Božo Dalmacija
Srđan Rončević
Jasmina Agbaba

INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Environmental engineering

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Prirodno-matematički fakultet
Univerzitet u Novom Sadu

SADRŽAJ

1.	**UVOD U INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE**	**1**
1.1.	UPRAVLJANJE VODAMA	1
1.2.	UPRAVLJANJE VAZDUHOM	3
1.3.	UPRAVLJANJE OTPADOM	5
2.	**OSNOVNE OPERACIJE U INŽENJERSTVU ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE**	**8**
2.1.	REAKTORI U INŽENJERSTVU ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE	9
2.1.1.	Biološki reaktori	13
2.2.	OSNOVNE OPERACIJE (TEHNIKE) ZA TRETMAN OTPADNIH VODA	15
2.2.1.	Egalizacija (ujednačavanje) otpadnih voda	20
2.2.2.	Mehanička separacija suspendovanih zagađujujućih materija	24
2.2.3.	Sedimentacija - taloženje	26
2.2.4.	Peskolovi-hvatači peska (i šljunka)	31
2.2.5.	Hidrocikloni	33
2.2.6.	Flotacija	34
2.2.7.	Filtracija	37
2.2.8.	Membranska filtracija	42
2.2.8.1.	Elektrodijaliza	51
2.2.9.	Koagulacija i flokulacija	53
2.2.9.1.	Elektrokoagulacija	58
2.2.10.	Neutralizacija otpadnih voda	60
2.2.11.	Hemijsko taloženje (precipitacija)	63
2.2.12.	Hemijska oksidacija	67
2.2.12.1.	(Mokra) oksidacija vodonik-peroksidom	72
2.2.12.2.	(Mokra) oksidacija vazduhom (WAO)	74
2.2.13.	Detoksifikacija	77
2.2.14.	Hemijska redukcija	78
2.2.15.	Hidroliza	79
2.2.16.	Elektroliza	80
2.2.17.	Kristalizacija	81
2.2.18.	Adsorpcija	84
2.2.19.	Jonska izmena (jonoizmenjivači)	90
2.2.20.	Ekstrakcija	95
2.2.21.	Destilacija-rektifikacija	97
2.2.22.	Uparavanje	98
2.2.23.	Pervaporacija	100
2.2.24.	Striping	102
2.2.25.	Insineracija otpadnih voda (spaljivanje)	104
2.2.26.	Biološke metode prečišćavanja otpadnih voda	105
2.2.26.1.	Anaerobni tretman	105
2.2.26.2.	Aerobni tretman	114
2.2.26.3.	Uklanjanje azota nitrifikacijom/denitrifikacijom	124
2.2.26.4.	Unapređeno biološko uklanjanje fosfora	130
2.2.26.5.	Dezinfekcija efluenta	138

2.2.26.6.	Kontrola mirisa	141
2.3.	OSNOVNE OPERACIJE (TEHNIKE) ZA TRETMAN OTPADNIH GASOVA	143
2.3.1.	Membranska separacija	145
2.3.2.	Adsorpcija	149
2.3.3.	Mokri skruber	152
2.3.4.	Biofiltracija	156
2.3.5.	Bioskruberi	158
2.3.6.	Kapajući biofiltri	160
2.3.7.	Kapajući filter sa pokretnim slojem	161
2.3.8.	Termička oksidacija	162
2.3.9.	Katalitička oksidacija	164
2.3.10.	Jonizacija	165
2.3.11.	Foto/UV degradacija	166
2.3.12.	Taložna komora/gravitacioni separator	167
2.3.13.	Cikloni	167
2.3.14.	Elektrostatički precipitatori	169
2.3.15.	Venturi skruber	172
2.3.16.	Vrećasti filter	173
2.3.17.	Keramički i metalni filteri	175
2.3.18.	Katalitička filtracija	176
2.3.19.	Dvostepeni filter za prašinu	177
2.3.20.	Apsolutni filter	177
2.3.21.	Visoko efikasni vazdušni filter (HEAF)	178
2.3.22.	Demister	178
2.3.23.	Injektovanje sorbenta (suvog, polu-suvog i vlažnog sorbenta)	179
2.3.24.	Selektivna redukcija NO_X	183
2.3.25.	Neselektivna katalitička redukcija (NSCR)	184
2.3.26.	Otpadno spaljivanje (eng. flaring)	185
2.4.	TEHNIKE TRETMANA OTPADA OD PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA I GASOVA	187
2.4.1.	Zgušnjavanje i obezvodnjavanje	191
2.4.2.	Stabilizacija i kondicioniranje	194
3.	**PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA**	**197**
3.1.	PREČIŠĆAVANJE KOMUNALNIH OTPADNIH VODA	205
3.1.1.	Opšta šema prečišćavanja komunalnih otpadnih voda	206
3.1.2.	Uticaj na okolinu postrojenja (spoljašnjost, miris, buka)	207
3.1.3.	Odabir tehnologije za tretman komunalnih otpadnih voda	208
3.1.4.	Uređaj za prečišćavanje otpadnih voda Subotice nakon rekonstrukcije	212
3.1.5.	Postrojenje Gabar el Asfar (Egipat)	216
3.1.6.	Postrojenje za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda u Milanu	217
3.1.7.	Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda Dalian (Kina)	218
3.1.8.	Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda Kork (Irska)	219
3.1.9.	Postrojenje u Grasu (Francuska)	220
3.2.	PREČIŠĆAVANJE INDUSTRIJSKIH OTPADNIH VODA	220
3.2.1.	Opšti postupci za smanjenje potrošnje vode u industriji i nastajanja otpadne vode	224

3.2.1.1.	Mere redukcije potrošnje vode u industriji	228
3.2.1.2.	Redukcija zagađenja voda	231
3.2.1.3.	Tehnološke operacije separacije za čistiju proizvodnju	233
4.	**TRETMAN INDUSTRIJSKIH OTPADNIH GASOVA**	**235**
4.1.	PREVENTIVNE MERE ZAGAĐIVANJA VAZDUHA	235
4.1.1.	Strategije prevencije zagađenja vazduha	236
4.2.	TEHNOLOGIJE TRETMANA OTPADNIH GASOVA NA KRAJU PROIZVODNOG PROCESA	237
4.3.	SPECIFIČNE PRIMARNE MERE I TRETMAN OTPADNIH GASOVA IZ POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU ENERGIJE	238
4.3.1.	Primarne mere u proizvodnji energije sagorevanjem fosilnih goriva za smanjenje emisije otpadnih gasova	242
4.3.1.1.	Generalne primarne mere za redukciju emisije/potrošnje	242
4.3.1.2.	Primarne mere za redukovanje emisije sumpornih oksida	244
4.3.1.3.	Primarne mere za redukovanje emisije azotnih oksida	245
4.3.1.4.	Primarne mere za čišćenje goriva	250
4.3.1.5.	Primarne mere za redukciju CO i nesagorelog goriva	250
4.3.2.	Tretman otpadnih gasova iz postrojenja za proizvodnju energije	250
4.3.2.1.	Tehnike za smanjenje emisije čestičnih materija	250
4.3.2.2.	Tehnike za smanjenje emisije SO_x	252
4.3.2.3.	Tehnike za smanjenje emisije NO_x	259
4.3.2.4.	Kombinovane tehnike za uklanjanje SO_X i NO_X	267
5.	**OBRADA OTPADA**	**272**
5.1.	INTEGRALNO UPRAVLJANJE OTPADOM	275
5.1.1.	Upravljanje industrijskim otpadom	275
5.1.2.	Sakupljanje i tretman otpada	278
5.1.3.	Deponije otpada	280
5.1.3.1.	Tehnologija deponovanja	282
5.2.	UPRAVLJANJA BIOOSTACIMA SA POSTROJENJA ZA TRETMAN OTPADNIH VODA	287
5.2.1.	Praktični aspekti upravljanja bioostacima	288
5.2.2.	Industrijski procesi i tretman ostataka	288
5.2.3.	Redukcija patogenih organizama u bioostatku	290
5.2.4.	Čuvanje i plan primene bioostataka na zemljištu	291
6.	**REMEDIJACIJA SEDIMENTA**	**292**
6.1.	*IN SITU* REMEDIJACIJA SEDIMENTA	293
6.1.1.	*In situ* prekrivanje (eng. in situ capping)	293
6.2.	*EX SITU* REMEDIJACIJA SEDIMENTA	294
6.2.1.	Izmuljivanje sedimenta	295
6.2.2.	Fizička separacija sedimenta	297
6.3.	SOLIDIFIKACIJA/STABILIZACIJA ZAGAĐENOG SEDIMENTA	298
6.4.	PRANJE SEDIMENTA	302
6.5.	TERMIČKA REMEDIJACIJA	303
6.6.	ELEKTROKINETIKA	304

6.7.	BIOREMEDIJACIJA ZAGAĐENOG SEDIMENTA	305
6.7.1.	*In situ* bioremedijacija sedimenta	305
6.7.1.1.	Monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja	306
6.7.1.2.	Biostimulacija	307
6.7.1.3.	Bioaugmentacija	308
6.7.1.4.	Aeracija sedimenta	309
6.7.1.5.	Praćenje procesa in situ bioremedijacije	310
6.7.2.	*Ex situ* tehnike bioremedijacije	310
6.7.2.1.	Površinska obrada sedimenta	311
6.7.2.2.	Bioremedijacija u suspenziji	313
6.7.2.3.	Kompostiranje	314
6.7.2.4.	Fitoremedijacija	315
6.7.3.	Faktori koji utiču na proces bioremedijacije	317
6.8.	OPCIJE DEPONOVANJA ZAGAĐENOG/TRETIRANOG SEDIMENTA	322
6.8.1.	Mere i aktivnosti za bezbedno izmuljivanje i odlaganje sedimenta sa procenom uticaja radova na okolinu	328

7. LITERATURA 331

1. UVOD U INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Inženjerstvo zaštite životne sredine ima dugu istoriju (iako je sam naziv relativno nov), i podrazumeva primenu naučnih i inženjerskih principa u cilju upravljanja i poboljšanja kvaliteta životne sredine. Baziran na principima različitih naučnih disciplina poput hemije, biologije, ekologije, geologije, hidraulike, hidrologije, mikrobiologije i matematike, inženjerstvo zaštite životne sredine omogućava stvaranje rešenja za mnoge ekološke probleme s kojima se suočava čovečanstvo, i koja će omogućiti zaštitu i poboljšanje zdravlja svih živih organizama kao rezultat zaštite i poboljšanja kvaliteta njihovog okruženja. To prvenstveno podrazumeva bolju kontrolu zagađenja vode i vazduha, kontrolu odlaganja otpada, unapređenje kvaliteta recikliranja i generalno javnog zdravlja. U skladu sa tim, razmatranja u okviru inženjerstva zaštite životne sredine obično uključuju vodu, vazduh i kopnene resurse, odnosno okolinu, okruženje nekog organizma.

U kontekstu inženjerstva zaštite životne sredine reč okolina može imati široku definiciju i zahteva globalnu percepciju, odnosno podrazumeva ne samo bavljenje tečnim, gasovitim ili čvrstim materijalima u reaktoru postrojenja za prečišćavanje, već i dalje od toga. Poznato je da ljudska interakcija sa okolinom može izazvati niz različitih uticaja na životnu sredinu, od kojih je ne mali deo negativan. Rastuća populacija vrši pritisak i na ekonomski i na ekološki sistem usled sve veće potrebe za hranom, gorivom, vodom i robom i uslugama. Povrh svega, stvara se zahtev da se posveti više ulaganja kako bi se zadovoljile sve ove potrebe. Shodno tome, mora postojati porast ekonomskih aktivnosti, direktan uticaj na mnogo više ljudi i sve veći teret za životnu sredinu. Naravno, dobro je ako se ekološki, ekonomski i društveni nosioci sistema mogu nositi sa zahtevima, međutim to najčešće nije slučaj. Naime, da bi sistem bio održiv, mora imati sposobnost da stvori dovoljno bogatstva da obezbedi neophodna ulaganja za održavanje životne sredine i materijalne potrebe stanovništva, jer je stabilnost životne sredine glavni faktor ekonomskog i društvenog opstanka. Dakle, u cilju održivog razvoja naš uticaj na životnu sredinu i uticaj životne sredine na nas mora biti kontrolisan kako bi se zaštitio čovek i prirodni resursi (koji su od suštinskog značaja za život), istovremeno poboljšavajući dobrobit ljudi.

U cilju opšteg sagledavanja problema u životnoj sredini u daljem tekstu su razmatrana tri osnovna sistema životne sredine: sistem upravljanja vodama, sistem upravljanja vazduhom i sistem upravljanja čvrstim otpadom. Problemi sa zagađenjem koji su ograničeni na neki od ovih sistema nazivaju se jednomedijumski problemi ako je medijum vazduh, voda ili zemljište. Međutim, mnogi važni ekološki problemi nisu ograničeni na nijedan od ovih, uslovno rečeno, jednostavnih sistema, već prelaze granice od jednog do drugog (vazduh-voda-zemlja) što rezultuje problemima na nivou multimedijuma (na primer, tretman čvrstog otpada spaljivanjem rezultira zagađenjem vazduha, koji se potom prečišćava vodom, što dalje rezultuje problemom zagađenja vode).

1.1. Upravljanje vodama

Voda je jedan od resursa neophodnih za održavanje života i dugo se sumnjalo da je ujedno i izvor mnogih ljudskih bolesti. Tek pre približno 150 godina utvrđen je konkretan dokaz prenošenja bolesti vodom. Dugi niz godina, glavna pažnja bila je usmerena na obezbeđivanje potrebne količine higijenski ispravne i zdravstveno bezbedne vode za piće.

Međutim, ovaj zadatak nije ni malo jednostavno postići obzirom da vodni resursi istovremeno predstavljaju resurse vode za piće i druge namene, ali i recipijente industrijskih, komunalnih i drugih otpadnih tokova. Zbog sve intenzivnijih industrijskih i poljoprivrednih aktivnosti vodni resursi (bilo da su u pitanju površinske ili podzemne vode), postaju sve zagađeniji i očekuje se da će se ovo stanje nastaviti i usložnjavati jer se stanovništvo i industrijski razvoj stalno povećavaju.

Sa razvojem urbanih područja postalo je neophodno sa aspekta javnog zdravlja, ali i estetskog obezbediti odvodne ili kanalizacione sisteme za odvođenje nastalih otpadnih tokova (komunalnih i industrijskih otpadnih voda) dalje od naseljenih područja, a recipijent je najčešće najbliži vodotok. Veći deo komunalnih otpadnih voda čine upotrebljene vode iz domaćinstva. Za njih je karakterističan konstantan sastav u jednom regionu u dužem periodu i njihova količina i sastav pokazuju tokom dana karakteristične varijacije, kao rezultat životnog standarda i načina življenja stanovništva. Glavna karakteristika kvaliteta komunalnih voda je sadržaj organskih i neorganskih materija. Sa druge strane, industrijske otpadne vode potiču od proizvodnih procesa i njihova količina i sastav zavisi od niza faktora i specifična je za svaku granu industrije. Industrijske otpadne vode imaju varijabilan karakter, kako po količini tako i po kvalitetu i menjaju se po vrstama industrije. Količina industrijskih otpadnih voda može varirati u širokom opsegu, kako tokom dana tako i u dužem vremenu, što je posledica određene dinamike nastajanja otpadnih voda unutar samog proizvodnog postupka, ali i različitog intenziteta rada industrije.

Usled ulivanja značajnih količina otpadnih voda ubrzo je postalo očigledno da reke i druga vodna tela imaju ograničene asimilativne sposobnosti. Funkcionisanje akvatičnog sistema je kompleksno imajući u vidu različita hemijska jedinjenja prisutna u vodi i sedimentu, populaciju akvatičnih organizama, temperaturu vode, prirodu okolnog zemljišta. Veoma je važno znati koji nivo zagađujućih materija je prihvatljiv/podnošljiv, a koji nije za određeni akvatični sistem. Naravno, da bi znali koliko zagađenja može da podnese određeni akvatični sistem, neophodno je da se razume vrsta ispuštenog zagađenja i način na koji zagađujuće materije utiču na kvalitet vode, ali i kvalitet sedimenta. Odavno je, na primer, poznato da sva prirodna vodna tela imaju sposobnost da oksiduju organske materije bez pojave neželjenih, negativnih efekata, pod uslovom da nivo organskog i azotnog (pre svega amonijačnog) zagađenja bude zadržan u granicama sadržaja kiseonika rastvorenog u vodi. Takođe je poznato da se određeni nivo u vodi rastvorenog kiseonika mora stalno održavati kako bi se sačuvali određeni oblici života u vodi. Najvažniji uticaji ispuštanja visoko opterećenih otpadnih voda, industrijalizacije i urbanizacije na površinske vode imaju za posledicu pad rastvorenog kiseonika, eutrofizaciju i pojavu toksičnih supstanci, kao i njihovo zadržavanje/deponovanje u sedimentu. Supstance koje izazivaju ove efekte mogu biti organskog ili neorganskog porekla, kao što su teški metali ili organski materijali iz otpadnih tokova i/ili različitih hemijskih sredstava koja se upotrebljavaju u poljoprivredi.

Dakle, kada su u pitanju otpadne vode, bez obzira gde i kako nastaju, moraju se prečistiti ukoliko njihov kvalitet ne odgovara zakonskim okvirima i (ili) dovodi do značajne degradacije kvaliteta recipijenta. Veoma je važno razviti efikasne tehnologije kako bi se zadovoljili zahtevi za održivim tehnika tretmana. Velika raznolikost otpadnih voda nastalih u industriji i uvođenje otpadnih tokova iz novih procesa zahtevaju poznavanje njihove količine i fizičko-hemijskog i mikrobiološkog kvaliteta s jedne strane, i sa druge, poznavanje karakteristika i

mogućnosti kombinovanja osnovnih tehnoloških operacija kao bitnih delova savremenih tehnologija za zaštitu životne sredine koje bi mogle predstavljati rešenje za većinu ovih problema. Pri ovim razmatranjima neophodno je imati u vidu da vodotok kao recipijent predstavlja dinamički sistem u kome pored vode značajnu ulogu ima i sediment. Pri uslovima neadekvatnog upravljanja akvatičnim ekosistemom, sediment takođe biva kontaminiran i postaje svojevrstan depo zagađujućih materija koje se pri promeni uslova u sistemu voda/sediment ponovo mogu »osloboditi« rezultujući povećanjem njihove koncentracije u vodi. Stoga je u okviru ovladavanja tehnologijama zaštite voda neophodno ovladati i tehnikama tretmana (remedijacije) sedimenta. Potrebno je napomenuti, da kada se razmišlja o naprednom tretmanu komunalnih i industrijskih otpadnih voda, poslednjih godina sve je zastupljenija teza da se otpadna voda koristi kao resurs u postrojenju za obradu pri čemu se kao proizvod dobija voda odgovarajućeg kvaliteta za ponovnu upotrebu (za zalivanje, navodnjavanje i dr.). Međutim, ponovna upotreba vode je samo jedno od mogućih rešenja za sve veći problem zadovoljenja budućih potreba za vodnim resursima. U tom smislu, efikasno upravljanje vodnim resursima kroz racionalizaciju potrošnje i očuvanje kvaliteta adekvatnim tretmanom otpadnih voda ključno je ne samo za zadovoljenje trenutnih potreba za vodom, već i očuvanje njene dostupnosti i čistoće za buduće generacije.

1.2. Upravljanje vazduhom

Vazdušni resurs se razlikuje od vodenog resursa u dva važna aspekta:

(1) U pogledu količine. Za obezbeđivanje adekvatnog snabdevanja vodom neophodno je postojanje odgovarajuće infrastrukture, dok se vazduh dostavlja besplatno u bilo kojoj količini koju želimo.
(2) U pogledu kvaliteta. Za razliku od vode koju možemo preraditi pre upotrebe, to je gotovo nemoguće učiniti sa zagađenim vazduh, pogotovo u većim količinama.

Zagađivanje vazduha povećava se skoro proporcionalno sa porastom gustine naseljenosti i u velikoj meri se odnosi na proizvode sagorevanja iz postrojenja za proizvodnju energije i rafinerija nafte, kao i automobila, uključujući zagađujuće gasovite i čestične materije koji proizlaze iz ostalih industrijskih procesa. Stepen emisije različitih azotnih oksida (NO_x), sumpornih oksida (SO_x), ugljen dioksida, volatilnih organskih supstanci i dr. koji proizlazi iz ovih aktivnosti je zabrinjavajući. Osim toga, emisija čestičnih materija, kao i složeni (foto)hemijski procesi u atmosferi dodatno intenziviraju i usložnjavaju probleme u vezi sa zagađenjem vazduha. Pojava smoga, fotohemijskog smoga, “kiselih kiša”, efekta staklene bašte, destrukcije ozonskog omotača samo su neki od identifikovanih problema, a razumevanje hemijskih principa nam pomaže da shvatimo kako ovi problemi nastaju i kako bi se mogli rešiti.

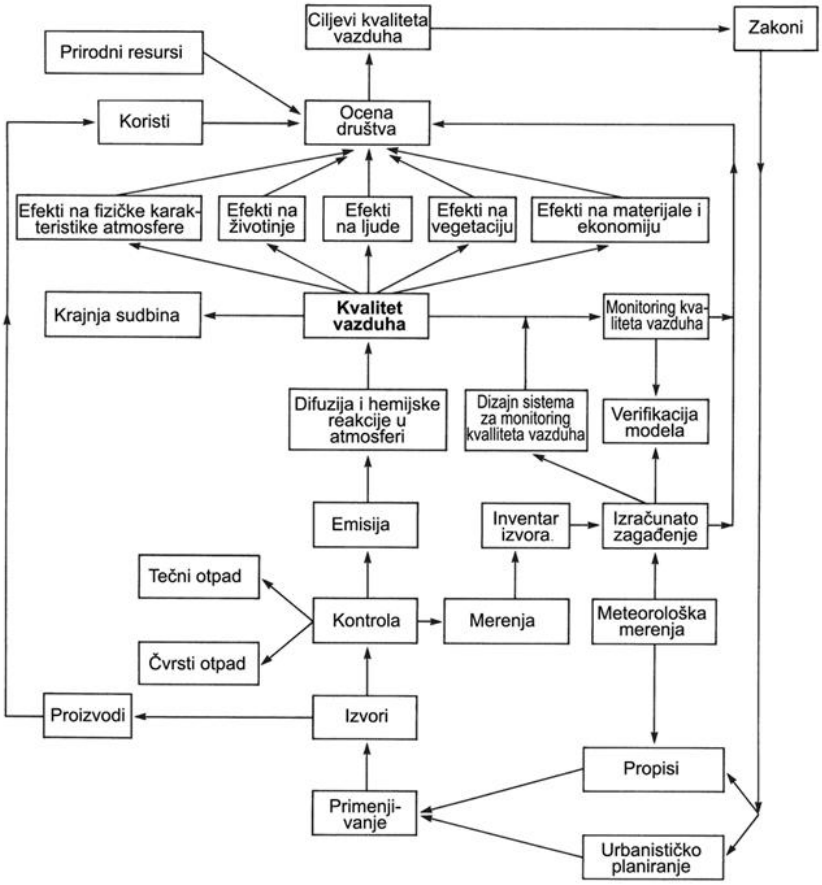
Naravno, većina ljudi zna da nešto nije u redu kad je vazduh pun dima ili kada se oseti neugodan miris. Međutim, za većinu zagađujućih materija vazduha (kao što su ozon, halogena jedinjenja poput tetrahloretena, dihlorometana i dioksina, zatim teški metali poput žive, kadmijuma i olova, isparljiva organska jedinjenja kao što su benzen i toluen, kao i druga opasna jedinjenja), koje nisu lako uočljive, trebalo je utvrditi “osnovni prag”, kako bi se započelo sa preduzimanjem mera kontrole. Stručnjaci u oblasti zaštite životne sredine morali su da se dogovore oko toga šta predstavlja zagađenje a šta ne, odnosno, koje su to koncentracije hemijskih sustanci u vazduhu koje mogu dovesti do ispoljavanja neželjenih

efekata po zdravlje ljudi (posebno u pogledu respiratornih oboljenja, pa čak i smrti povezanih sa specifičnim meteorološkim uslovima i emisijom zagađenja u vazduh) ili pak mogu izazvati štetne uticaje na samu životnu sredinu. U skladu sa navedenim, kao i činjenice da problemi zagađenja vazduha postaju sve globalnije prirode, postojeći propisi kojima se reguliše kvaliteta vazduha moraju se korigovati i usaglašavati na međunarodnom nivou kako bi bili relevantniji za današnje uslove zaštite životne sredine i omogućili adekvatnu kontrolu kvaliteta vazduha odnosno, upravljanje ovim resursom.

Pod upravljanjem vazdušnim resursom (upravljanjem vazduhom) pre svega se podrazumeva utvrđivanje odnosa troškova i koristi za postizanje željenog kvaliteta vazduha. Ova analiza može biti problematična iz najmanje dva razloga. Osnovni cilj upravljanja vazduhom je naravno zaštita zdravlja i dobrobiti ljudi. Međutim, kao što je već rečeno, nameće se pitanje koji je željeni kvalitet vazduha i koliko zagađujućih materija u vazduhu organizam može da podnese. Poznato je da je granica tolerancije nešto veća od nule, ali ona može da varira od osobe do osobe. Drugo je pitanje troškova u odnosu na korist. Iako se cena kontrole zagađenosti vazduha može razumno utvrditi primenom različitih inženjerskih i ekonomskih alata, troškovi zagađenja su još uvek daleko od kvantitativne procene.

Programi za upravljanje vazduhom kao resursom se sprovode iz više razloga od kojih su na prvom mestu pogoršan kvalitet vazduha i postojanje potrebe da se njegov kvalitet koriguje, kao i visoka verovatnoća odnosno, potencijal da će u budućnosti vazduh narušenog kvaliteta predstavljati problem. U cilju efikasnog sprovođenja programa za upravljanje vazduhom moraju biti obuhvaćeni svi elementi prikazani na slici 1.1. (treba imati na umu da se uz odgovarajuću zamenu reči voda za vazduh, ovi elementi takođe primenjuju i za upravljanje vodnim resursima).

Zbog specifičnosti vazduha kao medijuma (ne može se lokalizovati isključivo iznad određene teritorije, niti prečišćavati kada već dođe do emisije zagađujućih materija u atmosferu), mere prevencije kao što su procesno integrisane mere (npr. promena sirovina, promena procesne tehnologije i dr.) kojima se minimizira ili u potpunosti eliminiše mogućnost pojave gasovitih i/ili čestičnih materija u otpadnim gasovima su od izuzetnog značaja. Međutim, u većini slučajeva uvođenje preventivnih mera nije dovoljno za postizanje zadovoljavajućeg stepena kontrole kvaliteta otpadnog gasa. Zbog toga je na samom izvoru otpadnog gasa neophodno primeniti jednu ili više odgovarajućih tehnika tzv. tehnologije tretmana zagađenja na kraju proizvodnog procesa (*end-of-pipe tehnike*), kao krajnje mere za smanjenje stepena emisije zagađujućih materija u vazduh. Ove tehnike nisu sastavni deo proizvodnog procesa već predstavljaju dodatne mere (pored preventivnih) koje se sprovode kako bi se zadovoljili zahtevi kvaliteta životne sredine. Naravno, specifičnosti industrijskog procesa uslovljavaju kvalitet i kvantitet otpadnih gasova, pa time i izbor sistema za kontrolu emisije. Generalno posmatrano, tehnike za prečišćavanje otpadnih gasova, kao i postrojenja za tretman otpadnih voda, predstavljaju tipične primere *end-of-pipe* tehnika i detaljno će biti razmatrane u narednim poglavljima.



Slika 1.1 Pojednostavljeni blok dijagram sistema upravljanja vazduhom

1.3. Upravljanje otpadom

Ljudi stvaraju otpad kao nusproizvod iz svih svojih aktivnosti. Pod otpadom se podrazumeva svaki materijal ili predmet koji nastaje u toku obavljanja proizvodne, uslužne ili druge delatnosti, predmeti isključeni iz upotrebe, kao i otpadne materije koje nastaju u potrošnji i koje sa aspekta proizvođača, odnosno potrošača, nisu za dalje korišćenje i moraju se odbaciti. Sa porastom broja stanovnika praćenim povećanjem gustine naseljenosti zbrinjavanje čvrstog otpada postalo je veliki izazov današnjice, a neadekvatno upravljanje otpadom jedan od najvećih problema sa aspekta zaštite životne sredine. Po definiciji upravljanje otpadom predstavlja sprovođenje propisanih mera za postupanje sa otpadom u okviru sakupljanja, transporta, skladištenja, tretmana, i odlaganja otpada, uključujući i nadzor nad tim aktivnostima i brigu o postrojenjima za upravljanje otpadom posle zatvaranja. Međutim, najčešće je jedini način upravljanja otpadom odlaganje na lokalne deponije, koje, sa veoma malo izuzetaka, ne zadovoljavaju ni osnovne higijenske i tehničko-tehnološke uslove.

Kao i u slučaju otpadnih voda, velika raznolikost otpada proizvedenog iz industrije i uvođenje otpada iz novih procesa zahtevaju ne samo poznavanje već i suštinsko razumevanje osnovnih mera upravljanja otpadom, uključujući tehnike tretmana i tehnologije deponovanja, kao neophodnih elemenata za iznalaženje rešenja za većinu ovih problema. Problemi povezani sa upravljanjem opasnim otpadom su posebno složeni. Integralni sistem

upravljanja otpadom predstavlja niz delatnosti i aktivnosti koji podrazumeva: prevenciju nastajanja otpada, smanjenje količine otpada i njegovih opasnih karakteristika, tretman otpada, planiranje i kontrolu delatnosti i procesa upravljanja otpadom, transport otpada, uspostavljanje, rad, zatvaranje i održavanje postrojenja za tretman otpada, monitoring, savetovanje i obrazovanje u vezi delatnosti i aktivnosti na upravljanju otpadom.

U praksi upravljanje otpadom podrazumeva niz aktivnosti složenih po prioritetima (hijerarhija upravljanja otpadom) sa ciljem da se dobije maksimalna praktična korist od proizvoda i generiše minimalna količina otpada:

- *prevencija stvaranja otpada i redukcija*, odnosno smanjenje korišćenja resursa i smanjenje količina i/ili opasnih karakteristika nastalog otpada;
- *ponovna upotreba*, odnosno ponovno korišćenje proizvoda za istu ili drugu namenu;
- *reciklaža*, odnosno tretman otpada radi dobijanja sirovine za proizvodnju istog ili drugog proizvoda;
- *iskorišćenje*, odnosno korišćenje vrednosti otpada (kompostiranje, spaljivanje uz iskorišćenje energije i dr.);
- *odlaganje otpada deponovanjem ili spaljivanje* bez iskorišćenja energije, ako ne postoji drugo odgovarajuće rešenje.

Svakako, najvažniji segment strategije manje produkcije otpada je *efikasnost* koja podrazumeva pažljivo korišćenje resursa. Ovo i predstavlja srž pristupa *čistije proizvodnje* koji podrazumeva efikasno upravljanje resursima, zatvaranje materijalnih tokova i ukoliko je moguće supstituciju resursa. Međutim, proizvodni proces, koji za rezultat ima samo produkciju proizvoda ne predstavlja realan cilj, on više predstavlja dugoročnu strategiju koja je u fokusu mnogih istraživanja. U većini slučajeva se produkuje određena količina otpada. Stoga je drugi, važan pristup otpad posmatrati kao *resurs*. Otpad se ponekad naziva i "koristan resurs ali na pogrešnom mestu". U određenim slučajevima otpad se koristi umesto sirovine (npr. rastvarači i pojedini dodaci u industrijskim procesima, aluminijum, čelik, različiti plastični materijali, papir i dr.) ili se pak kao "primarni" materijal koristi za one potrebe gde nisu visoki zahtevi za njihovu čistoću i kvalitet (npr. upotreba PET materijala za proizvodnju izolacionog materijala, korišćenje lomljenog stakla kao lakih punioca pri izgradnji puteva i sl.). Konačno, adekvatnim tretmanom otpada (termičkom obradom, biološkim ili hemijskim tretmanom) omogućava se i prevođenje otpada u supstance koje mogu biti uvedene u prirodni materijalni ciklus ili bezbedno deponovane. Tako na primer, otpad iz domaćinstva, kao i industrijski otpad koji se sastoji od velike količine lako sagorivih materijala, primenjuje se za dobijanje energije za grejanje i proizvodne svrhe. Digestijom organskog otpada produkuje se energetski bogat biogas (CH_4 + CO_2). Poslednja faza u hijerarhiji upravljanja otpadom i ujedno poslednja solucija koju treba razmatrati je deponovanje otpada.

Generalno posmatrano, kada je u pitanju upravljanje bilo vodom, vazduhom ili otpadom sve više se teži ka primeni čistije proizvodnje, odnosno, ka primeni tehnika smanjenja zagađenja na samom izvoru nastanka. Nasuprot tome, tradicionalni način za rešavanje problema zaštite životne sredine zasniva se na primeni tehnologija na kraju procesa (*end of pipe*), koje se koriste za tretman otpadnih tokova iz odgovarajućih industrijskih postrojenja. Tretman otpadnih tokova ovim tehnologijama je još uvek nezamenjivo rešenje u velikom broju slučajeva.

Najbolje dostupne tehnike (BAT - *eng. Best available technique*) uključuju oba, gore navedena pristupa u kontroli zagađenja životne sredine i predstavljaju najdelotvornije i najmodernije faze u razvoju aktivnosti i načinu njihovog obavljanja koje omogućavaju pogodniju primenu određenih tehnika za zadovoljavanje graničnih vrednosti emisija, propisanih u cilju sprečavanja ili ako to nije izvodljivo, u cilju smanjenja emisija i uticaja na životnu sredinu kao celinu. Pojedini kriterijumi za određivanje najboljih dostupnih tehnika upravo idu u prilog datoj konstataciji: primena tehnologije koja proizvodi minimalnu količinu otpada; sprečavanje udesa i smanjenje njihovih posledica na životnu sredinu; mogućnost ponovnog korišćenja i recikliranja materija koje se stvaraju i koriste u procesu i u tretmanu otpada; planirana potrošnja i karakteristike sirovina (uključujući vodu) koje se koriste u procesu i na njihovu energetsku efikasnost; sprečavanje ili smanjenje ukupnih uticaja emisija na životnu sredinu i mogućih rizika; primena manje opasnih materija.

U skladu sa napred navedenim, u narednom, ***drugom poglavlju***, detaljno su opisane osnovne operacije (tehnike) koje se primenjuju u okviru inženjerstva zaštite životne sredine za tretman otpadnih voda, otpadnih gasova, kao i tokom ovih procesa generisanog otpada. Tehnologije tretmana otpadnih voda uključuju mehaničku, hemijsku i biološku preradu pre ispuštanja u recipijent, otpadni gasovi se prečišćavaju u različitim filterskim sistemima, ciklonima i drugim uređajima koji sprečavaju emisiju neželjenih materija u životnu sredinu, dok su opcije tretmana nastalog otpada različite, od reciklaže do odlaganja otpada na deponije. Za svaki tok otpada postoji čitav niz prihvatljivih tehnoloških rešenja, koja se međusobno razlikuju po ceni, kvalitetu i učinku u životnoj sredini. Shodno tome, u ***trećem*** i ***četvrtom poglavlju*** ove knjige akcenat je stavljen na mogućnosti kombinovanja pojedinačnih operacija (tehnika) u tehnološke linije za tretman otpadnih voda odnosno, industrijskih otpadnih gasova. Analizirani sistemi zasnovani su na primeni najbolje dostupnih kontrolnih tehnologija (*eng. Best Available Control Technology, BACT*). ***Peto poglavlje*** obuhvata osnove integralnog upravljanja otpadom sa posebnim osvrtom na upravljanje bioostacima sa postrojenja za tretman otpadnih voda, dok su u ***šestom poglavlju*** detaljno razmatrane različite tehnike remedijacije zagađenog sedimenta (*in situ*, *ex situ*, termička, elektrokinetička remedijacije i dr.), uključujući konačno i opcije deponovanja zagađenog odnosno, tretiranog sedimenta.

2. OSNOVNE OPERACIJE U INŽENJERSTVU ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Tehnološke oprecije predstavljaju jedan od bitnih delova savremenih tehnologija za zaštitu životne sredine. Inženjerstvo u zaštiti životne sredine koristi sve postavke egzaktnih nauka sa jednim preduslovom, da su korisne za realizaciju proceca za inaktiviranje zagađenja ili smanjenja koncentracije zagađujućih materija u ekosistemu na nivo koji neće uticati na njegov potencijal (hemijski i biološki). Ovde prvenstveno dolazi u obzir: biologija, hemija matematika, tehnička fizika, termodinamika itd. U pojedinm slučajevima inženjetrstvo u zaštiti životne sredine mora se poslužiti i empirijskim saznanjima, onda kada egzaktne nauke ne pružaju još dovoljno obaveštenja.

Tehnološke operacije koje su primenjuju u inženjerstvu zaštite životne sredine mogu da se s obzirom na fundamentalnu vezu, grupišu u tri glavne grupe:

1. mehaničke operacije,
2. toplotne operacije,
3. difuzione operacije.

Ovakva podela je znatno doprinela tome da se uoče zajednički fundamentalne zakonitosti u srodnim operacijama, te da se na taj način i sama operacija bolje razume.

Mehaničke operacije. U ovu grupu operacija spadaju pre svega one koje su vezane za **mehaniku fluida**, kako **homogenih** (tečnosti ili gasova), tako i **heterogenih** (prisustvo čvrste faze u otpadnim vodama i gasovima). Ovde spada pored transporta i strujanja fluda (otpadne vode i gasa) i druge operacije: filtracija, taloženje, centrifugiranje, mešanje itd. U mehaničke operacije se često ubrajaju i operacije najčešće vezane za tretiranje čvrstog otpada, kao što su: sitnjenje, prosejavanje, transport čvrstog otpada itd.

Toplotne operacije. U ovu grupu spadaju operacije za prenošenje toplote, prvenstveno u inženjeringu zaštite životne sredine sa aspekta spaljivanja otpada i korišćenja dobijene energije za zagrevanje ili proizvodnju drugih oblika energije. Pored kondukcije, konvekcije i zračenja kao osnovnih fenomena prenošenja toplote, koji dolaze do izražaja u najraznovrsnijim razmenjivačima toplote, ovde dolaze i druge toplotne operacije kao kondenzacija, otparavanja itd. Poznavanje toplotnih operacije u inženjeringu je veoma važno kod izračunavanja energetske efikasnosti postrojenja za obradu otpadnih tokova.

Difuzne operacije. U ovu grupu spadaju *apsorpcija* (rastvaranje kiseonika kod bioloških procesa prečišćavanja otpadnih voda, *adsorpcija* (uklanjanje toksičnih orgaskih materija na različitim adsorbensima), *ekstrakcija* (izdvajanje korisnih zagašujućih materija iz otpadne vode), *kristalizacija* itd.

Osnovne operacije u inžinjeringu zaštite životne sredine realizuju se u aparatima i mašinama. Mašine i aparati mogu se podeliti prema osnovnim operacijama koje treba ostvariti u njima ili pomoću njih:

- mašine i aparati za mehaničke operacije (pumpe, mešalice, ventilatori, mlinovi, sita, transporteri, prese, centrifuge, filtri, taložnici itd.),

DO NOT COPY

- mašine i aparati za toplotne operacije (razmenjivači toplote, kolone za destilaciju, kolone za retifikaciju, peći za spaljivanje otpada itd.,
- mašine i aparati za difuzione operacije adsorberi, aeratori, sušnice za mulj, ekstraktori, jonoizmenjivači itd.).

2.1. Reaktori u inženjerstvu zaštite životne sredine

U prirodi, mnoge zagađujuće materije se uklanjaju postepeno, prirodnim fizičkim, hemijskim i biološkim procesima. U prečišćavanju otpadnih tokova koriste se isti procesi koji se javljaju u prirodi, ali se sprovode u sudovima i bazenima, jednim imenom nazvanim reaktori. Kontrolom faktora procesa u reaktoru mogu se ubrazati procesi uklanjanja zagađujućih materija iz otpadnih tokova. Brzina kojom se ovi procesi odvijaju zavisi od reaktanta i uslova u reaktoru, uključujući temperaturu i hidrauličke karakteristike u reaktoru.

Da bi projektovanje i izgradnja reaktora bilo uspešno koriste se informacije, znanje i iskustvo iz termodinamike, hemijske kinetike, kinetike bioloških reakcija, mehanike fluida, prenosa toplote, prenosa mase i ekonomije. Pravilno projektovanje reaktora zahteva sintezu svih ovih faktora.

Operacije i procesi u prečišćavanju otpadnih tokova ili pripremi vode se mogu sprovoditi u raznim reaktorima, koji uključuju velike četvrtaste basene, cilindrične tankove, cevi duge kanale, kolone i tornjeve. Stehiometrijski i kinetički opis hemijskih i bioloških reakcija konbinovan sa modelom protoka daje osnovu za izbor reaktora i njegov dizajn. Ostali faktori koje treba razmatrati uključuju količinu otpadnog toka i materijala koji se obrađuje i strukturne zahteve izabranog reaktora.

Postoji više načina klasifikovanja reaktora. Najkorisnija podela je prema broju i vrsti faza koje učestvuju u reakciji - podela na *homogene i heterogene sisteme***.** Zatim, na *kontinualne i diskontinualne reaktore*, a prema tokovima reakcionih smeša ili punjenju reaktora dele se još na: *reaktore sa istostrujnim tokom, reaktore sa unakrsnim tokom* i *reaktore sa protivstrujnim tokom*.

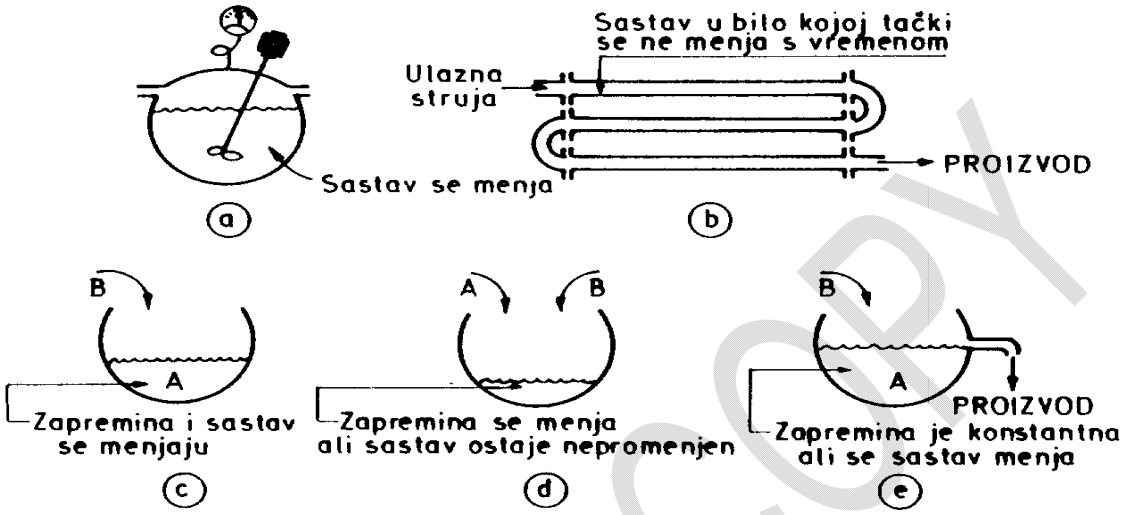
Kod projektovanja reaktora želimo da dobijemo informaciju *koja je zapremina i vrsta reaktora***,** kao i *koji režim rada najviše odgovara datom zadatku u procesu prečišćavanja otpadnog toka***.**

Postoje tri tipa uređaja u kojima se izvode reakcije: (1) šaržni reaktor; (2) protočni reaktor pri stacioniranim uslovima; i (3) protočni reaktor pri nestacioniranim uslovima ili polušaržni reaktor.

Opšta klasifikacija tipova reaktora je prikazana na slici 2.1. Pri ovoj podeli se kod reaktora predpostavljaju neka idealna stanja u smislu protoka mase i raspodele toplote. Tako kod diskontinualnog tipa reaktora imamo potpuno definisano vreme zadržavanja u reaktoru koje važi za svaku česticu, idealnost predpostavlja i da je raspodela čestica idealna po celom volumenu kao posledica mešanja. Realno stanje ipak odstupa od takve idealne predpostavke. I po pitanju raspodele toplote bi bilo idealno ili da sa okolinom imamo intenzivnu i kompletnu razmenu ili da je ta razmena svedena na nulu, i to nije realnost. Takva odstupanja od idealnog stanja imamo i kod druga dva tipa reaktora.

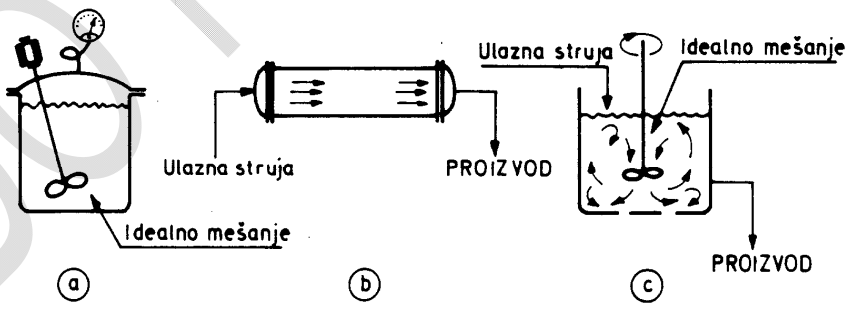
DO NOT COPY

Kod *idealnog šaržnog reaktora* se reaktanti najpre unesu u sud, slika 2.2a. Zatim, uz idealno mešanje reaktanti reaguju između sebe u određenom vremenu. Po završetku reakcije se reakciona smeša vadi iz suda. U ovom slučaju se radi o nestacionarnim uslovima jer se sastav menja sa vremenom reakcije. Međutim, u bilo kom trenutku sastav smeše je isti po celoj zapremini reaktora.



Slika 2.1. Opšta klasifikacija tipova reaktora. a) šaržni reaktor; b) stacionirani protočni reaktor; c), d) i e) razni oblici polušaržnog reaktora

Na slici 2.2b je prikazan protočni reaktor u kojem se uspostavlja stacionarno stanje, koji je poznat kao reaktor sa klipnim proticanjem, reaktor sa čepnim proticanjem, idealni cevni reaktor ili protočni reaktor bez mešanja. Mi će mo koristiti termin *idealni cevni reaktor*, a način proticanja kroz njega nazvati *klipno proticanje*. U idealnom cevnom reaktoru može doæi do boènog (radijalnog) mešanja fluida, ali duž ose strujanja ne sme biti mešanja ili difuzije.



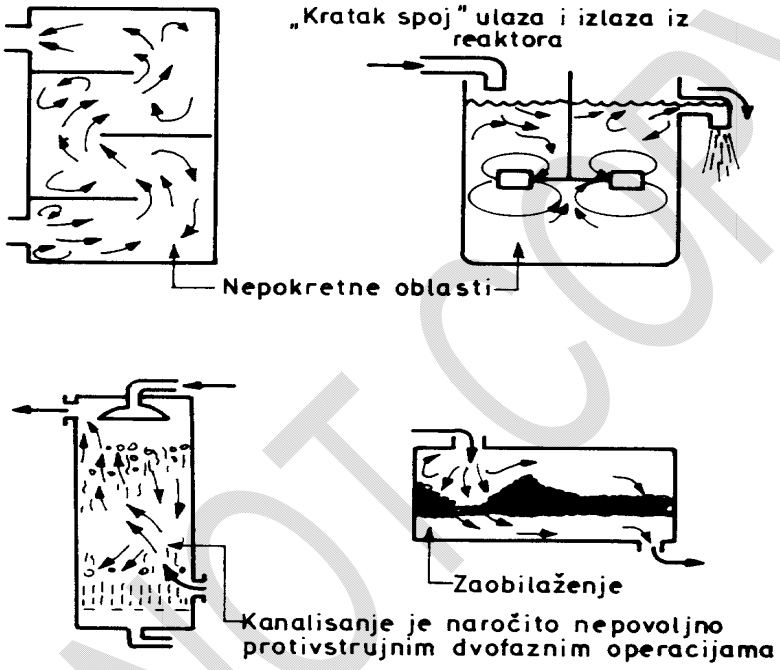
Slika 2.2. Tri tipa idelanih reaktora: a) idealni šaržni; b) idealni cevni reaktor i c) protočni reaktor sa idealnim mešanjem.

Drugi idealni stacionarni protočni reaktor naziva se reaktor sa idealnim mešanjem, reaktor sa povratnim mešanjem, idealni reaktor sa mešanjem ili reaktor sa mešanjem reakcione smeše koja protiče kontinualnim protokom, slika 2.2c. Kao što se iz naziva vidi, reč je o reaktoru čiji se sadržaj efikasno meša i ravnomerno je raspoređen po celoj zapremini. Usled toga, izlazna struja iz ovog reaktora ima isti sastav kao i fluid u reaktoru. Ovaj tip reaktora nazva

DO NOT COPY

se: *reaktor sa idealnim mešanjem* ili *protočni reaktor sa idealnim mešanjem,* a za odgovarajuće proticanje - *proticanje sa idealnim mešanjem*.

Iako u realnim reaktorima fluidi nikada u potpunosti ne protiču idealnim načinom proticanja, veliki broj konstruktivnih rešenja zanemarljivo malo odstupa od idealnih reaktora. Međutim, postoje slučajevi kada odstupanja od idealnog mogu biti značajna. Odstupanja su najčešće prouzrokovana kanalisanjem, recirkulacijom ili stvaranjem nepokretnih zona fluida u sudu. Slika 2.3. prikazuje ovakve slučajeve. U svim vrstama procesne opreme kao što su razmenjivači toplote, kolone sa punjenjem i reaktori ovakav proticaj treba izbegavati jer uvek smanjuje proizvodnost uređaja.



Slika 2.3. Slučajevi neidealnog proticanja u procesnoj opremi

Odstupanja su posledica niza faktora koji nisu nikada pod potpunom kontrolom u toku vođenje procesa u reaktorima. U protoku mase postoje anomalije: (i) direkni pravci; (ii) zone u kojima nije intenzivno mešanje (mrtve zone); (iii) formiranje kanala u masi fluida. Anomalije u procesima transportne mase: (i) uticaj mesnih otpora na nehomogenost u sastavu i temperaturi fluida; (ii) procesi razdvajanja faza; i (iii) nepotpunost u samom mešanju reaktanata.

Tako da svaki tip reaktora ima neke svoje prednosti i nedostatke, nema u osnovi idealnih reaktora, imamo samo najbolja trenutna približavanja idealnim potrebama procesa.

Karakterizacija reaktora po operacijama se može izvršiti i prema tipu tretmana otpadnog toka koji obavljaju. Mnoge reakcije od značaja za tretman su heterogene i sadrže *reakciju koje se pojavljuju u više faza. tzv. multifazne reakcije***.** Na primer ozon se nekad meša sa vodom radi transformacije nekih neželjenih sastojaka (kao oksidacija Mn). U drugim slučajevima, formira se čvrsti precipitat koji se uklanja sedimentacijom ili filtracijom (tabela 2.1.). Razni tipovi reaktora se koriste za razne multifazne reakcije. Neki reaktori se koriste za

DO NOT COPY

mešanje reaktanata i za ostvarivaje boljeg kontakta između vode i gasa. Drugi se koriste za reakcije sa čvrstom fazom, a neki za redakcije precipiacije.

Tabela 2.1. *Primeri reaktora korištenih u tretmanu vode*

Proces	Tip reaktora	Primer
Oksidacija	Mešani bazeni, bazeni u seriji difuzerski gas kontaktori, Venturi rektori	Oksidacija Fe i Mn, dehlorinacija pomoću SO_2, ozonski reaktori
Dezinfekcija	Bazeni sa pregradama, dugi kanali, difzerski kontaktori	Hlorinacija, ozonizacija dodatkom hlordioksida, hloraminacija
Koagulacija i flokulacija	Mešani bazani u seriji, reaktora sa muljem	Uklanjanje čestica i POM pomoću Al(III) ili Fe(III), uklanjanje As(V)
Omekšavanje krečom	Mešani bazani u seriji, reaktori sa reciklirajem, reaktor sa muljem protivstrujni fluid diskontinualni reaktori	Uklanjanje tvrdoće
Aeracija	Kolone sa ispunom, difuzerski kontaktori za gas	Uklanjanje VOC (isparljivih org. mat.), uklanjanje CO_2
Adsrpcija	Reaktori sa ispunom, mešani bazeni u seriji.	Uklanjanje SOC (čvrstog org. kompnenti), kontrola ukusa i mirisa
Jonska izmena	Reaktori sa ispunom, mešani bazeni u seriji (Fixed bed)	Uklanjanje tvrdoće, nirata, perhlorata, barijuma, POM (neorganskih materije) itd.
Filtracija	Reaktori sa ispunom (Fixed bed)	Uklanjanje čestica, uklanjanje mutnoće, mikrobiološko uklanjanje, uklanjanje asimilirajućeg orgnskog ugljenika (AOC)
Membrana	Reaktori sa ispunom	Uklanjanje čestica, mikrobiološko uklanjenje

Reaktori korišteni za mešanje može biti brzo ili sporo, zavisno od potrebe. Kod mešanja *koagulanta poželjno je brzo mešanje* radi brzog dispergovanja reaktanata. *Flokulacija zahteva umereno mešanje* radi povećanja sudaranja čestica i formiranje većih agregata. *Venturi reaktori* su mešači sa nizom cevi u delu gde se dodaju hemikalije. Mešanje se događa u turbulentnoj oblasti u grlu mešača. Venturi tip reaktora se često koristi za injekciju hlora, CO_2 i drugih gasova rastvorljivih u vodi. *Statički mešači* i mešači sa trenutnim upumpavanjem su korisni za brzo upumpavanje koagaulanta i polimera u veliku količinu vode.

Reaktori za ostvarivaje kontakta. Reaktori dizajnirani za određeno vreme zadržavanja ili vreme reakcije, poznati su pod imenom klipni reaktori i ne vrše dodatno mešanje. Na primer dezinfekcija prečišćene otpadne vode se tipično sprovodi izlagajem vode dezinfektantu za određeno vreme. Proces sedimentacije takođe zahteva vreme da se čestice istalože. Za reakcije ove prirode, gde je važno vreme zadržavanja, reaktori mogu biti dizajnirani kao dugi uzani kanali, duge cevi ili dugi cevasti sudovi ili kao serija dugih kanala.

Reaktori za kontakt između vode i gasa. Pakovane kolone sastavljene od cilindara koji sadrže odgovarajući materijal koji obezbeđuje što veću površinu kontakta imeđu vode i gasa, obično vazduha. Pakovane kolone se koriste za izdvajanje neželjenih gasova ili isparvljvih

DO NOT COPY

organskih komponenti (VOC) iz otpadne vode. Dvofazne pakovane kolone su tipično protivstrujne, gde otpadna voda ulazi sa vrha reaktora, a vazduh ili otpadni gas se uduvava sa dna. Kako tečnost teče preko ispune, obrazuje se bazani tečni film i isparljive komponente i gasovi prelaze u gasnu fazu. Drugi reaktori korišteni za kontakt vode i gasova su bazanovi, bioaeracioni bazeni gde se vazduh uvodi u vodu u vidu mehurova u bazen ili toranj za raspršivanje gde se voda raspršuje u vazduh i koriste se prvenstveno za uklanjanje isparljivih materija.

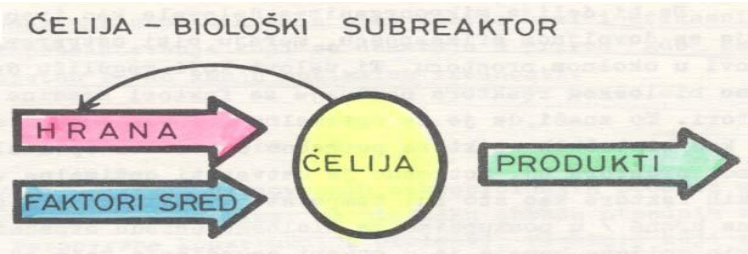
Reaktori za reakciju na ili u čvrstoj fazi. Kod adsorpcije i jonske izmene reakcije teku na ili u čvrstoj fazi adsorbenta (npr aktivni ugalj) ili jonoizmenjivača. Reaktori za adsorpciju i jonsku izmenu se mogu sastojati od suda sa čvrstom ispunom (pakovana kolona) ili fluidiranom ispunom (suspendovani medium). Filteri i membrane se, mogu koristiti u reaktorima za zadržavanje reaktanata i reakcionih produkata koje treba ukloniti iz otpadne vode i gasa. Kombinovane operacije se takođe odvijaju u jednom reaktoru, kao npr. hibridna membranska adsorpcija

Reaktanti sa reciklom za reakciju precipitacije. Ovi reaktori rade uz vraćanje dela protoka u reaktorski ulaz. Oni se obično koriste za reakcije precipitacije, gde se deo precipitata vraća, radi ubrzanja precipitacije, kao i u omekšavanju vode ili flotacije.

2.1.1. Biološki reaktori

Poznato je da se sve promene strukture pa i razgradnja organskih i pojedinih neorganskih materija u prirodi i u biološkim procesima obrade otpada (najčešće otpadnih voda) vrše delovanjem mikroorganizama. U unutrašnjosti ćelije te materije se uključuju u složene metabolitičke transformacije iz kojih slede produkti koji izlaze iz ćelije u okolni prostor (slika 2.4) pri čemu treba imati na umu da se uvek deo unete hrane transformiše i u biomasu ćelije usled čega ona raste i umnožava se pa broj ćelija stalno postaje sve veći. Deo energije unete hranom prevodi u oblik koji ćelija ne može iskoristiti i taj deo energije se rasipa u okolni prostor, koji se kao posledica toga zagreva.

U biološkim procesima učestvuju heterotrofni organizmi (organizmi koji ne mogu sami da vrše sintezu sastojaka) koji organske materije uzimaju iz otpada i koriste kao hranu i ugrađuju je u biomasu - *asimilacija.* Energiju koja je za to potrebna organizmi dobijaju oksidacijom, drugog dela hrane, koja se vraća u rastvor u obliku minerala - *oksidacija (mineralizacija).* Kod visoko razvijenih tehničkih postupaka obrade otpada (najčeće otpadne vode) treba težiti, međutim, da se postigne maksimum asimilacije, a ne maksimum oksidacije (vidi napred slika 2.5).



Slika 2.4. Šematski prikaz delovanja mikroorganizama

DO NOT COPY

Uprošćeno posmatrano ćelija deluju tako što vrši transformaciju i materije i energije menjajući time u nju unete materije u konačne produkte svog delovanja. Ovaj proces je ekvivalentan procesima koji se dešavaju i u hemijskim reaktorima. Zbog toga se ćelije mikroorganizama se pravom mogu posmatrati kao i hemijski reaktori, a pošto se transformacije materije i energije dešavaju u živoj materiji (ćeliji) ćelije mikroorganizama se nazivaju *biološki „sub"-reaktori*.

Za optimalno delovanje čelije (mikroorgnizma) potreban je optimalan satav i koncentracije hrane (supstrata) i ćelija (u ovom slučaju zagađujućih materija) i optimalni faktori sredine (ekološki faktori). Optimalne uslove obezebeđuje biloški reaktor za delovanje bioloških subreaktora (mikroorganizama). Ćelija kao subreaktor poseduje niz svojstava koja hemijski reaktori ne poseduju a to su naprimer: (i) mogu delovati i van svog unutrašnjeg prostora, tj. mogu vršiti transformaciju materije i u okolnom prostoru lučenjem ekstrscelularnih enzima; i (ii) imaju sposobnost samoreprodukcije i uvećavanja kapaciteta što je posledica rasta, itd.

Faktori koji utiču na proces. Da bi ćelija mikroorganizma delovala kao transformator materije sa dovoljnom efikasnošću, moraju biti ostvareni i određeni uslovi u okolnom prostoru. Ti uslovi koji regulišu delovenje ćelije kao biološkog reaktora nazivaju se faktori sredine ili ekološki faktori. Za optimalno delovanje mikroorganizama kao bioloških reaktora potrebno ostvariti optimalne uslove u okolnom prostoru tj. potrebno je ostvariti optimalne vrednosti ekoloških faktora u bioreaktoru kao što su: (i) temperatura; (ii) koncentracija i vrsta prisutne hrane (u postupcima za biološku obradu otpadnih voda i bioloških muljeva hrana je u stvari zagadjenje koje se u njima nalazi); (iii) pH vrednost; (iv) rH vrednost; (v) koncentracija kiseonika; (vi) intenzitet svetlosti (ako su pitanju fotosintički organizmi); (vii) mešanje itd.

Pojedinačnih mikroorganizama uvek se udružuje kako u prirodi tako i u sistemima za biološku obradu otpada, a to znači da ogroman broj ćelija (i preko 10^6 ćelija po jednom cm^3) istovetnih ili različitih mikrobioloških vrsta deluju u istom smislu.

Da bi se prostor, u kome mikroorganizmi deluju ograničio i da bi se u tom prostoru lakše ostvarivali optimalni ekološki faktori, izgradjuju se sudovi (biološki rekatori) u kojima se ti mikrobiološki procesi izvode. Transformacije materije i energije koje se dešavaju u tim sudovima posledica su delovanja mikroorganizama i međusobom su identične. Zbog toga se posebno konstruisani sudovi za izvođenje mikrobioloških procesa mogu nazvati kao i ćelije - *biološki reaktori* ili kraće bioreaktori. Za razliku od ovakvog "makro" biološkog reaktora ćelije mikroorganizama koje deluju u njemu se mogu nazvati biološki "sub"-reaktori.

Osnovni cilj pri izgradnji bioloških reaktore jeste, da se ostvare optimalni uslovi za delovanje bioloških subreaktora - ćelija mikroorganizama. U biološkim reaktorima se mora vršiti neprekidna kontrola i regulacija parametara procesa i ukoliko se ta regulacija bolje izvodi mikrobiološki procesi koji se u njima odvijaju biće efikasniji od onih koji se dešavaju u prirodi. Naravno da će u biološkim reaktorima zbog toge procesi prečišćavanja otpada biti znatno brži i efikasniji od procesa samoprečišćavanja koji se dešavaju u prirod gde ekološki faktori izuzetno retko imaju optimalne vrednosti.

Za izvodjenje raznovrsnih mikrobioloških procesa u procesima za biološku obradu otpadna koriste se raznovrsne konstrukcije bioloških reaktora koji se međusobno razlikuju po: (1)

DO NOT COPY

načinu delovanja (kontinuali i diskontinualni – šaržni); (2) sa aeriranjem ili bez aeriranja (aerobni, anoksični ili anaerobni); (3) sa mešanjem ili bez mešanja; (4) različitih oblika (bazeni, cilindričnog ili drugog oblika) itd.

Pored osnovnih tipova bioloških reaktora danas se razvijaju i novi, specifični tipovi koji se bitno razlikuju po načinu delovenja kao što je reaktor sa rotirajućim nosačima mikroorganizama (biodisk proces), reaktori sa imobilisanim mikroorganizmima itd. Pri izgradnji bioloških reaktora osnovno je da se u njima postigne što veća brzina i efikasnost mikrobiološkog delovanja, tj. Uklanjanja zagađujućih materija iz otpadnih tokova.

2.2. Osnovne operacije (tehnike) za tretman otpadnih voda

Zagađujuće materije iz otpadne vode uklanjaju se fizičkim, hemijskim i biološkim metodama. Iako se ovi procesi dešavaju u različitim kombinacijama tokova tretmana, moguće ih je proučavati pojedinačno jer se principi na kojima su zasnovani ne menjaju.

Operacije pri kojima se u toku prečišćavanja otpadne vode primenjuje fizička sila poznate su kao osnovne operacije. To su metode koje su prve počele da se koriste u prečišćavanju otpadnih voda. Danas, osnovne fizičke operacije predstavljaju bazu mnogih šema procesa. U tabeli 2.2 prikazane su osnovne (fizičke) operacije, koje se najčešće koriste u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Ova metoda se zasniva na fizičkim osobinama otpadnih voda i zagađujućih materija (razlike u specifičnoj masi, oblik, težina, itd.) i na delovanju fizičkih sila (gravitacija, pritisak, itd.).

Tabela 2.2. Primena osnovnih fizičkih metoda pri prečišćavanju otpadnih voda

Operacija	Primena
Merenje protoka	Kontrola procesa, praćenje procesa tj. količine otpadnih voda koje su se prečistile.
Odvajanje na rešekama i sitima	Uklanjanje krupnih i taloživih materija.
Usitnjavanje	Dovođenje krupnijih komada na manje ili više uniformnu veličinu.
Ujednačavanje protoka	Ujednačavanje protoka i BPK opterećenja i suspendovanih materija.
Mešanje	Mešanje hemikalija i gasova sa otpadnom vodom i održavanje čvrstih čestica u suspenziji.
Flokulacija	Obezbeđenje agregacije manjih čestica u veće kako bi se omogućilo njihovo uklanjanje gravitacionom sedimentacijom.
Sedimentacija	Uklanjanje taloživih materija i mulja.
Flotacija	Uklanjanje i razdvajanje suspendovanih čestica i čestica koje imaju sličnu gustinu sa vodom.
Filtracija	Uklanjanje finog reziduala suspendovanih materija koje su zaostale nakon biološkog ili hemijskog tretmana.
Transfer gasa	Dodavanje i uklanjanje gasova.
Volatilizacija i striping gasa	Emisija volatilnih i semivolatilnih organskih komponenti iz otpadne vode.

DO NOT COPY

Fizički (mehanički) postupci prečišćavanja otpadnih voda su osnova: (1) tzv. prethodne obrade, (2) procesa primarnog prečišćavanja i (3) pojedinih faza procesa sekundarnog i tercijarnog prečišćavanja otpadnih voda.

Procesi korišćeni za prečišćavanje otpadnih voda u kojima se promene uglavnom dešavaju kroz hemijske reakcije se zovu *hemijski procesi*. U praksi pri tretmanu otpadnih voda, hemijski procesi se obično koriste zajedno sa fizičkim operacijama. Uloga hemijskih procesa i fizičko-hemijskih procesa u prečišćavanju otpadnih voda prikazana je u tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Primena hemijskih i fizičko-hemijskih procesa u prečišćavanju otpadnih voda

Proces	Primena
Hemijsko taloženje	Hemijsko taloženje u prečišćavanju otpadnih voda uključuje dodatak hemikalija da bi se promenilo fizičko stanje rastvorenih i suspendovanih materija i da bi se olakšalo njihovo uklanjanje sedimentacijom kao npr.: (1) uklanjanje fosfora; (2) poboljšanje uklanjanja suspendovanih i koloidnih materija u postrojenjima za primarnu sedimentaciju; (3) uklanjanje metala iz industrijskih otpadnih voda.
Hemijska neutralizacija	Kiselost ili alkalitet mnogih otpadnih voda je tolika da bi njihovo ispuštanje ugrozilo živi svet u prijemniku, odnosno u slučaju njihovog biološkog prečišćavanja negativno bi uticalo na radnu mikrofloru. Neutralizacija kiselosti/alkaliteta tih otpadnih voda ne mora se izvesti u potpunosti, do pH 7, već se pH dovodi u dozvoljeni opseg: (1) za otpadne vode koje se ispuštaju u recipijent pH 6 do 8,5 ili 9; (2) a u slučaju biološkog prečišćavanja se obično traži pH 6,5 do 8.
Jonska izmena	Najširа primena jonske izmene je u prečišćavanju otpadnih voda površinske obrade metala, pogotovo elektrolitičkih postupaka zaštite metala (nanošenja hroma ili nikla na površinu metala elektrolizom). Jonska izmena su koristi za izdvajanja i recirkulacije metala i završno prečišćavanje otpadnih voda.
Adsorpcija	Uklanjanje organskih materija iz otpadnih voda. Adsorpcija se prvenstveno koristi za *završno* (tzv. tercijarno) prečišćavanje, obično nakon biološkog prečišćavanja, odnosno za uklanjanje preostalog organskog zagađenja koje nije biološki razgradljivo ili koje utiče na miris, ukus i boju vode. Koristi se i kao *glavni, osnovni* postupak prečišćavanja za uklanjanje materija toksičnih za radnu mikrofloru bioloških postupaka prečišćavanja, odnosno opasnih po prijemnik.
Dezinfekcija	Selektivna destrukcija mikroorganizama koji izazivaju bolesti. Može biti izvedena na više načina primenom različitih dezinfekcionih sredstava, npr. hlora, hlor-dioksida, ozona itd.
Druge hemijske primene	Različite hemikalije mogu se koristiti za postizanje specifičnih ciljeva prečišćavanja otpadnih voda.

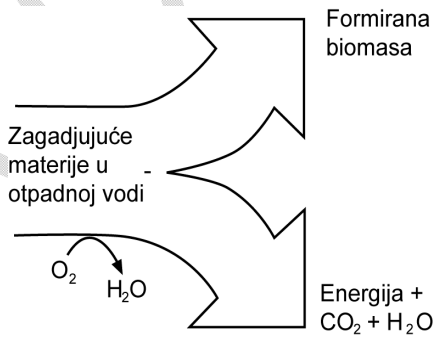
U razmatranju primene hemijskih procesa, važno je zapamtiti da je jedan od bitnih nedostataka povezan za većinu hemijskih procesa, u poređenju sa fizičkim procesima, je da su oni aditivni procesi. U većini slučajeva nešto se dodaje u otpadnu vodu da bi se postiglo uklanjanje nečeg drugog. Kao rezultat ovoga neto količina rastvorenih konstituenata u otpadnoj vodi raste. Na primer, ako se hemikalije dodaju za poboljšanje efikasnosti uklanjanja direktne sedimentacije, ukupna koncentracija rastvorenih materija u otpadnoj vodi se uvek povećava. Ako će se tretirana otpadna voda ponovo koristiti, to može biti značajan faktor. Ovi odnosi aditiva su suprotni fizičkim procesima i biološkim procesima prečišćavanja otpadnih voda, koji mogu biti opisani kao smanjenje i uklanjanje materijala iz otpadnih voda. Drugi nedostatak hemijskih procesa je da oni imaju veće operativne troškove. Cena nekih

DO NOT COPY

hemikalija je izjednačena sa cenom energije i može se očekivati da raste na isti način. Značajan nedostatak u procesu hemijske precipitacije i tretmana, odlaganje velikih količina mulja koji je proizveden u ovom procesu.

U razmatranju bioloških procesa uopšteno se može konstatovati da su ciljevi biološkog tretmana otpadne vode: (1) transformacija (npr. oksidacija) rastvorenih i biodegradabilnih zagađujućih materija u odgovarajuće krajnje produkte; (2) inkorporiracija suspendovanih i koloidnih čestica u biološke flokule ili biofilm; (3) transformacija ili uklanjanje nutrijentata, kao što su azot i fosfor i (4) u nekim slučajevima uklanjanje specifičnih organskih zagađujćih supstanci u tragovima.

Glavni procesi korišćeni u biološkom tretmanu otpadnih voda mogu se klasifikovati u zavisnosti od njihove metaboličke funkcije, kao što su aerobni procesi, anaerobni procesi, anoksični, fakultativni i kombinovani procesi. Glavni procesi korišćeni u tretmanu otpadnih voda su klasifikovani kao procesi sa suspendovanom mikroflorom ("*suspended growth*"), procesi sa imobilisanom mikroflorom ("*attached growth*") ili njihova kombinacija. Uklanjanje rastvorenog ugljenika i stabilizacija organske materije iz otpadne vode ostvareno je upotrebom različitih mikroorganizama, uglavnom bakterija. Mikroorganizmi se koriste za oksidaciju rastvorene i čestične ugljenične organske materije do jednostavnih krajnjih produkata i ostatka biomase (slika 2.5).



Slika 2.5. Šema biološke razgradnje zagađujćih materija u otpadnoj vodi

Biomasa ima nešto veću specifičnu masu od vode pa se prečišćena otpadna voda može ukloniti taloženjem. Bitno je istaći da sem ukoliko biomasa nastala od organske materije nije periodično uklanjana, prečišćavanje neće biti u celosti ostvareno jer će biomasa koja je i sama organske prirode biti izmerena kao BPK u prečišćenoj otpadnoj vodi.

Procesi biološkog prečišćavanja, odnosno uklanjanja rastvorenih i koloidno dispergovanih materija iz otpadnih voda, izvode se kao *aerobni* i *anaerobni* biološki proces prečišćavanja, zasnovani na biološkoj aktivnosti aerobnih, odnosno anaerobnih mikroorganizama. Osnovna razlika između aerobnih i anaerobnih procesa je u putevima *biološke oksidacije* organskih materija, što je prikazano na primeru oksidacije glukoze:

aerobno: $C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O,\ \Delta G_0 = -2880$ kJ/mol

anaerobno: $C_6H_{12}O_6 + 2\ H_2O \rightarrow 3\ CO_2 + 3\ CH_4,\ \Delta G_0 = -\ 405$ kJ/mol

Aerobni put karakteriše produkcija velike količine slobodne energije, ΔG_0 (posledica je brz i intenzivan rast biomase mikroorganizama, odnosno brzo prečišćavanje), i nastajanje terminalnih proizvoda oksidacije sa malim sadržajem energije (posledica je velika efikasnost prečišćavanja). Anaerobni put dovodi do stvaranja krajnjih produkata oksidacije sa velikim sadržajem energije (od kojih se gasoviti produkti, tzv. biogas, lako koriste kao izvor energije), što ima za posledicu slabiji efekat prečišćavanja; a produkuje malo slobodne energije usled

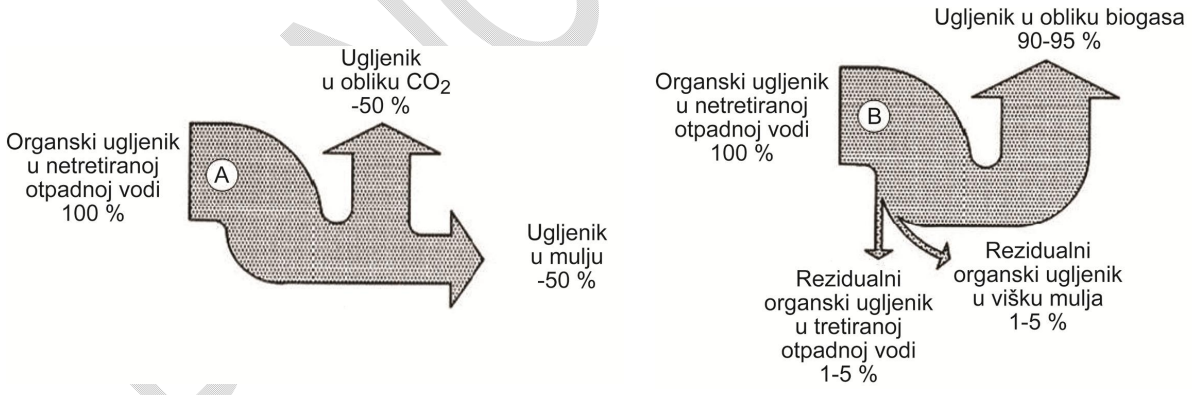
DO NOT COPY

čega mnogo sporije rastu mikroorganizmi i nastaje manje biomase, te je anaerobni proces prečišćavanja znatno sporiji od aerobnog.

Aerobno prečišćavanje je gotovo isključivo zastupljeno kao proces sekundarnog prečišćavanja i primenjuje se u obradi otpadnih voda sa malom i srednjom koncentracijom organskog zagađenja, tj. u obradi slabo i srednje opterećenih otpadnih voda kao što je, na primer, komunalna otpadna voda. Anerobno prečišćavanje se koristi u određenom broju slučajeva za obradu industrijskih otpadnih voda sa velikim organskim opterećenjem, kada se po pravilu kombinuje sa aerobnim procesom, koji se postavlja posle anaerobne obrade. Aerobno prečišćavanje delimo na procese sa *suspendovanom* mikroflorom i procese sa *imobilisanim* slojem, tj. mikroflorom imobilisanom na pogodnom inertnom nosaču. Uspešan dizajn i rukovanje ovim procesima zahteva poznavanje: vrste korišćenih mikroorganizama, specifičnih reakcija koje oni obavljaju, faktora životne sredine koji utiču na aktivnosti mikroorganizama, njihovih nutritivnih potreba kao i kinetičke mikrobiološke oksidacije zagađenja.

Različiti tipovi otpadnih voda se tretiraju anaerobnim tretmanom kao na primer u pivarskoj industriji, farmaceutskoj, papirnoj, mesnoprerađivačkoj, industriji šećera itd. Anaerobni proces je poželjan, posebno za otpadne vode sa visokim opterećenjem organskim materijama zato što: 1) nije potrebna aeracija, usled čega dolazi do uštede energije i 2) nastaje mala količina čvrstih čestica (mulja).

Ono što je važno još prilikom primene ovog tretmana je prisustvo potencijalnih toksičnih materija, varijacija u protoku, koncentracije neorganskih materija i sezonske varijacije. Na slici 2.6 prikazani su odnosi proizvoda razgradnje organskog ugljenika pri (a) aerobnom i (b) anaerobnom procesu.



Slika 2.6. Ravnoteža ugljenika u toku aerobne (a) i anaerobne (b) mikrobiološke degradacije organskih jedinjenja

Operacije i procesi u obradi otpadne vode mogu se svrstati u primarne, sekundarne i tercijarne. U primarni tretman spadaju fizičke operacije; sekundarni obuhvata hemijske i biološke procese; a tercijarni kombinaciju sve tri vrste operacija. Treba napomenuti da je ovakva podela uopštena. Mnogo bolji pristup jeste takav da se ustanovi stepen uklanjanja zagađujućih supstanci potreban da bi se neka otpadna voda mogla ispustiti u recipijent ili ponovo koristiti. Tek na osnovu toga i osnovnih ispitivanja određene otpadne vode može se odrediti koji su odgovarajući procesi i operacije koje treba primeniti.

NOT COPY

U tabeli 2.4 navedene su osnovne zagađujuće materije i operacije koje se primenjuju za njihovo uklanjanje.

Tabela 2.4. Operacije i procesi u tretmanima korišćenim za uklanjanje zagađujućih materija nađenih u otpadnoj vodi

Zagađujuće materije	Operacije i procesi, ili tretman
Suspendovane materije	Sedimentacija
	Sejanje i usitnjavanje
	Filtracija
	Flotacija
	Dodatak polimera
	Koagulacija/Sedimentacija
	Prečišćavanje otpadnih voda zemljištem
Biodegradabilne organske materije	Različite varijante i tehnološka rešenja postupka sa aktivnim muljem
	Fiksirana mikroflora - kapljući filter
	Fiksirana mikroflora - Rotirajaći biološki kontaktori ili bio rolovi
	Različite varijante laguna
	Diskontinualni peščani filter
	Prečišćavanje otpadnih voda zemljištem
	Fizičko-hemijski sistemi
Patogeni	Hlorisanje
	Hipohlorisanje
	Ozonizacija
	Prečišćavanje otpadnih voda zemljištem
Azot	Suspendovana mikroflora - nitrifikacija i denitrifikacija
	Fiksirana mikroflora - nitrifikacija i denitrifikacija
	Striping amonijaka
	Jonska izmena
	Hlorisanje preko prevojne tačke
	Prečišćavanje otpadnih voda zemljištem
Fosfor	Dodatak soli metala
	Koagulacija/sedimentacija krečom
	Hemijsko-biološko uklanjanje fosfora
	Prečišćavanje otpadnih voda zemljištem
Refraktorne organske materije	Adsorpcija na aktivnom uglju
	Tercijarna ozonizacija
	Prečišćavanje otpadnih voda zemljištem
Teški metali	Hemijska precipitacija
	Jonska izmena
	Prečišćavanje otpadnih voda zemljištem
Rastvorne neorganske čvrste materije	Jonska izmena
	Reversna osmoza
	Elektrodijaliza

DO NOT COPY

2.2.1. Egalizacija (ujednačavanje) otpadnih voda

Ujednačavanje protoka je operacija koja se izvodi radi prevazilaženja problema u radu postrojenja koji nastaju kao posledica neujednačenog protoka otpadne vode tokom ulaska na postrojenje. Najčešće nastala otpadna voda ima promenljiv protok i opterećenje, što može pogoršati rad pojedinih faza procesa prečišćavanja. Uopšteno, postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) (naročito biološko) najefikasnije radi pri konstantnim vrednostima određenih parametara, naročito pH, hidrauličkog opterećenja (ili protoka) i opterećenja zagađujućim materijama - koncentraciji zagađenja.

Ujednačavanje se sprovodi u kratkim (npr. dnevno) ili dugim (npr. nedeljno) vremenskim periodima, kako bi se izbegle nagle varijacije u kvalitetu otpadne vode, a objekti za ujednačavanje se mogu postaviti decentralizovano, na različitim lokalitetima, u zavisnosti od potrebe, ili centralno neposredno pre samog postrojenja za prečišćavanje otpadne vode.

Neuobičajeni ulazni tokovi u PPOV usled operativnih propusta kontrolišu se dodatnim centralizovanim zadržavanjem otpadne vode. Predviđanje ovakvih, vanrednih događaja je neophodno za dobro funkcionisanje PPOV. Zapremina bazena za ujednačavanje i zadržavanje takođe omogućava operaterima da provere kompatibilnost influenta otpadnih voda sa tretmana. Protok i balansiranje opterećenja/koncentracije se takođe nazivaju ujednačavanjem ili homogenizacijom.

Iako se ujednačavanje najčešće postiže korišćenjem centralizovanih ili decentralizovanih tankova/bazena, ono može biti delimično postignuto drugim tehnikama upravljanja (npr. planiranje proizvodnih aktivnosti, hidrauličkog kapaciteta kanalizacionog sistema). Egalizacija, odnosno ujednačavanje omogućava efikasniji tretman otpadnih voda i zato potpomaže sniženju emisije u vodoprijemnik.

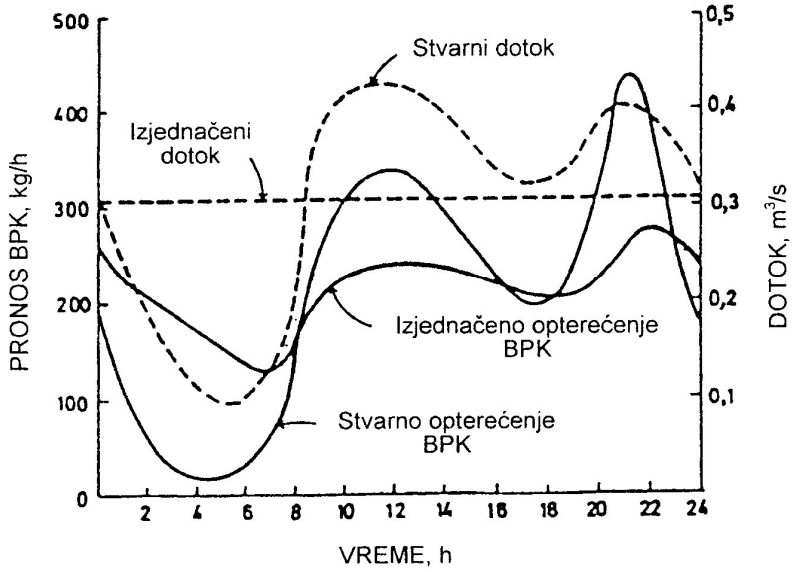
Osnovne prednosti koje se navode kada je reč o procesu ujednačavanja protoka su: (i) *poboljšanje biološkog tretmana*, zbog smanjenja ili potpunog uklanjanja mogućnosti iznenadnog opterećenja i pH otpadne vode se može održavati stabilnim; (ii) zbog konstantnog opterećenja čvrstim materijama PPOV *poboljšava se kvalitet efluenta i efikasnost uvećanja mulj*a u procesu sekundarne sedimentacije koja se nastavlja nakon biološkog tretmana; (iii) postiže se *smanjenje potrebne površine za filtraciju efluenta*, poboljšavaju se performanse filtera i moguće je efikasnije ispiranje filtera; (iv) kod hemijskog tretmana se zbog smanjenja opterećenja postiže *bolja kontrola procesa i veća pouzdanost*. Pored toga što se primenom ujednačavanja protoka postiže poboljšanje svih procesa i operacija, ovo predstavlja i atraktivnu opciju poboljšanja rada preopterećenih PPOV.

Rezultat egalizacije i ujednačavanja može uključiti (slika 2.7): (i) ujednačavanje opterećenja zagađujućim materijama kao što su organske materije, soli, naročito pri koncentracijama >10 g/l i azotna jedinjenja; (ii) podešavanje potrebnog C/N/P odnosa; (iii) neutralizaciju kiselih i alkalnih otpadnih voda; i (iv) ujednačavanje protoka otpadnih voda.

Uređaj za ujednačavanje protoka i opterećenja otpadne vode su: (i) bazen za ujednačavanje protoka dovoljne zapremine da izravna neravnomernosti protoka u željenom vremenskom periodu; (ii) oprema za mešanje (ujednačavanje sastava otpadne vode) i unošenje vazduha

DO NOT COPY

u otpadnu vodu (da se ne stvore septični uslovi); i (iii) uređaji za evakuaciju otpadne vode iz bazena.



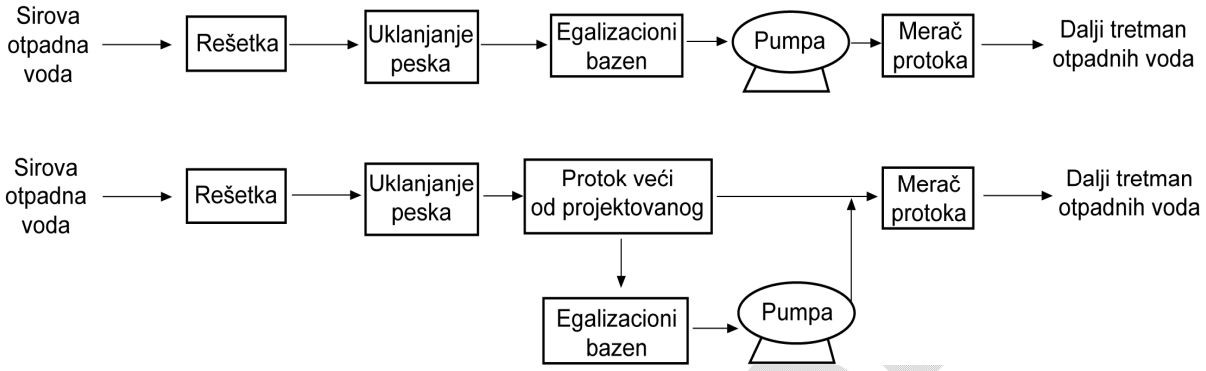
Slika 2.7. Efekti ujednačavanja protoka na smanjenje oscilacija opterećenja BPK u uslovima potpunog izravnavanja neravnomernosti dotoka otpadne vode

Odgovarajući kapacitet rezervoara za ujednačavanje je u funkciji predviđenih fluktuacija. Protok i ujednačavanje opterećenja se takođe koriste kao mera kontrole neuobičajenih priliva do PPOV, tako da kapacitet rezervoara za ujednačavanje nije u funkciji samo fluktuacija, nego i obima potencijalnog rizika. U praksi, oba prethodno navedena uslova mogu značajno varirati zbog faktora kao što su: stanje procesa, operativni propusti, upotreba vode za pranje, tretman balastne vode, vreme održavanja i padavine.

Mesto egalizacionog bazena za ujednačavanje protoka u kanalizacionom slivu u industrijskoj proizvodnji i produkciji otpadnih voda treba odrediti tako da se bazeni postave na različita mesta u proizvodnom procesu i proceni se gde je njegova efikasnost najbolja, zavisno od karakteristika kolektorskog sistema i otpadne vode. U nekim slučajevima najviše odgovara da se ujednačavanje postavi nakon primarnog tretmana, a pre biološkog tretmana. Na ovaj način se postiže smanjenje problema sa muljem i penom na PPOV. Ako se sistem za ujednačavanje postavi ispred sistema za primarni i biološki tretman, model mora biti tako konstruisan da se *obezbedi dobro mešanje* kako bi se sprečilo taloženje čvrstih materija i varijacije koncentracije i kao i *odgovarajuća aeracija* da bi se sprečilo nastajanje problema sa neprijatnim mirisima. Rezervoar/bazen za ujednačavanje može biti postavljen linijski ili kao dodatak u kome tok može biti kontrolisan odgovarajućim periodima ispuštanja, u slučajevima promena u proizvodnji (slika 2.8).

Prema tome, dve osnovne konfiguracije se preporučuju za egalizacione bazene: promenljiva zapremina i konstantna zapremina. Egalizacioni bazeni sa promenljivom zapreminom, su dizajnirani tako da obezbede stalan protok efluenta kroz postrojenje za dalji tretman. Međutim, u slučaju bazena sa konstantnom zapreminom, odliv drugim jedinicama tretmana menja se sa promenama u influentu. Egalizacioni bazeni sa promenljivom zapreminom mogu da se koriste za tretman komunalnih otpadnih voda.

Ukoliko je vreme zadržavanja otpadne vode u rezervoaru predugo, može doći do odvijanja nekih hemijskih i bioloških reakcija, što za posledicu može imati stvaranje neprijatnih mirisa, proizvodnju pene i taloženja čvrstih materijala. Zbog toga se u tim slučajevima u egalizacione bazene ugrađuju aeracioni sistemi i mešalice.



Slika 2.8. Dve prakse upotrebe egalizacije

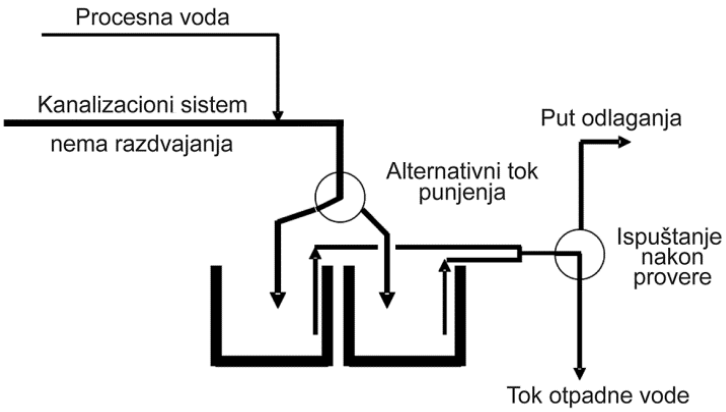
Osim u normalnim, uobičajenim uslovima, otpadna voda u industriji može nastati i prilikom kvarova, curenja opreme, nenamernog zagađivanja rashladnih voda ili usled drugih vanrednih uslova u proizvodnji ili skladišnim jedinicama, što može dovesti do kvara/nepravilnog rada PPOV i zagađivanja vodoprijemnog tela. Kod komunalnih otpadnih voda to se dešava u toku atmosverskih padavina u količini koja nije predviđena pri planiranju i izgradnji kanalizacije. Rizik od takvih događaja može stvoriti potrebu za centralizovanim ili decentralizovanim prijemnim objektima, tzv. bafer zonama, odnosno zonama za ujednačavanje. Za njihov rad, od ključnog je značaja otkrivanje propusta i grešaka u sistemu, što se može predvideti na dva načina, analitičkim i organizacionim sredstvima.

Postoji nekoliko dostupnih uređaja za baferovanje/ujednačavanje. Njihov kapacitet mora biti dovoljan za skladištenje svih otpadnih voda nastalih tokom procesa, uključujući i atmosferske vode. Mogu se kombinovati sa egalizacionim bazenima. Odgovarajući kapacitet bafer rezervoara bazira se obično na proceni rizika.

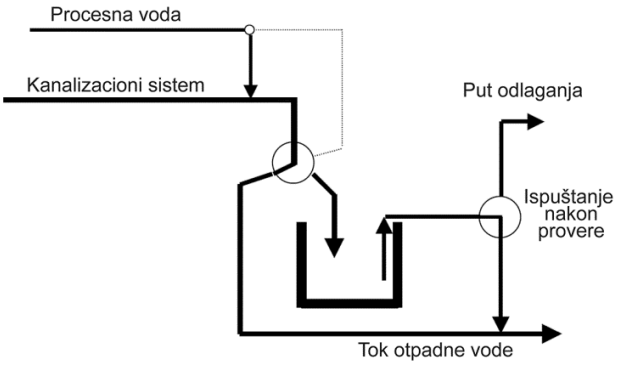
Jedan od dostupnih uređaja koji sadrži dva rezervoara/bazena za baferovanje (slika 2.9), koji primaju naizmenično otpadnu vodu. Dok je jedan rezervoar/bazen napunjen, drugi se proverava, i odlučuje se o daljem postupanju sa otpadnom vodom, u zavisnosti od rezultata provere. Prijemni kapacitet svakog rezervoara/bazena treba da bude dovoljan da primi celokupan iznos otpadnih voda koje nastaju u toku perioda analize i pražnjenja drugog rezervoara. Za velika i složena postrojenja hemijske industrije, sa velikom količinom otpadnih voda, ova opcija se prilagođava samo izabranim tokovima otpadnih voda, jer u suprotnom potrebe za kapacitetom ovih rezervoara bi bile ogromne.

Drugi uređaj predstavlja povezani rezervoar za baferovanje/ujednačavanje, sa diskontinualnim (slika 2.10) ili kontinualnim punjenjem (slika 2.11). Bazen sa diskontinualnim punjenjem se isključuje iz sistema u periodu kada se ne koristi, odnosno kada nisu primećeni/identifikovani bilo kakvi problemi pomoću kontrolnih i alarm sistema.

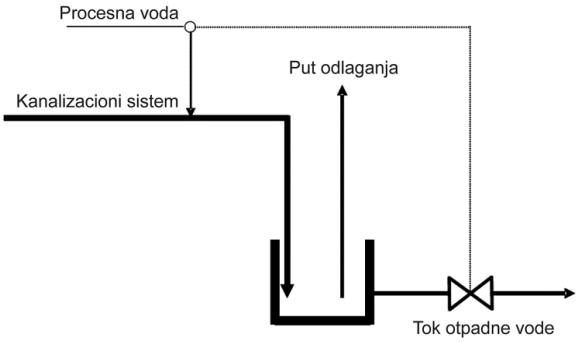
DO NOT COPY



Slika 2.9. Samo-održavajaći bazen za ujednačavanje



Slika 2.10. Povezani bazen za ujednačavanje sa diskontinualnim punjenjem

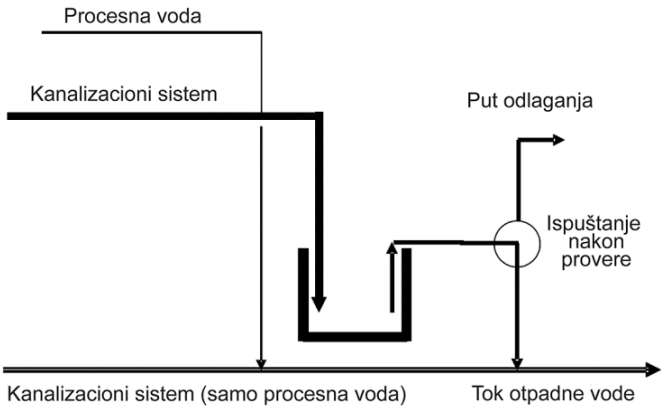


Slika 2.11. Povezani bazen za ujednačavanje sa kontinualnim punjenjem

U toku normalnog rada postrojenja, otpadne vode zaobilaze (ne utiču u) rezervoare za baferovanje, i tek kada kontrolni sistem detektuje nepravilnosti dolazi do punjenja rezervoara. Potreban kapacitet ovih rezervoara je dovoljan da može da skladišti potrebnu količinu otpadnih voda koje nastaju u vremenu kvara. Ovaj uređaj se koristi na pojedinačnim proizvodnim postrojenjima, i služi za sakupljanje odabranih tokova otpadnih voda.

Rezervoar za baferovanje sa kontinualnim punjenjem se može koristiti isto kao i egalizacioni rezervoar. Sistem kontrole omogućava da se izlaz koji vodi do PPOV odmah zatvori u slučaju neočekivanih događaja. Kapacitet rezervoara mora biti dovoljan da primi sve dolazne otpadne vode dok se kvar ne otkloni. Pre nastavka normalnog protoka vode kroz ovaj tip rezervoara, isti se mora u potpunosti isprazniti.

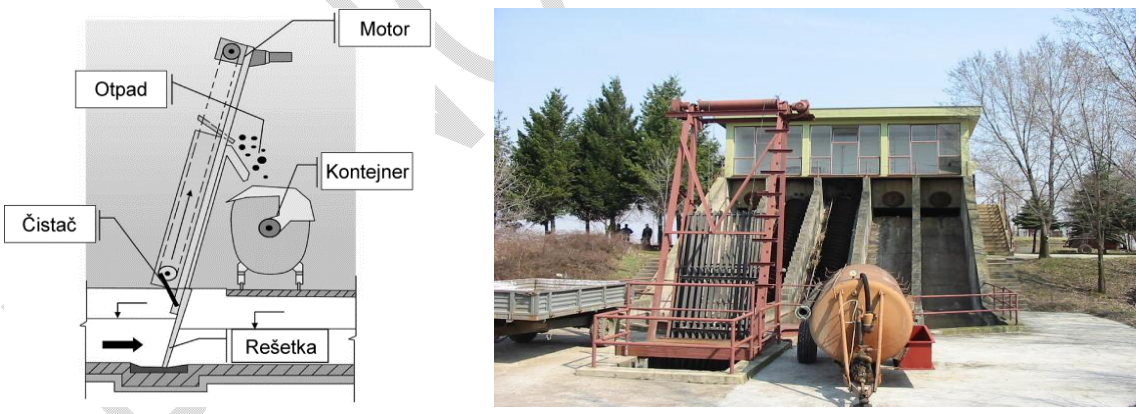
Još jedan od uređaja za ujednačavanje je sistem koji prima i baferuje prikupljene vode od curenja zasebnim kanalizacionim sistemom (slika 2.12). Takva “kanalizacija” se koristi kao drenažni sistem sa potencijalno zagađenih otvorenih prostora. Kapacitet rezervoara odgovara najvećem mogućem gubitku curenjem i količini atmosferskih voda koja se može očekivati. Ovaj sistem je primenljiv na postrojenjima sa odvojenim kanalizacijama za procesne vode i odvođenje sa rizičnih/opasnih delova postrojenja.



Slika 2.12. Sistem za ujednačavanje (otpadne) vode od curenja

2.2.2. Mehanička separacija suspendovanih zagađujujućih materija

Krupan (grubi) materijal je karakterističan pogotovo za komunalne otpadne vode. Odnosno, u javnu kanalizaciju se baca svašta: krupni otpaci hrane, delovi ambalaže ili cela ambalaža, parčad tkanine, drveta, itd. Ovakav materijal se ređe nalazi u otpadnoj vodi neke fabrike, ali ga, usled nebrige, slabe radne discipline, ili slabog održavanja opreme, može biti i u značajnim količinama. Krupan (grub) materijal je potrebno ukloniti iz otpadnih voda kako bi se olakšalo dalje prečišćavanje otpadnih voda, a pogotovo zaštitilo PPOV od oštećenja opreme i/ili zagušenja cevovoda. Otpaci sa rešetki i sita se transportuju na konačno odlaganje na deponiju ili spalionicu. Sve više se otpadni materijal ubacuje u vakuum kontejnere koji se koriste za uklanjanje tečnosti iz otpadaka pre transporta (slika 2.13).

