 18 |
| 2.4.1. Odgovori MBR-a na probleme klasične biološke obrade..... | 19 |
| 2.5. MBR u industriji..... | 21 |
| 2.6. MBR uređaji u industriji u Republici Hrvatskoj..... | 23 |
| 2.6.1. Punionica prirodne mineralne vode – Jamnica u Pisarovini..... | 23 |
| 2.6.2. Riblja industrija – tvornica Mirna u Rovinju..... | 27 |
| 2.6.3. Duhanska ind. – Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Kanfanar..... | 28 |
| 2.7. Mulj..... | 29 |
| 2.7.1. Obrada mulja..... | 29 |
| 2.7.2. Postupci obrade mulja..... | 29 |
| 2.7.3. Primjena i konačno zbrinjavanje mulja..... | 31 |
| 2.7.4. Zakonska regulativa u Republici Hrvatskoj..... | 31 |
| 3. Zaključak..... | 33 |
| 4. Popis literature..... | 34 |

1. UVOD

Leonardo da Vinci, već je odavno uočio spoznaju koju svi mi nosimo u sebi: „Voda je pokretačka snaga cijele prirode!“. Od ukupne dostupne vode na planeti Zemlji, 97,5% slano je i zbog toga nije upotrebljivo; od ostalih 2,5% slatke je vode tek 1% dovoljno dobro za ljudsku upotrebu. Od 1950.godine ljudska se populacija udvostručila, a potrošnja vode se povećala šest puta, najviše zbog rapidnog rasta industrije. Voda je dragocjeno dobro koje je nekada bilo dostupno, besplatno. Međutim, vremena su se promijenila i voda više nije besplatna niti za ljude niti za industriju. Zapravo, za industriju je cijena vode toliko narasla da joj je postala jedan od većih operativnih troškova, poput bilo kojeg drugog sirovog materijala. Zbog sve veće potrošnje vode u industriji i urbanim sredinama u današnje vrijeme, upotrijebljena je voda opterećena različitim organskim i anorganskim tvarima, odnosno onečišćenjima koja se potom ispuštaju u vodotoke, jezera ili mora. Također, zbog sve većih cijena gradskih prostora i strožih zakona o otpadnim vodama, industrija mijenja svoje zahtjeve. Cilj je rukovanje sa što manjim postrojenjem, što veće efikasnosti i kvalitete obrađene vode. Zbog ekonomske računice, industrijama je skuplje otpustiti obrađenu vodu te im prioritet postaje njeno ponovno korištenje nakon obrade. Jedna od novih tehnologija za obradu komunalnih i industrijskih otpadnih voda je tehnologija membranskog bioreaktora koja koristi kombinaciju biološke obrade aktivnim muljem s membranskim procesom filtracije (ultrafiltracije ili mikrofiltracije). Zadnjih 30-ak godina dolazi do značajnog napretka u kojem sve više industrija odabire membranske bioreaktore (MBR) zbog strogih zakonskih regulativa o kakvoći efluenta i malih dimenzija uređaja. MBR tehnologija pokazuje veliki iskorak u efikasnijem iskorištavanju i obradi otpadnih voda, ali je potrebno usavršiti njegove najveće nedostatke koji se odnose na samu membranu: začepljivanje membrana, fenomen koncentracijske polarizacije koji uzrokuje potrebu za radom pri većim radnim tlakovima i kapitalno ulaganje tj. cijenu membrana.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Otpadne vode

Otpadne vode su neželjena, ali i nezaobilazna posljedica života ljudi na Zemlji i dokle god će biti čovječanstva, bit će i otpadnih voda. Zato je izuzetno važno stvarati što manje otpadne vode, što efikasnije ju obrađivati te ju ponovno koristiti. Otpadne vode mogu biti podrijetlom iz: kućanstva, industrije, stočnih uzgajališta i odlagališta smeća. Kućanske otpadne vode nastaju u seoskim i gradskim naseljima, a nazivaju se još i komunalnim, gradskim ili fekalnim otpadnim vodama. Njihova kakvoća ovisi o načinu življenja, klimatskim uvjetima, sustavu snabdijevanja i odvodnje. Ove se vode često miješaju s otpadnim vodama malih obrta, podzemnim i oborinskim vodama. Industrijske otpadne vode nastaju provedbom različitih tehnoloških postupaka. Ovisno o sirovinama koje se upotrebljavaju u procesu i dobivenom proizvodu, ovisit će i kakvoća otpadnih voda. Većina otpadnih industrijskih voda se ne može međusobno uspoređivati jer nemaju zajedničke pokazatelje kakvoće. Otpadne vode iz industrije mogu se podijeliti u dvije skupine: otpadne vode u kojima su prisutni sastojci biološki lako razgradljivi, primjerice, podrijetlom iz prehrambene i fermentativne industrije i otpadne vode u kojima su prisutni sastojci teško biorazgradljivi, podrijetlom iz kemijske, farmaceutske i celulozne industrije. Otpadne vode stočnih uzgajališta (farme) vode su u kojima su prisutni sastojci većinom biorazgradljivi. Najčešće su to otpadne vode podrijetlom s farmi svinja, goveda, peradi i drugih životinja. Otpadne vode odlagališta smeća, često se još nazivaju i deponijske vode ili procjedne otpadne vode. U njima su prisutne visoke koncentracije različitih i vrlo teško biorazgradljivih sastojaka, posebice s deponija na koje se odlaže gradski i industrijski čvrsti otpad (Landeka, 2017). Vode, koje se uvjetno mogu smatrati otpadnim vodama, oborinske su i rashladne vode. Oborinske vode su one u kojima su prisutna onečišćenja iz atmosfere i zemljišta. Onečišćenje nastaje njihovim prolaskom kroz atmosferu iznad industrijskog područja pri čemu se iz onečišćenog zraka u kapljicama vode otapaju plinoviti sastojci koji vodi daju nisku ph-vrijednost pa se takve vode nazivaju „kisele kiše“. Kada oborinske vode dospiju na propusno zemljište, mogu isprati značajne količine gnojiva, tj. dušika i fosfora. Rashladne vode koriste se u industriji za hlađenje postrojenja, odnosno, za odvodnju viška topline. Takve otpadne vode imaju višu temperaturu te je u njima prisutno „toplinsko onečišćenje“. Dugotrajnom uporabom u rashladnim vodama mogu se razviti alge, bakterije i protozoe koje čine biološko onečišćenje.

Ovisno o kojoj se vrsti otpadnih voda radi, u influentu prevladavaju razna kemijska onečištila. Vrste kemijskih onečištila i nepoželjne popratne pojave koje su uzrokovane njima, opisane su u Tablici 1.

Tablica 1. Popratne pojave izazvane prisustvom različitih onečištila u otpadnoj vodi. (Landeka Dragičević, 2016)

| KEMIJSKA ONEČISTILA | POP RATNE POJAVE |
|--|--|
| 1. Razgradljivi organski sastojci (bjelančevine, ugljikohidrati, masti) | Smanjenje koncentracije otopljenog kisika |
| 2. Hranjivi sastojci (dušik i fosfor) | Eutrofikacija i pojava cvjetanja algi |
| 3. Opasna onečištila (kemijski spojevi Vrlo složenih struktura) | Rak i promjena genetičkog sastava |
| 4. Teško biorazgradljivi organski sastojci (fenoli, detergentski, pesticidi) | Djeluju kao otrovi i inhibitori za većinu mikroorganizama u aktivnom mulju ili drugom prirodnom staništu |
| 5. Metali | Koče rast i aktivnost mikroorganizama |
| 6. Plivajuće čestice (ulja i suspendirane čestice) | Zamućenje otpadne vode, loš izgled pročišćene vode, sprječavaju otapanje kisika |
| 7. Topljiviji anorganski sastojci s Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} i drugim ionima | Taloženje na površinu stanica mikroorganizama |

2.1.1. Otpadne vode industrije

Industrija je odgovorna za potrošnju otprilike četvrtine ukupne potrošnje vode i gotovo da ne postoji industrija koja ne koristi velike količine vode. Ovisno o kojem se tipu industrije radi, potrošnja i kakvoća otpadnih voda mijenjaju se. Iako se u gradskim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda može obrađivati otpadna voda naselja i industrije, većina industrijskih otpadnih voda prije dolaska do zajedničkog postrojenja, prethodno se pročišćava fizikalnim, fizikalno-kemijskim i biološkim procesima ili njihovom kombinacijom, a vrši se do granice kada koncentracija zagađenja postaje neopasna za život i zdravlje ljudi te ne uzrokuje nepoželjne promjene u okolišu. Potreba za prethodnim pročišćavanjem industrijskih otpadnih voda posljedica je njihovog posebnog sastava, kao i neujednačene dinamike ispuštanja. Pročišćavanje industrijskih otpadnih voda trenutno je apsolutno neophodno zbog već narušenog sustava u okolišu i opasnosti za život ljudi. Izlazna otpadna voda iz industrijskih pogona može imati veliki utjecaj na kvalitetu podzemnih voda i vodenih tokova. Iz tog razloga povećava se broj institucija i industrijskih tvrtki koje odgovorno vode

računa o ovom problemu i izrađuju specijalizirana postrojenja za obradu otpadnih voda koja su namijenjena za temeljito pročišćavanje industrijskih otpadnih voda ili sprječavaju kontaminaciju istih.

Zakon o vodama NN 66/19, članak 71. nalaže slijedeće za ispuštanje industrijskih voda:

„Pravne i fizičke osobe koje pri obavljanju gospodarske ili druge poslovne djelatnosti unose, ispuštaju ili odlažu opasne ili druge onečišćujuće tvari u vode, dužne su te tvari prije ispuštanja u građevine za javnu odvodnju ili drugi prijamnik djelomično ili potpuno odstraniti u skladu s izdanom vodopravnom dozvolom za ispuštanje otpadnih voda odnosno okolišnom dozvolom.“ U Tablici 2. prikazana je količina ispuštenih otpadnih voda industrije u Republici Hrvatskoj za 2018. godinu, podatke je prikupio i obradio Hrvatski zavod za statistiku.

Tablica 2. Ispuštanje otpadne vode prema NKD-u u Hrvatskoj za 2018. godinu, izraženo u '000m (Hrvatski zavod za statistiku, 2019)

| Ukupno | | Ispušteno ('000m ³) | | | | | |
|---|--------|---------------------------------|------------------|------------|---------------|----------|--------|
| | | U zemlju | U javnu odvodnju | U vodotoke | U akumulacije | U jezera | U more |
| Ukupno | 69 553 | 938 | 13 876 | 15 071 | 79 | 60 | 39 529 |
| Rudarstvo i vađenje | 2 117 | 5 | 112 | 349 | 79 | 60 | 1 512 |
| Prerađivačka industrija | 65 716 | 896 | 12 633 | 14 197 | - | - | 37 990 |
| Opskrba električnom energijom, plinom, parom i klimatizacija | 1 384 | 19 | 816 | 525 | - | - | 24 |
| Gospodarenje otpadom te djelatnosti sanacije okoliša | 336 | 18 | 315 | - | - | - | 3 |

2.1.2. Postupci obrade otpadnih voda

Obrada otpadnih voda predstavlja procese pročišćavanja voda u cilju ponovne upotrebe ili ispuštanja u vodotoke. Pročišćavanje otpadnih voda usko je povezano sa standardima i / ili očekivanjima koja su postavljena za kvalitetu efluenta. Različiti fizikalni, kemijski i biološki postupci pročišćavanja provode se u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda i njihov je zadatak da uklone: suspendirane tvari, biorazgradive organske tvari, patogene bakterije i druge organizme koji uzrokuju bolesti te spojeve nitrata i fosfata koji uzrokuju eutrofikaciju vodenih recipijenata. Obrada otpadne vode obuhvaća provedbu sljedećih postupaka: prethodne (preliminarne) obrade, primarne obrade, sekundarne obrade (biološka obrada) i tercijarne obrade (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

2.1.2.1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda

Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda vodne su građevine s postrojenjima pomoću kojih se otpadne vode iz sustava javne odvodnje pročišćavaju prije njihovog otpuštanja u prirodni prijemnik.