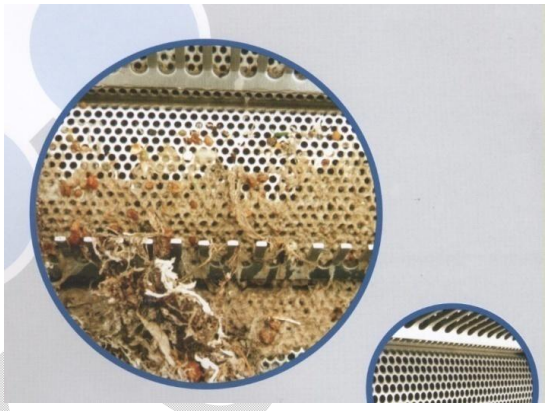


Slika 2.13. Izgled rešetke

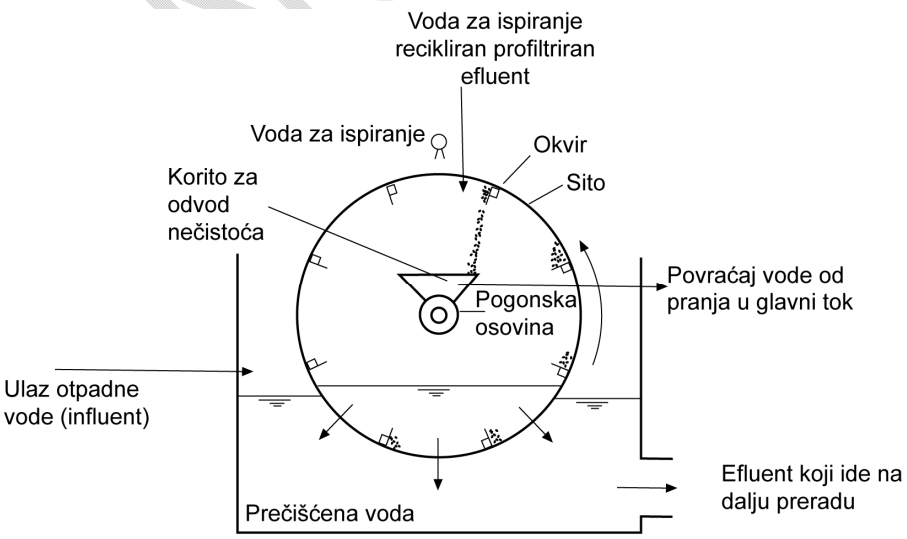
Nerastvorne supstance u otpadnim vodama hemijske industrije mogu biti inertne supstance poput peska i prašine sa cisterni, ali takođe se mogu sastojati od opasnih materija kao što su teški metali i njihova jedinjenja, koja potiču od procesa taloženja u prethodnom tretmanu ili proizvodnog procesa pomoću katalizatora. Čak se i dioksini mogu adsorbovati na čvrste čestice (npr. katalizator u proizvodnji vinil-hlorida). S druge strane, nerastvorljive zagađujuće supstance ne moraju nužno biti čvrste čestice. Tečnosti nemešljive sa vodom, kao što su nafta, masnoće i koloidi takođe spadaju u ovu kategoriju.

Uklanjanjem grubog materijala iz otpadne vode započinje po pravilu prečišćavanje mnogih industrijskih otpadnih voda. Ovim se olakšava dalja obrada otpadnih voda i štite uređaji i cevovodi od oštećenja i zagušenja. Njihove efikasnosti zavise od razmaka/otvora između rešetaka odnosno sita i dele se na: (1) fina sita i rešetke - razmak < 10 mm; (2) srednja sita i rešetke - razmak 10 - 40 mm; i (3) gruba sita i rešetke - razmak > 40 mm. Prvi korak u prečišćavanju otpadnih voda predstavlja uklanjanje krupnih plivajućih ili lebdećih predmeta. Oni se mogu ukloniti iz otpadne vode pomoću grubih i finih rešetki.

Drugi korak je primena sita koja se koriste za uklanjanje suspendovanog i plivajućeg materijala dimenzija od oko jedan pa do nekoliko milimetara. Sita se često postavljaju u fabrikama da bi se iz otpadnih voda izdvojili delovi neprerađenih sirovina ili proizvoda i time smanjili gubici u proizvodnji (slika 2.14). Količina prikupljenog materijala varira u zavisnosti od tipa rešetaka i sita, a naročito, od tipa sistema kanalizacije i karakteristika otpadne vode. Sita su načinjena od nerđajućeg čelika ili nekog drugog materijala otpornog na koroziju, u obliku žičane mreže ili perforiranog lima sa kružnim otvorima ili prorezima. Samo sito izvedeno je u obliku diska, bubnja ili beskrajne trake, delimično je uronjeno u vodu i pokretno tako da se sa dela sita koji je van vode uklanja nakupljeni materijal, obično mlazom vode, i na taj način obnavlja čista površina sita. Sito mora biti zaštićeno od grubog materijala prethodno postavljenom rešetkom. Primer mikrosita sa mehaničkim filterima koji se koriste za uklanjanje suspendovanih čestica iz sekundarnog efluenta prikazan je na slici 2.15.



Slika 2.14. Izgled sita



Slika 2.15. Rotirajuće mikrosito

Oprema se sastoji od cilindričnih bubnjeva horizontalno postavljenih u dva odeljka betonskih rezervoara. Svaki bubanj je pokriven sa tkaninom koja služi da „uhvati“ suspendovane

materije dok otpadna voda teče kroz njega. Bubanj je obično potopljen do oko dve trećine ispod vode, sa talogom koji se zadržava na unutrašnjosti, dok se polako rotira. Sita su opremljena sa jedinicom za povratno pranje (eng. *back-washing*) koja služi za uklanjanje nagomilanih suspendovanih materija. Prečišćena (oprana) voda se sakuplja u levku ili koritu koje je montirano unutar sita i reciklira se u druge procese postrojenja. Voda koja se koristi za povratno pranje je recikliran profiltriran efluent i predstavlja oko 3 do 5 procenata od ukupnog protoka.

2.2.3. Sedimentacija - taloženje

Taloženje je svakako najviše primenjivana operacija u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Kada je o otpadnim vodama reč, taloženje se koristi za: (i) uklanjanje inertnih materija u hvatačima peska u okviru prethodne obrade otpadne vode, (ii) uklanjanje suspendovanih čestica tokom primarnog prečišćavanja u tzv. primarnim taložnicima; (iii) uklanjanje i recirkulaciju biološkog mulja iz postupaka aerobne i anaerobne obrade tokom sekundarnog prečišćavanja u tzv. sekundarnim taložnicima; i (iv) uklanjanje precipitata u postupcima hemijskog taloženja.

Uklanjanje suspendovanih čestica iz vode se najčešće obavlja *gravitacionim taloženjem*, s obzirom da su suspendovane čestice obično teže od vode, a uređaj u kome se obavlja ovakav način uklanjanja suspendovanih čestica iz vode se zove *gravitacioni taložnik*, ili samo: *taložnik*. Veličina taložnika, u odnosu na količinu otpadne vode koja se obrađuje, je obično tolika da se ostvaruje vreme zadržavanja otpadne vode u taložniku 1½ – 2½ časa. Istaložene suspendovane čestice, koje na dnu taložnika grade sloj mulja, uklanjaju se periodično iz taložnika.

U zavisnosti od prirode i količine prisutnih čestica u vodi razlikuju se četiri klase taloženja:

I klasa – taloženje u razblaženoj suspenziji čestica koje se ne spajaju prilikom sudara, nego se talože nezavisno jedna od druge, pri čemu se svaka čestica taloži konstantnom brzinom (primer - peskolovi);

II klasa – taloženje u razblaženoj suspenziji čestica koje se spajaju (stvarajući flokule) prilikom sudara – taloženje potpomognuto koagulantima i flokulantima;

III klasa – taloženje u koncentrovanoj suspenziji u kojoj kohezione sile između čestica ometaju njihovo pojedinačno taloženje, tako da se sve čestice, bez obzira na veličinu, talože grupno u jednoj zoni (tzv. zonalno taloženje);

IV klasa – taloženje čestica u zoni kompresije, u veoma koncentrovanoj suspenziji (tzv. stišnjavanje muljeva). III i IV klasa taloženja se odvijaju u ugušćivačima.

Za opisivanje brzine taloženja diskretnih čestica kroz fluid, pod uticajem gravitacione sile koriste se različiti izrazi od kojih se najčešće koristi izraz za brzinu taloženja čestice sfernog oblika oko koje fluid struji laminarno tokom taloženja, a koji je poznat kao Stoksov zakon:

$$v = \frac{d^2 \cdot (\rho_č - \rho)}{18\mu}$$

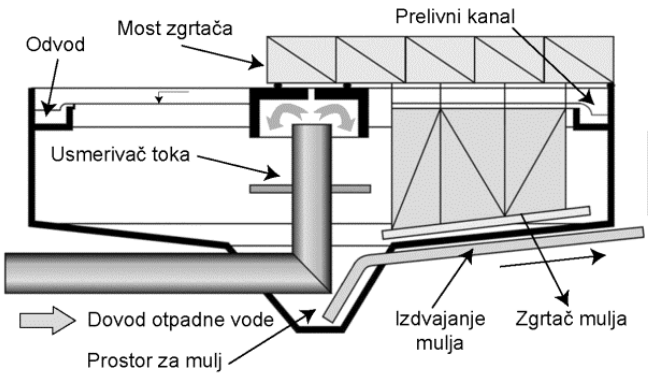
gde je: v – brzina taloženja; d – prečnik čestice; $\rho_č$ – gustina čestice; ρ – gustina vode i μ - viskozitet vode.

Dakle, brzina taloženja je direktno proporcionalna veličini čestice i razlici gustina čestice i vode. Upravo je zadatak koagulacije i flokulacije da ukrupni čestice, a poželjno je i da

DO NOT COPY

poveća njihovu gustinu, i tako poveća njihovu brzinu taloženja, čime se pospešuje njihovo izdvajanje iz vode taloženjem. Međutim, taloženje ne zavisi jednostavno samo od gore navedenih veličina, nego i od prirode i količine čestica u vodi, kao i od uslova u uređaju za taloženje.

Za obradu većih i velikih količina otpadne vode se po pravilu primenjuje taložnik složenije konstrukcije, u kome se evakuacija mulja sa dna, i materija lakših od vode koje isplivavaju na površinu vode u taložniku, obavlja mehaničkim uređajem, slika 2.16, na centralnoj osovini, koja se sporo okreće, postavljen je tzv. grebač – sistem „noževa“ koji prenose mulj sa dna u centralni šaht, odakle se evakuiše obično sa muljnom pumpom, dok se materije sa površine uklanjaju tzv. skidačem pene, koji je obično izveden kao „greda“ koja se kreće po samoj površini vode u taložniku – videti sliku 2.17 (primer: u taložniku se mogu ukloniti slobodna ulja i masti iz vode, ali ne i ulja i masti iz stabilnih emulzija).



Slika 2.16. Šema taložnika kružne osnove, sa mehaničkim uklanjanjem mulja sa dna i materija lakših od vode sa površine

Slika 2.17. Plutajući mulj u primarnom taložniku

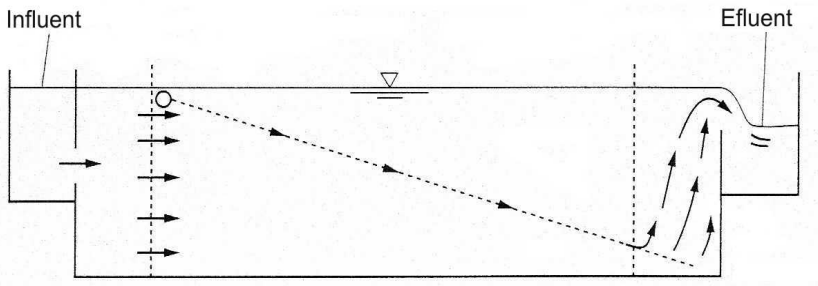
U mnogim, naročito industrijskim, otpadnim vodama suspendovane čestice imaju osobinu da se prilikom taloženja *spajaju* u veće čestice, *flokule*. Kako je flokulacija sve više izražena tokom taloženja, to putanje taloženja čestica koje flokulišu predstavljaju krive. Zbog toga se, za razliku od taloženja diskretnih čestica gde je efikasnost uklanjanja definisana samo prelivnim protokom, efikasnost taloženja čestica koje flokulišu određuje na osnovu i prelivnog protoka i vremena zadržavanja otpadne vode u taložniku.

Kad se čestice talože kroz tečnost u slobodnom padu, tečnost uklonjena česticama pomera se u smeru od nižeg prema višem i prostor između čestica toliko je veliki da proticanje vode u suprotnom smeru ne dovodi do trenja. Kad se čestice približe dnu suda i kad počnu da formiraju graničnu površinu tečnost/čvrsta supstanca, njihova brzina slobodnog pada se zaustavlja. Prikupljene čvrste čestice, ili mulj, sada polako postaju kompaktne u procesu poznatom kao usporeno taloženje**.** U otežanom taloženju, čestice su raspoređene toliko blizu jedna drugoj da se trenje nastalo brzinom vode, koja je pomerena, preklapa s kretanjem čestica. Faze u taloženju čestica u vodi su: (i) čestice padaju slobodno kroz vodu (*slobodno taloženje*); (ii) kada postanu bliže jedna drugoj, njihova brzina taloženja je ograničena i zapremina nataloženog mulja se povećava (*usporeno taloženje*); i (iii) u završnim fazama, kompresija postaje veoma spora (*kompresija*).

Ukoliko je koncentracija suspendovanih čestica u otpadnoj vodi ili aktivnom mulju povećana sile interakcije između čestica dovode do zajedničkog taloženja suspendovanih čestica praktično nezavisno od njihove veličine. Stvara se *zona* čestica koje se talože sa manje ili više oštrom graničnom površinom koja razdvaja suspendovane čestice i izbistrenu vodu. Brzina zonalnog taloženja zavisi od početne koncentracije suspendovanih čestica. Pri dnu taložnika i u gornjim slojevima taloga na dnu povećava se koncentracija suspendovanih čestica, još su izraženije sile interakcije koje ometaju taloženje i iz oblasti zonalnog taloženja dospeva se u prelaznu oblast gde brzina taloženja zavisi od trenutne koncentracije suspendovanih čestica. U dubljim slojevima taloga toliko se povećava koncentracija da se stvara struktura suspendovanih čestica koje su vrlo blizu jedna drugoj i dalje taloženje se odvija vrlo sporim komprimovanjem te strukture, tj. suspendovane čestice se talože u režimu kompresije.

Taložnici za obradu suspenzija sa povećanom koncentracijom suspendovanih čestica (koje se nazivaju muljevima ili retkim muljevima) koje se zonalno talože imaju dvojaku funkciju: (1) izbistravanje, dobijanje izbistrene vode na prelivu; i (2) ugušćivanje, dobijanje ugušćene suspenzije, ugušćenog mulja, na dnu. Takvi taložnici zovu se *gravitacioni ugušćivači.* Veličina površine ugušćivača neophodna za postizanje traženog efekta ugušćivanja, odnosno tražene koncentracije ugušćenog mulja proračunava se na osnovu podataka dobijenih ogledima izvedenim u taložnoj koloni - merenjem brzina taloženja suspenzije u opsegu koncentracija koje se očekuju u zoni ugušćivanja ugušćivača.

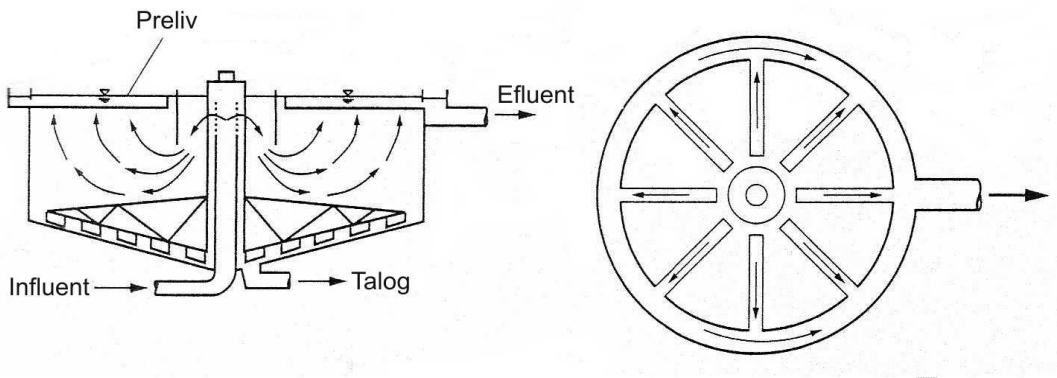
Taloženje se izvodi tako što se tok suspenzije uspori dozvoljavajući gravitacionoj sili da povuče čestice prema dnu taložnika. Taložnici se izrađuju kao pravougaoni (slika 2.18) ili radijalni (slika 2.19).



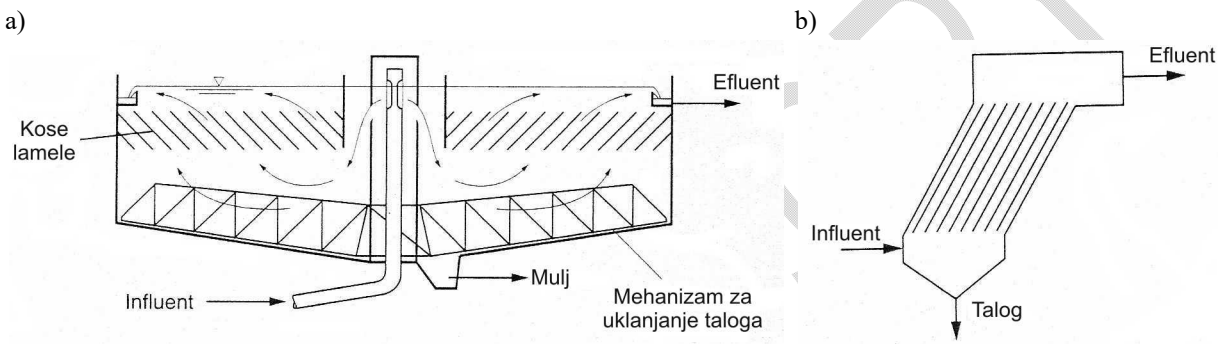
Slika 2.18. Pravougaoni taložnik

Da bi se obezbedilo dovoljno vreme zadržavanja suspenzije u taložniku u cilju efikasnog izdvajanja čestica, potrebno je da ovakvi taložnici budu velikih dimenzija. U slučaju da se ne raspolaže dovoljnim prostorom, ili ako se želi poboljšati efikasnost izdvajanja čestica u postojećem taložniku, to se može postići ugradnjom cevi ili lamela, pod određenim uglom u odnosu na dno taložnika, čime se značajno povećava površina taloženja. Cevasti i lamelarni taložnici su sličnih konstrukcija, a razlika je samo u tome da cevasti taložnici sadrže paket cevi, a lamelarni sadrže niz paralelnih ploča. Na slici 2-20 su prikazana dva tipa lamelarnih taložnika.

DO NOT COPY

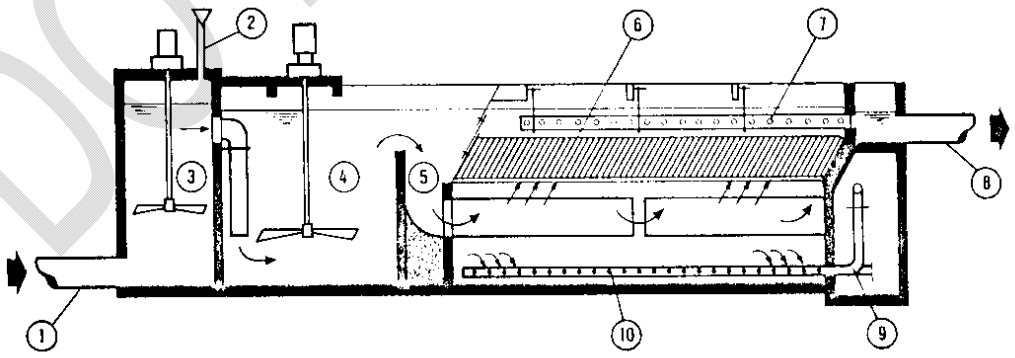


Slika 2.19. Radijalni taložnik



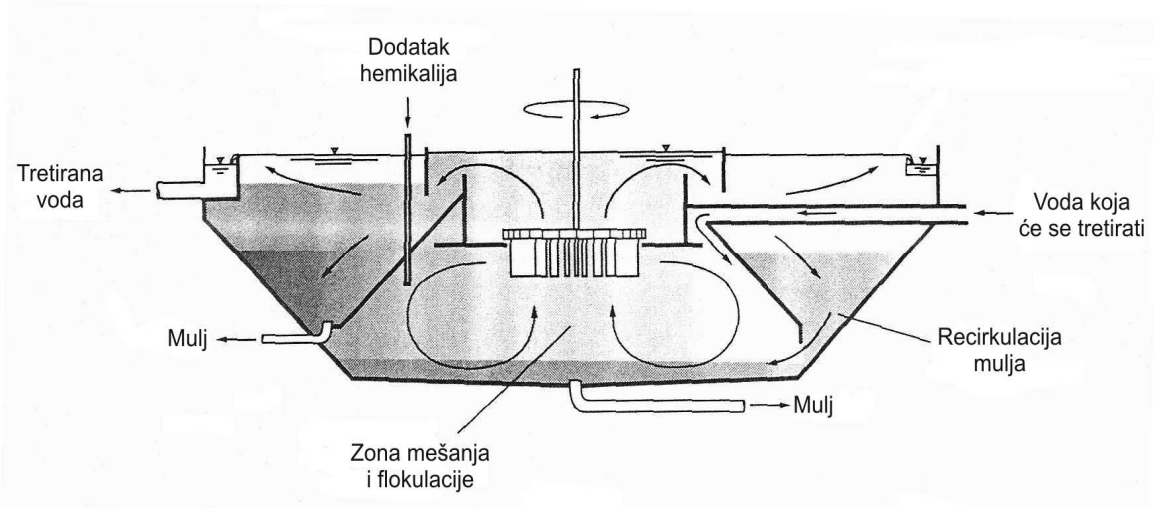
Slika 2.20. a) Standardni radijalni taložnik poboljšan ugradnjom lamela;
b) Lamelarni taložnik male površine

Na slici 2.21 je prikazan primer tipskog uređaja koji predstavlja serijski postavljen koagulator, flokulator i visokoučinski, lamelarni taložnik, gde se dodatak koagulanta, flokulacija i taloženje odvijaju u posebnim segmentima uređaja. S obzirom da koagulacija, flokulacija i taloženje nisu strogo odvojeni, to je iskorišćeno kod kombinovanih uređaja: akceleratora (slika 2.22) i pulsatora (slika 2.23), kod kojih se svi procesi odvijaju u jednoj posudi.

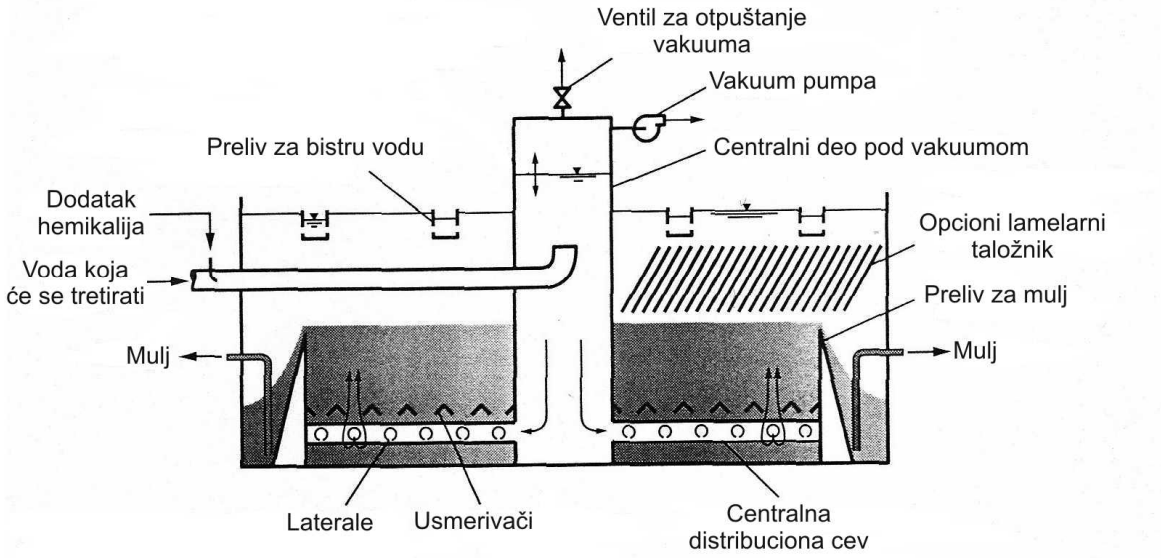


Slika 2.21. Primer tipskog postrojenja za pripremu vode Multiflo®: 1-dovod vode, 2-ubacivanje hemikalija, 3-zona brzog mešanja (koagulacija), 4-zona sporog mešanja (flokulacija), 5-napajanje taložnika, 6-pakovanje lamela, 7-izvođenje izbistrene vode na prelivu, 8-izlaz obrađene vode, 9-prihvatanje mulja, 10-izlaz mulja

DO NOT COPY



Slika 2.22. Akcelerator



Slika 2.23. Pulsator

Sirova voda i sredstva za koagulaciju se uvode u centralnu zonu akceleratora u kojoj se odvija intenzivno mešanje u cilju njihovog što boljeg kontakta. Iz ove zone voda prelazi nagore gde se zadržava određeno vreme, za koje se pospešuje formiranje flokula. Nakon toga prelazi u mirnu zonu na obodu gde se flokule talože prema dnu a izbistrena suspenzija se kreće nagore prema prelivu i uklanja iz akceleratora. Deo mulja, odnosno ugušćene suspenzije se izvodi iz taložnika, a deo se vraća u zonu mešanja čime se omogućava brža flokulacija, primena manje količine sredstava za koagulaciju i flokulaciju i formiranje gustog taloga.

Pulsator je uređaj kod koga se voda i hemikalije uvode u centralni deo, iz koga se periodično (obično svakih 60 s) uvode sa dna u sloj mulja koji pospešuje flokulaciju. Voda se kreće prema gore i odvodi na prelivu, a deo mulja koji se podigne do preliva za mulj prelazi u odeljak za mulj, odakle se povremeno izvodi iz uređaja. Nivo mulja se uobičajeno održava 2 do 3 m ispod nivoa vode u uređaju.

2.2.4. Peskolovi-hvatači peska (i šljunka)

Frakcija suspendovanih čestica u otpadnoj vodi – obično se radi o tzv. inertnim, tj. bionerazgradivim suspendovanim česticama (prašina, zemlja, pesak, šljaka, pepeo, itd. – za ove nerastvorne neorganske materije se najčeće koristi termin „pesak“) koje su značajno veće specifične mase od vode, i zato se brzo i lako talože – izaziva probleme pri prečišćavanju otpadnih voda, jer se na svim mestima na kojima otpadna voda usporava proticanje (kanalizacioni šahtovi, bazeni, itd.) stvaraju naslage - talozi koji se teško čiste. Sem toga, inertne čestice su obično i abrazivne, tako da oštećuju pokretne delove u postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda, kao što su lopatice mešalica, i impeler pumpi. Pored toga „pesak“ se taloži i „cementira“ dno anaerobnog reaktora, primarnog taložnika i bioaeracionih bazena, što dovodi do gubitka korisne zapremine.

Uklanjanje frakcije lako taloživih suspendovanih čestica (napomena: ostale suspendovane čestice se uklanjaju kasnije) zasniva se na njihovoj značajno većoj specifičnoj masi od vode, na primer specifična masa kvarcnog peska je 2,65 g/cm^3, tako da se kratkotrajnim zadržavanjem vode, u toku 3-5 minuta, u odgovarajućoj komori, tzv. *hvataču peska*, postiže njihovo taloženje; dok ostale suspendovane čestice, čija je brzina taloženja znatno manja tako da ne stignu da se istalože u hvataču peska, bivaju iznete sa strujom otpadne vode. Sa dna hvatača peska se zatim nastali talog uklanja ručno ili mehanički.

Hvatači peska su deo PPOV i obično se nalaze neposredno nakon uređaja za zaštitu od grubog i vlaknastog materijala (npr. rešetke). Oni su dizajnirani tako da se samo pesak (i šljunak) odvaja, što se postiže podešavanjem brzine vode kroz peskolov na 0,3 m/s, dok lakše materije nastavljaju kretanje sa strujom vode. Postoje tri vrste peskolova:

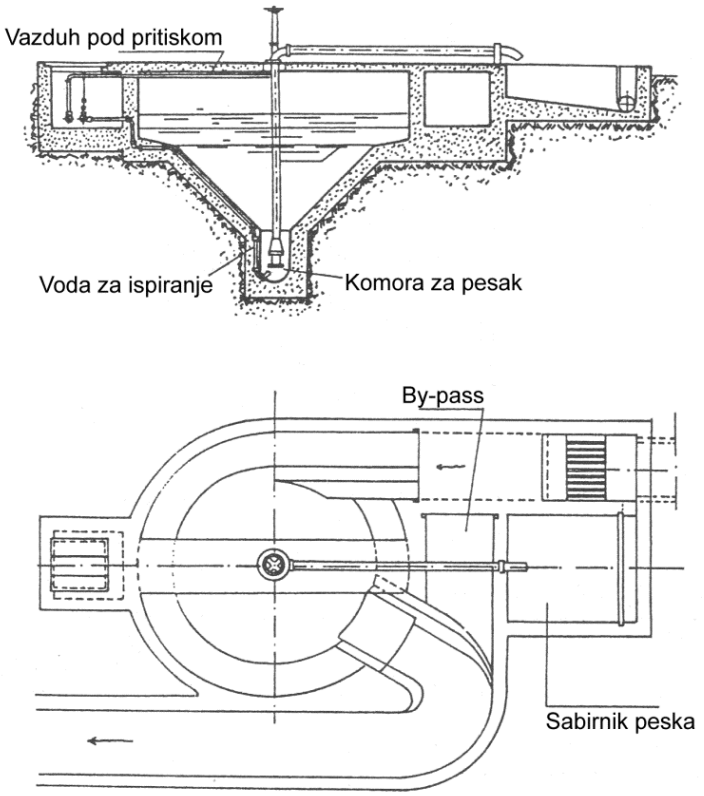
1) *horizontalni peskolovi* kanalnog tipa, koji održavaju željeni protok u kombinaciji sa Venturijevim suženjem, pogodan za tokove sa visokom fluktuacijom otpadne vode;
2) *peskolovi sa kružnim komorama*, gde se voda tangencionalno uvodi, sadržaj se raspodeljuje tako da se usled kretanja pesak izdvoji u centru komore, odakle se izdvaja vazdušnom strujom. Ovaj tip komore je manje pogodan za promenljive protoke (slika 2.23); i
3) *aerisani peskolovi*, gde se kretanje sadržaja izaziva uvođenjem/ubrizgavanjem vazduha, prilikom čega se postiže potrebna brzina protoka na dnu komore (slika 2.24).

U aerisnim peskolovima, kontroliše se dovod vazduha u rezervoar. Brzina vazduha mora da se podesi tako da je dovoljno niska da se pesak odvoji od otpadne vode, ali dovoljno velika da održi organske materije u suspenziji.

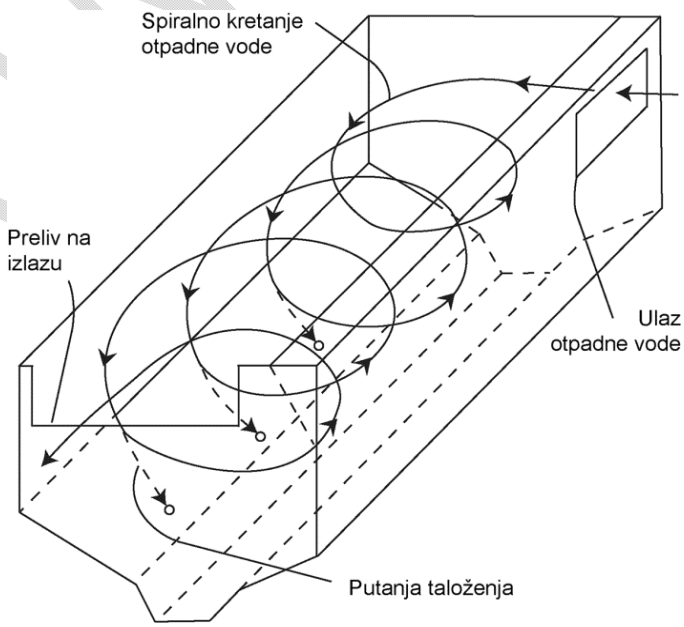
Sistem za pranje ili klasifikaciju peska mora biti takav da ukloni sav organski materijal iz peska, koji se meri kao sadržaj volatilnih materija u materijalu (gubitak žarenjem). Kontrola u sistemu za pranje se zasniva na podesivoj brani i kontroli protoka vode za pranje. Efikasnost ciklona se može promeniti menjanjem ulaznih i izlaznih otvora. Nedovoljno opran izdvojeni pesak može sadržati veliku količinu volatilnih materija, što može dovesti do razvoja neprijatnih mirisa.

DO NOT COPY

Klasifikatori peska (slika 2.25) efikasno uklanjaju organski deo iz peska. Vijak i grabulje u klasifikatoru peska su se pokazali kao pouzdani za odvajanje organskih materija iz peska. Da bi se obezbedio nizak sadržaj organskih materija u pesku potrebno je koristiti ispiranje sa vodom. Pranje peska se dešava na nižem kraju klasifikatora u cevi koja je podešena da kontroliše visinu tečnosti iznad nanesenog peska.

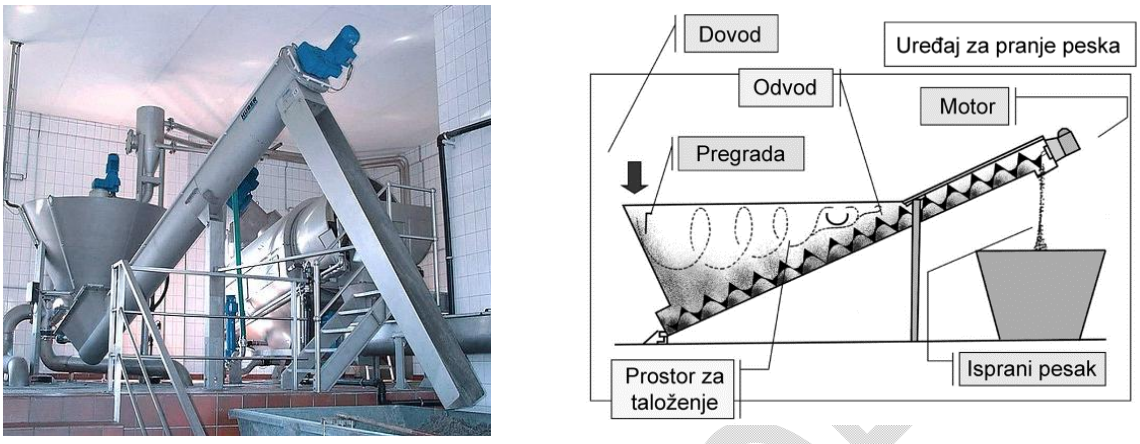


Slika 2.23. Peskolov sa kružnim komorama



Slika 2.24. Aerisani peskolov

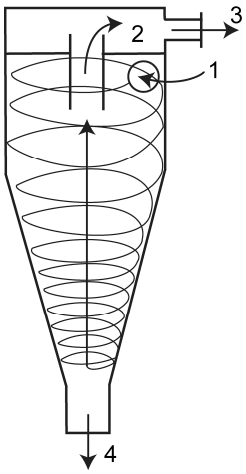
Većina mašina za pranje su opremljene sa sprej-mlaznicama za uklanjanje zalutalih nerastvorljivih materija. Za optimalno pranje, neki cikloni koriste podesivu veličinu otvora za promenu zapremine tečnosti koji se izliva sa šljunkom.



Slika 2.25. Klasifikator peska sa ispiranjem vodom i uklanjanje organske frakcije

2.2.5. Hidrocikloni

Hidrocikloni se koriste za odvajanje suspendovanih čvrstih čestica sa prečnikom od 5 do 1000 μm. Odvajanjem čestica pomoću centrifugalne sile odvija se kada tečnost ulazi u ciklon tangencijalno, pri visokim brzinama i ubrzava ka kupastom srednjem delu. Ovo stvara tečni vrtlog u ciklonu (slika 2.26). Hidrociklon se deli na četiri dela: (1) *ulazni deo*: sastoji se od cilindrične komore za snabdevanje; (2) *deo prelivanja*: lake čestice izlaze iz sistema u ovom delu, koji se nalazi na vrhu hidrociklona (3) *konusni deo*: sastoji se od površine konusnog oblika, gde brzina kretanja tečnosti povećava; ovo ubrzanje je uzrokovano uglom i geometrijom konusne površine, koja pomaže u postizanju veće centrifugalne sile; (4) *hidraulični deo*: nalazi se na dnu hidrociklona i služi za produženje perioda zadržavanja neophodnog za separaciju. Što je prečnik ciklona manji, veća je centrifugalna sila koja će biti generisana, i otpadna voda je primorana da se kreće pri oštrom zaokretu. Lake komponente izlaze iz hidrociklona pri vrhu, dok se teže komponente prikupljaju/zaostaju na dnu.



Slika 2.26. Hidrociklon: 1-ulaz otpadne vode, 2-peliv, 3-izlaz prečišćene otpadne vode, 4-izlaz suspendovanih materija

Prisustvo centrifugalnih sila u hidrociklonu i kod cenrifuge može biti zbunjujuća, međutim, oni predstavljaju dva različita uređaja. Hidrociklon nema pokretnih delova i intenzitet centrifugalne sile koja nastaje je oko 1000 puta veća od gravitacione, dok je centrifuga uređaj sa pokretnim delovima i proizvodi centrifugalne sile veće nego kod hidrociklona. Ako se čvrste čestice slegnu usled gravitacione sile u roku od dva minuta, hidrociklon će

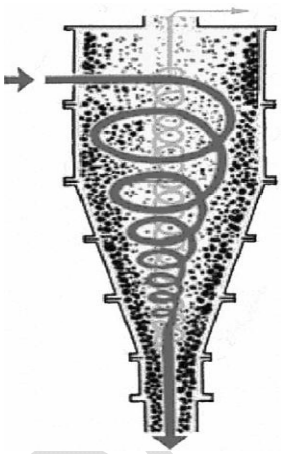
DO NOT COPY

verovatno biti izabran u svrhu separacije čestica. S druge strane, ako taloženje čestice traje više od dva minuta, onda je centrifuga bolji izbor.

Sposobnost odvajanja, kada se uporede različiti hidrocikloni, izražava se kao "D_{50} uklonjenih čestica određene veličine", što predstavlja minimalnu veličinu čestica koje su najmanje 50% uklonjene pomoću ciklona. Ove čestice se zatim odvajaju, kao talog, na dnu ciklona. Sadržaj suve materije u suspenziji je između 1-10%. Hidrociklon dizajniran za protok od 100 m^3/h zauzima oko 20 m^2.

Uklanjanje suspendovanih materija prečnika od 5-1000 μm i veliki stepen njihovog taloženja znatno poboljašava kvalitet otpadne vode, jer se time smanjuje sadržaj svih materija datog prečnika čestica (npr. veće organske čestice - smanjuje se TOC/HPK i suspendovane materije). U zavisnosti od primene, sloj mulja će se formirati na dnu hidrociklona, i on se mora adekvatno odložiti ili naknadno obrađivati (npr. insineracija).

Za preradu sirove nafte, hidrocikloni se koriste u cilju odvajanja ulja od vode, i uljanih kapljica jednakih ili većih prečnika od 30 μm, sa efikasnošću uklanjanja od 98 %. Hidrociklon bi bio idealno rešenje da ima neprestalno snabdevanje otpadnih voda koje je potrebno tretirati. Prisustvo dugih vlakana u tečnosti treba izbegavati kada se koriste hidrocikoloni. Hidrocikloni imaju širok opseg mogućnosti primena i prvenstveno se koriste kao tehnika separacije za: (i) *izdvajanje finih čestica*: uklanjanje velikih kristala u kristalizacionim sistemima; (ii) *uklanjanje velikih čestica*: kao što je uklanjanje otpada iz voćnih sokova; (iii) pripremu rastvora ili suspenzija putem kontrolisanog mešanja čvrstih čestica i vode; (iv) gravitaciono odvajanje organskog materijala iz efluenta šećerne repe; i (v) razdvajanje ulja i vode.



Slika 2.27. Hidrociklon za uklanjanje peska iz otpadne vode

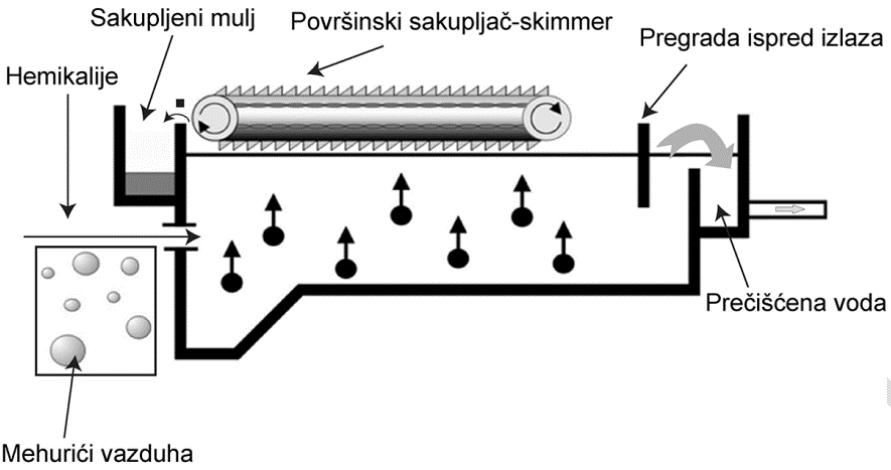
Primer (slika 2.27): cikloni koriste centrifugalne sile za razdvajanje peska od organske materije iz istaloženog materijala u peskolovu. Suspenzija ulazi u ciklon tangencijalno blizu njenog gornjeg oboda. Ova brzina stvara vrtlog koji proizvodi gustu smešu teže frakcije u donjem delu, u gornjem delu suspenzije sadrži uglavnom materijal koji sadrži organske zagađujuće materije. Na ovaj način peščani tok iz ciklona omogućuje grubo pranje neorganske frakcije. Sitnije čestice suspendovanih materija (pretežno organske prirode) koje napuštaju ciklon kroz otvor blizu vrha vraćaju se u proces tretmana. U nekim sistemima, mehanički mikser indukuje centrifugalni efekat.

2.2.6. Flotacija

Flotacija, po pravilu sa vazduhom, koristi se za uklanjanje suspendovanih čestica malih specifičnih masa i emulgovanog ulja, kao i za koncentrisanje muljeva koji nastaju u procesu prečišćavanja otpadne vode. Po načinu stvaranja mehurića razlikujemo flotaciju sa mehanički dispergovanim vazduhom, i rastvorenim vazduhom. Mehurići vazduha se „lepe" za suspendovane čestice (ili kapljice ulja i nafte) čineći da njihova efektivna gustina bude

DO NOT COPY

manja od gustine vode. Usled toga čestice isplivavaju na površinu, odakle se uklanjaju (slika 2.28).



Slika 2.28. Šema flotacije

Flokulanti, kao što su soli aluminijuma i gvožđa, aktivni silicijum-dioksid i razni organski polimeri, obično se koriste kako bi potpomogli procesu flotacije. Njihova funkcija, osim koagulacije i flokulacije, jeste da stvori površinu ili strukturu sposobnu da apsorbuje ili zarobi mehuriće gasa. Postoje tri metode flotacije koje se razlikuju prema načinu dodavanja gasa (obično vazduha):

1. *Vakuum flotacija*: a) gas se rastvara na atmosferskom pritisku; b) smanjuje se pritisak; c) nastajanje mehurića koji podižu čestice na površinu;
2. *Flotacija indukovanim gasom (IGF)/flotacija indukovanim vazduhom (IAF),* gde se fini mehurići uvode u otpadne vode indukcijom uređajima kao što su Venturi ili jonizujuće ploče;
3. *Flotacija rastvorenim gasom (DGF)/flotacija rastvorenim vazduhom (DAF),* gde se gas rastvara u otpadnoj vodi pod pritiskom (0,4-0,8 MPa ili 1,0-1,2 MPa za jedinjenja aluminijuma), ili delu ukupnih otpadnih voda, a potom se smanjuje pritisak što rezultuje formiranjem mehurića gasa/vazduha.

Flotacija sa dispergovanim vazduhom, kod koje se mehurići vazduha stvaraju proticanjem vazduha kroz difuzer ili mehaničkim raspršavanjem vazduha. Ovako dobijeni mehurići su obično suviše veliki za izvođenje zadovoljavajuće flotacije. Ova flotacija se najčešće koristi kod izdvajanja masti i ulja u primarnom (mehaničkom) tretmanu komunalnih otpadnih voda.

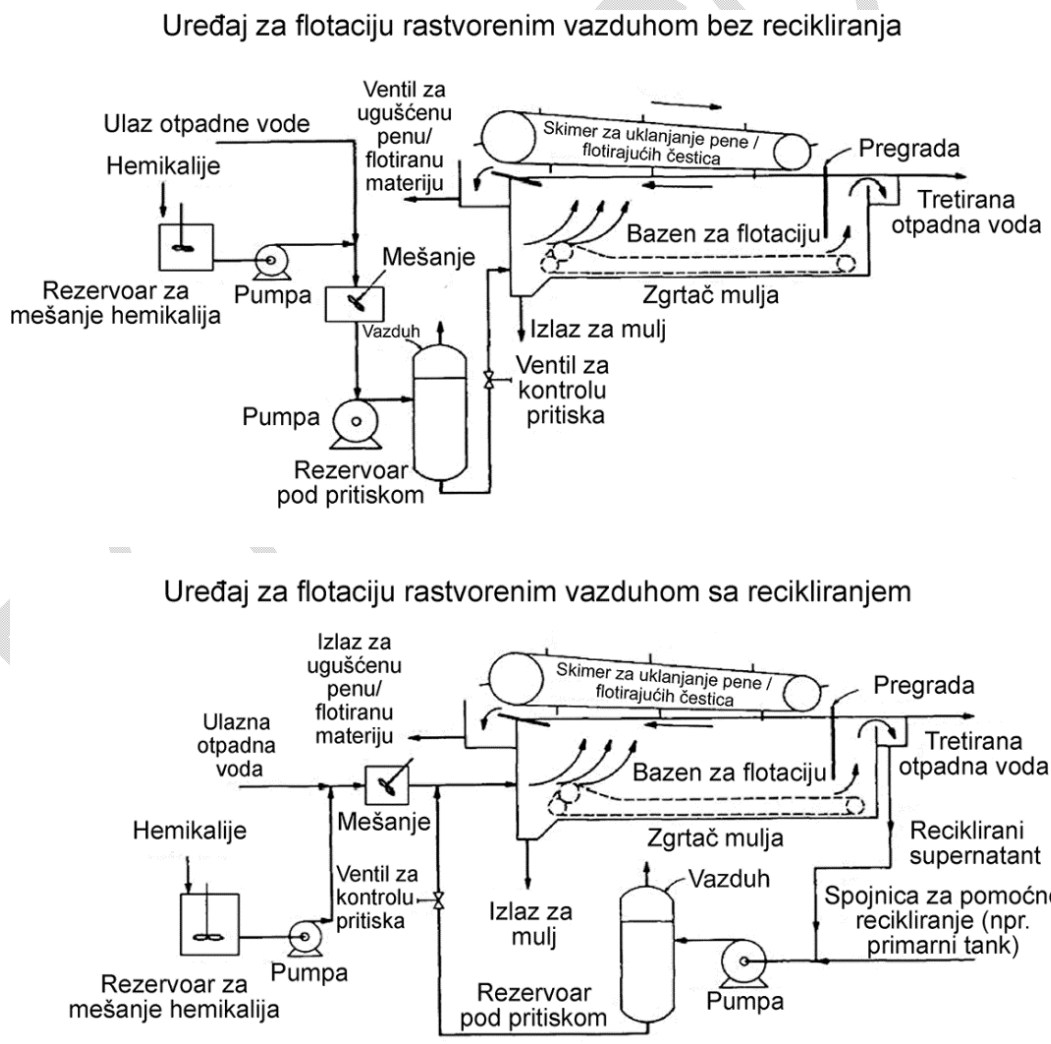
Na slici 2.29 prikazan je skimer za skidanje koncentrata (pene) sa površine flotacione ćelije. Konvencionalan uređaj za flotaciju pod pritiskom je prikazan na slici 2.30.

U zavisnosti od sadržaja otpadnih voda, postoji mogućnost za potrebom pokrivanja flotacionog rezervoara, kako bi se smanjilo ispuštanje nastalih štetnih gasova, bez tretmana, u atmosferu. Neophodno je da objekat bude izgrađen tako da uključuje i objekte neophodne za skladištenje flokulanta/koagulanta i prikupljenog materijala sa površine rezervoara koji je u skladu sa potrebama istih.

DO NOT COPY

Flotacija se koristi za uklanjanje suspendovanih (čvrstih) materija, ulja, masti i HPK. Uklanjanje organskih materija zavisi od njihovog oblika, odnosno zavisi od toga da li se nalaze u čvrstom i/ili suspendovanom obliku.

Slika 2.29. Flotacija rastvorenim vazduhom (eng. Dissolved air flotation – DAF)



Slika 2.30. Flotacija rastvorenim vazduhom bez i sa recikliranjem

Efikasnost uklanjanja suspendovanih materija primenom flotacije rastvorenim gasom/vazduhom kreće se između 85 % i 98 % u zavisnosti od opterećenja otpadne vode i primenjenog tipa uređaja. Emisioni nivoi ulja i masti nakon tretmana iznose 2-15 mg/l.

2.2.7. Filtracija

Filtracija predstavlja odvajanje čvrstih čestica određenog prečnika od otpadnih voda prolaskom kroz porozni medijum. Ova tehnika se retko koristi kao samostalan tretman, obično se kombinuje sa taloženjem ili flotacijom. Filteri obično zahtevaju operaciju čišćenja, sa obrnutim protokom sveže vode (kontrastrujno), a nagomilani (isfiltrirani) materijal se vraća u rezervoar za sedimentaciju. Najčešće korišćeni tipovi filter sistema uključuju: (1) *filtere sa granulisanim punjenjem*, ili peščane filtere, koji se široko koriste kao uređaji za prečišćavanje otpadnih voda, uglavnom se koriste kada je nizak sadržaj čvrstih materija; (2) *rotacione vakuum filtere*, koji se koriste za tretman kanalizacione vode i uklanjanje aktivnog mulja, efikasnost zavisi od strukture materijala za filtraciju; (3) *rotacione vakuum filtere*, koji se koriste za obezvodnjavanje mulja; (4) *membranske filtere*; (5) *trakaste filter prese*, koje se u velikoj meri koriste za uklanjanje vode iz aktivnog mulja; i (6) *filter prese, koje se obično koriste za odvajanje vode od aktivnog mulja*, ali i za odvajanje tečnosti od čvrstih materijala, pogodne su kada je visok sadržaj čvrstih čestica.

Najčešće se filteri koriste na većim postrojenjima prečišćavanja otpadnih voda (protok veći od 1000 m^3/dan) su: (i) konvencionalni filteri sa protokom na dole (jednoslojni, dvoslojni i višeslojni); (ii) filteri sa dubokim slojem ispune; (iii) kontinualni dubinski filter sa protokom vode na gore; (iv) Fuzzy filter; i (v) filter sa pulsirajućom ispunom. Takođe se koriste i dvostepeni filteri sa visokim slojem ispune koji se koristi za uklanjanje fosfora. Filteri pod pritiskom, koji rade na isti način kao i gravitacioni filteri, koriste se u manjim postrojenjima.

Materijali za filtraciju se mogu okarakterisati u pogledu kriterijuma kao što su: (i) veličina pora, tj. veličine čestica koja može proći kroz filter medijum; (ii) propustljivost, visoka permeabilnost je praćena niskim padom pritiska; (iii) hemijska inertnost u odnosu na filtrirani medijum; (iv) mehanička snaga u odnosu na opterećenje pomeranja filter tkanine; i (v) glatka površina koja potpomaže uklanjanje filter pogače.

Suspenzija koja se sastoji od relativno finih, mekih ili stišljivih čvrstih materija, često zaguši ili blokira filterski medijum, osim ako se blokiranje spreči filterskim pomoćnim materijalima, tj. inertnim, zrnastim materijalom. Ovi pomoćni filterski medijumi formiraju sloj koji je propustljiv za filtrat i istovremeno obavlja funkciju “nestišljive“ filter pogače. Zadržane čestice se deponuju na pomoćnom filter materijalu. Primeri pomoćnih filterskih dodataka su Fulerova zemlja, granulisani aktivni ugalj, celulozna vlakna, drvna pulpa, papir, pulpa šećerne trske, plastika itd. Pomoćni filter materijali se koriste u predtretmanu, tj. sloj za filtraciju se taloži (naplavni filteri) pre nego što glavna filtracija počne. Tokom procesa filtracije, neprekidno se, u obliku suspenzije, dodaje medijum koji se koristi za predfiltraciju, kako bi se održao potreban odnos za pravilno funkcionisanje i efikasnu filtraciju.

Pomoću filtracije, moguće je ukloniti do 99,99% suspendovanih materija iz otpadne vode, čime se postižu emisioni nivoi manji od 10 mg/l.

DO NOT COPY

Prilikom filtracije vode kroz porozan filtracioni sloj od zrnastog materijala dolaze do izražaja u većoj ili manjoj meri različiti fizički i hemijski mehanizmi. Neke od suspendovanih čestica se zadržavaju na površini iznad filtracionog sloja, jer su suviše velike da uđu u njega. Druge, pak prodiru u sam fillracioni sloj, u kome se zadržavaju na površini granula filterskog materijala na većoj ili manjoj dubini, pri čemu dolaze do izražaja pojave sedimentacije, Brownovog kretanja, difuzije, ili pak, slučajnog kontakta. Vezivanje čestica zamućenja za granule filtracionog sloja može biti pod uticajem elektrostatičkog privlačenja, Van der Waalsovih sila, gravitacionih sila, ili hemijske adsorpcije. Ako se sve ovo uzme u obzir, jasno je da je teorija filtracije vrlo složena, i da se proračun brzine filtracije najčešće obavlja na osnovu različitih teorija zasnovanih na manjim ili većim aproksimacijama, ili, pak, na empiriji.

Kada se koriste granulisani filteri, kao što je npr. pesak, materijal od povratnog pranja, obično se vraćaju u proces, u zavisnosti od mesta nastanka, npr. iz bazena za sedimentaciju ili iz bazena sa aktivnim muljem PPOV. Peščani filteri zahtevaju manju količinu vode za pranje (4-7% od ukupne, naknadno tretirane vode), pa se iz tog razloga filtracija kroz pogaču primenjuje samo u posebnim slučajevima tretmana otpadnih voda.

Procesna oprema može biti značajan izvor buke koja se može kontrolisati izolacijom glavnih izvora. Ako se tretira voda koja sadrži isparljive materije, biće potrebno upotrebiti filtere pod pritiskom i filter prese koje se smeštaju u kućišta, pri čemu se izduvni vazduh prikuplja sistemom gasovoda i potrebno ga je dalje tretirati kako bi se smanjila emisija zagađujućih materija u vazduh.

Filtracija se u tretmanu otpadnih voda koristi kao završno razdvajanje faza nakon taloženja ili flotacije, ukoliko se želi postići niska emisija čestica kao što su: (i) flokule, hidroksidi teških metala, pesak i sl.; (ii) aktivni mulj iz PPOV, u cilju poboljšanja kvaliteta biološki tretirane otpadne vode; (iii) različite čestice iz procesa obezvodnjavanja mulja, flokula itd.

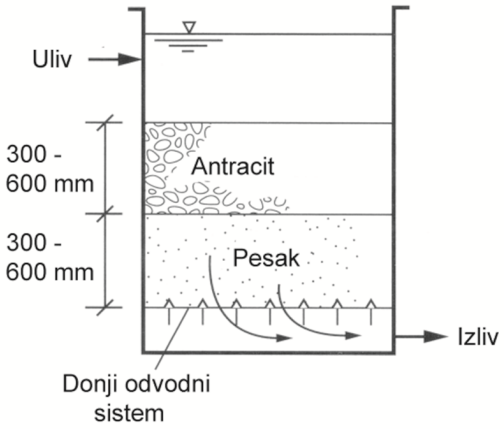
Filtracija se ne može primeniti za uklanjanje koloidnih i emulgovanih materija, osim ukoliko se prethodno ne vrši njihova aglomerizacija hemijskim tretmanom. Fino dispergovane i sluzave čvrste materije se mogu odvajati filter medijumom, osim ukoliko se ne koriste adekvatni pomoćni uređaji ili pomoćna oprema.

Prednosti filtracije se ogledaju u visokoj efikasnosti separacije suspendovanih materija, pri čemu se mogu ukloniti i drugi specifični polutanti, npr. ulja, pod određenim uslovima. Pored toga, prednost filtracije je i mogućnost rada na širokom opsegu radnih uslova. Pored već (gore) navedenih nedostataka potrebno je navesti i mogući proboj kroz filter što može izazvati prekomerno zagađenje vode usled oslobađanja prethodno isfiltriranog materijala.

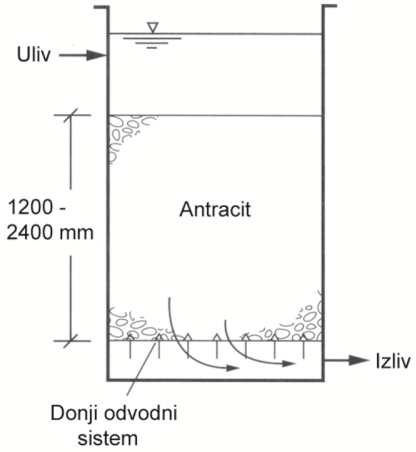
Konvencionalni peščani filter (slika 2.31)**.** Otpadna voda koja sadrži suspendovane materije se uvodi na vrhu filtera koji koristi jednoslojni, dvoslojni ili višeslojni medijum. Najčešće se koriste pesak ili antracit jednoslojni, kada su pomešani, ili kao dvoslojni medijum kada se sipa sloj antracita preko sloja peska. Ostale kombinacije uključuju aktivni ugalj i pesak, smola i pesak ili smola i antracit. Višeslojni medijumi se obično sastoje od sloja antracita preko sloja peska preko sloja garnita ili ilmenita. Ostale kombinacije uključuju: (1) aktivni ugalj, pesak i antracit, (2) otežane okrugle smolne perle, antracit i pesak, (3) aktivni ugalj, pesak i granit.

DO NOT COPY

Filter sa dubokim slojem ispune (slika 2.32). Ovaj filter je sličan konvencionalnom filteru, s tim što je dubina ispune i veličina zrna ispune (uglavnom antracit) veća. Zbog veće dubine i veće srednje veličine zrna (pesak ili antracit) više čvrstih materija se može sakupiti u ispuni i produžava se vek trajanja filtracionog ciklusa. Maksimalna veličina filtera zavisi od mogućnosti pranja filtera. Filteri sa dubokim slojem nisu u potpunosti fluidizovani tokom pranja. Da bi se postiglo bolje pranje, sa vodom se ubacuje i vazduh za bolje ribanje ispune.



Slika 2.31. Konvencionlni peščano/antracitni filter sa tokom na dole



Slika 2.32. Filter sa dubokim slojem ispune

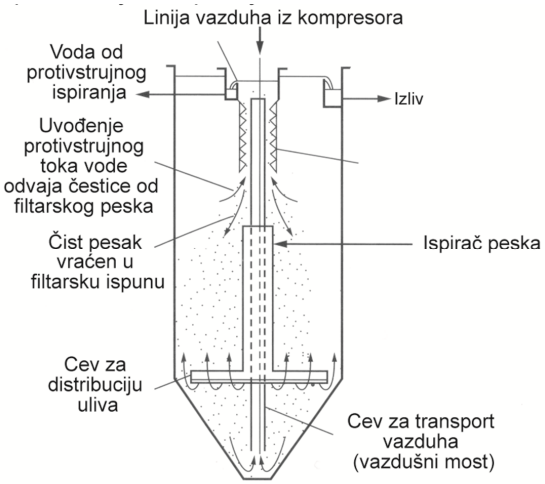
Kontinualni dubinski filter sa uzvodnim protokom (slika 2.33). Otpadna voda koja treba da se prečisti se uvodi na dnu filtera, pa naviše protiče kroz niz vertikalnih cevi i ravnomerno se distribuira u ispunu od peska. Voda se kreće naviše dok se pesak kreće naniže. Čist efluent se preliva iz filtera. U isto vreme, čestice peska zajedno sa suspendovanim materijama uvlače se u cev koja se nalazi u sredini filtera. U nju se sa dna pušta mala zapremina komprimovanog vazduha, koja izbacuje pesak i čestice nakupljenje na njemu, čime se stvara fluid sa gustinom manjom od 1. Nečistoće se spiraju sa čestica peska pri turbulentnom kretanju naviše. Kada fluid dođe do vrha cevi, gusta suspenzija sa nečistoćama se preliva i odbacuje. Struja čiste vode se pušta nagore, suprotno kretanju peska, u sekciji za pranje, i ona sa sobom nosi čestice i otpadnu vodu. Pošto pesak ima veću brzinu taloženja, njega voda ne nosi van filtera, već se tom prilikom pere. Čist pesak se vraća na vrh filtera, čime se omogućava neprekidni kontinuirani protok filtrata i otpadne vode iz pranja.

***Fuzzy* filter** (slika 2.34). Filter sa sintetičkom ispunom razvijen je prvo u Japanu i koristi se za filtraciju prečišćene otpadne vode. Neobične karakteristike filtera su: (i) poroznost filterske ispune može da se podesi kompresijom ispune; i (ii) visina filterske ispune se povećava mehanički prilikom pranja. Ispuna je visokoporozni sintetički material napravljen od plastičnih materija, koji dozvoljava da voda prolazi kroz medijum za razliku od peska i antracita kada prolazi oko medijuma. Poroznost nekompaktnog medijuma se procenjuje na oko 88 do 90%, a poroznost cele ispune na 94%. U režimu filtriranja sekundarna otpadna voda se uvodi sa dna filtera i kreće se naviše kroz medijum, koji drže dve ploče, i izlazi na vrhu. Prilikom pranja filtera gornja ploča se podiže mehanički. Dok se nastavlja protok vode, vazduh se simultano uvodi sa leve i desne strane ispod donje porozne ploče, što čini da se medijum kreće obrtno. Čišćenje se postiže prolaskom vode i trenjem filterskog medijum jedan o drugi.

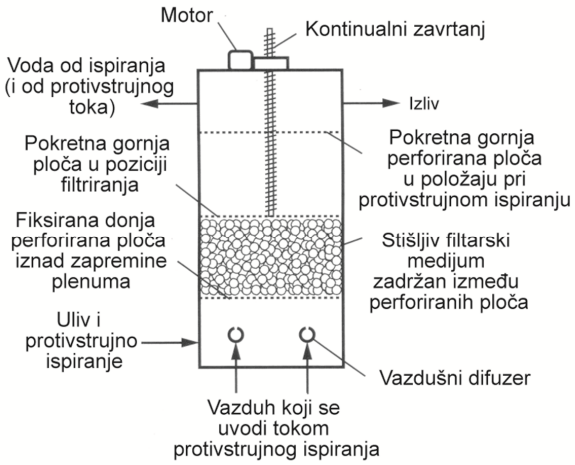
DO NOT CU

Voda za pranje, koja sada sadrži čestične materije odstranjene sa filterskog medijuma, šalje se dalje na naknadnu obradu. Nakon pranja, kako bi se filter vradio u rad, gornja porozna ploča se spušta u prvobitni položaj, vrši se kratko ispiranje i nastavlja se sa radom.

Filter sa pulsirajućom ispunom je gravitacijski filter sa nizvodnim protokom otpadne vode kroz tanak sloj sitnog peska (slika 2.35). Sloj peska se koristi za akumulaciju čvrstih čestica, za razliku od drugih filtera sa tankim slojem gde se čestice sakupljaju na površini peska. Neobična karakteristika ovog filtera je upotreba vazdušnog pulsera, koji omogućava rastresanje sloja peska tako da se suspendovane materije iz vode zadržavaju u pesku. Proces se odvija tako što se određena zapremina vazduha, koja je zadržana ispod sloja peska, pusti na gore kroz filterski sloj čime se razbija površina čvrstih čestica i obnavlja površina peska. Povremeni impulsi vazduha uzrokuju komešanje medijuma, unošenje suspendovanih materija u medijum i regenerisanje površine peska. Filter nastavlja sa radom sve dok se ne postigne kritični pad pritiska, kada se mora izvršiti pranje kako bi se uklonile čestice iz peska. U toku normalnog rada filtera, prostor ispod filtracionog medijuma nije poplavljen kao što je slučaj sa konvencionalnim filterom.



Slika 2.33. Kontinualni dubinski filter sa uzvodnim protokom



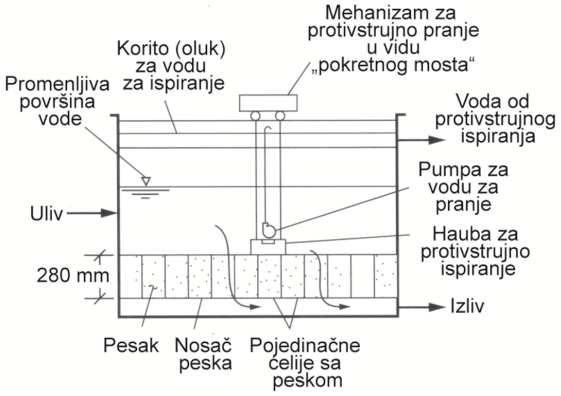
Slika 2.34. *Fuzzy* filter

Dvostepeni filter (slika 2.36). Dvostepeni filtracioni proces se koristi za uklanjanje mutnoće, ukupnih suspendovanih čestica i fosfora. Dva serijski vezana kontinualna dubinska filtera sa uzvodnim protokom se koriste za dobijanje efluenta visokog kvaliteta. Krupnija ispuna se koristi u prvom filteru kako bi se povećalo kontaktno vreme i smanjilo začepljenje. Sitnija ispuna se koristi u drugom filteru za uklanjanje čestica koje su prošle kroz prvi filter. Voda korišćena za pranje drugog filtera, koja sadrži sitne čestice i rezidual koagulanta, vraća se u proces filtracije kako bi se povećalo formiranje flokula u prvom filteru.

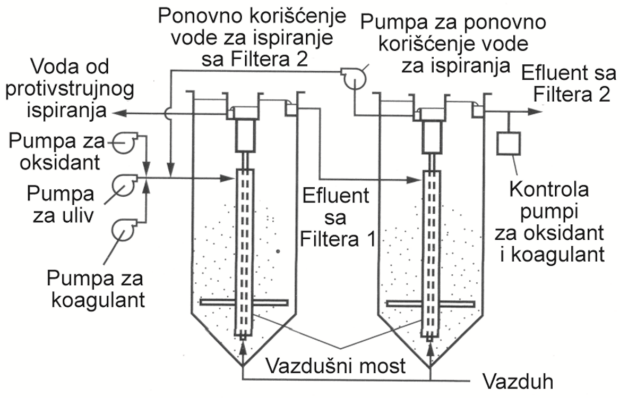
Filteri pod pritiskom (slika 2.37). Ovi filteri rade na isti način kao i gravitacioni filteri i koriste se u manjim postrojenjima. Jedina razlika je ta, što se filtracija kod filtera pod pritiskom izvodi u zatvorenom sistemu, gde se pritisak postiže korišćenjem pumpe. Filteri pod pritiskom su dizajnirani da rade sa većim padom pritiska, što rezultuje dužim vekom trajanja faze filtracije i smanjenjem potrebe za pranjem. Međutim, pranje filtera se ne praktikuje isto kao kod ostalih filtera zbog mogućnosti formiranja blatnih grudvica.

DO NOT COPY

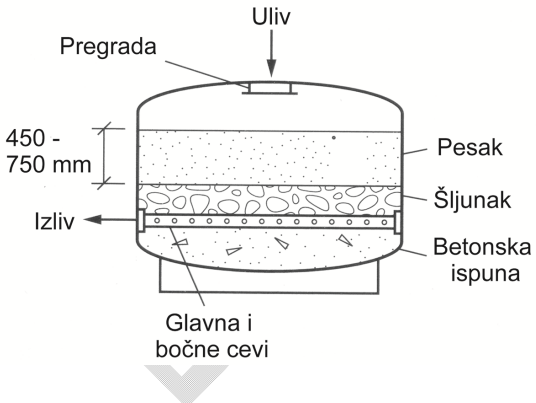
Filter sa pokretnim mostom (slika 2.38) ima kontinualni protok, automatsko potivstrujno pranje, filter sa granulisanom ispunom. Dno filtera je podeljeno horizontalno u dugačke nezavisne filterske ćelije. Svaka filterska ćelija sadrži oko 280 mm ispune. Tretirana otpadna voda teče kroz ispunu gravitaciono i izlazi u komoru sa čistom vodom preko porozne ploče sa polietilenskim odvodom. Svaka ćelija posebno se pere protivstrujno, preko pokretnog mosta, dok ostale ćelije ostaju u radnom režimu. Voda korišćena za pranje se pumpa direktno iz komore za prečišćenu otpadnu vodu na gore kroz ispunu i deponuje u korito za vodu od protivstrujnog pranja. Tokom ciklusa protivstrujnog pranja, otpadna voda se filtrira kontinuirano kroz ćelije koje nisu u ciklusu pranja. Mehanizam protivstrujnog pranja uključuje i pumpu za površinsko pranje da bi se sprečilo površinsko matiranje i stvaranja blatnih loptica u ispuni. Protivstrujno pranje se naziva semi-kontinuirano, jer se izvodi po potrebi.



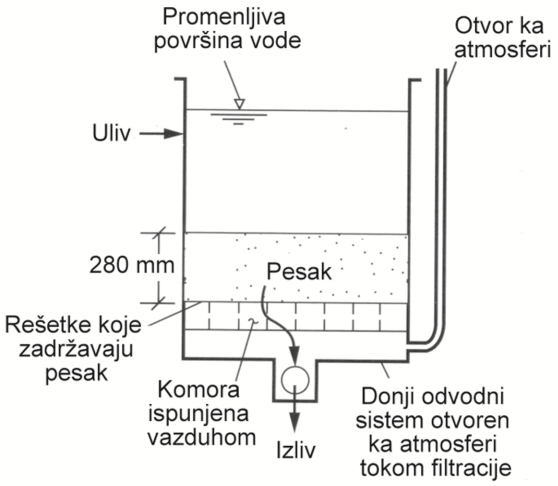
Slika 2.35. Filter sa pulsirajućom ispunom



Slika 2.36. Dvostepeni filter



Slika 2.37. Filter pod pritiskom



Slika 2.38. Filter sa pokretnim mostom

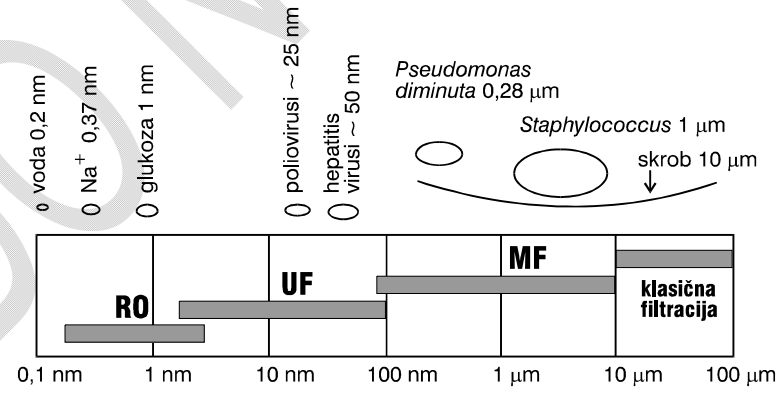
Faktori koji se moraju razmotriti prilikom odabira filtera su: (i) kvalitet efluenta; (ii) karakteristike vode koja se prečišćava; (iii) tip filtera koji će se koristiti: komercijalni ili posebno dizajniran za dato postrojenje; (iv) brzina filtracije; (v) pokretačka sila filtracije; (vi) broj i veličina filtracionih jedinica; (vii) zahtevi pranja filtera; (viii) potreba za pilot istraživanjima; i (ix) veličina rezervora za vodu za ispiranje. Karakteristične veličine za neki filter su: kapacitet filtera koji odgovara količini profiltrirane vode po m^2 filtera između dva

pranja, brzina filtracije koja se najčešće izražava u $m^3/m^2 \cdot$dan i pad pritiska u filtru koji i određuje brzinu filtracije. Pri prolasku filtrata kroz filtarsko sredstvo dolazi do pada pritiska usled trenja filtrata o čestice ispune i unutrašnjeg trenja (viskoziteta) filtrata. Za proračun pada pritiska koriste se empirijski modeli ili modeli zasnovani na pojednostavljenim teorijama filtracije. Radi pojednostavljenja se razmatra filtracija bistre tečnosti kroz filtracioni sloj koji se sastoji od sfernih čestica jednake veličine.

2.2.8. Membranska filtracija

Membranski procesi separacije su procesi u kojima dolazi do razdvajanja suspenzije i/ili rastvora kroz polupropustljivu (semipermeabilnu) membranu. Da bi do razdvajanja došlo potrebna je pogonska sila, i to je obično pritisak, a u slučaju razdvajanja jonizovanih materija to može da bude električna struja. Ukoliko se koristi pritisak, u zavisnosti od selektivne propustljivosti membrane razlikujemo *mikrofiltraciju* (MF) – membrana zadržava suspendovane i koloidno dispergovane čestice, *ultrafiltraciju* (UF) – membrana zadržava veće molekule rastvorenih materija (većinu organskih materija), i *reverznu osmozu* (RO) – membrana propušta praktično samo rastvarač, što ilustruje slika 2.39. Odnosno, mikrofiltracija uklanja čestice veće od oko 0,1 μm, ultrafiltracija uklanja komponente veće od 1 nm a reverzna osmoza materije čiji su molekuli manji od 1 nm. Treba napomenuti da se membranski proces koji razdvaja komponente veličine 1-5 nm često definiše kao *nanofiltracija* (NF), a da tek iza toga sledi ultrafiltracija (preko 5 nm).

U slučaju pripreme vode membranskim procesima separacije znači da se: sa mikrofiltracijom može obaviti bistrenje ali i dezinfekcija (i mikroorganizmi su „suspendovani“ u vodi); sa ultrafiltracijom uklanjaju organske materije a voda se i steriliše (uklanjaju se virusi); a sa reverznom osmozom se izvodi demineralizacija vode. Demineralizacija vode se može postići i *elektrodijalizom* (ED), kada se joni uklanjaju iz vode njihovim transportom u polju jednosmerne struje kroz semi-permeabilne jonoizmenjivačke membrane.

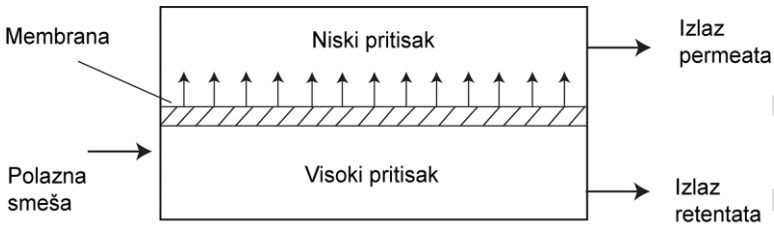


Slika 2.39. Primeri separacije pojedinih komponenti membranskim procesima

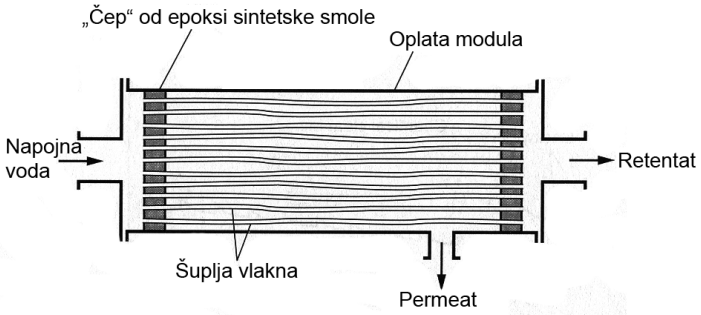
Mikrofiltracija (MF) i ultrafiltracija (UF) su membranski procesi koji zadržavaju čestice veoma malog prečnika (obično tečnost koja sadrži ove čestice), sadržanih u otpadnim vodama, na jednoj strani membrane. Tečnost koja prolazi kroz membranu se naziva permeat. Tečnost koja se zadržava se naziva koncentrat (slika 2.40). Pokretačka snaga procesa je razlika u pritisku suprotnih strana membrane.

DO NOT COPY

Membrana je „list“ materijala, sa izuzetno složenom strukturom šupljina. U tretmanu otpadnih voda sa MF i UF dominiraju membrane tipa *šuplje vlakno* (eng. *hollow fiber*), slika 2.41, spoljnjeg prečnika 0,5-2 mm, sa membranom, odnosno „zidom“ šupljeg vlakna debljine 0,07-0,6 mm, i sa „gustinom pakovanja“ membrana u modulu 1200-1700 m^2/m^3 (odnosno veličinom površine membrane koja se može „spakovati“ u jedinicu zapremine modula, što je jedan od bitnih tehno-ekonomskih faktora membranskog postrojenja).

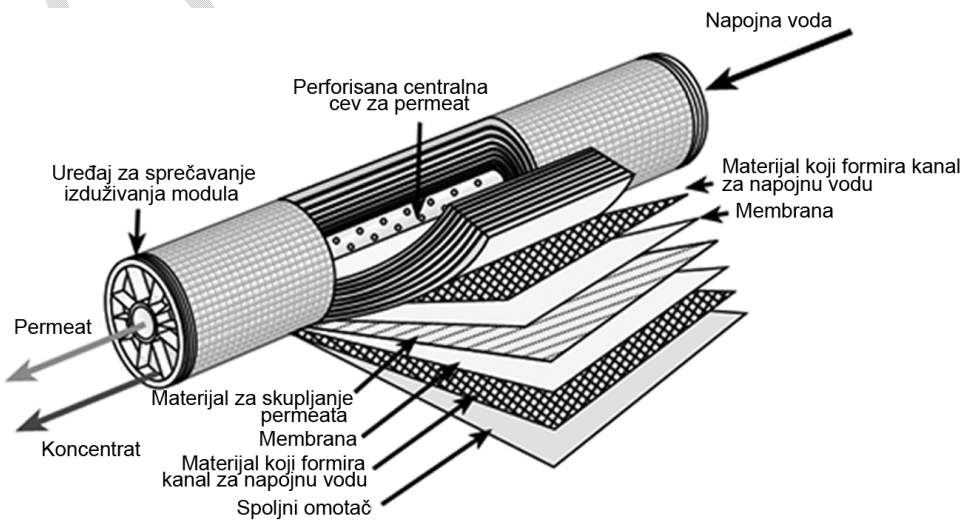


Slika 2.40. Šema rada mebranske filtracije



Slika 2.41. Modul sa membranom tipa šuplje vlakno

Dok u tretmanu vode sa nanofiltracijom (NF) i reversnom osmozom (RO) dominiraju tzv. *spiralno uvijene* membrane (eng. *spiral wound*), slika 2.42, sa gustinom pakovanja 700-1000 m^2/m^3, a koriste se i membrane tipa fino šuplje vlakno (eng. *hollow fine fiber*), nalik vlasima kose, sa spoljnim prečnikom od samo 0,085 mm i ekstremno velikom gustinom pakovanja: 5600-7400 m^2/m^3.



Slika 2.42. Modul sa spiralno uvijenom membranom

Membrane koje se koriste za MF i UF su "tipa pora", koje rade kao sita. Rastvarač i čestice molekularnih veličina mogu proći kroz pore, dok se suspendovane i koloidne čestice, bakterije, virusi i krupniji makromolekuli zadržavaju (tabela 2.5).

Tabela 2.5. Karakteristike mikrofiltracije i ultrafiltracije

Parameter	Mikrofiltracija	Ultrafiltracija
Dimenzije pora (μm)	0,1–1	0,001–0,1
Operativni pritisak (MPa)	0,02–0,5	0,2–1
Dimenzije uklonjenih čestica (nm)	> 100, uključujući bakterije	10–100, uključujući makromolekule, viruse, koloidne čestice. 1.000–100.000 g/mol
Protok permeata (l/(m^2·h))	50–1.000	< 100
Brzina poprečnog toka (m/s)	2–6	1–6
Tip membrane	Polimerne ili keramičke	Polimerne ili keramičke
Konfiguracija membrane	Sa šupljim vlaknima ili cevaste	Sa šupljim vlaknima ili cevaste

Membrane za MF i UF su dostupne u nekoliko konfiguracija i materijala. Optimalna modifikacija za određenu primenu će zavisiti od prirode otpadnih voda, jer različiti materijali imaju različitu otpornost na rastvorene materije. Membranski materijal za MF obuhvata staklena vlakna, polikarbonat, poliviniliden-fluorid, acetat celuloze i poliamid.

Pogodni materijali za UF membrane su obično organski polimeri, npr. acetat celuloza, poliamid, polikarbonat, polivinilhlorid (PVC), polisulfon, polietar-sulfon, poliacetal, kopolimeri akrilonitrila i vinil-hlorida, polielektrolitski kompleksi, umreženi polivinil alkohol ili poliakrilati. Poliviniliden-fluoridne membrane imaju tu prednost da se mogu očistiti jakim kiselinama, kaustičnom sodom i sredstvima za beljenje.

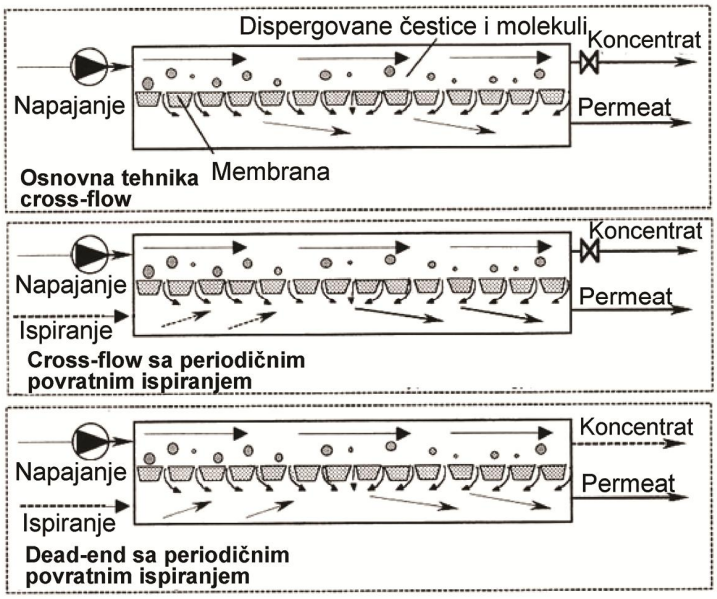
Mikrofiltracija može da se izvodi kao *statička* i *dinamička* filtracija. U slučaju statičke mikrofiltracije membrana „pregrađuje" tok (*dead-end*), fluid prolazi kroz membranu a čestice veće od otvora pora zaostaju na membrani. Filtracijom izdvojene čestice stvaraju sloj koji progresivno prepokriva površinu membrane izazivajući pad protoka da bi vremenom, povećanjem debljine sloja, došlo do potpune blokade membrane i prestanka filtracije. Kod dinamičke mikrofiltracije fluid sa suspendovanim česticama teče *duž* membrane, tangencijalno, a u *unakrsnom* toku (engleski: *cross-flow*, što je inače opšteprihvaćeni termin) – kroz membranu – filtrira se otpadna voda, dok čestice zaostaju u tangencijalnom toku. Ultrafiltracija, elektrodijaliza i reversna osmoza izvode se samo u cross-flow režimu strujanja. Deo toka koji prolazi kroz membranu naziva se permeat, a deo toka tangencijalan na membranu, u kome zaostaju čestice (u slučaju ultrafiltracije makromolekuli, a u slučaju reversne osmoze i soli), naziva se retentat.

Osnovni postulat cross-flow režima rada je da se, usled proticanja fluida, čestice održavaju u suspenziji, odnosno da se ne izdvajaju na membrani, a da se, zbog dovoljno velike brzine proticanja i one materije koje su se ipak izdvojile na membrani uklone sa nje i vrate u retentat, tj. da otpadna voda svojim brzim proticanjem čisti, „riba" membranu.

U praksi dolazi, ipak, do izdvajanja suspendovanih čestica i/ili molekula rastvorka na membrani i kod cross-flow režima rada, iz više razloga: (i) membrana, i pored turbulentnog

DO NOT COPY

režima, „koči“ sloj fluida uz samu njenu površinu; a (ii) uz samu površinu membrane se povećava koncentracija čestica/rastvorka (jer se deo toka izdvaja kroz membranu). Ova pojava naziva se *koncentraciona polarizacija*, a sloj nakupljen na membrani zove se *gel-sloj* (vidi kasnije kod RO). Debljina gelsloja se dosta efikasno reguliše protivstrujnim ispiranjem membrane sa permeatom: kroz membranu se periodično, u veoma kratkim intervalima, na primer 3 sekunde svaka 3 minuta, u suprotnom smeru propušta, „vraća“, permeat. Način rada membrane je prikazan na slici 2.43.



Slika 2.43. Način rada membrana

Efikasnost smanjenja suspendovanih materija primenom mikrofiltracije i ultrafiltracije je generalno > 99%.

Membranski tretman proizvodi ostatak (koncentrat) od približno 10% početne zapremine tretirane otpadne vode, u kojem su prisutne ciljne supstance u količini od oko 10 puta većoj nego što je njihova koncentracija u netretiranoj otpadnoj vodi. Potrebno je voditi računa o odlaganju nastalog koncentrata. Sa povećanjem koncentracije organskih suspendovanih materija moguće je poboljšati uslove za naknadne oksidacione procese razgradnje, dok se koncentrisanjem neorganskih suspendovanih materija može doprineti procesu oporavka hemikalija iz otpadne vode. U oba slučaja, permeat iz procesa membranske separacije može se potencijalno ponovo upotrebiti ili reciklirati u industrijskom procesu, čime se smanjuje unos i ispuštanje otpadnih voda.

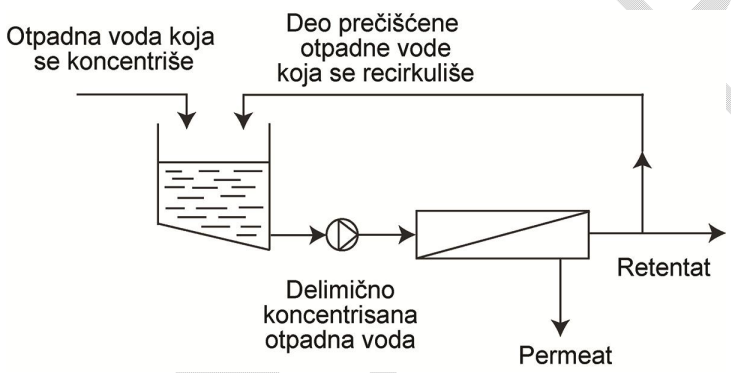
Potrošnja energije potrebne za odvijanje procesa zavisi od protoka i pritiska, koji su obično povezani sa održavanjem minimalne brzine od 2 m/s preko membrane. Takođe, može doći do pojave buke, koja se može smanjiti izolovanjem izvora.

Membranska filtracija (MF) i ultrafiltracija (UF) se primenjuju kada je potrebno uklanjanje hazardnih zagađujućih supstanci iz otpadnih voda, koje mogu negativno uticati na nizvodne tretmane, npr. primena reversne osmoze za uklanjanje metala. Izbor između MF i UF zavisi od veličine čestica. Uobičajeno postrojenje za MF uključuje: procese odmašćivanja, povratak

metalnih čestica u sistem proizvodnje i odvajanje aktivnog mulja nakon centralnog biološkog tretmana koje je u sastavu PPOV (vidi kasnije).

Uobičajeno postrojenje za UF uključuje: (i) uklanjanje netoksičnih, razgradivih zagađujućih materija kao što su proteini i druga makromolekularna jedinjenja i toksičnih nerazgradivih jedinjenja, npr. boje sa molekulskom težinom većom od 1000; (ii) sagregaciju emulzije ulje/voda; (iii) odvajanje teških metala posle kompleksiranja ili taloženja; (iv) odvajanje jedinjenja koja nisu razgradiva pri tretmanu kanalizacionih voda, koja se naknadno recikliraju iz biološke faze prečišćavanja; i (v) predtretman za procese reversne osmoze ili jonske izmene.

Šema uređaja za membransku filtraciju je prikazana na slici 2.44. Potreban pritisak separacije postiže se napojnom pumpom odgovarajuće konstrukcije. U slučaju MF i UF, s obzirom na male potrebne pritiske (naročito za MF) koriste se centrifugalne pumpe.



Slika 2.44. Šema uređaja za membransku filtraciju

U slučaju ultrafiltracije, a pogotovo mikrofiltracije, recirkulaciona pumpa ne mora biti neophodna. Kod višestepenih izvedbi, koje su daleko češće od jednostepene izvedbe, svaka recirkulaciona petlja je opremljena svojom buster pumpom. Uređaji za membransku separaciju su opremljeni odgovarajućom merno-regulacionom tehnikom, i u pravilu je proces automatizovan. Uređaji za membransku separaciju su opremljeni sopstvenim sistemom za pranje, tzv. CIP-om (*Cleaning In Place*).

Ograničenje tehnika MF i UF su osetljivost na hemijski uticaj, u zavisnosti od sadržaja otpadnih voda. Problem se ogleda u materijalu od koga je izgrađena membrana. Pored ovog ograničenja, nedostaci MF i UF su slični kao i kod konvencionalne filtracije, odnosno mogućnost zapušavanja, začepljenja pora u membranama. Pored toga, nedostaci ove tehnike se ogledaju u visokom radnom pritisku, što dovodi do velike potrebe za energijom, i nedostatak mehaničke stabilnosti. Prednosti ove tehnike se ogledaju u visokoj efikasnosti separacije, ali i fleksibilnosti, odnosno modularnosti uređaja. U tabeli 2.6 prikazane su tipične karakteristike membra NF I RO.

Za razliku od procesa membranske filtracije i ultrafiltracije, koji su prvenstveno usmereni na uklanjanje dispergovanih čestica (čestica mutnoće, mikroorganizama), ostali procesi membranske separacije: reversna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF), su namenjeni za uklanjanje *rastvorenih* materija iz vode. Nanofiltracija uklanja ***deo*** rastvorenih materija, prvenstveno dvovalentne jone (i jone veće valence, naravno), i organske materije malih

molekulskih masa; dok RO uklanja ***sve*** rastvorene materije. Nanofiltracija se često posmatra kao „specijalan slučaj“ reversne osmoze, naziva se i *RO niskog pritiska*, tako da će se i ovom tekstu usvojiti taj pristup; odnosno, pod reversnom osmozom podrazumevaće se i nanofiltracija; a kada je neophodno da se ukaže na neki momenat specifičan za nanofiltraciju – naglasiće se da se radi o nanofiltraciji.

Tabela 2.6. Tipične karakteristike NF i RO membrana

Parametar	Tehnika	
	NF	RO
Veličina pora (μm)	0,001–0,01	< 0,002
Operativni pritisak (MPa)	0,5–3; 0,5–1	1–8
MWCO (*eng. Molecular Weight Cut-Off*) (nm)	> 1 200–1.000 g/mol	< 1.000 g/mol
Minimalna veličina uklonjenih čestica	200–400 Daltona više valentni joni	50–200 Daltona svi joni
Protok permeata (l/(m^2·h))	< 100	10–35
Brzina prolaska (m/s)	1–2	< 2
Tipovi membrane	Polimerni asimetrični ili kompozitni	Polimerni asimetrični ili kompozitni
Konfiguracija membrane	Spiralne - ravne, tubularne	Spiralne - ravne, tubularne

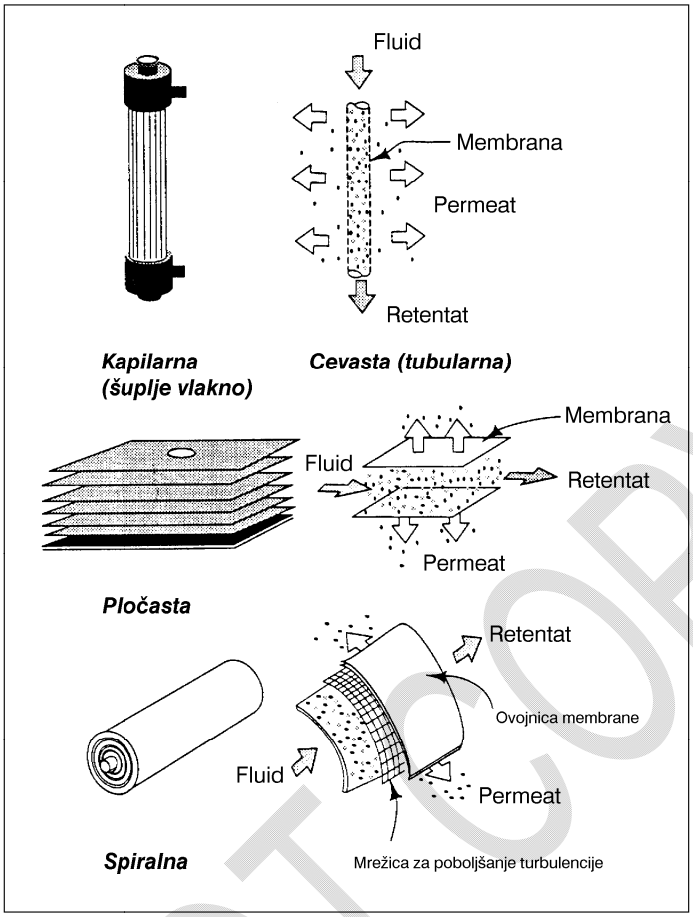
NF membrane dozvoljavaju vodi, jednovalentnim jonima (npr. fluoridi, natrijum i kalijum, hloridi) i nitratima da prođu kroz nju, a zadržavaju viševalentne jone (npr. sulfate i fosfate). RO membrane imaju najmanju veličinu pora (<0,002 μm) i koriste se u razdvajanju dve tečnosti. Dozvoljavaju prolazak vode, a zadržavaju rastvore (npr. soli, metalne jone i određena organska jedinjenja).

Membrane su dostupne u nekoliko varijanti materijala i konfiguracija. Optimalna modifikacija za određenu primenu će zavisiti od prirode otpadnih voda, jer različiti materijali imaju različitu otpornost na rastvorene materije. Membranski materijali za NF su obično celulozni acetat ili poliamid. Membranski materijali za RO su organski polimeri, kao što su celulozni acetat, poliamid, poliimid, polikarbonat, polivinil-hlorid, polisulfonat, polietarsulfon (PES), poliacetal, kopolimeri akrilo nitrila i vinil-hlorid, a polielektrolitski kompleksi, umreženi polivinil-alkohol i poliakrilat.

Osim materijala od koga je sačinjena membrana, na proces separacije veoma utiče i sam oblik membrane. Dva su osnovna oblika membrane: oblik folije i oblik cevi, a brojne su varijante. Membrane oblika folije prave se kao pločaste (pravougaone ili ovalne) ili je membrana spiralno uvijena (kao truba platna). Cevaste, tubularne, membrane su obično prečnika oko 2,5 cm. Cevaste membrane malih prečnika (oko 1 mm) zovu se kapilarne ili tzv. šuplje vlakno. Šematski prikaz oblika membrana dat je na slici 2.45.

NF i RO procesi se obično odvijaju ukrštenim tokovima (*eng. cross-flow*), tj. protok permeata je usmeren normalno na protok efluenta. Nečistoće zaostaju u otpadnoj vodi čija zapremina se smanjuje, što kao rezultat ima dobijanje koncentravanog toka otpadne vode koji napušta membranski sistem.

DO NOT COPY

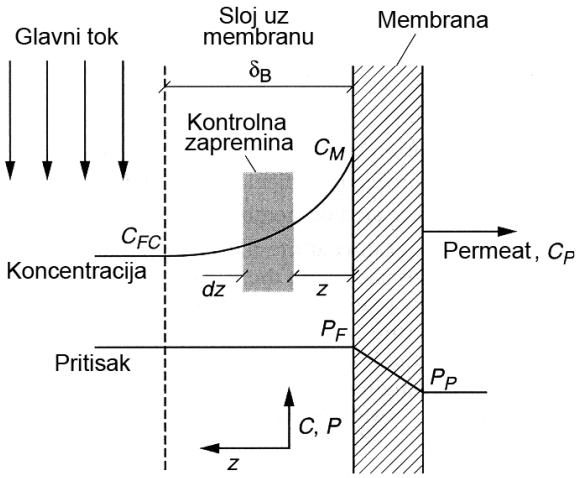


Slika 2.45. Šematski prikaz oblika membrana

Najveći problem reversne osmoze je svakako pojava tzv. *koncentracione polarizacije*, koja negativno utiče na performanse RO. Koncentraciona polarizacija, koja je, da se to odmah naglasi, *neumitna*, proizilazi iz samog mehanizma separacije koji se odvija na RO membrani: kroz membranu prolazi, idealno gledano, samo čista voda, a svi rastvorci se zadržavaju u tzv. graničnom sloju, uz samu membranu, i zbog toga se njihova koncentracija u tom sloju ***povećava*** u odnosu na koncentraciju u vodi koja teče tangencijalno na membranu (kod NF situacija nije identična, ali je veoma slična: kroz membranu, opet u idealnom slučaju, prolaze samo voda i jednovalentni joni, sve ostalo se zadržava). Dakle, dolazi do *polarizacije* koncentracije rastvoraka – u odnosu na homogenu koncentraciju rastvoraka u napojnoj vodi – na koncentraciju rastvoraka u vodi, u glavnom toku vode preko membrane, C_{FC}, (slika 2.46) i na veću koncentraciju rastvoraka na membrani, C_M.

Negativan uticaj koncentracione polarizacije na performanse RO je višestruk: povećana koncentracija rastvoraka uz površinu membrane dovodi do (i) povećanja osmotskog pritiska, vodi *smanjenju* fluksa permeata; i do (ii) pogoršanja kvaliteta permeata, jer se, zbog povećanog gradijenta koncentracije rastvoraka usled rasta koncentracije rastvoraka uz membranu *povećava* fluks rastvoraka, odnosno slabi efekat zadržavanja rastvoraka; a (iii) situacija može dalje da se pogorša ukoliko se koncentracija pojedinih rastvoraka, koji imaju manji proizvod rastvorljivosti, poveća preko njihovog proizvoda rastvorljivosti, što ima za posledicu njihovo prevođenje u talog koji se zadržava na membrani tvoreći mineralnu naslagu, tzv. kamenac na membrani – skejling (eng. *scaling*).