Prema stupnju pročišćavanja uređaji se dijele na:

1. **Prethodni stupanj pročišćavanja** – s njim započinje svako pročišćavanje, a u praksi se još naziva i mehaničko pročišćavanje. Cilj mehaničkog pročišćavanja prvenstveno je ostvariti dobre estetske značajke vode prijemnika. U ovoj fazi dolazi do izdvajanja krupnih otpadaka, masti i ulja, pijeska i sl. Ovakvi se uređaji sastoje od sita i rešetki pomoću kojih se iz otpadne vode odstranjuju krupne tvari kao i raspršene i plivajuće; primjerice krpe, plastične vrećice, lišće, komadići drveta i druge tvari. Ove su tvari češće prisutne u otpadnoj vodi iz kućanstva. Ukoliko dospiju na sustav obradbe, ometaju pravilan rad sustava za pročišćavanje jer začepljuju cjevovode i ometaju rad crpki.
2. **Prvi stupanj pročišćavanja** - primarni postupci kojima se odstranjuju zrnate, pahuljaste i plivajuće čestice iz otpadne vode. Temelje se na zakonitostima taloženja za zrnate i pahuljaste čestice, dok plivajuće čestice isplivavaju na površinu. Zrnate čestice podliježu zakonitostima taloženja uz nepromijenjenu brzinu, a pahuljaste čestice taloženju uz promjenjivu brzinu. Dio sustava primarne obrade otpadne vode u kojem se odstranjuju zrnate čestice (pijesak i šljunak) naziva se pjeskolov, dio koji odstranjuje plivajuće čestice masti i ulja naziva se mastolov, dok se dio u kojem se odstranjuju suspendirane čestice naziva primarni taložnik.
3. **Drugi stupanj pročišćavanja** – obrada otpadnih voda koja obuhvaća biološke tretmane uklanjanja KPK, BPK i preostalih suspendiranih tvari. Osnovni proces u tom postupku je biološka oksidacija organske tvari u vodi. Otopljene organske tvari iz otpadne vode transformiraju se u bakterije koje se u sekundarnom taložniku mogu izdvojiti iz vode. Na taj način otopljena organska tvar postaje kruta organska tvar koja je taloživa.
4. **Treći stupanj pročišćavanja** – ovim naprednim postupkom se iz vode izdvajaju neželjene količine hranjivih soli, dušika i fosfora kako bi se smanjio rizik eutrofikacije vode. Hranjive soli koje ostaju u vodi nakon biološkog pročišćavanja potrebno je izdvojiti ako se pročišćene otpadne

vode otpuštaju u prijemnike koji su osjetljivi na eutrofikaciju kao što su vode sa slabom cirkulacijom; jezera, zaljevi i zatvoreni dijelovi mora. U svrhu izdvajanja dušika i fosfora koriste se biološko - kemijske ili fizikalno - kemijske metode.

2.2. MBR sustav

2.2.1. Povijest i razvoj MBR sustava

Prvi membranski bioreaktori razvijeni su krajem 60-ih godina prošlog stoljeća, paralelno s razvitkom prvih komercijalnih ultrafiltracijskih i mikrofiltracijskih membrana. Ideja za spajanjem biološkog procesa s membranskom filtracijom javila se u istraživanjima u Reusselaer Polytechnic Institutu, Troy, New York i Dorr-Oliver, Inc. Connecticut, SAD (Matošić, 2018). Korporacija Dorr-Oliver, Inc. proizvela je prvi membransko biološki reaktor kao pilot uređaj za tretman komunalnih otpadnih voda. Uređaj se zasnivao na ultrafiltraciji (UF) kroz membranska platna s visokim radnim tlakovima, od 3 do 5 bara, i manjim mogućim protocima čiji je fluks iznosio do 17 L/ m² h. Pilot uređaj sastojao se od ulazne rešetke, biološkog reaktora i polimernih membranskih platna s otvorima pora (0,003-0,010 μm), a bio je dimenzioniran na 2,7 m³/ dan i njegova su testiranja trajala oko godinu dana. Rezultati su bili zadovoljavajući, ali evidentirani su problemi s protokom kroz membranska platna (Stephenost i sur., 2000). Bez obzira na nedostatke, prvi MBR uređaj uspio je promovirati novu tehnologiju pročišćavanja otpadnih voda kombinirajući tehnologiju pročišćavanja aktivnim muljem s tehnologijom membranske filtracije. Iako nova tehnologija nije naišla na prevelik interes u Sjevernoj Americi, gdje se i rodila sama ideja, u Japanu je doživjela znatan uspjeh tijekom 70-ih i 80-ih godina 20. stoljeća. Dozvola na uređaj i daljnja istraživanja dana su japanskoj tvrtki Sanki Engineering iz Tokija koja je u periodu od 1974. do 1987. godine instalirala prvih 20 MBR uređaja (Stephenost i sur., 2000) na japanskom tržištu. U začetku, MBR sustavi bili su razvijani isključivo na način da je membrana bila smještena izvan samog uređaja i spojena u toku s bioreaktorom, tzv. „side- stream“ konfiguracija, dok se danas većina proizvedenih MBR sustava sastoji od membrane uronjene u bioreaktor, tzv. „immersed“ konfiguracija. Krajem 80-ih i početkom 90-ih godina 20. stoljeća dolazi do novih većih istraživanja u unaprijeđenju MBR procesa primjenom uronjenih membrana u bioreaktore. Tako dolazi do znatnijeg tehnološkog i industrijskog napretka u Japanu gdje se izvode testiranja s uronjenim membranskim modulima (Yamamoto i sur., 1989) instaliranim u MBR uređaj s membranskim šupljim vlaknima koji su bili direktno uronjeni u bioeracijskih bazen. Paralelno, na američkom tržištu, tvrtka Thetford

System razvija model MBR uređaja pod nazivom Cycle-Let sa „side-stream“ tokom, dok kanadska tvrtka Zenon Environmental testira svoje prve membranske uređaje sa šupljim vlaknima uronjenim u bazene, tzv. „immersed“ iMBR. Tako se na tržištu Sjeverne Amerike pojavljuje prvi iMBR uređaj s uronjenim membranskim šupljim vlaknima pod nazivom ZenoGem (Judd, 2006). Nakon toga, u Japanu se počinju primjenjivati MBR uređaji s potopljenim membranskim modulima od ravnih membranskih platna, „flat sheets“ FS. Ti su uređaji bili dizajnirani za manje radne tlakove, sa smanjenom potrošnjom energije, sistemom filtracije izvana – unutra, rastresanjem i aeracijom membrana u cilju smanjenja začepijavanja te produljenjem vijeka membrana. Modele je počela ispitivati japanska tvrtka Kubota i prvi pilot uređaj instaliran je i testiran 1990. u Hiroshimi s protokom od 25m³/dan (Judd, 2006). Razvoj uronjivih membrana, unaprjeđenje i primjena MBR tehnologije kretali su se sve brže te je 2004. godine pušten u pogon najveći MBR uređaj za tretman komunalnih otpadnih voda u Kaarstu, Njemačkoj, s maksimalnim protokom 45 000 m³/dan, za 80 000 ES. Globalno tržište MBR-a dvostruko je naraslo u prvih 5 godina 21. stoljeća i u 2005. doseglo je tržišnu vrijednost od \$ 217 milijuna s prognozom za 2010. od \$ 360 milijuna (Matošić, 2018). Danas, najveće MBR postrojenje na svijetu je Henriksdal i nalazi se pokraj Stockholma u Švedskoj te je građeno ispod zemlje. Trenutačni kapacitet postrojenja je 250 000 m³/dan, no u tijeku je proširenje koje je trenutno u drugoj fazi projekta, nakon kojeg bi se kapacitet postrojenja trebao udvostručiti. Paralelno je u Singapuru u fazi izgradnje potencijalno najveće MBR postrojenje na svijetu, koje bi trebalo biti realizirano do 2025. godine te imati kapacitet od 800 000 m³/dan.

2.2.2. Biološka obrada otpadnih voda aktivnim muljem

Biološka obrada otpadnih voda aktivnim muljem već je dugo najzastupljenija metoda obrade otpadnih voda zbog učinkovitosti i niske cijene. Aerobni postupak uklanjanja organskih sastojaka iz otpadne vode aktivnim muljem biološki je postupak u kojem organizmi združeni u mješovitu mikrobnu zajednicu - nazvanu aktivni mulj koriste otopljene organske sastojke iz otpadne vode različitog podrijetla uz kisik unesen aeracijom s atmosferskim zrakom. Mikrobna se zajednica sastoji od jednostaničnih organizama: kvasaca, algi, protozoe, metazoe, pri čemu su najzastupljenije bakterije. Mikroorganizmi spojeve s ugljikom upotrebljavaju kao izvor ugljika i energije, a sastojke s dušikom i fosforom kao hranjive tvari. Glavna svrha ovog procesa je razgradnja supstrata i njegovo prevođenje u plinovite produkte uz što manji prirast nusprodukta razgradnje, mulja. Aktivni se mulj prilikom biološke obrade

stalno proizvodi te je potrebno stalno ili povremeno odstranjivanje priraslog mulja. SRT se definira kao količnik mase mulja u reaktoru i mase mulja izvedenog iz sustava u danu. Ako je starost mulja veća, manji je prirast mulja zbog endogene respiracije, odnosno odumiranja mikroorganizama, što je poželjno jer je potrebno zbrinuti manje mulja. U isto vrijeme, za razgradnju odumrlih stanica potreban je kisik, pa su veći troškovi za aeraciju.

Biološka obrada vode dogodila bi se i spontano, da otpustimo otpadnu vodu u neki prirodni recipijent. Mikroorganizmi prisutni u vodi tada bi razgradili organske tvari, ali bi i potrošili sav kisik za odvijanje aerobnog metabolizma što bi u konačnici rezultiralo eutrofikacijom vode i smrti faune tog prirodnog recipijenta. Iz tog razloga, važno je u prirodu otpustiti vodu koja ima dovoljno malo organsko opterećenje za živi svijet, te postupak obrade vode pomoću mikroorganizama provoditi u aeracijskim bioreaktorima koji se nalaze u posebnim postrojenjima za obradu vode.