DO NOT COPY



Slika 2.46. Šematski prikaz koncentracione polarizacije

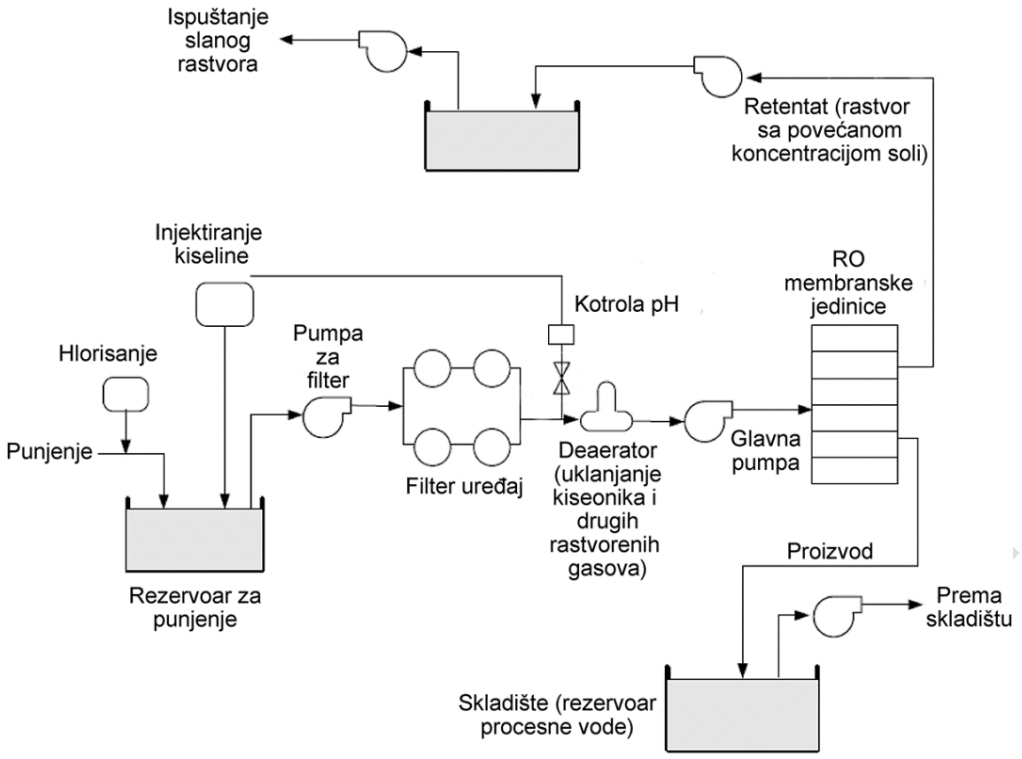
Što je membranski proces separacije „finiji“, a RO i NF su „finije“ tehnike od UF i MF, to je podložniji prljanju membrane (*eng. fauling*) ili čak stvaranju „kamenca“ na membrani (*eng. skejling*).

RO (i NF) su tehnike koje su namenjene praktično isključivo uklanjanju *rastvorenih* materija iz otpadne vode, a ne suspendovanih materija. Ukoliko u vodi ima suspendovanih materija, to je veći problem za RO nego za tehnike membranske filtracije, za MF i UF, zato što se za RO (i NF) *ne primenjuje* povratno pranje membrana (pošto bi to moglo da odvoji samu membranu od nosača), tako da nema efikasnog načina kontrole faulinga izazvanog suspendovanim česticama. To bi brzo dovelo do zapušavanja kanala za napojnu vodu sa krupnijim suspendovanim česticama, odnosno do blokiranja rada membrane. Da bi se ovo predupredilo, standardna praksa je da se uređaji za RO i NF opreme bar mikrofiltrom (tipično sa porama veličine 5 μm) na ulazu u sistem; a ukoliko je sadržaj suspendovanih čestica veći obično se kao postupak prethodne obrade napojne vode, pre mikrofiltra od 5 μm, postavlja i peščani filter.

Čak i pod najoptimalnijim radnim uslovima i programima predtretmana, efikasnost membrana opada i one se vremenom troše, ukoliko se ne vrši njihovo redovno čišćenje. Membranski sistemi trebaju biti dizajnirani na takav način da ti moduli mogu biti skinuti (razmontirani) i mehanički ili hemijski očišćeni, nakon čega se vraćaju u upotrebu. Industrijski membranski uređaj se obično sastoji od tri odvojena dela: (1) *sekcija predtretmana* gde se efluent tretira hemijskim sredstvima (taloženje, koagulacija/flokulacija ili flotacija) i naknadnom filtracijom, ili filtracijom i naknadnom UF; (2) *sekcija membrana*, gde je primenjen visok pritisak, a tok otpadne vode se kreće kroz membranu; i (3) *zona nakon tretmana* (post-tretmana), gde se permeat priprema za ponovnu upotrebu ili ispuštanje, a koncentrovani retentat se prikuplja za dalju obradu ili odlaganja.

Kao primer, konvencionalan uređaj za reversnu osmozu je prikazan na slici 2.47. Membranska postrojenja su raspoređena po modulima, paralelno (da se obezbedi neophodan hidraulički kapacitet) ili u serijama (povećanje stepena efikasnosti).

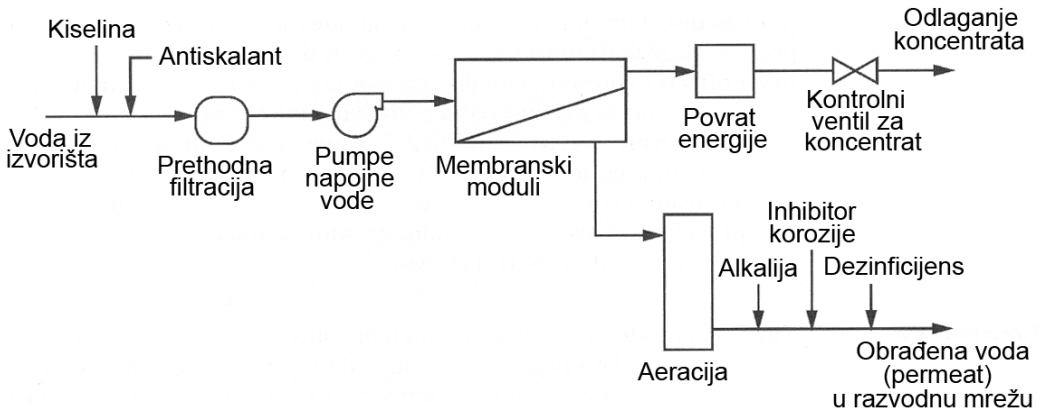
DO NOT COPY



Slika 2.47. Proces tretmana otpadne vode tehnikom reversne osmoze

Naravno, jedan uređaj za RO, ili NF, ne sastoji se samo od kućišta pod pritiskom, i opreme koja obezbeđuje samu membransku separaciju (pumpe, ventili, merni i regulacioni elementi), nego, kako je to već navedeno, i od procesa i opreme koji obezbeđuju prethodnu obradu otpadne vode (slika 2.48).

Upotreba NF ili RO može da smanji potrošnju vode ako se permeat reciklira/ponovo upotrebljava. Takođe se može smanjiti potrošnja sirovina ukoliko se reciklira koncentrat/retentat. Tretman membranama proizvodi otpad (koncentrat) od približno 10% početne zapremine ulazne otpadne vode, u kojem su prisutne ciljne supstance na nivou oko 10 puta većem nego što je njihova koncentracija u otpadnoj vodi. Procenom daljeg tretmana retentata odlučuje se da li će se taj ostatak reciklirati, odlagati ili je potreban dalji njegov tretman, npr. mokra oksidacija.



Slika 2.48. Šema tipičnog uređaja za reversnu osmozu

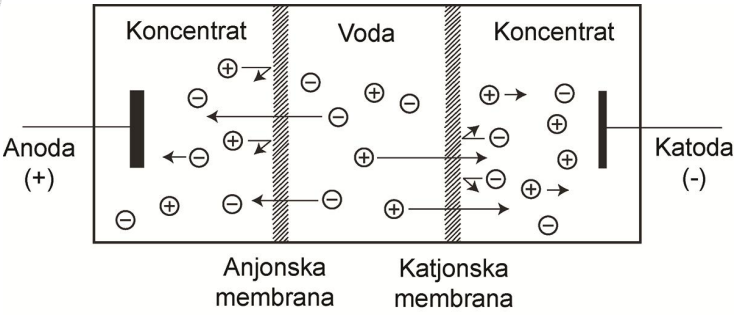
Retentat, koji se sastoji od organskih materija, može poboljšati uslove oksidacionih procesa razgradnje. Sa neorganskim materijama, faza koncentrata se može koristiti kao deo procesa obnavljanja. U oba slučaja, permeat iz procesa membrane se potencijalno može ponovo upotrebiti ili reciklirati u industrijskom procesu, čime se smanjuje unos i ispuštanje vode.

NF se primenjuje za uklanjanje većih organskih molekula i viševalentnih jona radi recikliranja i ponovnog korišćenja otpadne vode, ili smanjenja zapremine i istovremeno povećanje koncentracije zagađujućih materija u toj meri da se obezbedi uklanjanje pomoću procesa koji se nalaze nizvodno. RO je proces za razdvajanje vode i rastvorenih sastojaka, do jonskih vrsta. Primenjuje se kada je potreban visok stepen čistoće. NF i RO se često koriste u kombinaciji sa tehnikama naknadnog tretmana (post-tretman), npr. jonoizmenjivači ili GAC adsorpcija.

Primenom NF i RO značajno se smanjuje sadržaj teških metala i njihovih jedinjenja (> 90%), PAH-ova (95-100%) i TOC (80-90%). Primena NF je ograničena na uklanjanje čestica molekulske mase <200 Daltona (<0,001 μm), dok je primena RO ograničena na manje koncentracije, jer pri većim koncentracijama u rastvoru, na osmotskom pritisku, prevazilazi raspoloživi radni pritisak ili nije ekonomski isplativa. Ograničenje RO se ogleda i u rastvorljivosti soli sadržanih u otpadnoj vodi, odnosno rastvori soli sa niskom rastvorljivošću imaju tendenciju da se istalože i zaprljaju membranu. Pojedine zagađujuće materije imaju tendenciju da se polimerizuju, što je negativna pojava procesa sa RO. Niska toplotna i hemijska otpornost materijala membrane za NF i RO ograničava njihovu upotrebu na uski opseg pH i temperature.

2.2.8.1. Elektrodijaliza

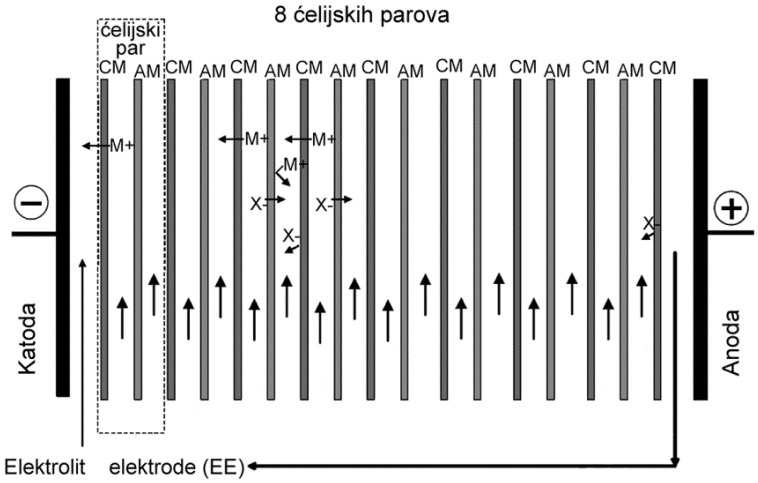
Elektrodijaliza je elektromembranski proces u kojem se joni transportuju kroz jon-selektivne membrane iz jednog rastvora u drugi pod uticajem gradijenta potencijala. Naelektrisanjem jona se obezbeđuje njihov prolazak kroz membrane proizvedene od jonoizmenjivačkih polimera. Primena napona između dve krajnje elektrode će obezbediti razliku potencijala koja je neophodna za funkcionisanje tretmana. Osnovni deo uređaja za elektrodijalizu je sam elektrodijalizer (koji se sastoji od niza ćelija, 10-200 pa i do 400 ćelija), a ostalu opremu čini elektroinstalacija, rezervoari, pumpe i mernoregulaciona tehnika (slika 2.49). Pošto se koriste membrane, elektrodijaliza ima sposobnost da selektivno propušta jone sa pozitivnim ili negativnim naelektrisanjem i odbacuje jone suprotnog naelektrisanja. Elektrolizom se može postići uklanjanje ili odvajanje elektrolita.



Slika 2.49. Šema ćelije za elektrodijalizu

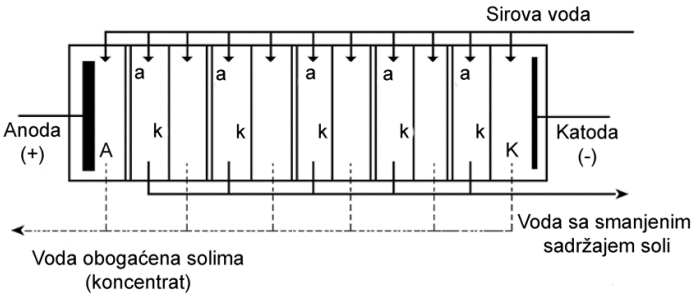
DO NOT COPY

Anjon- (AM) i katjon-selektivne membrane (CM) se postavljaju između anode (pozitivna elektroda) i katode (negativna elektroda). Pod uticajem električnog polja, anjoni će migrirati u pravcu anode, a katjoni će migrirati u pravcu katode. Anjone će zaustaviti CM, a katjone AM, što predstavlja suštinu procesa. Kombinacija koja se sastoji od CM i AM i oblasti između ovih membrana je označena kao ćelijski par (oblast označen isprekidanom linijom na slici 2.50). Ćelija je osnovna jedinica ponovljena n puta (na slici 2.50, n = 8). U praksi, uređaj za elektrodijalizu može da sadrži stotine ćelijskih parova.



Slika 2.50. Elektrodijaliza: CM-katjonska membrana, AM-anjonska membrana, (M+)- jon metala, (x-)-anjon

Ćelija za elektrodijalizu je zapravo „modul". Ćelija je podeljena jonoizmenjivačkim membranama na tri komore: (1) komoru sa anodom „zatvara" anjonska membrana, a (2) komoru sa katodom, katjonska. U slučaju obrade vode, voda se uvodi u sve tri komore. U kolu jednosmerne struje, pošto joni provode električnu struju, tj. voda sa rastvorenim solima je elektrolit, katjoni putuju ka katodi, prolaze kroz katjonsku membranu, dok membrana odbija anjone; obrnuto od toga, anjonska membrana selektivno propušta anjone prema anodi, a odbija katjone. Rezultat toga je da se u vodi u središnoj komori smanjuje koncentracija soli. Voda obogaćena solima iz komora sa elektrodama predstavlja koncentrat. Uproštena šema elektrodijalizera na slici 2.50 je prikazana na slici 2.51.



Slika 2.51. Uprošćena šema elektrodijalizera: A – komora za anodu; K – komora za katodu; a – anjonska; k – katjonska membrana

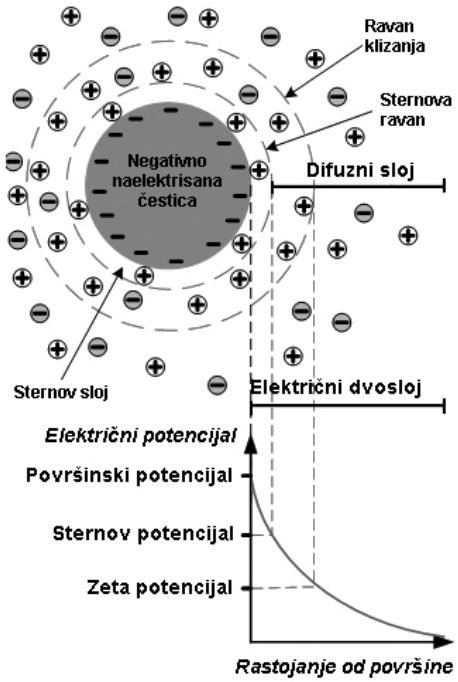
Elektrodijaliza omogućava uklanjanje jona iz procesne ili otpadne vode, i njihovo koncentrovanje, tako da se mogu reciklirati/ponovo upotrebiti. Elektrodijaliza zahteva

upotrebu (značajne količine) energije, supstanci za pred-tretman (npr. flokulanti, koagulanti), kao i sredstva za čišćenje membrane. Redovno čišćenje membrana specifičnim sredstvima za čišćenje (kiseline, baze, itd.) mogu biti neophodni u određenom broju slučajeva. Prosečan životni vek membrane za elektrodijalizu je između pet i sedam godina.

Smetnje u elektrodijalizi, prljanje membrana, nastaje prvenstveno zato što se na katjonskoj membrani talože soli tvrdoće, a na anjonskoj membrani se nakupljaju organske materije. Prljanje membrana se drži pod kontrolom pranjem uređaja i/ili periodičnim kratkotrajnim menjanjem polariteta elektroda (2 do 4 puta na sat): katoda postaje anoda i obratno (tzv. reversna elektrodijaliza), što je postupak analogan kratkotrajnom protiv-strujnom ispiranju membrane permeatom u slučaju MF, UF i RO.

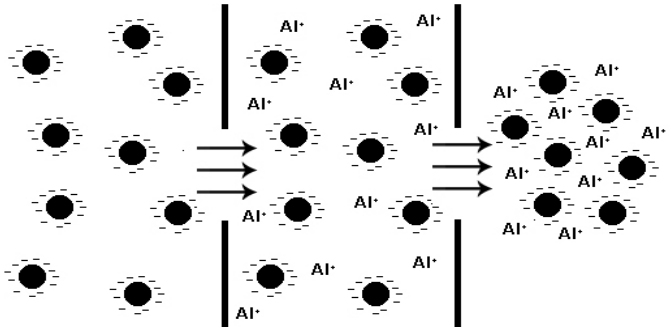
2.2.9. Koagulacija i flokulacija

Ovaj proces se najčešće koristi u tretmanu industrijskih otpadnih voda. Procesi koagulacije i flokulacije podrazumevaju dodatak neorganskih hemijskih sredstava, organskih polimera ili njihovu kombinaciju u cilju uklanjanja koloidnih, suspendovanih čestica ili fosfornih materija (njačeće kod komunalnih otpadnih voda). Koloidne čestice u otpadnoj vodi su obično male gustine, što im određuje veoma malu brzinu taloženja, tako da se taloženje ne može primeniti za njihovo uklanjanje. Osim toga, ove čestice nosioci su negativnog naelektrisanja i okružene su električnim dvojnim slojem (slika 2.52), usled koga se međusobno odbijaju. Na taj način, onemogućeno je njihovo spontano međusobno spajanje i formiranje većih agregata koji bi se lakše taložili (imali veće brzine taloženja).



Slika 2.52. Struktura koloidne čestice

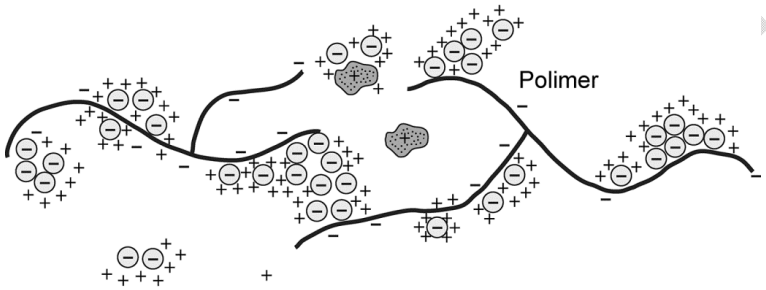
Koagulacija je prvi korak, ona ima za cilj destabilizaciju naelektrisanja na česticama pomoću svog površinskog naelektrisanja. Postupak se sprovodi dodavanjem koagulanta suprotnog naelektrisanja od onog na česticama u otpadnoj vodi. Koagulanti, kao nosioci pozitivnog naelektrisanja, sorbuju se na površini čestica i neutrališu njihovo negativno naelektrisanje. Na taj način smanjuju se repulzivne sile između čestica koloida i dolazi do njihove destabilizacije (slika 2.53).



Slika 2.53. Šematski prikaz procesa koagulacije

Ovo omogućava česticama da se spajaju u nešto veće čestice. Uobičajeni koagulanti su: aluminijum-gvožđe-sulfat, gvožđe-hlorid, gvožđe-sulfat, aluminijum-hlorid, polialuminijum-hlorid i natrijum-aluminat. Prva četiti koagulanta će smanjiti alkalitet i pH rastvora, dok će natrijum-aluminat povećati. Polimeri (anjonski i katjonski) se široko primenjuju kao koagulanti, i potpomažu konvencionalnim neorganskim koagulantima. Dobra koagulacija se postiže brzim mešanjem, i pravilnom raspodelom koagulanta, tako da izaziva sudare čestica. Predugo mešanje ne utiče na proces, ali se nedovoljnim mešanjem neće postići potpuna koagulacija. Najčešće prvo vreme kontakta sa brzim mešanjem je 1-3 minuta.

Flokulacija je proces koji se nadovezuje na koagulaciju i ima zadatak da omogući što intenzivniji kontakt destabilizovanih čestica, čime se omogućava njihovo spajanje u krupnije čestice – flokule. Proces flokulacije je znatno sporiji od koagulacije, ali je sve intenzivniji sa vremenom. Flokulacija se dodatno intenzivira primenom blagog mešanja i dodatkom tzv. flokulanata (polielektrolita velike molekulske mase). Adsorpcijom segmenata polimernih lanaca flokulanta na čestice dolazi do njihovog međusobnog povezivanja i formiranja tzv. "mostova", koji povezuju pojedinačne flokule u veće agregate (slika 2.54).

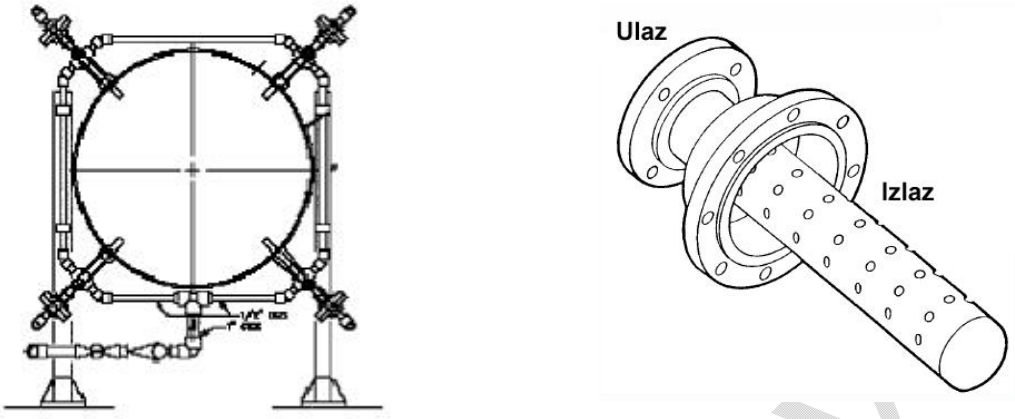


Slika 2.54. Šematski prikaz procesa flokulacije

Prema tome, destabilizovane mikročestice se sudarima vezuju u veće flokule i tako bivaju istaložene. Ovo se odigrava u prisustvu neorganskih ili organskih polimera. Vreme potrebno za flokulaciju je u rasponu od 15-20 minuta, do sat vremena ili više. Kada flokule dostignu optimalnu veličinu dolazi do sedimentacije. Flokulacija zahteva pažljivo mešanje. Da bi se sprečilo cepanje i raspadanja flokula, brzina mešanja i korišćena energija obično se smanjuju kada se poveća veličina flokula.

U zavisnosti od samog cilja tretmana, koagulant destabilizuje naelektrisane čestice, olakšavajući tako njihovo uklanjanje i/ili hemijski reaguje sa jedinjenjima vodeći njihovom taloženju. Ove uloge dakle, ne isključuju jedna drugu. Na primer, koagulant dodat radi poboljšanja taloženja čestica, istovremeno može da istaloži i fosfor, čak i da smanji koncentraciju teških metala i poboljša efikasnost dezinfekcije.

U zavisnosti od mesta primene (primarni, sekundarni i/ili tercijarni tretman) i primenjenog uređaja za mešanje, koagulant se može dozirati na nekoliko načina: koagulant se u bazene dodaje preko mehaničke mešalice; ubrizgava se u cevovod preko *in line* difuzera (slika 2.55), statičkih miksera (slika 2.56a-c) ili ventila; u otvorene kanale dodaje se direktno ili preko difuzera. Otvoreni kanali uglavnom imaju turbulentan protok. Međutim, turbulentan protok se takođe može postići dodavanjem u kanal lopatica za mešanje, vazdušnim raspršivačima, uređajima za brzo mešanje smeštenih ispod difuzera.



Slika 2.55. In line difuzer

a) *b)* *c)*

Slika 2.56. a) spiralni elemenat in line statičkog miksera; b i c) lopatica in line statičkog miksera

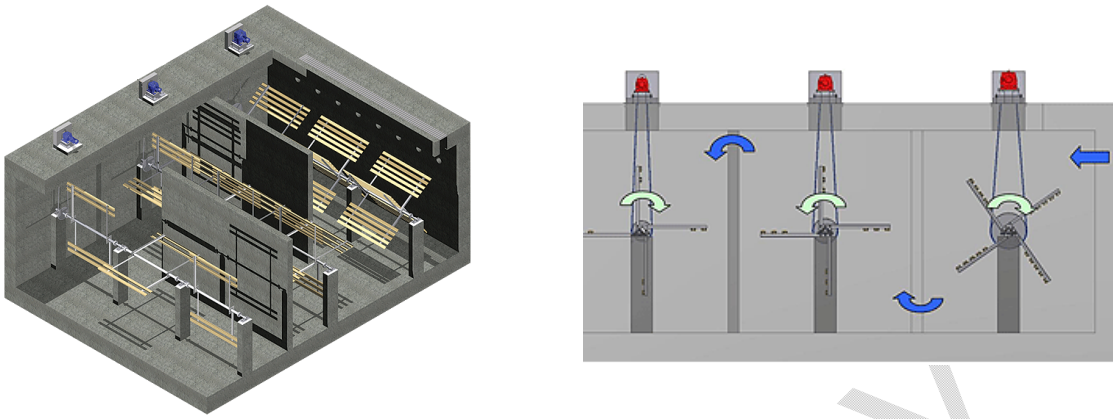
Na slici 2.57(a-c) predstavljen je izgled komore za flokulaciju sa tri različita sistema mešanja., a na slici 2.58 vrste mehaničkih mešalica (radijalne i aksijalne mešalice) koje se primenjuju za sporo mešanje u flokulatorma.

Faktori koji utiču na proces koagulacije i flokulacije su: (a) efekat molekulske mase i gustina naelektrisanja polimera, (b) konformacija polielektrolita u rastvoru, (c) efekat uslova doziranja i mešanja i (d) karakteristike rastvora.

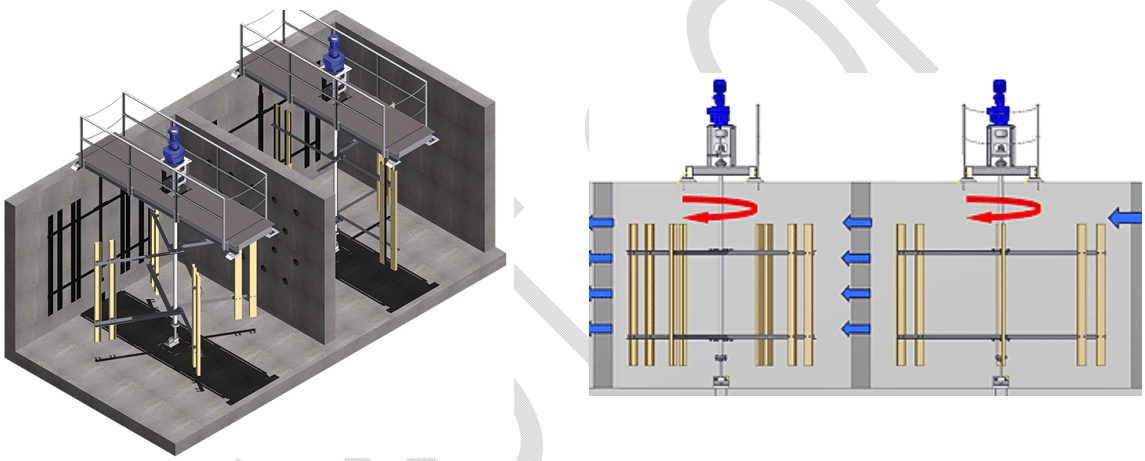
Brzina mešanja, kontrola mešanja i vreme zadržavanja su od ključnog značaja za efikasnu primenu koagulanta. Brzina mešanja se obično kreće 4,3-18 kW/m^{3}s, kako bi se obezbedila visoka efikasnost dodatog koagulanta. Bazeni opremljeni mešalicama sa promenjivom brzinom, popularni su zbog mogućnosti kontrolisanja snage mešanja. Sa druge strane, dodavanje koagulanata u otvorene kanale može biti neefikasno, zbog nemogućnosti kontrole turbulentnog protoka, a rešavanje problema je ekonomski neisplativo.

Pregrade ili mešalice niske brzine se koriste kako bi izazivale hidrauličko mešanje tečnosti dok protiče kroz reaktor za koagulaciju ili flokulaciju. Delimično recikliranje flokula u uređaj za flokulaciju može rezultirati boljim strukturama flokula i optimalnim iskorišćenjem flokulanta. Da bi se obezbedilo optimalano taloženje obično postoji period prestanka mešanja. Oprema za taloženje mora biti tako dizajnirana da sprečava propuštanje, odnosno dospevanje vode na/kroz dno. Ovo je veoma važno kada se u tanku/bazenu mogu naći supstance opasne po podzemnu vodu. Skladište za hemikalije (koagulante i flokulante) i skladište za mulj od sedimentacije moraju biti tako opremljeni da odgovaraju karakteristikama mulja.

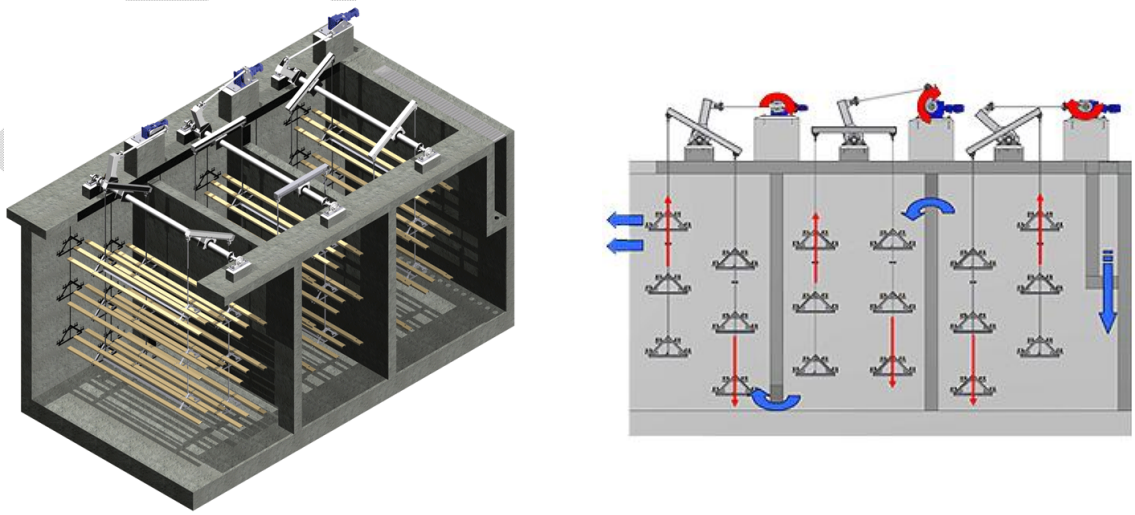
DO NOT COPY



a) Flokulator sa horizontalnim kružnim mešanjem sa lopaticama

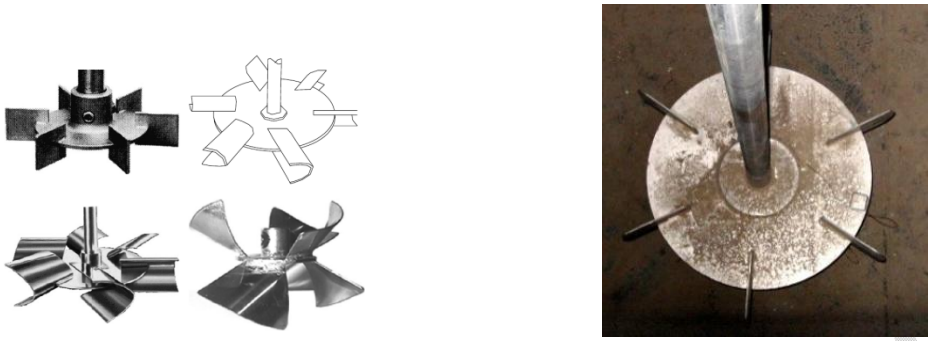


b) Flokulator sa vertikalnim kružnim mešanjem sa lopaticama



c) Flokulator sa vertikalno šetajućim pedalama

Slika 2.57.(a-c) Komora za flokulaciju sa tri različita sistema mešanja



a) Radijalne mešalice sa pločom

b) Aksijalna mešalica - klasični elipsasti propeler sa promenljivim uglom mešanja

c) Aksijalna mešalica - propeler sa nagibom kojim se obezbeđuje konstantan ugao mešanja

d) Aksijalna mešalica - hidrofolis sa promenljivim uglom mešanja

Slika 2.58. Vrste mehaničkih mešalica

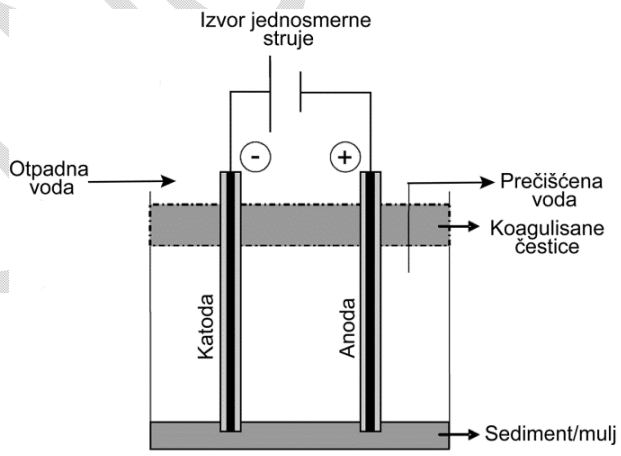
Uticaj molekulske mase polimera na proces flokulacije najbolje se može objasniti preko mehanizma povezivanja "mostovima" i mehanizma elektrostatičkog povezivanja/privlačenja. Za sisteme u kojima je dominantno zastupljen mehanizam međusobnog povezivanja čestica "mostovima" bez obzira na stepen naelektrisanja, povećanje molekulske mase polimera poboljšava efekte flokulacije. Pri većim molekulskim masama, pri adsorpciji na česticu, polimer može biti većim delom udaljen od površine čestice i na taj način sporije dostići ravnotežnu koncentraciju (vidi sliku 2.54).

Stepen flokulacije može značajno biti uslovljen uslovima doziranja i mešanja. Pri visokoj koncentraciji čestičnih materija i relativno niskoj koncentraciji polimera, flokulacija se može brzo odigrati, ali formirane flokule nisu stabilne i mogu biti narušene čak i pri srednjim brzinama mešanja. Smanjenjem brzine mešanja ubrzo nakon doziranja polimera, može se održati veličina flokula (kao i brzina njihovog taloženja), na određenom nivou, bez daljeg opadanja, ali je to veoma teško postići u realnim uslovima tretmana obzirom da je neophodna precizna kontrola procesa. Utvrđeno je da do optimalne flokulacije dolazi kada je polovina površine čestica prekrivena polielektrolitima. Pri većim pak koncentracijama, stepen flokulacije opada usled predoziranja flokulanta, pri čemu su čestice kompletno prekrivene slojem adsorbovanog polimera i kao takve stabilizovane (restabilizovane) u rastvoru, pa ih je veoma teško izdvojiti iz rastvora.

Hidrodinamički faktor koji proizilazi iz mehaničkog mešanja ima značajnu ulogu pri adsoprciji flokulanta. Već je ranije istaknuto da pri intenzivnom mešanju flokulišuće suspenzije može doći do kidanja flokula. Na taj način, s jedne strane dolazi do povećanja adsorpcionog kapaciteta usled formiranja odn. izlaganja novih površina raspoloživih za adsorpciju polimera, uz istovremeno, s druge strane, formiranje manjih flokula, indukujući da unapređenje adsorpcije ne može da kompenzuje povećano kidanje flokula.

2.2.9.1. Elektrokoagulacija

Cilj elektrokoagulacije je da formira precipitate (talog) i veze između koloida kako bi se ove supstance mogle razdvojiti u narednim koracima rada. Oslobađanje koagulanata u otpadnu vodu koja se tretira odvija se elektrolitičkim rastvaranjem elektrode (anode, obično napravljene od Fe ili Al). Prilikom raspada elektrode oslobađa se gas (O_2, H_2) što rezultira efektom flotacije. Ukoliko je potrebno, može se dodati flokulant kako bi se poboljšao prinos flotacije. Šema tehnike data je na slici 2.59.

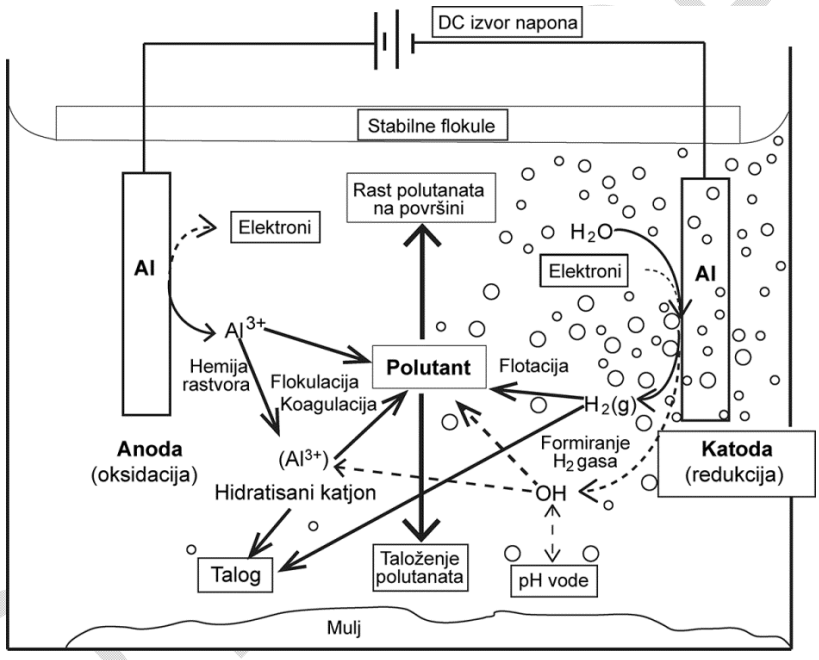


Slika 2.59. Elektrokoagulacija

U svom najjednostavnijem obliku, jedan elektrokoagulacioni reaktor se sastoji od ćelije za elektrolizu sa anodom i katodom. Kada su elektrode povezane sa napajanjem, reakcija oksidacije se odvija na anoda (pozitivna elektroda), dok se reakcija redukcije odvija na katodi (negativna elektroda). Elektroflotacija se odvija nakon elektrokoagulacije. Elektrolizom nastaju gasovi H_2 i O_2, koji formiraju mehuriće koji obezbeđuju flotaciju. Ovaj pristup je

prilagođen malim sistemima, i kada je struja skupa. Elektrokoagulacija se može primeniti za uklanjanje: (i) taloživih, suspendovanih i rastvorenih supstanci; (ii) suspendovanih materija i koloidnih čestica usled destabilizacije površinskog naelektrisanja; (iii) životinjskih i biljnih ulja i masti; (iv) organskih jedinjenja (BPK i HPK); (v) nutrijenata (npr. fosfata); (vi) teških metala u obliku oksida ili nerastvorljivih Fe ili Al taloga (kao Cd, Co, Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb i Zn); (vii) neorganskih soli (npr. CN^-); i (viii) složenih organskih molekula, npr. boje (oksidacija).

Svi elektrokoagulacioni/flotacioni (EKF) reaktori su elektrohemijske ćelije (slika 2.60). Svi EKF reaktori se sastoje od niza elektroda koje su u kontaktu sa otpadnom vodom koja se tretira. Kada se elektrode EKF reaktora nalaze pod naponom jednosmerne struje, na anodi reaktora se odvijaju procesi oksidacije, tj. procesi rastvaranja anode, dok se na katodi odvijaju redukcioni procesi. Koagulant i produkti njegove hidrolize mogu imati veliki broj interakcija sa polutantima, drugim jonima, kao i gasovima koji se oslobađaju sa katode elektrokoagulacione ćelije.



Slika 2.60. Šematski prikaz očekivanih interakcija u elektrokoagulacionom reaktoru

Literatura ukazuje na šarolikost dizajna upotrebljenih elektroda EKF reaktora tokom istraživanja od pločastih, prstenastih, mrežastih, peletnih. Materijali od kojih su napravljene elektrode su aluminijum, gvožđe, platina, čelik. Materijal elektroda koje se koriste određuju tip koagulanta. Tako da bez obzira na dizajn elektroda, materijal elektroda određuje koje će se elektrohemijske reakcije odvijati tokom procesa. Iz tog razloga elektrohemija predstavlja jedan od temelja elektrokoagulacije/flotacije. Elektrohemijske reakcije na anodi od metala M sumirane su u sledećim jednačinama:

$$M\,(s) \rightarrow M\,(aq)n^+ + ne^-$$

$$2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,H^+\,(aq) + O_2(g) + 4e^-$$

Elektrohemijske reakcije na katodi od metala M sumirane su u sledećim jednačinama:

$M\ (aq)n^{+} + ne^{-} \rightarrow M\ (s)$

$2\ H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow H_2\ (g) + 2\ OH^{-}$

Elektrokoagulacijom je moguće razložiti uljane emulzije u vodi, a moguća je i inaktivacija bakterija, virusa i cista. Iako je u mnogim slučajevima zapažen određeni pad HPK nakon ove tehnike, ona nije posebno pogodna za uklanjanje rastvorenih organskih molekula, iako je pogodna za uklanjanje teških metala, emulzija i koloida. Efikasnost uklanjanja metala, emulzije i koloida je uporediva sa klasičnim fizičko-hemijskim tretmanom (pomoću koagulacije i flokulacije).

Mulj nastao nakon tretmana elektrokoagulacijom je kompaktniji i lakši za obezvodnjavanje nego onaj nastao u konvencionalnom, fizičko-hemijskom tretmanu (koristeći koagulant i flokulanat). Aktivne supstance (koagulanti u obliku Fe ili Al) se otpuštaju putem anodne reakcije i reaguju sa zagađivačima prisutnim u otpadnoj vodi. Anoda se mora menjati periodično, odnosno redovno, zbog postepenog rastvaranja. Pored rezidualne koncentracije otpuštenog koagulanta, potrošnja energije predstavlja "usko grlo" ove tehnike.

Zahtevani minimum provodljivosti otpadnih voda se postiže dodatkom soli. Iako je sama tehnika vrlo jednostavna, potencijalne reakcije mogu biti veoma složene i teško predvidive. Prilikom tretmana otpadnih voda složenih matriksa dolazi do složenih reakcija i javljaju se nepredvidivi rezultati. Primenljivost tehnike za neki medijum je potrebno odrediti laboratorijskim testovima.

Tabela 2.7. Prednosti i nedostaci tretmana otpadne vode elektrokoagulacijom

Prednosti	Nedostaci
• Relativno laka instalacija i proces tretmana. • Formirane flokule mulja su veće, stabilnije i lakše se mogu obezvoditi nego one nastale klasičnom fizičko-hemijskom koagulacijom. • U poređenju sa klasičnom koagulacijom, efluent nakon elektrokoagulacije sadrži manje rastvorenih organskih materija. • Moguće je uklanjanje veoma malih koloidnih čestica. • Formirani mehurići gasa iznose lake flokule na površinu odakle se mogu lako ukloniti. • Ne sadrži pokretne delove, ili ih ima veoma malo, i može se elektronski upravljati procesom, pri čemu su troškovi održavanja (osim za čišćenje i zamenu elektroda) prilično niski. • Nisu potrebne hemikalije, koagulant se oslobađa reakcijom sa anode, kao rezultat toga, hemijsko predoziranje nije moguće.	• Anoda se rastvara u otpadnoj vodi usled oksidacije, i u zavisnosti od osobina tretiranog medijuma i operativnih parametara mora se vršiti redovna zamena u predviđenim intervalima. • Može doći do pasivizacije elektroda (usled taloženja redukovanih metala i hidroksida na njenoj površini) i sa vremenom može doći do povećanja otpornosti, čime se smanjuje prinos. • U zavisnosti od provodljivosti i zagađivača, električni kapaciteti potrebni za normalno funkcionisanje ćelije mogu značajno porasti.

2.2.10. Neutralizacija otpadnih voda

Kiselost ili alkalitet mnogih otpadnih voda je tolika da bi njihovo ispuštanje ugrozilo živi svet u recipijentu, odnosno u slučaju njihovog biološkog prečišćavanja negativno bi uticalo na

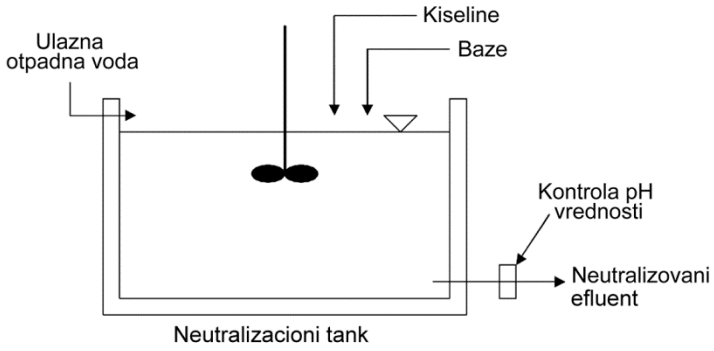
DO NOT COPY

radnu mikrofloru. Neutralizacija kiselosti/alkaliteta tih otpadnih voda ne mora se izvesti u potpunosti, do pH 7, već se pH dovodi u dozvoljeni opseg:

1) za otpadne vode koje se ispuštaju u recipijent pH je iznad 6 do 8,5 ili 9;
2) a u slučaju biološkog prečišćavanja se obično traži pH 6,5 do 8.

Prema tome, neutralizacija je proces kojim se pH vrednost otpadne vode prilagođava neutralnom nivou pH (oko 7) dodavanjem hemikalija, kako bi se mogle podvrgnuti biološkom tretmanu u PPOV i da bi bile u skladu sa standardima za ispuštanje.

Neutralizacija se može izvršiti u šaržnom ili kontinualnom radu. U šaržnom režimu, otpadne vode se zadržavaju dok ne ispune zahtevane specifikacije kvaliteta pre ispuštanja. Nekoliko procesa se može vršiti istovremeno kada se proces neutralizacije odvija šaržno. Za velike zapremine otpadne vode, obično se koristi kontinuirani proces neutralizacije. Slika 2.61 prikazuje tipičnu šemu kontinuiranog neutralizacionog reaktora. Kontinuirani proces neutralizacije zavisi od nekoliko faktora: (i) protok uliva je relativno konstantan i ne očekuju se iznenadne varijacije; (ii) karakteristike ulazne otpadne vode su prilično konstantne; i (iii) hemija efluenta nije toliko bitna, primer je proces višestepenog neutralizacionog procesa.



Slika 2.61. Šema kontinuiranog neutralizacionog reaktora

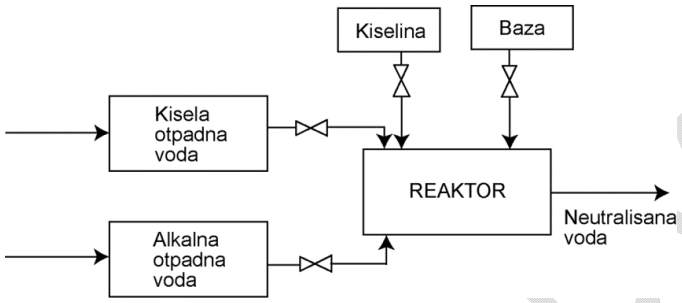
Šaržni sistemi za neutralizaciju se koriste kada: (i) postoje velike fluktuacije pri ulivu (tj. protok i pH); (ii) ulazna otpadna voda sadrži koncentrovane kiseline ili baze; i (iii) kvalitet otpadnih voda ima zahteve za stroge granične vrednosti pri ispuštanju.

Neutralizacioni rezervoari treba da budu konstruisani sa materijalom otpornim na koroziju ili treba da budu obloženi kako bi sprečili koroziju. Dodavanje kiseline ili alkalija treba kontrolisati kontinuirano merenjem pH, bilo povremeno povlačenjem uzoraka i merenjem pH ili instaliranjem on-line pH-metra koji daje kontinuirane pH vrednosti.

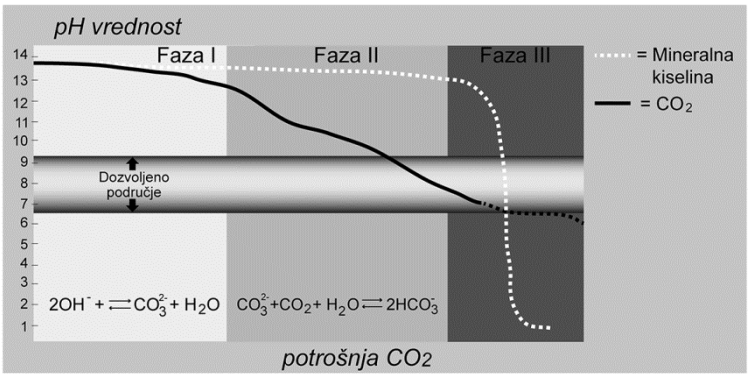
U principu, sve vrste otpadnih voda se mogu neutralisati, ali količina primenjenih sredstava za neutralizaciju može veoma varirati zbog puferskog kapaciteta otpadnih voda. Puferski kapacitet predstavlja otpornost vode da podlegne promeni pH i uzrokovan je prisustvom karbonata, fosfata, sulfida i silikata. Za neutralizaciju otpadnih voda generalno se koristi NaOH ili $Ca(OH)_2$ za povećanje pH vrednosti, dok se H_2SO_4, HCl ili CO_2 koriste za smanjenje pH vrednosti.

DO NOT COPY

Postupci neutralizacije se mogu razvrstati na više načina, ali se najčešće to čini prema vrsti neutralizacionog sredstva. Na osnovu toga, neutralizacioni postupci se mogu podeliti na: (i) neutralizaciju mešanjem kiselih i alkalnih otpadnih voda (slika 2.62); (ii) neutralizaciju krečom, krečnjakom ili krečnim mlekom; (iii) neutralizaciju CO_2 ili dimnim gasovima (slika 2.63); (iv) neutralizaciju jakim bazama ili kiselinama; (v) neutralizaciju jonskom izmenom, itd.



Slika 2.62. Blok šema postrojenja za neutralizaciju mešanjem kiselih i alkalnih otpadnih voda sa mogućnošću dodavanja neutralizacionog sredstva



Slika 2.63. Promena pH vrednosti vode pri neutralizaciji baznih otpadnih voda sa CO_2 ili dimnim gasovima ili sa mineralnim kiselinama

Prednosti regulacije pH vrednosti sa CO_2 ili dimnim gasovima (slika 2.63) u odnosu na mineralne kiseline je: (i) nema zasoljavanja vode, jer se ne povećavaju koncentracije sulfata i hlorida, što je važno za koroziono-hemijske osobine vode; (ii) preciznija je regulacija pH i nema potrebe za složenim tehnikama upravljanja procesom; (iii) skladištenje i čuvanje sredstva za korekciju pH (CO_2) je jednostavno i sigurno ili ako su dimni gasovi u pitanju proizvode se koliko traje i proizvodnja ili potreba za neutralizacijom baznih voda; i (iv) veća je ekonomičnost procesa.

Pre nego što se pristupi procesu neutralizacije mora se odrediti niz parametara kako onih koji se odnose na izvođenje procesa tako i onih koji su vezani za investiciona ulaganja i operativne troškove. Većina potrebnih parametara se može dobiti jedino nakon laboratorijskih ispitivanja karakteristika otpadnih voda. Pre svega se mora poznavati količina i sukcesivnost nastajanja kiselih ili alkalnih otpadnih voda. Na osnovu toga se opredeljuje za jedan od dva osnovna načina neutralizacije, šaržnu ili kontinualnu neutralizaciju. Kad god je moguće, pri neutralizaciji industrijskog otpada treba upotrebljavati ona neutraliziciona sredstva koja će potpomoći, ili još bolje, izazvati taloženje i drugih zagađenja prisutnih u

otpadnoj vodi. Ovim će se olakšati i pojeftiniti sledeća faza obrade. Pri izvođenju procesa neutralizacije ne treba insistirati na postizanju neutralne tačke, tj. pH vrednosti 7, sem kada sledeća faza obrade to striktno zahteva, što je dosta retko. Pri postizanju većih pH vrednosti od 6, kada se neutrališe kisela otpadna voda, ili nižih od 8, kada se neutrališe alkalna, često se zahteva veliki utrošak neutralizacionog sredstva ili zbog toga što pri neutralizaciji nastaju soli koje hidrolizom daju kiselu ili baznu reakciju, ili se u otpadnoj vodi nalaze puferujuće supstance.

Kao što sam naziv tehnike "govori", neutralizacijom vode se smanjuje emisija kiselina i baza u vodoprijemniku. Efikasnost biološkog tretmana, i samim tim kvalitet prečišćene vode, se povećava, jer su biološki procesi vrlo ograničeni visokim pH vrednostima i naglim promenama pH vrednosti. Količina sredstva za neutralizaciju se proračunava na osnovu utroška standardnog rastvora kiseline/baze za titraciju uzorka otpadne vode do željenog pH. Prilikom neutralizacije je potrebno obezbediti intenzivno mešanje i kontrolu pH. Pošto su reakcije neutralizacije jako egzotermne, neutralizaciju treba izvoditi pažljivo da ne dođe do pregrevanja. Oprema (sudovi, pumpe, uređaji za mešanje) mora biti od materijala, ili zaštićena materijalima, koji su otporni na agresivnost ovakvih otpadnih voda i sredstava za neutralizaciju.

2.2.11. Hemijsko taloženje (precipitacija)

Precipitacija/taloženje je hemijska reakcija prilikom koje se formiraju čestice (tj. čvrsti talog) koje se mogu odvojiti od dela vode dodatnim procesom, kao što su sedimentacija, flotacija vazduhom, filtracija i, ako je potrebno, mikro- i ultrafiltracija. Kada se za tretman otpadne vode koriste tehnike sa membranama (membranska filtracija), potrebno je odvajanje, odnosno uklanjanje čestica koje mogu oštetiti ili zapušiti membrane. Takođe, može da bude korisna tehnika za uklanjanje koloidnih čestica (npr. sulfida teških metala). Postupak je pogodan za uklanjanje rastvorenih materija iz otpadnih tokova, koje se, zbog agresivnosti ili toksičnosti ili nerazgradljivosti materija koje sadrže, teško mogu ili ih je nemoguće biološki ili na neki drugi način ukloniti.

U slučaju teških metala, taloženje se generalno izvodi što je bliže moguće izvoru, kako bi se izbeglo razblaživanje. Nasuprot tome, taloženje fosfora se obično vrši tokom finalnog tretmana. Uređaji za taloženje se obično sastoje od jednog ili dva rezervoara/bazena za mešanje, gde se dodaju agensi koji izazivaju taloženje (tj. hemikalije za precipitaciju), i eventualno druge hemikalije (npr. flokulanti), taložnika i rezervoara za hemijske agense. Ako je potrebno, kao što je gore pomenuto, dodaju se i uređaji za dodatnu obradu. Uobičajene hemikalije koje se koriste za taloženje su: (i) kreč, (krečno mleko, pripremni uređaji su deo prečistača) da se istalože teški metali; (ii) dolomit, da se istalože teški metali; (iii) NaOH, da se istalože teški metali (slika 2.64); (iv) Na_2CO_3, da se istalože teški metali; kalcijumove soli (osim kreča), da se istalože sulfati ili fluoridi; (v) Na_2S, da se istalože teški metali, npr. As, Hg, Cr, Cd, Ni (slika 2.65); i (vi) poliorganosulfidi da se istaloži živa.

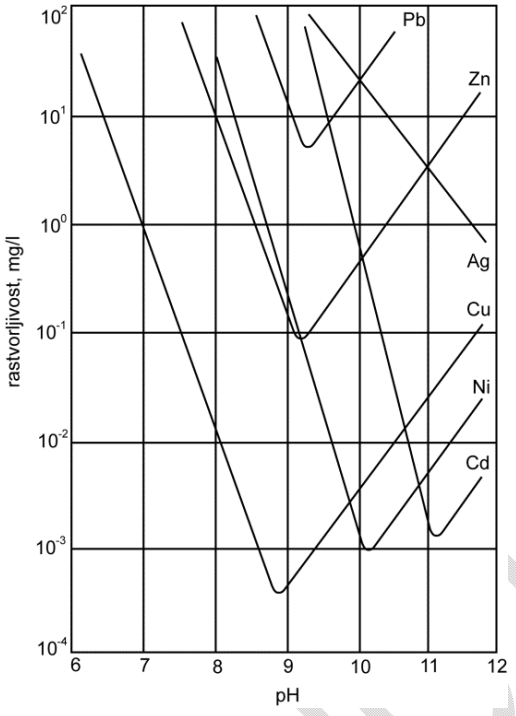
Uz prethodno navedene hemikalije se često dodaju i flokulanti, kako bi se potpomogla dalja separacija, kao što su: fero i feri soli, aluminijum-sulfat, polimeri (katjonski, anjonski ili nejonski) i poliorganosulfidi.

DO NOT COPY

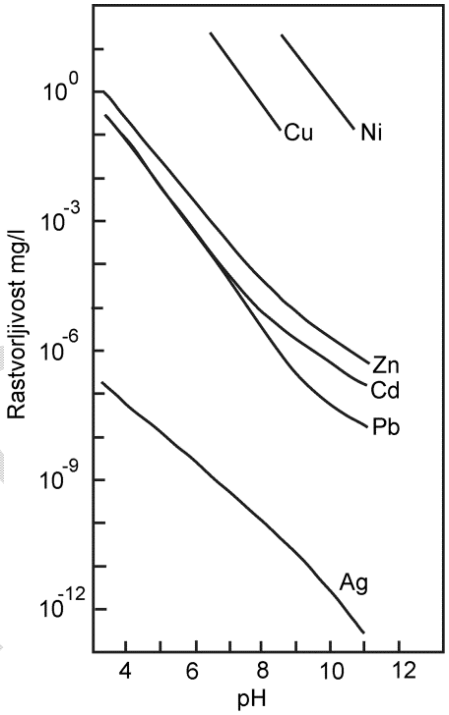
Elementi čije se uklanjanje hemijskim taloženjem najčešće razmatra su Zn, Cd, As, Ba, Cu, Hg, Ni, Cr i Se. Većina jona ovih elemenata može se taložiti u obliku hidroksida, sulfida ili karbonata. U postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda joni metala se najčešće prevode u hidrokside, zatim u sulfide, a neki metali u karbonate.

Metali (M) se prevode u nerastvorne hidrokside sa krečom ili NaOH. Na primer:

$M^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow M(OH)_2 + Ca^{2+}$



Slika 2.64. Zavisnost rastvoljivosti hidroksida metala od pH



Slika 2.65. Zavisnost rastvorljivosti sulfida teških metala od pH

Efikasnost prečišćavanja zavisi u prvom redu od pH, pošto je jedan deo hidroksida metala amfoteran. U slučaju da otpadna voda sadrži metale čiji hidroksidi imaju najmanju rastvorljivost na različitim pH, uklanjanje hemijskim taloženjem mora se izvesti kao višestepeni postupak. U svakom stepenu se mora obezbediti optimalni pH. Višestepeni rad se retko primenjuje jer je aparatura mnogo složenija i postupak je skuplji.

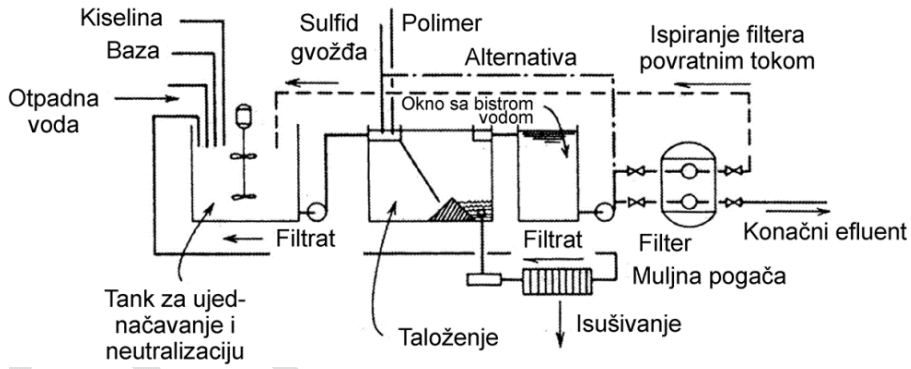
Konvencionalno taloženje hidroksida, za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, ima nedostatke. Neki metalni hidroksidi obično se ponovo rastvaraju nakon povećanja pH vrednost iznad kritične vrednosti. Ovo se zove "amfoternost". Kada otpadna voda sadrži smešu teških metala, idealna pH vrednost za efikasno uklanjanje jednog metala može biti nepovoljna za efikasno uklanjanje ostalih (slika 2.64). Taloženje hidroksida metala je nepotpuno u prisustvu helirajućih agenasa kao što je EDTA. Taloženje metala u obliku hidroksida se najčešće koristi. Niže koncentracije se još mogu postići ukoliko se metali talože kao sulfidi.

Precipitacija/taloženje se koristi za uklanjanje metala i drugih neorganskih jedinjenja (npr. fosfor ili fosfatna jedinjenja), ulja, masti i neke organske materije iz otpadnih voda. Postizanje različitih nivoa emisije teških metala se veoma razlikuje u zavisnosti od primenjene tehnike, karakteristika otpadne vode i primenjenih hemikalija. Varijacije mogu uključivati: (1) uklanjanje jedne vrste teških metala iz matriksa neorganskih otpadnih voda; (2) uklanjanje mešavine teških metala iz matriksa neorganskih otpadnih voda; i (3) uklanjanje teških metala iz matrice organskih otpadnih voda, sa tendencijom da se formiraju metalni kompleksi.

Teški metali se mogu efikasnije istaložiti kao sulfidi, čija je rastvorljivost daleko manja od hidroksida i nisu amfoterni kao hidroksidi. Za prevođenje metala u sulfide koriste se rastvori sulfida, obično natrijumsulfid ili natrijumbisulfld, ili slabo rastvorni sulfidi, najčešće ferosulfid. Na primer (slika 2.66):

$M^{2+} + FeS \rightarrow MS + Fe^{2+}$

Ozbiljni nedostaci postupka taloženja teških metala sulfidima su nastajanje toksičnog gasovitog vodoniksulfida i višak sulfida (neophodan da bi reakcije taloženja tekle kvantitativno) u obrađenoj otpadnoj vodi koji takođe mora da se uklanja, naročito kada se za taloženje koriste ratvorljivi sulfidi. Ovi nedostaci mogu se u velikoj meri kompenzovati vođenjem postupka na pH preko 8 i preciznom kontrolom dodavanja sulfida.



Slika 2.66. Uklanjanje metala iz otpadne vode sulfidima

Pojedini teški metali (kadmijum i olovo) se iz otpadne vode mogu ukloniti kao karbonati, sa efikasnošću prečišćavanja ravnoj efikasnosti taloženja sa hidroksidima. Za taloženje se koristi obično natrijum-karbonat:

$Na_2CO_3 + M^{2+} \rightarrow MCO_3 + 2Na^+$

Prednost taloženja sa karbonatom je rad na nižim pH, tako da nije potrebna kasnija neutralizacija obrađene otpadne vode (za taloženje kadmijuma i olova kao hidroksida potreban je pH preko 10, a kao karbonata pH 7,5 do 8,5).

Hemijska precipitacija/taloženje ima visoku efikasnost u uklanjanju taloživih materija i ostvariva konačna koncentracija se određuje proizvodom rastvorljivosti jedinjenja. Teško je odrediti konačnu koncentraciju za kombinaciju zagađujućih materija usled međusobnih

interakcija supstanci. Ostvarljive emisione vrednosti/koncentracije za pojedinačne metale sa $Ca(OH)_2$, kao reagensom, su 1-10 mg/l i približno 0,1-1 mg/l za bakar, olovo, srebro i kadmijuma sa S^{2-} kao reagensom.

Tabela 2.8. *Prednosti i nedostaci tretmana otpadne vode hemijskim taloženjem*

Prednosti	Nedostaci
Generalno • Hemijsko taloženje je dobro uspostavljena tehnika sa dostupnom opremom i mnogim hemikalijama. • Neke hemikalije za preradu, a naročito kreč, su veoma jeftine. • Potpuno zatvoreni sistemi, jednostavni, samooperativni i bez potrebe za održavanjem, zahtevajući samo dopunjavanje hemikalija koje se koriste.	*Generalno* • Konkurentske reakcije, različiti nivoi alkaliteta i drugih faktora obično otežavaju obračun pravilnog doziranja hemikalija. Stoga, često su neophodni JAR testovi za određivanje optimalnih uslova tretmana. Predoziranje može umanjiti efikasnost tretmana. • Hemijska precipitacija može zahtevati rad sa korozivnim hemikalijama, čime se može narušiti bezbednost operatera. • Dodatak hemikalija za tretman, naročito kreča, može da poveća zapreminu otpada mulja i do 50% • Potreba za transportom velike količine hemikalija do mesta tretmana. • Polimeri mogu biti skupi.
Sa krečom kao agensom • Prevencija povećanog sadržaja soli u otpadnim vodama. • Povećanje puferskog kapaciteta centralnog biološkog PPOV. • Poboljšano taloženje mulja. • Gušći mulj. • Unapređenje mehaničkog obezvodnjavanja mulja. • Smanjenje vremena ciklusa obezvodnjavanja. • Niska cena.	*Sa krečom kao agensom* • Operativni problemi su povezani sa skladištenjem, rukovanjem i doziranjem kreča. • Povećanje količine mulja usled povećanog dodatka kreča. • Problemi održavanja.
Sa natrijum-sulfidom kao agensom • Precipitati se javljaju u širokoj oblasti pH. • Smanjena količina mulja (oko 30 % u poređenju sa tretmanom krečom). • Manja upotreba hemikalija (oko 40 % u poređenju sa tretmanom krečom). • Ostvaruje bolje uklanjanje metala u tretiranoj vodi. • Ne zahtena predtretman, niti naknadni tretman. • Izuzetno efikasan u uklanjanju suspendovanih i rastvorenih metala iz tokova otpadnih voda.	*Sa natrijum-sulfidom kao agensom* • Generisanje H_2S kada se u reaktoru javi kisela sedina, usled mogućih nepravilnosti sistema. • Problemi sa pojavom neprijatnih mirisa.

DO NOT COPY

Precipitati (talozi) obično moraju biti uklonjeni kao mulj. Često se ovaj mulj klasifikuje kao hemijski otpad, naročito ako se radi o teškim metalima. Ovaj otpad može sadržati karbonate, fluoride, hidrokside (ili okside), fosfate, sulfate i sulfide teških metala u zavisnosti od sredstva za precipitaciju.

Izvori buke su pumpe i uklanjanje mulja iz objekata. Potrebno je sprovesti odgovarajuće mere za kontrolu buke (npr. oprema, kućišta).Ukoliko se može očekivati oslobađanje isparljivih i mirisnih supstanci (npr. kada se talože metali može doći do oslobađanja sulfida, H_2S), taloženje treba vršiti u zatvorenim rezervoarima ili prekrivenim bazenima sa cevovodima za sakupljanje gasa, kako bi se smanjilo ispuštanje u atmosferu.

Precipitacija se može primeniti u različitim fazama tokova otpadnih voda, na primer: (i) direktno na izvoru, najefikasnije uklanjanje teških metala, jer se izbegava razblaženje; (ii) kao centralna tehnika tretmana za uklanjanje fosfata, sulfata i fluorida; i (iii) za uklanjanje fosfata nakon biološke faze tretmana u centralnom PPOV, gde se mulj izdvaja u završnoj fazi izbistravanja.

Performanse daljeg tečno/čvrstog razdvajanja obično zavise od faktora kao što su pH, kvalitet mešanja, temperatura ili vreme zadržavanja u fazi precipitacije/taloženja. Optimalni uslovi se obično određuju od slučaja do slučaja.

Primena hemijskog taloženja je ograničena prvenstveno pH vrednošću, a zatim i potencijalom za formiranje kompleksa. Optimalni pH opseg za uklanjanje teških metala, fosfata i fluorida je 9-12 sa krečom. Šira oblast pH je pogodna kada se koristi natrijum-sulfat. Kada se koristi $NaSO_4$, nastaje H_2S pri kiselim uslovima. Formiranje kompleksa može sprečiti taloženje teških metala kao što su Ni i Cu.

2.2.12. Hemijska oksidacija

Hemijska oksidacija predstavlja konverziju/pretvaranje zagađujućih materija hemijskim oksidacionim sredstavima ili bakterijskom aktivnošću, u slična, manje štetna ili opasna jedinjenja. Efekat hemijske oksidacije može biti i razgradnja složenijih jedinjenja na manje složena (npr. jedinjenja sa kratkim ugljovodoničnim lancem) i lakše razgradiva ili biorazgradiva organska jedinjenja. Hemijska oksidacija se takođe koristi za razlaganje organskih jedinjenja koja izazivaju neprijatan miris, ukus i boju, i u svrhu dezinfekcije. Sporedni efekat pojedinih hemijskih procesa oksidacije je izdvajanje taloga nekih jedinjenja (npr. gvožđe, mangan, sulfidi).

Najčešće niti je potrebno, niti praktično da se oksidacioni proces vodi do potpunog završetka. Na primer, toksični molekul fenola se može jakim oksidacionim sredstvima kvantitativno oksidisati do CO_2 i H_2O. Međutim, zavisno od vrste oksidacionog sredstva i od uslova oksidacije, kao intermedijerni oksidacioni produkti, nastaju jedinjenja znatno manje toksičnosti i znatno manje nepoželjnih karakteristika od polaznih fenola. Dalja oksidacija ovih jedinjenja, čak i ako je potrebna, često nije opravdana sa ekonomske tačke gledišta.

Potrebno je naglasiti da su reakciona vremena za potpunu oksidaciju često toliko duga da zahtevaju toliko velike kapacitete reaktora koji su potpuno nepraktični. Iz svih ovih razloga najrealnije je definisati hemijsku oksidaciju u obradi otpada i otpadnih voda kao postupak

DO NOT COPY

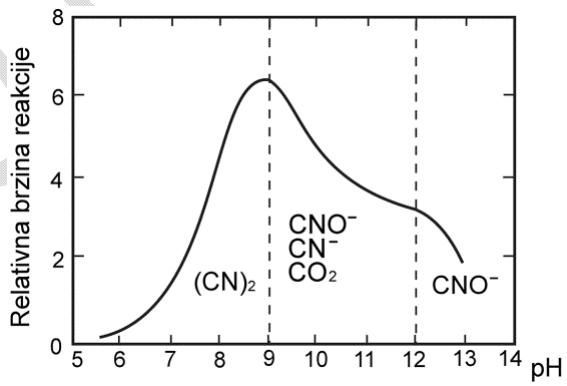
selektivne modifikacije nepoželjnih i/ili toksičnih supstanci. Takve supstance su: (1) *neorganske materije* (npr. Mn^{2+}, Fe^{2+}, S^{2-}, CN^-, SO_3^{2-}); i (2) *organske materije* (npr. fenoli, amini, huminske kiseline, razna druga jedinjenja, koja su toksična itd.).

Sredstva za hemijsku oksidaciju (oksidansi) uključuju: hlor, natrijum- ili kalcijum-hipohlorit, hlor-dioksid, permanganat, ozon (sa ili bez UV svetlosti), vodonik-peroksid, hidroksil radikali generisani hidrogen-peroksidom (poznati kao unapređeni oksidacioni procesi) u kombinaciji sa: solima gvožđa (Fenton proces), ozonom, UV svetlošću, pritiskom i temperaturom.

Za uspešnu primenu oksidacionih procesa, kao i drugih hemijskih procesa, u obradi otpada i otpadnih voda, najvažnije je poznavati parametre koji karakterišu kinetiku tih procesa. Uslovi pod kojima se ovi procesi koriste u obradi otpada i otpadnih voda znatno se razlikuju od uslova njihove primene u normalnoj industrijskoj praksi i to u pogledu: koncentracije reaktanata, temperaturnih uslova i reakcionih promena, promena sastava sistema i uloge nečistoća. Izuzev kada se radi o nekoliko jednostavnih reakcija u gasnoj fazi, kinetički parametri se obično ne mogu kvantitativno predvideti i moraju se eksperimentalno određivati.

Složenosti reakcija u rastvoru u znatnoj meri doprinose i interakcije rastvorak-rastvarač, a često i rastvorak-rastvorak i rastvorak-čvrsta faza. Krajnji rezultat takvih interakcija može biti ili povećanje ili smanjenje brzine reakcije, zavisno od operativnih uslova i od prirode reakcionog sistema. Sve ovo, uz teškoće vezane za izdvajanje i kvantitativno određivanje vrsti koje su prisutne u veoma malim koncentracijama, razlozi su za nedostatak dovoljno informacija o kinetici i mehanizmima reakcija u razblaženim vodenim rastvorima.

Uticaj pH vrednosti na brzinu oksidacionog procesa može biti posledica jednog od sledećih efekata ili pak neke njihove kombinacije: (1) promene slobodne energije opšte reakcije; (2) promene reaktivnosti reaktanata; i/ili (3) katalitičkog delovanja OH^- ili H_3O jona. Ovi efekti mogu se prikazati na primeru oksidacije cijanida u cijanate sa kalijum-permanganatom (slika 2.67).



Slika 2.67. Uticaj pH na brzinu oksidacije cijanida sa $KMnO_4$

U oblasti pH vrednosti 12-14 reakcija se odvija kvantitativno i stehiometrijski po jednačini:

$$2MnO_4^- + CN^- + 2OH^- \leftrightarrows 2MnO_4^{2-} + CNO^- + H_2O$$

DO NOT COPY

U oblasti pH vrednosti 9-12 reakcija se ne odvija stehiometrijski i nastaje niz produkata. Kada je pH 6-9 kao reakcioni produkt obrazuje se gas cijan, $(CN)_2$ i reakcija se završava. Standardna promena slobodne energije, ΔG, *za* ovu reakciju pri pH=l4, iznosi: ΔG^o = -36 kcal. Promena slobodne energije za pH=12 je: ΔG^o = -30,54 kcal. Ovo ukazuje da termodinamička spontanost reakcije raste sa porastom pH.

To se međutim, ne slaže sa kinetičkim podacima koji pokazuju da brzina reakcija opada sa porastom pH, bar u ovoj oblasti pH 12-14, što sve zajedno pokazuje da oksidacioni potencijal ne mora obavezno odražavati stvarno reakciono ponašanje. Konstanta disocijacije HCN je mala (pKa = 9,32), pa je pri pH $\leq$ 5, ova kiselina prisutna praktično samo u nedisosovanom obliku. Činjenica da se reakcija praktično ne odvija pri pH<5, i da se potom brzina reakcije povećava brzo sa pH (maksimum pri pH = 9,1), ukazuje na to da nedisosovana HCN ne reaguje sa permanganatom. Promena prirode, a prema tome i reaktivnosti, su uobičajene pojave i često su razlog za zavisnost nekih reakcija od pH.

Za posmatranu reakciju, za oblast nižih pH vrednosti, dobijen je sledeći izraz za brzinu reakcije:

$$-\frac{d\left[MnO_4^-\right]}{dt} = k \cdot \left[MnO_4^-\right] \cdot \left[CN^-\right] \cdot \left[HCN\right] = k' \left[MnO_4^-\right] \cdot \left[H(CN)_2^-\right]$$

Izraz za brzinu je u skladu sa sledećim mehanizmom reakcije:

$HCN + CN^- \leftrightarrows H(CN)_2^-$

$MnO_4^- + H(CN)_2^- \leftrightarrows (CN)_2 + H^+ + MnO_4^{3-}$

$3MnO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrows 2MnO_2 + MnO_4^- + 8OH^-$

brzo

Poznati su i drugi primeri veće reaktivnosti anjona od odgovarajućih neutralnih molekula, kao što su oksidacije fenola, alkohola, tiola i mravlje kiseline permanganatom. U pH oblasti 12-14 reakcija ja znatno direktnija i tada za nju važi sledeći kinetički izraz:

$$-\frac{d\left[MnO_4^-\right]}{dt} = k \cdot \left[MnO_4^-\right] \cdot \left[CN^-\right]$$

što je u skladu sa pretpostavljenim mehanizmom reakcije u ovoj oblasti pH, sa $[O_3Mn\text{-}O\text{-}CN]^{2-}$ kao prelaznim oblikom:

$MnO_4^- + CN^- \rightarrow [O_3Mn\text{-}O\text{-}CN]^{2-} \rightarrow MnO_3^- + OCN^-$

brzo

$MnO_3^- + MnO_4^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + H_2O$

Specifično katalitičko delovanje OH^- (ili H_3O^+) jona karakteristično je za mnoge oksidacione reakcije, što još jednom ukazuje na uticaj pH vrednosti na brzinu reakcije. Utvrđeno je da je u nekim slučajevima, kao što je na primer, oksidacija nekih alkohola, brzina reakcije direktno proporcionalna koncentraciji OH^- jona. Ovi alkoholi bivaju oksidisani vrlo sporo u neutralnim,

DO NOT COPY

ali vrlo brzo u alkalnim rastvorima. Sve ovo ukazuje da je pH jedan od najuticajnijih parametara u oksidacionim reakcijama i da se mora pažljivo pratiti i regulisati.

Oksidacioni potencijal, koji je direktno povezan sa slobodnom energijom, predstavlja meru oksidacione moći jednog agensa. Ovaj parametar ne odražava uvek direktno stvarnu reaktivnost, kao što to čini energija aktivacije, koja je direktno povezana sa brzinom reakcije. Pošto su podaci o aktivacionoj energiji poznati samo za ograničen broj reakcija, kod kvantitativnog predviđanja ishoda određene reakcije potrebno je osloniti se ili na hemijsku intuiciju ili na eksperimentalne podatke. Reaktivnost određenih grupa organskih jedinjenja u smislu njihove oksidacije je sledeća: (1) *visoka reaktivnost* - fenoli, aldehidi, aromatični amini, tioalkoholi i tioetri; (2) *srednja reaktivnost* - alkoholi, alkilsupstituisana aromatična jedinjenja, nitrosupstituisana aromatična jedinjenja, nezasićene alkil grupe, ugljovodonici, alifatični ketoni, kiseline, estri i amini; i (3) *niska reaktivnost* - halogeni derivati ugljovodonika, zasićena alifatična jedinjenja, benzol. Sigurno je da ova lista nije iscrpna, ali ona može pomoći pri izboru oksidacionog procesa za obradu otpada ili otpadnih voda.

Dizajn reaktora za oksidaciju zavisi od njegove glavne i sporedne namene. Oksidacioni procesi se obično odvijaju na pritisku do 0,5 MPa. U zavisnosti od toga, UV zračenje deluje kao katalizator.

Uređaj za hemijsku oksidaciju (u ovom slučaju) uključuje izvor svetlosti/zračenja, npr. živina lampa niskog pritiska. U takvom slučaju, reaktor se obično sastoji od kvarcne cevi, transparentne za UV zrake, kroz koju se sprovodi otpadna voda, a UV lampa se postavlja izvan cevi, ili se UV lampa postavlja unutar kvarcne cevi koja je ograđena od otpadnih voda.

Ukoliko je ozon uključen u proces, generator ozona je deo opreme, jer se ozon kao nestabilno jedinjenje ne može skladištiti ili transportovati, i mora biti proizveden na licu mesta. Nakon tretmana, višak ozona mora biti eliminisan, npr. korišćenjem sistema katalizatora (npr. MnO_2). Sigurnosni zahtevi za rukovanje ozonom su strogi.

Sa vodonik-peroksidom kao oksidacionim sredstvom, može biti neophodna upotreba GAC kao adsorbera za eliminisanje viška agensa. Primena hlora podrazumeva posebnu opremu, kao što su sudovi izgrađeni od titanijuma. Dodatne instalacije treba obezbediti da se eliminiše višak hlora ili hipohlorita, npr. sulfidom.

Bez obzira na konačan odabir oksidansa, adekvatna skladišta za njih moraju biti izgrađena pre stavljanja uređaja za hemijsku oksidaciju u rad. Ova skladišta moraju biti izgrađena od materijala inertnog za oksidanse.

Kada se tretira otpadna voda sa perzistentnim organskim materijama (rTOC), glavni cilj tretmana je da se razlože ova jedinjenja na lakše biorazgradiva i/ili manje štetna jedinjenja. Imajući to u vidu, optimalan rad uređaja za tretman se podešava na osnovu ukupnog smanjenja pomenutih materija, vodeći računa o efikasnosti prethodnih i naknadnih tretmana (npr. biološki tretman).

Dok oksidacija ozonom i/ili vodonik-peroksidom ne stvara problem prelaska iz vode u vazduh (isparavanje) i/ili nastajanja otpada, upotreba hlora ili hipohlorita može ispoljiti ove negativne efekte koji se moraju kontrolisati na adekvatan način.

DO NOT COPY

Kao što je već pomenuto, hlor i hipohlorit može proizvesti hlorisana organska jedinjenja koja su slabo razgradiva i/ili toksična. Ovo se takođe može detektovati kada se otpadna voda, opterećena organskim jedinjenjima, pomeša sa drugim tokovima koji sadrže višak hipohlorita iz prethodnog koraka oksidacije. Otpadne vode tretirane oksidacijom hlorom moraju da budu oslobođene viška hlora ili hipohlorita pre ispuštanja u kanalizacioni sistem.

Tokom procesa oksidacije, temeljno praćenje parametara rada (operativnih parametara) je ključno za normalno funkcionisanje sistema, na primer: pH, redukcioni potencijal, koncentracija ozona (koncentracija ozona od 15-20% u vazduhu je vrlo nestabilna i ima tendenciju raspada), sadržaj kiseonika u gasnoj fazi (iz sigurnosnih razloga), sadržaj viška oksidansa u otpadnoj vodi i sadržaj AOX u otpadnoj vodi, ako se koriste sredstva na bazi hlora.

Hemijska oksidacija se obično koristi kada otpadne vode sadrže kontaminante koji nisu lako biorazgradivi, ili nisu biorazgradivi uopšte (npr. neorganska jedinjenja), i mogu ometati ili preopteretiti biološki ili fizičko-hemijski proces nizvodno u PPOV, ili imaju štetne karakteristike, pa se ne mogu ispustiti u zajednički kanalizacioni sistem. Primeri takvih zagađujućih materija su: (i) ulja i masti (npr. etil terc-butil etar, metil terc-butil etar); (ii) fenoli, hlorofenoli; (iii) monociklični aromatični ugljovodonici (BTEX); (iv) policiklični aromatični ugljovodonici (PAH); (v) halogena organska jedinjenja (npr. hlorisani rastvarači); (vi) boje (Fenton proces), pesticidi; (vii) cijanidi; (viii) sulfidi, sulfiti; i (ix) kompleksi teških metala.

Neke od ovih zagađujućih supstanci su biorazgradive, u većoj ili manjoj meri, u zavisnosti od optimizacije bioloških procesa nizvodnog PPOV, i mogu se alternativno tretirati specijalno adaptiranim mikroorganizmima. Kada se radi o malim količinama otpadnih voda ili kada nema dostupnog biotretmana ili u blizini lokacije, hemijska oksidacija može biti preporučljiva opcija za tretman, umesto ugradnje centralnog biološkog PPOV.

Tabela 2.9. Prednosti i nedostaci procesa oksidacije

Prednosti	Nedostaci
• Mogu se tretirati neorganske supstance. • Može biti tretirana otpadna voda koja sadrži rHPK u opsegu od nekoliko mg/l do g/l. • Može se upravljati većim fluktuacijama. • Malo vreme zadržavanja i mala potreba za zapreminom rezervoara (H_2O_2 oksidacija se odvija na atmosferskom pritisku i sobnoj temperature u 60-90 min). • Proces se može kombinovati sa drugim procesima kako bi se postigao optimalan rezultat (npr. GAC apsorpcija, aktivni mulj).	• Velika potrošnja energije, generisanje O_3, UV zračenja, pritisak i zagrevanje za oksidaciju hlorom. • Visoki zahtevi kvaliteta hemijskih reagenasa. • Moguće formiranje halogenovanih organskih komponenti, kada se halogeni koriste kao oksidacioni agensi. • Visoka cena po specifičnoj jedinici otpadnih voda itd. • Formiranje hloramina kada hipohlorit reaguje sa otpadnim tokom koji sadrži NH_3.

Reakcije oksidacije sa aktivnim kiseonikom (ozonom, vodonik-peroksidom), često su praćene UV zračenjem i obično se koriste za tretiranje (pr)ocednih voda sa deponija, uklanjanje rHPK, jedinjenja neprijatnog mirisa, pigmenata ili u svrhu dezinfekcije. Oksidacija sa hlorom ili natrijum-hloritom se može koristiti, pod posebnim uslovima, za uklanjanje organskih zagađujućih materija, čak i halogenih organskih materija, međutim, upotreba

DO NOT COPY

hlora, hipohlorita i hlorita (ili odgovarajućih halogen jedinjenja) se mora pažljivo ispitati u svim slučajevima, zbog rizika od nastajanja halogenih organskih jedinjenja iz organskog sadržaja u toku otpadne vode. Ograničenje ove tehnike se pre svega ogleda u UV zračenju, jer otpadna voda često ima povećanu mutnoću, što onemogućuje prenos UV zraka. Pored toga, sadržaj amonijaka mora biti nizak, jer je u kompeticiji sa organskim jedinjenjima. Nepotpuna oksidacija ili formiranje intermedijera može smanjiti efikasnost procesa.

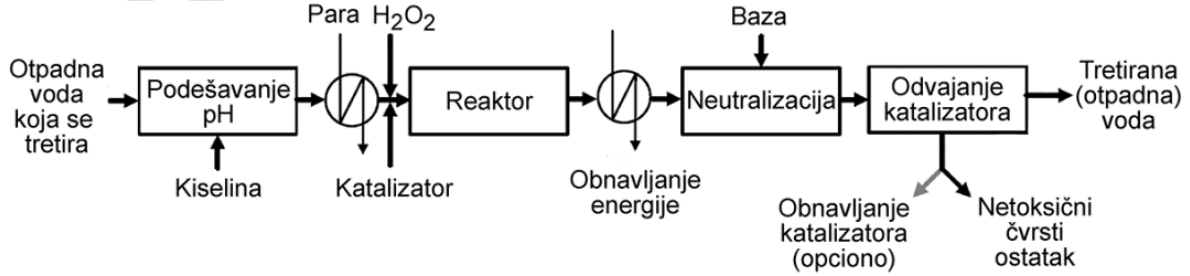
2.2.12.1. (Mokra) oksidacija vodonik-peroksidom

Mokra oksidacija sa H_2O_2 je tehnika koja se koristi u tretmanu otpadnih voda, koje su zagađene organskim jedinjenjima, u cilju postizanja smanjenja HPK (TOC), ili povećanja biorazgradljivosti kontaminanata sadržanih u otpadnim vodama. Tehnika se zasniva na Fenton reakciji. Zasniva se na oksidaciji organske materije sadržane u otpadnim vodama hidroksil radikalima. Ovi radikali se formiraju usled reakcije H_2O_2 sa fero jonima (Fe^{2+}) katalizatora. Reakcija se odvija u kiseloj sredini i pri uslovima blago povišene temperature (100-150°C) i pritiska (2-4 bara), koristeći nastale proizvode reakcije katalizatora i H_2O_2 kao oksidansa. Upotreba ovih oksidanasa (radikala) pri višim temperaturama i pritiscima nego u konvencionalnoj Fenton reakciji značajno poboljšava stepen mineralizacije većine organskih jedinjenja sa kratkim vremenom zadržavanja i veće iskorišćenje H_2O_2. Ova tehnika se pokazala kao odličan predtretman pre biološkog (sekundarnog) tretmana.

Reakcioni produkti zavise od karakteristika otpadnih voda i uključuju: (i) CO_2 od organskog opeterećenja; (ii) H_2O_2 od organskog opterećenja; (iii) nitrat od nitrita i organske materije koja sadrži azot; (iv) NH^{4+} od amino-jedinjenja; (v) hlorid iz organskih jedinjenja koja sadrže hlor; (vi) sulfat od sulfida, sulfita i sulfonata; i (vii) fosfata iz jedinjenja koja sadrže fosfor.

Tipično postrojenje za mokru oksidaciju sa H_2O_2 se sastoji od sledećih podsistema: (1) rezervoar za zakišeljavanje; (2) izmenjivači toplote (u cilju optimizacije toplote reakcije, netretirana otpadna voda se delimično zagreva mešanjem sa tretiranom otpadnom vodom); (3) rezervoar za kontinualno mešanje (kako bi se postiglo potrebno vreme zadržavanja); (5) sistem za naknadni tretman (pH tretiranog efluenta se podešava tako da može doći do taloženja katalizatora); (6) rezervoar za dekantovanje, u koji se dodaje sredstvo za flokulaciju, kako bi se postiglo izdvajanje katalizatora i čvrstih materija flokulacijom, i izlivanje tretirane vode; i (7) centrifuga ili filter presa (gde se vrši obezvodnjavanje inertnog otpadnog mulja).

Šema tehnike mokre oksidacije sa vodonik-peroksidom data je na slici 2.68.



Slika 2.68. Tehnika mokre oksidacije sa vodonik-peroksidom

DO NOT COPY

Mokra oksidacija sa vodonik-peroksidom se može koristiti za tretman različitih vrsta otpadnih voda sa sadržajem organskih jedinjenja (naročito refraktornih jedinjenja) kao što su: halogene organske materije, hloroamin, AOX, masti i maziva, fenoli, monociklična i policiklična aromatična jedinjenja, naftalen, polihlorovani bifenili, boje, pesticidi i herbicidi. Tehnika mokre oksidacije sa H_2O_2 se koristi za fine/specifične, i hemijske proizvodne pogone velike zapremine, kao što su petrohemijska postrojenja, proizvodnja boja, plastike i gume, kao i u instalacijama koje generišu slabo biorazgradive otpadne vode, kao što su drenažne vode sa deponija i otpadne vode iz postrojenja za obradu otpada.

Primenom ove tehnike postiže se: (i) smanjenje HPK (TOC) (70-99 %); (ii) povećanje biorazgradivosti zagađujućih materija sadržanih u otpadnim vodama; i (iii) smanjenje količine pojedinih jedinjenja u tretiranoj vodi, kao što su hlorovana aromatična jedinjenja (95-99,9%), fenoli i derivati naftena (99,8%), organska N jedinjenja (nitro i amino) (> 99%), organska S jedinjenja (99,9%), organska P jedinjenja, organska Cl jedinjenja i neorganska jedinjenja poput nitrita i sulfida će se oksidovati u nitrate i sulfate.

Tabela 2.10. Uobičajene vrednosti operativnih parametara procesa mokre oksidacije H_2O_2

Parametar	Vrednost	Komentar
Temperatura	100-150°C	—
Pritisak	2-5 bar	—
pH	1-5	Najčešće 2–4
H_2O_2 (%)	1-3	Najviše 4% po koraku u multi-serijskom reaktoru
Vreme zadržavanja (u min.)	30-60	—
Katalizator (mg/l)	10-100	Fe; drugi mogući katalizatori su Cu i Mn

Pozitivan efekat ove tehnike na životnu sredinu se ne prikazuje samo merenjem TOC, HPK ili smanjenjem specifičnih jedinjenja, nego se uzima u obzir i poboljšanje biorazgradivosti jedinjenja za dalji biološki tretman.

Tokom mokre oksidacije vodonik-peroksidom nastaje dodatni otpadni tok. Ovaj otpadni tok se javlja u obliku mulja koji nastaje kontrolisanjem pH vrednosti. U zavisnosti od intenziteta oksidacije, otpadna voda će se možda morati naknadno tretirati (npr. biološki). U zavisnosti od karakteristika otpadnih voda, može doći do formiranja gasova koji se moraju tretirati na nizvodnim postrojenjima otpadnog gasa. Neorganske čvrste materije nastale nakon koraka filtriranja se moraju odlagati (približno 1 kg/m^3).

Tokom procesa mokre oksidacije, temeljno praćenje operativnih parametara je od presudnog značaja, i uključuje pH ulazne otpadne vode, pH u reaktoru, doziranje katalizatora, protok, reakciona temperatura i pritisak (procesni i bezbednosni razlozi), HPK i koncentracija H_2O_2 u influentu i efluentu i sadržaj kiseonika generisan u gasnoj fazi (iz bezbednosnih razloga). Mokra oksidacija vodonik-peroksidom se može primeniti na bilo koje hemijsko postrojenje koje generiše otpadne vode sa organskim opterećenjem. Ova tehnika se može primeniti kao samostalni tretman ili u kombinaciji sa ekonomičnijim biološkim tretmanom, u zavisnosti od doze oksidansa.

DO NOT COPY

Ograničenja mokre oksidacije vodonik-peroksidom su data u tabeli 2.11, a prednosti i nedostaci su prikazani u tabeli 2.12.

Tabela 2.11. Ograničenja primene mokre oksidacije vodonik-peroksidom kao tehnike za tretman otpadne vode hemijske industrije

Problem	Ograničenja
Koncentracija kontaminanta	Preporučljivo za TOC u opsegu od 100-20000 mg/l Prednost ekonomičnosti se ne odnose na TOC vrednosti manje od 100 mg/l, izuzev u slučaju kada se uzima u obzir i reciklaža Količine TOC veće od 10000 mg/l zahtevaju multi-reaktor sistem ili razblaženje Ne može se dodati više od 4% H_2O_2 po reaktivnoj posudi. Dodavanjem H_2O_2 između 2-4% je termički samopodržano Ako je koncentracija fluorida >5 mg/l, trebaju se koristiti specijalni materijali
Nerastvorni kompleksi	Pažnju je potrebno usmeriti na nerastvorne komplekse, koji se mogu formirati između organske materije i soli gvožđa, i onemogućiti razmenu toplote usled taloženja, i time smanjiti efikasnost
Nepovoljne zagađujuće materije	Tehnika mokre oksidacije sa H_2O_2 je podložna skupljanju hidroksilnih radikala neciljnih supstanci (npr. prirodnih organskih materija, halogenida), i nepogodna je za određena jedinjenja (kao što perhlorna jedinjenja), koja se u principu opiru delovanju hidroksil radikala. Za takva jedinjenja, potrebno je sprovoditi specifične laboratorijske testove radi određivanja podobnosti oksidacije

Tabela 2.12. Prednosti i nedostaci mokre oksidacije vodonik-peroksidom

Prednosti	Nedostaci
• U poređenju sa drugim oksidansima, H_2O_2 je jeftin i jednostavan za rukovanje, i ne predstavlja trajnu opasnost po životnu sredinu, jer se lako razlaže na vodu i kiseonik. Isto tako, gvožđe je relativno jeftino, i ne predstavlja opasnost po životnu sredinu • Otpadne vode sa koncentracijama perzistentnog TOC u opsegu od 20-100 g/l se može tretirati • Organski zagađivači mogu biti uklonjeni ili transformisani u manje opasna jedinjenja • Može se upravljati velikim oscilacijama protoka • Kratko vreme zadržavanja, što uslovljava i male potrebe za zapreminom reaktora i samim tim se lako može integrisati sa postojećim postrojenjem za prečišćavanje • Može se integrisati sa drugim tretmanima • Čvrst otpad čine inertne soli metala	• Ograničenja mokre oksidacije sa H_2O_2 u tretmanu otpadnih voda proističu uglavnom iz potrebe za kontrolom pH i od proizvodnje mulja • H_2O_2 zahteva odgovarajuće (standardom definisano) skladištenje i rukovanje u cilju smanjenja rizika od eksplozije usled raspadanja • Formiranje mulja

2.2.12.2. (Mokra) oksidacija vazduhom (WAO)

Mokra oksidacija vazduhom se zasniva na reakciji kiseonika, u vodenoj fazi, pod visokim pritiskom i povišenoj temperaturi, i koristi se za povećanje rastvorljivosti kiseonika u vodi. Reakcija se često odvija u prisustvu katalizatora. Proizvodi reakcije zavise od sadržaja

DO NOT COPY

otpadnih voda i uključuju: (i) CO od organskog opeterećenja; (ii) CO_2 od organskog opeterećenja; (iii) voda od organskog opeterećenja; (iv) azot iz hidrazina ili iz amonijaka/ amonijuma i organskog opeterećenja koje sadrži azot, ako se koristi katalizator; (v) amonijum, u odsustvu katalizatora; (vi) nitrat od nitrita i organskog opeterećenja koje sadrže azot; (vii) (hidrogen) hlorid od organskog opeterećenja koje sadrži hlor; (viii) sulfat od sulfida, sulfita i tiocijanata; i (ix) fosfata od organskog opterećenja koje sadrže fosfor.

Za bolju procenu potencijalne mogućnosti primene mokre oksidacije vazduhom (WAO), pokazalo se da je korisno da se razviju dve procesne varijante, sa različitim reakcionim uslovima: (1) mokra oksidacija vazduhom, pod niskim pritiskom (LPWAO); i (2) mokra oksidacija vazduhom, pod visokim pritiskom (HPWAO).

Razlike u temperaturi i pritisku su takođe povezane sa velikim razlikama u procesnoj tehnologiji, materijalnim razmatranjima i sigurnosnim zahtevima postrojenja. Tipična svojstva ove dve varijante WAO date su u tabeli 2.13.

Tabela 2.13. Opseg operativnih parametara (temperatura, pritisak i vreme zadržavanja) dveju izvedbi WAO

Parametar	Nizak pritisak	Visok pritisak
Temperaturni opseg (°C)	30-200	150-340
Opseg pritiska (MPa)	0,5-2	>2
Vreme zadržavanja (h)	0,5-3	0,5-3

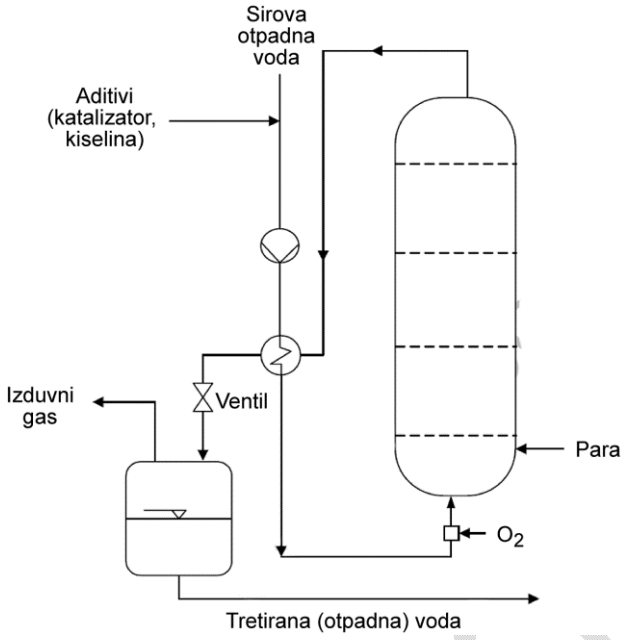
Oprema/uređaji i dizajn za proces LPWAO su:

- reaktor koji u zavisnosti od primenjenog pritiska i temperature, uključuje: (i) vertikalnu barbotirajuću kolonu bez mehaničkog mešanja, za dobro mešanje; (ii) horizontalni reaktor sa pokretnim pregradama u seriji; (iii) reaktor sa osovinama koje su postavljene na dno reaktora; i (vi) dvoslojni reaktor sa katalizatorom;
- pumpa visokog pritiska za transport otpadnih voda ili mulja;
- kompresor za snabdevanje vazduhom/kiseonikom;
- gas/tečnost separator;
- ventile za smanjenje pritiska;
- izmenjivače toplote sistema sa objektima za predgrejavanje ulazne otpadne vode.

Uslov za izbor materijala od koga su načinjeni oprema i delovi u vrelim delovima pogona je veoma strog. Pogodna oprema za temperature niže od 160°C treba biti emajlirana ili obložena teflonom, a metalni delovi za rad na temperaturama do 200°C moraju biti izrađeni od titanijuma ili njegovih legura sa paladijumom. Pod visokim pritiskom, potrebno je da se koriste posebne legure titanijuma na mestima visoke temperature, a nerđajući čelik, otporan na hlor na hladnim mestima. Primer LPWAO procesa dat je na slici 2.69.

Glavni cilj je uklanjanje perzistentnog (otpornog) organskog sadržaja i/ili inhibitora pre biološkog tretmana, i obično se radi dvostepeno: (i) razgradnja perzistentnih jedinjenja u lako razgradiva jedinjenja; i (ii) slanje otpadnih voda na nizvodni (centralni) biološki tretman otpadnih voda.