Pokazatelji ukupnog onečišćenja otpadne vode su biokemijska potrošnja kisika (BPK) i kemijska potrošnja kisika (KPK). BPK_5 vrijednost određuje se BPK_5 testom koji se temelji na određivanju koncentracije otopljenog kisika u ispitivanom uzorku vode ili otpadne vode prije i nakon 5 dana na 20 °C u tami. Razlika između dviju vrijednosti koncentracija otopljenog kisika daje BPK_5 vrijednost koja se izražava u mg O_2/l . Kemijska potrošnja kisika metoda je kojom se određuje ukupna koncentracija oksidabilnih sastojaka u otpadnoj vodi. U većini otpadnih voda sastojci, koji se oksidiraju organskog su podrijetla, pa KPK vrijednost možemo smatrati pokazateljem onečišćenja vode organskim sastojcima te je ona uvijek veća od BPK_5 vrijednosti. Omjer BPK_5 i KPK vrijednosti je pokazatelj biološke razgradivosti sastojaka u otpadnoj vodi. Vođenjem sustava aerobne obrade otpadne vode s aktivnim muljem određena je minimalna koncentracija sastojaka s ugljikom, dušikom i fosforom u omjeru C:N:P = 100:5:1 potrebna za rast i razmnožavanje mikroorganizama. No, taj omjer nije isti za sve vrste otpadnih voda, nego ovisi o njihovom podrijetlu. Iskorištenje organskih sastojaka u prirast biomase mulja empirijski je poznato i iznosi:

$$Y = 0,45 \text{ kg biomase aktivnog mulja} / 1 \text{ kg KPK vrijednosti} \text{ (Landeka Dragičević, 2016)}$$

Aerobna biološka razgradnja organskih sastojaka iz otpadne vode provodi se trima reakcijama: reakcijama oksidacije, sinteze i endogene respiracije. Istovremeno, razgradnjom jednostavnih organskih sastojaka tijekom biološke razgradnje pomoću aktivnog mulja odvija se i razgradnja složenih sastojaka, primjerice, proteina, procesom hidrolize. Pri tome nastaju sastojci jednostavne kemijske strukture i amonijak, dostupni mikroorganizmima aktivnog mulja kao izvori ugljika i hranjiva za sintezu biomase. Hidrolizom se netopljivi sastojci u

otpadnoj vodi prevode u topljive sastojke za što je potrebno dulje vrijeme u odnosu na vrijeme potrebno za biorazgradnju otopljenih sastojaka iz otpadne vode. Mikroorganizmi aktivnog mulja, pomoću kojih se tijekom aerobne obrade uklanjaju otopljeni sastojci iz otpadne vode, održavaju se raspršeni u vodenom okolišu u obliku pahuljica aktivnog mulja ili na nosačima kao slojevi biomase aktivnog mulja – biofilm. U pahuljici i biofilmu aktivnog mulja nije ujednačen raspored vrsta mikroorganizama. U površinskom sloju zastupljene su one vrste mikroorganizama koje koriste više kisika za razgradnju sastojaka iz otpadne vode kao supstrata, a središnje (dublje) slojeve pahuljice ili biofilma čine mikroorganizmi koji razgrađuju produkte razgradnje mikroorganizama površinskog sloja ili one sastojke iz otpadne vode za čiju razgradnju je potrebno manje kisika.

Provedba aerobnog procesa obrade otpadne vode aktivnim muljem, brzina provedbe procesa, umnažanje mikroorganizama u aktivnom mulju i učinkovitost procesa pročišćavanja ovisi o nizu čimbenika: kakvoći otpadne vode kao hranjivog supstrata, temperaturi, otopljenom kisiku, pH-vrijednosti izvanstaničnog okoliša, koncentraciji toksičnih sastojaka u otpadnoj vodi, održavanju mikrobiološke kakvoće i biokemijske aktivnosti mikroorganizma aktivnog mulja te provedbi i praćenju procesa. Mikrobiološka kakvoća aktivnog mulja, odnosno zastupljenost odgovornih vrsta mikroorganizama, njihova aktivnost i sposobnost uvezivanja u zajednicu aktivnog mulja postiže se i održava vođenjem aerobnog procesa po zakonitostima rasta i održavanja biokemijske aktivnosti mikroorganizama aktivnog mulja za aerobni proces uklanjanja otopljenih sastojaka iz otpadne vode. Nakon biološke obrade voda se propušta kroz membrane koje zadržavaju mikroorganizme i sve zaostale organske i anorganske tvari, a propuštaju vodu visokog stupnja čistoće (Landeka Dragičević, 2016).

2.2.3. Membranska filtracija

Membranski procesi kao metoda separacije relativno su nov proces jer su prije 30-40 godina bili smatrani tehnološki i ekonomski nezanimljivima. Iako poznavanje principa membranske filtracije seže daleko u povijest, šira upotreba membrana ograničena je na posljednjih 40-tak godina (Matošić, 2017). Potreba za unaprjeđenjem membranskih procesa javila se zbog povećane potražnje vode, rastućih zahtjeva o kakvoći dobivene vode i sve strožih zakonskih regulativa. Danas membranska filtracija zauzima izrazito važno mjesto u mnogim tehnologijama i industrijama, posebice u tehnologiji i obradi vode. Membranska filtracija proces je fizičke separacije čiji je princip jednostavan, a temelji se na selektivnosti membrane koja odjeljuje čestice zbog međusobne razlike u veličini, obliku ili kemijskoj strukturi. Najčešće je pokretačka sila koja uzrokuje prelazak čestica preko polupropusne membrane tzv. transmembranski tlak koji predstavlja razliku u tlakovima s obje strane membrane.

Uvriježena je podjela membranskih procesa prema veličini pora membrane prema kojoj se dijele na reverznu osmozu (RO), nanofiltraciju (NF), ultrafiltraciju (UF) i mikrofiltraciju (MF). Veličine pora i transmembranski tlakovi koji se upotrebljavaju pri svakom od ovih procesa prikazani su u Tablici 3.

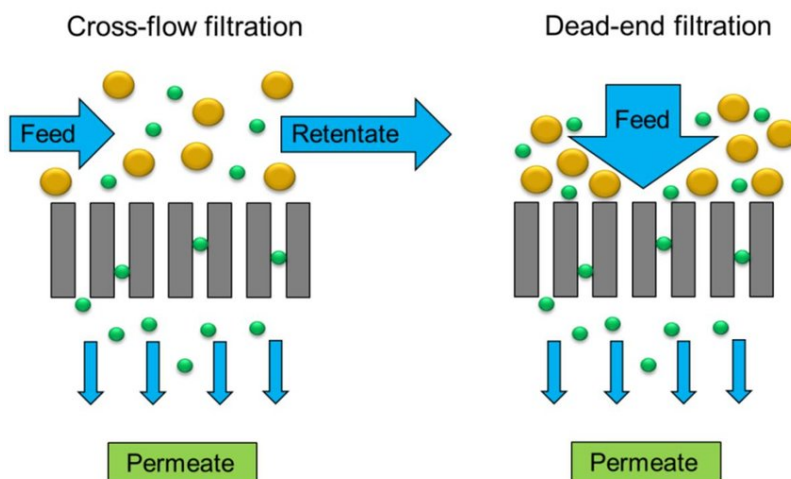
Tablica 3. – Veličine pora, raspon transmembranskih tlakova za različite membranske procese. (Matošić, 2017)

| Proces | Veličina pora (nm) | Tlak (bar) |
|--------|--------------------|------------|
| MF | >100 | 0,1-2 |
| UF | 5-100 | 1-5 |
| NF | 1-5 | 5-20 |
| RO | <1 | 10-100 |

Pri membranskim filtracijama vodeni se medij razdvaja na dva dijela: permeat / filtrat, tj.dio koji je prošao kroz membranu i koncentrat / retentat odnosno dio u kojem zaostaju koncentrirane otopljene tvari.

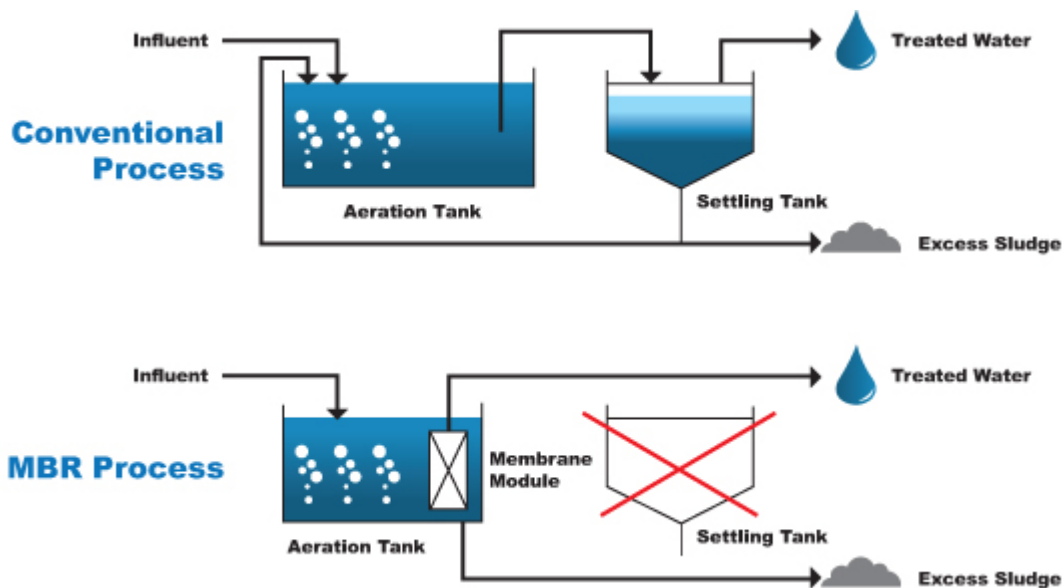
Membranska se filtracija može provoditi na dva načina: tako da sva voda prođe kroz membranu – tzv. klasična filtracija (engl.dead end filtration) ili tako da samo dio vode prođe kroz membranu – tzv. tangencijalna filtracija (engl.cross-flow filtration).

- Klasična filtracija (engl.dead end filtration) – tip je filtracije kod koje se voda dovodi na membranu pod pravim kutom, sva voda prolazi kroz membranu, a pri filtraciji dolazi do stvaranja naslage filtriranog materijala koja se naziva filtracijski kolač. Važno je redovito skidati filtracijski kolač i čistiti membranu od taloženih nečistoća ili ju baciti. Ovaj tip filtracije koristi se kada je filtracijski medij relativno skup, a membrana relativno jeftina jer brzo dolazi do začepjenja membrane, ali se iskoristi sav medij.
- Tangencijalna filtracija (engl.cross-flow filtration) – filtracija je kod koje se dio vode profiltrira kroz membranu, a dio vode zajedno s filtriranom tvari se baca. Dio vode koji prođe kroz membranu naziva se permeat ili filtrat, a dio koji se ne profiltrira naziva se koncentrat ili retentat. Odvođenjem koncentrata koji sa sobom odnosi filtriranu tvar, značajno se smanjuje stvaranje filtracijskog kolača na membrani i time produžuje period rada membrane. Ova vrsta filtracije zato se upotrebljava kod procesa gdje je filtracijski medij relativno jeftin, a membrana skupa.



Slika 1. – Prikaz tangencijalne i klasične filtracije (ResearchGate.net)

Shematska usporedba klasične biološke obrade vode i MBR procesa prikazana je na Slici.2. Najveća razlika je u taložniku koji se koristi kod klasične biološke obrade vode, a koji je zamijenjen membranom kod MBR sustava.



Slika 2. – Shematska usporedba klasične biološke obrade vode i MBR procesa (Thalis ES)

2.2.4. Membranski bioreaktor (MBR)

Membranski Biološki Reaktor (MBR) sustav je koji kombinira biološku obradu otpadne vode s membranskim procesom separacije (ultrafiltracija i mikrofiltracija) te predstavlja pokušaj unaprjeđenja tradicionalnih procesa pročišćavanja. Potreba za razvojem MBR tehnologije proizašla je uglavnom uslijed ograničenja klasičnog procesa s aktivnim muljem za specifične primjene. Dok bakterije u aktivnom mulju razgrađuju i obrađuju organske tvari iz otpadnih voda, membrana razdvaja mikroorganizme i veće organske i anorganske tvari od pročišćene vode te tako zamjenjuje sekundarnu taložnicu koja se koristi kod klasične tehnologije. Proračuni jedinice za obradu voda izrađeni su za određen broj reaktora uređaja uzevši u obzir karakteristične oscilacije količina i kakvoće dotoka na uređaj da bi karakteristike efluenta na izlazu iz uređaja uvijek bile u granicama zadanih. Postignuta kakvoća efluenta bolja je od zakonski propisane, dok se čišćenje separacijskog sustava obavlja povratnim pranjem u kratkim vremenskim intervalima razrijeđenim hipokloritom. Primjena MBR procesa kod obrade komunalnih otpadnih voda vrlo je jednostavna gledano s mehaničkog i aspekta pogonskih uvjeta te s visokim stupnjem efikasnosti. Ako govorimo o primjeni MBR procesa u industriji gdje su glavni zahtjevi: smanjenje troškova, ušteda prostora, recikliranje iskorištene vode, kakvoća obrađene vode i robusnost operacije, možemo reći da MBR sustavi potencijalno najširu primjenu imaju upravo u obradi industrijskih otpadnih voda.

Tablica 4. - Zakonski zahtijevana kvaliteta pročišćene vode za ispušt u recipijent II kategorije i izlazna kvaliteta pročišćene vode iz MBR uređaja. (Ambra) *

| Parametar | Dozvoljena koncentracija za ispuštanje u površinske vode | Vrijednost MBR uređaja | Efikasnost MBR uređaja |
|-----------------------------------|--|------------------------|------------------------|
| BPK5 (mg O₂/L) | <25 | <2 | 95 – 99% |
| KPKCr (mg O₂/L) | <125 | <20 | 90 – 96% |
| Suspendirana tvar (mg/L) | <35 | <2 | 97 – 99% |
| Ukupni P (mg/L) | <1 | <0,5 | 87 – 95% |
| Ukupni N (mg/L) | <21 | <15 | 85 – 96% |
| Mutnoća (NTU) | <1 | <1 | 99,9% |
| Uklanjanje bakterija (%) | | | >99,9% |

* Ovi podaci su samo informativnog karaktera i imaju namjeru prikazati opće sposobnosti membranske tehnologije za obradu voda

Almes- eko.ambra.hr: <http://www.almes-eko.hr/mb-reaktor/prednosti-mbr-tehnologije>

MBR jedinica, može biti izvedena modularno-montažno radi jednostavnosti izgradnje, iako se i varijanta građevine (MBR kao građevina) za iste karakteristike efluenta može izgraditi podzemno ili nadzemno, što ovisi o željama investitora i lokaciji samog uređaja.

2.3. Membrane membranskog bioreaktora

2.3.1. Općenito o membranama

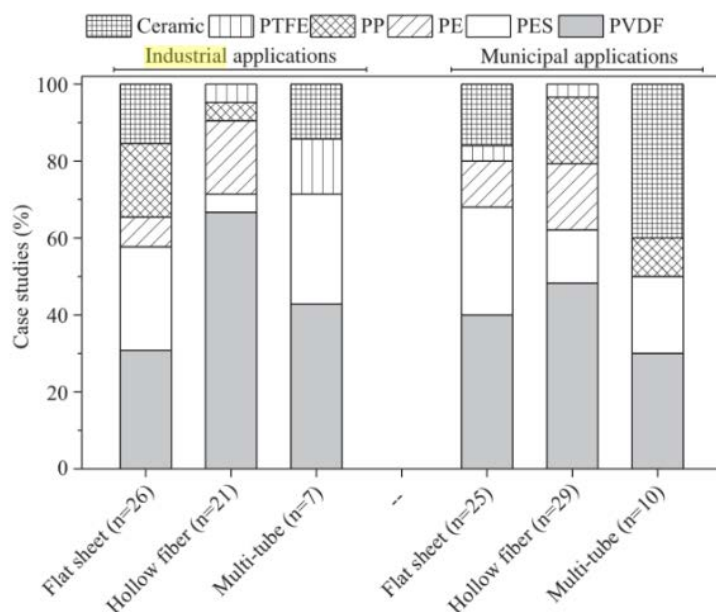
Membrane su glavni dio postrojenja za membransku separaciju tako da i učinak pročišćavanja, tj. zadržavanja čestica putem filtracije u velikoj mjeri ovisi o osobinama i ponašanju membrana. Membrana predstavlja tanak, čvrst medij koji se ponaša kao selektivna barijera koja ima aktivnu, funkcionalnu ulogu u cijelom procesu. Stoga, vrlo je važno poznavati vrste i osobine membrana pri odabiru da bi se zadovoljili unaprijed definirani zahtjevi za njihovu upotrebu. Membrana se smatra kvalitetnom i dobrom za upotrebu ukoliko uz visok protok po jedinici površine (fluks) pokazuje i zadovoljavajuće rezultate zadržavanja, otpornost pri radu i vremenski očekivanu trajnost.

Za filtraciju i odvajanje biomase od obrađene vode u MBR-u primijenjuju se, već spomenute, mikrofiltracijske i ultrafiltracijske membrane čije su veličine pora od otprilike 0,01 μ m do 1 μ m. Membrane koje se upotrebljavaju postavljaju se na dva osnovna načina i to tako da je membrana ili smještena izvan bioreaktora s kružnim tokom povrata mulja ili uronjena direktno u bioreaktor. Način vođenja procesa pročišćavanja otpadne vode ovisi o položaju membrane u odnosu na bioreaktor. Kod membrana smještenih izvan bioreaktora upotrebljava se tlačna tangencijalna filtracija (crossflow) s brzim protokom vode i niskim iskorištenjem vode na samoj membrani da bi se spriječilo taloženje suspendiranih tvari po površini membrane. Kod uronjenih se membrana začepljenje sprječava turbulentnom aeracijom zrakom 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 podtlak mnogo niži, pa je potrošnja energije i do red veličine niža nego kod konfiguracije s tangencijalnom filtracijom. U isto vrijeme uronjene membrane rade pri nižem fluksu vode, te stoga moraju imati veću površinu od tangencijalnih (Matošić, 2018).

2.3.2. Materijali

Postoje dva osnovna materijala za izradu MBR membrana: polimeri i keramika. Zahtjevi koje proizvođač membrane za MBR sustav mora ispuniti su jasno definirani; membrana mora imati dobar strukturni integritet, mora biti otporna na temperaturne promjene, promjene u pH-vrijednostima i koncentraciji oksidansa koje se povećavaju najčešće uslijed kemijskog čišćenja membrane. Prednost primjene polimera je niska cijena, ali s obzirom da su hidrofobni materijali, osjetljivi su na začepljenje pora drugim hidrofobnim molekulama iz biomase koja se filtrira kroz membrane. Keramičke membrane imaju odličnu kvalitetu i dugotrajnost, ali su ekonomski nepovoljne, osobito kod velikih postrojenja dok za mala, industrijska postrojenja odstupanja su manja od cijena polimernih membrana (Judd,2006).

Komercijalne MF/UF membrane variraju u rasponu od potpuno hidrofilnih polimera, kao što je celuloza acetat (CA), koja se uopće ne koristi u proizvodnji komercijalnih MBR-ova jer mikroorganizmi imaju sposobnost razgradnje celuloza acetata, do potpuno hidrofobnih polimera kao što je polipropilen (PP), polietilen (PE) i politetrafluoretilen (PTFE). Između dva ekstrema, postoje još i membrane od polisulfona (PS), polietersulfona (PES), poliakrilonitrila (PAN) i poliviniliden difluorida (PVDF). Iako je većina polimera gotovo potpuno hidrofobna, što je i poželjno kako bi se manje čepile muljem, membrane izrađene od njih mogu biti modificirane do neke mjere upotrebom dodataka, primjerice kopolimera ili naknadnim tretmanom (Judd, 2006). Danas, na MBR tržištu najtraženije su membrane izrađene od: PES – karakterizira ih velika kemijska otpornost, PVDF- omogućavaju otpornost i fleksibilnost, te visoku toleranciju na klor ili derivata PE (Slika 3.). PTFE membrane su kemijski najotpornije, podnose pH u rasponu 1-14, mogu biti izložene 20% otopini hipokloritne otopine i PTFE je jedini polimer koji može podnijeti jače oksidanse, primjerice ozon u visokim koncentracijama. Upravo zbog toga PTFE postaje sve poželjniji polimer za gradnju membrana namijenjenih MBR sustavima.



Slika 3. - Materijali korišteni u različitim membranskim modulima za obradu industrijske vode i komunalne vode (Judd, 2012).

2.3.3. Konfiguracija membrana i membranski moduli

Konfiguracija membrana, odnosno njihove geometrijske karakteristike, te način na koji se montiraju i orijentiraju u odnosu na tok vode od presudne su važnosti u određivanju karakteristika cjelokupnog procesa. Ostala praktična ispitivanja i razmatranja odnose se na povezivanje membrana u module, odnosno njihovo „uvezivanja“ u cjelinu. Projektiranje membranskih modula, po definiciji (Judd, 2006), dozvoljava modularni pristup proizvodnji i primjeni membrana, a sve više se ispituje i moguća standardizacija, što predstavlja jednu od pozitivnih karakteristika pri izboru membranskih procesa.

Trenutno, postoji šest osnovnih konfiguracija koje se primjenjuju u membranskim procesima. Svi tipovi imaju različite praktične prednosti, ali i mane i ograničenja. Konfiguracije se uglavnom razlikuju geometrijski kao ravne ili cilindrične, a dijele se na : pločaste membrane (eng. flat sheet (FS)) , šuplja vlakna (eng. hollow fibre (HF)), (multi)tubularne membrane (MT), kapilarne cijevi (CT), nabrani filter ulošci (eng. pleated filter cartridge (FC)),spiralno namotane membrane (eng. spiral-wound (SW)). Od svih nabrojanih konfiguracija, samo prve tri se koriste kod MBR uređaja. Od svih navednih tipova membrana, pločaste membrane (FS) i šuplja vlakna (HF) dominiraju MBR tržištem danas, od toga, najzastupljeniji proizvođači

na svjetskom tržištu su Kubota (FS) i Zenon (HF) (Judd, 2006). Pločaste se membrane često slažu u kazete koje se zatim uranjaju u bioreaktor.