DO NOT COPY



Slika 2.69. Šema toka procesa u "Laprox" uređaju sa operativnim parametrima: temperatura: 120-200 °C; pritisak: 0,3-2,0 MPa; vreme zadržavanja < 3 h

O efikasnosti procesa se ne odlučuje razmatranjem samo efikasnosti oksidacije, nego se uzima u obzir i efikasnost krajnjeg biološkog tretmana.

Pod nepovoljnim uslovima, mogu nastati dioksini, pa može biti potreban dalji tretman otpadnih voda. Otpadni tokovi ovog procesa - izlazna voda i gas (CO, niži ugljovodonici) - moraju proći naknadni tretman, npr. biološki tretman, adsorpciju ili striping otpadnih voda i prečišćavanje, biofiltracija ili termičku/katalitičku oksidaciju otpadnog gasa. WAO podrazumeva potrošnju vazduha/kiseonika i energije. Potrošnja energije zavisi od opterećenja TOC. Kada je sadržaj TOC iznad opsega temperature, generisanje toplote se može postići pomoću instaliranih razmenjivača toplote.

WAO se primenjuje na otpadnim vodama koje sadrže kontaminante koji su ili nisu lako biorazgradivi, ili mogu ometati biološki proces u nizvodnom biološkom PPOV, ili koji imaju osobine koje su previše štetne, pa nije dozvoljeno njihovo ispuštanje u kanalizacionu mrežu. Takođe se koristi za tretman mulja. Supstance koje se prvenstveno razmatraju za ovu tehniku u varijanti LPWAO su: (i) nitriti koji se konvertuju u nitrate u jednostepenom procesu pri temperaturi od 30-50ºC; (ii) sulfiti od proizvodnje boje, koji se konvertuju u sulfate u dvostepenom, homogenom procesu sa katalizatorom na 120-140ºC i 0,6 MPa; (iii) fenol i derivati naftena koji se konvertuju na 120-150ºC; (iv) hlorisani aromati koji se konvertuju u katalizovanom procesu na 120-190ºC.

Supstance koje se prvenstveno razmatraju za uklanjanje ovom tehnikom u varijanti HPWAO su organska nitro jedinjenja koja se konvertuju u azot, organska amino jedinjenja ili aromatična jedinjenja, koja sadrže azot, koji se konvertuje u amonijak, organska jedinjenja sumpora koja se konvertuju u sulfate, organska jedinjenja fosfora koja se konvertuju u fosfate i hlorisana organska jedinjenja koja se konvertuju u hlorovodoničnu kiselinu.

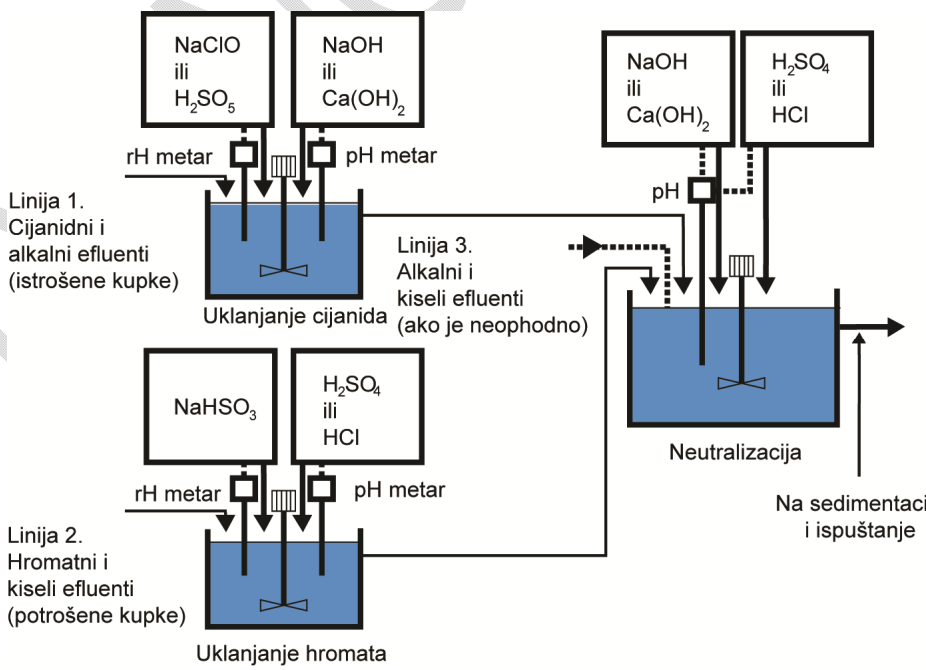
DO NOT COPY

Ograničenja ove tehnike se pre svega ogledaju u problemu varijacija otpadne vode, kako u količini, tako i kvalitetu (koncentracija zagađujućih materija). Problem količine otpadnih voda se lako rešava egalizacijom/ujednačavanjem. Kvalitativni problem otpadnih voda je što ne postoje prednosti ove tehnike u pogledu niskih koncentracija HPK (oksidacioni nivoi većine organskih sastojaka su preniski), tretman je preporučljiv za koncentracije 5000-50000 mgHPK/l, koncentracije između 6000-8000 mg/l su autotermalne. Koncentracije preko 100000 mg/l zahtevaju razblaživanje. Prilikom HPWAO, zahteva se koncentracija HPK oko 50000 mg/l zbog celokupne potrošnje energije. Takođe, zahtevaju se koncentracije fluorida manje od 5 mg/l za LPWAO i manje od 10 mg/l za HPWAO. Povišene koncentracije fluorida sa rastvornim produktima kalcijum-fluorida izazivaju koroziju pri pH <5 (HPWAO). Sadržaj soli mora biti sveden na minimum, kako bi se izbegla korozija prilikom HPWAO: (1) soli <150 g/l; (2) hloridi <50 g/l; (3) fosfati <400 mg/l; (4) NH_4-N <2,5 mg/l; i (5) Ca, Fe, Al, Cu <100 mg/l,

Prednosti ove tehnike se ogledaju u mogućnosti tretmana otpadne vode sa (relativno) visokim koncentracijama perzinstentne HPK (rHPK). Pored toga, neorganske zagađujuće materije se mogu transformisati u manje štetne oblike. Sama tehnika se može kombinovati sa drugim tehnikama, tj. procesima prečišćavanja otpadnih voda. Kao negativnu stranu, pored ograničenja u pogledu kvantitativnih i kvalitativnih karakteristika otpadne vode, potrebno je navesti mogućnost formiranja dioksina u toku tretmana otpadne vode.

2.2.13. Detoksifikacija

Detoksifikacija je takođe poznata kao otvoren kružni tok ili je to jednosmerni sistem tretmana. Nemoguće je detaljno navesti sve potencijalne strukture tretmana ovde, pa ipak sve one uključuju određeni broj osnovnih funkcija (slika 2.70) i koriste oksidaciju, redukciju i tehnike neutralizacije praćene precipitacijom metalnih hidroksida i različitih toksičnih produkata.



Slika 2.70. Šematski dijagram automatskog i kontinualnog tretmana postrojenja za detoksifikaciju

DO NOT COPY

U procesu u zavisno od protoka i prostora kojim se raspolaže koriste se turbo mešalice u zatvorenom sistemu pod pritiskom, što skraćuje vreme reakcije u poređenju sa konvencionalnim sistemima. Različiti hidroksidi koji su precipitovani mogu biti uklonjeni u statičkim taložnim tankovima ili u lamelarnim taložnicima. Obezvodnjavanje izdvojenog mulja se obično vrši filter presama.

2.2.14. Hemijska redukcija

Hemijska redukcija predstavlja konverziju zagađujućih materija hemijskim redukcionim sredstvima, u slična, ali manje štetna ili opasna jedinjenja. Hemijski redukcioni agensi uključuju: SO_2; natrijum-hidrogensulfit/metabisulfit, gvožđe(II)-sulfat, Na_2S i natrijum-hidrogensulfid, i urea ili sulfaminska kiselina (pri niskim pH). U toku procesa hemijske redukcije, ove hemikalije dolaze u kontakt sa zagađujućim materijama iz otpadne vode pod odgovarajućim pH i koncentracijama. Proces hemijske redukcije obično se završava proizvodnjom (nastajanjem) produkata reakcija koji se mogu lakše ukloniti nizvodnim tretmanima (npr. hemijsko taloženje).

Dizajn reaktora za tretman hemijskom redukcijom zavisi od namene. Osnovni objekat je rezervoar/tank sa kontinualnim mešanjem, dizajniran prema zahtevima procesa, npr. materijali otporni na koroziju i kontrolni ventili i cevovodi za nastale gasove. Potreban je i uređaj/objekat za dodatnu redukciju zaostalog viška redukcionih agenasa, npr. hipohlorita ili H_2O_2 za oksidaciju sulfita do sulfata. Prilagođavanja dizajna i operativnih parametara može ublažiti nastajanje ovog problema, npr. pH i potencijalna kontrola redukcije.

Postrojenja za hemijsku redukciju ne moraju biti sofisticirana i skupa. Poželjna je kontinualna/automatska obrada, prilikom koje su investicioni troškovi veći, ali se to obično kompenzuje nižim troškovima rada. Ovaj proces se izvodi u potpuno automatskim jedinicama, a upravljanje se vrši praćenjem surogat indikatorskih parametara.

Potrebno je uključiti skladišta u dizajn instalacije, uzimajući u obzir potencijalno opasnu prirodu ovih supstanci. Skladišta za hemikalije (redukcione agense) moraju imati adekvatnu zapreminu i moraju biti izgrađeni od odgovarajućih, inertnih, materijala.

Nastali gasovi se prikupljaju i odvode do postrojenja za prečišćavanje otpadnih gasova. Hemijska redukcija podrazumeva potrošnju redukcionih sredstava, a u nekim slučajevima i potrošnju energije i/ili drugih hemijskih agenasa kako bi se uklonila zaostala redukciona sredstva. Potrošnja redukcionih sredstava zavisi od opterećenja otpadnih voda. Potrošnja hemijskih agenasa za uklanjanje viška reaktanata zavisi od kvaliteta obrade.

Hemijska redukcija se primenjuje na otpadne vode koje sadrže kontaminante koje nije lako ukloniti, ili one koje imaju osobine koje su previše štetne za ispuštenje u zajedničku kanalizaciju. Ciljni zagađivači su neorganska jedinjenja (hemijska redukcija je manje efikasna za uklanjanje organskih jedinjenja). Primeri takvih zagađujućih materija su: (i) hrom(VI), koji se redukuje do hroma(III); (ii) hlor ili hipohlorit, koji se redukuju do hlorida; (iii) H_2O_2, koji se redukuje do H_2O i O_2; i (iv) nitriti, upotrebom uree ili sulfaminske kiseline pri niskoj pH.

DO NOT COPY

Problemi koji se javljaju u toku hemijske redukcije su: (i) ograničenje broja neorganskih supstanci koje se mogu redukovati; (ii) performanse veoma zavise od pH i redukcionog potencijala, pa je neophodna stroga kontrola ovih parametara; i (iii) neophodno je postići kontakt dobrim mešanjem.

Prednost ove tehnike se prvenstveno ogleda u mogućnosti za tretman otpadnih voda sa visokim sadržajem zagađujućih materija (do nekoliko g/l). Glavni nedostatak u pogledu životne sredine je formiranje gasova (usled prisustva sulfida nastaje H_2S) i unošenje novih supstanci (redukcioni agensi) u tok otpadne vode (ovo se može izbeći/smanjiti podešavanjem operativnih parametara).

2.2.15. Hidroliza

U osnovi, hidroliza je destruktivna tehnika. Zasniva se na hemijskoj reakciji u kojoj organske i neorganske materije reaguju sa vodom, i dolazi do njihovog razlaganja na manja jedinjenja (manje štetna i lakše razgradiva). U nekim slučajevima, reakcija se nastavlja i formiraju se lako biorazgradiva jedinjenja i jedinjenja kratkih lanaca. Nizvodno od tretmana hemijske hidrolize je generalno potrebno vršiti naknadni tretman, npr. u centralnom biološkom PPOV.

Obično se procesi hidrolize odigravaju pri normalnom pritisku i temperaturi. Kada se zahteva visoka temperatura, reaktor mora biti opremljen izmenjivačima toplote sa uređajem za predgrevanje na ulazu. U nekim slučajevima mogu biti potrebni autoklavi, koji obezbeđuju temperature znatno iznad 100°C i pritisak 0,5-1 MPa. Procesi se odvijaju u serijama i zahtevaju osoblje za punjenje i pražnjenje reaktora. Ukoliko se očekuje nastajanje lako isparljivih jedinjenja tokom hemijske hidrolize, potrebno je obezbediti vakuum pumpu, odnosno vakuumski uređaj za uklanjanje isparljivih gasova, u cilju smanjenja zagađenja vazduha. Na ovaj način omogućuje se rad reaktora na različitim temperaturama i pritiscima, bez potrebe za otvaranjem reaktora nakon svake serije.

Višak kiselina i baza se mora neutralisati nakon tretmana, što zahteva dodatni bazen/skladište za neutralizaciju ili skladištenje za njihovu neutralizaciju na drugom mestu (npr. neutralizacija viška baze sa kiselom otpadnom vodom iz nekog drugog procesa prečišćavanja otpadne vode). Sigurnosni zahtevi za rukovanje jakim kiselinama i bazama su strogi i njihova upotreba uslovljava materijal koji je otporan na koroziju.

Efikasnost uklanjanja u velikoj meri zavise od hemijske strukture jedinjenja, kao i pH vrednosti i temperature otpadnih voda. Moguće je postići značajno (kvantitativno) smanjenje zagađujućih materija u otpadnoj vodi, međutim tačne informacije o efikasnosti tretmana u pojedinačnim, specifičnim uslovim se određuju na osnovu studija sprovedenih na pilot postrojenju. Pošto je glavni cilj ove tehnike eliminacija perzistentnog (otpornog) organskog sadržaja i/ili inhibitora naknadnog biološkog tretmana, performanse se ne određuju samo na osnovu efikasnosti procesa hidrolize, nego se uzima u obzir i efikasnost kasnijeg biološkog procesa.

Hemijske hidrolize sa jakim bazama (NaOH i $Ca(OH)_2$) ili kiselinama (H_2SO_4) vrlo retko pokazuju prelazak u druge medijume životne sredine, npr. iz vode u vazduh i/ili zemljište. Ukoliko se očekuje izdvajanje mirisnih i/ili isparljivih supstanci, obično se sprovodi njihovo prikupljanje pokrivanjem reaktora u kućište ili radom u zatvorenim rezervoarima sa sistemom

DO NOT COPY

za usisavanje izduvnih gasova koji se naknadno tretiraju na postrojenju za tretman gasova. Tokom procesa hidrolize, temeljno praćenje operativnih parametara je od presudnog značaja, i uključuje praćenje temperature, pH, pritiska i vremena zadržavanja.

Potrebno je proveravati sadržaj pojedinih jedinjenja koja nastaju kao proizvod degradacije, i višak kiselina/baza koje se koriste kao agensi.

Hemijska hidroliza se primenjuje za prečišćavanje tokova otpadne vode koji sadrže zagađujuće supstance koje nisu lako biorazgradive ili koje bi mogla narušiti biološki proces u biološkom PPOV, ili imaju štetne osobine pa se samim tim ne mogu ispustiti u centralnu kanalizaciju. Primeri takvih zagađivača su halogena organska jedinjenja, pesticidi, organski cijanidi, organski sulfidi, organofosfati, karbamini, estri i amidi.

Procesi koji su u vezi sa hemijskom hidrolizom (kombinacija tehnika) obuhvataju hemijsku neutralizaciju, hemijsku oksidaciju i taloženje. Odigravanje reakcija je veoma zavisno od hemijske strukture jedinjenja, kao i od pH i temperature otpadnih voda, koje mogu imati sledeće efekte: (1) povećanje temperature podrazumeva povećanje stepena hidrolize; (2) niskim ili visokim pH se može povećati brzina reakcije, zavisno od reagensa, npr. poželjno je da se fosforna kiselina, estri i hlorisana organska jedinjenja hidrolizuju u kiseloj sredini; i (3) katalizator može povećati brzinu reakcije.

Ograničenja ove tehnike se pre svega ogledaju u podešavanju operativnih parametara i kvalitatinih karakteristika otpadne vode koja se tretira. Temperatura procesa mora biti 15–80°C, odnosno do 120°C pod pritiskom, a pH vrednost mora biti ili visoka (bazna sredina) ili niska (kisela sredina). Opseg koncentracija zagađujućih materija koje se uklanjaju mora biti u opsegu 1–100 g/l. Ova tehnika nije pogodna za uklanjanje supstanci koje zahtevaju ekstremne uslove za njihovo efikasno uklanjanje. Niska rastvorljivost u vodenom medijumu može da ograniči efikasnost procesa.

Tabela 2.14. Prednosti i nedostaci hemijske hidrolize kao tehnike za tretman otpadne vode

Prednosti	Nedostaci
• Mogu se tretirati otpadne vode sa širokim opsegom vrednosti rHPK • Proces se može kombinovati sa mnogim nizvodnim tretmanima, kao što su adsorpicija na GAC, tretman aktivnim muljem itd.	• Neophodna je hemijska neutralizacija nakon tretmana, čime se povećava količina soli i/ili mulja koji je potrebno odlagati • Moguće je oslobađanje gasova i isparljivih supstanci • Potreban je visok pritisak i toplota što iziskuje veliku upotrebu energije

2.2.16. Elektroliza

Elektroliza je proces u kome se električna struja primenjuje na tečnost upotrebom inertnih elektroda i električnog izvora, što dovodi do prenosa elektrona kroz elektrolit i hemijske promene u sastavu otpadnih voda. Kada se otpadne vode podvrgnu struji, dolazi do razmene elektrona između elektroda i tečnosti. Efikasnost tehnike se može poboljšati razdvajanjem zone katode i anode upotrebom membrane koja je izgrađena od polimera visoke gustine. Stoga, anjoni ili katjoni mogu biti selektivno razdvojeni u zavisnosti od tipa membrane. Elektroliza, slično kao i kod elektrodijalize, omogućava uklanjanje metalnih jona

DO NOT COPY

iz voda i/ili otpadnih voda i omogućava koncentrisanje tih metala, tako da se mogu reciklirati/ponovo upotrebiti.

Potrošnja energije je visoka kada je potrebno postići niske koncentracije zagađujućih materija u vodi. Mogu se formirati gasoviti vodonik i hlor na elektrodama u prisustvu (hlorovodonične) kiseline. Sporedne reakcije, kao što je formiranje gasova i formiranja HCN u prisustvu cijanida se može sprečiti korekcijom pH vrednosti. Idealna pH vrednost se određuje za svaku primenu ove tehnike. Kiseline se mogu koristiti za podešavanje pH, da bi se izbeglo formiranje metalnih hidroksida pre depozicije metala na elektrodama.

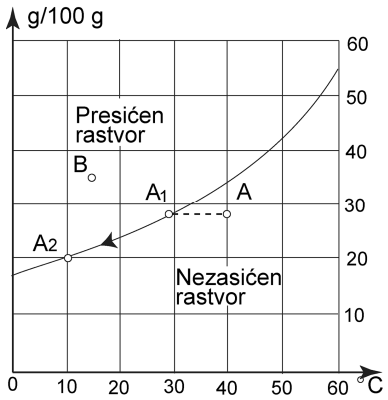
Efikasnost prečišćavanja otpadnih voda je veoma visoka i dostižu se koncentracije metalnih jona manje od 0,1 mg/l. Međutim, u cilju postizanja tih nivoa, treba koristiti reaktore sa poboljšanim prenosom mase i/ili sa visokom specifičnom površinom. Ova tehnika je najpogodnija kada je jedna vrsta jedinjenja metala prisutna u visokim koncentracijama u otpadnim vodama. Za svaki određeni metal i/ili organsko jedinjenje koje treba ukloniti, potrebno je proceniti potencijal mogućih reakcija oksidacije/redukcije.

Prednost ove tehnike je da se prečišćena voda, kao i metali deponovani na elektrodama, mogu ponovo koristiti. Osim uklanjanja metala, organska jedinjenja mogu biti degradirana oksidacijom i redukcijom razmenom elektrona. Za ponovnu upotrebu metala, u otpadnoj vodi mora biti prisutna samo jedna vrsta zagađujućeg jedinjenja metala, jer je obnavljanje metala i vode u složenim matriksima veoma teško. Takođe, na kvalitet obnavljanja metala utiče kvalitet inertnih anoda koje se delimično rastvaraju. Da bi se to izbeglo, koriste se grafitne anode.

Elektroliza se uglavnom primenjuje u metalnoj industriji, za prečišćavanje voda od ispiranja i iz rezervoara za konzervisanje ili galvanskih kupatila. Ova tehnika se primenjuje za tretman (pr)ocednih voda koje sadrže teške metale.

2.2.17. Kristalizacija

Kristalizacija je operacija kojom se iz rastvora izdvajaju čiste kristalne supstance. Cilj kristalizacije je izdvajanje čvrstog rastvorka iz rastvora. Kada se u rastvoru nalazi više supstanci, čije su razlike u rastvorljivosti velike, mogućno je kristalizacijom izvršiti i razdvajanje komponenata, pri čemu uvek prvo kristališe teže rastvorna komponenta. Ovo je parcijalna kristalizacija. Čim se zasićeni rastvor malo ohladi prelazi u oblast presićenja (slika 2.71). Tada rastvarač nije u stanju da sadrži toliko rastvorenog rastvorka, pa se ovaj višak izdvaja kao nerastvorena kristalna materija. Daljim hlađenjem ovo izdvajanje se nastavlja.



Slika 2.71. Kvaliltativno objašnjenje kristalizacije

Kristalizacija je usko povezana sa precipitacijom/ taloženjem. Za razliku od precipitacije, talog se ne formira hemijskim reakcijama u otpadnoj vodi, već izdvaja na granulisanom materijalu, kao što su pesak ili minerali. Proces se odvija u rekatoru sa

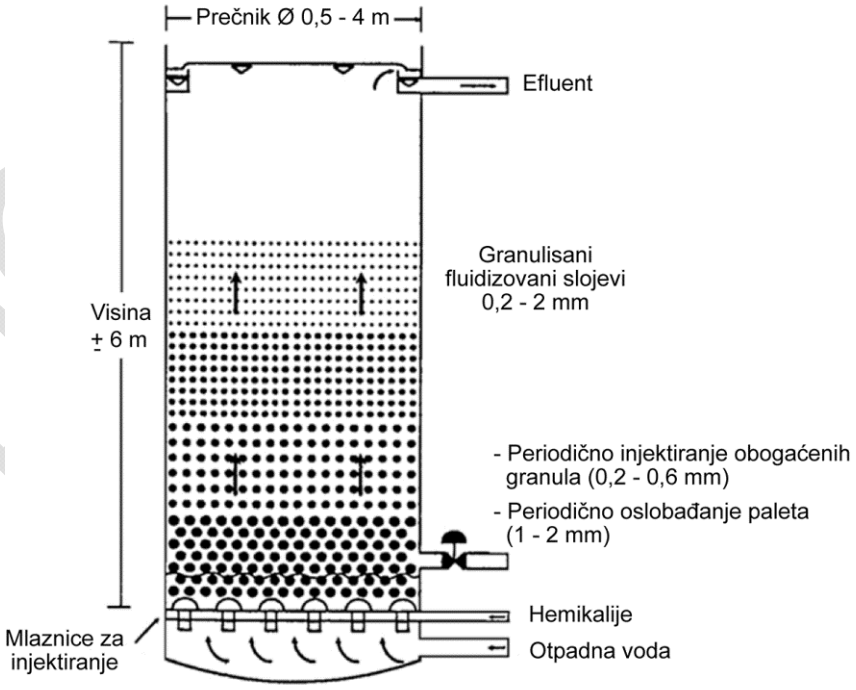
DO NOT COPY

fluidizovanim slojem granulisanog materijala. Veličina granula opada ka vrhu reaktora. Ne nastaje otpadni mulj. Princip rada uređaja za kristalizaciju je prikazan na slici 2.72. Uređaj za kristalizaciju se uglavnom sastoji od: (i) cilindričnog reaktora sa ulazom otpadne vode pri dnu i izlazom pri vrhu; (ii) granulisanog materijala u fluidizovanom stanju; i (iii) recirkulacione pumpe za cirkulisanje otpadne vode u sistemu.

Protok otpadne vode od 40-120 m/h održava granulisanu ispunu u fluidizovanom stanju. Procesni uslovi na dnu reaktora se biraju na takav način da dolazi do relativno visokog prezasićenja željenih soli. Fluidizovani sloj obezbeđuje veoma veliku površinu za kristalizaciju (5000-10000 m^2/m^3), tako da se brzom i kontrolisanom reakcijom skoro svi anjoni ili metali kristališu na granulama. Periodično se neki od granulisanih slojeva ispušta i zamenjuje novim granulastim materijalima. Obično se zamena vrši jednom dnevno.

Princip recirkulisanja se zasniva na mešanju prečišćene otpadne vode sa cirkulacionom strujom donjeg sloja otpadne vode iz koje je potrebno izdvojiti ciljane anjone ili metale. Zbog povratnog toka otpadne vode, reaktor može da radi fleksibilnije, jer se fluktuacije u protoku influenta lako eliminišu. Sve vrste otpadnih voda sa koncentracijama u rasponu od 10-100.000 ppm mogu biti tretrane jednostavnim prilagođavanjem odnosa recirkulacionog toka, a time se granule lako održavaju u fludizovanom stanju, čak i kada se ne dovodi otpadna voda.

Ukoliko se moraju ispuniti strogi zahtevi kvaliteta prečišćene otpadne vode, ona se može dodatno prečistiti konvencionalnom peščanom ili membranskom filtracijom. Ova faza filtracije se izvodi u toku recirkulacije ili na izlasku prečišćene otpadne vode. Efluent se može koristi za povratno pranje konvencionalnih peščanih filtera.



Slika 2.72. Princip procesa kristalizacije

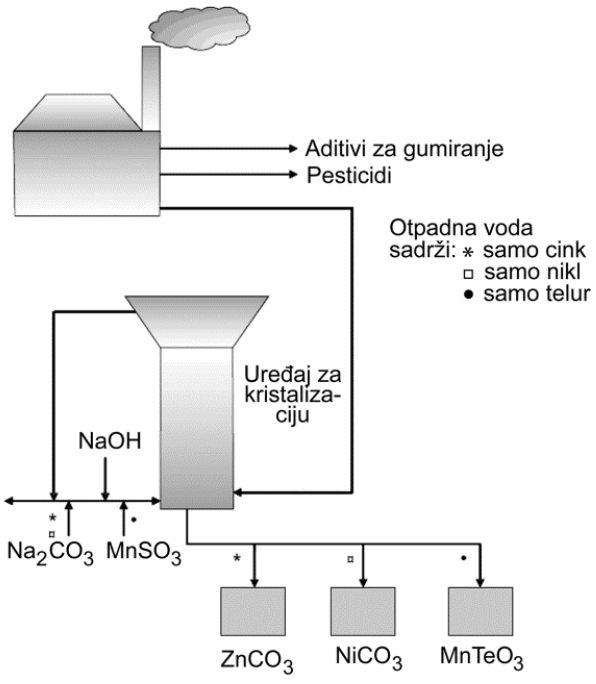
Najveća korist od kristalizacije je smanjenje ili obnavljanje (recirkulacija) soli teških metala. Da bi postigli dobre rezultate uklanjanja, reagensi potrebni za formiranje taloga obično se dodaju u većim dozama. To znači da uklanjanje jedne supstance za posledicu ima dodavanje drugog jedinjenja koje nije prisutno u originalnoj otpadnoj vodi.

Obično ne nastaje otpad ili mulj, jer su taložne soli nataložene na granulama. One su gotovo bez nečistoća, a sadržaj vlage nakon atmosferskog sušenja iznosi 5-10%.

Važni parametri za kontrolu procesa kristalizacije su: (i) protok vode, da bi se obezbedio rad u fluidizovanom sloju; (ii) koncentracija/opterećenje metala ili anjona u ulaznoj otpadnoj vodi; (iii) doziranje reagensa, za održavanje optimalnih uslova za kristalizaciju; (iv) pH, iz istog razloga; i (v) koncentracija metala ili anjona u efluentu.

U većini slučajeva, kristalizacija se primenjuje za uklanjanje teških metala iz tokova otpadne vode i da bi se vršilo njihovo obnavljanje za naknadnu upotrebu. Osim soli teških metala, kristalizacija se koristi i u svrhu uklanjanja (i obnavljanja) fluorida, fosfata i sulfata. Primeri upotrebe kristalizacije u hemijskoj industriji: (1) povraćaj/obnavljanje cinka, nikla i/ili telura u proizvodnji aditiva za gumiranje, sa koncentracijom u otpadnom toku između 50 ppm i 250 ppm (slika 2.73); i (2) povraćaj/obnavljanje nikla i aluminijuma u proizvodnji elastomera. Uređaji za kristalizaciju se postavljaju pre biološkog tretmana sa koncentracijom u otpadnoj vodi između 50 ppm i 400 ppm za nikl i aluminijum.

U principu, skoro svi teški metali, metaloidi i anjoni se mogu ukloniti iz svih vrsta otpadnih voda putem kristalizacije. Formiranje soli na granulama je izvodljivo kada je rastvorljivost nastalih soli niska, i soli metala brzo kristališu u stabilne kristalne rešetke. U međuvremenu, metali obično izdvojeni kao karbonati, hidroksidi, sulfidi, fosfati, sulfati, fluorida itd. se generalno uklanjaju kao kalcijumove soli.



Slika 2.73. Višenamenska primena kristalizacije u hemijskoj proizvodnji

DO NOT COPY

Ograničenja procesa kristalizacije je protok (0,1-10000 m^3/h), sadržaj zagađujućih materija u otpadnoj vodi (0,01 –100 g/l) i kapacitet uklanjanja (do 100 kg metal/anjona po satu po jedinici zapremine).

Sektori u kojima se upotrebljava kristalizacija obuhvataju hemijsku industriju, industriju prerade ruda (metali) i prehrambenu industriju. Primeri u hemijskoj industriji uključuju: (i) obnavljanje cinka, nikla i/ili telura u proizvodnji gumenih dodataka; (ii) obnavljanje nikla i aluminijuma u proizvodnji elastomera; (iii) obnavljanje natrijum-sulfata u proizvodnji hlora; i (iv) obnavljanje natrijum-nitrata u proizvodnji metalnih katalizatora.

Tabela 2.15. Prednosti i nedostaci tretmana otpadne vode kristalizacijom

Prednosti	Nedostaci
• Kompaktna i fleksibilna jedinica/uređaj, čime se omogućava modularno podešavanje i izbor u zavisnosti od materijala. • Ne dolazi do proizvodnje mulja. • Obezvodnjene granule visoke čistoće omogućavaju reciklažu ili dalje korišćenje sadržaja metala u drugim sektorima. • Obnavljanje/reciklaža sirovina. • Gotovo bezotpadni proces.	• Primenljiva samo kod jonskih konstituenata uz formiranje rastvorljivih ili gotovo nerastvorljivih soli. • Reagensi ograničeni na neopasne materije. • Ukupna količina soli otpadnih voda se ne smanjuje.

2.2.18. Adsorpcija

Adsorpcija predstavlja prelazak rastvornih supstanci iz vodene faze na površinu čvrstih, vrlo poroznih čestica adsorbenta. Adsorbent ima konačan (ograničen) kapacitet adsorpcije za svako jedinjenje koje treba ukloniti. Kada se taj kapacitet zasiti, adsorbent se “potrošio” i mora biti zamenjen svežim materijalom. Potrošeni adsorbent se mora regenerisati ili deponovati. Potencijalni adsorbenti za prečišćavanje otpadnih voda dati su u tabeli 2.16.

Tabela 2.16. Najčešće korišćeni adsorbenti i njihove karakteristike

Adsorbent	Oblik	Specifična aktivna površina (m^2/g)	Zapremina pora (cm^3/g)	Specifična gustina (g/l)
Aktivni ugalj	Granulisani	500–1.000	0,3–0,8	300–550
	U prahu	600–1.500	0,3–1,0	
Lignit	Granulisani, u prahu	200–250	< 0,1	oko 500
γ-aluminium-oksid	Granulisani, u prahu	300–350	0,4–0,5	700–800
Adsorbujuće smole	Granulisani	400–1.500	35–65 vol-%	650–700

Za primenu adsorbenta bitno je: (i) koliko traje adsorpcija (to opredeljuje iskorištenost uređaja); (ii) koliko adsorbent deluje na osnovni substrat koji se uklanja iz otpadne vode; (iii) cena adsorbenta; (iv) masa substrata koja se gubi po kg adsorbenta zbog vezivanja substrata za adsorbent (ako je u konkretnom procesu i to od značaja); (v) kakva je filtrabilnost upotrebljenog adsorbenta (ako je adsorbent suspendovan u substratu koji se tretira); (vi) koliko iskorišteni adsorbent (i eventualno poneti substrat) utiče na okolinu i koliko

DO NOT COPY

staje eventualna dorada; i (vii) kolika je cena iskorištenog adsorbenta (pozitivno ako ima prodajnu cenu, negativna ako se plaća odnošenje do deponije i troškovi deponovanja).

Adsorberi sa granulovanim aktivnim ugljem mogu biti gravitacioni ili pod pritiskom. Filtri pod pritiskom rade u velikom opsegu protoka. Gravitacioni filtri se koriste kada nisu poželjne velike varijacije u protoku, kao ni velik pad pritiska, kao i kada je neophodna vizuelna kontrola aktivnog uglja. Na odluku o tome koji tip filtra će se koristiti najviše utiče njegova cena. Obrnut tok sa izvedbom kolone u ekspandovanom sloju koristi se kod voda sa visokom koncentracijom suspendovanih materija kada njihovo uklanjanje nije neophodno u tom koraku.

Ovaj vid rada ima za posledicu veću brzinu iskorištenja uglja u poređenju sa pakovanim kolonama bez pranja, jer mešanje aktivnog uglja u procesu pranja ima za posledicu povećanje zone transfera masa.

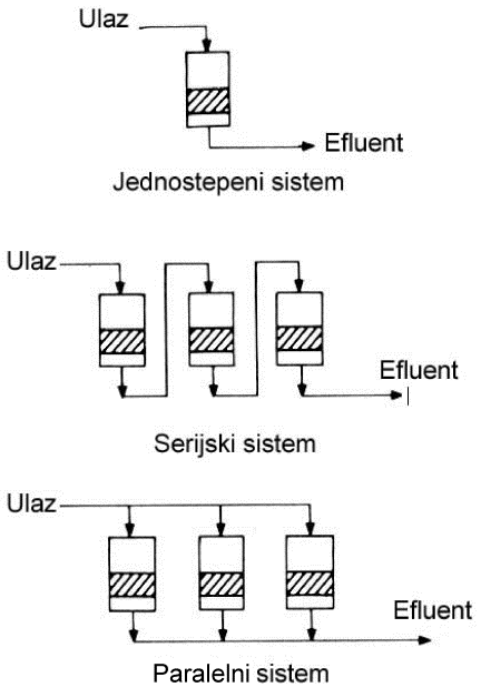
Za male sisteme uglavnom se koriste pojedinačne kolone, ali ako je neophodno koristiti više kolona niža brzina iskorišćenja uglja može se postići njihovim serijskim ili paralelnim povezivanjem (slika 2.74).

"Tok uglja" u takvim sistemima je suprotan toku vode jer kada se promeni ugalj u prvoj koloni protok se preusmerava tako da je poslednji najsvežiji aktivni ugalj u sistemu. To smanjuje brzinu iskorišćenja uglja.

Po drugom postupku, adsorbent se u vidu finog praha suspenduje mešanjem u otpadnu vodu. Razdvajanje adsorbenta postiže se njegovim taloženjem na dnu suda, pošto se prestane sa mešanjem. Sitnozrni adsorbent je jeftiniji od krupnozrnog i obično se posle adsorpcije više ne regeneriše nego se odbacuje.

Adsorpcija može da se vrši filtriranjem otpadne vode preko tkanine koja ima adsorpcionu sposobnost. Na taj način se obično uklanja neželjena obojena materija.

Mada se pri zagrevanju adsorpciona sposobnost smanjuje, ipak se pri ovakvim postupcima vrlo često dovodi toplota zato što se na taj način ubrzava difuzija molekula kroz pukotine adsorbensa i što se smanjuje viskozitet tečnosti, što opet povoljno utiče na difuziju molekula.



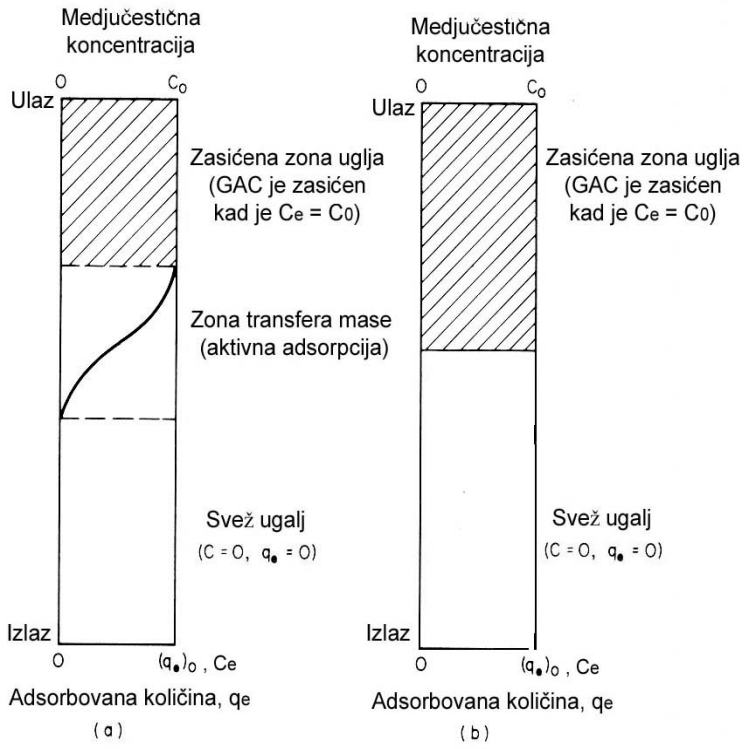
Slika 2.74. Sistemi za adsorpciju

Proces adsorpcije je podeljen na: (1) *mešanje,* obično se koristi za šaržni tretman; (2) *ceđenje*, koristi se pri kontinualnom tretmanu, obično sa fiksnim slojem adsorbenta, upakovanog u dve kolone koje se naizmenično koriste, što

DO NOT COPY

omogućava protivstrujno pranje; i (3) procese sa pulsirajućim slojem ili slojem koji se pomera, koji uključuju filtriranje otpadne vode kroz porozni materijal. Otpadna voda i adsorbent se kreću kontrastrujno kroz kolonu.

Deo kolone sa adsorbentom u kome se dešava adsorpcija naziva se zona transfera mase (slika 2.75a i 2.75b). Ugalj iza te zone je u potpunosti zasićen adsorbatom, a ugalj ispred te zone nije ni bio u dodiru sa njim. U zoni transfera masa, stepen saturacije adsorbatom se kreće od nule do 100%, a dužina ove zone zavisi od brzine adsorpcije i brzine protoka vode. Dakle, manje čestice, viša temperatura, veći difuzioni koeficijenat adsorbata i jača adsorpcija adsorbata (veći Freundlich-ov koeficijenat K) smanjuju dužinu ove zone. U slučaju kao što je na slici 2.75b ova zona je zanemarljivo mala i proces adsorpcije je u velikoj meri pojednostavljen.



Slika 2.75. Zona transfera mase u koloni (a) kolona sa zonom transfera masa, (b) kolona bez zone transfera masa

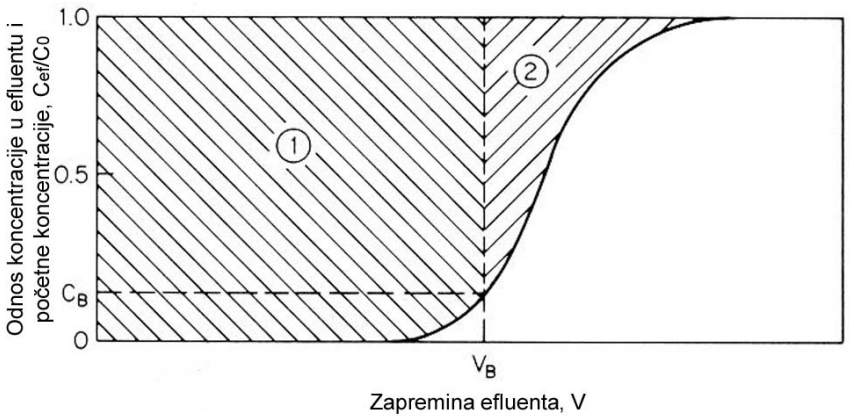
Probojna koncentracija (C_b) za kolonu je definisana kao maksimalno prihvatljiva koncentracija komponente u efluentu. Kada se dostigne ova koncentracija aktivni ugalj se mora menjati. U vezi sa ovom pojavom je i kritična dubina kolone pri kojoj se momentalno pojavljuje maksimalno prihvatljiva koncentracija u efluentu pri početku rada. U situacijama kada se probojna koncentracija definiše kao minimum koncentracije koju je moguće detektovati kritična dubina kolone i zona transfera masa su ustvari jedno te isto. U svim drugim slučajevima zona transfera mase je stalna za fiksirane uslove rada, dok se kritična dubina kolone menja u zavisnosti od probojne koncentracije. Empty-bed kontaktno vreme (eng. *empty bed contact time* -vreme zadržavanja u praznoj koloni ili zapremina ispune aktivnog uglja podeljena sa zapreminskom brzinom protoka) se računa na osnovu:

$EBCTmin = A \cdot L_{kritično}/Q$

gde su: A - površina poprečnog preseka kolone, Q - zapreminska brzina protoka i $L_{kritično}$- kritična dubina kolone

Kriva proboja je zavisnost koncentracije polutanta u efluentu od tretirane zapremine vode, vremena tretmana ili broja tzv. "bed volumena" (BV) koji su obrađeni (jedan "bed volumen" je zapremina granulovanog aktivnog uglja u kontaktoru). Izgled krive proboja za jednu komponentu koja se adsorbuje prikazan je na slici 2.76.

Na izgled krive utiču isti oni faktori koji utiču i na dužinu zone transfera masa u adsorpcionoj koloni. Tako, sve što prouzrokuje povećanje brzine adsorpcije, utiče i da kriva proboja bude "oštrija", dok povećanje protoka uzrokuje "razvlačenje" krive proboja preko većeg opsega zapremine tretirane vode. U slučaju kada je dužina zone transfera masa jednaka nuli, kriva proboja je vertikalna.



Probojni kapacitet = površina (1) x C_0

$$\text{Stepen iskorišćenja kolone} = \frac{\text{površina (1)}}{\text{površina (1)} + \text{površina (2)}} \times 100$$

Slika 2.76. Probojna kriva adsorpcione kolone

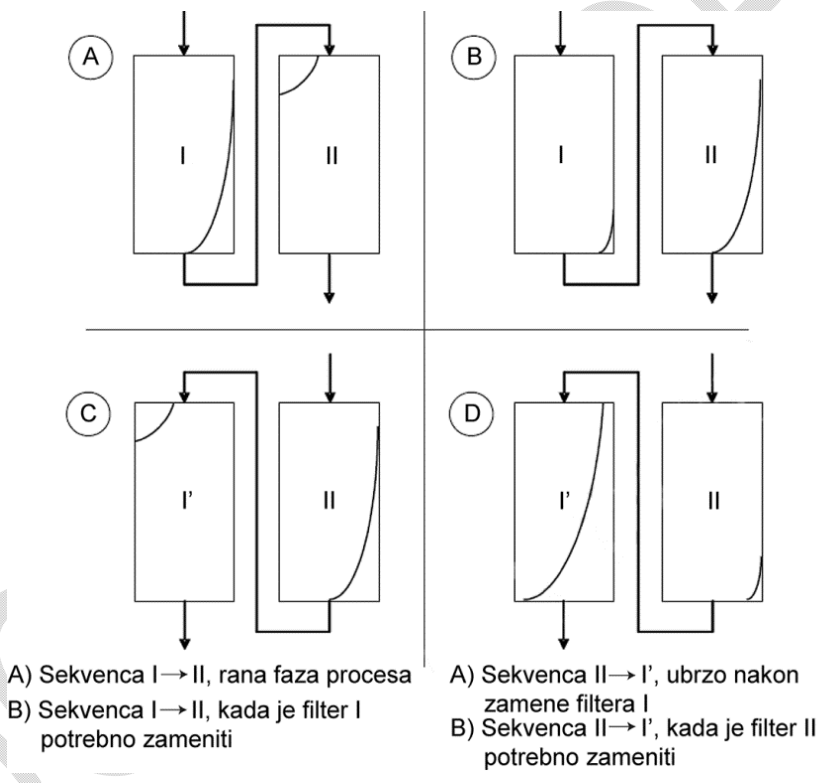
Kapacitet proboja se definiše kao masa adsorbata koju može ukloniti adsorber, a stepen iskorišćenja kolone je masa adsorbata koji je uklonio adsorber do proboja podeljena sa masom adsorbata pri potpunom zasićenju. Obe ove veličine rastu sa porastom brzine adsorpcije. Kriva proboja se koristi u proceni brzine iskorišćenja uglja (masa aktivnog uglja potrebna za jediničnu zapreminu vode koja se želi tretirati - *eng. carbon usage rate*, CUR, koji se računa kao količnik mase ispune i zapremine koja je tretirana do tačke proboja).

Pošto je aktivna površina adsorbenta često podložna začepljenju i zapušavanju, otpadna voda mora biti očišćena od čvrstog materijala, što često uslovljava prethodnu filtraciju/taloženje. Primer operativnog procesa sa dve kolone sa fiksnim slojevima adsorbenta povezan serijski je prikazan na slici 2.77.

Reaktori u kojima se vrši adsorpcija su obično izgrađeni od nerđajućeg materijala, npr. ugljenični čelik, nerđajući čelik ili fiberglas ojačane plastike (FRP). Za svaki uređaj za adsorpciju neophodno je obezbediti skladišta, odnosno rezervoare za adsorbente.

Efikasnost procesa adsorpcije varira sa kvalitativnim i kvantitativnim karakteristikama otpadne vode, odnosno zagađujućih materija u otpadnim vodama. Sistemi tretmana u kojima se koristi aktivni ugalj u prahu (PAC) su se pokazali kao veoma pogodni za tretman otpadne vode sa vrednostima HPK većim od 60000 mg/l, uključujući toksična, isparljiva organska jedinjenja u koncentraciji većoj od 1000 mg/l.

Istrošeni adsorbens se zamenjuje, a potom se vrši regeneracija (sa izuzetkom PAC koji se odlaže zajedno sa muljevima nastalim u procesu prerade otpadnih voda). Kao što je već pomenuto, apsorbujući materijali se regenerišu različitim metodama. Zajednička karakteristika ovih metoda je da im je potreban utrošak hemikalija i/ili energije.



Slika 2.77. Proces adsorpcije sa dve serijski povezane adsorpcione kolone

Granulisani aktivni ugalj (GAC), lignit i aluminijum-oksid koji sadrže organsko opterećenje se termički regenerišu na temperaturama od 750-1000°C. Smole, zeoliti i aluminijum-oksid sa neorganskim opterećenjem se eluiraju hemikalijama, kao što su organski ili neorganski rastvarači. Na primer, procesom regeneracije GAC-a se oslobađaju otpadni gasovi koji sadrže termalne i hemijske proizvode raspadanja adsorbovanih jedinjenja. Sa svakom regeneracijom se proporcijalno gubi oko 10% GAC koji se mora zameniti novim, kako bi se održavao kvalitet GAC. Regeneraciju GAC-a obavljaju specijalizovane kompanije, koje poseduju regeneracione peći, i one će vršiti transport GAC od postrojenja za prečišćavanje do regeneracionih peći, i obrnuto. Ukoliko se GAC ne može regenerisati, mora se odložiti

kao hemijski otpad ili se spaljivati. Ovo može biti slučaj ako je GAC kontaminiran sa PCB, PCDD/PCDFs, teškim metalima ili dihlorbrompropanom.

Regeneracijom zeolita nastaje koncentrovani amonijak, koji se šalje do konvencionalnog postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda za biološki tretman ili, alternativno, tretman koji se sastoji od stripinga vazduhom, kako bi se izdvojio amonijak, koji se zatim apsorbuje u razblaženoj kiselini, kako bi se formiralo đubrivo koje se može prodati. Drugi, mogući uticaji na životnu sredinu su: (i) transport istrošenog GAC do i od regeneracije; (ii) regeneracija na lokaciji specijalizovanog preduzeća; (iii) potrošnja energije za proces regeneracije; (iv) oslobađanje zagađujućih materija u vodu i/ili vazduh tokom procesa regeneracije; i (v) izvor buke, npr. pumpe, koje mogu biti zatvorene.

Najčešće korišten adsorbent u hemijskom sektoru je aktivni ugalj. Koristi se u granulisanom obliku (GAC) u kolonama ili kao prah (PAC) koji se dozira u rezervoar za tretman ili u tok otpadne vode.

Adsorpcija na granulisanom aktivnom uglju se primenjuje za uklanjanje organskih zagađujućih materija (uglavnom perzistentnih, toksičnih, obojenih i/ili mirisnih karakteristika) i rezidualnih neorganskih zagađujućih materija, poput azotnih jedinjenja, sulfida i teških metala. Filteri sa granulisanim ispunama, npr. peščani filteri, se obično koriste uzvodno od GAC adsorpcije u cilju uklanjanja suspendovanih čvrstih čestica.

PAC adsorpcija se primenjuje za iste vrste zagađujućih materija kao i GAC. On se dozira u otpadne vode kako bi se dobila suspenzija, a zatim se uklanja procesima razdvajanja kao što su sedimentacija i filtracija. PAC se takođe može dodati u tok otpadnih voda na istom mestu gde se dodaju i neorganski koagulanati, i samim tim se može ukloniti postojećim taložnim i filtracionim uređajima. Može se dozirati individualno po potrebi. PAC se takođe može dozirati u tok otpadne vode pre bazena za aeraciju, pri čemu se mikrobiološki tretman poboljšava adsorpcijom. Važni kriterijumi za izbor mesta dodatka PAC uključuju: (i) obezbeđeno dobro mešanje ili dobar kontakt između PAC i vode koja se tretira; (ii) dovoljno vreme kontakta za adsorpciju kontaminanata; i (iii) minimalan negativan uticaj hemijskih agenasa, koji se dodaju u vodu u okviru odgovarajućih tretmana (npr. koagulanti), na proces adsorpcije na PAC. Adsorpcija na aktivnom uglju u prahu se obično koristi u kombinaciji sa koagulantima/flokulantima i dodaje se u fazi flokulacije, sedimentacije ili filtracije. PAC se obično ne regeneriše, nego postaje deo mulja koji se odlaže.

Lignit se obrađuje i primenjuje kao GAC, i može da ga zameni kada je dovoljna niža efikasnost uklanjanja. Aktivirani aluminijum-oksid se koristi za adsorbciju hidrofilnih supstanci, npr. fluorida i fosfata. Adsorberske smole se primenjuju za ciljano uklanjanje hidrofobnih i hidrofilnih organskih zagađujućih supstanci, npr. da olakšaju tretman organskih jedinjenja. Adsorberske smole se regenerišu hemijskim putem, sa rastvaračima kao što su metanol ili aceton.

Zeolit se primenjuje za uklanjanje amonijaka ili teških metala, npr. kadmijuma. Primena za uklanjanje amonijaka je moguća samo pri tretmanu slabo zagađenih otpadnih voda (do 40 mg/l). Regenerišu se eluiranjem sa rastvorima NaCl, NaOH ili kreča.

DO NOT COPY

Ograničenja primene ove tehnike data su u tabeli 2.17, a prednosti i mane ove tehnike date su u tabeli 2.18.

Tabela 2.17. Ograničenja primene adsorpcije kao tehnike tretmana otpadnih voda

Problem	Ograničenje
Ukupne suspendovane materije	< 20 mg/l sa adsorbatima u fiksiranom sloju < 10 mg/l sa adsorbatima u pokretnom sloju
Koncentracija polutanata	< 100 g/l (bez oporavka adsorbenta) < 500 g/l (sa oporavkom adsorbenta)
Molekulska masa	Smanjenje efikasnosti sa smanjenjem molekulske mase
Dužina ugljeničnog lanca	Povećanje efikasnosti sa povećanjem dužine ugljovodoničnog niza
Razgranatost ugljeničnog lanca	Smanjenje efikasnosti sa grananjem ugljovodoničnog niza
Polaritet	Smanjenje efikasnosti sa porastom polariteta
Rastvorljivost u vodi	Povećanje efikasnosti sa povećanjem rastvorljivosti
Stepen disocijacije	Smanjenje efikasnosti sa povećanjem stepena disocijacije
Makromolekuli	Smanjenje efikasnosti sa pojavom makromolekulskih struktura

Tabela 2.18. Prednosti i nedostaci adsorpcije kao tehnike tretmana otpadnih voda

Prednosti	Nedostaci
• Velika efikasnost uklanjanja (osim za lignit) • Omogućava uklanjanje tvrdokornih i/ili toksičnih organskih jedinjenja (GAC, PAC, lignit, smole) • Obično ima niske zahteve za prostor • Automatizovani sistem • Moguć oporavak jedinjenja	• Smeša organskih jedinjenja može značajno smanjiti efikasnost njihovog uklanjanja • Visok sadržaj makromolekulskih jedinjenja smanjuje efikasnost i može izazvati nepovratna blokiranja aktivnih mesta • Efekat čišćenja u aktivnom mulju izaziva problem kao što je erozija (PAC) • Potrošeni adsorbent se mora regenerisati ili odlagati

2.2.19. Jonska izmena (jonoizmenjivači)

Jonska izmena je proces u kome joni, držani elektrostatičkim silama za naelektrisanje funkcionalnih grupa na površini čvrste faze, bivaju zamenjeni jonima iste vrste naelektrisanja iz rastvora, sa kojim se čvrsta faza nalazi u dodiru. Iako čitav niz prirodinih materijala (humus, celuloza, vuna, lignit, belančevine, žive ćelije itd.), u manjoj ili većoj meri poseduju sposobnost da izmenjuju jone, u praksi se danas u svojstvu menjača jona (jonoizmenjivači) koriste praktično isključivo sintetički, veštački materijali.

Ponašanje jonoizmenjivača u najvećoj meri zavisi *od prirode funkcionalnih grupa vezanih za rešetku jonoizmenjivača*. Ukupan broj grupa po jedinici težine menjača određuje njegov kapacitet izmene. Vrsta i priroda grupa utiče na ravnotežu jonske izmene i na selektivnost jona. Menjači jona (jonoizmenjivačke mase – smole) se dele na *katjonske* i *anjonske.* Kod katjonskih menjača aktivne grupe su najčešće: (i) sulfonska, R-SO_3H; (ii) karboksilna, R-COOH; (iii) fenolna, R-OH; i u obliku neutralnih soli R-SO_3Na, R-COONa.

DO NOT COPY

Kod anjonskih menjača najčešće su amino grupe: (i) primarna R-NH_2; (ii) sekundarna R-NHR; (iii) tercijarna R-NR_2; i (iv) kvaternerna R-NR_3. Prema stepenu disocijacije katjonski menjači se dele na *slabo i jako kisele*, a anjonski na *slabo i jako bazne*. R označava organsku rešetku jonoizmenjivača.

Selektivnost menjača, odnosno njegov različit afinitet prema pojedinim vrstama jona, pre svega zavisi od veličine naelektrisanja jona i od njegovog radijusa. Tako, kod anjona koji se najčešće pojavljuju pri obradi otpadnih voda, selektivnost menjača prema pojedinim vrstama jona, opada sledećim redom: $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$. Slično je i za katjone: $Th^{4+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$.

Prvi faktor koji utiče na selektivnost jonoizmenjivača je sila, kojom jedan jon biva privučen i srazmerna je njegovom naelektrisanju. Protivjon veće valentnosti biva jače privučen od stane menjača nego jon manje valentnosti. Pri vrlo visokim koncentracijama elektrolita u rastvoru, može doći do odstupanja od ovog pravila, jer se razlika između potencijala izmene jona različitih naelektrisanja u takvim uslovima smanjuje. Npr. veći afinitet za jednovalentne jone J^- i NO_3^- nego za dvovalentne jone CrO_4^{2-}.

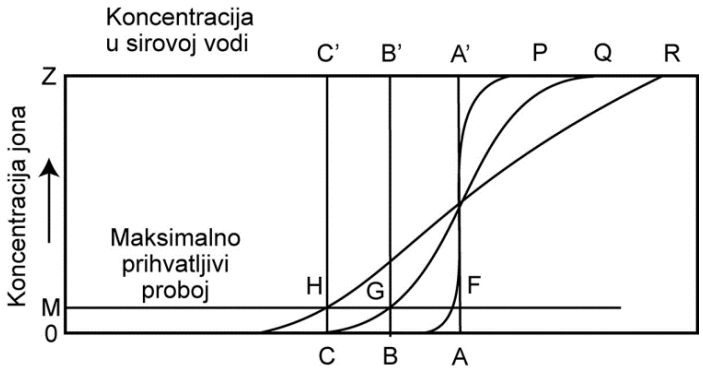
Drugi faktor, koji utiče na selektivnost menjača, je jonski radijus, odnosno veličina jona. Kada se radi o polarnom rastvaraču kakav je voda i vezane funkcionalne grupe unutar menjača i pokretni joni u menjaču i u rastvoru, teže da se hidratišu odnosno da se okruže sa jednim ili sa više slojeva vodenih molekula. Zbog hidratacije jona, pri proceni selektivnosti menjača, mora se računati sa hidratisanim radijusom, a ne sa prečnikom nehidratisanog jona. Menjač jona će pokazivati najveći afinitet prema onim jonima koji imaju najmanji hidratisani radijus. Kod jona, koji se pojavljuju u otpadnim vodama, hidratisani radijus je, po pravilu, obrnuto srazmeran nehidratisanom radijusu. Tako kod alkalnih metala selektivnost, odnosno afinitet menjača opada sledećim redom: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Kod zemnoalkalnih metala selektivnost opada na sledeći način: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$. Može se uočiti da selektivnost raste sa porastom atomskog broja i sa porastom jonskog radijusa, kao i sa opadanjem hidratisanog radijusa. Kod jednovalentnih anjona redosled izmene je sledeći: $CNS^- > J^- > NO_3^- > Br^- > CN^- < HSO_4^- > NO_2^- > Cl^- > HCO_3^- > CH_3COO^- > OH^- > F^-$.

Treći faktor, koji utiče na selektivnost jedne jonske vrste, je mogućnost njenog reagovanja unutar menjača, odnosno unutar rastvora. Sam menjač, po pravilu, ima najveći afinitet prema onim jonima koji se najčešće vezuju za funkcionalne grupe u njegovoj strukturi.

Četvrti faktor, koji značajnije utiče na selektivnost je isključivanje iz izmene pojedinih jonskih vrsta efektom "sejanja". Pojedini, organski joni ili neki neorganski kompleksi su često suviše krupni da bi mogli prodreti u matricu menjača. Ovaj efekat je, očigledno, utoliko izraženiji ukoliko je stepen umreženosti matrice menjača veći. Obratno, sa smanjenjem stepena umreženosti ovaj efekat "sejanja" je sve manje izražen i, konačno, može postati zanemarljivo mali.

Koncentracija jona koja se nije vezala za smolu, ali je prošla u tretiranom rastvoru nazvana je proboj jona (slika 2.78). Kinetika jonskog proboja može biti merena kao funkcija specifične brzine protoka koji je odnos brzine protoka rastvora koji se tretira i zapremine smole. Specifična brzina protoka je izražena kao metar kubni rastvora po satu i po metru kubnom smole ($m^3/m^3 \cdot h$) ili kao zapremina sloja (BV) po satu.

DO NOT COPY



Slika 2.78. Krive iscrpljivanja i zapremine koje su propuštene kod maksimalnog proboja: M-dozvoljena koncentracija jona u prečišćenoj vodi; P, Q, R - specifična brzina protoka otpadne vode; H, G F - tačke proboja jona; C, B, A - zapremina protekle vode do tačke proboja u BV.

Pod standardnim uslovima, procesi izmene su uvek nepotpuni u obe etape, etapi eksploatacije i etapi regeneracije, što znači da ukupni kapacitet smole nikada ne može biti potpuno iskorišćen. Efikasnost regeneracije je definisana kao odnos operativnog kapaciteta prema količini upotrebljenog regeneranta, oba izražena kao ekvivalenti po dm^3. Kod većine jako kiselih ili jako baznih smola više od 60% njihovog ukupnog kapaciteta je retko iskorišćeno. Slabo kisele i slabo bazne smole mogu biti potpuno regenerisane, ali njihov radni kapacitet je ograničen njihovom slabom kinetikom.

Jonska izmena predstavlja uklanjanje neželjenih ili opasnih jonskih vrsta iz otpadnih voda i njihovu zamenu za manje štetne/toksične jone. Neželjene ili opasne jonske vrste se privremeno zadržavaju na jonoizmenjivačkim smolama, odakle se dalje regenerišu ili odlažu kao opasan otpad.

Uređaj za jonsku izmenu se obično sastoji od sledećeg: (1) *vertikalne cilindrične posude* (cevi sa ravnim dnom) pod pritiskom, izrađene od nerđajućeg čelika, koje sadrže smolu, obično u obliku pakovane kolone sa nekoliko mogućih izvedbi; (2) *kontrolnih ventila i cevovodnih sistema*, za usmeravanje toka otpadnih voda i smole za regeneraciju na odgovarajuće lokacije; i (3) *sistema za regeneraciju smola*, koji se sastoji od rastvorenih soli i opreme za kontrolu razblaživanja.

Ulazni distributivni sistem se nalazi u gornjem ili donjem delu posude (reaktora), da bi se obezbedila ravnomerna distribucija otpadnih voda, u cilju sprečavanja stvaranja kanala u smoli usled protoka vode. Jedan ciklus jonske izmene obuhvata: (i) *operaciju jonske izmene*; (ii) *fazu povratnog pranja*, uključujući uklanjanje akumuliranih čestica i ponovnu klasifikaciju jonoizmenjivačke smole; (iii) *fazu regeneracije*, upotrebom rastvora male zapremine i visoke koncentracije odgovarajućih jona za obogaćivanje jonoizmenjivačke smole i otpuštanje neželjenih jonskih vrsta u rastvor; (iv) ispiranje sporim tokom vode ili rastvora za regeneraciju kroz jonoizmenjivački sloj; i (v) *brzo ispiranje*, uklanjanje preostalih tragova rastvora za regeneraciju sa smole, uključujući i zaostalu tvrdoću.

DO NOT COPY

Za svaki od uređaja za jonsku izmenu potrebno je obezbediti odgovarajuće skladište (rezervoar) hemikalija koje se koriste za regeneraciju jonoizmenjivačke smole.

Primenom jonske izmene kao tehnike za prečišćavanje otpadne vode koja sadrži jone u koncentraciji 10-1000 mg/l, postižu se emisioni nivoi u opsegu od 0,1-10 mg/l (koncentracija jona u efluentu).

Regeneracija jonoizmenjivačke smole rezultuje malom zapreminom koncentrovane kiseline ili rastvora soli, koji sadrže uklonjene jone poreklom iz smole. Ova obogaćena tečnost nastala nakon regeneracije se mora tretirati odvojeno, za uklanjanje jona, npr. teških metala taloženjem. Voda od ispiranja sadrži iste jone, ali u manjim koncentracijama. Od količine jona u vodi od pranja zavisi potreba za njeno prečišćavanje. Ukoliko nije potreban dodatan tretman vode od pranja ona se može recirkulisati ili ispuštati u vodoprijemnik.

Jonska izmena podrazumeva potrošnju smola, tečnosti za regeneraciju, vode za povratno pranje i ispiranje i energije za pumpe. Dodavanje drugih hemikalija može biti neophodno, npr. kako bi se smanjio mikrobiološki uticaj. Izvori buke mogu biti pumpe, što se može sprečiti njihovim zatvaranjem.

Parametri koje treba kontrolisati na ulazu i izlazu, kako bi se uvideo i sprečio proboj smole su: pad pritiska, električna provodljivost, pH i koncentracija jona koji se uklanjaju.

Jonoizmenjivači se primenjuju za uklanjanje neželjenih jonskih i jonizovanih vrsta iz otpadnih voda, kao što su: (i) joni teških metala, katjoni ili anjoni, npr. Cr^3; (ii) jonizovana neorganska jedinjenja, kao što H_3BO_3; i (iii) rastvorljiva, jonska ili jonizovana organska jedinjenja, npr. karboksilne kiseline, sulfonske kiseline, neki fenoli, amini kao kisele soli, kvaternerni amini, alkil-sulfati.

Jonska izmena se koristi kao “tehnika na kraju cevi“, ali njena najveća prednost je potencijal oporavka. Obično se koristi kao integrisana operacija prečišćavanja otpadnih voda, npr. za oporavak voda od ispiranja i procesnih hemikalija. Koncentracija suspendovanih čestica u efluentima treba da bude manja od 50 mg/l, kako bi se sprečilo začepljenje smole, što se može postići predtretmanom pomoću gravitacije ili membranskom filtracijom.

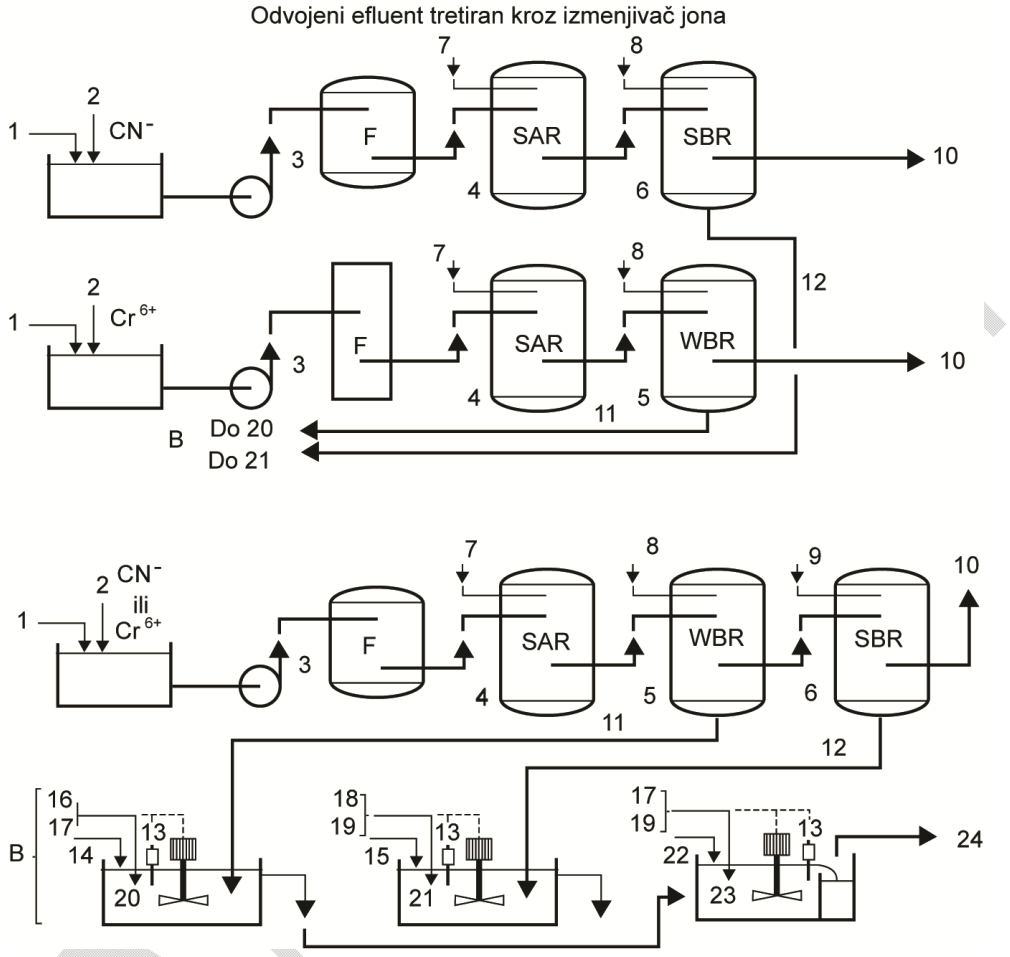
Primer: *Reciklaža vode od ispiranje kroz jonske izmenjivače.* Ovaj metod može biti upotrebljen da reciklira vodu nakon što su jonskom izmenom uklonjeni anjoni i katjoni, sa izuzetkom vode koja mora biti poslata na detoksifikaciju jer sadrži cijanide i/ili visoke nivoe masti ili ugljovodonika. Slika 2.79 prikazuje glavne opcije zatvorenog sistema.

Izmenjivači mogu biti postavljeni u fiksni položaj, sa *in situ* regeneracijom, tehnikom koja je pogodna za veća postrojenja; alternativno izmenjivači mogu biti „mobilni“ i poslati u licenciran centar na regeneraciju. Ovaj pristup je najviše primenjen u manjim postrojenjima (maksimalna zapremina za ispiranje = 200 litara) i zahteva stalno raspolaganje rezervnim setom regenerisanih izmenjivača.

Bez obzira na primenjeni tretman, recikliranje igra dve uloge: povraćaj vode (ponovna upotreba) i koncentrisanje kontaminanata. Stoga, mora biti sistematski dopunjeno sa tretmanom za detoksikaciju. Prednosti reciklaže korišćenjem jonskih izmenjivača su sledeće:

DO NOT COPY

(i) značajno smanjenje potrošnje vode; (ii) produkcija ekstremno čiste vode, uz nisku cenu, sa poboljšanim kvalitetom ispiranja; (iii) koncentrisanje polutanata (redukcija opterećenja u finalnom tretmanu); (iv) povraćaj nekih vrednih proizvoda (zlata, srebra, hromata); (v) stabilizacija hromnih kupki za prevlačenje.



Slika 2.79. Zatvoreni kružni tretman: 1. dodatna voda; 2. zagađeni efluent recikliran kroz izmenjivače jona; 3. jedinica za filtraciju; 4. katjonski izmenjivač za jake kiseline; 5. anjonski izmenjivač za alkalije srednje jačine; 6. anjonski izmenjivač za jake alkalije; 7. regenerator kiseline; 8, 9. regenerator alkalija; 10. distribucija reciklirane demineralizovane vode; 11. C + WBR eluati za regeneraciju (toksični); 12. SBR eluati za regeneraciju (toksični); 13. pH i/ili rH podešavanje; 14. izbacivanje potrošenog hromata i kiselih kupki; 15. izbacivanje potrošenih cijanida i alkalnih kupki; 16. redukcija injektiranja agenasa; 17. injektiranje kiseline; 18. injektiranje oksidirajućih agenasa; 19. injektiranje alkalnih agenasa; 20. dehromizacija; 21. uklanjanje cijanida; 22. nereciklirani kiseli i alkalni efluent; 23. automatska jedinica za neutralizaciju; 24. na flokulaciju ili sedimentaciju.

Povraćaj plemenitih metala ili onih koji su ekstremno toksični, može se takođe izvršiti kontinualnom elektrolizom u kupki za ispiranje bez rude. Ova tehnika se primenjuje češće kod zlata, srebra, kadmijuma, bakra i nikla.

Ograničenja jonske izmene kao tehnike tretmana otpadne vode se pre svega ogledaju u osetljivosti na previsoke jonske jačine (dolazi do rasipanja smole). Temperaturno ograničenje anjonskih smola je 60°C. Korozivne supstance, kao što su azotna kiselina, vodonik-peroksid, gvožđe, mangan i bakar mogu izazvati oštećenja smole. Pored navedenih ograničenja, potrebno je navesti i problem interferirajućih supstanci, tj. neorganskih komponenti, kao što su talozi gvožđa ili organske komponente kao što su aromati, koji se mogu ireverzibilno adsorbovati na smoli.

Tabela 2.19. Prednosti i nedostaci jonske izmene kao tehnike za tretman otpadne vode

Prednosti	Nedostaci
• Mogu se ukloniti svi joni i jonske vrste iz vodenih rastvora. • Radi po potrebi i relativno je neosetljiva na promene protoka. • Visoka efikasnost. • Oporavak korisnih materija • Oporavak vode. • Dostupan je velik broj različitih smola.	• Zahteva prethodnu filtraciju. • Rast bakterija u smoli izazvan taloženjem ili adsorpcijom. • Prisustvo kompetentnih jona u otpadnim vodama. • Habanje čestica smole usled regeneracije ili mehaničkog delovanja. • Rastvori soli ili mulj koji nastaju u procesu regeneracije se moraju tretirati ili odlagati na adekvatan način.

2.2.20. Ekstrakcija

Ekstrakcija predstavlja prelazak rastvorenih zagađujućih supstanci iz faze otpadnih voda u fazu rastvarača. Poželjne osobine rastvarača su: (1) *niska rastvorljivost* i stepen mešanja sa vodom, npr. svetla sirova nafta, toluen, pentan i heksan; (2) *veći kapacitet rastvaranja* zagađujuće materije od vode; (3) *lako razdvajanje rastvarača i otpadne vode*, npr. zbog velike razlike gustine; (4) *lako razdvajanje zagađujućih materija*, npr. zbog niske temperature ključanja kada je uključena destilacija; (5) *niska toksičnost*; i (6) *termička stabilnost*.

Ekstrakcija se izvodi u kolonama, u kojima se otpadna voda dovodi u kontakt sa organskim rastvaračem, na različite načine, kao što su kontrastrujne pregrade, mešanje, perforirane pločaste kolone, pakovane kolone, sprej tornjevi, rotirajući diskovi i centrifugalni kontaktori za male razlike u gustinama.

Nizvodni (naknadni) tretman je neophodan nakon tečno/tečno ekstrakcije. Propuštena otpadna voda se obično mora prečistiti od rastvorenog ekstrakcionog rastvarača, npr. stripingom ili GAC adsorpcijom. Neophodno je obezbediti skladišta za ekstrakcione rastvarače sa potrebnom sigurnosnom opremom za sprečavanje emisija u vazduh i zemljište.

Gubitak organskog rastvarača tokom rada uzrokuje emisiju otpadnog gasa ili zaostalog rastvarača u vodi. Gasovi se obično uklanjaju dodatnim tretmanom, npr. striping, a zaostali rastvori npr. toplotnom/katalitičkom oksidacijom ili adsorpcijom. Nakon oporavka rastvarača, na dnu se izdvajaju rastvorene otpadne materije, koje se moraju odlagati kao hemijski otpad, najčešće spaljivanjem. Ekstrakcija uključuje potrošnju rastvarača i energije.

DO NOT COPY

U cilju sprečavanja dospevanja nepoželjnih materija u ekstrakcioni uređaj, koje mogu izazvati smetnje prilikom procesa ekstrakcije ili izazvati oštećenja uređaja, potrebno je redovno kontrolisati efluent na ulazu u ekstrakcionu jedinicu. Pored toga, neophodno je redovno održavanje uređaja, kako bi se na vreme identifikovalo i sprečilo (prekomerno) ispuštanje rastvarača u životnu sredinu. Upotrebom odgovarajućeg rastvarača, uz uslov da koncentracija zagađujuće materije nije previše niska, ekstrakcija predstavlja optimalnu opciju za uklanjanje organskih zagađujućih jedinjenja i metalnih kompleksa. Ekstrakcija se često koristi kao predtretman za adsorpciju i/ili biološke tretmane. Primeri primene tehnike su: (i) uklanjanje fenola; (ii) reciklaža metala kao što je cink; (iii) reciklaža supstanci iz tečnosti; (iv) uklanjanje estara fosforne kiseline; (v) uklanjanje hlorisanih aromata; i (vi) predtretmana aromatične sulfonske kiseline.

Da bi se tehnika ekstrakcije mogla koristiti za tretman otpadnih voda, potrebno je da otpadne vode budu gotovo u potpunosti oslobođene čvrstih materija i/ili emulzije. Drugi problem prilikom primene ekstrakcije je ekonomičnost primene rastvarača. Naime, gubitak rastvarača iziskuje troškove i nepovoljno utiče na životnu sredinu. Regeneracija rastvarača može biti veoma komplikovan proces i često ima (neopravdano) visoku cenu.

Glavna prednost ove tehnike je mogućnost uklanjanja perzistentnih i/ili toksičnih organskih supstanci i određenih metala. Rezidue procesa ekstrakcije moraju biti odložene ili spaljivane na odgovarajući način. Pored toga, ograničenje tehnike se ogleda u relativno striktnim preduslovima za ekonomičnu i ekološki opravdanu upotrebu rastvarača (u pogledu njihovih karakteristika).

Toksičnost rastvarača je jedna od bitnih komponenti koje opredeljuju izbor. Sa druge strane bitna je i toksičnost vezana za prenos tragova rastvarača iz produkta ekstrakcije na dalje produkte.

Zapaljivost i granice eksplozivnosti su sledeće bitno pitanje koje određuje kako bezbednost rada tako i veličinu investicionih troškova. Rastvarači koji su zapaljivi zahtevaju posebne uslove skladištenja, transporta, skupu elektroinstalaciju.

Koroziono dejstvo je takođe od bitnog značaja jer povećava cenu opreme; ovo je posebno slučaj kod hloriranih rastvarača.

Selektivnost rastvarača takođe igra ulogu, bitno je da pored ekstracije neke aktivne materije rastvarač ekstrahuje što je moguće manje neke prateće supstance.

Rastvorljivost u vodi igra određenu ulogu kod rastvarača koji se ne mešaju sa vodom ali se moraju odvajati od vode. Tu se uvek javlja neki gubitak i potreba za dodatnim poslovima. Neki rastvarači se potpuno mešaju sa vodom (aceton, metanol, etanol...) i tamo je problem vezan za razdvajanje destilacijom.

Toplota isparavanja je veoma važna sa gledišta energetike, gotovo je redovno potrebno da se otpari sav ili samo deo rastvarača iz ekstrakta, a to odnosi energiju.

DO NOT COPY

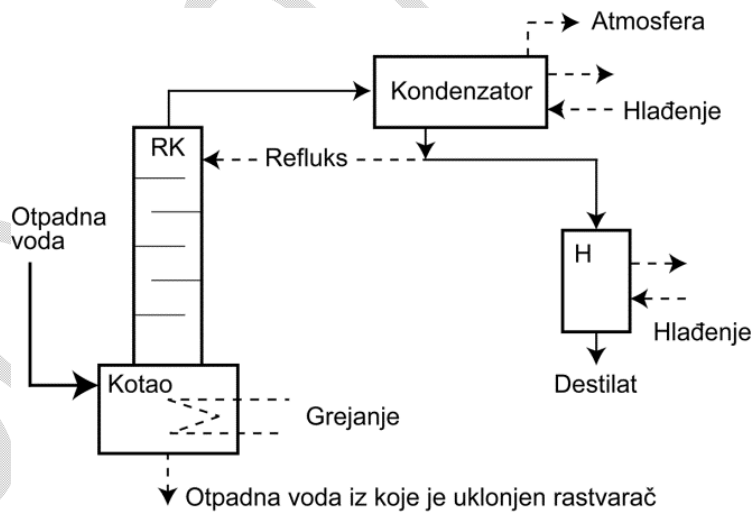
Konačno ali ne i najmanje važno pitanje je i *cena rastvarača*. Komponenta sa niskom tačkom ključanja se gubi zbog nedovoljne kondenzacije para a komponenta sa višom temperaturom ključanja povećava sadržaj zaostalog rastvarača u ekstrahovanom materijalu.

2.2.21. Destilacija-rektifikacija

Destilacija ili rektifikacija predstavlja proces razdvajanja zagađujućih supstanci iz otpadnih voda njihovim prelaskom u parnu fazu. Obogaćena parna faza se kasnije kondenzuje. Proces se odvija pod uslovima vakuuma, što snižava tačke ključanja i omogućava razdvajanje supstanci koje bi se inače razlagale (ukoliko se destilacija odvija na višim temperaturama) (slika 2.80).

Destilacija i rektifikacija se vrše u kolonama koje su opremljene pločama ili pakovanim materijalima, a nizvodno se postavlja uređaj za kondenzaciju. Zagrevanje se često vrši direktnim ubrizgavanjem pare, kako bi se izbeglo pregrevanje.

Za svaki uređaj za destilaciju (destilator) potrebno je obezbediti skladište/rezervoar opremljen sigurnosnim delovima. Otvor za destilaciju može izazvati emisije VOC, koji se moraju tretirati, npr. spaljivanjem. Destilacija i rektifikacija podrazumevaju (značajnu) potrošnju energije. Potrebno je kontrolisati ulaz u jedinicu za destilaciju/rektifikaciju kako bi se sprečio ulazak neželjenih čvrstih materija koje mogu izazvati poremećaj u procesu ili oštećenje postrojenja. Neophodno je redovno održavanje kako bi se sprečio negativan uticaj rastvarača na životnu sredinu, ili da se mogu detektovati curenja na vreme.



Slika 2.80. Diskontinualna rektifikacija

Destilacija ili rektifikacija otpadne vode ima ograničenu primenu. Često se koristi kao mera za oporavak sirovina ili rastvora. Kao operacije za prečišćavanje otpadnih voda primenjuju se iz sledećih razloga: (1) *za oporavak rastvarača* nakon ekstrakcije otpadnih voda; (2) *za oporavak rastvarača iz otpadnih voda*, npr. odvajanje alkohola nakon proizvodnje celuloze; (3) *za tretman uljnih emulzija*; (4) *kao predtretman* za uklanjanje glavnih zagađujućih materija iz otpadnih voda i potom ispuštanje otpadne vode na naknadni (nizvodni) tretman; i (5) *za oporavak organskih jedinjenja iz tečnosti* nakon tretmana u skruberu.

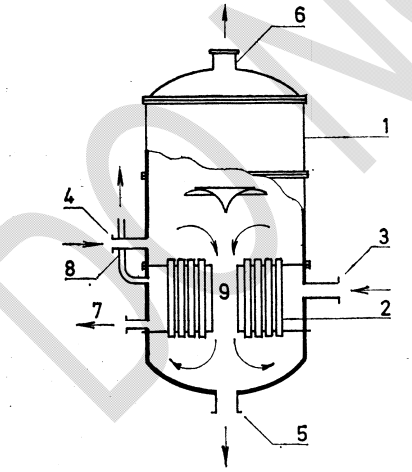
DO NOT COPY

Da bi destilacija i rektifikacija bila ekonomski isplativa kao tehnika za tretman otpadnih voda, koncentracije zagađujućih materija u otpadnoj vodi moraju biti dovoljno velike. Ova tehnika zahteva razliku u tački ključanja između otpadne vode i kontaminanata, što u manjoj meri predstavlja ograničavajući faktor. Pored toga, azeotropne smeše zahtevaju pomoćna sredstva, u suprotnom destilacija nije moguća.

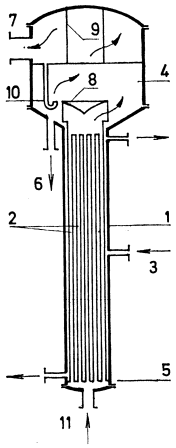
Glavna prednost destilacije i rektifikacije se ogleda u mogućnosti obnavljanja materijala i sposobnosti uklanjanja perzistentnih i/ili toksičnih organskih jedinjenja. Glavni nedostataci su potreba za odlaganjem ili spaljivanjem rezidua procesa i velika potrošnja energije.

2.2.22. Uparavanje

Evaporacija otpadnih voda je proces destilacije u kome dolazi do isparavanja vode, ostavljajući koncentrat na dnu, koji je potrebno odlagati. Cilj ove operacije je da se smanji zapremina otpadnih voda, odnosno da se koncentrišu zagađujuće materije u otpadnoj vodi. Nestabilna para se sakuplja u kondenzatoru, a kondenzovana voda se reciklira u sistemu. Rade pod vakuumom, čime se smanjuje temperatura ključanja i omogućava se recikliranje supstanci koje bi se inače razgradile. Postoje mnoge vrste isparivača. Njihova pogodnost zavisi od individualnih zahteva. Primeri isparivača su: (1) *isparivači sa prirodnom cirkulacijom*, pogodni za materijale koji nisu osetljivi na toplotu; (2) *vertikalni isparivači* u obliku kratkih cevi, pogodni za nekorozivne ili nekristalizacione tečnosti (slika 2.81); (3*) isparivači tipa korpe* (ista upotreba kao i vertikalnih isparivača); (4*) isparivači sa padajućim filmom*, koji se koriste u industriji đubriva, za koncentrisanje uree, amonijum nitrata, itd.; i (5*) isparivači sa tankim agitirajućim filmom*, koriste za koncentrisanje, frakcionisanje, dezodorisanje i striping u proizvodnji lekova, polimera, organskih i neorganskih hemikalija (slika 2.82).



Slika 2.81. Ukuvač sa kratkim cevima: 1-telo ukuvača, 2-izmenjivač toplote, 3-para; 4-ulaz otpadne vode, 5-izlaz ukuvane otpadne vode, 6-para, 7 i 8-izlaz kondenzata, 9-cev za cirkulaciju otpadne vode



Slika 2.82. Ukuvač sa dugim vertikalnim cevima: 1-telo ukuvača, 2-vertikalne cevi, 3-otpadna voda, 4-prostor za isparavanje, 5-para za grejanje, 6-ukuvana otpadna voda, 7-odvod pare, 8 i 9-odvajač kapi, 10-vraćanje izdvojenih kapi vode nazad

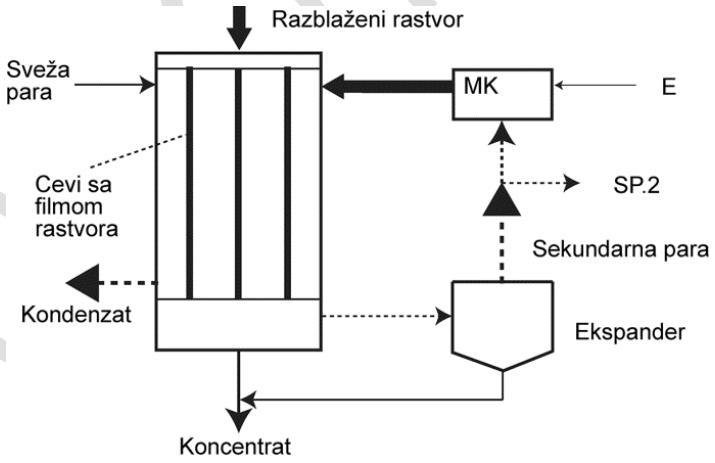
DO NOT COPY

Isparivači obično rade u serijama, gde se toplota oslobođena kondenzovanjem jedne faze koristi za zagrevanje druge faze. Operacija se izvodi pod vakuumom, što smanjuje potrebu za energijom. Normalni operativni uslovi su 12-20 kPa, 50-60°C. Uređaji za evaporaciju moraju imati odgovarajući rezervoar za ostatke (koncentrisane tečnosti) koji nastaju u toku procesa. Evaporacija se može pokazati korisnom u slučaju koncentrovanih efluenata koje je teško (ili čak nemoguće) tretirati uz pomoć klasičnih metoda, u ovakve efluente spadaju potrošene emulzije iz mašinske obrade ili emulzione kupke iz procesa hladnog razvlačenja.

Mehanička rekompresija (slika 2.83) kod uparavanja je zasnovana na utrošku mehaničke energije i upotrebi nekog tipa komprimovanja vodene pare (ventilatori, kompresori) koji se pokreću elektroenergijom. Utrošak sveže pare u procesu je minimalan, uglavnom kod starta procesa, ali se tu dobija i relativno mala količina sekundarne pare (nastale od uparavanja rastvora) koja se može upotrebiti u nekom daljem procesu. Gotovo sva količina vodene pare koja nastaje uparavanjem mora da prođe kroz rekompresiju, samo vrlo mala količina sekundarne SP.2 pare se javlja kao višak.

Dobit sa ovim postupkom je u tome što bi se bez rekompresije toplota koja se oslobađa pri kondenzovanju te sekundarne vodene pare prenela na vodu za hlađenje u celosti dok se uz pomoć rekompresije koristi za uparavanje. Dodatna cena je utrošak elektroenergije i veći trošak investicije.

Isparavanjem vode smanjuje se zapremina otpadne vode koju je potrebno dodatno prečistiti. U zavisnosti od influenta i vrste zagađenja, efikasnost tretmana je oko 99%. Isparavanje se često koristi kao tretman procesnih voda, jer će se kondenzat reciklirati, sa ili bez daljeg tretmana, a koncentrat se reciklirati ili odlagati kao otpad, npr. spaljivanjem.



Slika 2.83. Jednostepeno uparavanje sa mehaničkom rekompresijom sekundarne pare. MK-mehanička rekompresija, SP.2 deo sekundarne vodene pare koji je slobodan

Pravilno održavanje izmenjivača toplote je od ključnog značaja. Zaprljanje i korozija remete prenos toplote u tečnost i smanjuju energetsku efikasnost. Potrebno je kontinualno praćenje koncentracije zagađujućih materija, ili operativnih parametara (TOC, pH, provodljivost, itd.) u kondenzatu, kako bi se sprečio prolazak zagađujućih materija. Isparavanje se primenjuje kada je potrebno koncentrisati tokove otpadnih voda, u cilju: (1) *koncentrisanja tzv. matičnih tečnosti* i rastvora i prečišćavanje od otpadnih gasova u cilju recikliranja i obnavljanja; (2)

DO NOT COPY

isparavanja i kristalizacije čvrstih supstanci; i (3) *pred-tretmana otpadnih voda*, da bi se izvršilo uklanjanje viška vode pre termičke obrade spaljivanjem, ili pre odlaganja na za to predviđena mesta.

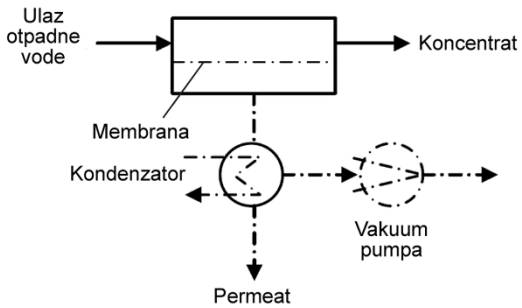
Glavno ograničenje primene isparavanja kao tehnike tretmana otpadne vode su kvarovi i pojava korozije. Izmenjivači toplote se često kvare. Izbegavanje zastoja u radu je moguće ugradnjom rezervnog izmenjivača toplote čiji rad započinje u momentu kvara glavnog izmenjivača toplote. Materijal od koga je izgrađen uređaj za evaporaciju i sva prateća oprema su podložni delovanju korozivnih supstanca, što se rešava korišćenjem nerđajućih, ali i skupljih materijala. Pored navedenih ograničenja, ova tehnika nije efikasna za tretman otpadne vode koja sadrži penušajuće, koloidne i suspendovane čestice koje narušavaju proces.

Tabela 2.20. Prednosti i mane isparavanja (evaporacije) kao tehnike tretmana otpadnih voda

Prednosti	Nedostaci
• Moguće obnavljanje materijala. • Sposobnost uklanjanja perzistentnih i/ili toksičnih organskih jedinjenja. • Smanjenje količine otpadnih voda. • Smanjenje količine i obima štetnih materija.	• Rezidue se moraju odlagati ili spaljivati ako nije moguća njihova reciklaža. • Isparljiva jedinjenja se emituju kao otpadni gasovi. • Visoka potrošnja energije.

2.2.23. Pervaporacija

Pervaporacija predstavlja kombinovanje destilacije i membranske separacije. Pervaporacija koristi gradijente koncentracije i pritiska kao pokretačku snagu za razdvajanje. Isparljiva organska jedinjenja se uklanjaju prolaskom iz tečnog rastvora kroz polupropustljivu membranu, u gasnu fazu. Odvajanje jedinjenja iz tečne smeše uslovljava ne samo razlika u naponima pare, već i njihova stopa prodiranja kroz membranu. Pokretačka snaga prolaska je razlika u hemijskom potencijalu jedinjenja između dve faze razdvojene membranom. Vakuum se održava na permeatnoj strani membrane, dok se strana membrane na koju se dovodi otpadna voda održava na atmosferskom ili povišenom pritisku, tako da se stvara razlika u pritiscima, koja je pokretačka snaga za proces pervaporacije. Jedinjenja koja prolaze kroz membranu isparavaju prolaskom kroz membranu, jer se javlja parcijalni pritisak jedinjenja. U većini slučajeva, permeat se rekondenzuje. Šema tehnike je prikazana na slici 2.84.

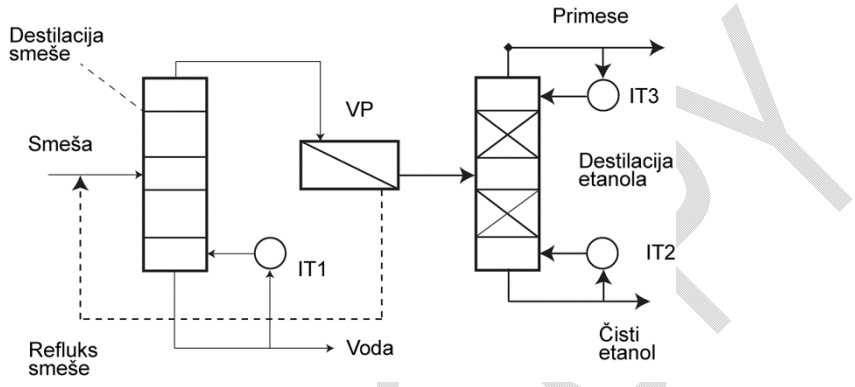


Slika 2.84. Šema uređaja za pervaporaciju

DO NOT COPY

Proces pervaporacije se sastoji od tri uzastopna koraka: (1) *specifična sorpcija u membranskom sloju*, jednog ili više jedinjenja iz smeše, u zavisnosti od karakteristika membrane; (2) *difuzija jedinjenja kroz membranu*; i (3) *desorpcija jedinjenja na permeat strani membrane* u obliku pare.

Pervaporacija se ne zasniva na ravnoteži između tečnosti i pare, kao destilacije, ali se bazira na razlici u sorpcionim karakteristikama i rasprostranjenosti različitih jedinjenja u otpadnoj vodi. Stoga je zanimljiva alternativa za odvajanje azeotropnih mešavina, koje imaju istu kompoziciju u parnoj i tečnoj fazi, ili mešavina sa sličnim tačkama ključanja (slika 2.85).



Slika 2.85. Razdvajanje etanola i vode destilacijom

Smeša etanol + voda ulazi u kolonu za destilaciju i pare u kojima ima više etanola u odnosu na polaznu smešu ulaze na membrane VP na kojima se dodatno odvaja etanol i lakše isparljive primese od vode. Sa membrana gasoviti etanol ulazi u kolonu za etanol u kojoj se radi dodatna destilacija etanola i na dnu kolone izlazi čisti etanol a na vrhu kolone izlaze lakše isparljive primese. Preko izmenjivača toplote IT3 se kondenzuje deo gasnog toka sa vrha kolone i vraća se nazad na kolonu radi napajanja podova tečnom fazom. Pri dnu kolone se u izmenjivaču toplote IT2 radi zagrevanje tečne faze na dnu kolone da se održava zadata temperatura i obezbedi gasna faza za prolaz kroz podove na donjem delu kolone. Komponenta parne faze iz membranskog sistema VP koja ima povišeni sadržaj vode u odnosu na startni sastav smeše se kao refluks vraća na ulaz u destilacionu kolonu i time vraća zaostali etanol u proces. Sa dna kolone se odvodi voda i deo vode se dogreva u izmenjivaču toplote IT1 radi zagrevanja tečne faze na dnu kolone da se održava zadata temperatura i obezbedi gasna faza za prolaz kroz podove na donjem delu kolone. Ovim je obavljena destilacija sistema voda - etanol uz pomoć sistema membrana VP koje su razdvajale gasnu fazu obogaćenu etanolom.

Pervaporacija se koristi kao alternativa adsorpciji sa aktivnim ugljem i stripingu, u cilju uklanjanja isparljivih organskih jedinjenja (uključujući hlorisane ugljovodonike i BTEX) iz otpadnih voda. Pervaporacijom se lako uklanjaju jedinjenja iz vode na nivo manji od 1%. Viši nivoi prečišćavanja koncentrata su mogući, ali zahtevaju relativno veliku površinu membrane. Pervaporacija predstavlja tehniku koja ima potencijal uštede energije iznad 50% u odnosu na destilaciju. Ukoliko se sprovodi odgovarajući predtretman (npr. mikrofiltracija) u prisustvu suspendovanih materija, tada se ne očekuju problemi sa čišćenjem membrane, stoga nisu potrebne hemikalije. Da bi se obezbedio dovoljan protok otpadne vode tokom pervaporacije, tretman se obično vrši na temperaturama između 50-100°C. Tipičan prosek fluksa za proces pervaporacije je oko 1 kg/m^{2}h. Pervaporacija je relativno jednostavan

DO NOT COPY

proces. Parametri za optimizaciju procesa su temperatura, vakuum, brzina dodavanja i koncentracija efluenta.

Pervaporacija je praktična i finansijski održiva alternativa destilaciji kada se vrši prečišćavanje rastvarača, naročito gde moraju biti degradirani azeotropi ili razdvojene tečnosti sa sličnim tačkama ključanja. U takvim slučajevima, hibridni proces (destilacija u kombinaciji sa pervaporacijom) je obično najviše ekonomski održivo rešenje. Hidrofilna pervaporacija ili propuštanje pare se takođe može koristiti za uklanjanje vode iz reakcione smeše i tako povoljno utiče na ravnotežne reakcije. To se, na primer, koristi za reakcije esterifikacije.

2.2.24. Striping

Striping otpadne vode je operacija u kojoj se otpadna voda dovodi u kontakt sa velikim protokom (struje) gasa u cilju prenošenja isparljivih zagađujućih materija (npr. amonijak, metanol) iz vodene faze u gasovitu fazu. Zagađujuće materije je moguće izdvojiti iz gasa za striping, tako da se mogu reciklirati u proces i ponovo upotrebiti. Prelazak isparljivih organskih i neorganskih jedinjenja iz otpadnih voda u otpadni gas se povećava sa povećanjem njihovih dodirnih površina. Isparavanje vode, međutim, smanjuje temperaturu otpadne vode, čime se smanjuje isparljivost zagađujućih materija.

Gasovi koji se koriste za striping su vazduh i para. Striping vazduhom se može odvijati sa ili bez zagrevanja striping kolone, i koristi se za visoko isparljiva ili osetljiva jedinjenja. Neophodna toplotna energija se najčešće dobija od iskorišćavanja procesne toplote. Striping parom se primenjuje za jedinjenja koja su manje isparljiva i/ili manje osetljiva. Para se proizvodi pomoću opreme za generisanje pare koja se već nalazi u sklopu postrojenja ili iskorišćavanjem otpadne toplote. Najčešći striping uređaji su: (1) *pakovani tornjevi,* opremljeni sprej prskalicama/mlaznicama na vrhu, čija je svrha distribucija otpadne vode preko pakovanog materijala. Striping gas se dovodi suprotno kroz pakovanja (kontrastrujno); u koritu na dnu se sakuplja prečišćena voda. Ovi tornjevi su opremljeni sa: grejačima vazduha, sistemom automatizovane kontrole i kontrolnim sistemom za emisije u vazduh (GAC jedinica, katalitička oksidcija ili baklja); (2) *tankovi/reaktori*, u kojima se isparljiva jedinjenja uklanjaju mehurićima gasa (vazduh, para) iz rezervoara otpadne vode.

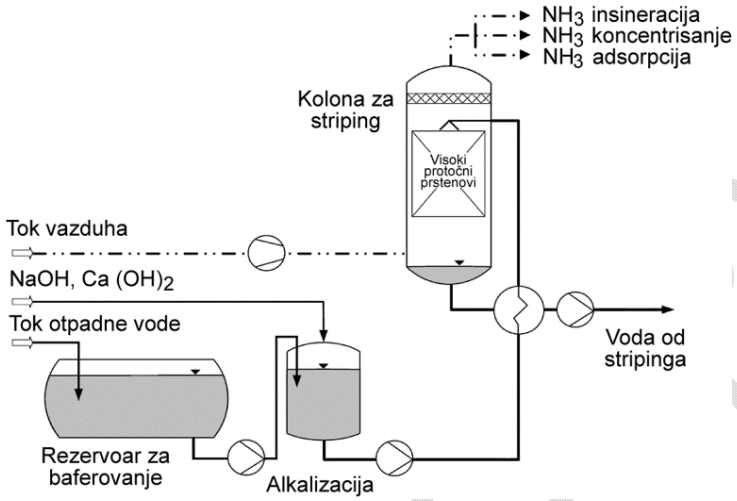
Oprema uređaja za striping se sastoji od: (1) *rezervoara za ujednačavanje* otpadne vode; (2*) rezervoara za predtretman* i podešavanje pH; (3) *striping kolone* sa kontrastrujnim tokom; (4) *dela za predgrevanje vode*, povratnom toplotom iz kondenzatora pare; (5) *kondenzatora sa vazdušnim ili vodenim hlađenjem*; i (6) *postrojenja za tretman gasa*.

Striping se može vršiti kontinualno ili šaržno. Naknadno uklanjanje isparljivih zagađujućih materija iz gasne faze se može vršiti pomoću: (i) adsorpcije pomoću GAC, zeolita ili sintetičkih smola; (ii) apsorpcije nevodenim rastvorima i naknadnom desorpcijom; (iii) apsorpcije vodenim rastvorima, kao što su jake kiseline; (iv) kondenzacije ili delimične kondenzacije i naknadnim tretmanom; i (v) toplotne ili katalitičke oksidacije. Primer striping procesa (tj. striping amonijaka vazduhom/gasom) je prikazan na slici 2.86.

Striping se ne koristi kao zaseban proces, već se koristi u kombinaciji sa drugim tehnikama. Koliko god da je striping efikasan, potrebna je najmanje još jedna tehnika, tj. naknadni

DO NOT COPY

tretman otpadnog gasa koji nastaje u toku procesa. Uklonjene VOC se recikliraju u procesu proizvodnje ili tretiraju. Tretman striping gasa je od velikog značaja za smanjenje emisionih nivoa, a ponekad i komplikovaniji od operacije samog stripinga vode. Da bi se dobila ukupna efikasnost tretmana moraju se međusobno prilagoditi/optimizovati oba tretmana (vode i striping gasa). Parametri kontrole procesa su pH, posebno ako su prisutni NH_3 ili H_2S, protok otpadne vode, pritisak, temperatura, nivo tečnosti i refluks kolone.



Slika 2.86. Striping amonijaka vazduhom i parom

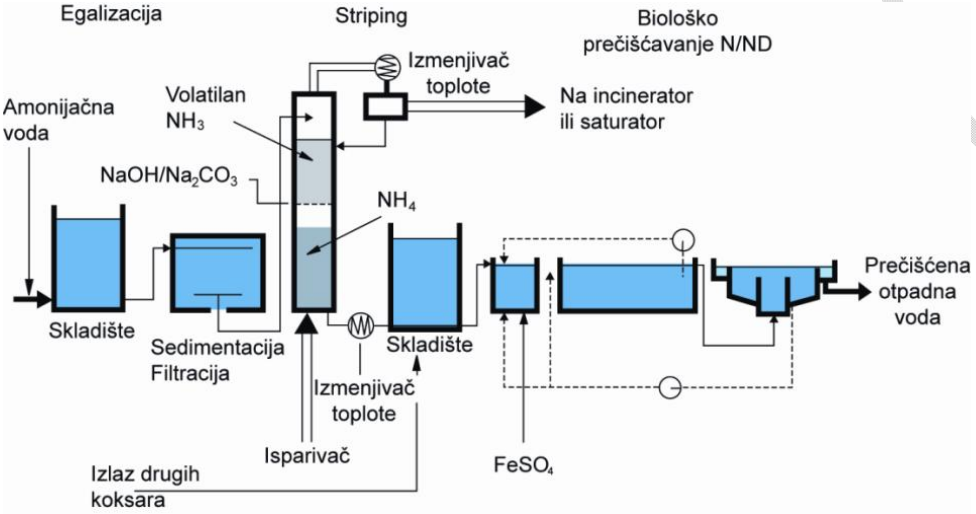
Striping se primenjuje za odvajanje isparljivih zagađujućih materija iz vode, kao što su: (i) *hlorisani ugljovodonici* (perhloroetan, trihlormetan, dihloretan, tihloretan); (ii) NH_3 i H_2S, njihova nestabilnost u velikoj meri zavisi od temperature i pH, tako da je kontrola pH jako bitna (pH > 9,5 za NH_3, pH 2-3 za H_2S); (iii) NH_3 i H_2S zajedno, u dvostepenoj striping jedinici; i (iv) organski rastvarači, benzin, dizel gorivo, fenoli, merkaptani.

Bez obzira da li se striping vrši vazduhom ili parom, izolacija se primenjuje u zavisnosti od razgradljivosti zagađujućih materija, potrebe za obnavljanjem (zagađujućih) materija, dostupnosti pare, sigurnosnih uslova, itd.

Kao i kod evaporacije, prateći problem stripinga su česti kvarovi izmenjivača toplote. Pored toga, ova tehnika je ograničena na uklanjanje suspendovanih čestica u koncentraciji manjoj od <5 ppm. Prednosti ove tehnike se ogledaju u visokoj efikasnosti u uklanjanju zagađujućih materija (99-99,9% npr. fenola, BTEX, dihlormetana), mogućnosti za obnavljanje materijala, niskog pada pritiska i male potrošnje energije. Glavni nedostaci su stroga kontrola taloženja u cilju sprečavanja kvarova u posebnim uslovima (gvožđe > 5 mg/l, tvrdoća vode >800 mg/l). Pored toga, striping gas se mora tretirati, a kolone redovno čistiti. Na primer, moderne linije prerade gasa koksnih peći uklanjaju amonijak pre svega iz ekoloških razloga jer je komercijalna primena ovog amonijaka i njegovih soli iz gasa nerentabilna. Primena vodene faze iz procesa prerade gasa u procesu hlađenja užarenog koksa u modernim linijama je neprihvatljiva i mora se prvo ukloniti amonijak. Destilacija amonijaka u kolonama uz produvavanje vodenom parom uklanja amonijak koji može destilisati, ali ne i amonijak iz nekih amonijačnih soli: NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$. U otpadnoj vodi nakon odvajanja amonijaka treba da ostane još najviše 50–150 mg/l NH_3. Da se ukloni i NH_3 vezan kao sulfat i hlorid u kolonu

se dodaje i rastvor NaOH, ali ne na vrh kolone nego niže i time se omogućava da se prvo ukloni H_2S i HCN iz tečne faze (pre no što se formiraju soli sa NaOH).

Amonijak iz gasa se može ukloniti na više načina: (1) prevođenje amonijaka u $(NH_4)_2SO_4$; (2) vezivanje amonijaka sa $(NH_4)_2HPO_4$; i (3) apsorpcija amonijaka u vodu. Od toga je postupak prevođenja u $(NH_4)_2SO_4$ najmanje ekonomičan. No kada se dobije gas koji sadrži amonijak (pored toga još i HCN, H_2S, CO_2) tada se može ići ili na sagorevanje NH_3 u posebnim pećima (nema potrebe za dodatnim gorivom) ili na katalitičku razgradnju amonijaka do vodonika i azota. Slika 2.87 prikazuje tipično prečišćavanje otpadne vode iz proizvodnje koksa koja sadrži amonijak.



Slika 2.87. Šema prečišćavanja amonijačnog rastvora koksare

2.2.25. Insineracija otpadnih voda (spaljivanje)

Spaljivanje otpadne vode predstavlja termičku oksidaciju organskih i neorganskih zagađujućih materija iz otpadnih voda pomoću vazduha, i istovremeno uparavanje vodenog dela pri normalnom pritisku i temperaturama između 730-1200ºC, ili ispod tog raspona kada se koriste katalizatori. Proizvodi reakcije su CO_2, voda i druga neorganska jedinjenja (azotni oksidi, sumporni oksidi, halidi, fosfati, jedinjenja teških metala), u zavisnosti od prisutnih zagađujućih materija. Spaljivanje otpadnih voda može biti samoodrživo, ako je organsko opterećenje dovoljno da osigura potrebnu količinu energije za isparavanje i zagrevanje vode (HPK>50 g/l). Spaljivanje u postrojenjima koja proizvode otpadnu vodu niskog organskog opterećenja zahteva upotrebu dodatnog izvora toplote, odnosno dodatnih goriva. Količina dodatne energije se smanjuje smanjenjem sadržaja vode (čistija voda lakše isparava) i korišćenjem otpadne toplote iz drugih delova postrojenja. Kotlovi/bojleri mogu biti pogodan izvor toplote koja se može koristiti za isparavanje.

Uređaji za spaljivanje otpadnih voda mogu biti obične komore za sagorevanje ili spalionice sa pokretnim, fluidnim slojem. Neophodo je da se komore proizvode od termootpornih materijala, kao što je keramika. Spaljivanje otpadne vode može da se vrši u postrojenjima za sagorevanje čvrstog otpada. Često je potreban predtretman otpadne vode pre njene insineracije u cilju uklanjanja većih čestica koje mogu izazvati zapušenje prskalica/mlaznica.

Insineracija se često primenjuje za tretiranje otpadnih voda sa hemijskih postrojenja za proizvodnju više različitih proizvoda sa različitim toksičnim ili veoma toksičnim tokovima otpadnih voda, koji se ne mogu tretirati pomoću konvencionalnih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

Zbog postojanja rizika od generisanja dioksina/furana (PCDD/PCDF) kada se spaljuju hlorisana jedinjenja, sledeći radni uslovi se obično smatraju najpogodnijim za spaljivanje halogenih organskih materija: (1) temperatura >1100°C (850°C kada se spaljuje otpad sa manje od 1% halogenih organskih materija); (2) vreme zadržavanja >2 s; i (3) sadržaj kiseonika >3%.

2.2.26. Biološke metode prečišćavanja otpadnih voda

Veći deo otpadne vode je opterećeno organskim zagađujućim materijama koje su više ili manje biodegradabilne i pogodne za biološke tehnike tretmana. Organske supstance koje remete biološku degradaciju moraju biti uklonjene pre biološkog tretmana. Biološki tretman predstavlja degradaciju/razlaganje rastvorenih organskih supstanci pomoću mikroorganizama (najčešće bakterija) kao oksidacionih agenasa. Organski azot i fosfor se prevode u amonijak i fosfate. Biodegradabilnost toka otpadne vode se određuje pomoću BPK/HPK odnosa (pre tretmana):

- BPK/HPK < 0,2 - relativno nerazgradiva otpadna voda;
- BPK/HPK 0,2-0,4 - srednje do veoma razgradiva otpadna voda;
- BPK/HPK > 0,4 - veoma razgradiva otpadna voda.

Postoje tri vrste metaboličkih procesa vezanih za biološku degradaciju: (1) *aerobni proces,* korišćenjem rastvorenog kiseonika; (2) *anoksični procesi*, korišćenjem biološki redukovanih donora kiseonika; i (3) *anaerobni procesi*, bez upotrebe kiseonika. Jedna od prednosti biološkog tretmana otpadnih voda (nezavisnog od bilo kakvih metaboličkih procesa) je relativno brza adaptacija mikroorganizama na širok opseg različitih sadržaja nutrijenata u otpadnoj vodi.

2.2.26.1. Anaerobni tretman

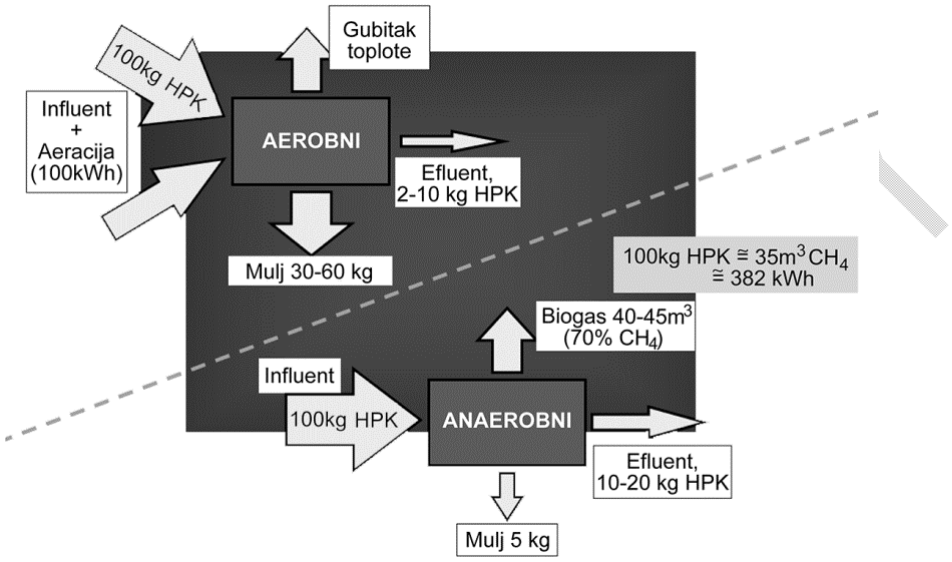
Anaerobni proces prečišćavanja otpadnih voda se razvio iz postupka anaerobne biološke stabilizacije muljeva nastalih tokom prečišćavanja otpadnih voda. Osnovna karakteristika anaerobnog prečišćavanja, u odnosu na aerobni proces, je da podnosi veća organska opterećenja i da je u stanju da prečišćava otpadne vode sa mnogo većom koncentracijom zagađenja. Iz tih razloga se anaerobni proces prvenstveno i koristi u biološkom prečišćavanju jako zagađenih, najčešće industrijskih, otpadnih voda. Proces anaerobnog prečišćavanja zasnovan je na metanskom vrenju organskog zagađenja otpadnih voda.

Različiti tipovi otpadnih voda se tretiraju anaerobnim tretmanom kao na primer u pivarskoj industriji, farmaceutskoj, papirnoj, mesnoprerađivačkoj, industriji šećera itd. Anaerobni proces je poželjan, posebno za otpadne vode sa visokim opterećenjem organskim materijama zato što: (1) nije potrebna aeracija, usled čega dolazi do uštede energije i (2) nastaje mala količina čvrstih čestica (mulja) (slika 2.88). Ono što je važno još prilikom

DO NOT COPY

primene ovog tretmana je prisustvo potencijalnih toksičnih materija, varijacija u protoku, koncentracije neorganskih materija i sezonske varijacije.

Karakteristike otpadnih voda direktno utiču na mogućnosti anaerobnog tretmana industrijskih otpadnih voda. Najvažnije karakteristike su: (i) prisustvo suspendovanih materija; (ii) slab puferski kapacitet; (iii) koncentracija i sastav biodegradabilnog HPK; (iv) prisustvo alternativnih elektron akceptora (SO_4^{2-} NO_3^-, itd); (v) toksična jedinjenja; (vi) nutrijenti i (vii) temperatura.



Slika 2.88. Poređenje anaerobnog i aerobnog procesa prečišćavanja otpadnih voda

Karakteristike otpadne vode se moraju uzeti u obzir pri dizajniranju reaktora. Uspešan tretman može biti zagarantovan samo ako je pravilno isplaniran.

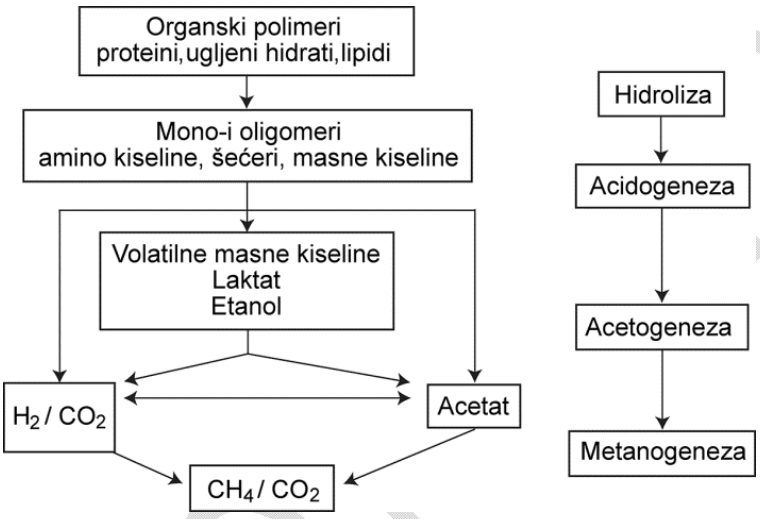
Anaerobni tretman otpadnih voda ima za cilj prevođenje organskog sadržaja otpadne vode u različite proizvode (npr. metan, CO_2, sulfidi itd.) pomoću mikroorganizama, u odsustvu kiseonika. Biogas sadrži oko 70% CH_4, 30% CO_2 i manji procenat drugih gasova, kao što su vodonik i H_2S.

Tri osnovna koraka su uključena u anaerobnom procesu prečišćavanja otpadnih voda: (1) hidroliza, (2) fermentacija (takođe poznata kao acidogeneza) i (3) metanogeneza. Ilustrovana su šematski na slici 2.89. Početna tačka šeme posebno zavisi od prirode zagađujućih materija koje treba da se obrade.

Prvi korak fermentacionog procesa gde se čestice zagađenja konvertuju u rastvorne komponente koje mogu biti hidrolizovane u prostije monomere koje koriste bakterije za vršenje fermentacije, nazivamo *hidrolizom*. U nekim industrijskim otpadnim vodama, fermentacija može biti prvi korak anaerobnog procesa.

Drugi korak je fermentacija (još se naziva i *acidogenezom*). U fermentacionom procesu, amino kiseline, šećeri i neke masne kiseline se degradiraju. Organski supstrati se ponašaju i kao elektron donori i kao elektron akceptori. Glavni produkti fermentacije su acetat, vodonik, CO_2, propionat i butarat. Propionati i butarati u kasnijoj fermentaciji takođe daju vodonik,

CO_2 i acetat. Tako su finalni produkti fermentacije (acetat, vodonik i CO_2) prekursori tvorevina metana (*metanogeneza*). Slobodna energija se menja pri konverziji propionata i butarata u acetat i zahteva niže koncentracije vodonika u sistemu ili se reakcija neće odvijati. *Treći korak* je *metanogeneza*. Dve grupe mikroorganizama su uključene u produkciju metana. Prva grupa se naziva *aceticlastic methanogens,* razdvaja metan na acetat i CO_2. Druga grupa se naziva vodonik-korisni metanogeni koji koriste vodonik kao elektron donor i CO_2 kao elektron akceptor za proizvodnju metana. Bakterije anaerobnog procesa, nazivaju se *acetogens*, takođe koriste CO_2 za oksidaciju vodonika u oblike sirćetne kiseline. Ipak sirćetna kiselina se konvertuje u metan, pa je uticaj ove reakcije mali. Oko 72% nastalog metana anaerobnom digestijom je iz formacije acetata.



Slika 2.89. Anaerobna transformacija organske materije

Faktori koji utiču na mogućnost primene anaerobnog tretmana su: (i) *sastav i varijacije prisutnih organskih jedinjenja* (količina suspendovanih materija i biorazgradivost); (ii) *varijacije u protoku i organskom opterećenju* mogu da poremete ravnotežu između kisele fermentacije i metanogeneze u anaerobnom procesu; (iii) *temperatura* i varijacija temperature u reaktoru; (iv) *dostupnost nutrijenata* (N, P, mikronutrijenti); (v) *puferski kapacitet*/pH; (vi) *prisustvo alternativnih elektron akceptora* (SO_4^{2-}, NO_3^- itd.); (vii) *rizik od formiranja neorganskog taloga*; (viii) *rizik od formiranja penastog sloja* i/ili flotirajućeg sloja; (ix) *prisustvo toksičnih supstanci*; i (x) *problemi sa neprijatnim mirisom*.

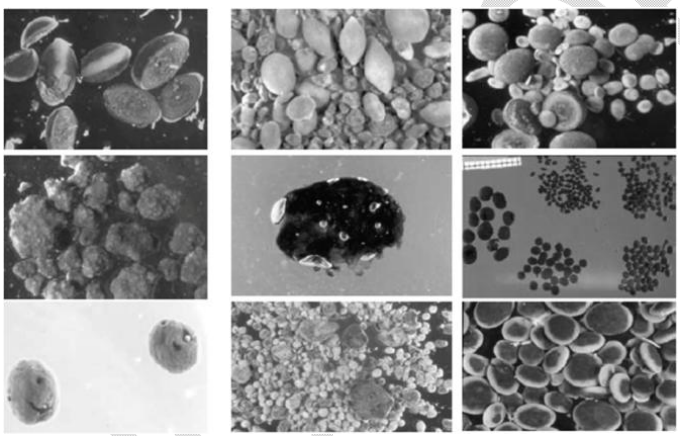
Proces se izvodi u dobro zatvorenom reaktoru, a mikroorganizmi se nalaze u biomasi reaktora (mulj). Biološki reaktori za anaerobnu obradu mogu biti diskontinualnog i kontinualnog delovanja. U praksi se primenjuju dva tipa kontinualnih reaktora i to: reaktori sa klipnim protokom i reaktori sa potpunim mešanjem. Teorijski, reaktori sa klipnim protokom su efikasniji, a to znači da se u njima u posmatranom periodu, može postići veći stepen razlaganja supstrata nego u reaktorima sa potpunim mešanjem.

Postoje nekoliko različitih tipova reaktora, a najčešće korišćeni tipovi su: (i) *anaerobni kontaktni reaktor*; (ii) *reaktor sa anaerobnim slojem mulja* sa tokom otpadne vode ka gore (*eng. upflow anaerobic sludge blanket reactor*) (UASB); (iii) *reaktor sa fiksiranim slojem* (FFR); i (iv) *reaktor sa proširenim/razvijenim slojem*.

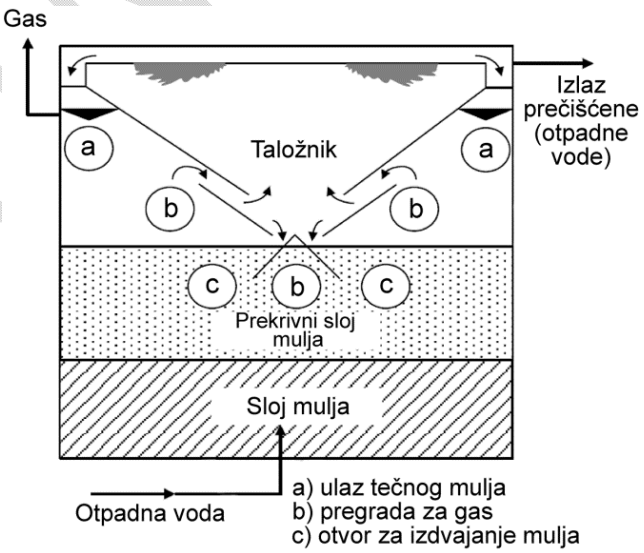
U toku anaerobnog kontaktnog procesa otpadna voda se meša sa recikliranim muljem i dolazi do njene digestije u zatvorenom reaktoru. Mešavina otpadne vode i mulja se eksterno odvaja, a supernatant se vodi na dalji tretman. Anaerobni mulj se ponovo vraća (reciklira) u reaktor.

U toku UASB procesa, otpadna voda se uvodi na dnu reaktora i kreće se ka gore kroz sloj mulja sačinjenog od biološki formiranih granula ili čestica (slika 2.90). Proizvedeni gasovi vrše mešanje otpadne vode. Otpadna voda prolazi kroz komoru za taloženje, gde se čvrste materije izdvajaju; gasovi se sakupljaju u kupolama na vrhu reaktora. Princip rada ovih reaktora prikazan je na slici 2.91.

Procesi koji se odvijaju u reaktoru sa fiksiranim slojem ili anaerobnim filterima započinju proticanjem otpadne vode od gore ka dole ili obrnuto (u zavinosti od sadržaja čvrstih materija), kroz kolonu sa različitim tipovima čvrstog medijuma na kome se razvijaju (i vrše svoj uticaj) mikroorganizmi.



Slika 2.90. Granulisani anaerobni aktivni mulj

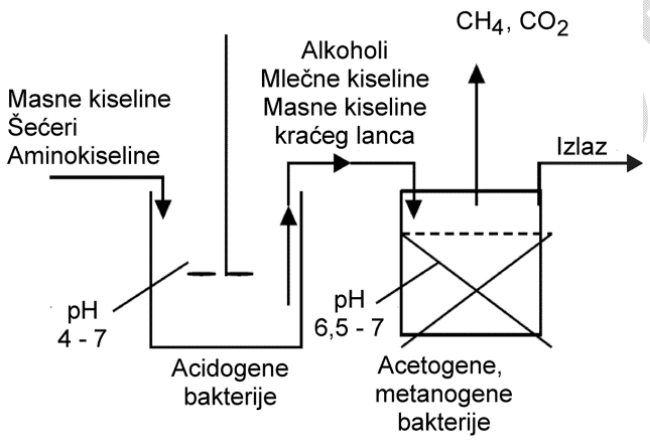


Slika 2.91. UASB proces

DO NOT COPY

U toku procesa u reaktoru sa proširenim/razvijenim slojem otpadna voda se upumpava od dole ka gore kroz sloj odgovarajućeg medijuma (pesak, ugalj, polieten, itd.) na kome se nalazi biofilm nastao razvijanjem mikroorganizama. Prečišćena otpadna voda se recirkuliše u cilju razblaženja otpadne vode i za postizanje odgovarajućeg protoka. Višak biomase se uklanja sa površine nosača (npr. peska) i tretira. Ne postoji potreba za recikliranjem mulja, jer nosač biofilma u reaktoru osigurava visoku koncentraciju biomase. Prednost ove vrste anaerobnog tretmana je manja potreba za prostorom, a jednaka efikasnost procesa. Sistem/uređaj je otporniji na trenutna preopterećenja, koja u drugim slučajevima mogu dovesti do ispuštanja toksičnih efluenata.

U cilju poboljšanja efikasnosti anaerobnog tretmana koristi se dvostepena izvedba, kao što je prikazano na slici 2.92. Stepen uklanjanja HPK u mnogome zavisi od biodegradabilnosti organskih supstanci zaslužnih za povećanje HPK. Na osnovu toga se zaključuje da je glavni uslov za anaerobni tretman, ali i bilo koji biološki tretman, relativni mali sadržaj materija koje nisu biodegradabilne.



Slika 2.92. Proces dvostepenog anaerobnog tretmana

Anaerobni procesi se obično odvijaju kao visoko biološki opterećene faze nakon kojih se zahteva dodatni, nizvodni (aerobni) tretman. Prednost anaerobnog predtretmana je mala proizvodnja viška aktivnog mulja tokom procesa (oko 10% u poređenju sa aerobnim procesom sa aktivnim muljem). Na ovaj način, glavni deo razgradljivog organskog opterećenja (75-85%) se uklanja, dok nastaje jedna desetina količine viška mulja u poređenju sa aerobnim tehnikama, što znači da je samo 10% otpada potrebno (tretirati i) odložiti.

Procesi anaerobne degradacije kao rezultat imaju formiranje mešavine metana i CO_2 u odnosima između 1/1 i 3/1, što čini ovaj gas zapaljivim i visoko energetskim, zbog čega se često koristi kao zamena za gorivo ili druge izvore energije u okviru fabrike. U poređenju sa aerobnim procesima, energetska potrošnja je znatno manja, jer ne postoje energetske potrebe za napajanje reaktora vazduhom ili kiseonikom. Uopšteno gledano, ovim tehnikama smanjuje se količina CO_2 (u potpunosti se kontroliše njegova produkcija).

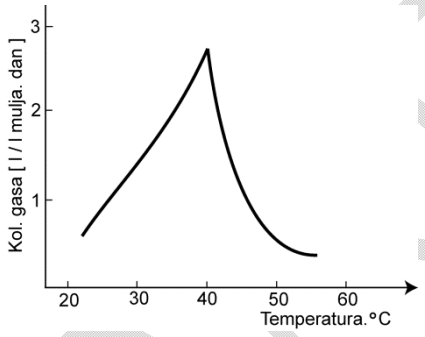
Upotreba zatvorenih uređaja je neizbežno zbog nastajanja zapaljivih gasova i formiranja metabolita kao što su karboksilne kiseline kratkog ugljovodoničnog lanca. Tehnike

smanjenja neprijatnih mirisa su takođe potrebne i primenjuju se nizvodno od anaerobnog tretmana.

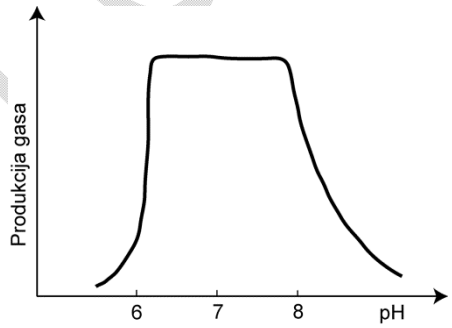
Anaerobni tretman otpadnih voda se najčešće koristi kao predtretman otpadnih voda koje su okarakterisane visokim organskim opterećenjem (>2 g/l) i više ili manje konstantnim kvalitetom. Ova tehnika je u najvećoj meri primenjiva u sektorima sa konstantnim efluentima sa visokim BPK vrednostima.

Anaerobni tretman industrijskih otpadnih voda postaje sve važniji u poslednjih nekoliko godina kao rezultat povećanja troškova energije i problema sa odlaganjem viška mulja koji se formira u toku aerobnog procesa. Sledeći korak u unapređenju procesa je uklanjanje organskih zagađujućih materija koliko god je to moguće bez potrebe za spoljnim izvorom energije, uzimajući nastajanje biogasa kao potencijalno jedini izvor energije. Ovo je moguće samo ukoliko se postiže dovoljan stepen prečišćavanja u kombinaciji sa aerobnim biološkim prečišćavanjem.

Anaerobni biološki tretman otpadnih voda je ograničen određenim opsegom operativnih parametara, i to: temperatura od 20-40°C (slika 2.93); i pH od 6,5–7,5, pH>8 (slika 2.94) zaustavlja proces formiranja metana. Ova tehnika nije primenjiva za tretman otpadnih voda koje sadrže toksične supstance, jer one uništavaju mikroorganizme i time smanjuju efikasnost procesa.



Slika 2.93. Uticaj temperature na produkciju biogasa



Slika 2.94. Uticaj pH na produkciju biogasa

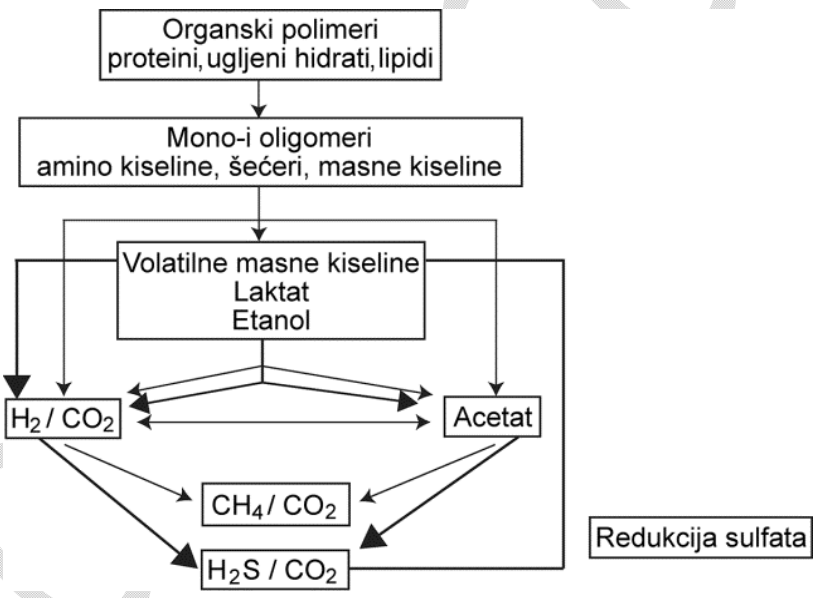
Prednosti anaerobnog tretmana otpadnih voda su: (i) mala potrošnja energije (u poređenju sa aerobnim tretmanom); (ii) proizvodnja visoko energetskog gasa koji se može koristiti za proizvodnju energije u okviru postrojenja gde nastaje ili na drugom mestu; (iii) mala količina viška mulja koji nastaje (u poređenju sa aerobnim tretmanom); (iv) teški metali se konvertuju u sulfide i talože u prisustvu sulfata ili organskih sumpornih jedinjenja; i (v) ne nastaju aerosoli i nije potreban striping isparljivih supstanci (u poređenju sa aerobnim tretmanom).

Negativne strane ove tehnike su: (i) velika osetljivost na toksične supstance koje mogu dovesti do povećanog nastajanja aktivnog mulja ili uništavanja mikroorganizama; (ii) moguća proizvodnja toksičnih, zapaljivih i izduvnih gasova; (iii) veoma sporo pokretanje procesa; i (iii) efikasnost uklanjanja zagađujućih materija nije dovoljna da anaerobni tretman bude konačan tretman otpadnih voda (uklanjanje HPK je obično < 85%) i zahteva dodatan, naknadni tretman (obično aerobni tretman).

DO NOT COPY

Oksidovani oblici sumpora, kao što je sulfat, sulfit i tiosulfat, mogu biti prisutni u značajnim koncentracijama u otpadnim vodama različitih industrija i do nekog stepena u komunalnim otpadnim vodama. Ove komponente mogu služiti kao elektron akceptori sulfat redukujućim bakterijama, pri čemu nastaje vodonik sulfid H_2S (slika 2.95). H_2S je korozivan i ima izraženo neprijatan miris. Produkti sagorevanja formirani usled oksidacije sumpora su zagađujuće materije vazduha. Za razliku od metana, H_2S je visoko rastvoran u vodi, sa rastvoriljivošću 2650 mg/l pri 35 °C.

Koncentracija oksidovanog oblika sumpora u efluentu je važna za anaerobni proces, jer visoke koncentracije mogu imati negativan uticaj na anaerobni tretman. Sulfat redukujuće bakterije su konkurentne sa metanogenim za HPK i to može smanjiti količinu produkovanog metana. Niže koncentracije sulfida (manje od 20 mg/l) su potrebne za optimalnu metanogenu aktivnost, dok više koncentracije mogu biti toksične. Zbog toga što se nejonizovane forme H_2S smatraju toksičnijim nego jonizovani sulfidi, pH je veoma važan pri određivanju toksičnosti H_2S. Stepen toksičnosti H_2S se dodatno komplikuje zavisnošću od tipa prisutne biomase (granulovane ili dispergovane), određene metanogene populacije, i odnosa HPK/SO_4 u ulazu. Pri višoj koncentraciji HPK produkuje se više gasa metana, koji razređuje H_2S i transferuje ga u gasovitu fazu. Oblik H_2S u vodenom rastvoru zavisi od pH vrednosti.



Slika 2.95. Anaerobna transformacija sulfata

Problemi izazvani redukcijom sulfata: (i) neprijatan miris; (ii) korozija u vodi i iznad vode; (iii) loš kvalitet biogasa (*niži prinos metana, neophodno uklanjanje H_2S*); (iv) smanjenje efikasnosti uklanjanja HPK zahvaljujući prisustvu H_2S u efluentu; (v) toksičnost H_2S; (vi) moguća inhibicija od strane prisutnih katjona; i (vii) smanjena biodostupnost mikronutrijenata zbog taloženja sulfida.

Biološko uklanjanje sumpornih jedinjenja/teških metala. Biološko uklanjanje teških metala i sumpornih jedinjenja predstavlja posebnu primenu anaerobnog tretmana. Ova, posebna, primena anaerobnog tretmana sastoji se iz sledeća tri koraka: (1) biološka reakcija sulfata ili drugih oksidovanih sumpornih jedinjenja do sulfida pomoću sulfat-redukujućih bakterija; (2) reakcija jona teških metala sa sulfidima i taloženje sulfida teških metala; i (3)

(druga) biološka reakcija za uklanjanje viška sulfida i njegovo prevođenje u sumpor. U aerobnom tretmanu sličnost između S i C je sledeća:

i) pojavljuju se u više valentnih stanja:
   C: (-4) – (+ 4) → CH_4 – CO_2; S: (-2) – (+ 6) → H_2S – H_2SO_4;
ii) mogu biti elektron akceptori/donori u anaerobnom sistemu;
iii) redukovani krajnji proizvodi su gasoviti;
iv) moguće formiranje taloga: MeS, $CaCO_3$; i
v) bakterije koje koriste ili S ili C elektron akceptore mogu učestvovati u kompeticiji za isti supstrat.

Smanjena je efikasnost uklanjanja HPK zbog prisustva H_2S u efluentu. Sulfati, sulfiti i nitrati kao alternativni elektron akceptori:

1. Oksidacija sa kiseonikom ⇒ HPK + O_2 → H_2O + CO_2 ⇒ (4e + O_2 → $2O^{2-}$);
2. Oksidacija sa HPK ⇒ HPK + HPK → CH_4 + CO_2 ⇒ („$2C^{?}$“ → C^{4-} + C^{4+});
3. Oksidacija sa sulfatom ⇒ HPK + SO_4^{2-} → H_2S + CO_2 ⇒ (8e + S^{6+} → S^{2-});
4. Oksidacija sa sulfitom ⇒ HPK + SO_3^{2-} → H_2S + CO_2 ⇒ (6e + S^{4+} → S^{2-});
5. Oksidacija sa nitratom ⇒ HPK + NO_3^- → $0{,}5N_2$ + CO_2 ⇒ (5e + N^{5+} → N^0).

Smanjena efikasnost uklanjanja HPK zbog prisustva H_2S u efluentu. Dakle:

1 mol SO_4^{2-} reaguje sa 2 mol O_2 ili 1 g SO_4^{2-} “konvertuje” 0,67 g HPK
1 mol SO_3^{2-} reaguje sa 1,5 mol O_2 ili 1 g SO_3^{2-} “konvertuje” 0,60 g HPK
1 mol NO_3^- reaguje sa 1,25 mol O_2 ili 1 g NO_3^- “konvertuje” 0,65 g HPK

Strategije u tretmanu otpadnih voda bogatih sumporom. Ključ je smanjenje koncentracije H_2S, npr: (i) povećanje pH u reaktoru; (ii) taloženje sa Fe-solima ili H_2S “scavenger”; (iii) uklanjanje H_2S recirkulacijom biogasa i ispiranjem biogasa; (iv) recikliranje efluenta nakon uklanjanja sulfida; (v) odvajanje produkcije sulfida i metanogeneze; i (vi) termofilni tretman (T > 50°C).

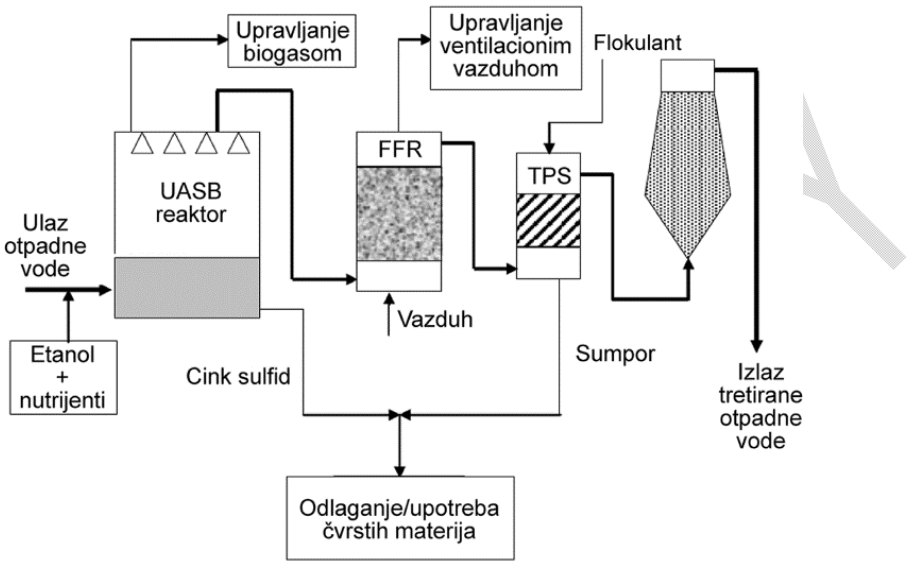
Ova tehnika koristi prednost mnogo manje rastvorljivosti sulfida metala u poređenju sa njihovim hidroksidima. Primer uređaja za tretman je prikazan na slici 2.96.

Glavni delovi postrojenja za biološko uklanjanje sumpornih jedinjenja/teških metala su: (i) UASB reaktor, gde se odvija biološka redukcija sulfata do sulfida; (ii) uređaj za upravljanje biogasom za korišćenje ili kontrolu otpadnog gasa koji potiče iz UASB reaktora; (iii) taložnik sa nakrivljenim pločama, u kome se odvaja sumpor; i (iv) uređaj za konačno prečišćavanje, npr. kontinualni peščani filter.

Biološki procesi zahtevaju elektron donore, koji obično potiču od HPK sadržaja u otpadnoj vodi. Ukoliko HPK sadržaj nije dovoljno velik, elektron donori se moraju dodavati. Mogući elektron donori u ove svrhe su: vodonik, skrob, etanol, mravlja kiselina, acetat estri ili soli, propionat estri ili soli i estri ili soli mlečne kiseline. Pored navedenih hemijskih supstanci, rezidue/ostaci se mogu koristiti kao elektron donori, na primer piljevina i melasa.

DO NOT COPY

Otpadnu vodu pre tretmana je potrebno neutralisati tako što se deo otpadne vode nakon taložnika ili peščanog filtera recirkuliše, zbog toga što prevođenje sulfida u sumpor povećava alkalitet sredine. Upravljanje biogasom iz UASB reaktora i ventilacija vazduha iz reaktora sa fiksiranim slojem omogućava rad bez oslobađanja neprijatnih mirisa. Rezidue/ostaci koji nastaju tokom procesa tretmana su: (i) *sulfidi teških metala*, ukoliko su teški metali prisutni u otpadnoj vodi, mešani sa viškom mulja iz UASB reaktora; i (2) *sumpor*, najčešće pomešan sa čvrstim materijama, iz taložnika.



UASB: Reaktor sa anaerobnim slojem mulja i tokom ka gore
FFR: Reaktor sa fiksnim slojem
TPS: Taložnik sa lamelama
SF: Peščani filter

Slika 2.96. Šema procesa postrojenja za biološko uklanjanje sumpora i teških metala

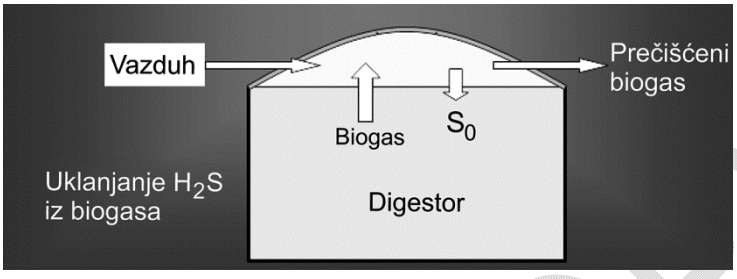
Sulfidi se mogu ponovo koristiti za obnavljanje metala u zavisnosti od tipa metala. Frakcija sumpora koja se zasebno obnavlja se obrađuje u sumpornu pogaču koja sadrži 60% suve mase sa čistoćom do 95%. Ova sumporna pogača se može koristiti za proizvodnju sumporne kiseline. Biološko uklanjanje sumpornih jedinjenja/teških metala zahteva potrošnju energije, neutralizacionih agenasa, elektron donora (opciono) ili flokulanata (opciono).

Odgovarajući alkalitet i optimalan HPK/sulfat odnos (najmanje 1/1) utiče na efikasnost procesa tretmana, što samim tim zahteva kontrolu pH i HPK otpadne vode koja se tretira. Otpadna voda pre tretmana treba da bude oslobođena od supstanci koje mogu uništiti sumpor-aktivne bakterije ili inhibirati njihov rast. Pored navedenih parametara, u otpadnoj vodi pre tretmana je potrebno pratiti sadržaj zagađujućih materija koje se uklanjaju, kao što su teški metali i sulfati.

Biološki tretman je uopšteno primenjiv na sve tokove otpadnih voda koje sadrže dovoljnu količinu sulfata, a ne sadrže previše toksičnih supstanci po mikroorganizme. Uklanjanje sulfata je moguće i u odsustvu jedinjenja teških metala, dok je uklanjanje teških metala uslovljeno određenom/dovoljnom količinom sulfata neophodnog za reakciju taloženja u obliku sulfida. Prisustvo dovoljnog HPK sadržaja poboljšava proces tretmana.

Ova tehnika tretmana je prve svega ograničena vremenom zadržavanja otpadne vode u UASB reaktoru, koje mora biti najmanje 6 h. Odnos "HPK/sadržaj sumpora" mora biti najmanje 1/1, a ukoliko je HPK sadržaj prenizak potrebno je dodavati elektron donore. Da bi efikasnost taloženja (u cilju uklanjanja sumpora) bila optimalna potrebno je podesiti dozu, tj. doziranje flokulanta, čime se postiže stabilan rad.

Jedan od načina uklanjanja H_2S iz biogasa je prikazan na slici 2.97.



Slika 2.97. Jedan od načina uklanjanja H_2S i biogasa

Tabela 2.21. Prednosti i nedostaci biološkog uklanjanja sumpornih jedinjenja/teških metala

Prednosti	Nedostaci
• Uklanjanje sulfata bez dodavanja hemikalija za taloženje. • Istovremeno uklanjanje teških metala i sulfata. • Teški metali se uklanjaju iz otpadnih voda u obliku sulfida i mogu se ponovo koristiti. • Sulfidi metala imaju manju rastvorljivost od njihovih hidroksida, što čini ovu tehniku efikasnijom od hemijskog taloženja u obliku hidroksida. • Na kraju ciklusa tretmana, sumpor se može koristiti kao početna sirovina u procesu proizvodnje (npr. proizvodnja sumporne kiseline) ili se obnavlja. • HPK i sadržaj nitrata se takođe smanjuju. • Stabilan proces, tako da varijacije i smetnje nemaju uticaja na efikasnost (osim u slučaju HPK i supstanci toksičnih po mikroorganizme).	• Često je potrebno povećati HPK u otpadnoj vodi koja se tretira, dodavanjem elektron donora, čime se povećavaju troškovi tretmana. • Sulfidi metala se mešaju sa biološkim muljem iz UASB reaktora • Uklanjanje teških metala u odsustvu sulfata nije moguće.

2.2.26.2. Aerobni tretman

Aerobni tretman predstavlja biološku oksidaciju rastvorenih organskih supstanci pomoću kiseonika i metabolizma mikroorganizama. U prisustvu rastvorenog kiseonika (u obliku vazduha ili čistog kiseonika), organska jedinjenja se prevode (mineralizacija) u CO_2, vodu i druge metabolite i biomasu (tj. aktivni mulj). Toksični sadržaj otpadne vode može inhibirati biološki proces. Supstance za koje je primećeno da vrše toksičan efekat po mikroorganizme aerobnog tretmana su Cd^{2+} (2-5 mg/l), CrO_4^{2-} (3-10 mg/l), Cu^{2+} (1-5 mg/l), Ni^{2+} (2-10 mg/l), Cl_2 (0,2-1 mg/l), CN^- (0,3-2 mg/l), mineralna ulja (>25 mg/l), fenoli (200-1000 mg/l) i H_2S/S^{2-} (5-30 mg/l).

Aerobno prečišćavanje je gotovo isključivo zastupljeno kao proces sekundarnog prečišćavanja i primenjuje se u obradi otpadnih voda sa malom i srednjom koncentracijom

DO NOT COPY

organskog zagađenja, tj. u obradi slabo i srednje opterećenih otpadnih voda. Aerobno prečišćavanje delimo na procese sa *suspendovanom* mikroflorom i procese sa *imobilisanim* slojem, tj. mikroflorom imobilisanom na pogodnom inertnom nosaču. Uspešan dizajn i rukovanje ovim procesima zahteva poznavanje: vrste korišćenih mikroorganizama, specifičnih reakcija koje oni obavljaju, faktora životne sredine koji utiču na aktivnosti mikroorganizama, njihovih nutritivnih potreba kao i kinetičke mikrobiološke oksidacije zagađenja.

Mikroorganizmi vremenom stiču otpornost na ove supstance, čime se inhibitorni uticaj ovih hemikalija značajno smanjuje. Potencijalna toksičnost supstance za biološki tretman postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda nije konstantnog intenziteta, već je u funkciji uslova izlaganja i stanja/karakteristika mikroorganizama. Kontinualnim dospevanjem niskih koncentracija toksičnih suprstanci vremenom se neutrališu njihova inhibitorna svojstva, usled adaptacije mikroorganizama, odnosno povećanja njihove otpornosti. Najvažniji i najzastupljeniji mikroorganizmi su bakterije. Uglavnom se radi o gram-negativnim bakterijama rodova *Pseudomonas, Zooglea, Achroniubiiaer, Flavobacterium, Nocardia, Mycobacterium,* kao i o nitrifikacionim bakterijama *Nitrosomonas* i *Nitrobacter.* Javljaju se i filamentozne bakterije, rodovi *Sphaerottius, Thiothrix, Lecicothrix, Geomchum* i slične. Važnu ulogu u prečišćavanju aktivnim muljem imaju i druge vrste mikroorganizama: protozoe, koje se hrane dispergovanim bakterijama i nilifere koje uklanjaju male, neistaložene flokule, igraju značajnu ulogu u završnom prečišćavanju, tzv. poliranju, efluenta aerobnog reaktora.

Konvencionalne tehnike aerobnog biološkog tretmana obuhvataju procese sa: (i) kompletnim mešanjem aktivnog mulja; (ii) membranskim bioreaktorom; (iii) kapajućim biofilterom; (iv) sa razvijenim slojem; i (v) fiksiranim slojem.

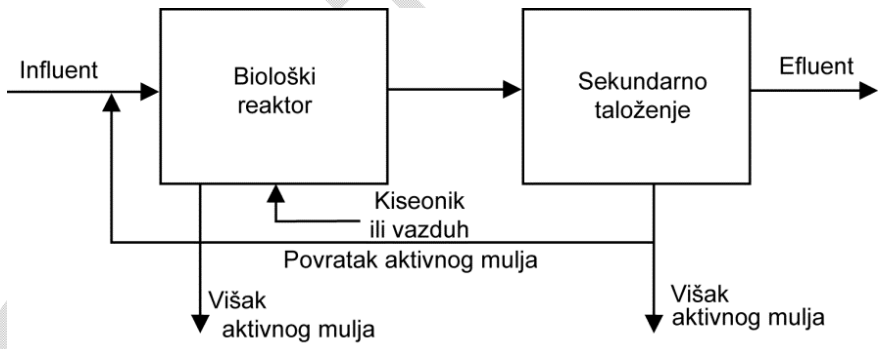
Danas je proces sa *suspendovanom mikroflorom* metoda koja se često koristi u hemijskoj industriji i najčešće se koristi za tretman biodegradabilnih otpadnih voda. Mikroorganizmi se održavaju u suspenziji unutar otpadne vode, a cela smeša se mehanički aeriše. Smeša aktivnog mulja se prenosi na uređaj za separaciju, odakle se mulj reciklira u bazen za aeraciju. Uređaj za separaciju može biti: (i) bazen za sedimentaciju ili taložnik; (ii) uređaj za flotaciju pod pritiskom; i (iii) uređaj sa MF ili UF membranom.
Proces sa kompletnim mešanjem se zasniva na različitim varijantama njegovog rada, u zavisnosti od količina otpadnih voda, dostupnog prostora, zahteva u pogledu kvaliteta vode i vazduha, itd. Primer ovih varijanti su:

- *oksidacioni agens*: vazduh ili čist kiseonik, sa tim da je čist kiseonik bolji zbog manje količine gasa kojeg je potrebno uduvavati, nepostojanje neprijatnih mirisa i brža/efektivnija biološka reakcija;
- *aeraciona komora*: manje ili više ravan bazen ili toranj za biološki tretman, sa tim da je toranj bolja varijanta zbog bolje efikasnosti (degradacije) usled manjih mehura vazduha koji se penju ka gore kroz kolonu otpadne vode, i samim tim povećavaju vazduh/voda prenos mase;
- *faza bistrenja*: sedimentacija ili membranska filtracija (membranski bioreaktor), sa tim da membranska filtracija zahteva manje prostora.

DO NOT COPY

Slika 2.98 prikazuje opštu šemu konvencionalnog procesa sa aktivnim muljem. Uliv otpadnih voda i reciklirana biomasa se prvo kombinuje, meša i aeriše u biološkom reaktoru, kako je to prikazano napred. Sadržaj biološkog reaktora se naziva mešovita tečnost (*eng. mixed liquor*) koja se sastoji od smeše aktivnog mulja i otpadne vode. Sadržaj suve materije u smeši otpadne vode i aktivnog mulja se obeležava sa MLSS (*eng. mixed liquor suspended solids*), dok se organska frakcija koja se dobija kao gubitak žarenja od MLSS obeležava kao MLVSS (*eng. mixed liquor volatile suspended solids*). Mikroorganizmi se sastoje pre svega od organskih materija (70 do 80%) i često se mere kao MLVSS, mada se mora naglasiti da frakcija MLVSS ne sadrži samo žive mikroorganizme, koji vrše aktivni metabolizam, već i inertnu organsku materiju, koja ukuljučuje i mrtve organizme.

Komponente u otpadnoj vodi su biorazgrađene, sorbovane, ili ostaju netretirane (nerazgradive) u biološkom reaktoru. Nakon dovoljno vremena za odgovarajuće biohemijske reakcije, smeša aktivnog mulja i otpadne vode se prebacuje u taložnik da omogući gravitaciono odvajanje MLSS iz prečišćenih otpadnih voda. Izdvojeni talog se zatim vraća (recirkulacioni mulj - RAS), u biološki reaktor da bi održao optimalnu koncentraciju biomase za tretman otpadnih voda. Pošto mikroorganizmi kontinuirano rastu i razmnožavaju se u procesu, neki deo MLSS mora biti uklonjen iz sistema. Odbacivanje se postiže preusmeravanjem dela povratnog mulja ili čvrstih materija iz biološkog reaktora (višak aktivnog mulja - WAS) u deo za tretman uklonjenih muljeva. Strategije za odbacivanje mulja se koriste u cilju povećavanja, smanjenja ili održavanja izabrane (optimalne) koncentracije biomase u sistemu. To je glavni mehanizam u kontrolisanju procesa.



Slika 2.98. Šematski dijagram tipičnog procesa sa aktivnim muljem

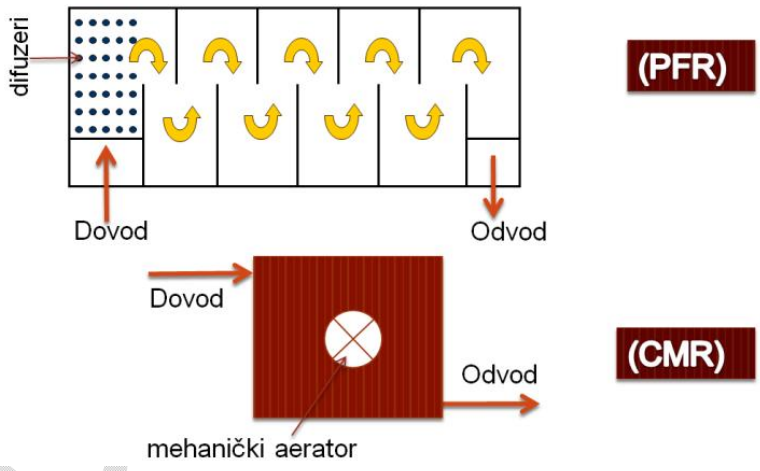
Osnovni sistem sa aktivnim muljem se sastoji od niza međusobno povezanih komponenata:

- Biološki reaktor koji može da radi po modelu: potpunog mešanja, klipnim režimom proticaja, ili prelazni i kombinovani model, ali mora biti tako dizajniran da se postigne zadovoljavajuća efikasnost uklanjanja organske materije iz otpadne vode. Ako je potrebno, reaktori se dizajniraju i u svrhu oksidacije amonijaka, uklanjanja azota i uklanjanja fosfora u zavisnosti od zahteva i cilja prečišćavanja otpadnih voda. Biološki reaktori mogu biti aerisani, anoksični ili sa anaerobnim režimom rada. Mogu biti dizajnirani za denitrifikaciju i/ili biološko uklanjanje fosfora.
- Oprema za aeraciju biološkog reaktora koja podrazumeva primenu čistog kiseonika, vazduha ili vazduha obogaćenog kiseonikom. Oprema mora da obezbedi i održava optimalnu koncentraciju rastvorenog kiseonika (DO) u bioreaktoru.

- Oprema za mešanje biološkog sadržaja reaktora na odgovarajući način za obezbeđivanje MLSS suspenzije bez kidanja flokula.
- Taložnik za odvajanje i eventualno zgušnjavanje MLSS-a iz prečišćenih otpadnih voda.
- Oprema za sakupljanje MLSS, koji se nagomilava unutar taložnika i zatim ga vraća u biološki reaktor.
- Oprema za odbacivanje viška MLSS-a iz sistema.

Pod konfiguracijom reaktora prvenstveno se podrazumevaju hidrauličke karakteristike procesa. Sistemi sa kontinualnim tokom često su kategorizovani kao idealni sistemi sa klipnim proticanjem ili sistemi sa potpunim mešanjem, iako se većina nalazi negde između ta dva sistema. Šaržni sistemi se ponašaju kao idealni sistemi sa klipnim proticajem s obzirom na performanse biološkog procesa; reakciono vreme za šaržu može se zameniti sa vremenom zadržavanja kao kod klipnog reaktora.

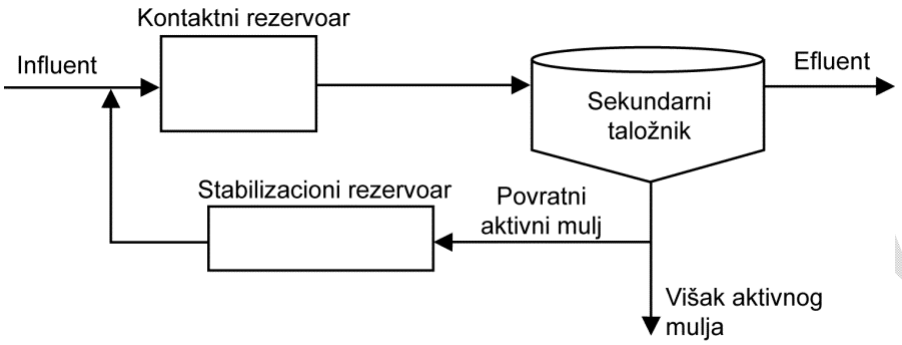
Pod **idealnim reaktorima sa potpunim mešanjem** smatraju se oni kod kojih je sastav bioreaktora isti u čitavoj zapremini reaktora. Otpadna voda se odmah i potpuno pomeša sa sadržajem reaktora, tako da je koncentracija datih komponenata ista kao i koncentracija efluenta. U **idealnom sistemu klipnog proticanja**, čestice tečnosti ulazeći u sistem se ravnomerno kreću duž reaktora bez disperzije u tečnosti (slika 2.99).



Slika 2.99. Konvencionalni postupak: PFR - Reaktor s klipnim tečenjem, CMR – Reaktor sa potpunim mešanjem

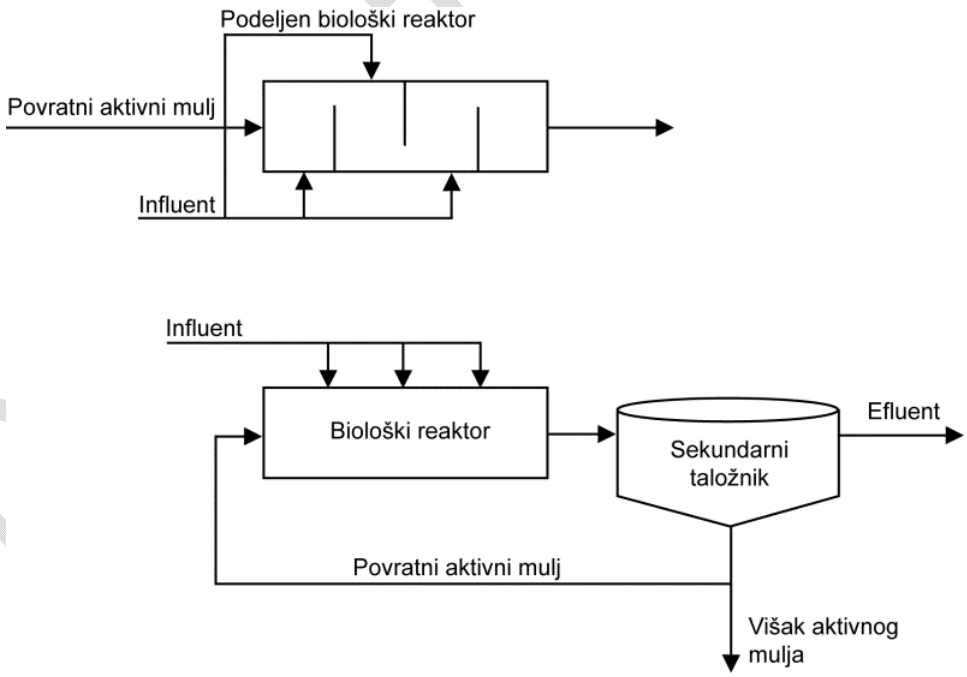
Kontaktna stabilizacija koristi dva odvojena reaktora ili odeljka za tretman otpadne vode i stabilizaciju aktivnog mulja (slika 2.100). Stabilizovani aktivni mulj se meša sa influentom, otpadnom vodom u kontaktnoj zoni. Nakon mešanja sa reaeracionim muljem, vreme zadržavanja u kontaktnoj zoni je relativno kratko (30 do 120 min). Proces zavisi od brzine biosorpcije BPK praćenog stabilizacionim korakom u kome je recirkulacioni mulj aerisan za stabilizaciju sorbovane organske materije. Ovi sistemi su obično dizajnirani da rade u konvencionalnom pogonu (SRT raspon je od oko 3-15 dana). Iz razloga što je protok povratnog mulja oko 40-70% od projektovanog protoka, ukupna zapremina aeracione komore je manja od zapremine konvencionalnog biološkog reaktora sa istim HRT. Kao rezultat ove modifikacije, kapacitet postojećeg postrojenja može biti povećan bez dodavanja

ili povećavanja zapremine procesa. Proces se takođe primenjuje kod visoke infiltracije u kanalizacionom sistemu i kod povećanog priliva tokom atmosferskih padavina. U konvencionalnim postrojenjima, visoki protoci mogu isprati mulj iz sistema ako taložnici nisu preveliki. U kontaktnoj stabilizaciji, reaerisani mulj je izolovan od iznenadnih visokih protoka otpadne vode i stoga ostaje u sistemu i tokom visokog protoka.



Slika 2.100. Proces kontaktne stabilizacije aktivnog mulja

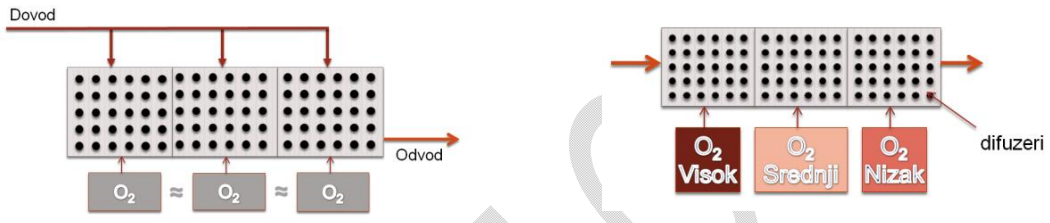
Kod stepenastog dodavanja ili stepenastih aeracija otpadna voda se uvodi na dve ili više tačaka duž biološkog reaktora (slika 2.101 i 2.102A). Ovakav raspored ujednačava organsko opterećenje i koncentraciju kiseonika u reaktoru, na taj način se simulira reaktor sa potpunim mešanjem. Povratni mulj se obično dodaje na ulivnom kraju reaktora.



Slika 2.101. "Step-feed" proces sa aktivnim muljem

Prednost sistema je povećanje kapaciteta bez preopterećenja sekundarnog taložnika. Na primer, za uporedivi SRT kod konvencionalnog sistema, ulazna koncentracija aktivnog mulja u taložnik će biti manja u sistemima stepenastog dodavanja. Treba napomenuti da dodatkom cevi za stepenasti dovod otpadne vode, operater dobija mogućnost da izabere način rada postrojenja: konvencionalni, kontaktna stabilizacija ili stepenasto dodavanje.

Kontinualno dozirana aeracija. U ovom postupku se snabdevanje kiseonikom prilagođava potrošnji kiseonika duž bioreaktora (slika 2.102B). Osnovna karakteristika konvencionalnog procesa je isti intenzitet aeracije po dužini toka otpadne vode kroz reaktor. Međutim, potreba mikroflore za kiseonikom je najveća na početku, jer je tada najveće BPK opterećenje otpadne vode, a dalje se progresivno smanjuje. To može da ima za posledicu lokalni nedostatak kiseonika za aktivnost mikroflore (koncentracija O_2 minimum 2 mg/l). Da bi se uravnotežila ponuda sa potrošnjom kiseonika na celom toku, veliki broj konvencionalnih reaktora je opremljen tako izvedenim aeracionim sistemom da se najjača aeracija sprovodi u čeonom delu reaktora, a da se zatim aeracija progresivno smanjuje. Obično se promena intenziteta aeracije po dužini toka otpadne vode kroz reaktor postiže gušćim razmeštajem aeratora na početku reaktora, a sve ređim po dužini toka. Ovakav sistem je sličan reaktoru sa klipnim proticajem. Ova modifikacija najefikasnije koristi energiju, obezbeđuje veću operativnu kontrolu i može se koristiti za inhibiciju nitrifikacije smanjenjem koncentracije rastvorenog kiseonika u daljim sektorima biološkog reaktora.



A. U ovom postupku se otpadna voda nakon taloženja uvodi u biorektor u nekoliko tačaka, čime se stvara ujednačena potreba za kiseonikom

B. U ovom postupku se snabdevanje kiseo-nikom prilagođava potrošnji kiseonika duž biološkiog reaktora

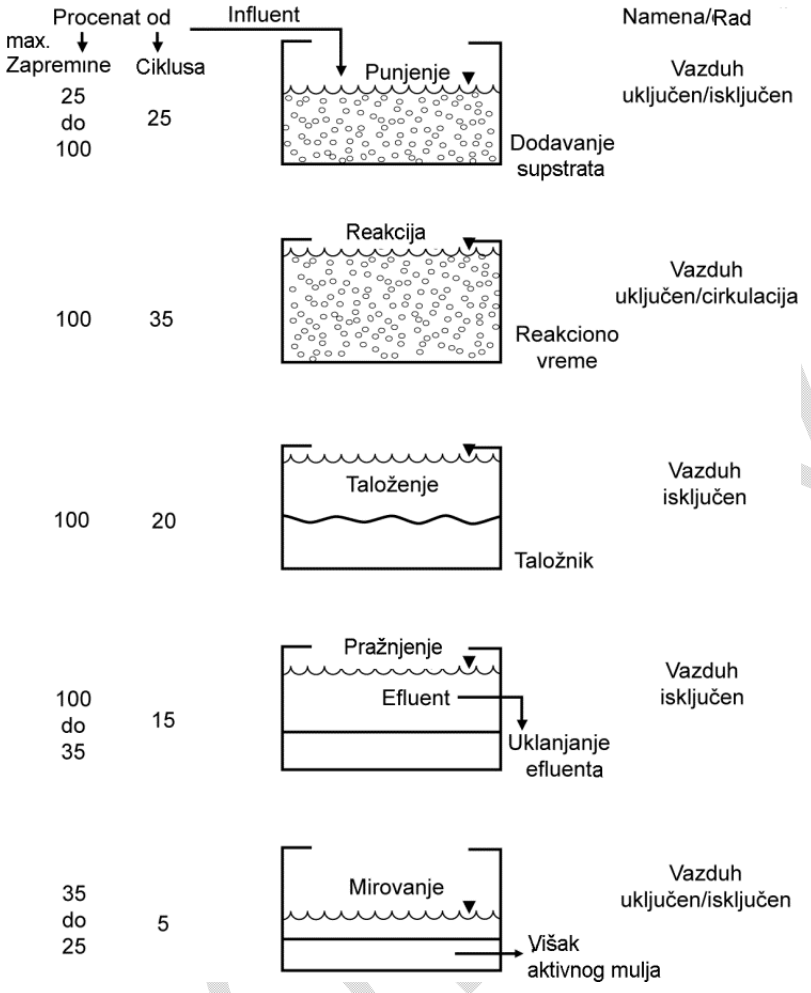
Slika 2.102. "Step-feed" proces sa aktivnim muljem: A-pri dodavanju otpadne vode; B- pri uvođenju vazduha ili kiseonika

Sekvencijalni šaržni reaktori (SBR, eng. *sequencing batch reactor*) su sistemi sa aktivnim muljem šaržnog tipa punjenja i pražnjenja u kojima se aeracija i taloženje odvijaju u istom reaktoru. Taloženje se odigrava kada su vazduh i mikseri isključeni, a dekanter obezbeđuje ispumpavanje tretiranog efluenta. Zasebni ciklusi se koriste tokom propisanih programiranih vremenskih intervala, a aktivni mulj ostaje u reaktoru tokom svih ciklusa. U konvencionalnim sistemima se sprovodi proces od pet koraka: punjenje, reakcija, taloženje, uklanjanje efluenta-supernatanta i rad u praznom hodu (slika 2.103).

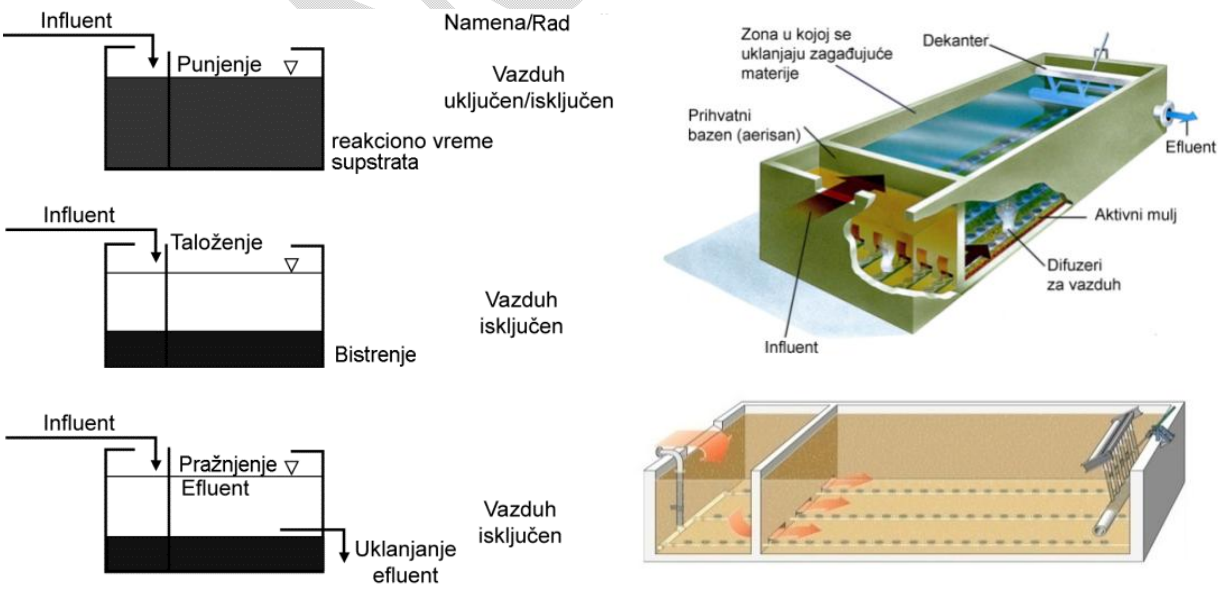
Pošto je proces šaržne prirode, da bi se obezbedilo kontinualno primanje otpadne vode mora se obezbediti ujednačavanje protoka i više reaktora. Mešanje i aeracija su obezbeđeni opremom sličnom onom u konvencionalnim postrojenjima sa kontinualnim protokom.

Specijalni dizajn dekantera obezbeđuje ispumpavanje efluenta. Povremeni ciklus sistema produžene aeracije omogućava influentu da bude kontinuirano dovođen u reaktor tokom svih ciklusa (slika 2.104), ali efluent se ispumpava diskontinualno).

SBR je obično dizajniran za male kanalizacione sisteme, 4000 m^3/dan ili manje često kao sistem produžene aeracije. Neke veće instalacije su izgrađene, međutim, u rasponu veličine od 150.000 do 700.000 m^3/dan. Proces je lako prilagodljiv za uklanjanje azotnih jedinjenja.

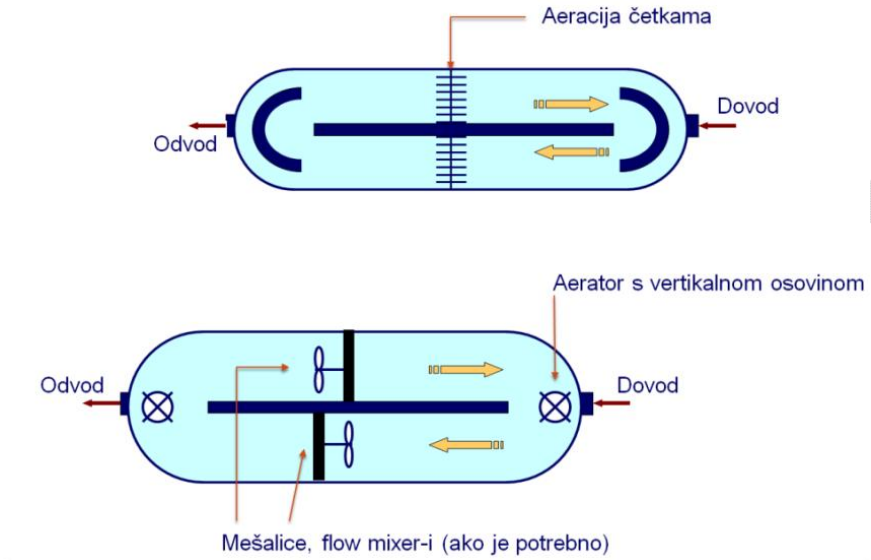


Slika 2.103. Tipičan sekvencijalni serijski reaktor za jedan ciklus



Slika 2.104. Rad ICEAS^{TM} sistema

Oksidacioni kanal. Ovaj proces se sastoji od prstenastog ili ovalnog kanala opremljenog mehaničkom aeracijom i opremom za mešanje (slika 2.105). Primarno prečišćena otpadna voda ulazi u kanal i tu se meša sa povratnim aktivnim muljem. Konfiguracija kanala i aeracija kao i delovi za mešanje omogućuju jednosmerno kretanje, tako da je energija koja se koristi za aeraciju dovoljna da obezbedi mešanje u sistemu sa relativno dugim hidrauličkim vremenom zadržavanja.

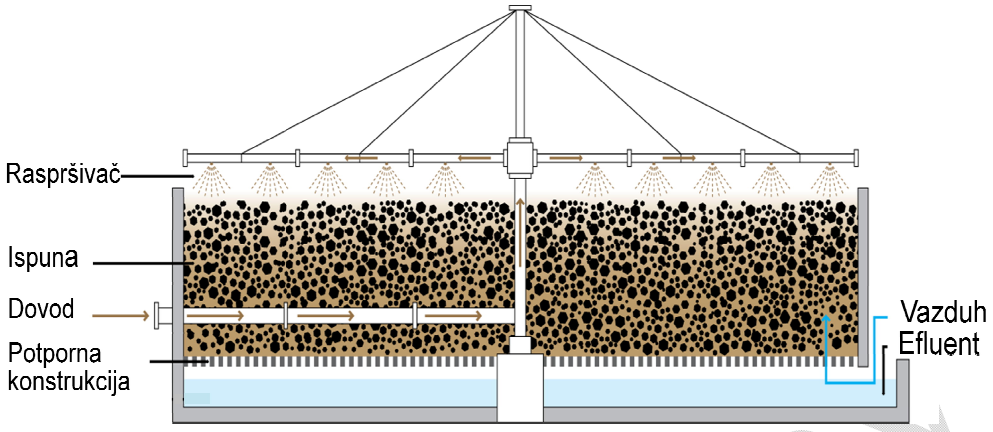


Slika 2.105. Oksidacioni kanal

Metod aeracija/mešanje omogućuje brzinu otpadne vode od 0,25-0,35 m/s u kanalu, što je dovoljno da se aktivni mulj zadrži u suspenziji. Pri ovim brzinama, smeša otpadne vode i aktivnog mulja završi cirkulaciju kroz kanal za 5-15 min, a magnituda toka kanala je takva da može da odloži ispuštanje efluenta za faktor od 20-30. Dok otpadna voda napušta aeracionu zonu, koncentracija rastvorenog kiseonika opada i može doći do denitrifikacije. Za mešanje i aeraciju se koriste mehanički aeratori tipa četke ili površinski aeratori. Većina oksidacionih kanala je dizajnirana kao proces niskog nivoa opterećenja sa dugim HRTs (oko 24 časova). Kanali mogu biti dizajnirani kao jednokanalni ili sa više povezanih koncentričnih kanala. Oni se široko koriste u malim i srednjim naseljima.

Kapajući filtri, biotornjevi i rotirajući biološki kontaktori – biodiskovi (RBC) su obično poznati kao procesi sa imobilisanom mikroflorom (*eng. fixed-film process)*. Od ova tri procesa, kapajući filtri su prethodnici biotornjevima, rotirajućim biološkim kontaktorima, kombinovanim procesima sa imobilisanom mikroflorom i procesima sa aktivnim muljem *(eng. combined fixed-film and suspended growth FF/SG)*. Kod kapajućih biofiltera, mikroorganizmi su privezani za visoko propustljivi medijum kroz koji voda kaplje ili se cedi. Filter medijum se obično sastoji od kamenja, šljunka ili različitih vrsta plastike. Šematski prikaz procesa je dat na slici 2.106.

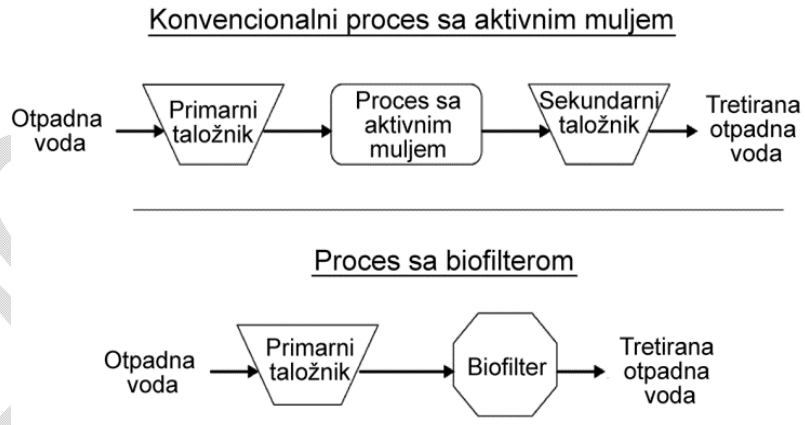
Tečnost koja se skuplja drenažnim sistemom prolazi kroz taložnik i deo se recirkuliše u cilju razblaživanja otpadne vode koja se tretira.



Slika 2.106. Kapajući biofilter

U biofilteru sa fiksiranim slojem, biofilm se nalazi na površini nosača. Otpadna voda se tretira u toku prolaska kroz ovaj biofilm; suspendovane materije zaostaju na filter, odakle se uklanjanju redovnim kontrapranjem. Ova tehnologija je razvijena kao kompaktna alternativa (bez neprijatnih mirisa) konvencionalnom tretmanu sa aktivnim muljem (slika 2.107).

Većina biofiltera koji se uranjaju su zasnovani na jednom filter medijumu. Tok vode je od dole ka gore ili obrnuti u zavisnosti da li je medijum potpuno potopljen ili pluta pri vrhu. Biofilteri mogu biti jednoslojni ili višeslojni. Višeslojni biofilteri se pune otpadnom vodom bez prethodnog taloženja u primarnom taložniku, dok se jednoslojni biofilteri obično primenjuju nakon primarnog tretmana za uklanjanje suspendovanih materija.



Slika 2.107. Proces sa biofilterom u poređenju sa konvencionalnim procesom sa aktivnim muljem

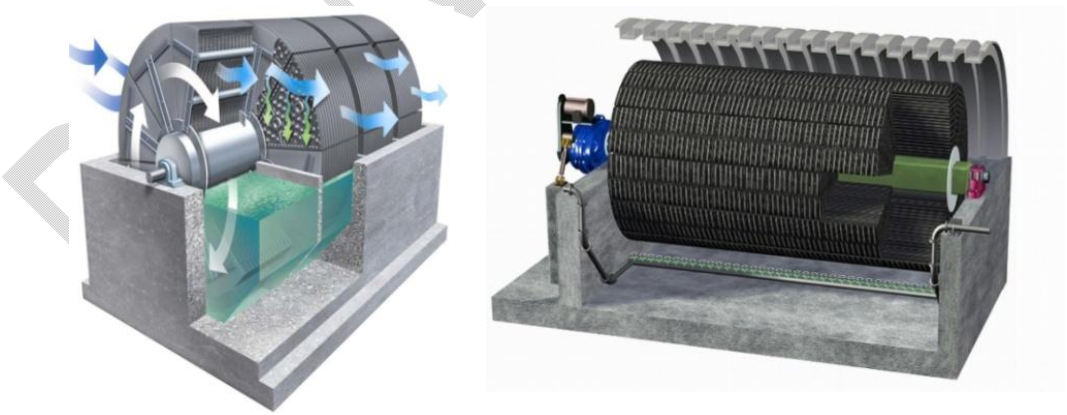
Učestalost kontrapranja zavisi od karakteristika otpadne vode. Obično se kontra pranje vrši jednom dnevno, sa velikom količinom vode, ali se učestalost kontrapranja može prilagoditi u zavisnosti od slučaja. Kontrapranje se vrši na različite načine: samo vodom, samo vazduhom ili vodom i vazduhom.

Mrki ugalj se može koristiti kao materijal za izradu nosača. Mrki ugalj poseduje pore koje mu daju sposobnost adsorpcije organskih jedinjenja, kiseonika i bakterijske (bio)mase, što značajno produžuje reakciono vreme. U ovom slučaju, perzistentni HPK (rHPK) sadržaj se u mnogo većoj meri smanjuje u odnosu na proces sa kompletnim mešanjem aktivnog mulja, što je rezultat kombinacije poboljšane biodegradacije i adsorpcije na materijalu od koga je napravljen nosač. Površina reakcionog bazena se prekriva mrkim ugljem koji pored primarne funkcije služi i za smanjenje neprijatnih mirisa.

Rotirajući biološki kontaktori (RBC) se sastoje od plastičnih diskova montiranih na dugoj, horizontalnoj, rotirajućoj osovini (slika 2.108). Biološki mulj, sličan onom na kapajućim filtrima/biotornjevima se razvija na ispuni kontaktora. Razlika je u tome što je kod kapajućih filtera/biotornjeva ovaj mulj bio fiksiran, a u slučaju bioloških kontaktora, ovaj mulj prodire kroz istaložene čestice otpadnih voda, izlazi iz tog mulja, a zatim mikroorganizmi u kontaktu sa kiseonikom razlažu organsku materiju iz otpadne vode. Smanjenje organskog opterećenja u prvom RBC kontaktoru može se postići uklanjanjem pregrada između faza unutar istog RBC kontaktora, čime se povećava kontaktna površina dostupna u ovoj fazi procesa.

Glavni pokazatelj (parametar) efikasnosti biološkog tretmana je BPK, dok degradacija HPK zavisi od stepena predtretmana i sadržaja slabo rastvorljivih zagađujućih materija. rHPK (ili koncentracije zagađujućih materija koje se ponašaju kao rHPK) nisu pogodne za biološki tretman.

Efikasnost aerobnog tretmana zavisi od mnogo faktora (primenjene tehnike, materijala nosača, vremena zadržavanja, karakteristika otpadne vode koja se tretira, itd.). Opšta efikasnost uklanjanja zagađujućih materija aerobnim tretmanom je sledeća: suspendovane materije - 99%, turbiditet - 99%, BPK - 40-99,5%, HPK (TOC) - 90-98%, fenolni indeks - 75-99%, AOX - 55-98%, ukupni neorganski azot - 4-82%, amonijačni azot (NH_4-N) - 96-98%.



Slika 2.108. Izgled rotirajućeg biološkog kontaktora

DO NOT COPY

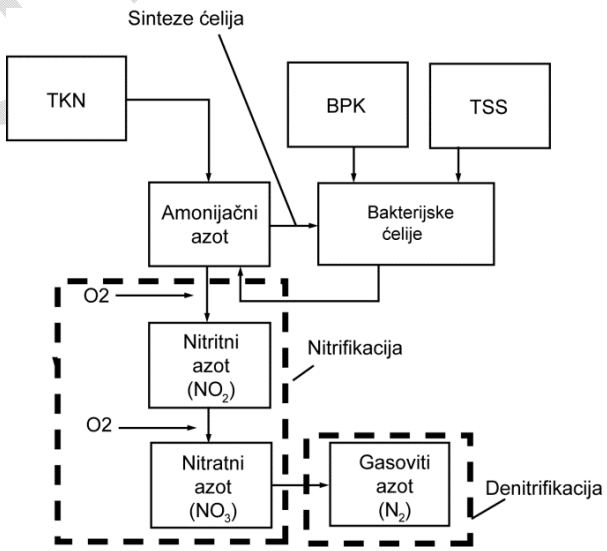
Tabela 2.22. *Prednosti i nedostaci aerobnog tretmana otpadnih voda*

Prednosti	Nedostaci
• Ekonomski efektivan tretman organskih zagađujućih materija • Manji uticaj na životnu sredinu u poređenju sa drugim tehnikama tretmana otpadne vode • Mogući tretman velike količine otpadne vode • Relativno energetski efikasna tehnika u poređenju sa nebiološkim tehnikama tretmana otpadnih voda • Kao rezultat degradacije nastaju bezopasna jedinjenja	• Značajne energetske potrebe za napajanje sistema kiseonikom (što se delimično rešava primenom čistog kiseonika) • Produkcija značajne količine mulja (osim u slučaju membranskog bioreaktora ili biofiltera sa fiksiranim slojem) • Proces aeracije dovodi do oslobađanja isparljivih jedinjenja što izaziva fugitivnu emisiju često praćenu neprijatnim mirisima • Procesi sa kompletnim mešanjem mogu rezultovati oslobađanjem velike količine aktivnih flokula • Biološki procesi mogu biti inhibirani zagađujućim materijama • Membrane bioreaktora su podložne kvaru • Velike promene pritiska dovode do velike potrošnje energije

2.2.26.3. Uklanjanje azota nitrifikacijom/denitrifikacijom

Kada azot (ukupan azot po Kjeldalu (TKN)) ulazi u postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, sastoji se od organskog azota i amonijačnog azota. Otpadna voda obično sadrži 40 mg/l TKN, koji se sastoji od 25 mg/l amonijačnog azota i 15 mg/l organskog azota. Biološki tretman amonijačnog azota uključuje ili inkorporaciju u biološke ćelije aktivnog mulja ili oksidaciju do nitrata (slika 2.109). Ako se inkorporira ili ugradi u biomasu, onda se amonijak i organski azot ispuštaju ili oslobađaju kao višak aktivnog mulja. Ako se oksiduje do nitrata, oksidovan amonijak (nitrat) može biti konvertovan u gasoviti azot preko denitrifikacije i emituje se u atmosferu.

Kao i svi biološki procesi, nitrifikacija/denitrifikacija je osetljiva na toksične i inhibirajuće supstance. Kontrola i oprezno doziranje ovih supstanci može izazvati adaptaciju i otpornost mikroorganizama na ove supstance.

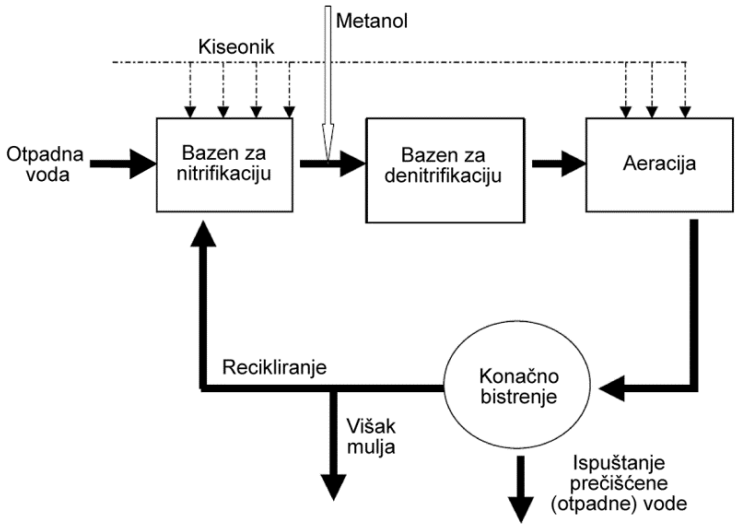


Slika 2.109. Uklanjanje azota u tretmanu otpadnih voda

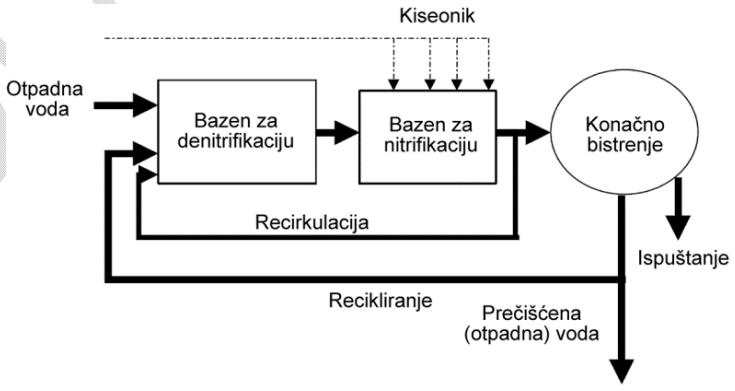
DO NOT COPY

Supstance koje u najvećoj meri inhibiraju mikroorganizme koji vrše nitrifikaciju/denitrifikaciju su: alil-izotiocijanat, aliltio-urea, hrom(IV), bakar, cijanid, ditiooksamid, dodecilamid, olovo, merkaptobenzotiazol, živa, *N*-metilalinin, metilamin, tiourea, metil-izocijanat, natrijum-metilditiokarbamat i tio-acetamid.

Nitrifikacija/denitrifikacija se obično može integrisati u biološki tretman postrojenja za tretman otpadnih voda. Najznačajni faktor procesa denitrifikacije je odnos oksidovanog azota (nitrat/nitrit) i BPK (kao redukujući agens). Odnos BPK/TKN (ukupni azot po Kjeldalu) od 4 ili više je dovoljan za odvijanje nitrifikacije/denitrifikacije. Postoje dve glavne opcije za primenu ove tehnike: (1) *faza nitrifikacije* kao deo procesa aeracije; ukoliko je potrebno, odnos N/BPK se poboljšava dodavanjem lako biodegradabilnog TOC, npr. metanol, u fazi denitrifikacije (slika 2.110); i (2) *denitrifikacije* kao konačna faza, upotrebom netretirane vode sa visokom BPK vrednošću kao izvor energije, praćeno aeracijom (fazom nitrifikacije); veći deo otpadne vode sa nitrifikacije se reciklira u zonu denitrifikacije (slika 2.111).



Slika 2.110. Primer procesa nitrifikacije/denitrifikacije sa nitrifikacijom kao prvim korakom tretmana otpadne vode



Slika 2.111. Primer procesa nitrifikacije/denitrifikacije sa denitrifikacijom kao prvim korakom tretmana otpadne vode

Nitrifikacija/denitrifikacija se može ubaciti kao tretman kod već postojećih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, tako što se izvrše odgovarajuća podešavanja/adaptacije, kao što su: (i) ugradnja zidova za odvajanje (separacionih zidova); (ii) ugradnja povratnih cevi za otpadne vode koje sadrže nitrate; (iii) upotreba nekorišćenog dela postojećeg rezervoara/bazena; (iv) upotreba postojećeg uređaja za bistrenje; i (v) podešavanje ili prilagođavanje kontrole procesa.

Primenom nitrifikacije/denitrifikacije u tretmanu otpadne vode smanjuje se sadržaj ukupnog azota za 60-95 %, čime se postižu emisioni nivoi 5-10 mgN/l.

Kada je nitrifikacija/denitrifikacija deo centralnog postrojenja za tretman otpadnih voda, ona poboljšava uklanjanje isparljivih supstanci i neprijatnih mirisa. Nitrifikacija/denitrifikacija podrazumeva potrošnju energije, u nekim slučajevima je potreban eksterni izvor ugljenika. Uobičajeni izvori buke, kao što su pumpe, prskalice/mlaznice i mešalice, je potrebno na odgovarajući način zatvoriti (npr. postavljanje u kućišta).

Nitrifikacija/denitrifikacija se primenjuje za tretman otpadne vode koja sadrži značajnu količinu azotnih jedinjenja, naročito amina i amonijum jedinjenja. Kontrola ispuštanja NH_4^+ je važna mera zaštite kvaliteta površinskih voda (npr. reka), zbog mogućeg prelaska amonijum jona u amonijak koji je toksičan po ribe. Da bi proces nitrifikacije/denitrifikacije tekao bez problema potrebno je ispuniti sledeće uslove: (i) temperatura >12–15°C, niže temperature ograničavaju rast bakterija u fazi nitrifikacije; (ii) veoma male koncentracije inhibirajućih supstanci (naročito onih gore navedenih); (iii) BPK/N odnos: 12/1; (iv) TOC/N odnos: 10/1; i (v) koncentracija hlorida manja od 5 g/l.

Alternativna konfiguracija procesa za biološko uklanjanje azota. Različite konfiguracije procesa sa aktivnim muljem se koriste da se postigne biološko uklanjanje azota (slika 2.112, 2.113 i 2.114).

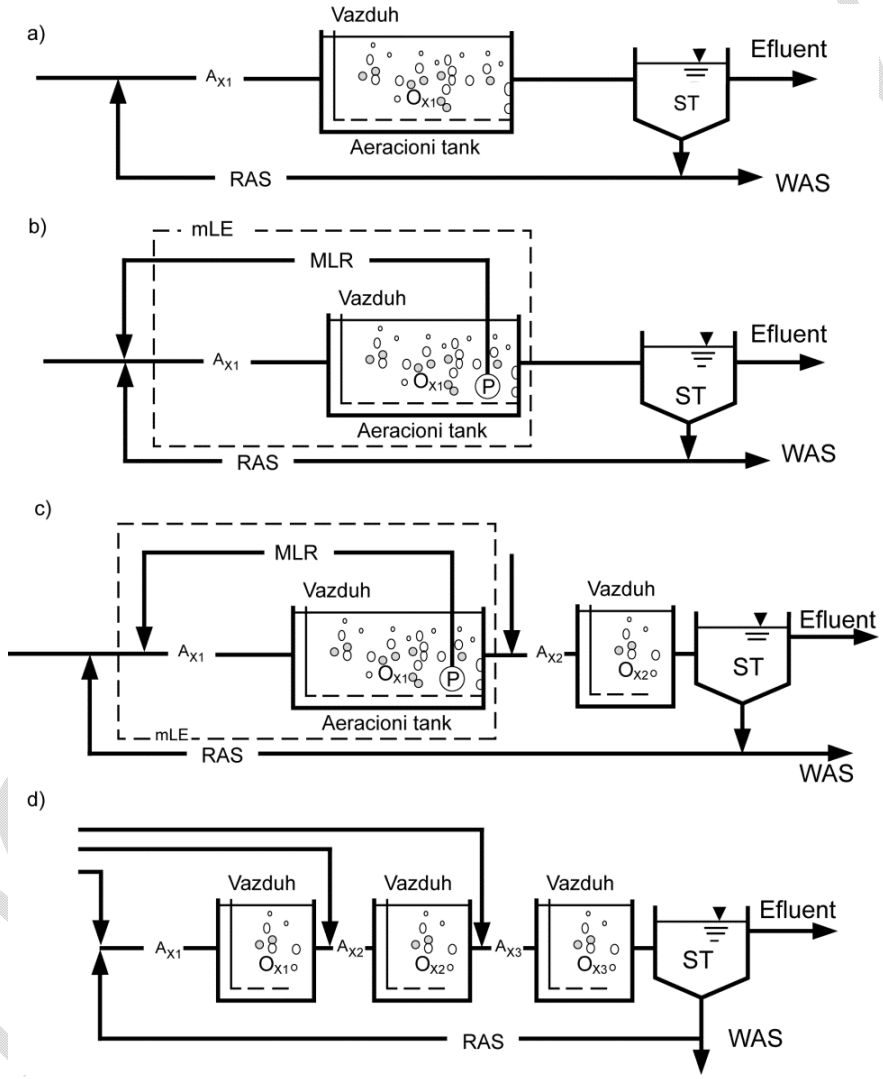
Ludzack-Ettinger proces spada u preanoksične procese (slika 2.112a). Prvi koncept preanoksičnog biološkog uklanjanja nutrijenata bio je anoksično/aerobni sekvencionalni tretman sa aeracijom. Influent otpadne vode je najpre ulazio u anoksičnu, a potom u aerobnu zonu. Proces se oslanjao na činjenicu da se nitrat formiran u aerobnoj zoni vraća u anoksičnu zonu sa aktivnim muljem koji cirkuliše u zatvorenom sistemu (RAS odnos). Zahvaljujući tome da je jedini nitrat koji se nalazi u anoksičnoj zoni onaj koji je nastao u aktivnom mulju, denitrifikcija je ograničena na RAS odnos. Međutim, u poslednje vreme, ovaj proces se koristi sa uvećanim RAS odnosom, da bi se sprečio rast mulja u sekundarnom taložniku (ST), usled denitrifikacije. Ako u efluentu ima 20 mg/l NO_x, koncentracija nitrata u efluentu će biti 15 mg/l, 13 mg/l, ili 10 mg/l u zavisnosti da li je RAS odnos protoka 0,3, 0,5, ili 1,0, respektivno.

Modifikovani Ludzack-Ettinger (MLE) proces spada u preanoksične procese (slika 2.112b). Barnard je unapredio Ludzack-Ettinger proces, omogućavajući da se u anoksičnu zonu iz aerobne unosi veća količina nitrata. Na ovaj način se povećava efikasnost uklanjanja nitrata, ali i brzina denitrifikacije. Interna recirkulacija (odnos toka influenta koji recirkuliše u sistemu i toka influenta otpadne vode) se kreće između 2 i 4. Sa dovoljnim BPK (sadržajem organskih materija) influenta i anoksičnim kontaktnim vremenom, ovaj recirkulacioni odnos rezultuje prosečnim sadržajem NO_3-N 4-7 mg/l u efluentu kada se tretiraju komunalne otpadne vode. MLE proces se lako adaptira na postojeća postrojenja. Ovaj proces se takođe

DO NOT COPY

unapredio i dobio naziv „eMLE“ i on koristi još jedan dodatni set anoksično/aeracionih bazena za povećanje efikasnosti uklanjanja nutrijenata.

Ovaj dizajn je osnova mnogim drugim BNR procesima, uključujući one koji se koriste za BPR. Iako slika 2.112 prikazuje anoksičnu (ili anaerobnu) zonu kao jedan reaktor, verovatno se sastoji od dve ili više ćelija, zona ili radnih jedinica ili odeljaka u seriji. Ako se nitrifikovanjem efluenta reciklira za denitrifikaciju, MLR se obično prenosi u drugu ili treću ćeliju u anoksičnom selektoru da minimizira rastvoreni kiseonik u prvom odeljku, čime se bolje kontrolišu filamentozne bakterije i pružaju se optimalni uslovi za *Acinetobacter* organizme.