2.3.4. Onečišćenje membrana

Tri su osnovna problema vezana za rad membrana: dugotrajnost upotrebe membrana, količina potrebne energije za filtraciju i začepljenje membrana. Razvijanjem membranske tehnologije uglavnom su uspješno riješeni problemi vezani za dugotrajnost membrane i potrebnom energijom za njen rad, dok je glavni problem, začepljivanje membrana i dalje aktualan kao neizbježna posljedica procesa membranske filtracije. Kako začepljivanje membrana i dalje predstavlja značajan problem MBR tehnologije i posljedično utječe na poskupljenje cijelog procesa, danas se ulažu veliki naponi za rješavanje navedenih problema. Zbog toga je vrlo važno poznavati mehanizme začepljenja i njihovu kontrolu kako bi se povećala komercijalna isplativost membranskog bioreaktora. Začepljivanje membrane kompleksan je fenomen koji je određen interakcijama različitih spojeva aktivnog mulja i membrane, (Slika 4.). Stupanj začepljenja membrane ovisi o vrsti začepljenja koje se može podijeliti na: reverzibilno začepljivanje - uklanja se fizičkim čišćenjem, ireverzibilno začepljivanje – uklanja se kemijskim čišćenjem i nepovratno začepljivanje – ne može biti uklonjeno nikakvim čišćenjem (Matošić, 2018). Najveći utjecaj na začepljivanje imaju karakteristike komponenti aktivnog mulja, ali i materijal membrane, izvedba modula te način korištenja membrane, odnosno, samo vođenje procesa. Začepljivanje membrane evidentira se porastom transmembranskog tlaka ili opadanjem količine pročišćene vode na izlazu iz bioreaktora pri konstantnom transmembranskom tlaku. Začepljivanje dolazi najviše do izražaja na početku filtracijskog procesa kada se na membrani stvara prvi sloj neizbježnih nečistoća ili kada su promjene u radnim tlakovima i protocima najveće.



Slika 4. - Onečišćenje membrana: a) modul šuplja vlakna b) modul ravna ploča (Judd, 2006.)

2.3.5. Kontrola onečišćenja membrana

Iako je začepijavanje membrane kompleksan problem, prvenstveno zbog mnogobrojnih parametara koji utječu na začepijanje membranskih pora, uz pravilno održavanje membrane moguće ga je suprimirati. Kontrola zagađenja provodi se mehaničkim i kemijskim čišćenjem membrane. Kod MBR membrana mehaničko čišćenje se postiže protustrujnim ispiranjem vodom i relaksacijom membrane koja traje 10-ak minuta, a zapravo je zaustavljanje permeacije kako bi pročistili membranu s mjehurićima zraka koji stvaraju turbulenciju, što prouzrokuje da mulj ode od membrane. Protustrujno ispiranje i relaksacija membrane mogu biti poboljšani i aeracijom membrane. Kemijsko čišćenje kod PVDF membrana provodi se natrijevim hipokloritom za uklanjanje organskih tvari te limunskom kiselinom za uklanjanje kalcijevog karbonata, dok se za čišćenje membrana građenih od drugih polimera najčešće koristi natrijev hidroksid. Spoj metoda, između mehaničkog i kemijskog čišćenja je „kemijski poboljšano protustrujno ispiranje“ koje se može provoditi samo periodično. Ono pokazuje dobre rezultate jer je invazivnije od mehaničkog čišćenja, a opet se ne koristi toliko kemikalija kao kod kemijskog čišćenja. Mehaničko čišćenje traje puno kraće od kemijskog, ne zahtijeva upotrebu kemikalija i ne uzrokuje toliku degradaciju membrane, ali nije ni efikasno poput kemijskog čišćenja. Mehaničko čišćenje skida površinske nečistoće na membrani, dok se kemijsko čišćenje koristi kada je potrebno tlak na membrani povećati na početni. Učestalost čišćenja membrana ovisi o mnogim faktorima, ali ponajviše o primjenjenom fluksu i sastavu mulja koji dolazi na membranu (Jefferson, 2003).

2.4. Prednosti i nedostaci MBR sustava

Membranska tehnologija predstavlja tehnološko rješenje za obradu otpadnih voda na temelju mnogih prednosti koje nosi u odnosu na klasičnu obradu vode. Prvenstveno, to je tehnologija koja omogućuje tercijarni stupanj pročišćavanja, čime se postiže visoka kvaliteta obrađene vode, bez patogena, te s niskim koncentracijama KPK, BPK₅, amonijaka i suspendiranih tvari. Velika se ekonomska i građevinska prednost nalazi u tome što su MBR uređaj relativno mali, prvenstveno jer nemaju taložnicu koja im nije potrebna, jer se u procesu sedimentacija u taložniku zamjenjuje filtracijom. Veličina bioreaktora također je manja u odnosu na klasičnu obradu jer koncentracija aktivnog mulja može biti znatno veća. Samim time i influent MBR sustava može biti organski opterećeniji jer nije presudno održati niske koncentracije mulja, a i membrana kao separacijska jedinica osiguravaju puno bolju separaciju i izlaznu vodu visoke kakvoće. Kakvoća efluenta koja se postiže MBR postupkom viša je od kakvoće bilo kojeg alternativnog biološkog postupka za obradu vode te omogućuje ponovno korištenje obrađene vode, što je posebice važno za industrijska postrojenja. Kod MBR-a selekcija mikroorganizama prvenstveno se provodi prema njihovoj sposobnosti da razgrađuju supstrat, što i je osnovna svrha procesa pročišćavanja, dok njihova sposobnost brzog razmnožavanja nije presudna za njihov opstanak pri brzom odvođenju viška mulja. Stvaranje viška otpadnog mulja u MBR-u je minimalno, a mulj je adekvatno i dobro stabiliziran. Ta značajka omogućuje primjenu obrade otpadnog bio mulja, kao npr. zgušnjavanje. Višak mulja bi normalno bilo oko 0,6 - 0,7 kg mulja po kg ulaznog BPK, ovisno o temperaturi, starosti mulja i zahtjevima na kakvoću efluenta. S MBR tehnologijom te se količine mogu znatno smanjiti, tako da se može očekivati od 0,1 - 0,3 kg mulja/kg BPK (Almes, 2014). Aerobni digester mulja radi tako da razgradi dio tvari u otpadnom mulju nastalom iz MBR procesa. To stabilizira mulj i olakša njegovu daljnju obradu te tako sprječava stvaranje bilo kakvog neugodnog mirisa. Vrijeme retencije je cca 20 dana. Otprilike 50-70% suspendiranih tvari u otpadnom mulju oksidirat će se tijekom aerobne digestije jer je sama starost mulja u MBR vrlo visoka (SRT > 80 dana) (Almes, 2014). MBR uređaji ne zahtijevaju poseban operativni nadzor, što omogućuje smanjenje ukupnog operativnog troška i odlično je rješenje za manja postrojenja.

U industriji je pogodno koristiti MBR tehnologiju u slučaju zahtjeva za ponovnim iskorištenjem tretirane vode, nedostatka potrebnog prostora za postrojenje ili kada dolazi do problema s taloženjem mulja u klasičnoj biološkoj obradi (sezonska industrijska postrojenja). Unatoč svim pozitivnim učincima ove tehnologije, prisutni su i negativni aspekti MBR sustava. Operativni troškovi sustava, kemikalije za pročišćavanje, zbrinjavanje otpadnog mulja i dosta

veća potrošnja energije u odnosu na klasične sustave, najčešće su jako veliki i kao takvi nisu prihvatljivi za sve industrije, već samo za određen dio koji si to može priuštiti. Ako se ulagač ipak odluči za ulaganje u MBR sustav, morat će biti svjestan osnovnih problema membranskih sustava: zagađenje membrana (objašnjeno u poglavlju 2.3.4.) i fenomen koncentracijske polarizacije koja je nepovoljna, ali neizbježna. Fenomen koji je vezan naročito uz tlačne membranske operacije pri čemu dolazi do koncentriranja otopljene tvari neposredno uz membranu, što ima za posljedicu veći osmotski tlak te potrebu za većim radnim tlakovima.

2.4.1. Odgovori MBR-a na probleme klasične biološke obrade

MBR sustav osmišljen je kao odgovor na ključne probleme koji se javljaju kod klasičnog biološkog pročišćavanja.

1. Taloženje mulja

Ograničavajući korak kod klasične obrade vode je separacija mulja iz pročišćene vode. Kako bi obrada vode bila uspješna, potrebno je aktivni mulj u obliku flokula odvojiti od obrađene vode u sekundarnoj taložnici. Problem je kada dođe do odstupanja u optimalnim uvjetima procesa, što u konačnici rezultira problemima u taloženju mulja. Pri niskim koncentracijama kisika i malim pritokom supstrata po jedinici biomase, dolazi do rasta nitastih bakterija i stvaranja tzv. plivajućeg mulja. Nitaste bakterije imaju manju brzinu rasta od bakterija koje prave flokule, ali kada su raspoloživi supstrat i kisik ograničeni, nitaste bakterije lakše dolaze do supstrata od bakterija u flokulama do kojih supstrat i kisik moraju difundirati kroz flokulu pa počinju prevladavati u aktivnom mulju. Česti nitasti mikroorganizmi su *Sphaerotilus natans*, *Microthrix parvicella* i *Thiothrix* spp. Također, pri uvjetima niskog organskog opterećenja vode dolazi do raspada flokula aktivnog mulja koje su tada manje i sporije se talože. Ovaj se problem najčešće javlja kod diskontinuiranog protoka vode, npr. u sezonskim industrijama ili kada voda varira u opterećenju, npr. kod komunalnih voda turističkih mjesta. Zbog navedenih problema, klasični uređaji zahtjevaju stalni nadzor kvalificiranih rukovatelja kako bi se održali optimalni uvjeti za rast bakterija koje tvore flokule s dobrom tendencijom taloženja.

MBR: Kod MBR sustava metoda sedimentacije u taložniku zamijenjena je filtracijom na membrani, tako da brzina i kvaliteta taloženja nisu ni bitni. Bakterije u aktivnom mulju razgrađuju i obrađuju organske tvari iz otpadnih voda, a membrana razdvaja bakterije od

pročišćene vode te tako zamjenjuje sekundarnu taložnicu koja se koristi kod klasične tehnologije.

2. Loša mikrobiološka kvaliteta dobivene vode

Kvaliteta izlazne vode nakon obrade klasičnom tehnologijom nije konstantna niti visoka kao nakon membranskog procesa. Razlog, ponekad značajnoj mikrobiološkoj kontaminaciji u izlaznoj vodi jest nedostatak fizičke prepreke između aktivnog mulja i pročišćene vode. Jednostavno, taloženje mulja nije dovoljno dobar način za uklanjanje svih bakterija, jer one koje se ne istalože, bit će u eluentu kojeg ćemo ispustiti u prirodni recipijent.

MBR: Nakon membranske filtracije kvaliteta dobivene vode vrlo je visoka, ponekad i puno bolja nego što je propisano zakonom. Kvaliteta izlazne vode je konstantna.

3. Problem sa sastojcima čija biorazgradivost ovisi o specijalnim mikrobiološkim vrstama

Također, postoji problem s određenim sastojcima čija biorazgradivost ovisi o specijalnim mikrobiološkim vrstama. Ako takve vrste sporo rastu, bit će isprane s viškom mulja tijekom stalnog i brzog odvođenja viška mulja, tj. kratkog vremena zadržavanja mulja u bioreaktoru, odnosno, starosti mulja. Kao posljedica, posebne, sporo rastuće vrste možda se neće nastaniti u dovoljnom broju kako bi mogle učinkovito razgraditi određene zagađivače. Najčešći je primjer za to nestanak nitrificirajućih bakterija, potrebnih za biološko uklanjanje duška iz aktivnog mulja pri malim starostima mulja.

MBR: U slučaju MBR-a bakterijska sposobnost brzog razmnožavanja nije presudna za opstanak bakterija u bioreaktoru pri brzom odvođenju viška mulja. MBR radi pri mnogo dužem vremenskom zadržavanju mulja (SRT) koje se može mjeriti mjesecima, umjesto danima i zato se selekcija mikroorganizama prvenstveno provodi prema njihovoj sposobnosti da razgrađuju supstrat.