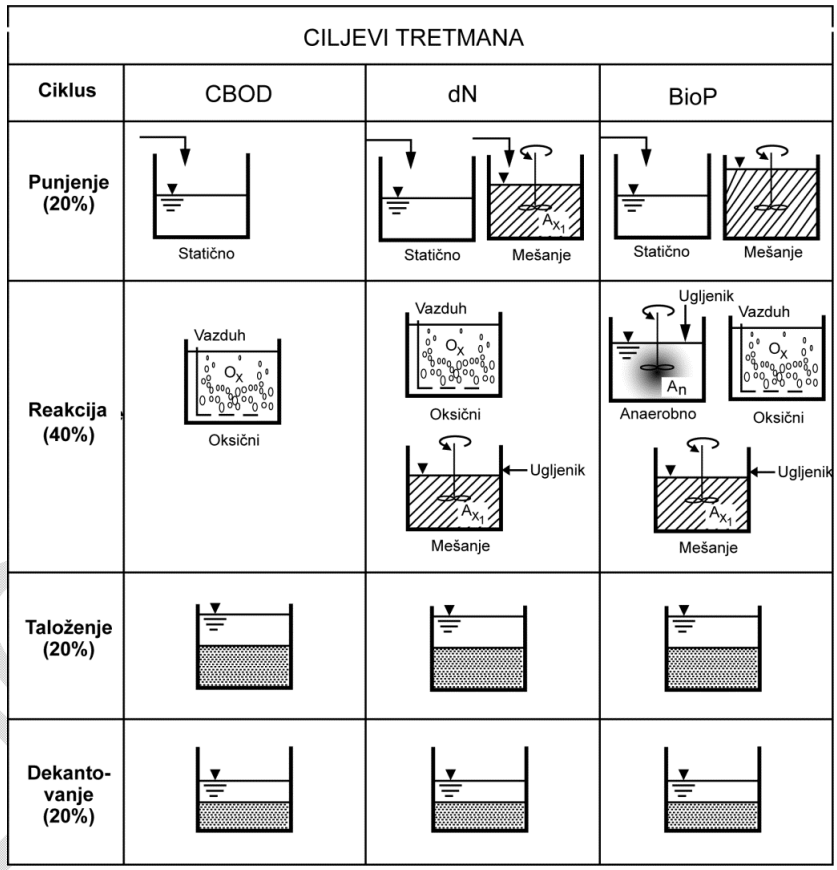


Slika 2.112. Alternativna konfiguracija procesa za biološko uklanjanje azota

(c) Bardenpho proces (4 faze) spada u preanoksične procese (slika 2.112c). Ovaj sistem sadrži i preanoksičnu i postanoksičnu denitrifikaciju. Vreme zadržavanja u postanoksičnoj zoni je slično ili veće od onog korišćenog za preanoksičnu zonu. U postanoksičnoj zoni, koncentracija nitratnog azota u efluentu koji napušta aeracionu zonu je uglavnom smanjena sa 5 do 7 mg/l na 3 mg/l. Tokom istraživanja na pilot postrojenju zaključeno je da se istovremeno može ukloniti i fosfor.

(d) Postupak sa postupnim dodavanjem otpadne vode spada u preanoksične procese (slika 2.112d). Preanoksične zone se takođe koriste kod postupnog snabdevanja BNR procesa. Ovi procesi su uglavnom adaptirani na već postojeće reaktore i koriste simetrične anoksično/aerobne faze. Međutim, nesimetrični dizajn sa kraćom početnom anoksično/aerobnom fazom može da da bolje rezultate pri većim MLSS koncentracijama u ranijim etapama. Mogući podeoni procentualni tok influenta za 4 faze bi mogao biti npr. 15:35:30:20. Finalni protok u poslednju anoksično/aerobnu zonu je kritičan jer nitrati proizvedeni u toj fazi neće biti redukovani i definisaće koncentraciju nitratnog azota u efluentu. Koncentracija bi trebalo da bude niža od 8 mg/l.

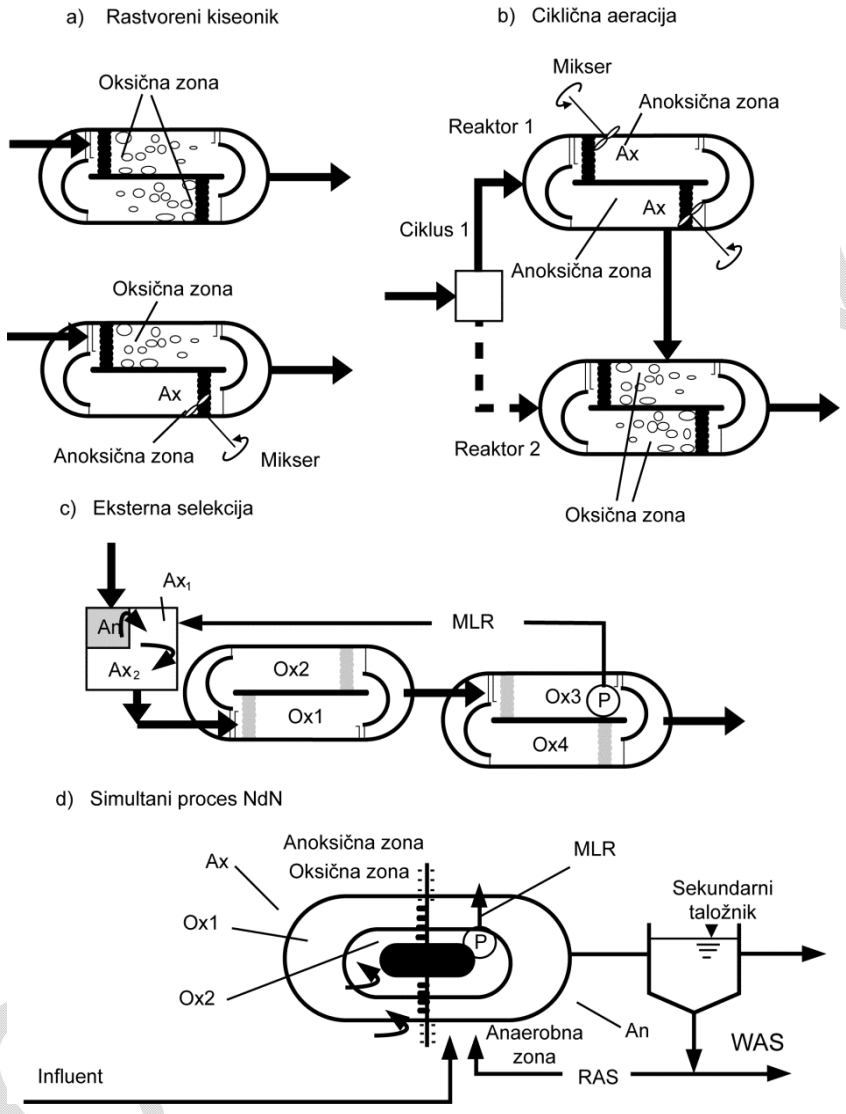
(e) SBR reaktor (postupak) spada u preanoksične procese (slika 2.113). SBR sistemi takođe mogu da koriste preanoksičnu denitrifikaciju koristeći organske materije influenta. Mešanjem se poboljšava kontakt influenta otpadne vode sa mešanom otpadnom vodom i aktivnim muljem. Zatim se vrši aeracija, uvođenjem vazduha, taloženje i dekantovanje. Ovim tretmanom je moguće ostvariti koncentraciju nitratnog azota < 5 mg/l.



Slika 2.113. SBR reaktor

(f) Oksidacioni kanali spadaju u postanoksične procese (slika 2.114 (a), (b)). U zavisnosti od aeracionog dizajna i dužine oksidacionog kanala, anoksične zone mogu biti ustanovljene u oksidacionom kanalu da bi se postiglo biološko uklanjanje azota u jednom reaktoru. Aerobna zona postoji nakon aeracije i kako mešana tečnost odlazi dalje kanalom od aeratora, koncentracija rastvorenog kiseonika opada usled usvajanja kiseonika od strane biomase. U tački gde se nivo rastvorenog kiseonika drastično smanji, stvara se anoksična zona i nitrati se koriste za respiratorne aktivnosti u bioreaktoru. Zahvaljujući zapreminski

velikom tanku i dugom vremenu zadržavanja obezbeđen je dovoljan kapacitet da se smeste i nitrifikaciona i denitrifikaciona zona. Obično su zasnovani na aerobnom MCRT od 20 do 25 dana.



Slika 2.114. Oksidacioni kanali

(g)* Nitrox^{TM} *spada u preanoksične procese (slika 2.114c). U ovom procesu, oksidacioni kanal se menja od aerobnog do anoksičnog isključivanjem aeracije i uključivanjem miksera za mešanje. Proces se kontroliše merenjem oksidaciono-redukcionog potencijala (ORP) da bi se (1) odredilo kada se smanjila količina nitrata u anoksičnoj operaciji i (2) restartovala aeracija. U određeno vreme, aeracija se isključuje i uključuju se mikseri. Kada se količina nitrata smanji u periodu bez aeracije, ORP značajno opada. ORP podaci se automatski obrađujuju pomoću kompjutera. Na određenoj vrednosti ORP automatski se pokreće aeracija. Tipična kontrola operacije za ovaj proces jeste isključivanje aeracije bar dva puta dnevno, uglavnom ujutru i u ranim večernjim satima. Ovaj off-period traje uglavnom 3 do 5 sati. Koncentracija nitratnog azota u efluentu je niža od 8 mg/l, a koncentracija amonijačnog azota se kreće od 1 do 1,5 mg/l.

(e) Bio-denitro^{TM} proces spada u preanoksične procese (slika 2.114d). Proces je razvijen u Danskoj za uklanjanje azota i ugrađen je u više od 75 postrojenja, gde produkuje efluent sa koncentracijama nižim od 8 mg/l ukupnog azota. Tehnologija koristi bar dva oksidaciona kanala u seriji gde se radne sekvence u kanalima u aeracionim i anoksičnim zonama smenjuju. Mikseri su instalirani ispod nivoa tečnosti, tako da se u pojedinim fazama tečnost samo meša, ali ne i aeriše. Tipično trajanje faza A, B, C i D jeste: 1,5; 0,5; 1,5 i 0,5 h respektivno.

Glavne prednosti primene nitrifikacije/denitrifikacije u tretmanu otpadnih voda su efektivno uklanjanje azotnih jedinjenja, mogućnost integrisanja sa drugim biološkim tretmanima i jednostavna primena kod već postojećih postrojenja. Najvažniji nedostaci ove tehnike su osetljivost na promenu operativnih parametara (pH, temperatura i sadržaj otpadnih voda) i oslobađanje gasova u atmosferu.

2.2.26.4. Unapređeno biološko uklanjanje fosfora

Unapređeno uklanjanje fosfora se postiže postizanjem odgovarajućih uslova sredine u reaktorima. Tokom sekundarnog biološkog tretmana 10-30 % fosfora iz otpadne vode se uklanja. Pod odgovarajućim operativnim uslovima uklanja se veća količina fosfora od strane mikroorganizama. Pod anaerobnim uslovima mikroorganizmi izazivaju raskidanje visokoenergetskih veza u interno akumuliranim polifosfatima, što kao rezultat ima oslobađanje fosfata i potrošnju organske materije u obliku volatilnih masnih kiselina (VFA) ili potrošnju lako biodegradabilnih organskih jedinjenja. Pod aerobnim uslovima mikroorganizmi usvajaju fosfate i proizvode molekule polifosfata. Kao rezultat, veća količina fosfata se uklanja iz otpadne vode, odnosno usvaja u ćelije mikroorganizama, nego pod anaerobnim uslovima. U toku uklanjanja mikroorganizama uklanjaju se i fosfati. Dovoljna količina VFA je ključna za biološko uklanjanje fosfora.

Biološko uklanjanje fosfora se može vršiti kao poseban tretman ili zajedno sa postojećim tretmanom (postrojenjem) nitrifikacije i/ili denitrifikacije, sa ili bez sedimentacije. Kada se fosfor i azot uklanjaju zajedno, kombinacija ovih procesa je najčešće izabrana opcija. Kao rezultat, smanjuje se sadržaj azota i fosfora u otpadnoj vodi, čineći vodu pogodnom za ispuštanje u vodoprijemnik, u pogledu sadržaja nutrijenata. Ključni faktor za procenu efektivnosti biološkog uklanjanja fosfora u pogledu troškova je relativna količina organskog materijala kojeg usvajaju mikroorganizmi, tačnije fosfatakumulirajući organizmi. Odnos HPK/TP (ukupni fosfor) oko 45 i odnos BPK/TP oko 20 predstavljaju najmanje vrednosti potrebne za tretman otpadne vode sa koncentracijom ukupnog fosfora od 1 mg/l. Ukoliko su VFA prisutne, minimalan odnos VFA/TP je uslov za postizanje dobre efikasnosti biološkog uklanjanja fosfora.

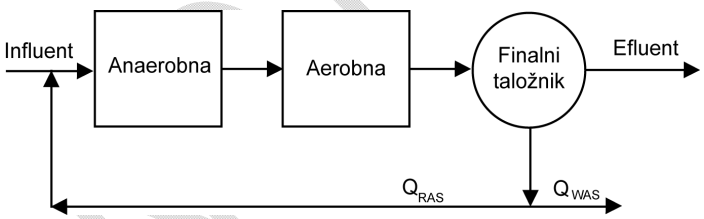
Konvencionalni sistem sa aktivnim muljem uklanja fosfor iz otpadnih voda prirodno kada mikroorganizmi uzmu rastvorljivi fosfor za stvaranje nove biomase. Svaki mg VSS (suve težine) proizvedene u takvim sistemima sadrži oko 2% fosfora. Ako je 0,5 mg VSS proizvedeno po 1 mg uklonjenog BPK, onda se oko 1,0 mg fosfora konvertuje u ćelijsku masu na 100 mg uklonjenog BPK. Dakle, obično uklanjanje viška mulja smanjuje fosfor za oko 1 do 2 mg/l.

DO NOT COPY

Mnogobrojne modifikacije osnovnog Phoredox procesa su korišćene za biološko uklanjanje fosfora i azota. Mnogi su uključivali različite dizajne koji su namenjeni za minimiziranje količine nitrata u anaerobnoj zoni, neki su uključivali skraćivanje SRT-a i neki su uključivali korišćenje nekoliko faza za anaerobne, anoksične i aerobne zone. Tri konfiguracije biološkog uklanjanja fosfora (BPR – *eng. biological phosphorus removal*) koje se najčešće koriste su A/O proces, A/O™ proces i PhoStrip™ proces.

Phoredox (A/O). Osnovna konfiguracija procesa za biološko uklanjanje fosfora sadrži anaerobnu zonu koja je praćena aerobnom zonom. *Barden* je prvi koji je razjasnio potrebu za anaerobnim kontaktom između otpadne vode i aktivnog mulja pre aerobne degradacije, da bi se kompletiralo biološko uklanjanje fosfora. U ovim procesima nema nitrifikacije i anaerobno vreme zadržavanja je 30 min do 1 h, da bi se obezbedili odabrani uslovi za biološko uklanjanje fosfora. SRT za aerobnu zonu je 2 do 5 dana, što zavisi od temperature. A/O proces se obično ne koristi u postrojenjima za prečišćavanje gde je potrebno zajedno ukloniti i azot i fosfor, jer su drugi procesi za zajedničko uklanjanje efikasniji.

A/O™ ima dve faze - aerobna faza kojoj prethodi anaerobna (slika 2.115). Svaka faza je podeljena na više serija reaktora sa potpunim mešanjem za simulaciju sistema kontinualnog protoka. Kao što je gore opisano, u anaerobnoj fazi razmnožavaju se i rastu odgovarajući visoko polifosfatno-akumulirajući mikroorganizmi. Proces funkcioniše dobro sve do nitrifikacije, zato što nitrati u mulju ometaju proces selekcije u anaerobnoj zoni (izbor zahteva anaerobne uslove). Tako je A/O™ sistem sa niskim MCRT i sa kratkim HRT najuspešniji u tretiranju otpadnih voda sa visokim odnosom BPK/P (obično većim od 20:1).



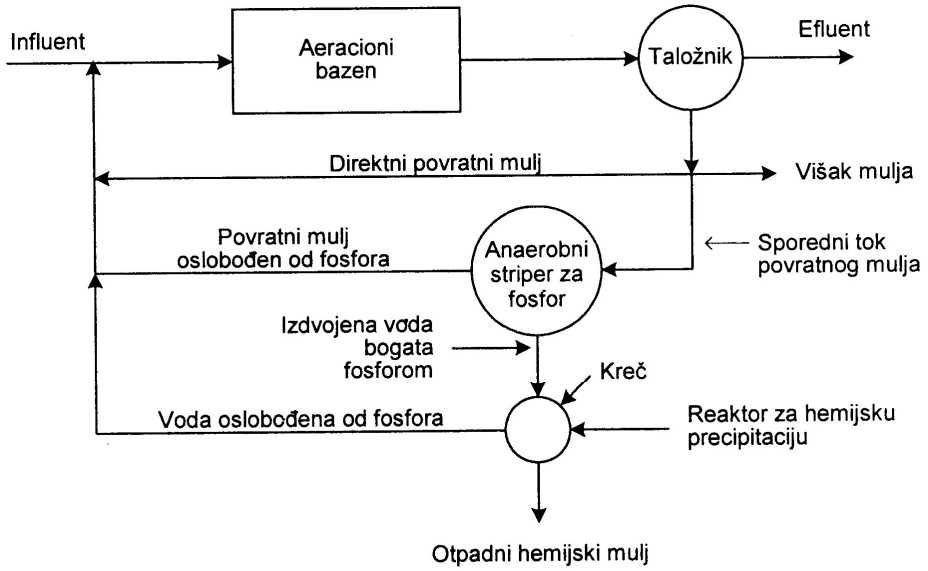
Slika 2.115. A/O™ proces

PhoStrip™ proces kombinuje biloške i hemijske procese za uklanjanje fosfora. Deo recirkulacionog aktivnog mulja bogatog fosforom se odvodi u anaerobni striping rezervoar gde se fosfor oslobađa u rastvor (slika 2.116). Fosforom bogat supernatant se dalje precipitira krečom i izdvojena biomasa oslobođena od fosfora se vraća u aeracioni reaktor. U PhoStrip™ procesu, za razliku od drugih procesa, efikasnost uklanjanjanja fosfora zavisi manje od koncentracije lako razgradljivog supstrata u influentu. Slično drugim biološkim anaerobnim i aerobnim procesima, ova metoda koristi mikroorganizme koji akumuliraju fosfor, što rezultuje visokim sadržajem fosfora u otpadnom mulju.

Važan uslov za BPR proces je dostupnost biomase sa sadržajem niskomolekularnih organskih materija, npr. isparljivih masnih kiselina (VFA). Ako otpadna voda ne sadrži dovoljno VFA, one se moraju dodavati iz spoljnih izvora. Jedan od načina da se to obezbedi jeste dodavanje sirćetne ili propionske kiseline. Drugi način je da se ove kiseline generišu od primarnog mulja u anaerobnom procesu. Supernatant iz ovog procesa se zatim ispumpa u anaerobni reaktor u kojem se meša sa otpadnom vodom. Ova fermentacija se može

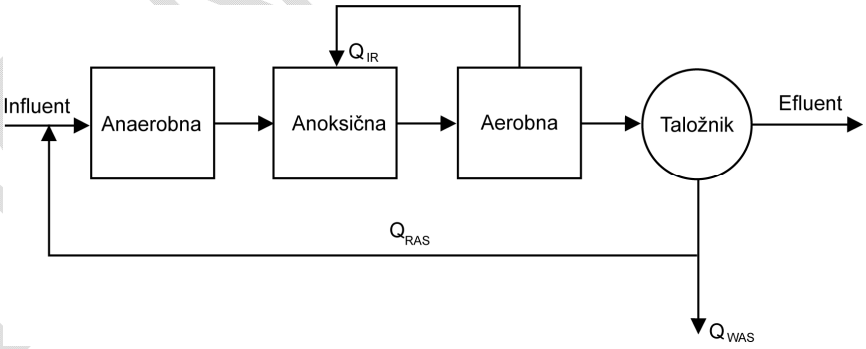
DO NOT COPY

dešavati i u primarnom taložniku, ali ovo mogu biti i odvojeni procesi, tj. da se primarni mulj ubacuje u fermentor sa potpunim mešanjem. Povremeno se kiselina proizvodi i iz primarnog mulja pri zgušnjavanju.



Slika 2.116. Šema procesa koji kombinuje biološke i hemijske procese za uklanjanje fosfora

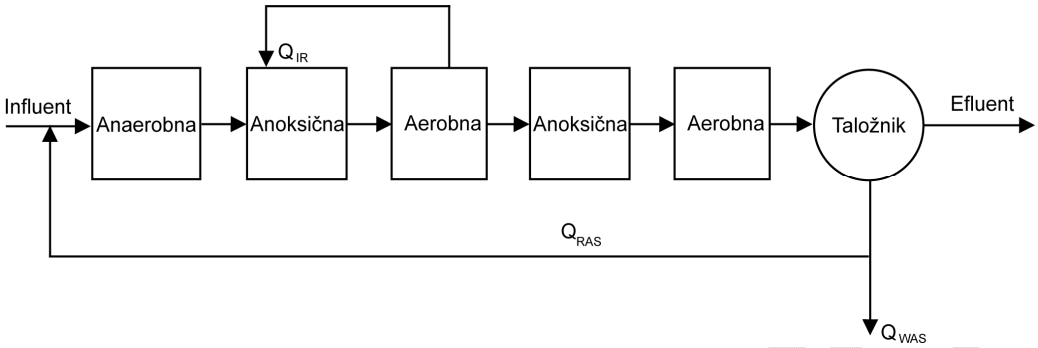
A^2O^{TM} postupak. A^2/O proces je modifikacija A/O procesa i obezbeđuje anoksičnu zonu za denitrifikaciju (slika 2.117). Vreme zadržavanja u anoksičnoj zoni je od 0,5-1,5 čas (oko 1 čas). Anoksična zona oskudeva u sadržaju rastvorenog kiseonika, ali hemijski vezan kiseonik u formi nitrata ili nitrita se uvodi sa povratnim tokom iz aerobnog dela. Korišćenje anoksične zone smanjuje količinu unošenja nitrata u anaerobnu zonu u recirkulacionom aktivnom mulju.



Slika 2.117. A^2O^{TM} postupak za uklanjanje fosfora

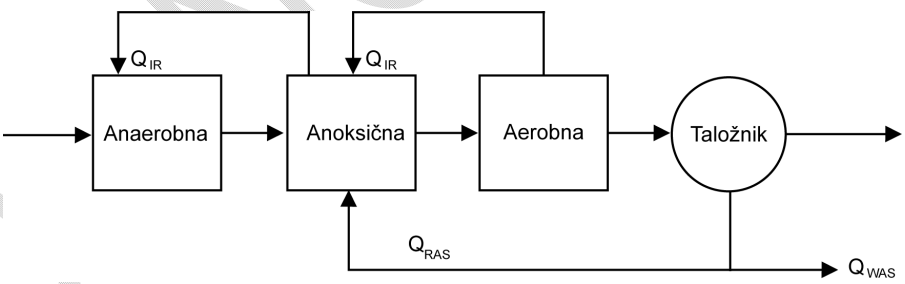
Modifikovani Bardenpho^{TM} postupak. Bardenpho proces može da se modifikuje za kombinovano uklanjanje azota i fosfora (slika 2.118). Faze procesa i povratni tokovi se razlikuju od A^2/O^{TM} procesa. Petofazni sistem omogućuje anaerobne, anoksične i aerobne faze za uklanjanje fosfora, azota i ugljenika. Druga anoksična faza obezbeđuje dodatnu denitrifikaciju korišćenjem nitrata, proizvedenim u aerobnoj fazi, kao elektron akceptora, a endogenog organskog ugljenika kao elektron donora. Finalna aerobna faza se korsiti da ukloni rezidualni gas azota iz rastvora i da smanji oslobađanje fosfora u finalnom taložniku.

Smeša otpadne vode i aktivnog mulja iz prve aerobne zone se vraća u anoksičnu zonu. Petostepeni proces koristi duže SRT (10 do 20 dana) nego A^2/O^{TM} proces i na taj način smanjuje mogućnost oksidacije ugljenika.

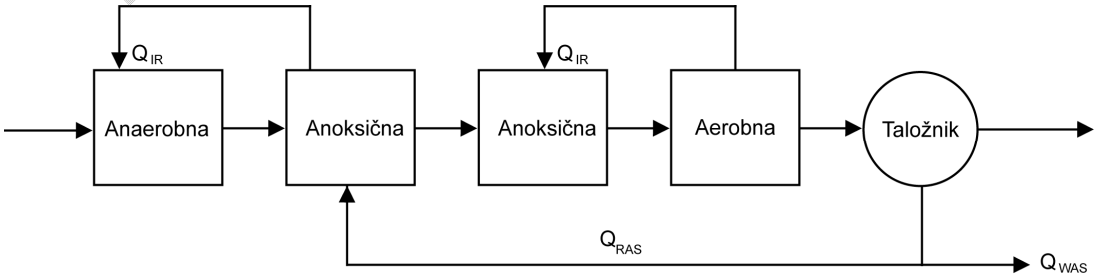


Slika 2.118. Modifikovan Bardenpho^{TM} proces za uklanjanje fosfora i azota

UCT proces je skraćenica za University of Cape Town (Južna Afrika) proces gde je i razvijen. UCT proces je razvijen da smanji efekat nitrata u manje opterećenoj otpadnoj vodi pri ulasku u anaerobnu kontaktnu zonu. Količina nitrata u anaerobnoj zoni je kritična za efikasnost biološkog uklanjanja fosfora. U ovom trostepenom procesu, povratni mulj je vraćen u anoksičnu sredinu i smeša aktivnog mulja i otpadne vode recirkuliše iz aerobne faze u anoksičnu i iz anoksične u anaerobnu (slike 2.119 i 2.120). U modifikaciji procesa, anoksična faza je podeljena u dva koraka, tako da se prvo recirkuliše povratni mulj, a u drugom koraku se recirkulišu smeša aktivnog mulja i otpadne vode. Ova konfiguracija predložena je u cilju smanjivanja HRT u anoksičnom reaktoru. VIP je sličan u konfiguraciji sa UCT procesom. Značajna razlika je da se kod VIP procesa koristi nekoliko odeljaka sa potpunim mešanjem u anoksičnoj zoni, a pored toga proces radi sa kraćim vremenom SRT nego UCT proces (5 do 10 dana u odnosu na 13 do 25 dana).



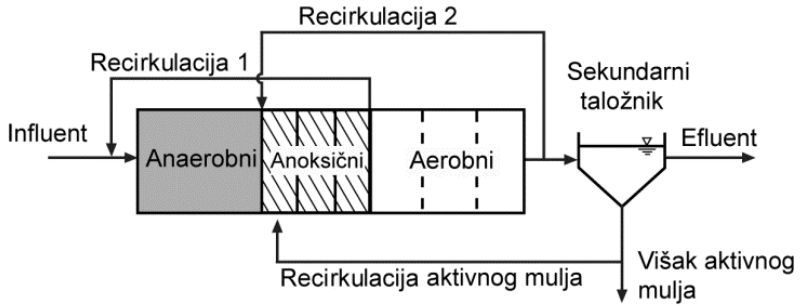
Slika 2.119. UCT i VIP proces za uklanjanje fosfora i azota



Slika 2.120. Modifikovan UCT i VIP proces za uklanjanje fosfora i azota

DO NOT COPY

VIP proces je skraćenica za Virginia Initiative Plant (slika 2.121). VIP proces je sličan A^2/O i UCT procesu osim metoda korišćenih za povratne tokove. U VIP procesu, sve faze su organizovane tako da sadrže najmanje dva reaktora sa potpunim mešanjem u seriji. Recirkulacioni aktivni mulj se ispušta na ulazu u anoksičnu zonu zajedno sa nitrifikovanim povratnim tokom iz aerobne zone. Smeša aktivnog mulja i otpadne vode iz anoksične zone se vraća do glavnog kraja anaerobne zone. VIP proces je takođe dizajniran kao sistem sa visokim opterećenjem, koji radi sa kraćim SRT, što povećava efikasnost biološkog uklanjanja fosfora.



Slika 2.121. VIP proces (Virginia Initiative Plant)

Modifikovani UCT i VIP proces (slika 2.120) je sličan A^2/O procesu sa dva izuzetka. Povratni aktivni mulj je recirkulisan u anoksičnu fazu umesto u aeracionu fazu i unutrašnje recirkulisanje je iz anoksične faze u anaerobnu fazu. Vraćanjem aktivnog mulja u anoksičnu fazu, eliminiše se uvođenje nitrata u anaerobnu zonu, što dovodi do unapređenja usvajanja fosfora u anaerobnoj fazi. Unutrašnja recirkulacija omogućuje povećanje razgradnje organskih materija u anaerobnoj fazi. Smeša aktivnog mulja i otpadne vode iz anoksične faze sadrži znatne količine čvrstog BPK, ali malo nitrata. Recirkulacija anoksične tečnosti obezbeđuje optimalne uslove za fermentaciju u anaerobnoj zoni. U modifikovanom UCT procesu, povratni aktivni mulj se usmerava u anoksični reaktor koji ne prima unutrašnji nitratni povratni tok. Nitrati se smanjuju u ovom tanku, a smeša aktivnog mulja i otpadne vode iz reaktora se vraća u anaerobni tank. Drugi anoksični reaktor prati prvi anoksični reaktor i prima unutrašnji nitratni povratni tok iz aeracionog reaktora da bi se obezbedilo veće uklanjanje nitrata za proces.

U ***PhoStrip™ II***, denitrifikacija se postiže dodavanjem anoksičnih stripera ispred anaerobnih stripera za fosfor u recirkulacionom aktivnom mulju (RAS). Dovoljan SRT za nitrifikaciju je obezbeđen u aerobnom delu.

SBR proces može ukloniti i azot i fosfor pri pravilnom izboru ciklusa i vremena za svaki ciklus. Sedam ciklusa se koristi obično u tu svrhu: statično punjenje, mešovito punjenje, anaerobna reakcija, aerobna reakcija, anoksična reakcija, taloženje i dekantovanje. Hemijska precipitacija fosfora može biti potrebna ako je potrebna niska koncentracija fosfora zbog prisustva rezidualnog nitrata u sistemu.

Glavna razlika između Phoredox (A/O) procesa i A^2O procesa je to što u procesu Phoredox ne dolazi do nitrifikacije. Nisko operaciono SRT se koristi da spreči inicijaciju nitrifikacije. Poželjne vrednosti SRT variraju od 2 do 3 dana na 20˚C i 4 do 5 dana na 10˚C za biološko uklanjanje fosfora bez nitrifikacije. Za aplikacije gde je potrebno da nitrifikacija bude u skladu

sa zahtevima ispuštanja, proces mora da uključi biološku denitrifikaciju da bi se sprečio ulazak prekomerne količine nitrata u anaerobne reaktore putem RAS ciklusa. Heterotrofne bakterije će koristiti nitrate za konzumiranje rbHPK (hemijska potrošnja kiseonika lako biodegradabilne rastvorene frakcije organskih jedinjenja) u anaerobnoj zoni, što dalje vodi manje dostupnom rbHPK za fosfor fiksirajuće bakterije, što smanjuje efikasnost biološkog uklanjanja fosfora.

A^2O i UCT procesi su dva osnovna tipa redovnih sistema koji se koriste za uklanjanje nitrata sa biološkim uklanjanjem fosfora. U A^2O procesu, povratni aktivni mulj (RAS), koji sadrži nitrate, je usmeren u anaerobnu zonu. U UCT procesu povratni mulj je usmeren u anoksičnu zonu i mešana tečnost recirkulisana u anaerobnu zonu se vodi u anoksičnu zonu gde je koncentracija nitrata minimalna. UCT i slični procesi se koriste za relativno manje opterećene otpadne vode gde bi dodatak nitrata imao značajan uticaj na BPR performanse.

PhoStream™ proces kombinuje biološke i hemijske procese za uklanjanje fosfora. Deo povratnog aktivnog mulja bogatog fosforom se odvodi u anaerobni striping tank gde se fosfor oslobađa u rastvoru. Fosforom bogat supernatant je dalje precipitiran krečom i izdvojena biomasa se vraća u aeracioni reaktor. U PhoStrip procesu, efikasnost uklanjanja fosfora zavisi manje od koncentracije rbHPK influenta nego za druge procese uklanjanja fosfora. Razmatranje dizajna procesa za BPR proces uključuje: (1) karakteristike otpadne vode, (2) anaerobno kontaktno vreme, (3) SRT, (4) obradu otpadnog mulja i (5) mogućnost dodavanja hemikalija.

Efekat rastvorenog kiseonika i nitrata u povratnim tokovima. Povratni tokovi za anaerobnu zonu moraju biti izračunati u slučaju njihovog mogućeg uticaja na BPR, a neki povratni tokovi bi trebali biti izbegnuti ukoliko je to moguće. Filtrirani povratni tokovi bi trebali da se šalju u aerobnu zonu umesto u anaerobnu ili anoksičnu zonu. Povratni tokovi sa značajnim koncentracijama rastvorenog kiseonika i nitrata mogu da imaju primetan uticaj na performanse procesa. Koncentracija nitrata u RAS toku može da ima značajan efekat na količinu rbHPK influenta koji je dostupan za BPR.

Efekti povratnog toka sa oslobođenim fosforom. Povratni tokovi iz zgušnjavanja mulja ili digestionog procesa mogu da sadrže velike koncentracije fosfora. Kontrola povratnog toka i opterećenja fosforom sa vremenom može da pomogne da se smanji uticaj povratnog fosfora na kvalitet efluenta. Uvođenjem povratnog toka sa oslobođenim fosforom tokom dana kada je koncentracija rbHPK u influentu veća, mogućnost uklanjanja fosfora iz supernatanta otpadnog mulja u povratnom toku je veća. Povratni tokovi takođe mogu biti tretirani odvojeno dodatkom hemikalija u cilju smanjenja opterećenja fosforom u procesu prečišćavanja vode (slika 2.116).

Suspendovane čestice efluenta. Sadržaj fosfora u čvrstim česticama je veći nego kod konvencionalnog procesa sa aktivnim muljem tokom biološkog uklanjanja fosfora. Sadržaj fosfora, na bazi suve materije, može biti u opsegu od 3 do 6%. Međutim, na ukupnu koncentraciju fosfora u efluentu može značajno uticati koncentracija suspendovanih materija u efluentu. Pri 3 do 6% fosfora u čvrstoj fazi, doprinos fosfora u efluentu pri koncentraciji suspendovanih materija od 10 mg/l bi bio 0,3 do 0,6 mg/l, vrednosti koje su značajne ako je standard efluenta manji od 1,0 mg P/l. Srećom, većina BPR procesa ispoljava dobre taložne karakteristike aktivnog mulja i ima koncentraciju suspendovanih materija u sekundarnom

DO NOT COPY

taložniku do 10 mg/l. Da bi se obezbedile niske koncentracije fosfora, ponekad je potrebna i filtracija efluenta.

Uklanjanje fosfora hemijskom precipitacijom (taloženjem). Uklanjanje fosfora iz otpadne vode uključuje inkorporaciju fosfata u suspendovane čestice i njihovo uklanjanje iz otpadne vode. Fosfor može biti inkorporiran u biološke čestice (npr. mikroorganizmi) ili u hemijske precipitante. Hemikalije koje se koriste za uklanjanje fosfora uključuju metalne soli i kreč. Najčešće korišćena so metala je gvožđe(III)-hlorid i aluminijum-sulfat. Kreč se manje koristi zbog bitnog porasta mase mulja u poređenju sa korišćenjem metalnih soli i zbog operacionih problema i problema održavanja vezanih za rukovanje, skladištenje i dodavanje kreča. Osnovne reakcije uključene u taloženje fosfora sa gvožđem i aluminijumom su sledeće:

- Fosfat se taloži sa aluminijumom prema sledećoj reakciji:
  $Al^{3+} + H_nPO_4^{n-3} \rightarrow AlPO_4 + nH^+$
- Fosfat se taloži sa gvožđem prema sledećoj reakciji:
  $Fe^{3+} + H_nPO_4^{n-3} \rightarrow FePO_4 + nH^+$
- Fosfat se taloži sa kalcijumom prema sledećoj reakcji:
  $10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

U slučaju aluminijuma i gvožđa, 1 mol će istaložiti 1 mol fosfata; međutim, ova reakcija je prividno prosta i mora biti razmotrena u prisustvu mnogih konkurentnih reakcija i njihovih povezanih konstanti ravnoteže i efekata alkaliteta, pH, tragova drugih elemenata, i liganada koji se mogu naći u otpadnoj vodi. Glavna mesta gde fosfor može biti uklonjen mogu se klasifikovati kao (slika 2.122):

1. *Pre-precipitacija* - dodavanje hemikalija u zagađenu vodu u primarnom taložniku. Fosfor se uklanja sa primarnim muljem.
2. *Koprecipitacija* – hemikalije se mogu dodati: a) kao efluent primarnog taložnika; b) u bioaeracioni bazen u suspenziju aktivnog mulja; c) u izlazni tok pre sekundarnog taložnika. Fosfor se izdvaja zajedno sa viškom aktivnog mulja.
3. *Postprecipitacija* – dodavanje hemikalija nakon sekundarnog taložnika. U ovom procesu hemijska precipitacija se obično izvodi u odvojenom taložniku ili u filterima. Talog se izdvaja ili u naknadnom taložniku ili na filtracionom medijumu.

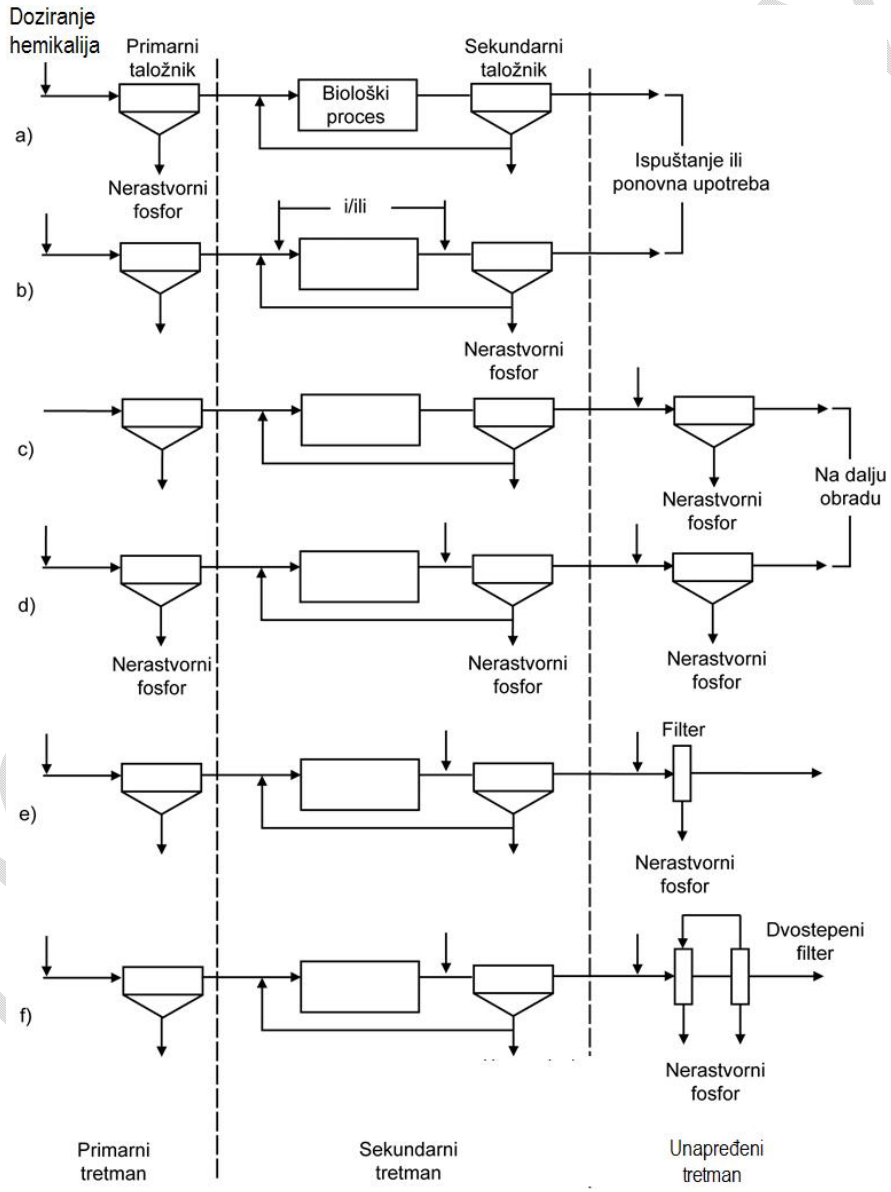
Soli gvožđa i aluminijuma se mogu dodavati na različitim mestima u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Međutim, polifosfati ili organski vezani fosfati uklanjaju se nakon biološkog prečišćavanja, kada se transformišu u ortofosfat. U tom slučaju se postiže najveća efikasnost uklanjanja fosfora. Mnoga postrojenja za biološko prečišćavanje otpadnih voda uključuju hemijsku precipitaciju fosfora, kao dodatak biološkom uklanjanju fosfora. U slučaju kada je količina rbHPK (*HPK lako biorazgradljive rastvorene frakcije organskih jedinjenja*) u otpadnoj vodi nedovoljna, dodatak hemikalija je neophodan kako bi se omogućilo uklanjanje fosfora do željene/definisane koncentracije u efluentu.

U slučaju kada je potrebno ukloniti manje količine fosfora, hemikalije se mešaju sa tokom prečišćene otpadne vode pre filtracije. Dodatak hemikalija je moguć i pre sekundarnog

DO NOT COPY

taložnika. Tamo gde se koristi primarni tretman, aluminijum i gvožđe mogu da se dodaju kako bi se smanjila koncentracija fosfora pre biološkog procesa. Soli gvožđa se u nekim slučajevima koriste češće nego soli aluminijuma za primarni tretman, jer one imaju dodatnu prednost u pogledu uklanjanja sulfida, što pomaže smanjenju neprijatnih mirisa.

Odabir mesta dodavanja hemikalija može da utiče na doziranje hemikalija. Kada se hemikalija dodaje radi postizanja niskih koncentracija fosfora u efluentu, metalna so se dodaje u dozama mnogo većim od stehiometrijskog odnosa. Stehiometrijski odnos može biti niži u slučaju kada se metalne soli dodaju pre biološkog procesa i ovaj pristup se češće koristi kako bi se smanjila doza koagulacionog sredstva.



Slika 2.122. Hemijsko uklanjanje fosfora u zavisnosti od mesta primene hemikalija: a) doziranje pre primarnog taloženja; b) pre/posle biološkog tretmana; c) nakon sekundarnog tretmana; d-f) na drugim tačkama (split tretman)

Nastali mulj koji se mora odlagati ili tretirati, troškovi nabavke hemikalija i akumulacija jona (povećavanje sadržaja jona) predstavljaju glavna ograničenja ove tehnike, ali i ponovne upotrebe vode nakon tretmana.

2.2.26.5. Dezinfekcija efluenta

Dezinfekcija prečišćenih otpadnih voda je neophodna u cilju sprečavanja nastanka bolesti uzrokovanih ispuštanjem otpadne vode, koja može da sadrži humane patogene (organizmi koji predstavljaju rizik po ljudsko zdravlje) u vodene recipijente. Ovi mikroorganizmi su prisutni u velikom broju u prečišćenoj otpadnoj vodi, a epidemije izazvane kontaminiranom vodom su se i kroz istoriju dovodile direktno u vezu sa kontaminiranim resursima vode za piće i voda za rekreaciju usled ispuštanja otpadnih voda. Stoga je dezinfekcija prečišćenih otpadnih voda neophodna za zaštitu izvorišta vode za piće, kao i da bi se osigurala bezbednost rekreativnih voda i vodenih organizama.

Danas postoji veliki broj tehnika koje se mogu primeniti za dezinfekciju (tabela 2.23). Generalno, efikasnost dezinfektanta zavisi od vremena ekspozicije i njegove toksičnosti prema odgovarajućim mikroorganizmima. Kinetika uništavanja mikroorganizama zavisi od mešanja, rezistentnosti ćelija, disperzije, oksidacije, cirkulisanja vode i vremena zadržavanja u reaktoru (komori) za dezinfekciju.

Tabela 2.23. Tehnike dezinfekcije

Metode	Primer
Fizičke	Toplota, zračenje
Zračenje	Ultraljubičasto (UV) zračenje
Primena metala	Srebro
Korekcija pH	Kiseline, baze
Primena oksidacionih sredstava	Hlor, natrijum- ili kalcijum-hipohlorit, hlor-dioksid, ozon, persirćetna kiselina
Druge	Površinski aktivni agensi

Izbor dezinfekcionog sredstva zavisi od njegove efektivnosti, cene, praktičnog aspekta primene i potencijala da uzrokuje sporedne efekte. Iako je upotreba ultraljubičastog zračenja porasla u poslednjih nekoliko godina, hlorisanje je i dalje najčešći način dezinfekcije otpadnih voda i koristi se širom sveta više od jednog veka.

Dezinfekcija hlornim preparatima. Nedostaci dezinfekcije hlorom ogledaju se u toksičnim efektima na akvatične organizme i potencijalnom riziku za osoblje koje je u kontaktu sa hlorom. Stoga brojne regulative daju strožije granične vrednosti za rezidual hlora u efluentu, što je dalje rezultovalo razvojem i primenom alternativnih sredstava za dezinfekciju. Faktori koji utiču na efikasnost dezinfekcije otpadne vode hlorom su: inicijalno mešanje, hemijske karakteristike otpadne vode, uticaj čestičnih materija prisutnih u otpadnoj vodi i njihovo asociranje sa koliformnim organizmima i karakteristike mikroorganizama.

Iako stepen hlorisanja mora biti adekvatan da uništi patogene bakterije, treba imati u vidu da je hlor takođe toksičan za ribe i druge vodene organizme. Koncentracije manje od 1,0 mg/l slobodnog hlora i manje od 0,1 mg/l hloramina ukoliko se nađu u vodi mogu u roku od

DO NOT COPY

jednog sata da dovedu do uginuća pastrmke i drugih vrsta ribe. Reakcijama hlora sa amonijakom i organskim materijama mogu se pored hloramina formirati i drugi toksični nusprodukti. Postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda koja koriste hlor za dezinfekciju obično imaju dozvolu za određeni limit ispuštanja hlora u vodu. Zbog svega navedenog, neophodno je sprovesti dehlorisanje efluenta u cilju uklanjanja slobodnog i kombinovanog rezidualnog hlora, da bi se smanjila toksičnost nakon hlorisanja i pre ispuštanja vode u recipijent.

Dezinfekcija sa hlor-dioksidom (ClO_2). Hlordioksid je baktericidno sredstvo, efikasan virucid, efikasniji u inaktivaciji virusa u odnosu na hlor. Razlog veće efikasnosti je adsorpcija ClO_2 na proteinskom omotaču, što dovodi do inaktivacije virusa. Proteklih godina, primeni ClO_2 u tretmanu otpadne vode nije pridavana velika važnost usled visoke cene. Hlordioksid ima izuzetno veliki oksidacioni potencijal, što rezultuje i velikim germicidnim potencijalom. Usled ekstremno visokog oksidacionog potencijala, mogući baktericidni mehanizam obuhvata inaktivaciju kritičnih enzima ili poremećaj sinteze proteina. Najznačajniji dezinfekcioni nusprodukti koji se formiraju primenom ClO_2 za dezinfekciju su visoko toksični hlorit (ClO_2^-) i hlorat (Cl_2O_2). Osnovni izvori hloritnog jona su sam proces generisanja ClO_2 i redukcije ClO_2. Još uvek nisu dovoljno poznati efekti primene ClO_2 u svrhu dezinfekcije otpadne vode na životnu sredinu. Ono što je poznato jeste da produkuje manje štetnih efekata u odnosu na hlor. ClO_2 ne disocira i ne reaguje sa vodom, kao što je to slučaj sa hlorom. Međutim, obzirom da se ClO_2 proizvodi iz hlora i natrijum-hlorita, slobodan hlor može da zaostane u rastvoru ClO_2 i na taj način utiče na akvatični recipijent, kao i sam rezidual hlora u otpadnoj vodi. Rezidual ClO_2 se takođe javlja, ali je manje štetan po akvatičan život od hlora.

Dehlorisanje efluenta. Finalni efluent mora biti dehlorisan kako bi rezidualni hlor bio u skladu sa graničnim vrednostima za ispuštanje u recipijent. SO_2, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_5$, kao i adsorpcija na aktivnom uglju mogu se primeniti u svrhu dehlorisanja efluenata. $Na_2S_2O_3$ i $Na_2S_2O_5$ su supstance bezbednije za upotrebu u odnosu na SO_2 i dostupne su kao tečne ili čvrste materije koje su rastvorene. Ove sisteme je ponekad teže kontrolisati od sistema gde se primenjuje SO_2. Vodonik-peroksid može biti alternativa sumpor-dioksidu jer se razlaže na produkte koji nisu štetni (kiseonik i voda), ali je sa druge strane dosta opasan za samo rukovanje.

Ozonizacija. U tretmanu otpadne vode, ozon (O_3) se primarno koristio za dezinfekciju, ali se može primeniti i u vidu predtretmana komunalnih i industrijskih otpadnih voda, za kontrolu mirisa itd. Ozon se formira i prirodnim putem u atmosferi putem fotohemijskih ili električnih procesa. Osnovne prednosti ozona kao oksidanta su: (1) veoma je snažno oksidaciono sredstvo, koje brzo reaguje sa većinom organskih jedinjenja i mikroorganizama, prisutnih u otpadnim vodama; (2) povećava biodegradabilnost zagađujućih organskih materija; (3) ne daje nikakav ukus ili miris; i (4) proizvodi se iz vazdušnog kiseonika pomoću električne energije, što je sa aspekta savremene tehnologije veoma privlačno, imajući u vidu raspoloživost sirovine - vazduha i stalni napredak u proizvodnji električne energije. Nedostaci su uglavnom cena i efikasnost opreme za proizvodnju ozona i neke teškoće pri njegovom unošenju u otpadne tokove.

Ozon je veoma jak virucid, mnogo efikasniji i u odnosu na hlor, što je veoma značajno sa aspekta dezinfekcije efluenta. Mehanizam dezinfekcije ozonom uključuje: direktnu oksidaciju/razaranje ćelijskog zida molekulskim ozonom, reakcije sa slobodnim radikalima nastalim dekompozicijom ozona, oštećenje nukleinskih kiselina (purini i pirimidini) unutar ćelije, što rezultuje promenama genetskog materijala sprečavajući replikaciju ćelija. Efikasnost dezinfekcije sa ozonom zavisi od osetljivosti organizma prisutnih u vodi, vremena kontakta i primenjene koncentracije. Generalno, efikasnost ozona kao dezinfekcionog sredstva nije zavisna od pH vrednosti i sadržaja amonijum jona i ne vodi povećanju suvog ostatka u efluentu. Zbog svega navedenog, ozonizacija se može primeniti kao alternativna tehnologija hlorisanju ili hipohlorisanju efluenta. Međutim, jedan od nedostataka je ograničena rastvorljivost u vodi i reaktivnost ozona, što zahteva posebnu konstrukciju ozonizatora. Ozonirani efluent može biti problematičan usled formiranja dezinfekcionih nusprodukata, kao što su aldehidi, organske kiseline i bromovana jedinjenja.

Benefiti vezani za primenu ozona u dezinfekciji ogledaju se u povećanju sadržaja kiseonika, koji se formira dekompozicijom ozona nakon primene. Povećanje koncentracije kiseonika smanjuje potrebu za reaeracijom efluenta, da bi se zadovoljili standardi kvaliteta efluenta za ispuštanje u vodene recipijente. Usled brze dekompozicije ozona ne javlja se perzistentni rezidual koji je potrebno ukloniti, kao što je to slučaj sa hlorom. Međutim, nekoliko istraživanja je ukazalo da neki produkti ozonizacije mogu biti toksični i/ili kancerogeni, ali su ova jedinjenja obično nestabilna i prisutna su svega nekoliko minuta u ozoniranoj vodi. Toksični intermedijeri se mogu formirati tokom ozonizacije, u zavisnosti od doze ozona, kontaktnog vremena i prirode prekursorskih jedinjenja.

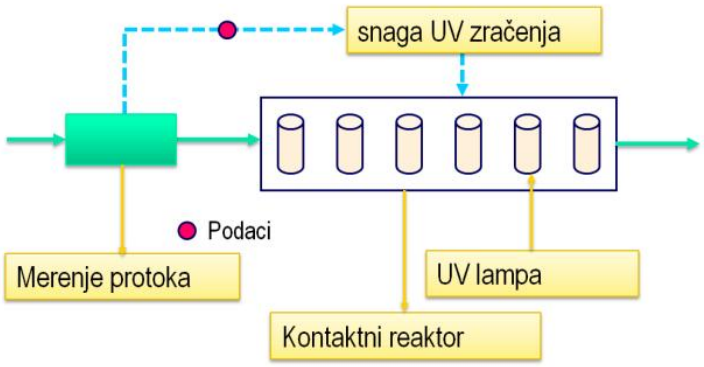
Dezinfekcija primenom ultraljubičastog (UV) zračenja. Tokom protekle decenije, zabrinutost u vezi skladištenja preparata na bazi hlora, rukovanja i kvaliteta obrađene vode uslovila je razmatranje nekih alternativnih tehnika za dezinfekciju. Dezinfekcija primenom ultraljubičastog (UV) zračenja je jedna od alternativnih tehnika koja se može primeniti umesto hlorisanja vode. UV zračenje predstavlja zračenje nižih talasnih dužina u odnosu na vidljivu oblast i obuhvata deo elektromagnetnog spektra od 100 do 400 nm. UV zračenje se može podeliti još i na kratkotalasno ili UV-C, srednjetalasno ili UV-B i dugo-talansno ili UV-A zračenje, a germicidno zračenje je u oblasti elektromagnetnog spektra između 220 i 320 nm (UV-C). Obzirom da je efikasnost UV zračenja u najvećoj meri limitirana prisustvom suspendovanih čestica, dezinfekcija otpadnih voda najčešće iziskuje neki dodatni predtretman kako bi se sadržaj suspendovanih čestica smanjio do zadovoljavajućeg stepena za efikasnu UV dezinfekciju. Ukoliko je sadržaj suspendovanih materija dovoljno nizak, UV dezinfekcija efluenta se može primeniti nakon sekundarnog tretmana, pri čemu se može postići sadržaj bakterija manji od 200 kolonija fekalnih koliforma/100 ml.

Osnovne komponente sistema za UV dezinfekciju su: (i) UV lampe; (ii) transparentni kvarcni omotači koji okružuju UV lampu štiteći je od vode (iii) konstrukcija koja pridržava lampe; (iv) senzori za merenje intenziteta zračenja i temperature; (v) sistem za snabdevanje potrebnom energijom; i (vi) sistem za čišćenje koji obezbeđuje transparentnost kvarcnih omotača (slika 2.123 i 2.124).

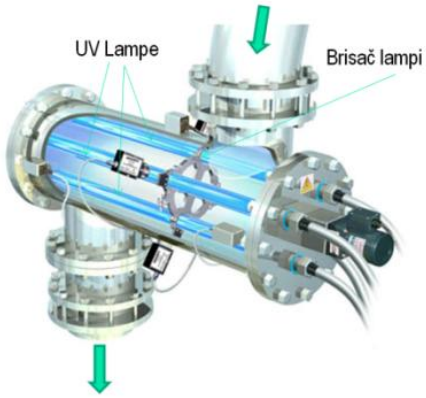
UV lampe su smeštene u modulima koji se mogu postaviti u rezervoare horizontalno ili vertikalno u odnosu na tok strujanja vode. Specijalna pločasta pregrada unutar reaktora

DO NOT COPY

obezbeđuje turbulenciju koja omogućuje veću efikasnost sistema. Ovi sistemi se postavljaju ili horizontalno ili vertikalno u postojeće cevne rezervoare i imaju odvojeno snabdevanje energijom. Dezinfekcioni sistemi se razlikuju po tome da rade kao gravitacioni sistem otvorenih kanala ili kao zatvoren sistem u rezervoaru. Efektivnost UV lampe može se pratiti merenjam intenziteta UV zračenja primenom odgovarajućih senzora na UV modulima.



Slika 2.123. Oprema za UV dezinfekciju



Slika 2.124. Aquionics UV systems

Korelacija indikatora za broj bakterija (zasnovano na laboratorijskim analizama) i intenziteta zračenja ukazuje na stepen, odn. efikasnost dezinfekcije primenom odgovarajuće doze UV zračenja.

2.2.26.6. Kontrola mirisa

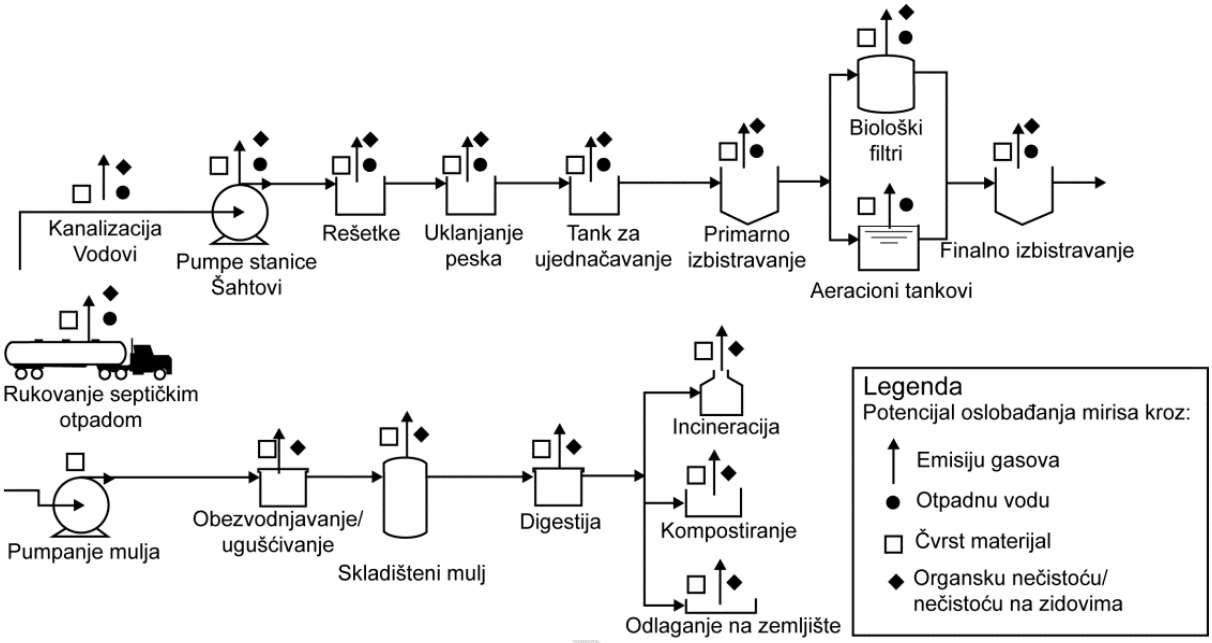
Mirisi mogu nastati i biti oslobođeni iz gotovo svih faza sakupljanja, tretmana i odlaganja otpadnih voda. Potencijal za početno ispuštanje ili kasniji razvitak mirisa počinje već pri ispuštanju otpadnih voda iz domaćinstava i industrije. Nastavlja se sa sakupljanjem i tokom otpadne vode u kanalizacione sisteme, pumpne stanice, završavajući se sa tretmanom otpadnih voda i upravljanjem i odlaganjem izdvojenih čvrstih materija u postrojenju ili posebnoj lokaciji za njihovo odlaganje.

Gas H_2S, najveći izvor mirisa u sistemu za tretman otpadnih voda, rezultat je septičkih uslova u samoj otpadnoj vodi ili čvrstoj materiji koja potiče od njenog tretmana. Metal sulfidne komponente u otpadnoj vodi produkuju crnu boju, ukazujući na prisustvo rastvorenog sulfida. Amonijak i organski mirisi su takođe česti. Mirisi koji potiču od otpadnih voda i njihove rezidue postaju značajno intenzivnije i razvijaju mnogo više koncentracije kada se kiseonik troši i kada se razviju anaerobni uslovi. Iz ovog razloga, problematika nastanka mirisa fokusira se na anaerobne uslove koji se mogu razviti u kanalizacionim sistemima uzvodno od postrojenja za tretman otpadnih voda kao i na samom postrojenju u primarnim taložnicima, gravitacionim zgušnjivačima i tankovima za skladištenje mulja u kojima je velika verovatnoća razvitka anaerobnih uslova.

DO NOT COPY

Slika 2.125 ilustruje lokacije u sistemu sakupljanja i tretmana gde se mirisi inicijalno razvijaju i kasnije postaju gori usled lošeg dizajna, kao što su nedovoljna ventilacija ili preterana turbulencija.

Radna praksa, uključujući kontrolu procesa i hemijski tretman, ograničenja pri održavanju postrojenja i regulatorna politika takođe mogu uticati na pojavu mirisa.



Slika 2.125. Lokacije u sistemu tretmana otpadnih voda gde može doći do nastanka neprijatnih mirisa

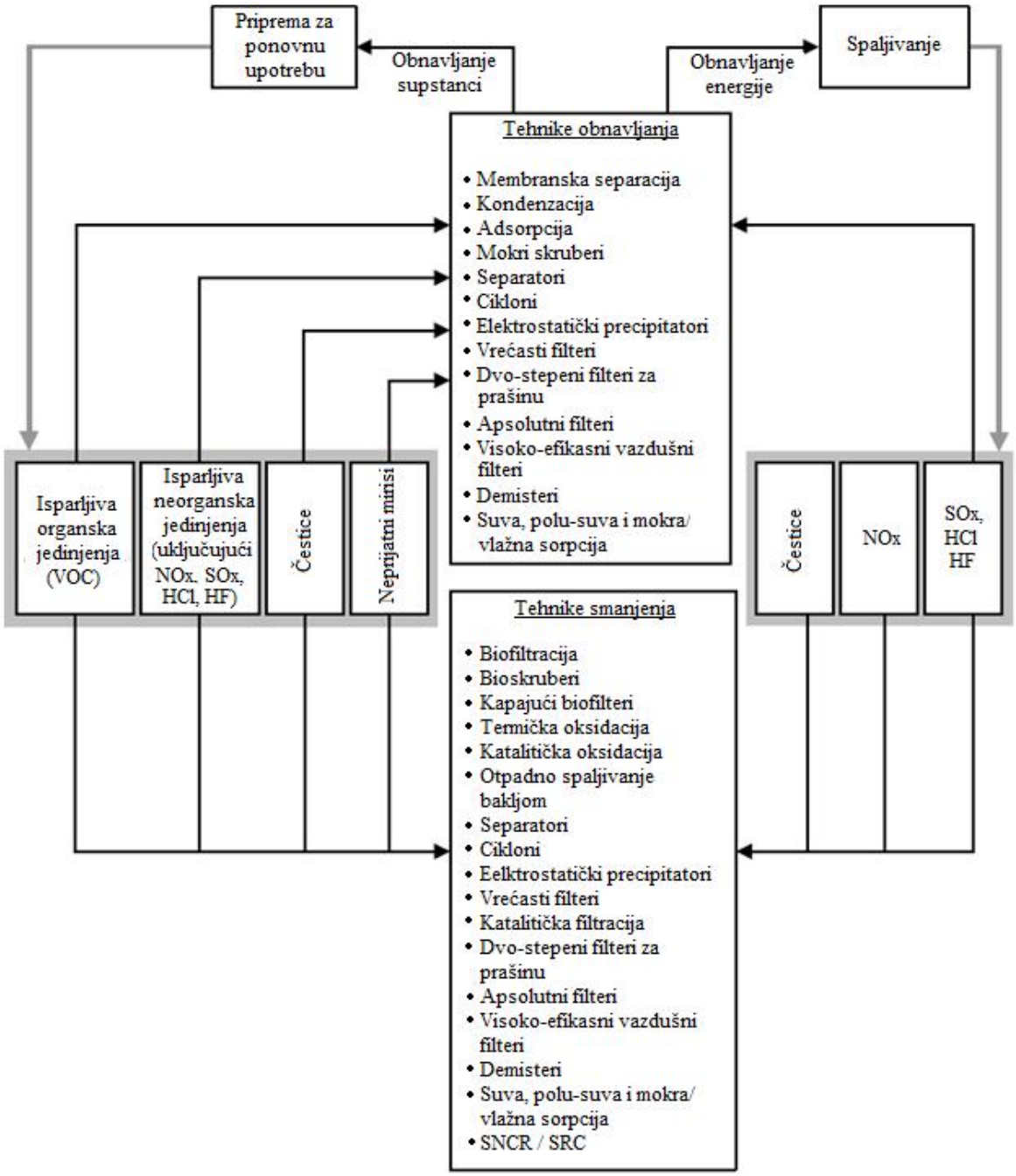
Kontrola mirisa je kompleksan i dugotrajan proces koji obično zahteva kombinaciju metoda za tretman gasova koji izazivaju mirise kao i za uklanjanje i smanjenje uzroka koji dovode do njihovog nastanka. Ukoliko je neki problem pojave mirisa dovoljno ozbiljan da utiče na zajednicu, brzo reagovanje i rešenje problema je neophodno. Pristup odabiru metoda i tehnologija za kontrolu mirisa uključuje sledeće korake:

1. Identifikacija izvora i karakteristika mirisa kroz uzorkovanje i analizu.
2. Dodelu prioriteta kontroli specifičnog problema mirisa, razmatrajući aspekte kao što su cena, lokacija postrojenja, buduće poboljšanje procesa tretmana otpadne vode, ozbiljnost problema mirisa i priroda pogođenog područja.
3. Odabir jedne ili više metoda i tehnologija za implementaciju kako bi se ostvarili ciljevi prikazani u tačkama 1 i 2, uzimajući u obzir sve prednosti i nedostatke.
4. Monitoring emisije mirisa iz tretiranog vazduha kako bi se proces prilagodio i kako bi se dobila povratna informacija radi procene efikasnosti odabranog rešenja.

DO NOT

2.3. Osnovne operacije (tehnike) za tretman otpadnih gasova

Tretman otpadnog gasa *end-of-pipe* tehnikama je prikazan na sličan način kao i tehnike tretmana otpadnih voda. Na slici 2.126 prikazan je odnos između polutanta i uobičajene tehnike tretmana.



Slika 2.126. Prikaz "end-of-pipe" tehnika tretmana otpadnog gasa u odnosu na tip zagađujućih materija

Izvori otpadnih gasova koji se tretiraju su:

- **nisko- do srednje-temperaturni procesi (< 300°C)**, kao što su procesi proizvodnje, rukovanja i obrade: glavne zagađujuće materije ovih procesa su:
  - volatilna organska jedinjenja, kao što su rastvarači;
  - neorganska jedinjenja, kao što su halogenovodonici, H_2S, NH_3 i CO;
  - čestice u obliku prašine;
  - neprijatni mirisi;
- **visoko-temperaturni procesi (> 850°C)** (npr. procesi insineracije), glavne zagađujuće materije ovih procesa su:
  - čestične materije (PM) u obliku pepela i prašine, koje mogu da sadrže čađ i okside metala;
  - dimni i protočni gasovi (*eng. flue-gases*) kao što su CO, halogenovodonici (npr. HCl, HF), sumporovi oksidi i azotovi oksidi;
  - neprijatni mirisi.

Neke od opisanih tehnika su pojedinačni (individualni) postupci i/ili procesi, dok druge tehnike služe kao metode sekundarnog predtretmana u cilju izbegavanja oštećenja glavnog postrojenja za tretman, imaju ulogu predfiltracije ili služe kao završni stepen finog prečišćavanja.

Nastali otpadni gasovi se tretiraju tehnikama kojima se sadržaj otpadnih gasova obnavlja i recirkuliše nazad u proces proizvodnje ili koristi u neke druge svrhe kao sirovina ili izvor energije. Jedinjenja čije je izdvajanje iz otpadnih gasova ekonomski isplativo su: VOC, HCl, NH_3, SO_2 i prašina sa visokim sadržajem početnih sirovina ili željenog proizvoda.

Na osnovu prethodno navedenog, tehnike tretmana otpadnih gasova, kao što je prikazano na slici 2.126, se klasifikuju na sledeći način:

- **tehnike obnavljanja/smanjenja VOC i neorganskih jedinjenja**: (i) membranska separacija; (ii) kondenzacija i kriogenska (nisko-temperaturna) kondenzacija; (iii) adsorpcija; i (iv) mokri skruberi.
- **tehnike smanjenja sadržaja VOC i neorganskih jedinjenja**: (i) biofiltracija; (ii) upotrebu bioskrubera; (iii) upotrebu kapajućih bioloških filtera; (iv) upotrebu kapajućih filtera sa pokretnim slojem; (v) termička oksidacija; (vi) katalitička oksidacija; (vii) jonizacija; i (viii) foto/UV oksidacija.
- **tehnike smanjenja čestičnih materija**: (i) taložna komora/gravitacioni separator; (ii) ciklon; (iii) elektrostatički precipitator; (iv) mokri skruber; (v) vrećasti filter; (vi) keramički i metalni filter; (vii) katalitički filter; (viii) dvostepeni filter za prašinu; (ix) visoko-efikasni vazdušni filter (HEAF).
- **tehnike tretmana spaljivanja otpadnih gasova**: (i) injektovanje suvog sorbenta; (ii) injektovanje polusuvog sorbenta; (iii) injektovanje mokrog sorbenta; (iv) selektivna nekatalitička redukcija NO_X (SNCR); (v) selektivna katalitička redukcija NO_X (SCR); (vi) neselektivna katalitička redukcija NO_X i N_2O (NSCR);
- spaljivanje u sigurnosne svrhe ili kao preduslov za nerutiske postupke (pomoću baklji).

DO NOT COPY

Većina pomenutih tehnika smanjenja/obnavljanja se može koristiti za sprečavanje ili smanjenje emisije supstanci neprijatnog mirisa. Veći broj gore navedenih tehnika tretmana se ne mogu jednostavno klasifikovati kao tehnike obnavljanja sirovina ili tehnike smanjenja zagađujućih materija, jer obnavljanje zagađujućih materija zavisi i od tehnologije proizvodnje i dodatnih tehnika tretmana.

Tehnike tretmana otpadnog gasa uglavnom zahtevaju dodatni, "nizvodni" tretman, pretežno zbog novonastalog otpadnog gasa, otpadne vode i/ili čvrstog otpada. Kao primer može se navesti upotreba mokrog skrubera, pri čemu kao nusprodukt procesa prečišćavanja nastaje otpadna voda koja se uglavnom mora dodatno tretirati.

2.3.1. Membranska separacija

Kada se koristi membranska separacija potrebno je uzeti u obzir i selektivnu propustljivost organskih para u toku prolaska gasa kroz membranu. Organske pare imaju mnogo veći stepen propustljivosti od kiseonika, azota, vodonika i ugljen-dioksida (10 do 100 puta veća propustljivost). Tok otpadnog gasa se kompresuje i zatim dovodi do membrane. Koncentrisani permeat (ostatak na membrani) se može obnoviti i ponovo koristiti metodama kao što su kondenzacija ili adsorpcija, ili se može dodatno prečistiti npr. katalitičkom oksidacijom. Dodatni tretman je potreban da se postignu koncentracioni opsezi odgovarajući za ispuštanje u atmosferu. O mehanizmu rada membrana pogledaj u poglavlju 2.2.8.

Konfiguracija membrani varira u zavisnosti od dobavljača koji koriste različite oblike (npr. ravne membrane, šuplje vlaknaste membrane itd.). Materijal od kog je membrana sačinjena takođe varira (npr. organske i neorganske membrane). Odabir membranskih sistema se zasniva na karakteristikama otpadnog gasa koji se tretira (npr. temperatura, pritisak). Sistem za membransku separaciju se sastoji od (slika 2.127): membranskih modula, kompresora, jedinice za obnavljanje (npr. kondenzator, adsorber), ventila i cevi, opciono: drugog nivoa za dodatni tretman.

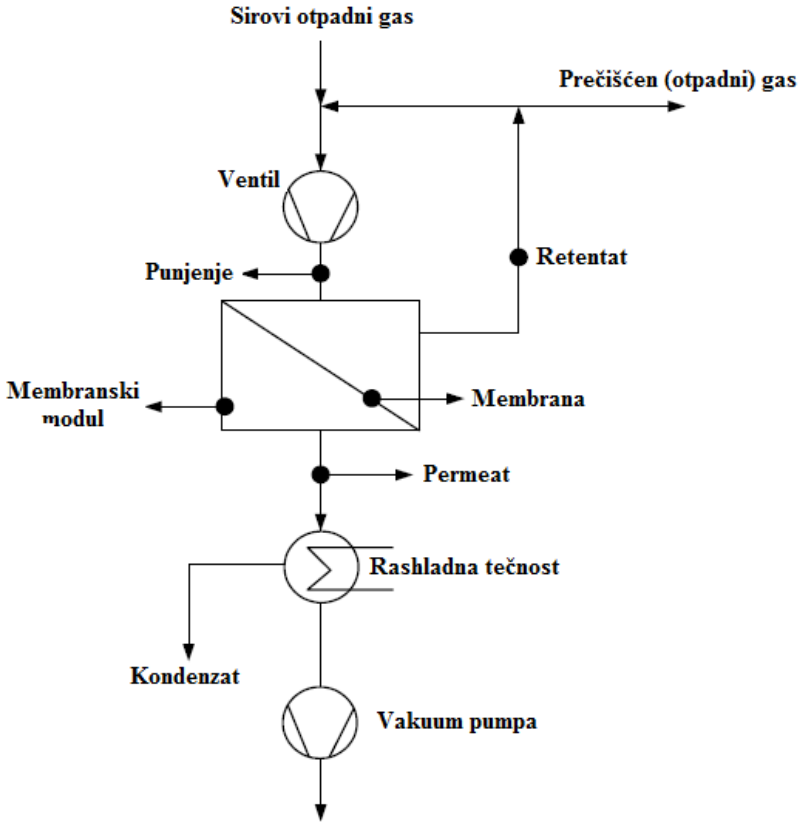
Da bi se stvorila neophodna razlika u pritisku između ulaza (punjenja) i strana membrane gde se izdvaja permeat (0,1-1 MPa) sistem funkcioniše na takav način da postoji višak pritiska na ulazu, vakuum na stranama membrane gde se izdvaja premeat (oko 0,2 kPa) ili oba.

Tokom koncentrisanja pare unutar membranske jedinice, koncentracioni nivoi se mogu povećati sa niskog na visoko-eksplozivno, što čini ovu koncentrisanu paru eksplozivnom smešom. Zbog toga je bezbednost veoma važan aspekt/problem u ovom koraku.
Primer procesa membranske separacije sa jedinicom za obnavljanje pare (VRU) je prikazan na slici 2.128.

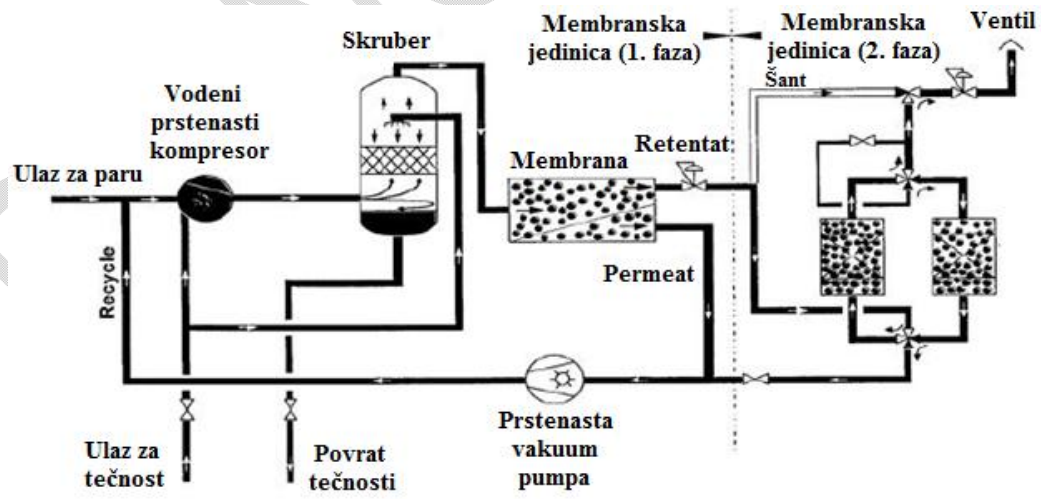
Ovakva tehnologija (sa drugom fazom za nizvodni tretman) je odgovarajuća za sisteme sa velikim zapreminama para, zbog toga što uključuje upotrebu kompresora na ulazu. Kada je zapremina ulaznog otpadnog gasa mala, onda je uobičajena praksa da se ugrađuje komora za korekciju (egalizaciju) zapremine gasa na ulazu u sistem. Korist u pogledu očuvanja životne sredine se ogleda u smanjenju isparljivih organskih jedinjenja (VOC). Efikasnost smanjenja VOCs primenom ove tehnologije dostiže vrednosti od 99,9 % u odnosu na ulaznu

DO NOT COPY

koncentraciju, čime se postižu emisioni nivoi u opsegu od 150 do 300 mg/m^3 u toku normalnog rada postrojenja.

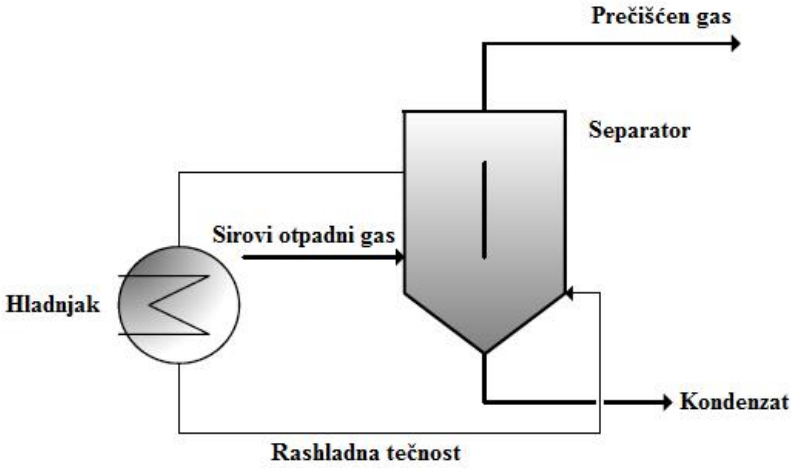


Slika 2.127. Konvencionalni sistem za membransku separaciju



Slika 2.128. Primena procesa membranske separacije u okviru jedinice za obnavljanje pare (VRU)

Kondenzacija se izvodi direktnim hlađenjem (npr. kontakt između gasa i razhlade tečnosti) ili indirektnim hlađenjem (npr. hlađenje izmenjivačem toplote) (slika 2.129). Češće se koristi indirektna kondenzacija, jer je za direktnu kondenzaciju potreban dodatni nivo za separaciju. Sistemi za obnavljanje mogu varirati od jednostavnog, jednostepenog kondenzatora do kompleksnog, višestepenog kondenzatora dizajniranog tako da u što većoj meri ponovo iskorist (obnovi) energiju i paru.



Slika 2.129. Sistem za kondenzaciju

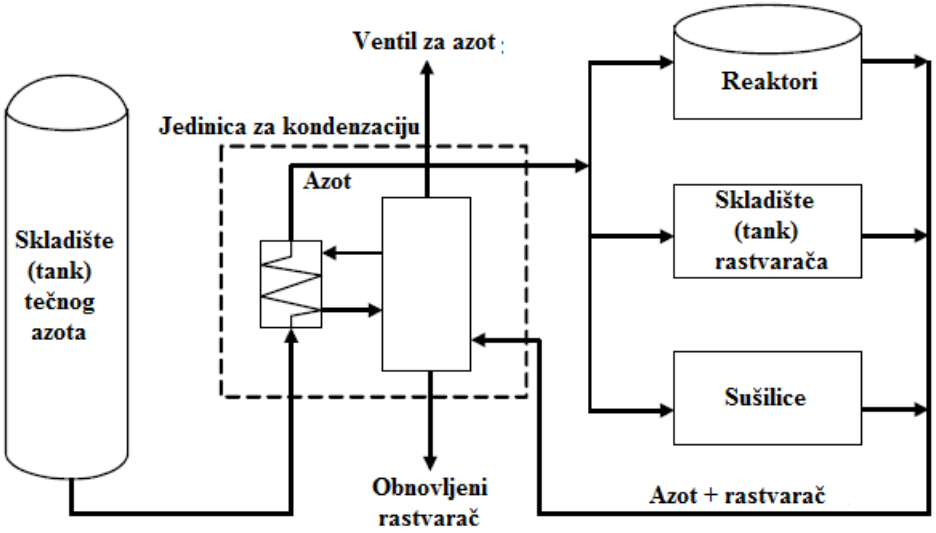
Dizajn i rad uređaja za kondenzaciju u mnogome zavisi od rashladnog medijuma koji se koristi u procesu. Kao primer, može se navesti uređaj za kondenzaciju tečnim hlađenjem (npr. ne-kriogensko) koji se sastoji od konvencionalnog cev-u-cev izmenjivača toplote ili spiralnog izmenjivača toplote. Hlađenje konvencionalnim cev-u-cev izmenjivačem toplote se vrši pomoću vazduha ili tečnosti.

Kriogena kondenzacija se zasniva na isparavanju tečnog azota (kao rashladnog medijuma) u cilju kondenzacije pare koja sadrži isparljiva organska jedinjenja, na površinu uređaja za kondenzaciju. Azot koji je prešao u gasovito stanje se koristi kao inertno punjenje. Sistem za kriogenu kondenzaciju se sastoji od:

- uređaja za pre-kondenzaciju, upotrebom hladne vode ili glikola;
- glavni uređaj(i) za kondenzaciju;
- procesni predgrejač toplote (ekonomajzer);
- uređaj za predgrevanje azota (*eng. nitrogen economiser*);
- isparivač azota (*eng. nitrogen vaporiser*);
- ventili i cevovodi.

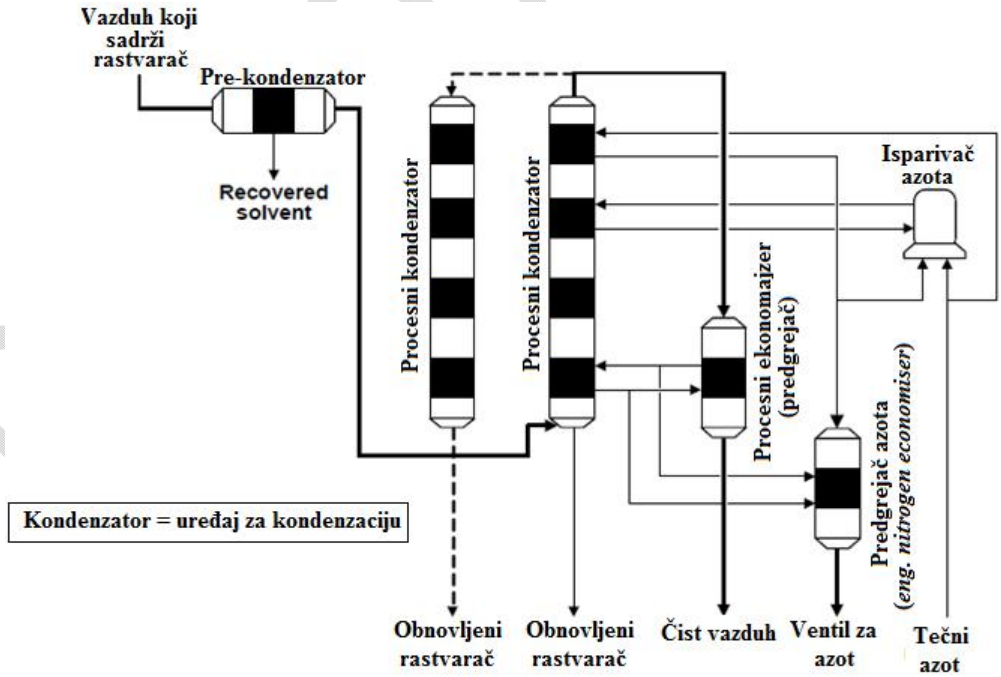
Primeri kriogene kondenzacije su dati na slikama 2.130 i 2.131.

DONOTCOPY



Slika 2.130. Uređaj za kriogenu kondenzaciju sa konvencionalnim punjenjem azotom sa integrisanim sistemom za obnavljanje

Efikasnost kondenzacije u smanjenju štetnih efekata otpadnog gasa na životnu sredinu se ogleda u smanjenju neprijatnih mirisa, amonijaka, prašine, toluena, metil-etil ketona, acetona, metanola, dihlor-metana i isparljivih organskih jedinjenja. Efikasnost uklanjanja prethodno navedenih supstanci primenom kondenzacije kreće se između 80 % i 99 % (osim u slučaju neprijatnih mirisa čije ukljanjanje se kreće između 60 % i 90 %).



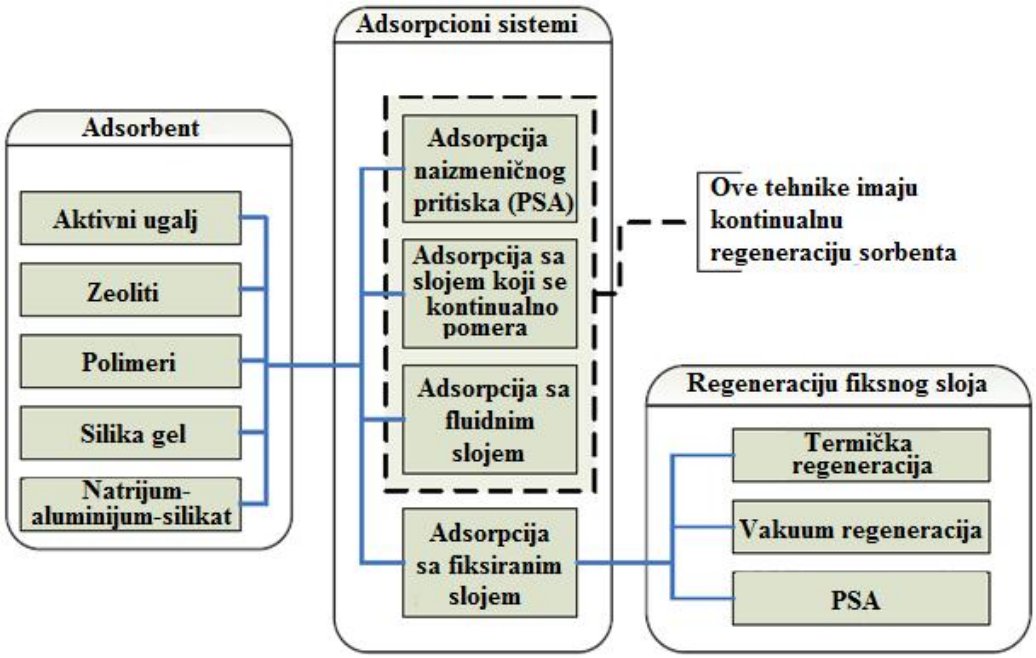
Slika 2.131. Sistem za obnavljanje u toku kriogene kondenzacije pod inertnom atmosferom (vazduhom)

Ukoliko se kondenzat ne koristi ili ne obnavlja on predstavlja otpadnu vodu koju je potrebno prečistiti na odgovarajući način.

2.3.2. Adsorpcija

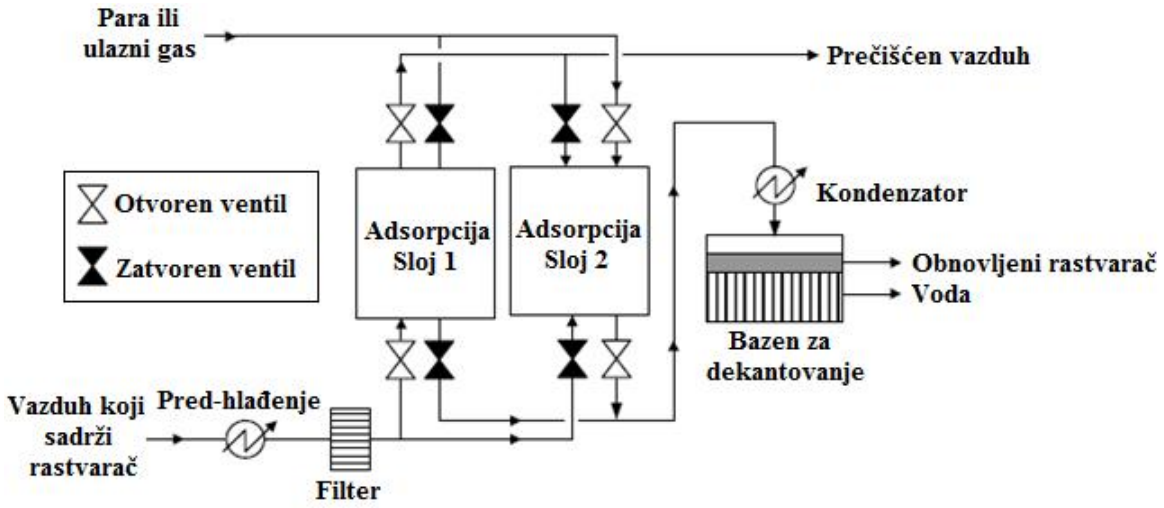
Adsorpcija se zasniva na uzajamnom privlačenju adsorbenta i čestica adsorbata na granici dodira faza. Supstanca koja se adsorbuje zove se adsorbat, a faza na kojoj se vrši adsorpcija se naziva adsorbent. Prema unutrašnjosti adsorbenta deluju privlačne sile - uzajamno privlačenje čestica adsorbenta (kohezione sile). Na površini, te sile slobodno deluju i mogu vezivati čestice (adhezija). Kada se na površini adsorbuje onoliko koliko je moguće adsorbata, on se počinje desorbovati (regeneracija adsorbenta). Desorbovani kontaminanti obično su koncentrovani i mogu se lako obnoviti ili odložiti. Glavni sistemi za adsorpciju su: (i) adsorpcija sa fiksiranim slojem; (ii) adsorpcija sa fluidnim slojem; (iii) adsorpcija sa slojem koji se kontinualno pomera; i (v) adsorpcija naizmeničnog pritiska (PSA).

Slika 2.132 daje pregled različitih sistema adsorpcije, adosrbenta i regeneracionih procesa koji se koriste.



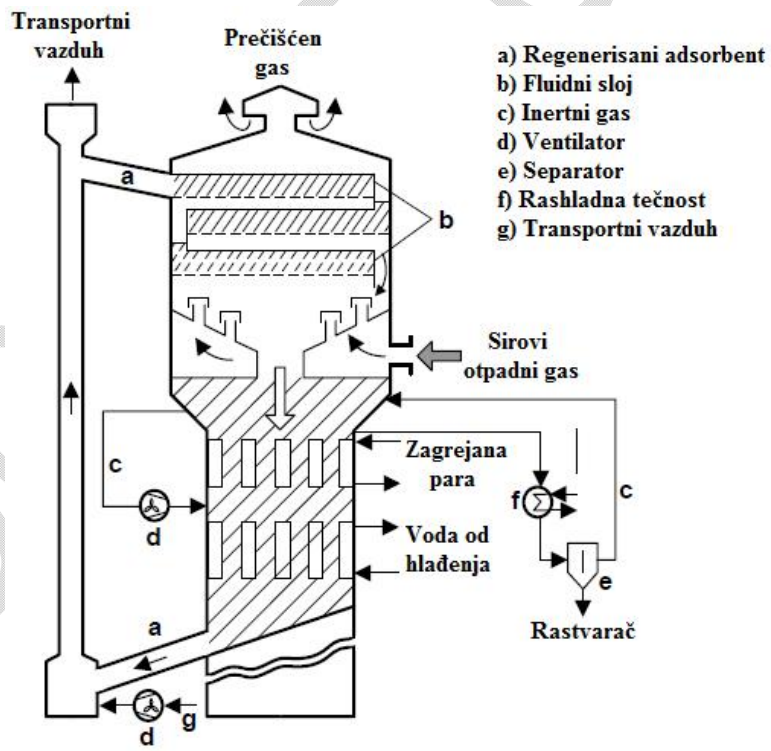
Slika 2.132. Pregled različitih adsorpcionih sistema, adsorbenta i regeneracionih procesa

Adsorpcija sa fiksiranim slojem se najčešće koristi. Kada je to potrebno, otpadni gasove se pre adsorpcije kondicioniraju hlađenjem, odnosno parcijalnom kondenzacijom pare vode i grejanjem kako bi se smanjila relativna vlažnost u cilju smanjenja ko-adsorbacije vode. Nakon toga ubacuje se gas na oko 40 °C u adsorber, gde se potom tretira procesom adsorpcije. Kako bi omogućili regeneraciju, adsorberi obično imaju višeslojne (dve ili više) jedinice, npr. jedan sloj se puni dok se drugi regeneriše, a opciono, treći je na režimu pripravnosti. Proces adsorpcije sa duplim slojem je prikazan na slici 2.133.



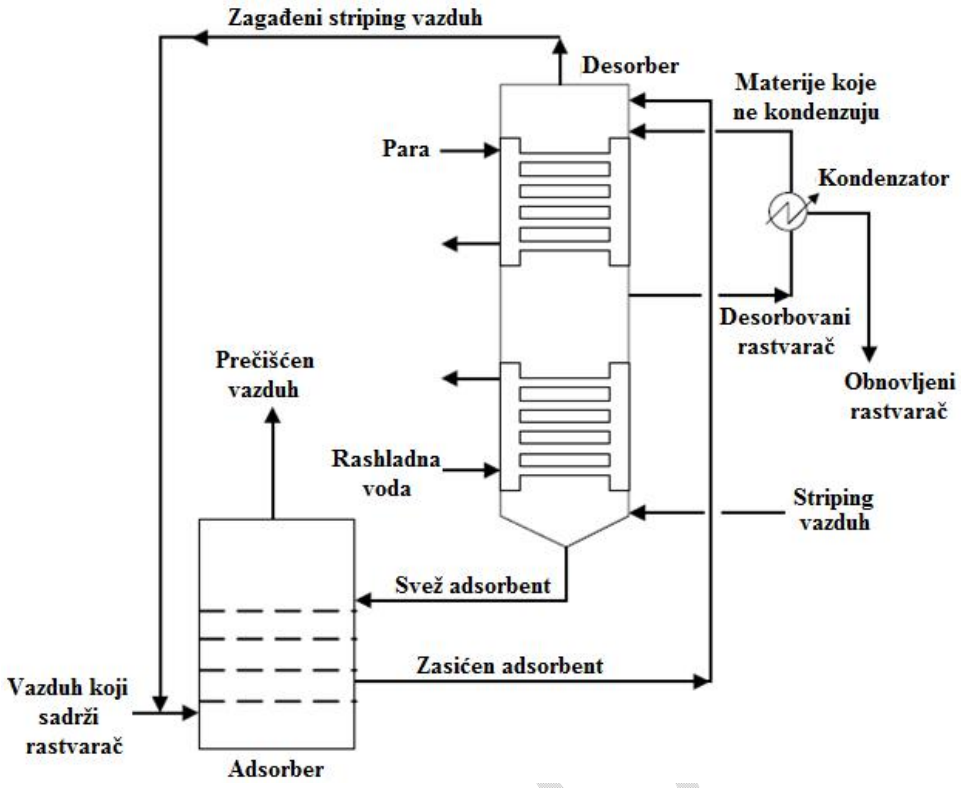
Slika 2.133. Primer procesa adsorpcije sa duplim slojem

U procesima sa fluidnim slojem (slika 2.134), brzina gasa (obično u opsegu 0,8-1,2 m/s) se koristi za održavanje adsorbenta u fluidnom stanju. Ovi sistemi zahtevaju adsorpcione slojeve otporne na trenje/osipanje. Sistemi imaju kontinualni režim adsorpcije/desorpcije, pri čemu se adosrbent regeneriše u izmenjivaču toplote i pneumatski vraća na/u fluidni sloj.



Slika 2.134. Adsorpcija fluidizovanim slojem

U toku procesa sa slojem koji se kontinualno pomera (slika 2.135) adsorbent se kontonulno ubacije (puni) na vrhu uređaja za adsorpciju, i kontrastrujno prolazi kroz tok gasa. Zasićeni adsorbent na dnu uređaja se kontinualno prebacuje na regenerator sa pokretnim slojem.



Slika 2.135. Adsorpcija i desorpcija sa slojem koji se kontinualno pomera

Pomoću adsorpcije naizmeničnog pritiska (PSA) moguće je izdvojiti gasove ili pare iz mešavine otpadnih gasove i istovremeno regenerisati adsorbent. Sastoji se iz četiri glavna koraka:

- Korak 1: nabijanje pritiska uduvavanjem gasa u uređaj za adsorpciju (adsorber);
- Korak 2: adsorpcija na visokom pritisku i nastajanje čistih jedinjenja;
- Korak 3: smanjenje pritiska (dekompresija);
- Korak 4: čišćenje na niskom pritisku ili pod vakuumom.

Ovaj proces koji se sastoji od četiri koraka izaziva odvajanje jedinjenja u zavisnosti od jačine veze sa adsorbentom.

Polimeri se mogu koristiti u kombinaciji sa aktivnim ugljenikom i zeolitima u sistemu za adsorpciju. Ovakva izvedba se može napraviti upotrebom različitih adsorbenta u seriji, npr. polimeri u prvoj fazi za separaciju visokih koncentracija VOC, i zeoliti u drugoj fazi za separaciju niskih koncentracija VOC, ili se može napraviti upotrebom mešovitih slojeva.

Najčešće korišćeni adsorbenti su:

- granulisani aktivni ugalj (GAC), najčešće korišćen adsorbent sa širokim opsegom efikasnosti koji nije ograničen na polarna ili nepolarna jedinjenja; GAC se može obogatiti, npr. sa oksidima kao što su kalijum-permanganat ili sumpornim jedinjenjima (poboljšava se zadržavanje teških metala);

- zeoliti, osobine zavise od tehnike njihove proizvodnje i funkcionišu kao molekularna sita, selektivni izmenjivači jona ili hidrofobni adsorbenti isparljivih organskih jedinjenja;
- mikroporozne polimerne čestice, koje se koriste kao granule ili slojevi, bez da su visoko selektivni u pogledu VOC;
- silika gel;
- natrijum-aluminijum-silikati.

Pored gore opisanih metoda kontinualne i simultane regeneracije, postoji nekoliko metoda za regeneraciju adsorbenta iz uređaja za adsorpciju sa fiksiranim slojem:

- regeneracija zasnovana na promenama u temperaturi;
- vakuum regeneracije;
- PSA (prethodno opisan).

Primenom apsorpcije kao tehnike za prečišćavanje otpadnih gasova postiže se visoka efikasnost (80-99 % u zavisnosti od adsorbenta i primenjene metode) u uklanjanju VOC, formaldehida, toluena, dioksina/furana, neprijatnih mirisa, žive i H_2S. Oslobađanje temperature i nastajanje otpadnih tokova usled regeneracije para mogu biti dodatni tokovi zagađenja ukoliko se oni ne kontrolišu. Sva otpadna voda koja nastaje mora se odvoditi na postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, a toplota se može iskoristiti u procesima zagrevanja.

2.3.3. Mokri skruber

Proces koji se odvija u/na mokrim skruberima predstavlja razmenu (transfer) mase između rastvorljivog gasa i rastvarača - često vode - u međusobnom kontaktu. Fizički procesi se češće koriste za obnavljanje hemikalija, dok su hemijski procesi ograničeni na uklanjanje i smanjenje gasovitih jedinjenja. Fizičko-hemijski procesi predstavljaju spoj prethodno navedenog. Jedinjenje se rastvara u adsorpcionoj tečnosti i učestvuje u povratnoj hemijskoj reakciji koja omogućava obnavljanje hemijskih jedinjenja.

Morki skruberi se najčešće primenjuju u tretmanu otpadnih gasova koji sadrže povećane koncentracije sledećih materija:

- gasoviti polutanti, kao što su halogenovodonici, SO_2, amonijak, H_2S ili isparljivi organski rastvarači;
- prašina različitih karakteristika.

U zavisnosti od toga koji polutanti se uklanjanju, različite “skruberske” tečnosti se koriste:

- Voda, za uklanjanje rastvarača i gasova kao što su halogenovodonici ili amonijak, sa glavnim ciljem da se obnove i ponovo koriste ovi kontaminanti;
- Alkalni rastvori (npr. kaustična soda, odnosno natrijum-hidroksid i natrijum-karbonat), za uklanjanje kiselih jedinjenja kao što su halogenovodonici, SO_2, H_2S, fenoli, hloridi; takođe se koriste kao druga faza sa mokrim skruberima za uklanjanje ostataka (rezidua) halogenovodonika; desulfurizacija biogasa. pH vrednost alkalnih skrubera zavisi od zagađujuće materije koja se uklanja i najčešće se kreće između 8,5 i 9,5.

DO NOT COPY

pH vrednost ne sme biti previsoka zbog adsorpcije CO_2 u vodi. Ukoliko je pH vrednost 10 ili više, rastvoreni CO_2 se u vodi javlja u obliku karbonata, što drastično povećava stepen potrošnje alkalija. Da bi se izbegli ovi problemi, kod alkalnih skrubera se koristi omekšana voda;

- Alkalni oksidacioni rastvori, odnosno alkalni rastvori sa oksidacionim sredstvima kao što su NaOCl, ClO_2, O_3 ili H_2O_2;
- Oksidacioni rastvori - koriste se za obnavljanje NO_X iz koncentrisanih otpadnih gasova;
- Natrijum-bisulfat rastvori, za uklanjanje neprijatnih mirisa (npr. aldehida);
- Na_2S_4 rastvori za uklanjanje žive iz otpadnih gasova;
- Kiseli rastvori, za uklanjanje alkalnih jedinjenja, npr. amonijak, amini i estri. Doziranje kiselih rastvora se vrši pomoću regulisanja (praćenja) pH vrednosti. U većini slučajeva, pH vrednost je između 3 i 6. Sumporna kiselina se najčešće koristi iz ekonomskih razloga. Za specifične potrebe koriste se druge kiseline (npr. HNO_3 se koristi za uklanjanje NH_3);
- Monoetanolamin i dietanolamin rastvori, pogodni za adsorpciju i obnavljanje H_2S;
- Organski rastvarači niske isparljivosti, npr. ohlađeni nonan se koristi za obnavljanje lakih VOC kao što su butani i pentani.

Različiti tipovi skrubera se koriste, kao što su: (i) skruberi sa pakovanim vlaknastim materijalima; (ii) skruberi sa pokretnim slojem; (iii) skruberi sa pakovanim slojem; (iv) skruber sa udarnim pločama; i (v) sprej toranj. Odabir tipa mokrog skrubera zavisi od: (i) potreba za efikasnosti njihovih performansi; (ii) potrošnje energije; (iii) reagenasa; I (iv) karakteristika otpadnih gasova.

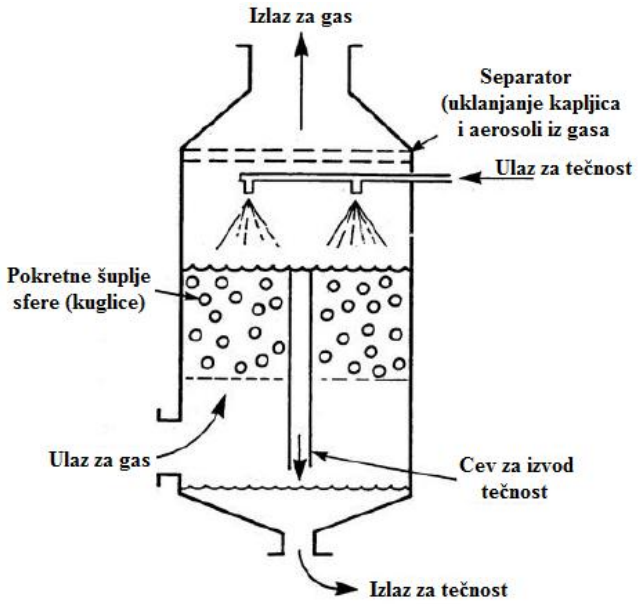
Optimalni dizajn skrubera za postizanje niskih izlaznih koncentracija uključuje visoku pouzdanost, automatizovani rad i kontra-tok tečnosti i gasa. Skruberi obično imaju deo za pripremu, koja se odnosi na hlađenje (npr. sprej komore ili uređaji za kvašenje) u cilju smanjenja temperature ulaznog gasa i istovremeno zasićenje toka gasa, pri čemu se izbegava smanjenje stepena adsorpcije i isparavanja rastvarača. Ovakvi dodatni uređaji u maloj meri vrše smanjenje pritiska.

Skruberi sa pakovanim vlaknastim materijalima (skruberi sa vlaknastim slojem) se sastoje od komore sa ulazom i izlazom za gas, koja ima deblji sloj vlaknastog pakovanog materijala na koji se rasprskava tečnost. Jedinice mogu biti dizajnirane za horizontalni i vertikalni tok gasa. Kao vlaknasti materijali obično se koriste staklo, plastika i čelik. Oni se koriste za uklanjanje kiselih jedinjenja (fluorovodonik, hlorovodonik, sumporna kiselina i hromna kiselina) i organskih/neorganskih jedinjenja iz otpadnih tokova gasova. Otpadni tokovi se često hlade pre njihovog dospevanja u skruber, kako bi se kondenzovala što veća količina vlage iz otpadnog gasa i poveća veličina postojećih čestica aerosoli. Kao predtretman koristi se odgovarajući filter za uklanjanje većih čestica iz toka gasa pre ulaska u skruber.

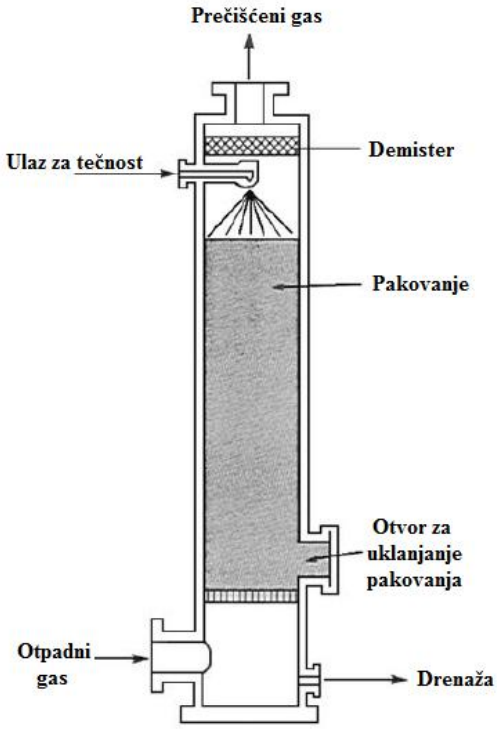
Skruberi sa pokretnim slojem se sastoje od zona pokretnog pakovanja, obično plastičnih sfera. Razlika kod ovih skrubera je u tome da imaju pokretne podloge na koje se postavlja pakovani materijal i imaju uređaj za uklanjanje podmikronskih kapljica tečnosti (demisteri).

DO NOT COPY

Skruberi sa pokretnim slojem se koriste za uklanjanje SO_2, HF i neprijatnih mirisa. Oni se takođe koriste za tretman gasova koji sadrže prašinu. Tipični izgled uređaja je prikazan na slici 2.136.



Slika 2.136. Skruber sa pokretnim slojem

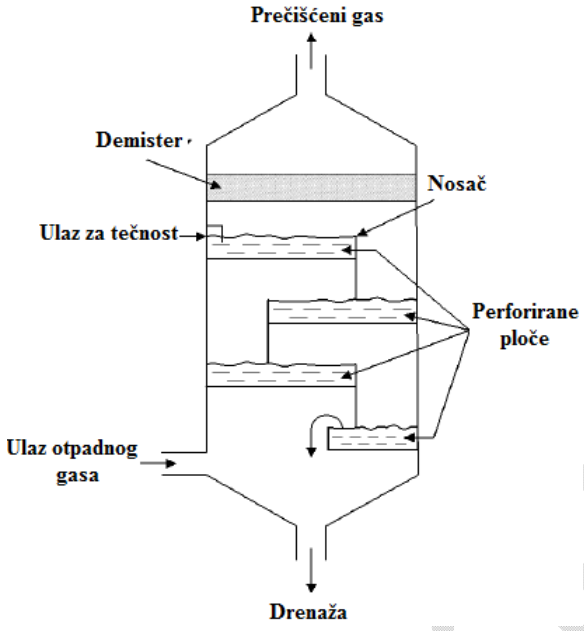


Slika 2.137. Skruber sa pakovanim slojem

Skruber sa pakovanim slojem se sastoji od sloja različito oblikovanih materijala za pakovanje na podlogama, tečnosti za transport, gasa i ulaza i izlaza za tečnost. U vertikalnoj izvedbi skrubera, tok gasa se kreće ka gornjem delu komore (kontrastrujno u odnosu na tečnost). U zavisnosti od korišćenog reagensa, ovi skruberi se koriste za adsorpciju SO_2, hromne kiseline, H_2S, NH_3, hlorida, fluorida i VOC. Uobičajena izvedba je prikazana na slici 2.137. Ovi skruberi nisu pogoni za sakupljanje čestica zbog mogućnosti začepljenja. Skruberi sa pakovanim slojem su obično ograničeni na uklanjanje čestica prečnika manjih od 0,5 g/m^3.

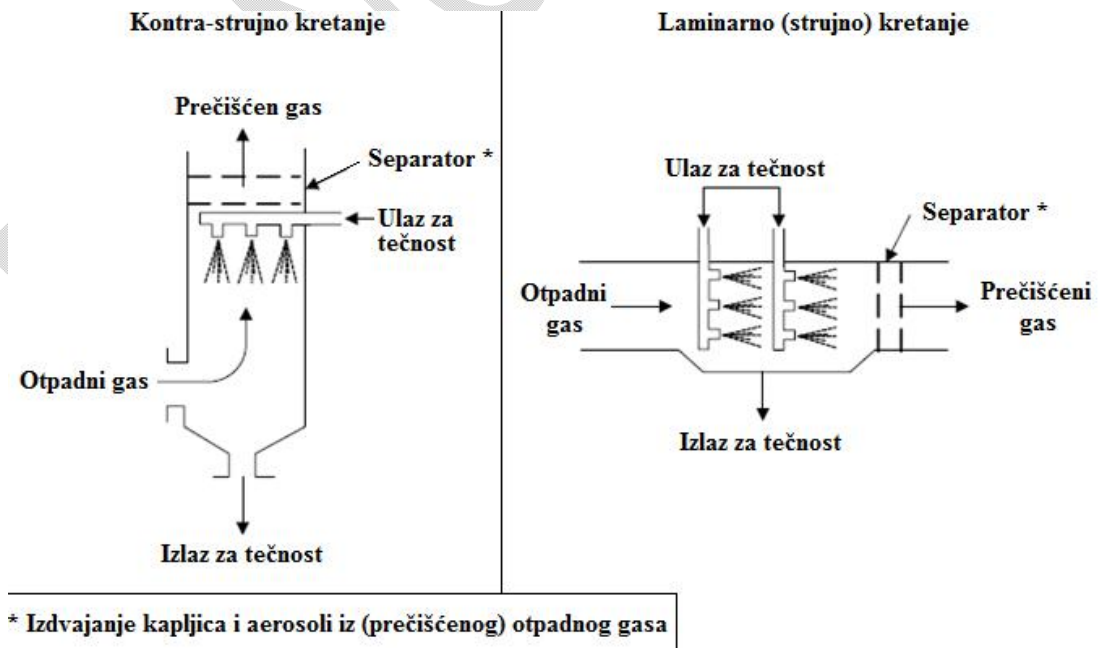
Skruber sa udarnim pločama se sastoji od vertikalnog tornja sa nekoliko horizontalnih perforiranih kaseta. Pločasti skruber se najčešće koristi za adsorpciju kiselina, sumpor-dioksida i neprijatnih mirisa. Primer ovakvog skrubera prikazan je na slici 2.138. Pločasti skruberi nisu pogodni za tečnosti koje obrazuju penu. Kada se adsorpcija koristi za smanjenje sadržaja VOC, skruberi sa pakovanim slojem su obično jeftinija opcija od pločastih skrubera. Pločasti skruberi se često koriste, jer imaju visoku efikasnost i lako se održavaju (dizajnirani su tako da omogućavaju prilaz svakoj kaseti, što znatno olakšava čišćenje i održavanje).

DONOT



Slika 2.138. Pločasti skruber

Sprej tornjevi (sprej skruberi) se sastoje od prskalica na vrhu tornja i ulaza za gas na dnu tornja. Obično gas prolazi kontrastrujno kroz toranj u odnosu na tečnost. Uobičajena primena sprej skrubera je za uklanjanje neprijatnih mirisa i kiselih gasova. Primer ovog skrubera prikazan je na slici 2.139. Najveći problem koji se javlja kod sprej skrubera je mogućnost začepljenja prskalica. Sprej skruberi predstavljaju tradicionalnu izvedbu mokrih skrubera korišćenih za dovođenje otpadnog gasa u kontakt sa sorbentom. Oni, međutim, imaju najmanju efikasnost u prenosu (transferu) mase, zbog čega su ograničeni samo na uklanjanje veoma rastvorljivih gasova.



Slika 2.139. Sprej toranj

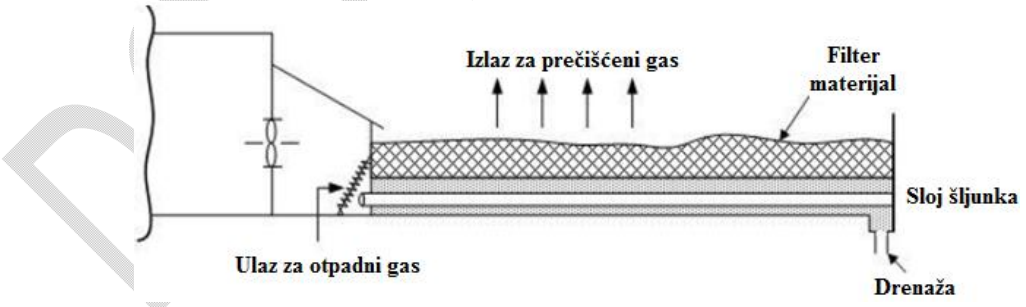
Efikasnost prečišćavanja gasa skruberima zavisi od retencionog vremena gasa u adsorpcionom delu skrubera, tipa pakovanja koje se koristi, odnosa tečnosti i gasa (L/G), stepena osvežavanja, temperature vode i dodatka hemikalija. Gravitaciona i centrifugalna sila igraju važniju ulogu u uklanjanju čestica kod skrubera za uklanjanje prašine u odnosu na skrubere za prečišćavanje gasa. Efikasnost uklanjanja alkohola, HF, HCl, hromne kiseline, NH_3, amina, estra, etilen-oksida, SO_2, fenola, H_2S, neorganskih jedinjenja, VOC je veoma visoka (90-98 %). Efikasnost uklanjanja alkohola, međutim, kreće se između 30 i 99 % (iako 30 % predstavlja mali broj, konačna koncentracija alkohola je u većini slučajeva zadovoljavajuća). Uklanjanje neprijatnih mirisa ograničeno je na 20-80 %.

Upotrebom mokrih skrubera nastaje otpadna voda koja može biti kisela ili bazna, i filter "pogača" koja zaostaje. Ova otpadna voda se može kondicionirati/regenerisati ili se dovodi na postrojenje za tretman otpadnih voda.

2.3.4. Biofiltracija

Tok otpadnog gasa prolazi kroz sloj organskog materijala (kao što je treset, vres, kompost, korenje drveća, kora drveća, piljevina ili kombinacije različitih materijala) ili nekog inertnog materijala (kao što su glina i poliuretan), pri čemu biva biološki oksidovan prirodnim putem od strane mikroorganizama u ugljen-dioksid, vodu, neorganske soli i biomasu. Biofilter je prikazan na slici 2.140. Biofilteri se mogu podeliti na otvorene i zatvorene biofiltre.

Otvoreni biofiltri se sastoje od sloja poroznog (biofilterskog) materijala ispod kojeg se nalazi mreža cevi kroz koju se zagađeni vazduh uduvava u filter. Ovi filtri zahtevaju dugo vreme zadržavanja i zbog toga su često veliki. Mogu se koristiti tamo gde je protok otpadnog gasa relativno nizak. Ukoliko to nije slučaj, mogu se koristiti višeslojni biofiltri, gde se nekoliko slojeva postavlja jedan iznad drugog, što zahteva veliki prostor. U područjima za koje su karakteristične niske temperature (hladna klima), primena otvorenih sistema je ograničena.



Slika 2.140. Uobičajeni proces sa biofilterom

Zatvoreni biofiltri se sastoje od sloja materijala odgovarajućeg za mikrobiološku populaciju, koji je postavljen ispod distribucionog sistema kojim se biofilter snabdeva tokom zagađenog vazduha. Tok zagađenog gasa se uvodi u biofilter pomoću električnih ventilatora. Zagađeni gas se kreće od gore ka dole ili obrnuto. Ventilatori, ostatak ventilacionog sistema i biofilter su sačinjeni od materijala koji je otporan na koroziju (npr. koju izaziva kiseli gas), preteranu kondenzaciju i sakupljanje prašine/mulja.

DO NOT COPY

Većina biofiltera koji se koriste su otvorenog tipa, zbog toga što su jeftiniji od zatvorenih sistema, ali i manje efikasni. Zatvoreni biofiltri sa kontrolisanim punjenjem i kontrolom izlaznog gasa je najbolji odabir. Može se pretpostaviti da u većini slučajeva otvoreni sistemi često nemaju dovoljnu efikasnost uklanjanja zagađujućih materija i često ne podržavaju tehnologije kojima se VOC mogu ukloniti do zadovoljavajućeg nivoa. Zatvoreni moderni biofiltri se mogu unaprediti na način koji omogućavanja značajno smanjenje širokog opsega ksenobiotika.

U biofilterima mikroorganizmi se nalaze u zatvorenom prostoru, tačnije u zatvorenom fiksiranom sloju. Visina filter materijala se kreće između 0,5 m i 1,5 m, pri čemu je maksimalan broj slojeva dva, a nekada i tri. Zapremina (količina) otpadnog gasa koji se puni određuje se na osnovu visine punjenja i željenog vremena zadržavanja. Specifično punjenje mora biti 100-150 m^3/h po m^2, dok vreme zadržavanja mora biti 15-60 s.

Parametri, kao što su pH vrednost filter materijala, sadržaj vlage (relativna vlažnost gasa je oko 95 %, a mora biti čak i veća) i temperature ulaznog gasa utiču na kapacitet uklanjanja neprijatnih mirisa. Balans vlažnosti se reguliše pomoću ovlaživača ili skrubera, a nekada čak i kvašenjem filter materijala. Relativna vlažnost filter materijala ne sme biti veća od 60 %, kako bi se sprečilo zapušavanje. Uređaj za povećavanje vlažnosti mora biti zaštićen od zamrzavanja u područjima gde temperature mogu biti značajno manje od 0 °C.

Kada se tretira tok toplog/vrelog gasa (> 35 ºC), hlađenje je neophodno. Hlađenje se vrši ili mešanjem otpadnog gasa sa vazduhom ili uvođenjem skrubera ili izmenjivača toplote. Mokri skruberi se mogu koristiti kao predtretman u cilju smanjenja sadržaja prašine i drugih zagađujućih materija iz otpadnog gasa (naročito važno je uklanjanje zagađujućih materija koje nisu pogodne za biofiltraciju).

Potrebno vreme zadržavanja otpadnog gasa u cilju efikasnog smanjenja, npr. neprijatnih mirisa, zavisi od koncentracije polutanata. Opšte pravilo je da vreme zadržavanja najmanje mora biti 30 s do 45 s.

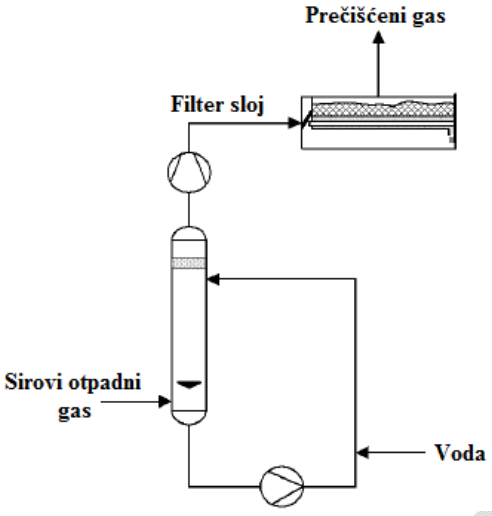
Kvalitet materijala i operativni uslovi procesa biofiltracije moraju biti takvi da se osigura zaštita protiv korozije. Uklanjanje kondenzovane vode iz cevi se mora vršiti redovno.

Konvencionalni proces biofiltracije je prikazan na slici 2.141. Ovaj proces uključuje mokri skruber kao predtretman.

Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija primenom biofiltera je nešto manja u odnosu na prethodno opisane tehnike i iznosi 75-95 % za VOC i neprijatne mirise i 80-90 % za toluen, stiren, estre karboksilnih kiselina i etanol. Efikasnost uklanjanja određenih jedinjenja koja izazivaju neprijatne mirise (npr. merkaptani, vodonik-sulfid) može biti i veća od 95 %.

Kao novi otpadni tok koji nastaje u procesu biofiltracije može se navesti procedna voda (zagađena produktima razgradnje kao što su nitrati, sulfati i organski materijali) i otpadni filter materijali, naročito organski materijali. Procedna voda se mora redovno dovoditi na postrojenje za tretman otpadnih voda. Organski filter materijali kao što su korenje drveća, treset, kompost, itd. se moraju odlagati na odgovarajući način na kraju njihovog radnog veka.

DO NOT COPY



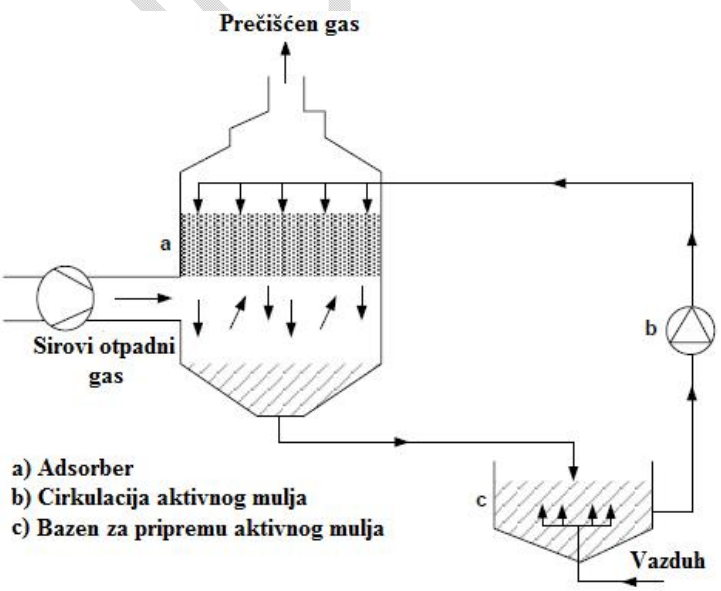
Slika 2.141. Konvencionalni biofilter

2.3.5. Bioskruberi

Bioskruberi predstavljaju kombinaciju mokrih skrubera (adsorpcija) i biološke degradacije (biodegradacije). Skruberska voda sadrži populaciju mikroorganizama koji vrše oksidaciju zagađujućih gasovitih jedinjenja. Mikroorganizmi su suspendovani u vodi. Na osnovu prethodno navedenog, uslovi za normalan rad bioskrubera su sledeći:

- postojanje mogućnosti "ispiranja" konstituenata otpadnog gasa;
- konstituenti otpadnog gasa moraju biti biodegradabilni pod aerobnim uslovima.

Bioskruber je prikazan na slici 2.142.



Slika 2.142. Uobičajena izvedba bioskrubera

Dizajn bioreaktora se zasniva na aktivnom mulju ili sistemu sa nosačem mulja. Mešavina mulja i vode se recirkuliše u reaktor. Adsorbovani polutanti se degradiraju u aeracionom

DO NOT COPY

tanku za mulj. Skruber toranj mora biti dizajniran na takav način da kontaktno vreme bude oko jedne sekunde, u zavisnosti od zagađujućih materija.

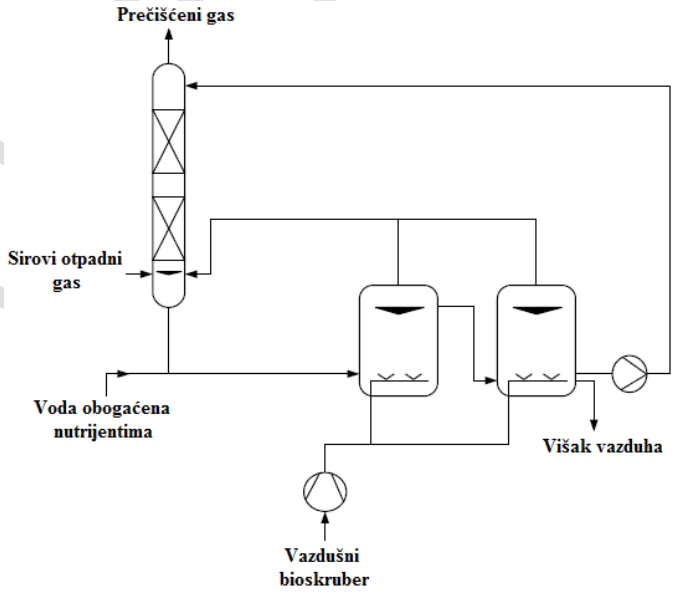
U bioskruber se na određene intervale ubacuje aktivni mulj, npr. iz biološkog (sekundarnog) tretmana otpadnih voda. U zavisnosti od sastava otpadnog gasa, efikasnost bioskrubera postaje zadovoljavajuća nakon perioda adaptacije, tj. nakon nekoliko nedelja. Ubacivanje (inokulisanje) unapred pripremljenih kultura je praksa u primeni bioskrubera za uklanjanje sumpornih jedinjenja (merkaptani, vodonik-sulfid, dimetil-sulfid, itd.) i hlorovanih jedinjenja (hlorovani metani ili etani). Uobičajeni proces bioskrubera je prikazan na slici 2.143.

Isparavanje (evaporacija) u kombinaciji sa mineralizacijom i doziranje nutrijenata (koji se dodaju u skruber tečnost da omogući optimalan rast i razvoj mikroorganizama i odnosi se na fosfor, azot ili kalijum) i/ili neutralizacionih agenasa obično povećava sadržaj soli u adsorbentu. Ovaj efekat može imati negativan uticaj na biološke procese, međutim, stabilni nivoi biodegradacije se mogu održati i u prisustvu soli koncentracije izražene preko el. provodljivosti do 5.000 μS/cm.

Mere za izbegavanje preteranog formiranja soli uključuju:

- uklanjanje adsorbenta na odgovarajući način i istovremeno dodavanje sveže vode;
- rad sa omekšanom vodom;
- zasićenje pare ulaznog toka otpadnog gasa.

Jedinjenja koja sadrže sumpor, hlor i/ili azot dovode do acidifikacije (formiranja sumporne, hlorovodonične i azotne kiseline), koja se kontroliše praćenjem pH vrednosti. Radni vek adsorbenta je oko 20-40 (maksimum) dana pre nego što se odlaže ili regeneriše/obnavlja.



Slika 2.143. Uobičajeni rad bioskrubera

Efikasnost uklanjanja VOCs, amonijaka i neprijatnih mirisa primenom bioskrubera je 80-90 % (VOCs), 80-95 % (amonijak) i 70-80 % (neprijatni mirisi). Zbog biološke aktivnosti

DO NOT COPY

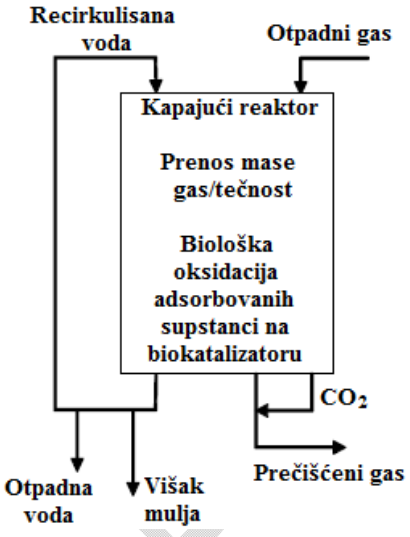
bioskrubera, cirkulaciona voda sadrži povećanu koncentraciju soli i mora se vremenom promeniti. Zagađena voda mora se dovoditi na postrojenje za tretman otpadnih voda. Višak aktivnog mulja i mulj na kraju životnog veka (ukoliko se ne regeneriše) moraju se tretirati i odlagati na odgovarajući način, npr. insineracija.

2.3.6. Kapajući biofiltri

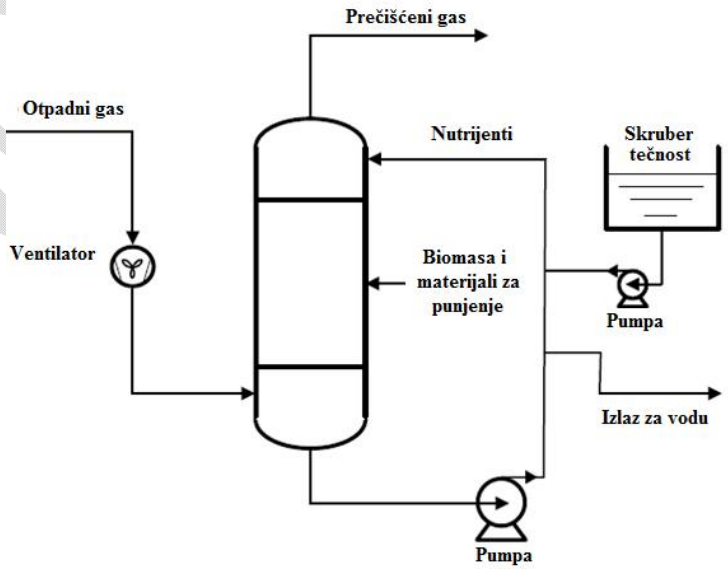
Kapajući biofiltri funkcionišu pod sličnim uslovima kao i bioskruberi, sa razlikom što su kod bioskrubera mirkoorganizmi fiksirani na nosačima. Rad kapajućeg biofiltera prikazan je na slici 1.144.

U kapajućem biološkom reaktoru, tečna faza se neprestalno cirkuliše kroz sloj inertnog materijala. Pakovanje unutar inertnog sloja sastoji se od materijala nepravilnog oblika, npr. nalik prstenju, kovanici, itd. ili strukturno pakovanog materijala. Prilikom odabira pakovanog materijala, potrebno je voditi računa da pri svakom koraku (čak i u slučaju naglog, preteranog formiranja mulja) reaktor neće biti dugoročno zagušen/začepljen. Površinske osobine moraju biti takve da se biofilm može čvrstu privezati na nju (slike 2.145).

Zgađujuće materija u otpadnom gasu i kiseonik se adsorbuju na vodenoj fazi i transportuju do biofilma, gde dolazi do biološke transformacije. Kvalitet transfera mase iz gasne u tečnu fazu i efikasnost reaktora u eliminaciji u osnovi zavise od nakvašene površine pakovanja. U cilju postizanja optimalnih rezultata tečna faza mora biti uniformno (jednako) raspoređena po površini biofilma.



Slika 2.144. Opšti prikaz rada kapajućeg biofiltra



Slika 2.145. Konvencionalno postrojenje sa kapajućim biofiltrom

Imobilizacija biomase i formiranje biofilma su pretežno prirodno kontrolisani procesi koji započinju nakon inokulisanja tečne faze. Kontinualno cirkulisanje tečne faze služi kako bi se snabdeli svi neophodni nutrijenti mikrobialnoj populaciji. Istovremeno, višak aktivnog mulja i proizvodi reakcija koji mogu imati inhibitorna svojstva (npr. hlorovodonik nastaje tokom

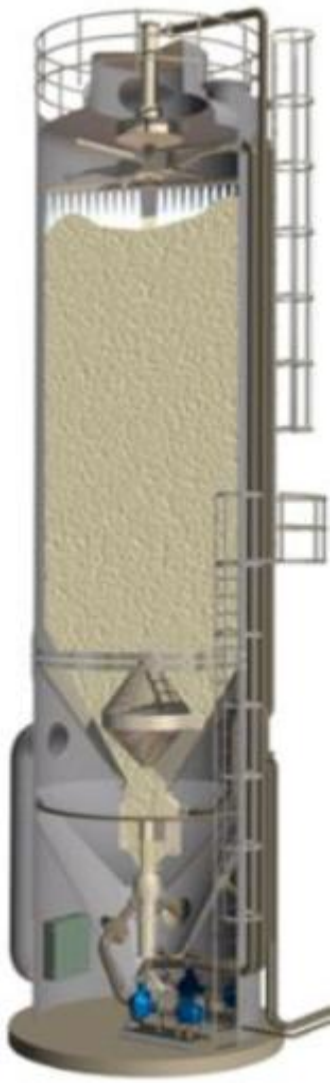
degradacije dihlormetana) se ispiraju iz reaktora. Najvažniji parametri tečne faze, kao što su pH, nutrijetni i soli, moraju se kontinualno kontrolisati.

Kao i u slučaju bioskrubera, tokom vremena javlja se povećani sadržaj soli u adsorberu. Mere za sprečavanje ove pojave uključuju: (i) uklanjanje adsorbenta na odgovarajući način i istovremeno dodavanje sveže vode; (ii) rad sa omekšanom vodom; i (iii) zasićenje pare ulaznog toka otpadnog gasa.

Efikasnost kapajućeg biofiltra u uklanjanju zagađujućih materija je slična kao i kod bioskrubera i iznosi 70-99 % za VOCs; 70-90 % za neprijatne mirise, merkaptane, etil-acetat, toluen i ksilen; 80-99% za amonijak, vodonik-sulfid, stiren i alkohole; 98-99 % za ugljen-disulfid i vinil-hlorid monomere. Novi tokovi zagađenja koji nastaju upotrebom kapajućeg biofiltra su gotovo isti kao i u slučaju bioskrubera i moraju na isti način se mora upravljati njima.

2.3.7. Kapajući filter sa pokretnim slojem

Kapajući filter sa pokretnim sloje (MBTF) predstavlja posebnu izvedbu (varijantu) kapajućeg biofiltra. MBTF se koristi za kombinovano (po mogućnosti i odvojeno) prečišćavanje otpadnih tokova: vazduha i vode.



Slika 2.146. Izgled MBTF

MBTF se pretežno sastoji od sintetičkog tanka. Tank se puni sa 50-150 m^3 specijalno oblikovanih sintetičkih kuglica. Na i unutar ovih užljebljenih kuglica se nalaze mikroorganizmi koji se razvijaju i rastu i vrše razlaganje zagađujućih materija koje dospevaju u tank. Netretirana otpadna voda se upumpava na vrhu reaktora pomoću podesive cirkulacione pumpe i raspoređuje po unutrašnjosti pomoću rotacione prskalice. Tretirana voda se odvodi u taložnik/bazen za neutralizaciju gde se talože čestice mulja. Netretirani vazduh se uduvava u reaktor zajedno sa vodom pomoću eksternog ventilatora. Na dnu postoji specijalni deo sa sitima koji omogućava dobro odvajanje vazduha i vode. Na kraju prečišćavanja tretirani vazduh se ispušta u atmosferu. Kao i kod svakog drugog biološkog prečišćavanja, deo dolazećih zagađujućih materija se transformišu u biomasu, zbog čega dolazi do povećanja biomase u rektoru. Ukoliko se ne vodi računa o ovome, može doći do začepljenja konvencionalnih kapajućih biofiltera, međutim, kod MBTF zapušavanja se sprečavaju pumpanje određenog broja biokuglica na vrhu reaktora, pri čemu, pomoću ciklona dospevaju na deo sa sitima. Veći deo biomase na kuglicama se otklanja pomoću ciklona i zatim uklanja sa sita. Očišćene kuglice se ponovo ubacuju na vrhu reaktora i koriste u procesu prečišćavanja. Odvojeni mulj se periodično uklanja.

Izgled MBTF je prikazan na slici 2.146.

DO NOT COPY

Efikasnost uklanjanja VOCs pomoću MBTF iznosti 80-95 %, dok za neprijatne mirise i stiren ta efikasnost iznosti >90 %, a za H_2S i mekraptane >98 %.

Kao novi otpadni tok koji nastaje primenom MBTF izdvaja se otpadni (višak) mulja, koji se mora obezvodniti i na odgovarajući način tretirati. Zagađena voda koja nastaje obezvodnjavanjem mulja i tokom rada MBTF vraća se na ulaz i prečišćava zajedno sa ostatkom otpadne vode koja se tretira.

2.3.8. Termička oksidacija

Termička oksidacija (često se još naziva i "insineracija", "termička insineracija" ili "oksidaciono spaljivanje") predstavlja oksidacioni proces zapaljivih gasova i jedinjenja neprijatnog mirisa koji su deo toga otpadnog gasa. Do ovog procesa dolazi zagrevanjem mešavine kontaminanata sa vazduhom ili kiseonikom, iznad tačke samozapaljenja, u komori za spaljivanje, i održavanje visokih temperatura dovoljno dugo da potpunim spaljivanje nastanu ugljen-dioksid i voda.

Nakon termičke oksidacije, glavni konstituenti tretiranog otpadnog gasa su para (vode), azot, ugljen-dioskid i kiseonik. U zavisnosti od sadržaja zagađujućih materija u sirovom otpadnom gasu i operativnih uslova uređaja za termičku oksidaciju, mogu biti prisutne i druge zagađujuće supstance u tretiranom otpadnom gasu, kao što su CO, HCl, HF, HBr, HI, NO_X, SO_2, VOCs, PCDDs/PCDFs, PCBs i jedinjenja teških metala. U nekim slučajevima je potreban predtretman ili naknadni tretman otpadnog gasa da se smanjio konačni sadržaj ovih, ali i drugih zagađujućih materija u tretiranom gasu.

U zavisnosti od temperature spaljivanja tokom glavne faze insineracije, isparljivi teški metali i neorganske komponente (npr. soli) su u potpunosti ili delomično isparile. Ove supstance iz otpadnog gasa se tranferuju u tretirani otpadni gas i leteći pepeo koji zaostaje. U procesu termičke oksidacije zaostaje mineralni ostatak: leteći pepeo (prašina) i teži čvrsti pepeo (donji pepeo).

Vreme, temperatura (oko 200-400 °C iznat tačke samozapaljenja), mešanje (turbolencije) i dostupnost kiseonika utiču na stepen i efikasnost procesa spaljivanja. Ovi faktori predstavljaju osnovne dizajn parametre za sisteme za oksidaciju VOC.

Spaljivanjem otpadnog gasa obično dolazi do formiranje neznatne količine dioksina, međutim, kada su prisutni halogenovani VOC, specijalni uslovi su potrebni kako bi se suzbilo nastajanje (sinteza) dioksina/furana (PCDDs/PCDFs). Ovi specijalni uslovi uključuju:

- temperatura > 1.100 °C (850 °C kada se vrši insineracija otpada sa manje od 1 % halogenovanih organskih supstanci);
- vreme zadržavanja > 2 s;
- sadržaj kiseonika > 3 %.

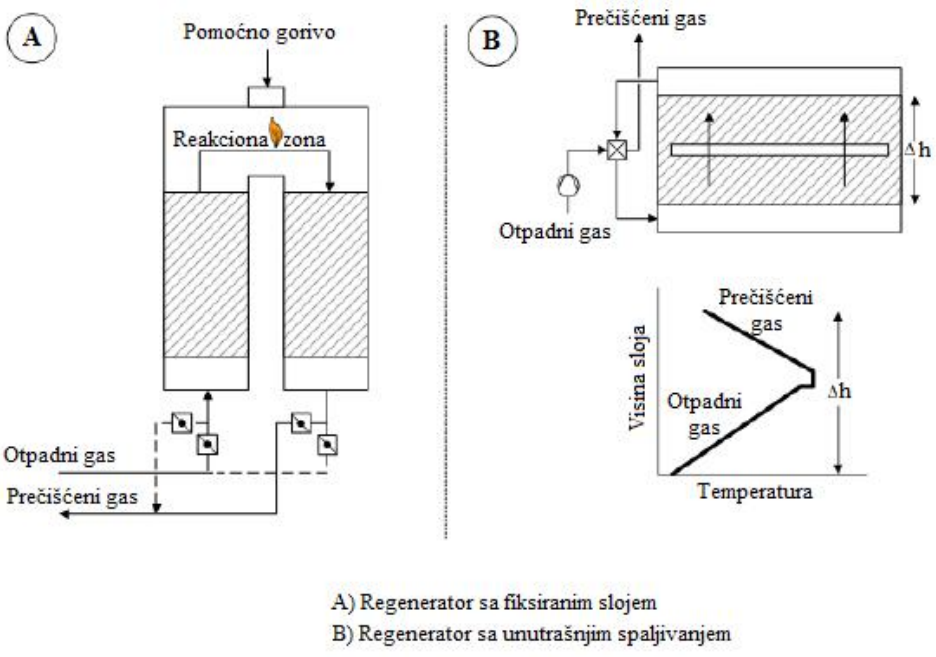
Pored navedenog, uslovi koji favorizuju formiranje dioksina/furana nakon tretmana spaljivanjem se moraju sprečiti. Ovo se postiše "brzim hlađenjem" gasova nakon procesa spaljivanja ispod temperatura potrebnih za formiranje dioksina/furana. Prethodno navedenim

DO NOT COPY

merama smanjuje se emisija PCDD/PCDF ispod 0,1 ng TEQ/m^3. Dodatni uređaji, npr. alkalni skruberi, su potrebni kako bi se uklonili halogenovodonici.

Postoje nekoliko uređaja za termičku oksidaciju koji se danas koriste:

- **ravni uređaj za termičku oksidaciju** koji se sastoji od komore za spaljivanje i ne podržava obnavljanje toplotne energije. Ova tehnika je slična spaljivanju pomoću baklji/gorionika.;
- **regenerativni uređaj za termičku oksidaciju**: otpadni gas ulazi u uređaj i prolazi kroz keramički izmenjivač toplote koji povećava temperaturu gasa gotovo do temperature na kojoj dolazi do oksidacije (proces predgrevanja). Oksidacija se odvija u komori za spaljivanje na temperaturi 800–1.000 °C pomoću gorionika. Potrošnja goriva gorionika se smanjuje zbog oslobađanja toplote. Posle spaljivanja gas prolazi kroz drugi keramički izmenjivač toplote, prenoseći toplotnu energiju koja se koristi za ponovni ciklus predgrevanja. Primer regenerativnog uređaja za termičku oksidaciju je prikazan na slici 2.147.
- **gasni motor i/ili parni bojler**, sa 57-67 % obnavljanja energije. Otpadni gas se spaljuje u motoru. Koncentracija ulaznog gasa se mora kontrolisati kako bi se osigurala efikasnost spaljivanja/gorenja u motoru. Ukoliko je to potrebno, prirodni gas se može dodati kako bi se gorivo ili otpadni vazduh razblažio. Nizvodno od glavnog uređaja se nalazi generator koji proizvodi električnu energiju. Motor se sastoji do katalitičkog konvertora (pretvarača) koji prvenstveno služi za oksidaciju ugljen-monoksida u otpadnom gasu. Motor je uparen sa parnim bojlerom u cilju iskorišćenja toplote koja se oslobađa. Bojler se puni vodom koja je predgrejana u procesu hlađenja motora. Sa niskim temperaturama spaljivanja, nastajanje NO_X nije značajno.



A) Regenerator sa fiksiranim slojem
B) Regenerator sa unutrašnjim spaljivanjem

Slika 2.147. Šeme dva različita regenerativna sistema za spaljivanje

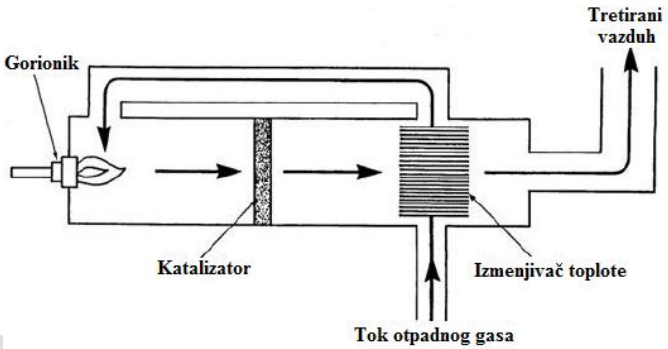
Kada se primenjuju mere, odnosno specijalni uslovi za smanjenje formiranja dioksina/furana, efikasnost uklanjanja zagađujućih materija pomoću uređaja za termičku oksidaciju iznosi 99 % (VOCs, prašina, CO, jedinjenja koja izazivaju neprijatne mirise i NO_2). Ukoliko se koristi naknadni tretman ili predtretman sirovog otpadnog gasa za uklanjanje zaostalih sumporovih i azotovih oksida, kao i dioksina/furana, onda jedini dodatni otpadni tok predstavlja otpadna voda (ukoliko se koriste mokre tehnike) ili zaostali materijal na filterima (ukoliko se koriste suve tehnike) koji se moraju tretirati na odgovarajući način.

2.3.9. Katalitička oksidacija

Uređaji za katalitičku oksidaciju rade na vrlo sličan način kao i uređaji za termičku oksidaciju, sa glavnom razlikom u tome što gas, nako što prolazi kroz deo za spaljivanje, prolaz kroz katalizator (katalizatorski sloj). Katalizator daje efekat povećanja stepena oksidacione reakcije, omogućavajući konverziju na nižim reakcionim temperaturama nego što je to slučaj kod termičke oksidacije. Katalizator, samim tim, omogućava upotrebu manjih uređaja. Princip rada uređaja za katalitičku oksidaciju je prikazan na slici 2.148.

Otpadni gas se zagreva pomoćnim gorionicima na oko 300-500 °C pre njegovog dospevanja do katalitičkog sloja. Maksimalna temperatura u praksi ne sme (dugo) biti veća od 700 °C.

Podela sistema katalitičke oksidacije se zasniva na razlikama u metodi kontakta između toka gasa i katalizatora. Koriste se sistemi sa fiksiranim sloje i sistemi sa fluidnim slojem.



Slika 2.148. Princip katalitičke oksidacije

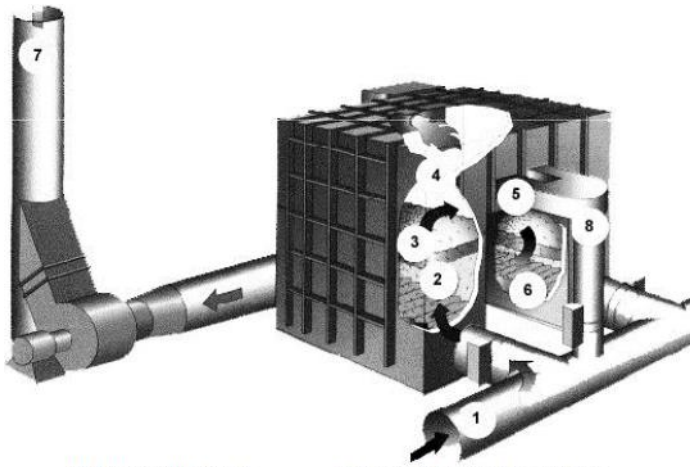
Uređaj za katalitičku oksidaciju sa fiksnim slojem zasniva se na upotrebi monolitnih katalizatora ili pakovanih (u sloju) katalizatora. Monolitni katalizator predstavlja porozni čvrst blok koji sadrži paralelne kanale koji se ne poklapaju (presecaju) i koji su postavljeni u ravni sa tokom vazduha. Prednost upotrebe ovih katalizatora je sporo trošenje materijala usled termičkog širenja/skupljanja u toku paljenja/gašenja i generalno manje razlike u pritisku. Pakovani (u sloju) katalizatori sastoje se od čestica postavljenih na cevima ili šupljim kalupima kroz koji gas prolazi.

Uređaj za katalitičku oksidaciju sa fluidnim slojem imaju prednost u veoma visokom prenosu (transferu) mase, iako su razlike u pritisku nešto veću u odnosu na upotrebu uređaja sa monolitnim katalizatorom. Kao prednost ovih uređaja se mogu se navesti efikasniji prenos toplote i veća otpornost na abraziju. Mana ovih uređaja ogleda se u tome što se, bez obzira na otpornost na abraziju, katalizator vremenom brže osipa/troši u odnosu na uređaje sa fiksnim slojem.

Katalizatori koji se koriste za oksidaciju VOC obično predstavljaju plemenite metale, kao što su platina, paladijum i rodijum, na keramičkim ili metalnim podlogama, ili neplemenite metale na keramičkim paletama, pojedinačni ili mešoviti oksidi metala (oksidi bakra, hroma, mangana, kobalta, nikla, itd.), često na mehaničkim nosačima. Katalizatori kao što su hrom-aluminijum, kobalt-oksid i bakar-oksid/mangan-oksid se koriste za oksidaciju gasova koji sadrže hlorovana jedinjenja. Katalizatori na bazi platinuma su pogodni za oksidaciju VOCs koji sadrže sumpor.

Kao i kod termičke oksidacije, iste izvedbe uređaja za katalitičku oksidaciju postoje. Uređaj za regenerativnu katalitičku oksidaciju je prikazan na slici 2.149.

U zavisnosti od primenjene metode katalitičke oksidacije, efikasnost uklanjanja zagađujućih materija varira i generalno iznosi: 90-99 % VOCs; 25-99,9 % prašine; > 98 % CO; 80-95 % jedinjenja neprijatnog mirisa.



Slika 2.149 Uređaj za regenerativnu katalitičku oksdiaciju

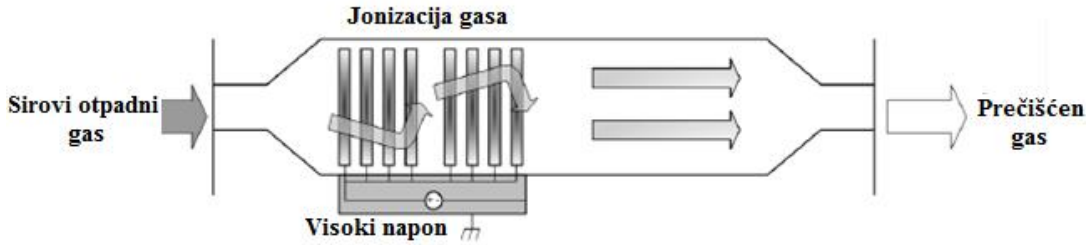
Radni vek katalizatora je obično oko dve godine, ali može biti i više. Nakon isteka radnog veka katalizatori se regenerišu ili odlažu kao hemijski ili čak opasan otpad. Kada se oksidišu VOCs koja sadrže sumpor i/ili halogena jedinjenja, dodatna emisije sumpor-dioksida i/ili halogenovodonika se očekuje. U tom slučaju, potrebno je primeniti tehnike smanjenja ovih jedinjenja iz tretiranog gasa.

2.3.10. Jonizacija

U toku jonizacije (još se naziva i tehnika sa direktnom hladnom plazmom) vazduh ili dolazni tok gasa se vodi kroz reakcionu komoru, gde podleže veoma jakom električnom polju (20-30 kV) generisanom pomoću elektroda, što dovodi do formiranja jona, slobodnih elektrona, radikala i drugih visoko reaktivnih čestica. U toku jonizacije ne dolazi do značajnog povećanja temperature. Visoko reaktivna jedinjenja izazivaju razlaganje i (parcijalnu) oksidaciju zagađujućih jedinjenja prisutnih u ulaznom/dolaznom gasu. Najreaktivnije čestice u ovom procesu su N, O i OH radikali. Oni formiraju azot (N_2), kiseonik (O_2) i vodu (H_2O). Ukoliko tok gasa dospeva direktno u plazma reaktor, on se ponaša kao elektrostatički precipitator sa efikasnošću uklanjanja prašine većom od 90 %. U cilju održavanja reaktora čistim, uređaj za (samo-) čišćenje se ugrađuje. Do čišćenja dolazi pomoću vibracije, komprinovanog vazduha ili vode. Uređaj za čišćenje nije potreban tamo gde otpadni vazduh ne sadrži prašinu. U direktnom tretmanu, uklanjanje organskih hemikalija je moguće. U

DO NOT C

slučaju ubacivanja (injektiranja) jonizovanog toka vazduja, dolazi do modifikacije molekula jedinjenja neprijatnog mirisa, i u manjoj meri uklanjanja organskog opterećenja (slika 2.150).



Slika 2.150. Uređaj za jonizaciju

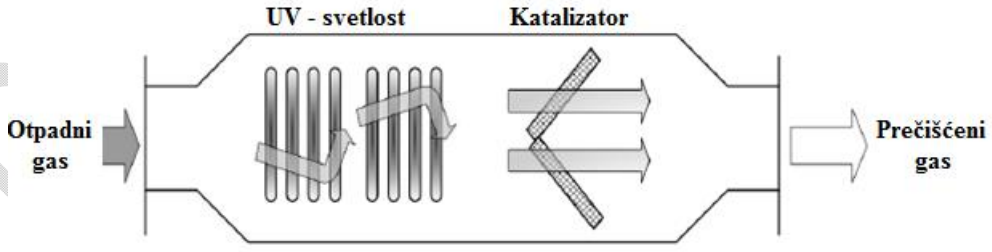
Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija primenom uređaja za jonizaciju je 80-99,9 % (u slučaju VOCs), odnosno 80-98 % (u slučaju jedinjenja neprijatnog mirisa i NO_X). Ne postoji dodatnih otpadnih tokova koji se javljaju u toku jonizacije, a koji su od značaja (mogu se javljati povećane koncentracije ozona koji se lako kontroliše).

2.3.11. Foto/UV degradacija

Ulazni tok otpadnog gasa prolazi kroz reakcionu komoru gde se vrši radijacija UV talasima (100–280 nm). Radijacija izaziva razlaganje neželjenih jedinjenja. Ovo razlaganje se odvija na dva načina:

- direktna fotoliza: jedinejnja kao što su VOCs, NH_3, H_2S i amini se direktno razlažu pomoću radijacije;
- oksidacija reaktivni oksidativnim radikalima: visoko reaktivni oksidativni radikali oksidišu jedinjenja koja se ne razlažu direktnom fotolizom ili pomoću proizvoda fotolize.

Šematski prikaz uređaja za foto/UV oksidaciju/degradaciju je prikazan na slici 2.151.



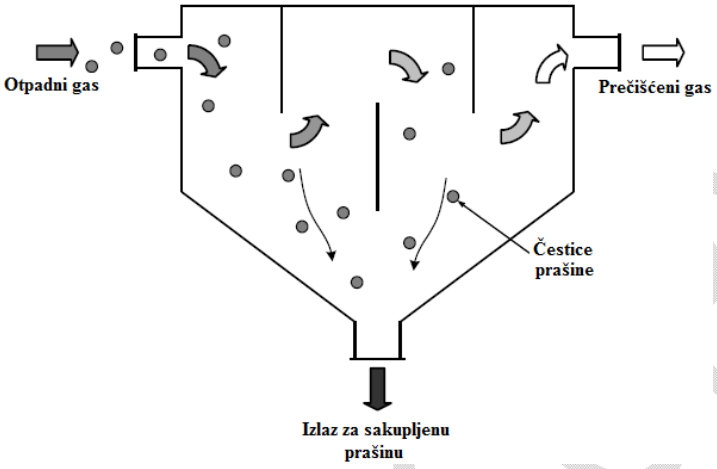
Slika 2.151. Uređaj za foto/UV oksidaciju

Neki dobavljači ugrađuju katalizator (aktivni ugalj) ili sekundarni set lampi sa drugačijim talasnim dužinama, nakon prve foto-oksidacije faze, u cilju postizanja što boljeg stepena uklanjanja zagađujućih materija. Ova dodatna faza takođe služi za razlaganje ostataka ozona.

DO NOT COPY

2.3.12. Taložna komora/gravitacioni separator

Tok otpadnog gasa se dovodi u komoru gde se prašina, aerosoli i/ili kapljice izdvajaju iz gasa, pod uticajem gravitacione/masene inercije. Efekat odvajanja se povećava smanjenjem zapremina gasa različitim dizajnom delova komore i predkomore, npr. konusni delovi, lamele, metalna nakrivljena sita (slika 2.152).



Slika 2.152. Taložna komora

Dizajn uređaja mora biti takav da osigura ujednačenu (uniformnu) brzinu raspodele unutar komore. U suprotnom dolazi do negativnih efekata na efikasnost. Ugradnja unutrašnjih prepreka u inertnom separatoru omogućava rad na većim brzinama, što omogućava upotrebu manjih uređaja. Mana se ogleda u tome što se povećava pad pritiska.

Ova tehnika spada u grupu predtretmana u kontroli zagađenja vazduha. Primenom ove tehnike smanjuje se sadržaj prašine u otpadnom gasu 10-90 %, čime se postižu emisioni nivoi od > 100 mg/m^3. Ukoliko se izdvojeni ostaci ne mogu ponovo koristiti moraju se tretirati i/ili odlagati. Izdvojena prašina često može da sadrži povećanu koncentraciju zagađujućih materija zbog čega se posmatra (i sa njom rukuje) kao opasan otpad.

2.3.13. Cikloni

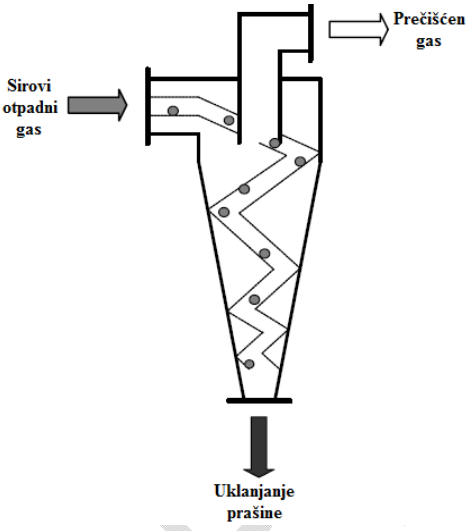
Konvencionalni cikloni imaju cilindrično telo sa konusnim dnom i po dizajnu su složeniji od gravitacionih taložnih komora, ali je u skladu sa tim njihova efikasnost uklanjanja čestica značajno veća. Cikloni su manje efikasni od elektrostatičog precipitatora, fabričkog filtera i venturi skrubera i veoma često se instaliraju kao prečistači pre ovih efikasnijih uređaja. Cikloni mogu biti različitih veličina i oblika kojima se uklanjaju čestice veće od 15 μm. Posebna im je karakteristika da nemaju pokretnih delova. Čestice ulaze u uređaj sa nosećim gasom koji duž zidova ciklona formira vorteks od vrha ka dnu. Struja gasa je zbog zidova ciklona prinuđena da skrene, ali velike čestice imaju veći moment sile i ne mogu to da isprate. Ove velike čestice udaraju u zid ciklona i padaju na dole gde se prikupljaju u levku na dnu uređaja. Gas dalje putuje duž ciklona, a zatim se sa njegovog dna diže vertikalno duž ose ciklona i putuje ka izlazi na vrhu uređaja. Ponovno propuštanje gasa omogućava da znatan deo čestica se izdvoji iz struje gasa, pri čemu istovremeno dolazi do zagrevanja zida ciklona. Šema ciklona prikazana je na slici 2.153.

DO NOT COPY

Mokri cikloni su visoko efektivni uređaji. Funkcionišu tako što prskalicama raspršivaju vodu na tok otpadnog gasa prilikom čega se povećava težina čestičnih materijala i samim tim povećava efikasnost uklanjanja finih materijala.

Postoji dva tipa ciklona: cikoni sa obrnutim tokom (protivstrujni) i protočni cikloni (sa pravim/ravnim tokom).

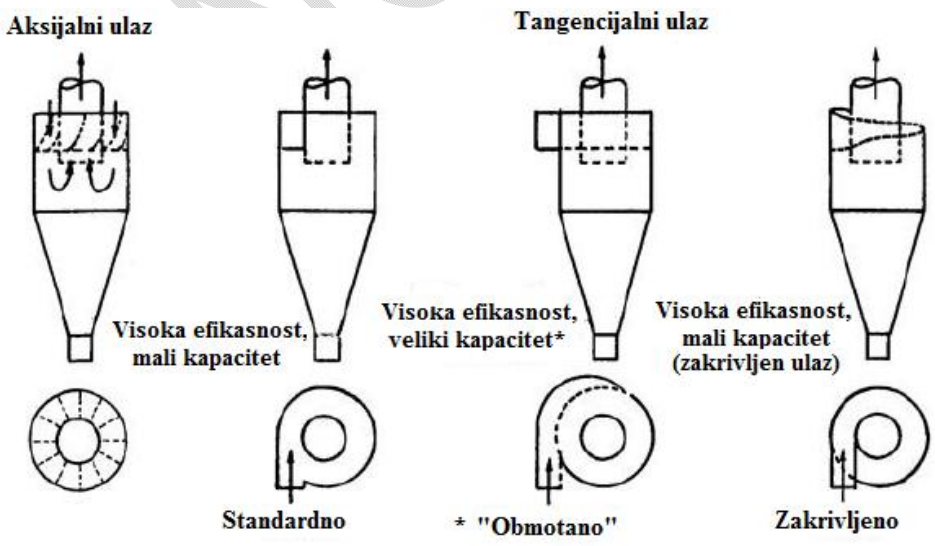
Cikloni sa obrnutim tokom (slika 2.154) se najčešće koristi i sastoji se od: (i) cilindrične ćelije sa konusnim dnom; (ii) levka za sakupljanje prašine; (iii) ulaz vazduha, aksijalni ili tangencijalni: I (iv) izlaz vazduha.



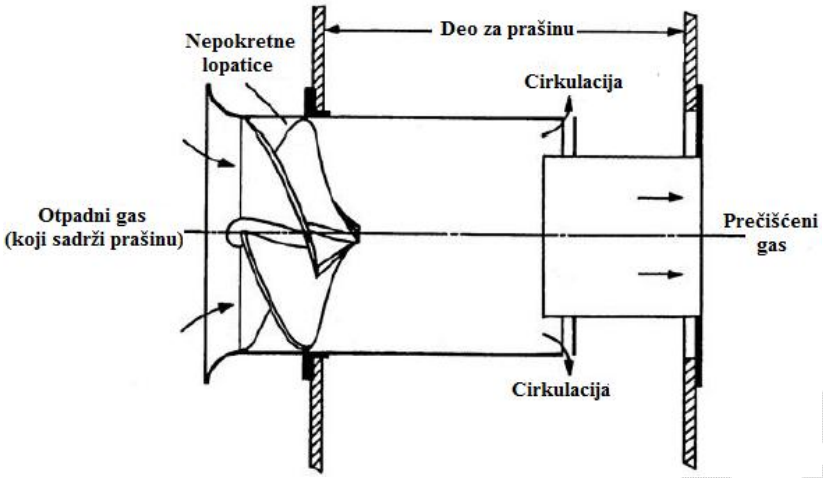
Slika 2.153. Šematski prikaz konvencionalnog ciklona

Protočni cikloni (slika 2.155) su opremljeni sa fiksnim ili pokretnim pokretačima (impelerima), ulazom za gas koji se kanališe u spiralu i zatim koncentriše na centru, a čestice u blizini zidova.

Efikasnost uklanjanja ciklonom za čestice različitih veličina u mnogome zavisi od dimenzija ciklona. Efikasnost pri određenom zapreminskom protoku je u najvećoj meri uslovljena dijametrom ciklona. Ukupna dužina tela ciklona definiše broj okreta u vorteksu (N) – što je taj broj veći, veća je i efikasnost. Dužina i širina inleta takođe je veoma važna za performanse ciklona, jer što manji inlet veća je brzina kretanja gasa kroz inlet, a time i veća efikasnost, ali istovremeno raste pad pritiska. Mali cikloni su efikasniji od velikih, ali imaju veći pad pritiska i ograničeni su zapreminskim protokom ulaznog gasa.



Slika 2.154. Različite izvedbe ciklona sa obrnutim tokom



Slika 2.155. Protočni ciklon

Manji cikloni mogu biti međusobno (serijski ili paralelno) povezani u veće sisteme (**multiciklone**), čime se povećava njihova efikasnost i kapacitet, ali su u tom slučaju veći troškovi i problemi održavanja. Velike čestice mogu biti izdvojene/sakupljene u prvom ciklonu, a manji, efikasniji cikloni mogu izdvajati/sakupljati sitnije čestice. Ovakva organizacija ciklona u multicikolonu može smanjiti unos prašine u drugi ciklon i na taj način izbeći problem abrazije (erozivnog delovanja otpadne struje gasa). Takođe, iako se znatan deo čestica odvaja već u prvom ciklonu, i u drugom će u određenoj meri doći do uklanjanja.

Ukoliko se izdvojena prašina ne može ponovo koristiti mora se tretirati i/ili odlagati. Izdvojena prašina često može da sadrži povećanu koncentraciju zagađujućih materija zbog čega se posmatra (i sa njom rukuje) kao opasan otpad. Optadna suspenzija prašine iz mokrih ciklona se mora tretirati u postrojenju za tretman otpadnih voda.

2.3.14. Elektrostatički precipitatori

Elektrostatički precipitator (ESP) predstavlja uređaj za kontrolu čestičnih materija koji koristi električnu silu da pomera čestice unutar otpadnog gasa u kolektorske ćelije. Naelektrisane čestice, podvrgnute dejstvu električnog polja, talože na elektrode koje privlače čestice, usled polja koje stvaraju. Svaka čestica može ili je mogla da primi naelektrisanje – pozitivno ili negativno. Naelektrisavanje čestica vrši se propuštanjem gasa sa prašinom kroz sistem elektroda, tako napravljenih da dolazi do pražnjenja u obliku korone. Korona se generiše u intenzivnom visoko neuniformnom električnom polju koje se nalazi oko žice (anode) - stanje koje nastaje primenom visokog napona između žica i kolektorskih elektroda.

Električno polje u blizini žice, ubrzava elektrone prisutne u gasu, brzinama dovoljnim da se izazove jonizacija gasa odnosno, elektroni nastali u koroni sudaraju se sa molekulima gasa, izbijajući iz njih elektrone. Joni proizvedeni kao rezultat korone, migriraju ka kolektorskim elektrodama, sudaraju se i “lepe” za čestice suspendovane u struji gasa, koje na taj način takođe postaju naelektrisane. Vezivanje jona rezultuje u gomilanju nealektrisanja, u magnitudi koja je određena brojem vezanih jona.

Naelektrisavanje čestica u prisustvu električnog polja rezultuje novom silom u pravcu kolektorskih elektroda. Magnituda sile zavisi od nelektrisanja i polja. Pod uticajem sile,

DO NOT COPY

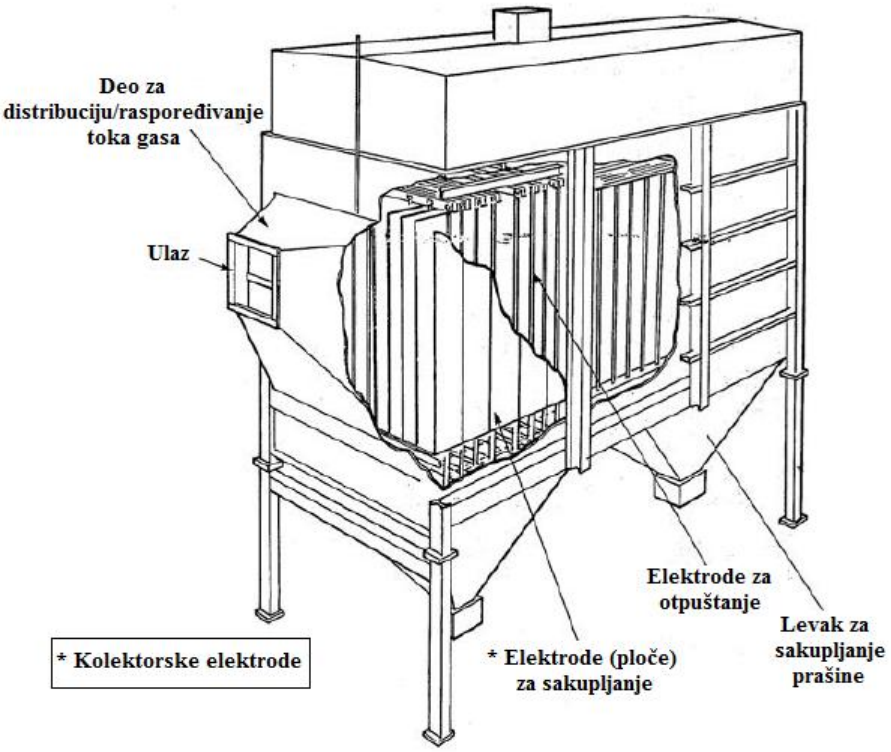
čestice se deponuju na kolektorskim elektrodama, na kojima se i zadržavaju kombinovanim dejstvom mehaničkih, električnih i molekulskih sila. Jednom sakupljene, čestice se uklanjanju koalescencijom (stapanjem dve kapljice u jednu) i odvođenjem u slučaju tečnih aerosola ili periodičnim zbacivanjem ili izazivanjem vibracija elektrode u slučaju čvrstog materijala.

Dovoljno debeo sloj prašine koji je nastao na kolektujućoj elektrodi, pada u smeštajne sanduke koji se nalaze ispod putanje kretanja gasa, i iz kojih se zatim izbacuje kao otpad. Sile koje potiču od naelektrisanja i molekulskog privlačenja omogućuju da zbačena prašina ostaje kao sabijena masa, sa dovoljno velikom brzinom slobodnog pada da bi mogla da stigne do sanduka. Ako se ovo ne ostvari, prašina može ponovo da uđe u noseći gas i da ne bude kolektovana. Potrebna voltaža iznosti 20-100 kV.

Postoji nekoliko tipova elektrostatičkih separatora:

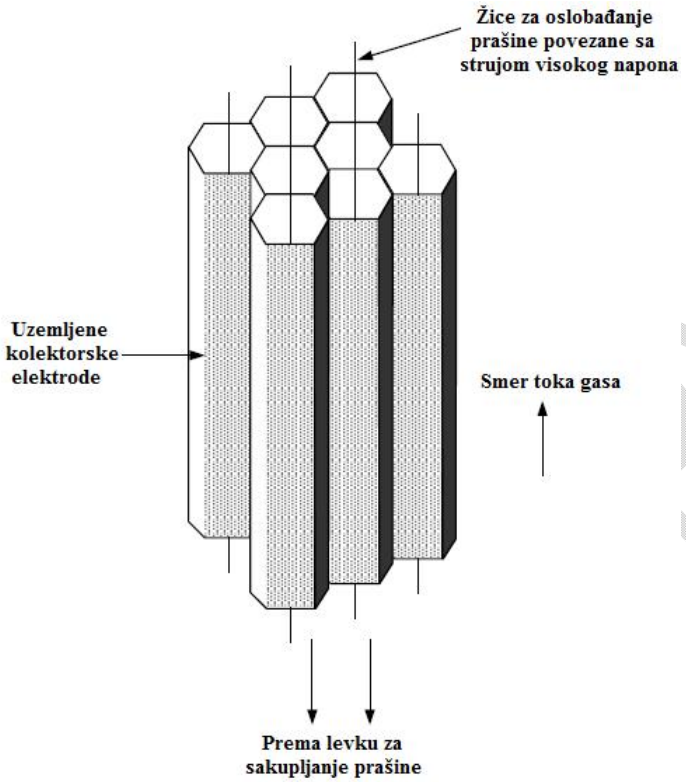
- pločasti elektrostatički separator sa suvom žicom;
- cevasti elektrostatički separator sa suvom žicom;
- pločasti elektrostatički separator sa mokrom žicom;
- cevasti elektrostatički separator sa mokrom žicom.

Kod pločastih ESP (slika 2.156), otpadni gas se kreće horizontalno i paralelno vertikalnim pločama. Visoko-voltažne elektrode predstavljaju dugačke žice postavljene između ploča. Svaki put toka gasa je tako napravljen da gas proće svaku od žica u jednoj sekvenci tokom prolaska kroz uređaj.



Slika 2.156. Pločasti ESP

Cevasti ESP (slika 2.157) sastoji se od cilindričnih kolektorskih elektroda i elektroda za pražnjenje, koje su smeštene u centru cilindra.

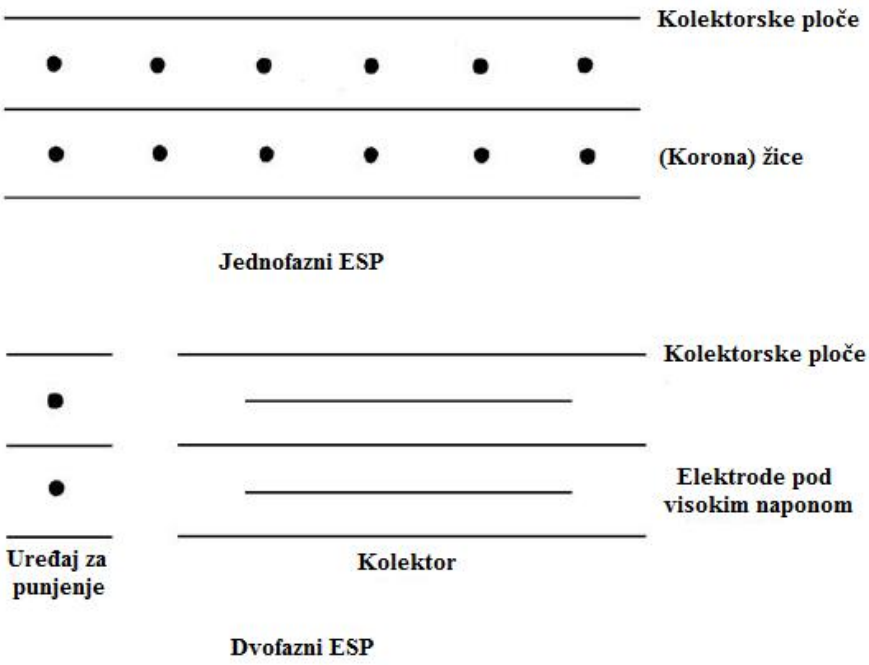


Slika 2.157. Cevasti ESP

Otpadni gas ulazi u cilindar u kojem se odvija precipitacija. Negativno naelektrisane čestice kreću se i sakupljaju se na uzemljenim kolektorskim elektrodama. Sakupljena prašina ili tečnost (kapljice, magla) uklanjaju se ispiranjem cevi uz pomoć vodenog spreja smeštenog direktno iznad cevi.

Kod suvih precipitatora sa paralelenim pločama, kolektorske elektrode (ploče) su paralelene i usklađene sa koronskom elektrodom. Ove elektrode i njihova povezanost mora biti dovoljno jaka da zbaci čestice i dovoljno izdržljiva da podnese na milone udaraca čestica. Iz tih razloga kolektorske ploče su obično napravljene od lakih metala pričvršćenog za strukturu precipitatora samo krajevima. Većina ESP je konstruisana tako da se faze naelektrisavanja i kolektovanje čestica odvijaju u istoj zoni – jednofazni precipitatori. Koriste se u slučajevima kada su koncentracije veoma velike, po nekoliko stotina mg/m^3 i pod različitim uslovima rada filtra.

Kod nekih aplikacija, naelektrisavanje čestica se odvija u jednom delu, koji je praćen drugim, sačinjenim od naizmenično naelektrisanih ploča. Električno polje odgovorno za kolekciju stvoreno je nezavisno od električnog polja korone – dvofazni precipitatori. Prednost je što se struja troši samo u stepenu gde se stvara korona, a to uslovljava relativno malu potrošnju energije. Međutim, u praksi im je primena ograničena na niske koncentracije prašine (obično manje od 100 mg/m^3). Osnovna razlika između jednofaznog i dvofaznog ESP je prikazana na slici 2.158.



Slika 2.158. Jednofazni i dvofazni ESP

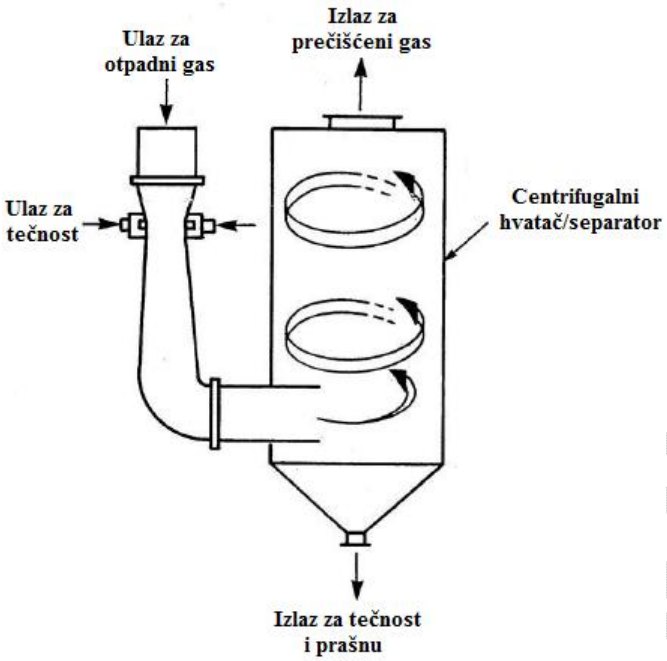
Efikasnost uklanjanja prašine upotrebom ESP (mokra i suva tehnika) je generalno veoma visoka (97-99,9 %). Upotrebom suve tehnike, izdvojena prašina se mora ponovo koristiti ili, ukoliko to nije moguće (što je češći slučaj) mora se tretirati i/ili odlagati. Primenom mokre tehnike, na kraju tretmana zaostaje suspenzija prašine koja se mora tretirati na postrojenju za tretman otpadnih voda.

2.3.15. Venturi skruber

O skruberima je već bilo reči napred međutim, Venturi skruberi imaju posebnu primenu u uklanjanju prašine iz vazduha. Da bi se postigla visoka efikasnost sakupljanja čestica po impakciji, mali diametar kapljice i velika relativna brzina između čestice i kapljice su obavezni. Ovo se često postiže u Venturi skruberu (VS) uvođenjem tečnosti za pranje pod pravim uglom u odnosu na veliku brzinu protoka gasa u grlu Venturi skrubera. Tečnost se uvodi u skruber prilikom čega se formira film tečnosti na zidovima koji se zatim atomizuje od strane gasa u Venturi grlu. Alternativno, tečnost se može raspršivati u Venturi grlo.

Brzina u Venturi grlu mora se povećati. Brzina na takvom suženju može da varira od 60 do 250 m/s. Ukoliko se voda uvodi u grlo tj. suženje, gas je “prinuđen” da se kreće velikom brzinom i da dovede do podele vodenih kapljica.Čestice u struji gasa tada imaju uticaj na proizvedene kapljice. Kretanje velike količine gasa kroz male konstrukcije daje veliku brzinu protoka, ali i veliki pad pritiska kroz sistem.

Efikasnost sakupljanja za većinu čestica povećava sa povećanjem brzine (i odgovarajuće povećanje pritiska kapi), jer voda je podeljena na veće i manje kapljice u odnosu na niže brzine. Veliki broj malih kapljica, u kombinaciji sa turbulencijom u delu grla tj. suženja, pruža brojne ciljeve impakcije tj. mete za sakupljanje čestica. Primer Venturi skrubera je prikazan na slici 2.159.



Slika 2.159. Venturi skruber

Problem koji se javlja sa ovom tehnikom je pojava erozije koja se javlja usled velike brzine kretanja u području Venturi grla. Grlo se često oblaže materijalom otpornim na abraziju kako bi se sprečila erozija. Venturi skruber mora biti izgrađen od nerđajućeg materijala dizajniranog za maksimalni radni vek. Konačni odabir materijala zavisi od faktora kao što su radna temperatura, abrazija, korozija i otpornost na hemikalije.

Pre Venturi skrubera obično nije potreban predtretman otpadnog gasa, jedino u slučaju vrelog gasa pri čemu je potrebno njegovo hlađenje pre tretmana.

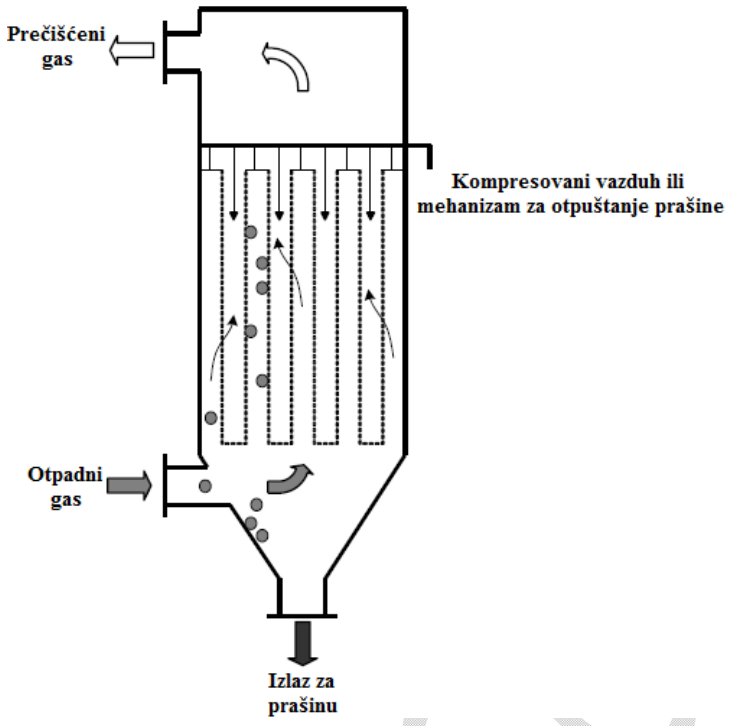
Efikasnost uklanjanja prašine Venturi skruberom iznosti 70-99 %. Pored prašine, primenom ovog skrubera uklanjaju se VOCs (70-99 %), SO_2, HCl (50-90 %), HF (50-90 %) i NH_3 (94-99 %).

Primenom venturi skrubera nastaje zaostali filter materijal koji se mora odlagati i (obično uvek) tretirati na odgovarajući način.

2.3.16. Vrećasti filter

U vrećastom filteru (kod nas je još i pogrešno naziva fabrički filter od engleskog naziva “fabric filter” što zapravo znači tkaninasti filter) otpadni gas prolazi kroz gustu tkaninu ili filc, što dovodi do sakupljanja čestičnih materija na datom materijalu (slika 2.160). Vrećasti filteri mogu biti u obliku listova, kasete ili vreće (poslednji oblik je najčešći) sa različitim brojem filtera grupisanih u jednu grupu, tj. jedinicu. Pogača (sakupljena prašina) koja se formira na filteru može značajno poboljšati efikasnost sakupljanja nove prašine.

DO NOT COPY



Slika 2.160. Vrećasti filter

Operativni uslovi utiču na odabir filter materijala. Najčešće korišćeni materijali su prikazani u tabeli 2.43.

Praktična primena vrećastih filtera zahteva veći prostor i veću površinu tkanine kako bi se izeglo stvaranje neodgovarajućeg pada pritiska. Nepovoljni pad pritiska dovodi do fugativne emisije prašine. Veličina/kapacitet skladišta za prašinu zavisi od odnosa između zapreminskog protoka vazduha i površine tkanine (A/C odnos). Odabir A/C odnosa zavisi od čestičnog opterećenja otpadnog gasa (kao i ostalih karakteristika) i metode čišćenja koja se koristi.

Tabela 2.43. Materijali koji se najčešće koriste za izradu vrećastih filtera

Opšti naziv materijala	Hemijska otpornost na:		Operativna temperatura (°C)	Materijal podržava spaljivanje
	kiseline	baze		
Poliester	Dobra	Slaba	132	Da
Poliakrilat	Dobra	Slaba	120	Ne
m-Aramid	Dobra	Dobra	200	Ne
Polifenilen sulfid	Odlična	Odlična	190	Ne
Etilen hlortrifluoretan	Odlična	Odlična	177	Ne
Politetrafluoreten	Odlična	Odlična	260	Ne
Poliamid	Dobra	Dobra	260	Ne
Staklo	Veoma dobra	Slaba	260	Ne
Nerđajući čelik	Dobra	Odlična	550	Ne
Keramika	Veoma dobra	Dobra	760	Ne

Intenzitet i frekvencija čišćenja su veoma važni u pogledu određivanja efikasnosti uklanjanja. Pogača sakupljene prašine pruža dodatnu efikasnost u uklanjanju fine prašine, pa samim tim prečesto ili prejako čišćenje smanjuje efikasnost uklanjanja prašine iz otpadnog gasa. Ukoliko je čišćenje previše retko ili neefetkivno, pad pritiska može biti preveliki.

Postoji nekoliko tipova vrećastih filtera:

- Vrećasti filteri obično su u obliku: cevi ili ravne ploče;
- Shodno načinu filtracije postoje: interna I eksterna;
- Mehanizmi čišćenja (samim tim i vrste vrećastih filtera) zasnivaju se na čišćenje: stresanjem; reversnim vazduhom; pulsnim mlazom: (i) pod visokim pritiskom 70-100 Psi; i (ii) pod niskim pritiskom, 7-14 Psi; akustičnim trubama (za dobijanje niske frekvencije 150-200 Hz – veoma dubok bas).

Za datu kombinaciju dizajna filtera koncentracija uklonjenih čestica kod vrećastog filtera je gotovo uvek jednaka, dok je ukupna efikasnost zavisna od opterećenja ulaznog otpadnog gasa čestičnim materijama. Bez obzira na to, efikasnost vrećastih filtera u uklanjanju čestičnih materija je veoma visoka, i to 99,0-99,9 %, dok su emisioni nivoi dioksina/furana nakon prečišćavanja ovim filterima manji od 0,1 ng/m^3 TEQ.

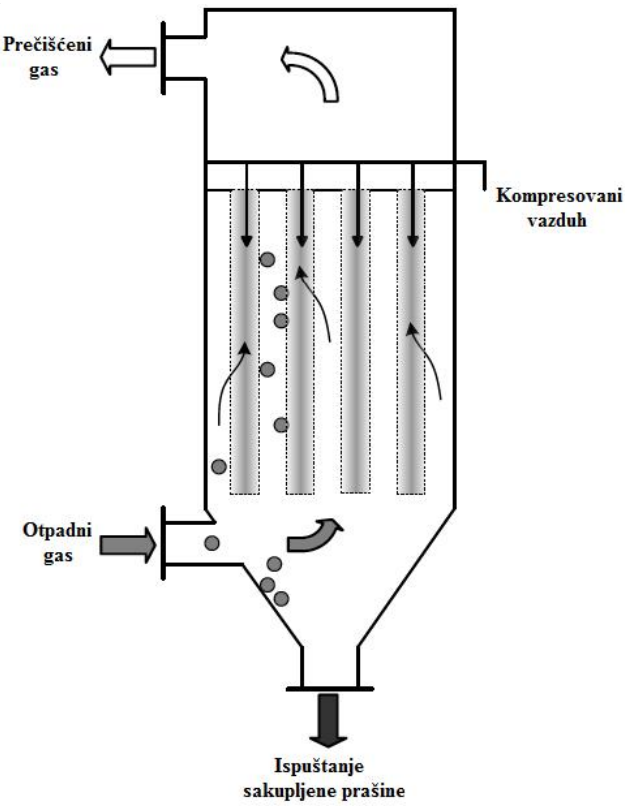
2.3.17. Keramički i metalni filteri

Keramički filteri. Kod keramičkih filtera (slika 2.161) zagađeni gas prolazi kroz filter materijal, u toku procesa sličnom kao kod vrećastog filtera. Razlika u odnosu na vrećasti filter se ogleda u tome što je filter materijal sačinjen od keramike.

Pored toga postoje izvedbe gde kisela jedinjenja kao što su HCl, NO_X, SO_X i dioksini bivaju ukonjeni. U tom slučaju, u filter materijal se postavlja katalizator i vrši se injektiranje reagenasa po potrebi.

Filter materijal keramičkog filtera se može koristiti na različite načine. Moguće je keramički materijal koristiti u obliku/sklopu/kombinaciji tkanine, filca, sinter elementa ili filter sveće. Efikasnosti uklanjanja prašine upotrebom ovih filtera iznosti 99,9 %.

Metalni filteri. Kod metalnih filtera, površinska filtracije se izvodi pomoću elemenata sinterovanog



Slika 2.161. Keramički filter

DO NOT COPY

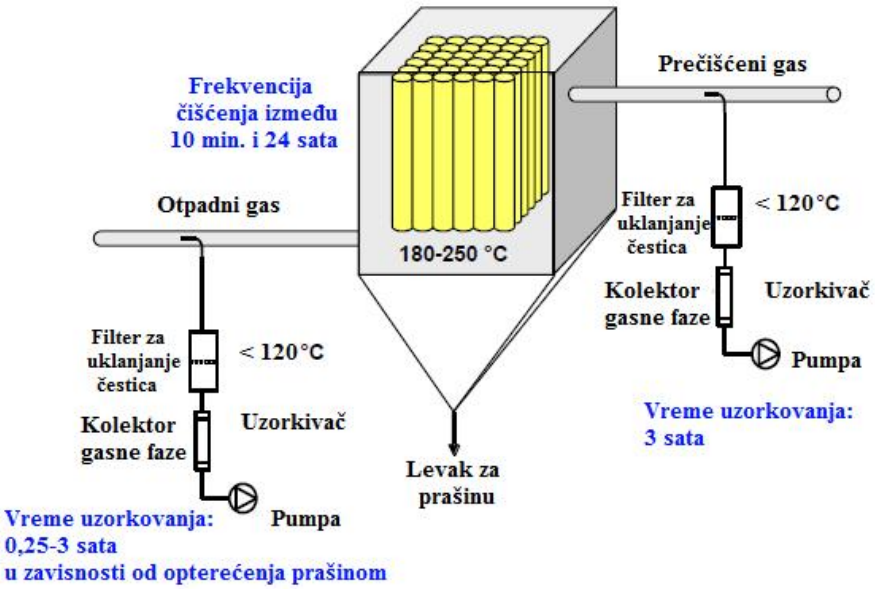
poroznog filtera. Metalni filteri mogu podneti temperature do 1.000 °C i pritiske do preko 69 bara. Filter materijal sinterovanog/poroznog metala se obično koristi u automatizovanim uređajima, tamo gde drugi filteri nisu pogodni, najčešće zbog prevelike radne temperature (> 300 °C). Elementi metalnog filtera se lako mogu čistiti pomoću kompresovanog vazduha, azota ili procesnog gasa, u zavisnosti od sastava i frevencije čišćenja. Efikasnosti uklanjanja prašine upotrebom ovih filtera iznosti 99,9 %.

2.3.18. Katalitička filtracija

Katalitička filtracija predstavlja uklanjanje gasovitih jedinjenja praćeno odvajanjem čestica (slika 2.162). Katalitičku filtraciju je moguće uporediti sa radom vrećastog i keramičkog filtera. Razlika se ogleda u filter materijalu. Katalitičke filter se obogaćuje sa katalizatorom (obično katalizator na bazi titanijuma/vanadijuma) koji uništava polutanta reakcijom katalitičkog gasa (npr. oksidiše dioksine i furane ili redukuje NO_X kada se ubace (injektiraju) amonijak ili urea). Katalizator je efikasan i u oksidaciju VOCs, ukoliko je radna temperatura pogodna (> 220 °C). Izdvojena prašina se uklanja/vadi i reciklira/ponovo koristi ili odlaže.

Katalitički filter se običo sastoji od proširene politetrafluoroetilen (ePTFE) membrane razvučene preko katalitičkog filc supstrata. Takođe se često pravi i od keramičkih elemenata male gustine (nazivaju se i sveće) u kojima je integrisan katalizator.

Katalizator se postavlja unutar filc supstrata. Katalitički filter se ugrađuje u modul u jedinici sa vrećama (*eng. baghouse*) na takav način da se lako može staviti i menjati u postojećem uređaju.

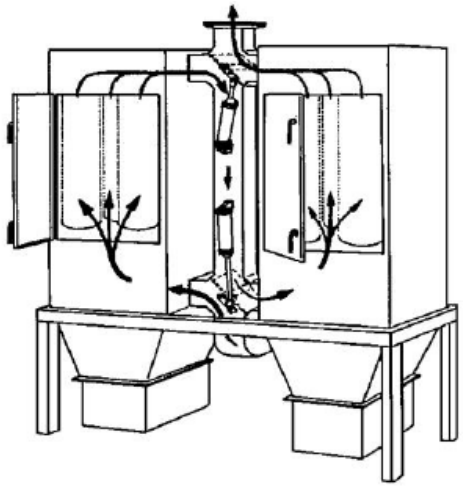


Slika 2.162. Katalitički filter sa prikazanom jedinicom sa vrećama

U kombinaciji sa neutralizacijom (npr. dodavanjem $NaHCO_3$ ili kreča pre ulaska u filter) i uređajima za adsorpciju, katalitička filtracije se može koristiti za efikasno smanjenje kiselih polutanata (npr. HCl, SO_2, HF), teških metala, prašine (99 %), NO_X i dioksina/furana (99 %).

2.3.19. Dvostepeni filter za prašinu

Dvostepeni filter za prašinu sastoji se od metalnog sita (gaze) kao filter materijala. Filter pogača se sakuplja u prvoj fazi filtracije, a sama filtracije se odvija u drugoj fazi. U zavisnosti od pada protiska, druga faza može biti i čišćenje, a sistem menja faze, odnosno prva faza postaje druga i obrnuto. Mehanizam uklanjanja izfiltrirane prašine mora biti ugrađen u uređaj. Prašina pada na dno komore gde se mora ukloniti. Primer dvostepenog filtera je prikazan na slici 2.163.



Slika 2.163. Dvostepeni filter za prašinu

Metalna gaza ima veći kapacitet opterećenja u odnosu na vrećasti filter zbog čega je dovoljna manja filter površina (npr. manje filter materijala). Ova prednost se često ne može iskoristiti zbog primene dvostepenog sistema.

Primenom dvostepenog filtera postiže se smanjenje emisionih nivoa prašine na 1-20 mg/m^3.

2.3.20. Apsolutni filter

Apsolitni filter (npr. HEPA = visoko-efikasni filter za uklanjanje čestica iz vazduha, ULPA = filter za vazduh, sa ulta-malim prolaskom (penetracijom)) obuhvata upotrebu papira ili matiranih staklenih vlakana kao filter medijuma upakovanih tako da se postiže vioska gustina. Tok otpadnog gasa prolazi kroz filter medijum, gde se čestične materije odvajaju i sakupljaju. Filter pogača koja se formira na filteru povećava efikasnost sakupljanja.

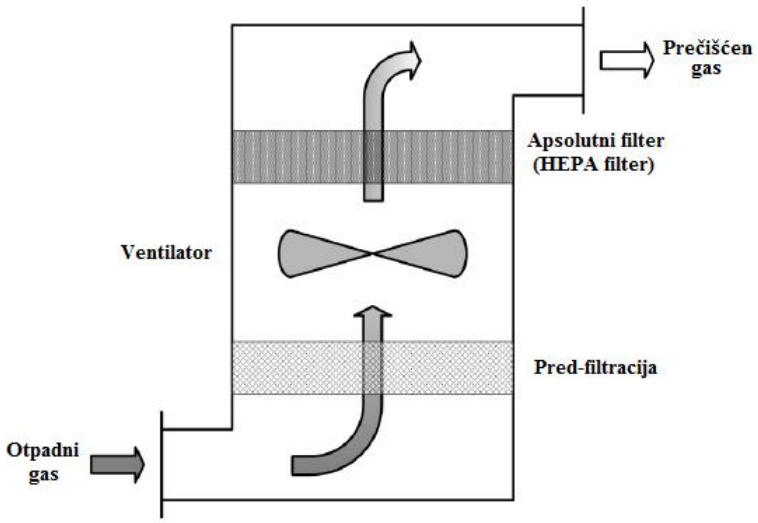
Uobičajeni dizajni apsolutnih filtera su kockaste (kutija) filter ćelije i cilindrične (cevaste) filter ćelije. U prvom dizajnu apsolutnih filtera naborani filter materijal se postavlja na čvrsti kockasti okvir napravljen od drveta ili metala. Vazduh protiče od prednjeg dela filtera ka zadnjem delu. U cilindričnim ćelijama, metalnim poklopcima se fiksira filter materijal sa jedne strane. Vazduh protiče od spolja ka unutrašnjosti filter.

Filter se može postaviti direktno u cev ili posebno kućište. Pre ulaska u apsolutni filter, otpadni gas/vazduh se mora prefiltrirati u cilju uklanjanja čestica velikog prečnika, što čini apsolutni filter najčešćim izborom za konačni tretman otpadnog toka gasa. Apsolutni filter se

DO NOT COPY

najčešće koristi za uklanjanja ultrafinih čestica ili nanočestica (npr. iz procesa proizvodnje nanomaterijala) i tamo gde je zapreminski protok otpadnog gasa relativno manji.

Broj filter ćelija u uređaju određuje A/C odnos. Apsolutni filteri se obično ne čiste, jer u toku procesa čišćenja dolazi do oštećenja/abrazije filter materijala. Šematski prikaz apsolutnog filtera je dat na slici 2.164.



Slika 2.164. Apsolutni filter

Apsolutni filteri su vrlo efikasni za uklanjanje čestica prašine, nanočestica (prečnika između 0,1 μm i 0,001 μm) i toksičnih i opasnih čestica, kao što su većina teških metala. Efikasnost uklanjanja za pomenute čestice iznosti 99,9 %.

2.3.21. Visoko efikasni vazdušni filter (HEAF)

HEAF predstavlja filter sa ravnim dnom (slojem) u kome se aerosoli kombinuju sa kapljicama. Visoko-viskozne kapljice zaostaju na filter tkanini i mogu vremenom zapušiti filter. Kada nije moguće postići željenu razliku u pritisku tada se filter tkanina mora zameniti novom, čistom, što je moguće izvršiti tokom kontinualnog rada filtera, jer je filter tkanina u obliku rolne. Tretirani gas napušta uređaj za tretman kroz filter za maglu koji uklanja zaostale kapljice.

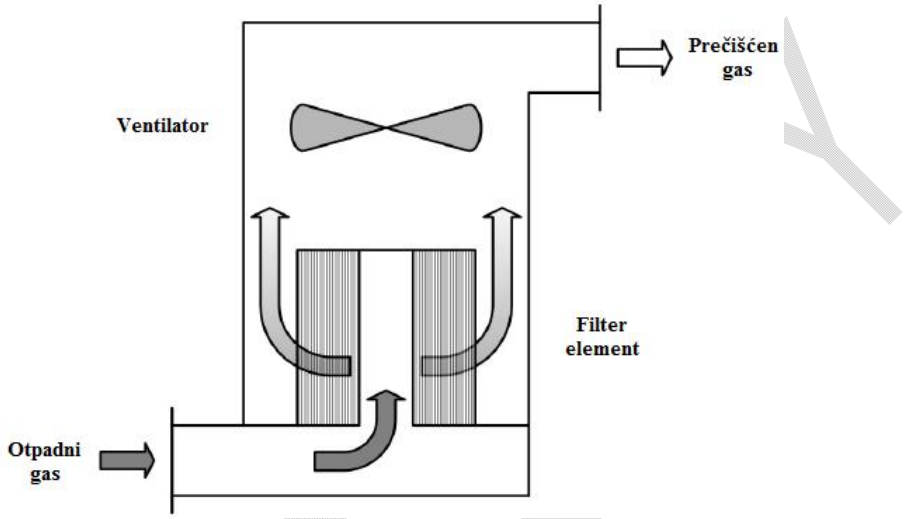
Efikasnost uklanjanja aerosoli i kapljica primenom HEAF-a iznosti 99 %.