4. Veličina postrojenja

Postrojenja za klasičnu biološku obradu zauzimaju veliku površinu, što je uvijek negativni aspekt za bilo koje postrojenje. Razlog tomu su potreba za bioreaktorom i taložnikom koji su

najčešće masivni, a veza između njihovih dimenzija je u međusobnoj korelaciji. Optimalna koncentracija mulja iznosi 2-6 g/L, a kako bi se to postiglo, moramo znati koliko bakterija imamo u bioreaktoru te sukladno tome odlučiti o veličini samog bioreaktora. Za takav proračun moramo znati koncentraciju organskih tvari u ulaznoj vodi, brzinu rasta bakterija, koliko ćemo bakterija dnevno otpustiti i moramo uzeti u obzir da otprilike pola organskih sastojaka se ugrađuje u bakterije, dok druga polovica postaje CO₂. Što je veća koncentracija bakterija u bioreaktoru, veće je opterećenje za taloženje. Shodno tome, smanjimo li bioreaktor, moramo povećati veličinu taložnika kako bi koncentracija mulja ostala optimalna.

MBR: Za izgradnju MBR sustava nije potreban taložnik, a najčešće su membrane uronjene u sam bioreaktor. Zbog toga, MBR uređaji su male konstrukcije i pogodni su za mala postrojenja.

2.5 MBR u industriji

U industriji voda ima mnogo uloga, a gotovo sva završi kao otpadna voda. Otpuštanje industrijskih otpadnih voda u okoliš ostavlja veliki trag i može izazvati velike opasnosti. To se posebice odnosi na kemijske i njima srodne industrije. Upravo zbog toga, smanjenje količine korištene vode i obrada otpadne vode u svrhu ponovnog korištenja ili ispuštanja u prirodu, imperativ je današnje industrije. Ukoliko je potrebno dobiti visoku kvalitetu vode ili kada dođe do veće količine otpadne vode koja se treba obraditi i ponovno upotrijebiti zbog brzog rasta neke industrije, dobra alternativa je ugraditi MBR uređaj. Od instalacije prvog industrijskog MBR uređaja ranih 90-ih godina prošloga stoljeća u The General Motors, Ohio, pa sve do sad, MBR se pokazao optimalnim rješenjem za obradu mnogih industrijskih otpadnih voda. MBR uređaji našli su primjenu u raznim industrijama od kojih najviše u prehrambenoj industriji, industriji preradbe nafte, farmaceutskoj, papirnoj i tekstilnoj industriji. Ne postoje velike razlike u dizajniranju MBR uređaja za obradu otpadnih voda industrija od MBR uređaja koji obrađuju komunalne otpadne vode. Ključna razlika je u sastavu otpadnih voda (Tablica 5.), gdje je kod industrijskih otpadnih voda:

- Puno veće organsko opterećenje koje je često i teže biorazgradivo nego što je slučaj kod komunalnih otpadnih voda
- Puno veće oscilacije u koncentracijama zagađivača (sezonski i dnevno) i količini otpadne vode, za razliku od komunalnih otpadnih voda – npr. povećanje količine otpadne vode u odnosu na uobičajenu uporabu vode koja nastaje pri pranju i čišćenju opreme i pogona

- Značajne razlike u sastavima otpadnih voda između raznih sektora industrije
- Ponekad potrebno provoditi predtretmane, posebice ako otpadna voda sadržava veće koncentracije ulja, koja mogu izazvati ireverzibilno začepljenje membrane, nepovoljnu pH – vrijednost, prisutnost reducensa (npr. sulfiti) ili oksidansa (npr. klora)

Tablica 5.- Prikaz kakvoće otpadne vode podrijetlom iz mliječne, farmaceutske, kemijske i industrije proizvodnje celuloze i papira. (Landeka Dragičević, 2016)

| | Koncentracija (mg/L) | | | |
|-------------------------------|--|---|----------------------------------|--|
| | Mliječna industrija | Farmaceutska Industrija (sinteza antibiotika) | Kemijska industrija | Industrija proizvodnje celuloze i papira |
| Uk. suha tvar | 3000-30000 | 1500-3500 | 2500-5500 | 7000-16500 |
| KPK- vrijednost | 2500-25000 | 850-1800 | 700-1500 | 6000-12000 |
| BPK ₅ – vrijednost | 2000-18500 | 320-850 | 300-700 | 3000-5000 |
| Ukupni dušik | 20-120 | 70-150 | 50-70 | 6-10 |
| Ukupni fosfor | 5-15 | 15-30 | 30-50 | 5-20 |
| Različite kemijske komponente | Laktoza 1000- 2200 Bjelančevine 80 – 450 | Oksitetraciklin 30-50 Bacitracin 20-40 | Fenol 200-500 Naftalen 50-150 | Šećeri 800-1300 Fenoli 200-500 Org.kis.400-800 |

Odluka za instalacijom MBR uređaja u industrijski pogon, gotovo je u potpunosti financijska te proizlazi iz obveze za ispuštanjem otpadne vode zakonski prihvatljivih karakteristika. Najčešće, ona je dio dugoročnog strateškog plana, a može biti i nužna komponenta postrojenja u izgradnji ukoliko kanalizacijski sustav nije dostupan. Današnja istraživanja vezana za industrijska MBR postrojenja navode moguću veću isplativost side-stream membrana, koje se nalaze izvan bioreaktora, od uronjenih membrana što je suprotno onome što se preporučuje za komunalne MBR-ove.

Specifične prednosti MBR sustava u tretmanima obrade otpadnih voda industrija:

- Spororastući mikroorganizmi, poput nitrificirajućih bakterija i oni mikroorganizmi koji imaju sposobnost razgradnje kompleksnih organskih spojeva lako mogu biti sačuvani u MBR sustavu

- U velikoj mjeri neometana kontrola SRT-a osigurava optimalnu kontrolu i fleksibilnost u održavanju mikrobne populacije. To pruža mogućnost da se proces, prema zahtjevima i potrebama industrije dizajnira pri radu bioreaktora s jako kratkim ili jako dugim SRT-om (1 dan ili kraće, odnosno duže od 30 dana). Kratki SRT povećava proizvodnju biomase, kao i njen organski sastav, koji ako se anaerobno procesira, može povećati stvaranje bioplina i time uštedjeti na energiji procesa. Kod dugog SRT-a, koristi se aerobna digestija
- Mogući kompaktniji bioreaktori
- Uz dodavanje nekih kemikalija, može služiti i za uklanjanje nekih teških metala, soli i hidroksida
- Idealan prvi korak u obradi vode, koja će se ponovno koristiti, nakon kojeg slijedi RO
- Odličan način za industrije s manjkom prostora, a koje žele veću kvalitetu obrađene vode ili nadogradnju procesa
- Nije potreban stalni nadzor kvalificiranog osoblja, već samo rutinske kontrole uređaja.

Buduća unaprijeđenja industrijskih MBR sustava kreću se u smjeru primjene, više ekonomičnog anaerobnog MBR sustava, te primjeni membrani alternativnih konfiguracija koje bi dobile i neke druge zadaće, a ne samo odvajanje mulja od obrađene vode.

2.6 MBR uređaji u industriji u Republici Hrvatskoj

Informacije o MBR uređajima na području Republike Hrvatske omogućili su mi rukovoditelj proizvodnje pogona Jamnice i tehnolog iz Ambre. Ambra je vodeća tvrtka za instalaciju MBR uređaja u Hrvatskoj koja iza sebe ima nekoliko desetaka realiziranih projekata: Kanfanar, Crveni otok, Premantura, Sv.Lovreč, Perušić, Oprtalj, Lovinac, Vrhovine, Prhati, Bužin-Gabrijel,...

2.6.1 Punionica prirodne mineralne vode – Jamnica u Pisarovini

U pogonu Jamnica MBR uređaj je pušten u rad 2012. godine. Postojala su dva glavna razloga njegove ugradnje:

- 1) Nedostatak prostora u tvorničkom krugu

- 2) Izrazito strogi zakonski zahtjevi za kakvoću efluenta s obzirom da tvornica nije spojena na javni kanalizacijski sustav. S ugradnjom MBR uređaja osiguran je KPK < 125mg/L , N < 15mg/L, P < 1mg/L i NH₄⁺ < 5mg/L.

Hidraulički kapacitet UPOV-a Jamnica iznosi: Q_{sr} = 295 m³/dan, Q_{max} = 432 m³/dan, a maksimalni satni protok je Q_{max,h} = 18 m³/h. U prosjeku je protok otpadne vode oko 12 m³/h.

Sustav se sastoji od:

- Prethodne obrade – Na dovodnom kolektoru, a ispred postojećeg objekta uređaja izveden je otvoreni kanal s finom rešetkom (sito s prešom) , veličina otvora d= 1mm. Iz otpadnih se voda izdvajaju svi sadržaji veći od 0,5-1,0 mm koji se kosim pužnim transporterom u sklopu iste opreme podižu u prešu gdje se dodatno obrađuju i prešaju i djelomično dehidriraju. Prešanjem se volumen izdvojenog otpadnog materijala smanjuje za oko 35 % u odnosu na početni volumen, a u prešanom materijalu koncentracija suhe tvari je 35 – 40 %. Obradeni otpadni materijal se odlaže u prihvatni kontejner i odvozi na odlagalište komunalnog otpada. Filtrat iz preše vraća se u kanal iz bubnja fine rešetke – sita i s ostalim tehnološkim otpadnim vodama otječe na daljnju obradu.
- Egalizacija – Egalizacijski bazen (Slika.5.) je volumena 300 m³ te se u njega dopremaju tehnološke otpadne vode iz proizvodnih procesa i neutralizirane otpadne vode iz diskontinuiranih tokova. Bazan je opremljen uronjenim propelernim miješalom za homogeniziranje otpadnih voda. Ujednačeno miješanje uz održavanje aerobnih uvjeta u otpadnoj vodi je upotpunjeno unosom zraka preko cijevnog razvoda sa sapnicama.



Slika.5.- Egalizacijski bazen u punionici Jamničke kiselice, Pisarovina. (izvor: Jamnica, vlastita fotografija)

- Tehnološka linija DAF (dissolved air flotation) sustava sa kemijskim stupnjem – S obzirom da su otpadne vode onečišćene suspendiranim i otopljenim anorganskim tvarima predviđen je fizikalno-kemijski proces obrade za uklanjanje suspendiranih i precipitaciju anorganskih tvari. Otpadne vode se tlačnim cjevovodom dopremaju u cijevni flokulator ugrađen uzdužno uz spremnik flotacije. Na cijevnom flokulatoru su i priključci za doziranje otopina precipitanta/koagulanta (PAC), flokulanta (polielektrolita) kao i za kućište s pH mjernom sondom. U procesima precipitacije/koagulacije, flokulacije i flotacije uz pomoć kemikalija se vrlo uspješno uklanjaju suspendirane tvari i fosfor iz otpadne vode i u obliku mulja (flotata) se izdvajaju u spremnik mulja (Slika.6.).



Slika.6. – Spremnik mulja u punionici Jamničke kiselice, Pisarovina. (izvor: Jamnica, vlastita fotografija)

- Bioaeracijski bazeni i bazeni s membranskim modulima - Dio procesa obrade otpadnih voda na kojem se uklanjaju otopljene organske tvari. Koristi se tehnologija aktivnog mulja. Bioaeracijski bazeni su predviđeni u blok izvedbi kao ukopane armirano-betonske konstrukcije. Bioaeracijski bazen je korisnog volumena $V = 200 \text{ m}^3$ s postupkom dubinske aeracije. Potrebna količina zraka/kisika se uvodi u donji cijevni prsten potopljenog miješala/aeratora tipa "Invent" s pomoću kojeg se komprimirani zrak raspršuje u sitne mjehuriće zraka. U produljenom dijelu bioaeracijskog bazena su ugrađene po dvije uronjene kanalizacijske crpke, u režimu rada (1+1) putem kojih se otpadne vode odvede u bazene s membranskim modulima tipa VRM (membranska površina je 720 m^2) te dvije uronjene crpke (1+1) za diskontinuirano izdvajanje viška mulja iz procesa obrade u spremnik mulja. Puhala (1+1) za čišćenje membrana su smještena

unutar postojećeg objekta. Permeat iz membranskih modula se pomoću crpki u suhoj izvedbi (po dvije crpke za svaku liniju membranskih modula) tlači u spremnik permeata. Tip membrana je Huber VRM – to su rotirajuće, ultrafiltracijske membranske ploče uronjene u aeracijski bazen (Slika.7.).



Slika.7. – Aeracijski bazen u punionici Jamničke kiseline, Pisarovina. (izvor: Jamnica, vlastita fotografija)

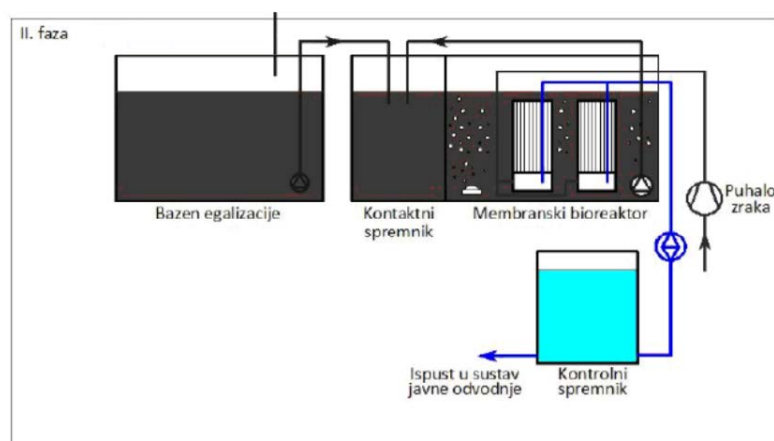
- Prihvat i obrada mulja – Višak se mulja iz bioaeracijskog bazena i sustava Daf izdvaja u zasebni spremnik mulja (Slika.8.) koji je projektiran kao samostojeća armirano – betonska konstrukcija. U spremnik je ugrađen propelerno miješalo koje je diskontinuirano u radu i koje je u funkciji homogenizacije mulja prije postupka dehidracije. Spremnik je zatvoren armirano – betonskom pločom s cijevnim izvodima sigurnosnog preljeva i izdvajanja nadmuljane vode. Vijčanim crpkama homogenizirani i ugušćeni se mulj izuzima iz spremnika i tlači se u spiralnoj preši za strojnu dehidraciju mulja. Na tlačnom cjevovodu mulja je ugrađeno statičko miješalo u koje se injektira otopina polielektrolita. Mulj i polielektrolit se intenzivno miješaju i homogeniziraju uz formiranje krupnijih flokula mulja. Filtrat iz spiralne preše se gravitacijski vraća u kanal fine rešetke – sita s prešom na liniji obrade tehnoloških otpadnih voda, a muljni kolač s koncentracijom suhe tvari 20 – 22% se iz preše prazni u prihvatno korito spiralnog transportera za iznos muljnog kolača izvan objekta u kontejner.



Slika.8.- Zasebni spremnik mulja u punionici Jamničke kiselice, Pisarovina. (izvor: Jamnica, vlastita fotografija)

2.6.2. Riblja industrija – tvornica Mirna u Rovinju

Tvornica Mirna iz Rovinja se bavi lovom, preradbom i prometom ribom i ribljim prerađevinama. Nakon širenja proizvodnje i gradnji novih linija 2017.godine, javila se potreba i za unaprijeđenjem sustava pročišćavanja otpadnih voda te se ugrađuje MBR uređaj (Slika.9).



Slika.9. – MBR dio uređaja za pročišćavanje. Tvornica Mirna, Rovinj. (izvor: Kaina, Elaborat zaštite okoliša)

U Tablici.5. su prikazani osnovni podaci vezani uz uređaj za pročišćavanje otpadnih voda tvornice Mirna.

Tablica.5. – Podaci o MBR uređaju, tvornica Mirna, Rovinj. (izvor: AMBRA)

| | |
|--------------------------------------|--|
| Kapacitet uređaja | 5000 ES |
| Hidrauličko opterećenje | 330 m ³ / dan |
| Proizvođač membrana | Kubota |
| Tip membrana | ES 200 R2 |
| Površina membrana | 160 m ² |
| Stupanj pročišćavanja | 2. |
| Prijemnik | Sustav javne odvodnje Rovinj |
| Kontrola kakvoće ulazne vode | BPK5, KPK, suspendirane tvari, P, N |
| Kontrola kakvoće izlazne vode | BPK5, KPK, suspendirane tvari, P, N, pH, kloridi, ulja i masti, anionski detergentski, amonij, nitriti, nitrati, ortofosfati |

2.6.3. Duhanska industrija – Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda u industrijskoj zoni u Kanfanaru

Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda u industrijskoj zoni u Kanfanaru pušten je u rad 2009.godine i nakon uređaja u kamp Park Umag i na Crvenom otoku bio je treći po redu sagrađen MBR uređaj u Istri. Osim što služi za pročišćavanje otpadnih voda industrijske zone oko tvornice duhana, ima priključak i za prihvat vode iz septičkih jama za tri tisuće stanovnika. U Tablici.6. prikazani su osnovni podaci o MBR uređaju.

Tablica.6. – Podaci o MBR uređaju, Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda u industrijskoj zoni u Kanfanaru. (izvor: AMBRA)

| | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Kapacitet uređaja | 2 x 950 ES |
| Hidrauličko opterećenje | 450 m ³ / dan |
| Proizvođač membrana | Memos |
| Tip membrana | ME –S550- 12 |
| Površina membrana | 41,7 m ² |
| Stupanj pročišćavanja | 2. |
| Prijemnik | Laguna i upojna građevina, tlo |
| Kontrola kakvoće ulazne vode | BPK5, KPK, suspendirane tvari, P, N |

Kontrola kakvoće izlazne vode

BPK5, KPK, suspendirane tvari, P, N, pH, kloridi, ulja i masti, anionski detergentski, amonij, nitriti, nitrati, ortofosfati

2.7. Mulj

2.7.1. Obrada mulja

Višak se sirovog mulja, odnosno prirasla biomasa, mora nakon odvajanja obraditi i potom zbrinuti, što najčešće predstavlja trošak. Procesi obrade mulja različiti su i mogu se kombinirati na razne načine, što ovisi o veličini uređaja i načinu iskorištavanja mulja. Najbitnije je smanjiti volumen mulja, odnosno iz njega ukloniti što više vode. Obrada mulja bazirana je na tri osnovne faze: zgušnjavanje mulja, stabilizaciju i odvodnjavanje ili dehidraciju. Postotak vlažnosti, odnosno postotak suhe tvari u mulju jedan je od osnovnih pokazatelja bitnih za odabir tretmana mulja, iz čega proizlazi da mulj može biti: tekući sa 1 – 10 % suhe tvari, vlažni sa 10 – 30 % suhe tvari, kruti sa 30 – 90 % suhe tvari i osušeni sa > 90 % ST. Obrada mulja ovisi i o načinu njegove uporabe. Mulj iz otpadnih voda nije bezvrijedan materijal, jer sadrži oko 70 % organske tvari čija se energijska vrijednost može iskoristiti. Ogrijevna moć suhe organske tvari ovisna je o vrsti mulja te je procijenjena kao srednja vrijednost od 25.000 KJ/kg kod neobrađenog mulja, a do 12.000 KJ/kg kod anaerobno stabiliziranog mulja. Energijska vrijednost mulja može se iskoristiti tijekom obrade, kao na primjer pri proizvodnji bioplina kod anaerobne stabilizacije ili iskorištavanjem energijskog potencijala pri termičkoj stabilizaciji, a mogu se iskoristiti i hranjive tvari poput dušika, fosfora i kalija koje, u određenoj količini sadrži mulj. Nakon obrade, mulj je potrebno konačno zbrinuti na poljoprivrednim površinama, odlagalištima ili spaljivanjem.

2.7.2. Postupci obrade mulja

Zgušnjavanje - Zgušnjavanje mulja je proces u kojem se dolazi do smanjenja volumena mulja, kako bi se smanjili troškovi njegove kasnije obrade, kao i troškovi izgradnje objekata koji slijede na liniji mulja. Ovisno o svojstvima mulja i primijenjenom tehnološkom rješenju, zgušnjavanjem se postiže koncentracija suhe tvari u mulju 2 – 12% suhe tvari. Razlikuju se tri osnovna postupka: taloženje, floatacija, centrifugiranje i filtracija na rotirajućem bubnju.

Stabilizacija - Stabilizacijom mulja postiže se inhibicija, smanjenje ili eliminacija mogućnosti daljnjeg truljenja mulja (razgradnje organske tvari uz pomoć mikroorganizama). Trenutno

najbolji postupci stabilizacije mulja su: biološka stabilizacija i kemijska stabilizacija. Posebno treba izdvojiti biološku stabilizaciju mulja. Biološka stabilizacija mulja podrazumijeva primjenu jednog od dva postupka biološke razgradnje organske tvari – aerobna (uz prisutnost kisika) ili anaerobna (bez prisutnosti kisika). Kod srednjih i većih uređaja obično se primjenjuje anaerobna stabilizacija. Kemijska stabilizacija uz pomoć vapna posebno je prikladna zbog dostupnosti sirovine. Upotrebom vapna otpadni se mulj može učiniti neprikladnim za preživljavanje mikroorganizama. Vapno se dodaje neobrađenom mulju u dovoljnoj količini za podizanje pH na 12 i više čime se stvara okruženje koje nije pogodno za opstanak mikroorganizama.

Dehidratacija - Dehidracija mulja je postupak kojim se iz mulja uklanja voda. Ovisno o svojstvima mulja, primijenjenom tehnološkom rješenju te mogućnosti dodavanja određenih kemijskih sredstava (CaO, FeCl₃ i dr.), dehidracijom se postiže koncentracija suhe tvari u mulju 25-35 % ST. Dva su osnovna tehnološka rješenja dehidracije mulja: fizikalno uklanjanje vode (lagune za sušenje mulja), mehaničko uklanjanje vode (centrifuge, filter preše, vakuumske filter preše).

Dodatni postupci - Uz prethodno izdvojena tri osnovna postupka obrade mulja, izdvajaju se i neke dodatne faze obrade mulja koje se prema potrebi mogu primijeniti: kondicioniranje, sušenje (termalno, solarno, piroliza), pasterizacija, spaljivanje, ostakljivanje i kompostiranje. Svrha kondicioniranja mulja poboljšanje je njegovih karakteristika kako bi se lakše zgusnuo i/ili dehidrirao. Termalno sušenje zahtijeva sagorijevanje goriva za postizanje visoke temperature za isparavanje vode iz mulja. Mulj se prosušuje do 60% - 95% suhe tvari. Mulj obrađen termalnim sušenjem je pasteriziran, s većom ogrjevnom vrijednosti od stvrdnutog mulja i primjereniji je kao alternativa ugljenu za korištenje u elektranama i industriji. Alternativa metodi termalnog sušenja je proces solarnog sušenja. Plohe za solarno sušenje zauzimaju relativno veliku površinu, ali imaju razne potencijalne prednosti uključujući korištenje klimatskih uvjeta, smanjeni pogon i troškovi (kapitalni trošak, trošak rada i održavanja). Ova opcija može biti najprikladnije i ekonomski najizvodljivije rješenje. Piroliza je, također jedna od novijih metoda koja se temelji na grijanju pomoću mikrovalova. Kao početni materijal u procesu, koristi se mokri mulj (do 70% vlažnosti). Tako se mulj tijekom početnih koraka procesa suši, potpuno koristeći efikasno mikrovalno sušenje. Kompostiranje je dobro poznat i dokazan sustav obrade za stabilizaciju i smanjenje patogena. Postoje različite razine tehnološkog razvoja koje se mogu primijeniti na ovaj proces, primjerice mnoge industrije (kemijske, farmaceutske, naftne...). Proces kompostiranja mora biti pažljivo nadziran kako bi se spriječilo stvaranje neugodnih mirisa. Postupak solidifikacije

podrazumijeva fizikalne promjene kojima mulj prelazi u kruti i inertan proizvod. U postupku solidifikacije koriste se veziva, aditivi i primjese koje pomažu da mulj iz polučvrstog i tekućeg oblika prijeđe u čvrsti oblik koji ne sadrži tekuće dijelove. Kao konačan proizvod nastaje mulj u osušenom obliku s više od 85 % suhe tvari. Mulj koji se podvrgava postupku solidifikacije mora biti stabilizirani dehidriran.

2.7.3. Primjena i konačno zbrinjavanje mulja

U ovisnosti o načinu konačnog zbrinjavanja mulja, određuje se i postupak prethodne obrade. Izbor načina i mjesta konačnog odlaganja složen je i ovisi o više faktora: svojstvima otpadne vode, stupnju i tehnologiji čišćenja otpadne vode, svojstvima i količini proizvedenog mulja, kapacitetu UPOV-a, zakonskim propisima, mjesnim prilikama, troškovima izgradnje i održavanja. Ne postoji jedinstven način konačnog zbrinjavanja mulja, a u odnosu na navedene faktore potrebno je za svaki uređaj odabrati način na koji će se mulj konačno zbrinuti. Ako se mulj ne koristi u poljoprivredi ili se mulj neće termički obraditi, provedbom procesa solidifikacije može se koristiti u građevinarstvu ili odlagati na odlagališta komunalnog otpada. Općenito, obrađeni mulj s uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda može se upotrijebiti u poljoprivredi, odnosno za slične namjene kao što su cvjećarstvo, šumarstvo, pašnjaci, sanacija oštećenih dijelova zemljišta. Danas, u Hrvatskoj, zbog loše zakonske regulative i ponekad kontradiktornih propisa, gotovo niti jedan isporučitelj vodnih usluga, zajedno s jedinicama lokalne samouprave, ne zna koje je za njega optimalno rješenje zbrinjavanja mulja, gdje će se mulj konačno odložiti, koja obilježja bi trebao imati i kolika je cijena njegovog konačnog odlaganja. Zato se danas ubrzano razmišlja o mogućim rješenjima ovog velikog problema: suspaljivanju mulja s gradskim otpadom, suspaljivanju mulja u termoelektranama, odvozu dehidriranog/osušenog mulja, pepela ili komposta van granica Hrvatske, recikliranju mulja ili pepela u poljoprivredi i građevinarstvu, odlaganju na nepoljoprivredne površine, odlaganju obrađenog mulja na odlagališta.

2.7.4. Zakonska regulativa u Republici Hrvatskoj

U Republici Hrvatskoj potrebno je potaknuti unaprjeđenje zakonske regulative i projekte izgradnje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koji uključuju ne samo obradu voda, već i obradu i zbrinjavanje mulja. Pri donošenju odluke o načinu obrade i konačne dispozicije mulja izdvojenog u postupcima pročišćavanja voda potrebno je voditi računa o relevantnoj zakonskoj regulativi, odnosno o odredbama i propisima koji su na snazi. Nažalost, hrvatsko

zakonodavstvo ne nudi puno opcija po pitanju uporabe i zbrinjavanja mulja. Nadalje, sam posao uporabe i zbrinjavanja mulja nije atraktivan s financijskog aspekta. Prije svega, na iskorištavanje mulja treba gledati kao na rješavanje ekološkog problema. Uporabom mulja prije samog zbrinjavanja mogu se umanjiti materijalni izdaci cjelokupnog procesa rješavanja problematike mulja. Politika gospodarenja muljem nije bila posebno razmatrana kao zasebna tema, nego je uzeto kao dio ukupne politike zbrinjavanja otpada, što je rezultiralo nedorečenošću propisa i dokumenata koje su donosila različita državna i lokalna upravna tijela. Sve to dovelo je do problema provedbi propisa u praksi i do usporavanja, čak i zaustavljanja realizacije projekata, a time i do kašnjenja realizacije planova. U poljoprivredi se smije koristiti samo stabilizirani mulj u kojem su uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja. Prema Pravilniku "obrađeni mulj" označava mulj koji je podvrgnut biološkoj, kemijskoj ili toplinskoj obradi, dugotrajnom skladištenju (najmanje šest mjeseci) ili nekom drugom postupku kojim je znatno smanjena razgradnja i opasnost po zdravlje. U Hrvatskoj odlaganje mulja na odlagalištima nije dopušteno, kao rezultat Pravilnika o uvjetima i načinima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada i daljnjim navodima da prihvaćanje "otpada ako njegova masa biorazgradivih komponenti prelazi 35% ukupne težine" također je zabranjeno. Biološki stabilizirani mulj uvijek sadrži više od 35% biorazgradive tvari. Za slučaj termičke oksidacije mulja nema posebnih propisa. Primjenjuju se propisi koji se koriste kod spaljivanja krutog otpada, odnosno propisa donesenih temeljem Pravilnika o termičkoj obradi otpada (NN 75/2016), Uredbe o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12) i Zakona o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14).

3. ZAKLJUČAK

Voda je osnova života na Zemlji i kao takva predstavlja neophodan resurs koji nam je svakoga dana malo manje dostupan. Kako bi umanjili ogromnu potrošnju vode, potrebno je uvesti stroge regulative, nova poboljšanja u obradi otpadnih voda te povećati količinu vode koja se nakon obrade može ponovno koristiti. Neupitno je da su membranski procesi najučinkovitiji separacijski procesi koji se i dalje snažno razvijaju stvarajući tako nove izgled njihove primjene u čistim tehnologijama. Najnovija postignuća u polimernoj kemiji, znanosti o materijalima, nanotehnologiji te procesnom inženjerstvu svakim danom otvaraju nove mogućnosti za primjenu membranskih tehnologija u najrazličitije svrhe. Dobro je poznata činjenica da se nestašica vode na Zemlji prevladava zahvaljujući primjeni reverzne osmoze i nanofiltracije u velikom, industrijskom mjerilu (Košutić, 2016). Zadnjih nekoliko desetljeća, vidljivo je da MBR tehnologija dobiva sve više na značaju. Ona se pokazala izvrsnim poboljšanjem u odnosu na klasičnu biološku obradu, pogotovo u industriji gdje su joj najveće prednosti izostanak problema oko taloženja mulja i visoka kvaliteta izlazne vode. Dopuštene su veće koncentracije aktivnog mulja te su potrebna manja postrojenja. Ekspanzija i proboj MBR sustava u industriji odvija se paralelno s razvojem membranske tehnologije. Rješivši sve ključne probleme klasične biološke obrade, u budućnosti se očekuje unaprjeđivanje nedostataka, poput: problema sa onečišćenjem membrana, pronalazak novih materijala za izradu membrana, spajanje MBR-a kao predtretmana prije NF ili RO. Predviđanja su da će zbog povećanja potražnje doći do značajnog pada cijene membrana, već u bližoj budućnosti.

4. LITERATURA

1. Simon Judd, Claire Judd (2006.) *The MBR Book*, 1.izd. Elsevier; str. 66.-114.
2. Simon Judd, Claire Judd (2011.) *The MBR Book*, 2.izd. Elsevier; str. 123-161.
3. Prof.dr.sc.Marin Matošić (2018.) *Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša*, interna skripta PBF, Zagreb
4. Prof.dr.sc.Mijatović, Prof.dr.sc.Matošić (dop.izdanje 2017.) *Tehnologija vode*, interna skripta PBF, Zagreb
5. Landeka Dragičević. (2016.) *Biološka razgradnja organskih spojeva*, Interna skripta, Zagreb
6. Glancer-Šoljan, M., Landeka Dragičević, T., Šoljan, V., Ban, S. (2002) *Biološka obradba otpadnih voda*, Interna skripta, (Ed. Kugler), Zagreb.
7. Thalís ES: <https://www.thalis-es.gr/index.php/en/activities/en-water-circle/en-nbr> > pristupljeno 10.svibnja. 2020.
8. The MBR Site : <https://www.thembrsite.com/> > pristupljeno 11.travnja.2020.
9. Almes- eko.ambra.hr: <http://www.almes-eko.hr/mb-reaktor/prednosti-mbr-tehnologije> >pristupljeno 10.svibnja.2020.
10. Državni zavod za statistiku : https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2019/06-01-01_01_2019.htm > pristupljeno 6.lipnja.2020.
11. Zakoni Republike Hrvatske : <https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama> > pristupljeno 1.lipnja.2020.
12. K. Višić i sur.: *Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi* 109-121 (2015.)
13. Vivek V.Ranade, Vinay M. Bhandari (2014.) *Industrial wastewater treatment, recycling, and reuse*, 1.izd.Elsevier;str.1.-67.
14. Amra Serdarević (2014.) , *Razvoj i primjena MBR tehnologije u procesu prečišćavanja otpadnih voda*; Građevinski fakultet Sveučilišta u Sarajevu
15. Ježek, D. (2007) *Filtracija*, Inženjerstvo III, Interna skripta, Zagreb.
16. Radjenović, J, Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., Barcelo, D. (2008) *Membrane bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

17. Pravilnik o vodama; Zakon o vodama NN 66/19, članak 71., NN
18. Judd, Jefferson (2003.); Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use; ELSEVIER,UK; str.34.-46.
19. C.H.Ni, J.C.T.Lin (2013.) MBR Technology Applied in Industrial Wastewater Treatment and Reclamation- Twelve years experiences in Taiwan, BITEC
20. Paul M. Sutton; Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: applicability and selection of optimal system configuration; P.M. Sutton & Associates, Inc.
21. Petrini, Irena; Hélix-Nielsen, Claus; (2014.); Nove membranske tehnologije za obradu tekstilnih otpadnih voda i njihovu ponovnu uporabu
22. Hoinkisa, Deowana, Pantenb, Figolic, Huangd, Driolic; Membrane Bioreactor (MBR) Technology – a Promising Approach for Industrial Water Reuse; ELSEVIER
23. Kaina (2019.); Elaborat zaštite okoliša za postupak ocjene o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš
24. Prof.dr.sc.K.Košutić (2016.); Membranske tehnologije obrade vode, Interna skripta, FKIT

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

ime i prezime studenta