2.3.22. Demister

Najčešće upotrebljeni demister (uljani filter, eliminator vlage/magle) su filteri sa mrežastim podlogama. Oni se najčešće sastoje od umreženog ili pletenog metalnog ili sintetičkog materijala nasumično ili specifično postavljenih unutar kućišta. Čvrste čestice prašine zaostaju na filteru sve dok ne dođe do zasićenje kada se čiste ispiranjem (vazduhom ili ređe vodom). Kada se demister koristi za uklanjanja kapljica, pare i/ili aerosoli, najčešće se samoprečišćava, dreniranjem tečnosti. Dimenzija filtera zavisi od brzine toka otpadnog gasa, karakteritika gasa i opterećenja filtera.

Demisteri su tako napravljanji da uklanjaju čestice određenog prečnika. Zbog potencijalna za zagušivanje/začepljenje potrebno je redovno pranje. Ukoliko se filter ne samoprečišćava, a pranje ne vrši redovono, zagađujuće materije se mogu stvrdnuti duboko unutar podloga, nakon čega ispiranje podloga nema efekta.

Demisteri se često integrišu sa drugim tehnikama prečišćavanja, npr. sa skruberima za gas. Šematski prikaz uobičajene izvedbe demistera je prikazana na slici 2.165. Efikasnost uklanjanja aerosoli i čestica primenom ovih filtera iznosti 99 %.



Slika 2.165. Demister

2.3.23. Injektovanje sorbenta (suvog, polu-suvog i vlažnog sorbenta)

Reakcija koja se odvija injektovanjem sorbenta zasniva se na uvođenju reaktivnog materijala u diseprgovani zagađeni gas. Ovi materijali reaguju sa SO_X vrstama i formiraju čvrste materije koje se lako naknadno uklanjaju iz toka (najčešće pomoću filter, npr. vrećastog filtera).

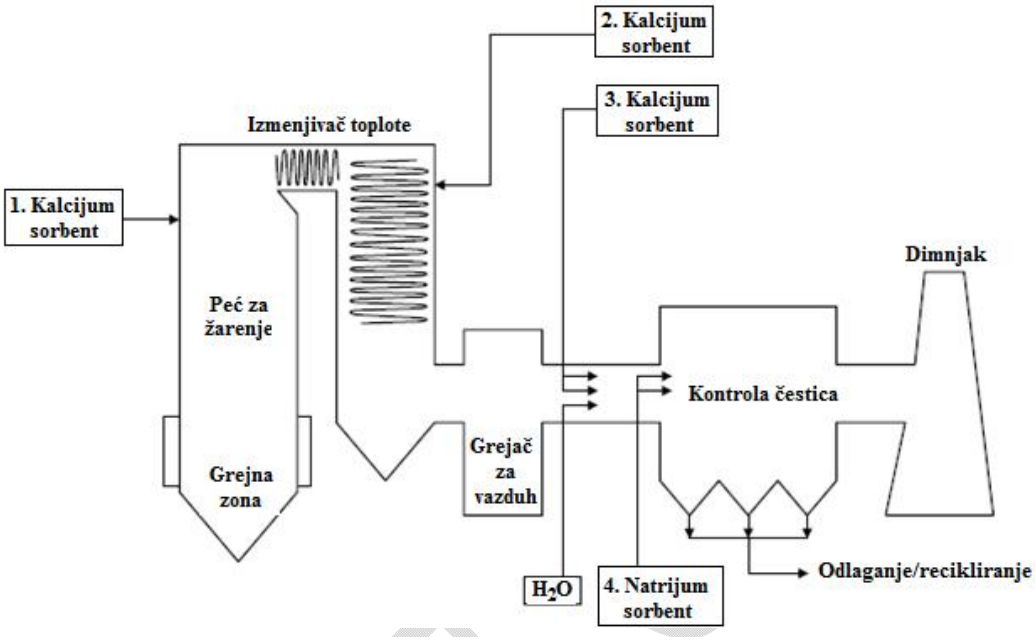
Sorbenti koji se najčešće koriste su: (i) krečnjak i njegovi derivati; (ii) dolomit i njegovi derivati; (iii) natrijum-bikarbonat; i (iv) natrijum-karbonat.

Konačan odabir sorbenta zavisi od procesnih uslova (temperatura, protok, vlažnost, sadržaj zagađujućih materija) i njegove dostupnosti. Ovi sorbenti su veoma efikasni u uklanjanju kiselih gasova, konkretno HCl i HF. Ovi kiseli gasovi se mogu obnoviti i ponovo koristiti ukoliko postoji predtretman otpadnog gasa (npr. mokri skruber).

Postoje tri različita tipa tehnika za injektiranje sorbenta:

1. injektiranje suvog sorbenta;
2. injektiranje polu-suvog (ili polu-vlažnog) sorbenta;
3. injektiranje vlažnog sorbenta.

Kod prvog tipa injektiranja, fini praškasti sorbent se injektira u tok otpadnog gasa ili se dodaje u reakcionom tornju (što je efikasnija metoda). Sorbent se može injektirati u tok otpadnog gasa sa različitih pozicija u zavisnosti od temperature i drugih uslova, birajući najreaktivnije mesto. Ovo je prikazano na slici 2.166.



Slika 2.166. Injektiranje suvog sorbenta za uklanjanje sumpor-dioksida (pozicije injektiranja)

Najčešće korišćene pozicije (mesta) injektoranja i sorbenti su:

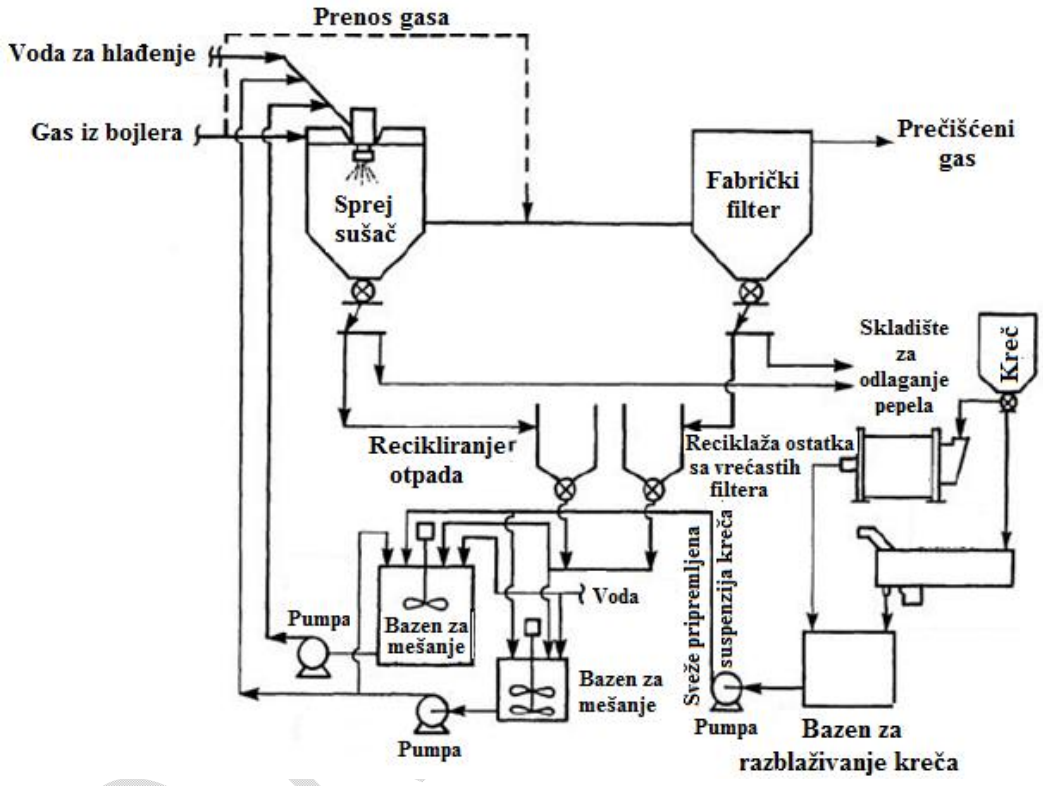
- injektiranje krečnjaka u peći na temperaturi između 1.100 °C i 1.250 ºC;
- injektiranje gašenog kreča u izmenjivač toplote na temperaturi od oko 550 °C;
- injektiranje gašenog kreča na izlazu iz peći na relativnos visokoj vlažnosti na temperaturama od 5-15 °C iznad temperature zasićenja protočnog gasa (*eng. flue-gas*);
- injektiranje jedinjenja na bazi natrijuma (npr. natrijum-bikarbonat) na izlazu iz peći, tačnije između izmenjivača toplote i uređaja za uklanjanje čestičnih materija, na temperaturi između 140 i 250 °C, ili, ukoliko to filter materijal dozvoljava, na temperaturi do 400 °C.

Upotreba vrećastog filter je prva opcija, jer se reakcija može nastaviti sa neizreagovanim sorbentom zaostalim na filteru. Ukoliko se koristi elektrostatički precipitator (ESP), odabrano mesto injektiranja sorbenta je u reaktor, kako bi se sigurno obezbedilo dovoljno reakciono vreme od nekoliko sekundi između sorbenta i otpadnog gasa, pre njegovog dospevanja do ESP.

Usled mogućnosti rada na relativno visokim temperaturama i njegove visoke efikasnosti u uklanjanju SO_2, proces sa suvim natrijum-bikarbonatom se može koristiti za pripremu otpadnog gasa za tretman selektivnom katalitičkom redukcijom (SCR), bez predgrevanja pre

ulaska u SCR uređaj. Na ovaj način štedi se energija i smanjuju se troškovi što je od velikog značaja za operatera, ali i konačno za životnu sredinu.

Kod injektiranja polu-suvog sorbenta, sorbent se dodaje u obliku suspenzije ili rastvora (kapljica) u reakcionu komoru tako da dolzi do kontinualnog isparavanja tečnosti tokom reakcije. Rezultat ovog procesa je suvi proizvod koji se sakuplja sa dna komore ili uređaja za sakupljanje čestica. Ova tehnika prikazane je na slici 2.167, konkretno na primeru upotrebe vrećastog filtera kao uređaja za uklanjanje čestica koji se može zameniti i sa ESP.



Slika 2.167. Uređaj za injektiranje polu-suvog sorbenta

Uređaji za injektiranje polu-suvog sorbenta se sastoje od:

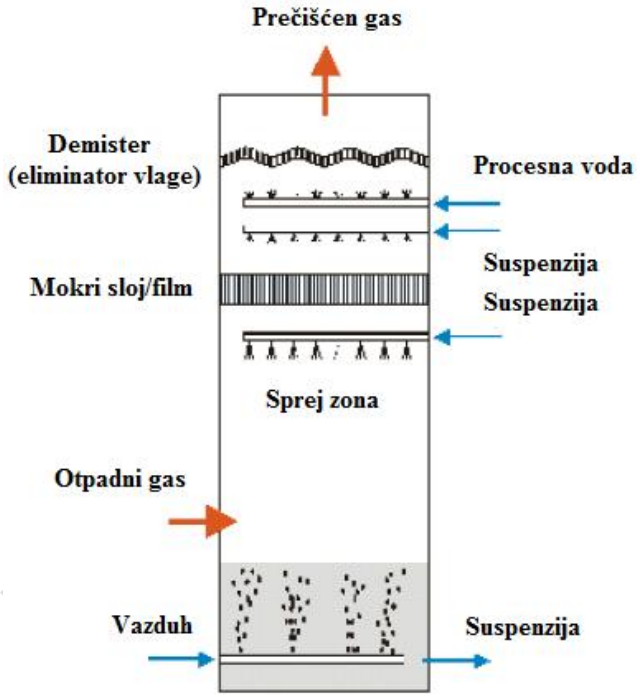
- uređaja za sušenje sprejom, tj. atomizera i reakcione komore (toranj ili cev - kapljice i otpadni gas se kreću kontrastrujno jedno naspram drugog);
- potrebne opreme za suspenziju/tečnost (krečni mulj ili natrijum-karbonat/bikarbonat rastvori);
- uređaj za uklanjanje/sakupljanje čestica (npr. ESP);
- uređaj za recirkulaciju čestica.

Injektiranjem vlažnog (mokrog) sorbenta, SO_2 se uklanja iz otpadnog vazduha adsorbcijom u direktnom kontaktu sa suspenzijom baznog sorbenta (npr. vodena suspenzija fino granulisanog krečnjaka, krečnog mleka i morske vode). Otpadni gas koji ulazi u uređaj mora biti propremljen, odnosno prolazi kroz odabrani uređaj za kontrolu čestica i izmenjivač toplote. Nakon tretmana, otpadni gas dodatno tretira u demister nakon čega se ispušta u

atmosferu. Reakcioni produkti se sakupljaju iz adsorbera i šalju na obezvodnjavanje i dalju obradu.

Injektiranje krečnjaka je jedan od najčešće korišćenih metoda i sastoji se od sledećih procesa (slika 2.168):

- adsorpcija SO_2 pomoću skruber tečnosti u pH opsegu od 4-5,5, pri čemu kao primarni proizvod nastaje kalcijum-bisulfit ($Ca(HSO_3)_2$);
- oksidacija bisulfita do sulfata;
- kristalizacija nastalog gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$);
- izdvajanje kristala gipsa iz rastvora.



Slika 2.168. Skruber sa krečnim mlekom

Čvrsti deo u skruber procesu prvenstveno predstavlja gips u koncentraciji od 100 do 120 g/l. Moderne jedinice za spaljivanje rade sa relativno bogatim mešavinama, a sadržaj kiseonika u otpadnog gasu često nije dovoljan za potpunu oksidaciju bisulfata, što zahteva dovođenje vazduha. Uređaji su obično opremljeni sa demisterima.

Stepen desulfurizacije zavisi od odnosa tečnost/gas (L/G). Poprečno mešanje (turbulencija) između tečnosti i gasa se može povećati povećanjem protoka gasa, što posledično povećava stepen desulfurizacije. Da bi se smanjila koncentracija hlorida u skruber tečnosti ispod 30 g/l, deo ove tečnosti se uklanja iz procesa i tretira u cilju smanjenja sadržaja teških metala i HPK. Sveže krečno mleko se dodaje da se nadomeste gubici.

Najbolja efikasnost u uklanjanju zagađujućih materija se postiže kada nakon injektiranja sorbenta i poresa sorpcije, otpadni gas podleže filtraciji vrećastim filterima. Na ovaj način

postiže se značajno smanjenje SO_2 (10-95 %), SO_3 (95-98 %), HCl (80-98 %) i HF (75-98 %), a konačna efikasnost procesa zavisi od primenjene tehnike injektiranja sorbenta.

2.3.24. Selektivna redukcija NO_X

Selektivna redukcija NO_X (selektivna ne-katalitička redukcija (SNCR) i selektivna katalitička redukcija (SCR)) uključuje injektiranje NH_2-X jedinjenja (X = H, CN ili $CONH_2$) u tok otpadnog gasa, čime se redukuju oksidi azota do azota i vode. Najčešće korišćeni redukujući agens je 25 % vodeni rastvor amonijaka ili čist amonijak. Drugi reakconi agensi su rastvori uree, kalcijum cijanamid ($CCaN_2$) ili cijanamid (NH_2CN). Postoje različite izvedbe selektivne redukcije NO_X: (1) selektivna ne-katalitička redukcija (SNCR); i (2) selektivna katalitička redukcija (SCR).

Kada se za SNCR koristi amonijak, redukujući agens se injektira u oblast gde otpadni gas dostiže temperaturu obično između 930 ºC i 980 ºC, a kada se za SNCR koristi urea, agens se injektira tamo gde je temperatura otpadnog gasa 950-1.050 ºC. Injektovanje se vrši nakon spaljivanje i pre dodatnog tretmana. Temperatura, NH_3/NO_X molarni odnos i vreme zadržavanja su glavni parametri za praćenje efikasnosti redukcije. Temperature ispod pomenutih prouzrokuju nekonvertovani nastajanje tzv. nekonvertovanog amonijaka, dok veće temperature oksidišu amonijak do NO_X.

SNCR vrši svoj rad na opsegu molarnog odnosa NH_3/NO_X 0,5-0,9. Vreme zadržavanje i kvalitet mešanja su važni za efikasnost redukcije. Prekratko vreme zadržavanje sprečava konvenrtovanje dovoljne količine amonijaka. Tačna količina unjektovanog amonijaka se računa na osnovu NO vrednosti (količine) u sirovom gasu, ciljane NO_X vrednosti (količine) u prečišćenom gasu i masenom protoku otpadnog gasa. Posebnu pažnje je potrebno obratiti na distribuciju amonijaka i mešanju, jer su od velikog značaja za postizanje niskih emisionih nivoa NO_X i amonijaka.

Kod SCR, tok otpadnog gasa i injektovani redukcioni agens prolaze preko katalizatora, pod radnom temperaturom obično 200-500 ºC, u zavisnosti od vrste katalizatora. Niže temperature mogu učiniti katalizator neaktivnim, dok više temperature mogu izazvati njegovo oštećenje. Konvencionalni SCR uređaj sastoji se od izmenjivača toplote i direktnog grejača za postizanje odgovarajuće temperature katalizatora.

Pored vrste katalizatora, radna temperatura SCR procesa zavisi i od SO_X koncentracije: previsoka koncentracije SO_X i preniska temperatura dovode do nastajanja amonijum-bisulfata (koji može da zapuši/začepi katalizator). Oko 315 ºC je donja granica za temperaturu ukoliko je prisutna koncentracija SO_2 u otpadnom gasu veća od 300 mg/m^3. Optimalno mešanje, tj. molarni odnos NH_3/NO_X, oko katalizatora je od velikog značaja. Molarni odnos se obično održava ispod 1,1 kako bi se ograničio potencijal nastajanja nekonvertovanog amonijaka.

Znatno manje radne temperature u odnosu na SNCR čine SCR boljom opcijom za primenu kao predtretman nakon npr. uređaja za smanjenje količine čestica u otpadnom gasu (npr. fabrički filter).

DO NOT COPY

Oprema za SNCR i SCR sastoji se od: (i) skladište (tank) tečnog amonijaka (ili drugih agenasa); (ii) isparivača/uparivača; (iii) skladište gasa nosača (para ili kompresovan vazduh); (iv) prskalice za injektiranje; i (v) nosač sloja katalizatora (kod SCR).

Glavni sastojci katalizatora su titanijum-dioksid i aluminijum-dioksid kao nosač-materijal sa jedinjenjima vanadijuma, volframa i molibdena kao aktivni materijali. Pojedine supstance mogu oslabiti efikasnost katalizatora:

- halogeni, koji mogu hemijski reagovati sa aktivnim materijalom pri čemu nastaju isparljiva jedinjenja i oštećenja katalizatora. Zbog toga je koncentracija halogena u otpadnom gasu obično ograničena;
- alkalni metali (npr. Na, K);
- zemnoalkalni metali (uglavnom Ca), koji formiraju toksična jedinjenja sa SO_3 koji je takođe prisutan u otpadnom gasu (formiranje $CaSO_3$ može da blokira kontaktnu površinu katalizatora);
- fosfati;
- arsen i drugi teški metali;
- sumpor (formiranje $CaSO_3$ ili kondenzovanog $(NH_4)_2SO_4$ koji blokiraju kontaktnu površinu katalizatora).

Postoje i druge tehnike za uklanjanje SO_2 i NO_X koje se koriste zasebno ili u kombinaciji sa SCR/SNCR:

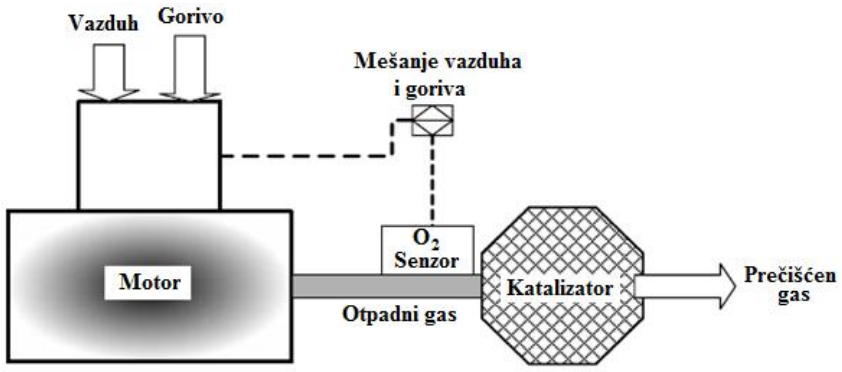
- $DeSONO_X$ proces - otprašeni protočni gas (*eng. flue-gas*) se meša sa amonijakom i na 450 °C prelazi preko katalizatora u cilju redukcije NO_X i nakon toga preko drugog katalizatora u cilju pretvaranja SO_2 u SO_3 koji reaguje sa sumpornom kiselinom;
- apsorpcija NO (90 % NO_X u protočnom gasu je NO) i SO_2 sa helatima (vezivanje NO) u rastvoru natrijum-bikarbonata i redoks reakcija NO kompleksa sa sumporom.

Primenom tehnika katalitičke redukcije smanjuje se sadržaj NO_X i NH_3 u otpadnom gasu. Efikasnost zavisi od primenjene tehnike, metode i reagenasa i kreće su opsegu od 25-95 % za NO_X i 2-20 % za NH_3.

2.3.25. Neselektivna katalitička redukcija (NSCR)

Neselektivna katalitička redukcija (NSCR) se zasniva na konvertovanju/pretvaranju jedinjenja CO, NO_X i VOC u CO_2, N_2 i/ili H_2O primenom katalizatora. Primenom NSCR moguće je značajno smanjiti emisiju N_2O. Nezapaljivi VOCs se koriste kao reakcioni agensi, te zbog toga nije potrebno injektovati dodatne reagense (ponekad čak i kada se amonijak ili urea koriste). Međutim, otpadni gasovi ne smeju da sadrže više od 0,5 % kiseonika (kada se prirodni gas koristi kao redukcioni agens za NO_X, prihvatljivi sadržaj kiseonika može biti veći, odnosno < 2 %). Efikasnost uklanjanja NOX i N_2O primenom ove tehnike je relativno visoka i iznosti 90-98 %. Katalizator je najčešće sačinjen od platine i mora se periodično menjati. Radni vek katalizatora je generalno 2-3 godine. Šematski prikaz uređaja za neselektivnu katalitičku redukciju je dat na slici 2.169.

DO NOT COPY



Slika 2.169. Neselektivna katalitička redukcija

2.3.26. Otpadno spaljivanje (eng. flaring)

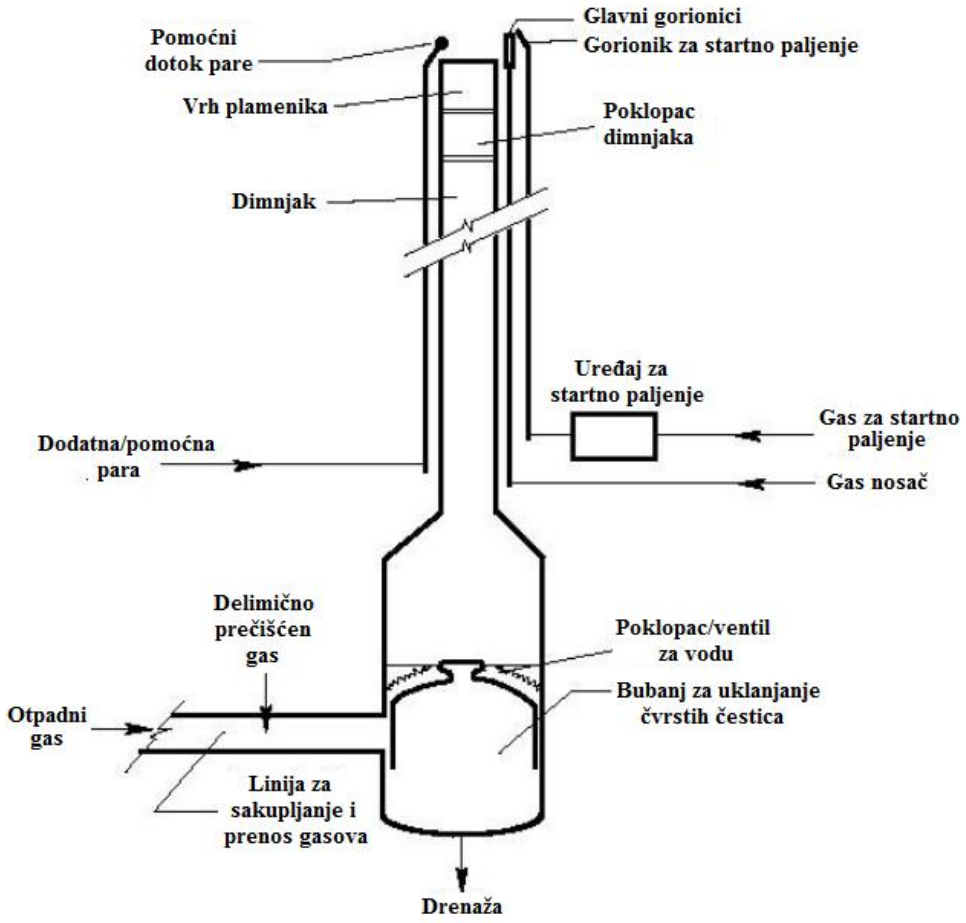
Otpadno spaljivanje pomoću baklje predstavlja visoko-temperaturni oksidacioni proces koji se koristi za spaljivanje jedinjenja otpadnog gasa nastalog u industrijskim procesima. Baklje se koristi iz sigurnosnih razloga ili zbog različitih operativnih uslova (npr. plajenje ili gašenje procesa). Spaljivanje pomoću baklji se koristi za bezbedno spaljivanje zapaljivih gasova (ugljovodonika) praćeno padom pritiska.

Kod hemijskih fabrika, reaktori su glavni izvor zapaljivih gasova i često ih je potrebno spaliti, naročito tokom paljenja, gašenja i vanrednih uslova postrojenja. Spaljivanje na ovaj način se takođe koristi kod postrojenja sa anaerobnim digestorima, koji proizvode biogas (npr. postrojenja za tretman otpadne vode/mulja). Ova postrojenje proizvode biogas bogat metanom koji se može koristiti kao gorivu za proizvodnju električne energije. Deo biogasa kojeg nije moguće iskoristiti ili skladištiti za kasnije potrebe se spaljuje.

Spaljivanje bakljom predstavlja izvor zagađenja i kao rezultat može imati uništavanje potencijalno korisnih jedinjenja, stoga upotreba ove tehnike treba da bude ograničena. Nekontrolisana emisija (naročito VOCs) iz ventilacionog sistema i curenje sa ventila treba da se dovedu nazad na sistem za obnavljanje, a spaljuju se samo ukoliko drugo nije moguće.

Baklje se mogu kategorisati na različite načine, a najčešće se kategorišu na osnovu njihove visine kao uzdignute i prizemljene baklje. Uzdignute (ili visoke) baklje je najčešće korišćeni tip baklji i ima mnogo veći kapacitet u odnosu na prizemljene baklje. Kod uzdignutih baklji, otpadni gas se puni kroz kolonu/cev visoku 10 do 100 metara i spaljuje na vrhu. Plamen je izložen atmosferskim promenama (vetar, padavine, itd.). Ovaj tip baklje ima visok kapacitet (nekoliko stotina tona po satu) i mnogo su pogodniji za velike protoke otpadnog gasa. Konvencionalni uređaj sa uzdignutom bakljom je prikazan na slici 2.170.

DO NOT COPY



Slika 2.170. Konvencionalni uređaj sa uzdignutom bakljom

Uređaj sa uzdignutom bakljom se sastoji od sledećeg:

- sistem za sakupljanje otpadnog gasa;
- bubanj (za desuspendovanje) kojim se uklanjaju i sakupljaju kondenzati i suspendovane tečnosti;
- sistem za prevenciju od paljenja ka unutrašnjosti uređaja (poklopci, vodeni topovi ili kompresovan inertan gas);
- jedinica sa jednim gorionikom ili više kombinovanih gorionika;
- uređaj za paljenje baklje;
- ukoliko je potrebno, uduvavanje pare ili vazduha za suzbijanje obrazovanja dima.

Kod prizemnih baklji, spaljivanje se odvija na prizemlju. Kompleksnost prizemnih baklji značajno varira i mogu se sastojati od konvencionalnih baklji sa izacivanje zapaljene smeše ka gore bez kućišta ili više baklji postavljenih u vatrostalna čelična kućišta (smanjuje se buka, svetlost i višak toplote uz dodatnu zaštitu od vetra). Manjeg su kapaciteta od uzdignutih baklji (desetine tona po satu). Veći prečnik prizemnih baklji omogućava upotrebu većeg broja gorionika što omogućava postizanje optimalnog rada prizemne baklje čak i kada postoje veće varijacije u protoku i temperaturi otpadnog gasa.

Primenom baklje smanjuje sadržaj VOCs u otpadnom gasu za 98 %. Spaljivanje pomoću baklje ne uključuje bilo kakav dodatni tretman otpadnog gasa, zbog čega dolazi do oslobađanja proizvoda insineracije kao što su jedinjenja sumpora, haloga jedinjenja, NO_X, CO, čađ, itd., koji se ne kontrolišu. Zbog toga, prizemne baklje nisu pogodne za spaljivanje toksičnih gasova.

2.4. TEHNIKE TRETMANA OTPADA OD PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA I GASOVA

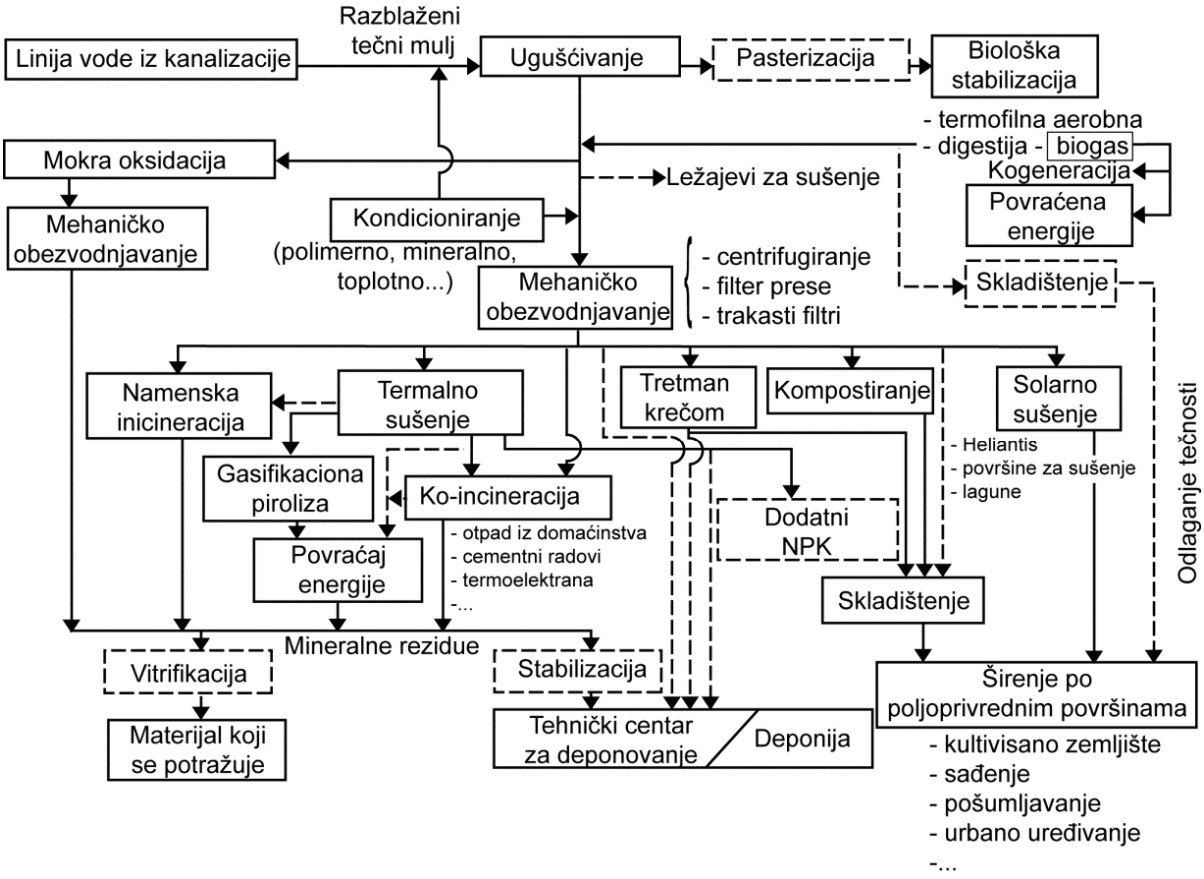
U ovom delu biće objašnjene samo tehnike za uklanjanje otpada pri obradi otpadnih voda i otpadnih gasova. U posebnom poglavlju će biti objašnjeni svi načinu upravljanja otpadom: komunalnim i industrijskim. Većina procesa tretmana otpadnih voda rezultuje nastajanjem mulja, iako količina, oblik i sastav zavisi od kvaliteta i kvantiteta otpadne vode, otpadnih gasova i tehnika tretmana. Mulj najčešće predstavlja tečnu ili srednje tečnu suspenziju sa sadržajem čvrste materije između 0,25 wt-% i 12 wt-% i pretežno sadrži zagađujuće materije uklonjene u toku tretmana otpadne vode. Višak aktivnog mulja iz biološkog tretmana prvenstveno sadrži produkte degradacije (mineralizacije), bakterijska tkiva i vezane polutante, kao što su teški metali.

Netretirani mulj nije pogodan za odloganje na zemlju ili ispuštanje u vodotokove, jer: (1) sadržaj zagađujućih materija u njemu negativno utiče na vazduh i zemljište; (2) sadržaj zagađujućih materija u njemu negativno utiče na vodu, što onemogućava ispuštanje u vodotokove; (3) visok sadržaj vlage (vode) čini insineraciju nepoželjnom opcijom, jer iziskuje značajnu količinu energije; (4) visok sadržaj vlage (vode) može dovesti do nastajanja i migracije zagađene procedne vode u podzemne vode. Mulj koji potiče iz tretmana otpadne vode hemijske industrije generalno nije pogodan za korišćenje u poljoprivredne svrhe, ali to konačno zavisi od nacionalnog zakonodavstva. Kao najveći problem ovog mulja pokazao se povećani sadržaj teških metala, AOX/EOX i drugih perzistentnih jedinjenja.

Slika 2.171 ilustruje glavne faze koje se mogu sresti u procesu tretmana mulja (deblja linija pokazuje najklasičnije metode ili one koje se razvijaju, isprekidana linija se odnosi na moguće ali manje rasprostranjene metode ili na one čija upotreba polako prestaje). U svakom slučaju, dva glavna cilja moraju biti ispunjena: (1) smanjenje kapaciteta fermentacije (stabilizacija); i (2) smanjenje zapremine (uklanjanje vode koja je manje ili više vezana sa suspendovanim čvrstim česticama).

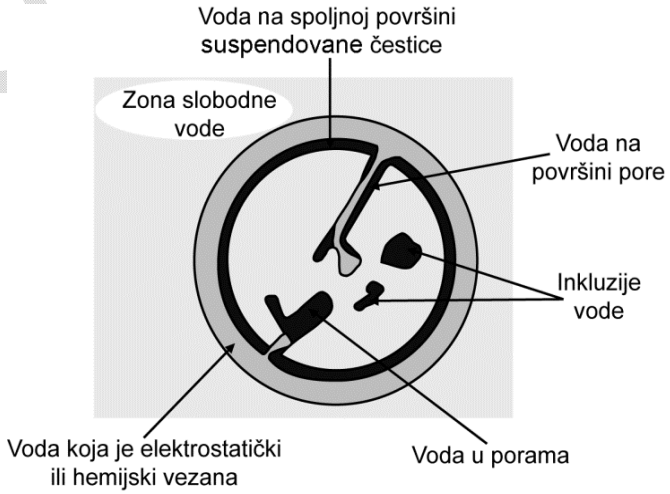
Sposobnost fermentacije može biti smanjena: (i) procesom anaerobne digestije (termofilan ili mezofilan); (ii) procesom aerobne stabilizacije (termofilan, ako će biti efektivan, kompostiranje); (iii) procesom hemijske stabilizacije (tretman nakon upotrebe kreča izvšen na muljnoj pogači kada se zahteva produženi efekat stabilizacije); (iv) procesom sušenja (65-75% suve čvrste materije je ponekad dovoljno u zavisnosti od mulja; (v) ipak preferira se viši sadržaj suve materije od 90%); i (vi) naravno, insineracija ili ko-insineracija kao finalna faza.

DO NOT COPY



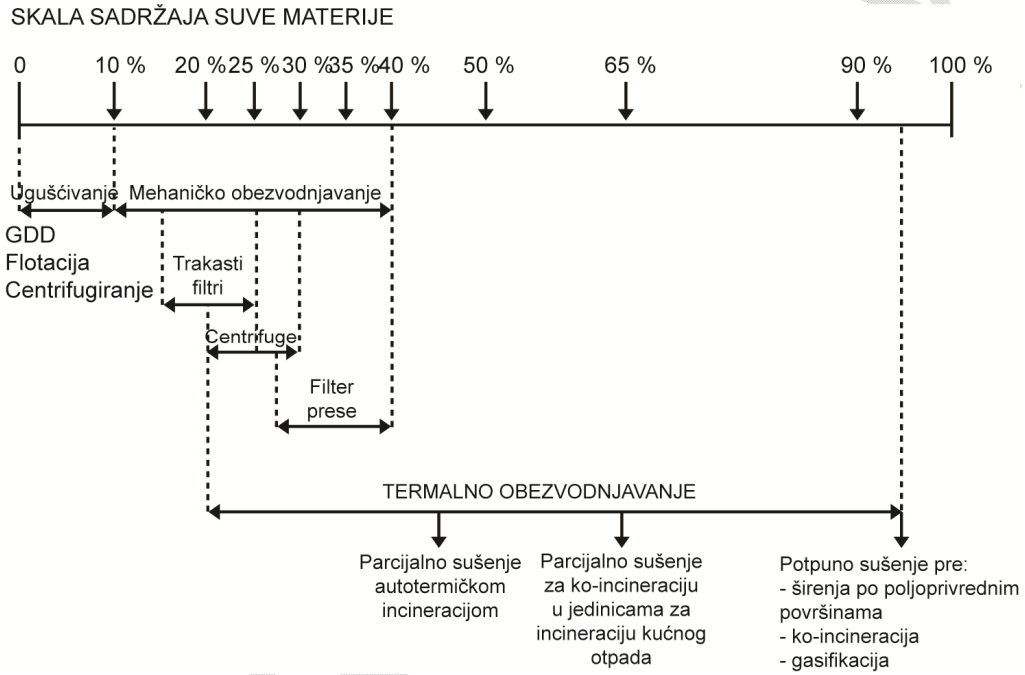
Slika 2.171. Opšti tretman mulja i finalno odlaganje

Zapremina može biti smanjena: (1) *Više ili manje kroz proces ugušćivanja***.** Ova faza postaje gotovo obavezna ako su koncentracije mulja niske na kraju linije vode (2 do 15 g suspendovanih čvrstih čestica/ litri u većini slučajeva). Nakon ove faze mulj će i dalje biti tečan (ipak, postoji nekoliko novih procesa koji kombinuju ugušćivanje i obezvodnjavanje u jednoj fazi); (2) *Procesom mehaničkog obezvodnjavanja* (filtracija, centrifugiranje). Energetski nivoi koji su korišćeni samo dozvoljavaju ekstrakciju takozvane „slobodne“ vode zajedno sa malom količinom vode koja je „vezana“ sa suspendovanim čvrstim česticama (slika 2.172).



Slika 2.172. Šematski dijagram čestice (suspendovane) u muljnoj suspenziji

U većini slučajeva, mehaničko obezvodnjavanje mulja zahteva predtretman. To se često izvršava dodatkom reagenasa za koagulaciju/flokulaciju (mineralni reagensi ili sintetički polimeri) ali takođe, povremeno i pomoću toplote; (3) obezvodnjavanjem toplotnim procesima (solarno sušenje, sušači koji koriste fluide ili gasove za izmenu toplote). Korišćena energija na taj način omogućava ekstrakciju velike količine vode ili čak svu vodu vezanu za čestice i, stoga, se postiže visok sadržaj suve materije (slika 2.173 i 2.174); i (4) sasvim jasno, kao finalna faza, kroz više ili manje totalnu insineraciju organske materije (insineracija, piroliza, koinsineracija, proces mokre oksidacije. Zapamtiti: kada se zahteva temeljno uklanjanje patogenih bakterija (sanitacija), to može biti postignuto nekim klasičnim fazama (dvofazna anaerobna digestija i sl), ipak, specifične faze će biti potrebne (na primer, pasterizacija, tretman sa većom količinom kreča, slika 2.175).

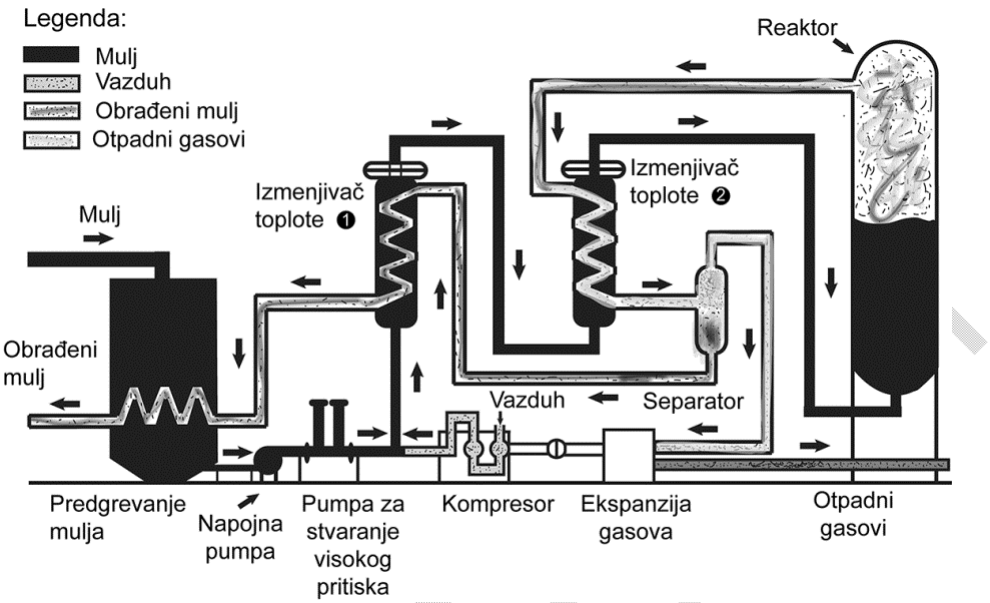


Slika 2.173. Skala čvrste materije zavisno od načina obezvodnjavanja (za mulj iz urbanih područja)

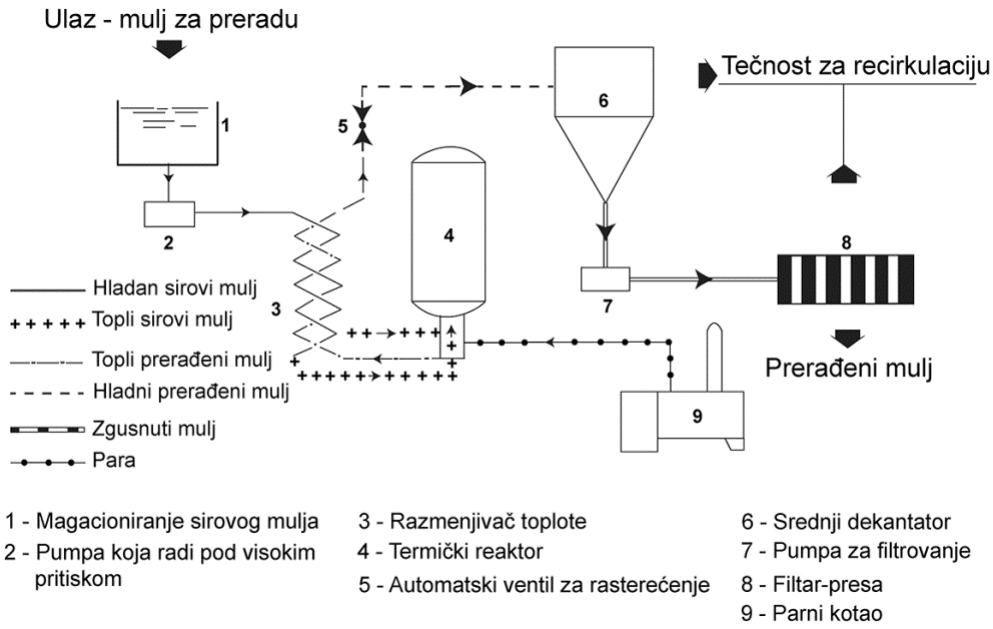
Mehaničke, termičke i/ili hemijske tehnike se koriste za smanjenje opterećenja muljem u cilju: (i) smanjenja količine otpadnog mulja; (ii) postizanjem boljeg obezvodnjavanja mulja; (iii) izazivanja oslobođanja hemijske potrošnje rastvorenog kiseonika (HPK) iz mulja; i (iv) uništavanja filamentoznih mikroorganizama zaslužnih za povećavanje količine mulja.

Za postizanje prethodno navedenih ciljeva, tretman mulja iz postrojenja za prečišćavanje otpadne vode obuhvata: (1) primarne procese, kao što su: mlevenje, mešanje, skladištenje i degranulisanje; (2) procese zgušnjavanja mulja, kao što su: gravitaciono zgušnjavanje, centrifugalno zgušnjavanje, zgušnjavanje flotacijom, kaišasti (trakasti) gravitacioni zgušnjivači zgušnjavanje rotacionim bubnjem; (3) stabilizaciju mulja, kao što je: hemijska stabilizacija (krečom), termička stabilizacija, anaerobna digestija, aerobna digestija i kombinovana areobna i anaerobna stabilizacija; (4) kondicioniranje mulja, kao što je: hemijsko kondicioniranje i termičko kondicioniranje; (5) tehnike obezvodnjavanja mulja, kao što su: centrifugalno obezvodnjavanje, kaišaste/trakaste filter prese i (pločaste) filter prese;

(6) postupci sušenja, kao što su: rotaciono sušenje, sprej sušenje, sušenje/spaljivanje u pećima sa više jezgara (*eng. multiple-hearth furnace*), oksidacija vlažnim vazduhom, oksidacija vlažnim vazduhom kroz centralnu cev sa strujanjem naniže (*eng. deep shaft oxidation*) i insineracija zajedno sa drugim (npr. čvrstim) otpadom.



Slika 2.174. Obezvodnjavanje toplotnim procesom



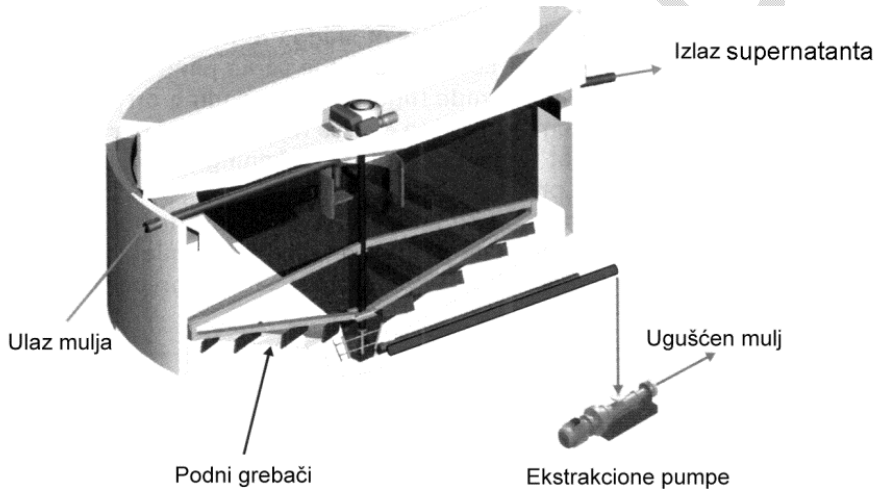
Slika 2.175. Obezvodnjavanje primenom toplote i kreča

Postupci tretmana i putevi odlaganja se mogu posmatrati kao jedan proces, tj. opcija ili kao kombinacija jedinstvenih opcija. Odabir tehnike tretmana mulja zavisi od mnogo različitih faktora od kojih je najvažniji faktor konačno odlaganje mulja. Mulj iz postrojenja za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda može u pojedinim slučajevima biti tretiran kao i mulj iz postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda.

2.4.1. Zgušnjavanje i obezvodnjavanje

Zgušnjavanje i obezvodnjavanje mulja su postupci povećavanja sadržaja čvrstih materija u mulju uz istovremeno smanjenje dela vodene frakcije. Najveća prednost ovih postupaka je smanjenje zapremine i ukupne težine mulja, čime se znatno olakšava rukovanje njime, ali i postupci obrade koji slede. Konvencionalne tehnike zgušnjavanja i obezvodnjavanja mulja su:

- ***Gravitaciono zgušnjavanje, ili sedimentacija, upotrebom taložnika***. Ugušćivač je cirkularna jedinica. Suspenzija mulja se uvodi u centar, unutar centralnog dela. Materija se taloži srazmerno svojoj težini i formira pokrov koncentrovanog mulja u nižem delu strukture (slika 2.176). Prelivna otpadna voda (spernatant) se uklanja preko ustave u gornjem delu. Normalno vreme zadržavanja mulja je približno 24 h.



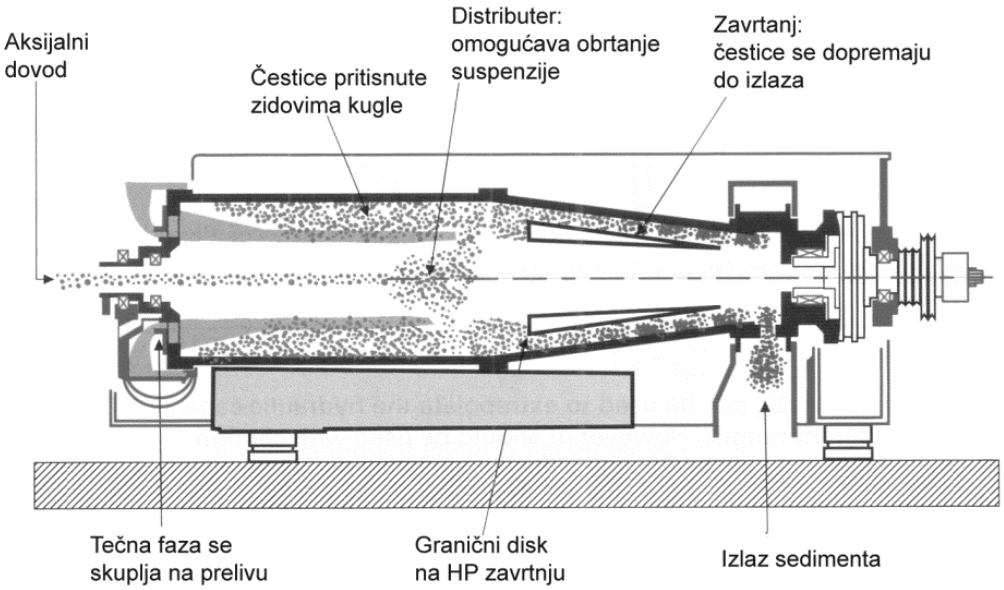
Slika 2.176. Presek gravitacionog ugušćivača

Rotirajuća mehanička jedinica (most sa skupljačem mulja) se koristi da transferuje mulj koji je bio odložen nasuprot centralnog okna korišćenjem grabulja koje su u obliku „trakastih zavesa“, preko kosog poda i olakša oslobađanje intersticijalne vode i okludovanih gasova korišćenjem vertikalne nazubljene pregrade prikačene na rotirajući mehanizam (kod nekih muljeva ova ograda nije uvek neophodna jer je struktura mosta sposobna da izvrši ovaj zadatak).

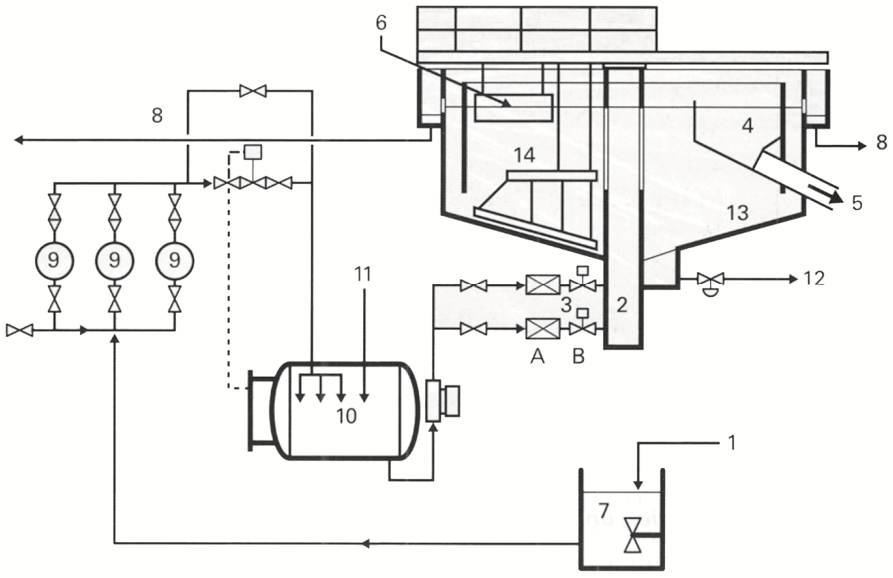
- ***Centrifugalno zgušnjavanje/obezvodnjavanje*** prikazano na slici 2.177, idealno za odvajanje veće količine čvrstih materija;

- ***Zgušnjavanje flotacijom*** sa rastvorenim vazduhom kao što je prikazano na slici 2.178. Mulj (1) koji treba da se flotira stiže u rezervoar (7), na ulaz u pumpu (9). Kombinovani srednji tank (7) opremljen je pokazivačem nivoa da osigura prilagođavanje flotacione jedinice na promenljive protoke ulaznog mulja (1). Mulj se usmerava na tank za saturaciju vazduhom (10) u koji se uvodi kompresovani vazduh (11). Konstantan nivo se održava u ovom tanku za saturaciju vazduhom. Mulj pod pritiskom (4 do 5 bar) je oslobođen pritiska u dvojnom ekspanzionom sistemu (3). Prvi ventil za otpuštanje pritiska (A) produkuje prvi

zastoj pritiska, drugi ventil u formi dijafragme (B) produkuje finalno oslobađanje pritiska tako što stvara odgovarajuće mikro mehuriće (50 – 100 μm). Dva kružna toka koji oslobađaju pritisak (svaki povezan sa pumpom) se koriste da prilagode izliv iz flotacione jedinice u skladu sa promenama u ulaznom nivou tanka (7). Mulj se onda usmerava u ekspanzionu komoru (2). Olakšan mikro mehurićima, flokulant se koncentriše na površini. Sistem skupljača (6) usmerava mulj na kanal za skupljanje flotacionog mulja (4). Mulj se odvodi iz tanka (5). Izbistrena voda se uklanja (8) posle prolaza ispod skupljača prljavštine (13). Mulj sa dna (ako je neophodno) se skuplja korišćenjem malih skupljača (14) i uklanja u jednakim intervalima (12). Ovaj efluent se vraća na ulaz u postrojenje, ako je potrebno.

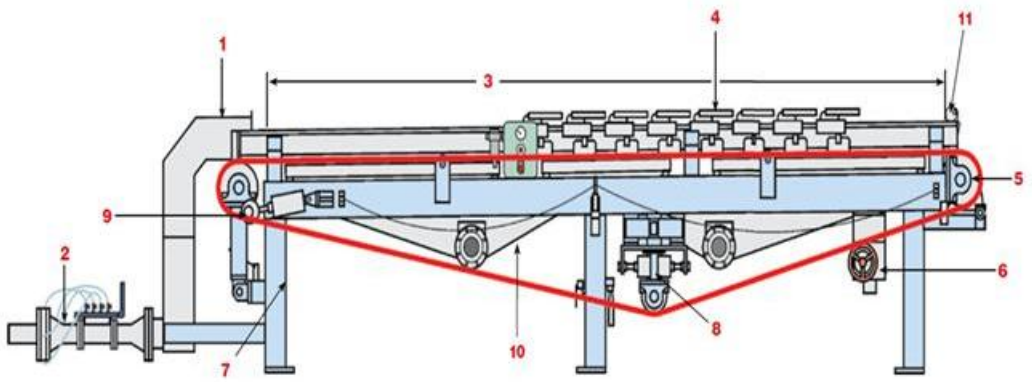


Slika 2.177. Centrifuga za zgušnjavanje mulja



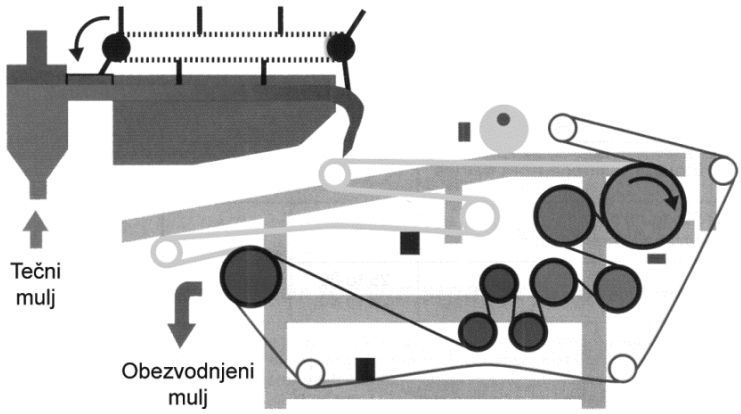
Slika 2.178. Šematski dijagram cirkularne flotacione jedinice za presurizaciju pod punim protokom

- ***Gravitaciono trakasti zgušnjivač***: kondicionirani mulj se dodaje na početak u prihvatni sud/koš i kreće se mehaničkim putem pomoću trake, kroz seriju lopatica u obliku pluga kojima se izdvaja voda, slika 2.179.



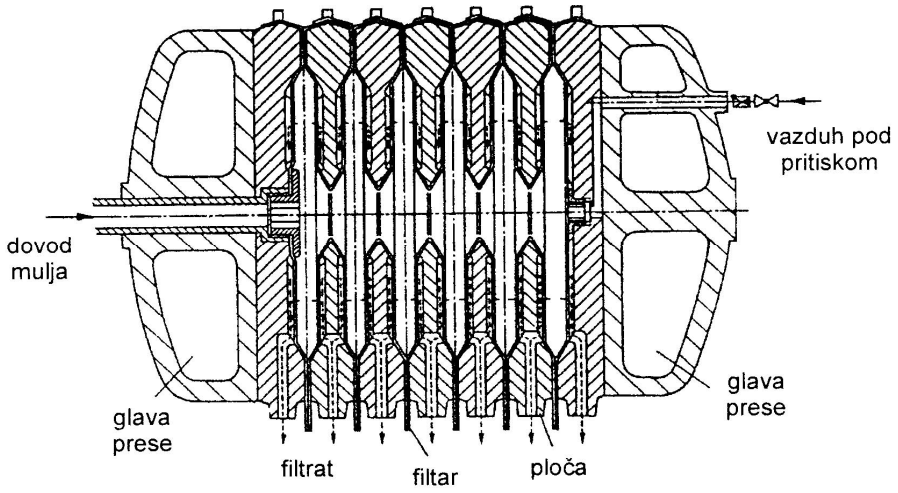
Slika 2.179. Gravitacioni trakasti zgušnjivač: 1-ulaz mulja; 2-venturijiska mešalica polimera i mulja; 3-radna površina, rotirajuća traka od plastične tkanine; 4-podesivi valjci za protiskivanje mulja s trake i oslobađanje slobodne površine; 5-pogonski elektromotor za pokretanje trake s podesivom brzinom od 2,4 do 30 m/s; 6-sapnice za ispiranje trake vodom; 7-nosiva konstrukcija od čeličnih profila; 8-kontrola kretanja trake; 9-zatezač trake; 10-posuda za skupljanje filtrata; 11-letva za dodatno ceđenje mulja

- ***Rotacioni zgušnjivač*** (rotacioni bubanj): uređaj se sastoji od sistema za kondicioniranje mulja sa polimernim punjenjem i rotacionim cilindričnim rešetkama, pri čemu se polimer i mulj mešaju u cilju flokulacije i na kraju uklanjaju iz vode koja se izdvaja u rotacionim bubnjevima;
- ***Obezvodnjavanje trakastom filter presom***: kondicionirani mulj se uvodi u odeljak za gravitacionu drenažu u cilju zgušnjavanja i odvajanja od vode. Ovaj postupak koristi vakuum koji poboljšava drenažu i istovremeno smanjuje oslobađanje neprijatnih mirisa. Nakon drenaže primenjuje se pritisak u odeljku niskog pritiska, gde se mulj provlači (cedi) kroz porozni kaiš sa suprotne strane i dodatno obezvodnjava (slika 2.180). Traka trakaste filter prese se izrađuje u širini od 0,5-3,5 m. Uobičajena širina trake je 2 m. Opterećenje muljem je od 90-680 kg/m·h, zavisno od vrste mulja. Hidrauličko opterećenje je od 1,6-6,3 l/m·s.



Slika 2.180. Horizontalni trakasti filter

- ***Obezvodnjavanje komornom filter presom***. Tečno-čvrsta separacija se odvija na visokom pritisku (0,7-1,5 MPa). Mulj se mehanički sili kroz seriju filter tkanina pri čemu nastaje filter pogača i filtrat koji se odvodi na postrojenje za prečišćavanje otpadne vode (slika 2.181).



Slika 2.181. Filter presa sa ugradnim pločama i nepromenljivom zapreminom

Pomoću navedenih tehnika, moguće je povećati sadržaj čvrste faze mulja na 80 do 98%, u zavisnosti od kvaliteta netretiranog mulja i dodatka hemikalija za poboljšanje procesa (npr. polimera). Zgušnjavanje i obezvodnjavanje mulja predstavljaju predtretman za mulj i koriste se u cilju lakšeg upravljanja i naknadnog tretmana mulja. Drugim rečima, nakon zgušnjavanja i obezvodnjavanja mulja, potreban je njegov konačan tretman. Tečni efluent (supernatant, filtrat) se recirkuliše na postrojenje za tretman otpadnih voda.

Buka i neprijatni mirisi se kontrolišu zatvaranjem/prekrivanjem opreme koja se koristi za obezbodnjavanje i zgušnjavanje mulja.

U cilju sprečavanja remećenja procesa zgušnjavanja, potrebna je redovna vizuelna kontrola. Ulaz za mulj i njegov sastav, kao i mutnoća vode koja se ispušta, trebaju se redovno kontrolisati. Pojava gušćeg mulja ili ukrupnjavanja mulja se mora brzo detektovati kako bi se sprečila oštećenja opreme ili poremećaj procesa (naročito kada se koristi osetljiva oprema, kao što je filter tkanina).

2.4.2. Stabilizacija i kondicioniranje

U većini muljeva organska materija čini veći deo zagađenja i najodgovornija je za zagađivanje životne sredine. Stabilizacijom se neutrališe najveći deo organskog (i mali deo neorganskog) zagađenja, čime se muljevi prevode u oblik daleko pogodniji za odlaganje ili ponovnu upotrebu.

Tehnike stabilizacije mulja su:

- ***Hemijska stabilizacija***, uglavnom upotrebom kreča kao predtretmana, npr. pre obezvodnjavanja, ili kao post-tretman, npr. nakon obezvodnjavanja. pH vrednost

raste preko 12 čime nastaju uslovi nepogodni za patogene mikroorganizme i oni odumiru.

- ***Termička stabilizacija***, grejanjem mulja pod pritiskom na temperaturi do 260°C i pritisku do 2,8 MPa u trajanju od oko 30 minuta. Ova tehnika se koristi i kao tehnika za kondicioniranje mulja (vidi slike 2.174 i 2.175).
- ***Aerobna digestija***, odvija se u reaktoru/bazenu – slično kao tretman otpadne vode aerobnim aktivnim muljem – sa vazduhom ili čistim kiseonikom i odgovarajućim mešanjem, rezultuje smanjenjem sadržaja aktivnog mulja 75-80%. Ova tehnika se najčešće primenjuje kada se vrši digestija odvojenog mulja.
- ***Anaerobna digestija***, odvija se u reaktoru u odsustvu vazduha u mezofilnom (30-38°C) ili termofilnom (49-57°C) temperaturnom opsegu, uz obrazovanje zapaljive smeše gasova (65-70% metan, 20-30% CO_2, mala količina azota, vodonika, H_2S, itd.), male energetske vrednosti.
- ***Kombinovana (dualna) stabilizacija***, kombinacija uzvodne aerobne termofilne digestije i nizvodne anaerobne mezofilne digestije.

Kondicioniranje je postupak kojim se postiže bolje izdvajanje vode iz mulja prilikom ugušćivanja ili obezvodnjavanja, time što se menja konzistencija mulja: od amorfne mase, slične gelu, mulj se prevodi u materijal koji daleko lakše oslobađa vodu. Tehnike kondicioniranja su:

- ***hemijsko kondicioniranje*** upotrebom npr. gvožđe-hlorida, kreča, stipse i organskih polimera (koagulanti i flokulanti);
- ***termičko kondicioniranje***, zagrevanjem mulja pod pritiskom. Postoji niskotermičko kondicioniranje (temperatura između 60 i 80°C) i visokotermičko kondicioniranje (180-230°C) koji se odvijaju na pritiscima između 1 i 2,5 MPa.

Stabilizacija mulja se vrši u cilju: (i) smanjenja ili eliminisanja jedinjenja neprijatnog mirisa; (ii) smanjenja količine biorazgradljivih materija mulja; (iii) poboljšanja obezvodnjavanja; (iv) smanjenja patogenih mikroorganizama i (v) smanjenja ili eliminisanja potencijala za truljenje.

Glavni problem aerobne digestije mulja je potreba za vazduhom ili kiseonikom, što je oko 2,3 kg O_2 po kg čvrste materije koja se razlaže/degradira.

Hemijska stabilizacija i kondicioniranje kao rezultat imaju značajno povećanje sadržaja čvrstih materija koje se moraju odlagati, sa izuzetkom kondicioniranja polimerom. Stabilizacija krečom ne uništava organsku materiju potrebnu za rast bakterija, zbog čega se mulj mora tretirati sa viškom kreča ili se odlaže pre opadanja pH vrednosti. Doziranje viška kreča može biti 1,5 puta veće od potrebne količine za održavanje početne pH 12.

Anaerobnom digestijom nastaje zapaljivi gas, koji se može korsiti kao gorivo, međutim, zbog sadržaja čestičnih materija i H_2S potrebno je njegovo prečišćavanje pre upotrebe. Odgovarajuće tehnike za tretman otpadnog gasa su tretman suvim ili mokrim skruberom. Kod velikih postrojenja, pripremljeni otpadni gas se može koristiti za napajanje kotlova ili motora sa unutrašnjim sagorevanjem.

DO NOT COPY

Termička stabilizacija i kondicioniranje predstavljaju visoko-energetski zavistan proces koji nije uvek ekonomski održiv. Tokom ovog procesa dolazi do oslobađanja jedinjenja neprijatnog mirisa koja se moraju kontrolisati.

Stabilizacija i kondicioniranje se primenjuju za tretman mulja sa organskim sadržajem, pre njegovog zgušnjavanja i/ili obezvodnjavanja. Podobnost različitih tehnika zavisi od specifičnih uslova na postrojenju, kao što su: (i) prostorna dostupnost za tankove za digestiju; (ii) dostupnost energije (veoma važan uslov za termičke tehnike); (iii) količina mulja koji nastaje i (iv) veličina postrojenja za proizvodnju.

DO NOT COPY

3. PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

U poslednje vreme se koriste kombinovane tehnike za prečišćavanje otpadnih voda, tzv. hibridni sistemi. Ovi sistemi su tehnološki postupci u kojima se, koristeći prednosti nekoliko tehnoloških metoda stvara novi tehnološki postupak prečišćavanja otpadnih voda. Danas su najznačajniju sledeći hibridni sistemi: (1) Postupci suspendovane i pričvršćene biomase, *Integrated Fixed Film Activated Sludge* (IFAS); (2) Membranski postupci, *Membrane bioreactor* (MBR). U tabeli 3.1 prikazane su prednosti i nedostaci hibridnih sistema.

Tabela 3.1. Prednosti i nedostaci hibridnih sistema za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda

Prednosti	Nedostaci
Dodatna biomasa bez povećanja opterećenja suspedovanim materijama koje sadrže organski azot Moguć postupak veće efikasnosti zbog veće biomase u istoj zapremini Poboljšane karakteristike taloženja Smanjena proizvodnja mulja Simultana nitrifikacija i denitrifikacija Slični pogon kao i kod konvencionalnog postupka s aktivnim muljem Minimalni dodatni troškovi pogona Poboljšana otpornost na toksične udare i ispiranje biomase	Gubitak ispune Pojava crvenog crva koji se hrani biomasom Oštećenje ispune Začepljenje rešetki za odvajanje plivajuće ispune Tonjenje ispune zbog nagomilane biomase

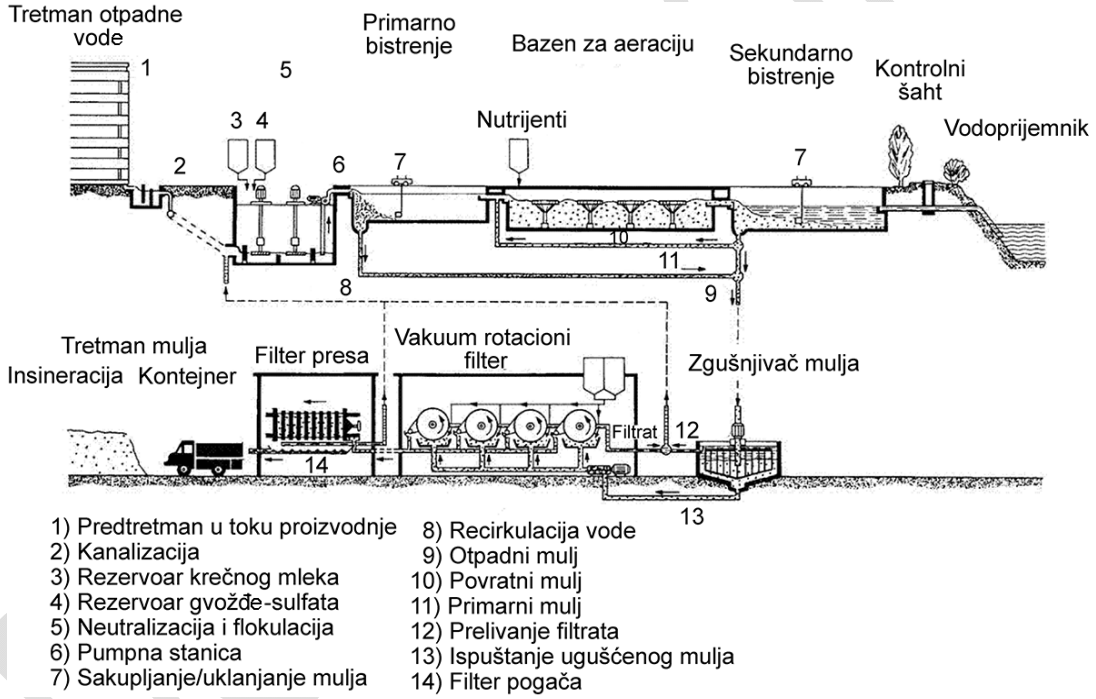
Proces sa aktivnim muljem. Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda sa procesom sa aktivnim muljem je obično opremljeno sa:

- egalizacionim ili neutralizacionim bazenom;
- stanicom za mešanje, gde se dodaju i mešaju neutralizacione hemikalije i flokulanti (obično krečno mleko i/ili mineralne kiseline i ferosulfat). Ova stanica predstavlja zatvoreni ili prekriveni bazen/tank sa sistemom za sakupljanje/smanjenje isparljivih supstanci;
- primarni taložnik, gde se uklanjaju flokule, takođe zatvoren ili prekriven u cilju sprečavanja fugitivne emisije supstanci neprijatnih mirisa, ali i sakupljanje otpadnih gasova;
- deo sa aktivnim muljem, npr.: (i) bazen za aeraciju sa ulazom za doziranje nutrijenta, takođe zatvoren za kontrolu isparljivih supstanci; (2) nitrifikaciona/denitrifikaciona faza (opciono) i uklanjanja fosfora;
- opcioni međutaložnik, ukoliko se koristi sekundarni biološki (aerobni) tretman, sa recikliranjem mulja;
- opcioni sekundarni deo biološkog tretmana sa aktivnim muljem, za fino prečišćavanje;
- konačni taložnik sa recikliranjem mulja i odvođenjem mulja na tretman; alternativno peščani filter, MF ili UF;

DO NOT COPY

- opciono dodatni specijalni tretman u cilju uklanjanja ostataka perzistentnih TOC/HPK (rTOC/rHPK), npr. biofilter;
- opciono dodatni tretman nakon konačnog taložnika, npr. flotacija vazduhom;
- postrojenje za tretman mulja, koje može da uključi uređaje za: digestiju; ugušćivanje mulja; obezvodnjavanje mulja i insineraciju mulja;
- uređaji za kontrolu emisije u vazduh, kao što su: adsorberi; uređaji za termičku ili katalitičku oksidaciju; baklje; i biofilteri ili bioskruberi.

Primer postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda sa upotrebom procesa sa aktivnim muljem je prikazan na slici 3.1. Glavni parametar za praćenje i procenu performansi biološkog tretmana je BPK, dok smanjenje TOC/HPK najviše zavisi od stepena prečišćavanja otpadne vode na uzvodnim predtretmanima i sadržaju slabo rastvorljivih zagađujućih materija. Perzistentni TOC/HPK (ili koncentracije zagađujućih materija koje se ponašaju kao perzistentni TOC/HPK) nisu pogodne za biološki tretman.



Slika 3.1. Primer postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda sa upotrebnom aktivnog mulja

Glavni ekološki problemi upotrebe aerobnih bioloških tretmana su potrošnja energije za aeraciju u kombinaciji sa mešanjem u bazenu za aeraciju, produkcija značajne količine viška mulja koji se mora odlagati i tretirati, striping efekti aeracije koji dovode do oslobađanja aerosola i isparljivih supstanci neprijatnog mirisa, i buka koja nastaje u toku rada postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

Za sprečavanje oslobađanja zagađujućih materija u vazduh potrebno je zatvoriti ili prekriti osetljive delove postrojenja, kao što su stanica za mešanje, primarni taložnik i bazen za aeraciju. Mere za kontrolu buke su postavljanje bučne opreme (kao što su pumpe) u kućišta.

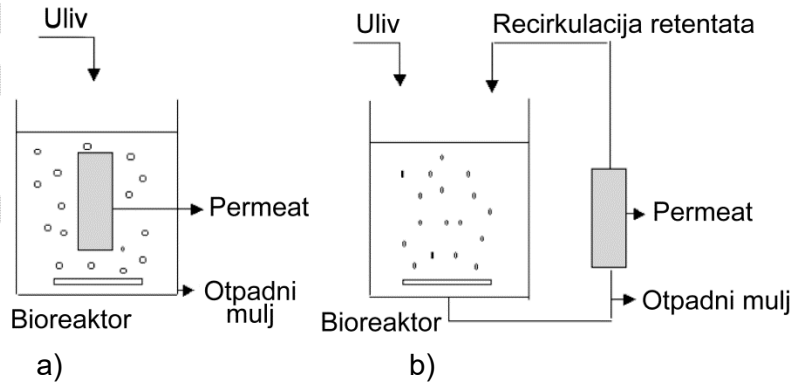
Količinu viška mulja koja se proizvodi tokom procesa tretmana nije lako predvideti, odnosno kvantifikovati u odnosu na opterećenje otpadne vode. Ono obuhvata značajan opseg količina, između 34 i 2000 kg suve materije po toni HPK sadržaja koji se uklanja, odnosno srednje vrednosti u opsegu od 250 do 720 kg suve materije po toni uklonjenog HPK sadržaja.

Tabela 3.2. Prednosti i nedostaci u vezi sa konvencionalnim procesima sa aktivnim muljem

Prednosti	Nedostaci
Velika količina otpadne vode koja se može tretirati Sinergistički efekti povećavaju efikasnost procesa Energetska efikasnost je visoka u poređenju sa ostalim procesima, kao što je insineracija, mokra oksidacija i adsorpcija na granulisanom aktivnom mulju Degradacija u manje opasna/štetna jedinjenja (postoje izuzeci)	Biološki procesi mogu biti inhibirani zagađujućim materijama i temperaturama koje su previsoke (> 35 °C) ili preniske (< 12 °C) Velika količina viška mulja koji se mora odlagati i tretirati U toku procesa aeracije može doći do oslobađanja značajne količine isparljivih zagađujućih materija

Procesi sa aktivnim muljem se primenjuju za tretman kompleksnijih otpadnih voda koje potiču iz proizvodnje i rukovanja organskim hemikalijama, pod uslovom da je sadržaj ovih otpadnih voda biodegradabilan. Pomoću ove tehnike, moguće je ukloniti sledeće zagađujuće materije: suspendovane materija, biodegradabilna jedinjenja i nutrijente (tj. azot, fosfor). Ova tehnika se koristi za smanjenje organskog opterećenja vode koja se ispušta u vodoprijemnik.

Membranski bioreaktor. Proces sa membranskim bioreaktorom, u kombinaciji sa biološkim tretmanom aktivnim muljem, predstavlja biološki proces koji se koristi za tretman gradskih i industrijskih otpadnih voda. Postoje različite izvedbe ovog procesa: (i) spoljna recirkulaciona petlja između bazena sa aktivnim muljem i membranskog modula; i (ii) potapanje/uranjanje membranskog modula u aeracioni bazen sa aktivnim muljem, gde se efluent filtrira kroz šuplje vlaknaste membrane, a biomasa zaostaje u bazenu; ova varijanta je manje energetski i prostorno zahtevna (slika 3.2).



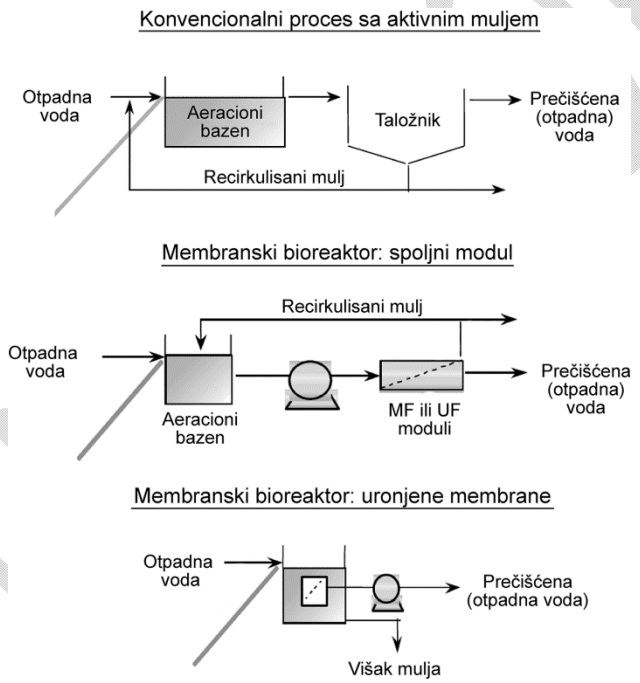
Slika 3.2. Konfiguracija MBR sistema: (a) potopljeni MBR, (b) MBR sa bočnim tokom

Proces sa membranskim bioreaktorom (MBR) predstavlja alternativu konvencionalnim procesima sa aktivnim muljem, za biološki tretman otpadnih voda. MBR se sastoji od

DO NOT COPY

kombinacije membranskih procesa (npr. mikrofiltracija ili ultrafiltracija) i bioreaktora. U MBR sistemu za biološki tretman otpadne vode, sekundarni taložnici i tercijarna filtraciona faza tradicionalnog sistema sa aktivnim muljem se zamenjuju membranskom filtracijom (odvajanje mulja i suspendovanih materija). Uobičajena postavka sistema sastoji se od membranske jedinice (sa vakuumskim radom) uronjene u deo bioreaktora za aeraciju ili membranske jedinice (pod pritiskom) locirane van bioreaktora. Membrane su obično napravljene od šupljih cevastih vlakana ili ravnih ploča/panela, sa veličinom pora u opsegu od 0,1 do 0,4 mikrona.

Ove varijante, zajedno sa konvencionalnim procesom sa aktivnim muljem su prikazane na slici 3.3. Primenom ove tehnike postiže se efikasnost uklanjanja/smanjenja: (i) suspendovanih materija, HPK, BPK, TOC, TP od 95-99%; (ii) mikrobiološkog rizika po zdravlje na nivoe koji zadovoljavaju kriterijume; (iii) zapremine mulja u poređenju sa konvencionalnim tretmanom sa aktivnim muljem; (iv) opšteg uticaja proizvodnog postrojenja na životnu sredinu, naročito kada se koristi tercijarna filtracija i UV dezinfekcija.



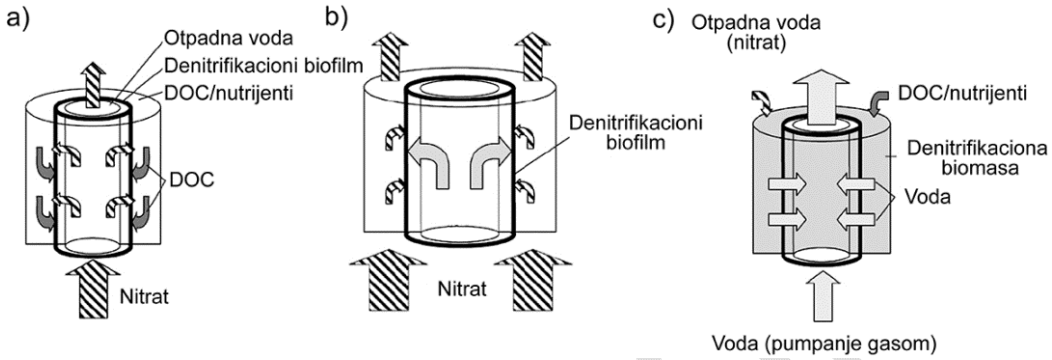
Slika 3.3. Varijante membranskog bioreaktora, u poređenju sa konvencionalnom tehnikom sa aktivnim muljem

Kvar/začepljenje/zapušavanje je glavni problem kod upotrebe membrani, a ovaj problem se rešava aeracijom i kontrapranjem membrane. Fizička pregrada membrane omogućava da biomasa ostaje u bazenu i na taj način dolazi do: (i) povećanja koncentracije mulja (koncentracija suspendovanih materija je u opsegu oko 5-15 g/l); i (ii) starenja mulja.

Membranski bioreaktor predstavlja kompaktan uređaj (oko pet puta manji od konvencionalnog uređaja sa aktivnim muljem, sa tim da membranski modul predstavlja zamenu za bazen za bistrenje) koji proizvodi znatno manju količinu viška mulja. Sa druge strane, ova tehnika je okarakterisana većom energetskom potrošnjom, prvenstveno zbog rada pumpi. Potrošnja hemikalija za čišćenje membrana, kao i zamena membrana čine ovu

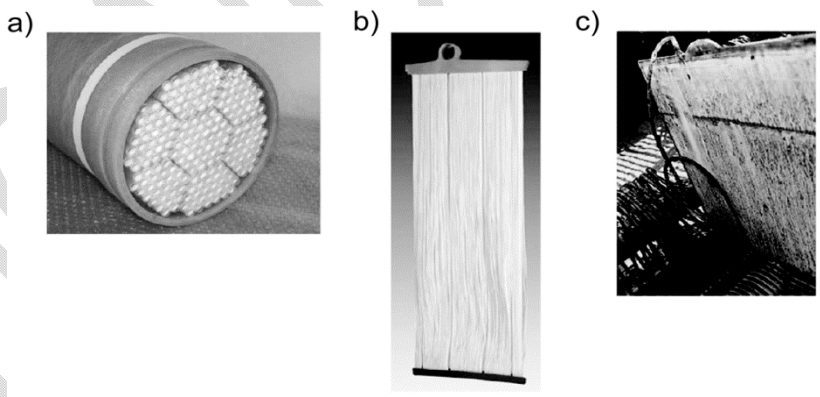
tehniku nešto zahtevnijom u pogledu troškova održavanja, u poređenju sa konvencionalnom tehnikom sa aktivnim muljem. Negativni efekti postrojenja na životnu sredinu se ogledaju kroz potrošnju energije (prvenstveno radom pumpi i opreme za aeraciju), potrošnju hemikalija (za čišćenje membrana), kao i zamenu membrana.

Na slici 3.4 prikazana je konfiguracija MBR za za uklanjanje nitrata (denitrifikacija).



Slika 3.4. Konfiguracija sistema, denitrifikacioni MBR: (a) ekstrakcija nitrata (eMBR), (b) membranska difuzija vodonika (dMBR) i (c) odbacivanje biomase (rMBR).

Kako je napred rečeno, konvencionalno konfigurisani MBR (*eng. Rejection rMBRs*) kombinuje biološki tretman sa mikrofiltracijom (MF) ili ultrafiltracijom (UF), gde se membrana postavlja bilo spolja ili unutar bioreaktora. Membrane su obično ravne ploče (eng. *flat sheet FS*) ili konfiguracija od šupljih vlakana (eng. *hollow fibre HF*) ako se nalaze unutar bioreaktora, ili višecevna membrana (*multi-tube*, MT) ako je postavljen izvan bioreaktora (slika 3.5).



Slika 3.5. Konfiguracija MBR membrane: (a) višecevna membrana (MT), (b) membrane sa šupljim vlaknima (HF) i (c) membrane sa ravnom pločom (FS).

Prednosti koje ovaj proces nudi u odnosu na konvencionalni proces sa aktivnim muljem (ASPs) su (vidi tabelu 3.3):

- Dobijanje visokokvalitetnog, čistog i većinom dezinfikovanog krajnjeg proizvoda u jednoj fazi; membrana ima efektivnu veličinu pora <0,1 mm – što je znatno manje od patogenih bakterija i virusa u mulju.

- Nezavisna kontrola čvrstih materija i hidrauličnog vremena zadržavanja (SRT i HRT). U konvencionalnom procesu sa aktivnim muljem separacija čvrstih materija postiže se sedimentacijom, koja se zatim oslanja na rast suve materije u aktivnom mulju do veličine >50 mm (flokule). Ovo zahteva dugo hidraulično vreme zadržavanja. U MBR procesu čestice treba samo da budu veće od veličina pore membrane, što je lako ispuniti.
- Rad na višim koncentracijama suve materije u aktivnom mulju (MLSS), što smanjuje potrebnu veličinu reaktora i promoviše razvoj specifičnih nitrifikacionih bakterija, čime se poboljšava uklanjanje amonijaka.
- Smanjena proizvodnja mulja, koja je rezultat rada na dugim vremenima zadržavanja mulja, jer što se duže čvrste supstance zadržavaju u biotanku, smanjuje se stvaranje čvrstih materija (mulja).

Tabela 3.3. MBR efikasnost uklanjanja i kvalitet efluenta

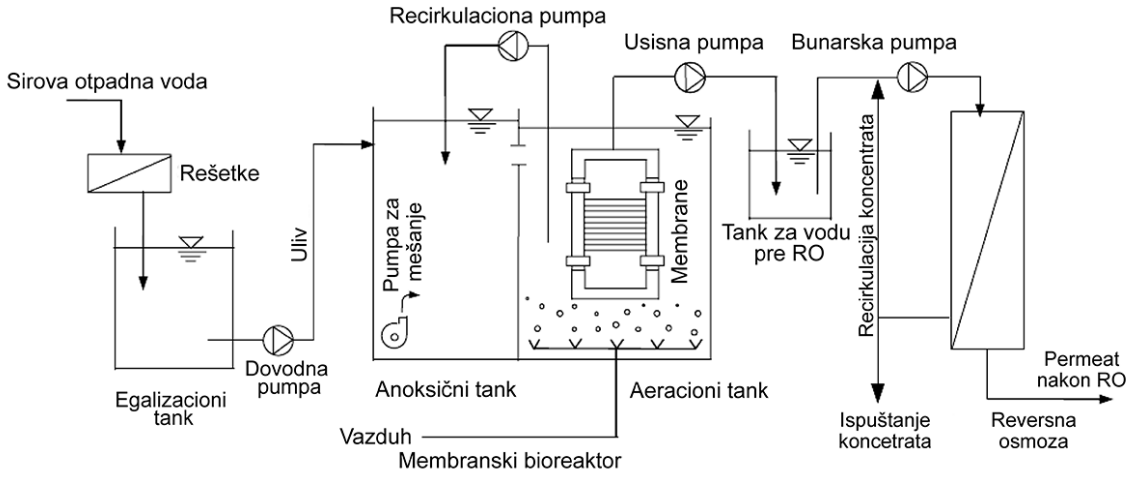
Parametar	Efikasnost uklanjanja %	Kvalitet efluenta
Ukupne suspendovane materije, mg/l	>99	<2
Mutnoća, NTU	98,8-100	<1
HPK, mg/l	89-98	10-30
BPK, mg/l	>97	<5
DOC, mg/l	-	5-10
NH_3-N, mg/l	80-90	<5,6
N_{ukupan}, mg/l	36-80	<27
P_{ukupan}*, mg/l	62-97	0,3-2,8
Ukupni koliformi, CFU/100ml	5-8 log	<100
Fekalni koliformi, CFU/100ml	-	<20
Bakteriofagi, PFU/100ml	>3,8log	-
*sa doziranjem gvožđa		

Šematski prikaz MBR/RO (membranski bioreaktor sa reversnom osmozom) prikazan je na slici 3.6. Razblažena otpadna voda (za MBR/RO) transportovana je kroz pumpu preko rešetki do rezervoara. Velike suspendovane materije u sirovoj vodi zadržale su se na rešetkama da bi sprečile prljanje i začepljenje membrane (eng. *fouling*). Fauling MBR membrane je sprečen intenzivnom aeracijom i povremenim ispuštanjem otpadnih voda *(13 min ON/ 2 min OFF)*. RO funkcioniše sa rekuperacijom vode od 65-75%.

Kao i kod drugih membranskih procesa, kvar/zapušavanje membrane je najozbiljniji problem u pogledu performansi MBR sistema. Kvar membrani dovodi do značajnog povećanja hidraulične otpornosti, što se manifestuje kao smanjenje fluksa permeata ili povećanje transmembranskog pritiska ukoliko se proces odvija pod konstantnim pritiskom. Zbog toga je potrebno redovno kontrolisanje i menjanje membrane, što značajno povećava troškove održavanja. Kvar membrane, pored navedenog, rezultuje interakcijom između membranskog materijala i tečne faze aktivnog mulja, uključujući i flokule koje sadrže različite mikroorganizme. Iako različiti proizvođači membrana koriste različite tehnike kontrole kvara membrane, glavni metod za rešavanje ovog problema je periodično hemijsko čišćenje

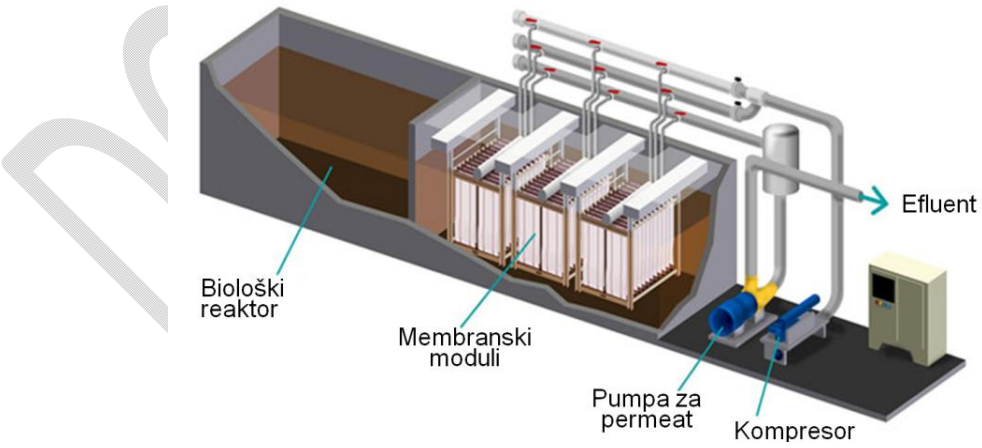
DO NOT COPY

membrana. Kontrola kvara membrane je zaslužna za 35% do 40% ukupne potrošnje energije MBR sistema.



Slika 3.6. Šema MBR / RO pilot postrojenja

Sve više se sugeriše zamena taložnika sa membranama u cilju separacije čvrstih materija (slika 3.7). Proces sa aktivnim muljem koji koristi membrane umesto taložnika je poznat kao membranski bioreaktor (MBR). Prednosti korišćenja membrana su: (1) na membrane ne utiče loša taloživost mulja; (2) na membrani se uklanja više suspendovanih materija, obezbeđujući bolji kvalitet efluenta; (3) membrane uklanjaju bakterije, pružajući određeni nivo dezinfekcije i eventualno smanjenje troškova naknadnih procesa dezinfekcija; (4) membrane zahtevaju mnogo manje prostora (čak mogu biti uronjene u postojeće biološke reaktore); i (5) membrane omogućavaju veći SRT omogućavajući veće koncentracije MLSS u biološkom reaktoru i samim tim potrebne su manje zapremine reaktora.



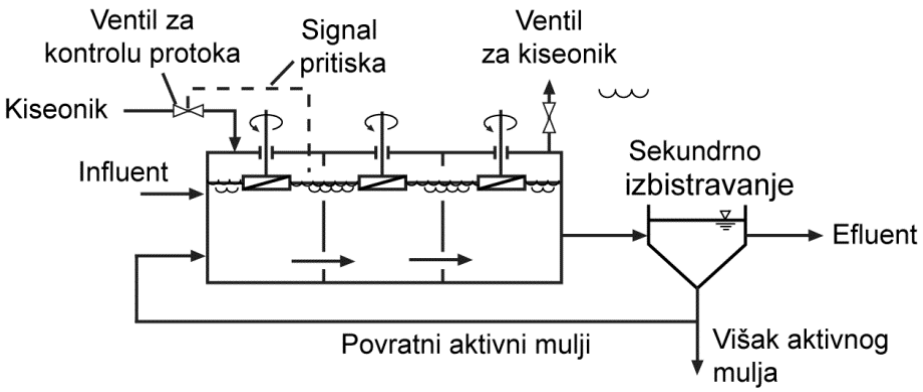
Slika 3.7. Membranski bioreaktor (MBR). Najpodesnija filtracija s porama membrana od 0,04 do 2,0 μm

Ova tehnika je primenjiva nakon visoko efikasnog mehaničkog predtretmana (maksimalna širina proreza na rešetkama od 1 mm), za uklanjanje biorazgradljivih jedinjenja, suspendovanih materija i mikrobioloških kontaminanata. Može se kombinovati sa

uklanjanjem azota i fosfora. Membranski bioreaktori se mogu ugraditi u već postojeća postrojenja. Prednosti i nedostaci ove tehnike navedeni su u tabeli 2.6 (poglavlje 2).

Druge modifikacije:

Primena kiseonika visoke čistoće. Primena kiseonika visoke čistoće se može koristiti u procesu sa aktivnim muljem umesto vazduha (slika 3.8). Parcijalni pritisak je konstantan u zatvorenom reaktoru. Rastvoreni kiseonik se obično kreće od 4 do 10 mg/l u bioreaktoru. Ovi sistemi su ranije napravljeni s visokim koncentracijama MLSS i sa kratkim HRT. Na taj način bila je potrebna manja površina objekta. Jedna značajna prednost procesa je da se u njemu eliminišu potencijalno isparljiva organska jedinjenja iz otpadne vode.



Slika 3.8. Zatvoren sistem za proces primene kiseonika u postupku sa aktivnim muljem

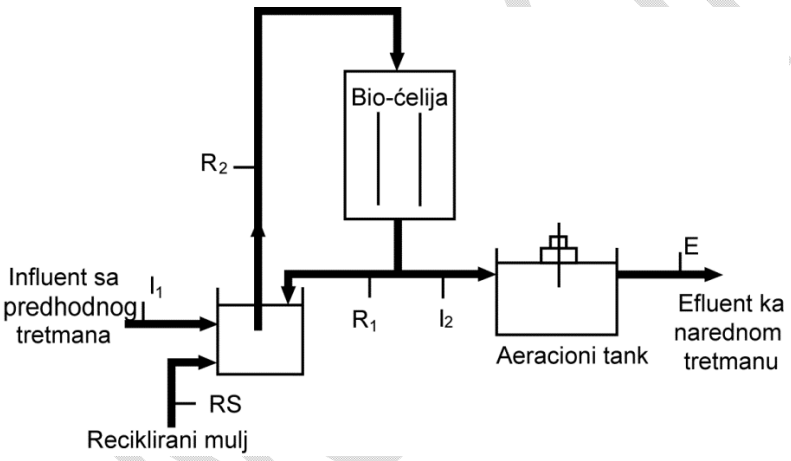
Zbog recikliranja gasova, koncentracija CO_2 u gasnoj fazi je visoka i zbog toga se alkalnost može zadržati u bioreaktoru izazivajući opadanje pH. Ovo može da predstavlja problem za sisteme koji su dizajnirani za nitrifikaciju, često zahtevajući odvojene faze za uklanjanje BPK i za nitrifikaciju. Pokriveni reaktor ima zadatak da spreči potencijalnu eksploziju, koja se može desiti kao posledica prisustva zapaljivih gasova u otpadnim vodama. Mere opreza su takođe uzete u obzir tokom odabira građevinskog materijala zbog korozivne i reaktivne prirode smeše kiseonika i CO_2. Rastvaranje kiseonika u smeši aktivnog mulja i otpadne vode se obično obavlja pomoću mehaničkih površinskih aeratora ili podvodnim raspršivačkim turbinskim sistemima.

Postupak sa pokretnim nosačima. Da bi se poboljšala efikasnost i povećao kapacitet biološkog reaktora, razvijen je proces sa pokretnim nosačem (lebdeći sloj nosača) za biomasu**,** dodavanjem inertnog medijuma bioreaktoru (slika 3.9).

Inertni medijum podržava biomasu, uvećava populaciju mikroorganizama u smeši aktvnog mulja i otpadne vode. Koriste se plastični filteri, jastučići od poliuretanske pene, petlja od snopova vlakana ili mali plastični elementi. Ovi sistemi obezbeđuju poboljšanje procesa zbog obezbeđivanja veće količine aktivne biomase i smanjenja opterećenja taložnika.

Slika 3.9. Postupak sa pokretnim slojem u radu

Kombinovani sistemi. Većina kombinovanih sistema koristi procese sa suspendovanom mikroflorom i sisteme sa imobilisanom mikroflorom (slika 3.10). Obično, kombinovani sistemi uključuju biotoranj i biološki reaktor ili aerisani kanal. Postoje slučajevi kombinacije rotirajućih bioloških kontaktora sa biološkim reaktorima.



Slika 3.10. ANF filter sa prikazanim mestima za uzorkovanje. I_1-influent (otpadna voda): I_2-influent aeracionog bazena; E-efluent aeracionog bazena; RS-recirkulacioni aktivni mulj; R_1-povrat vode iz "bio-ćelija"; R_2-recirkulacija u "bio-ćelije"

Kombinovani sistemi se koriste kada se kompenzuju slabosti jedne od dve kombinacije. Na primer, procesi sa imobilisanom mikroflorom se odupiru "šok" opterećenju i zahtevaju nisko održavanje. Kombinovanjem sa aktivnim muljem, proces je poznat po tome da se dobija kvalitetni efluent, pa celokupan sistem može postići visok stepen prečišćavanja nekih otpadnih voda.

3.1. Prečišćavanje komunalnih otpadnih voda

Komunalne otpadne vode pored ostalog su okarakterisane na osnovu porekla (nastale tokom suvog ili vlažnog perioda), pod uticajem industrije koja je uključena u kanalizacioni sistem naselja, a naročito na osnovu:

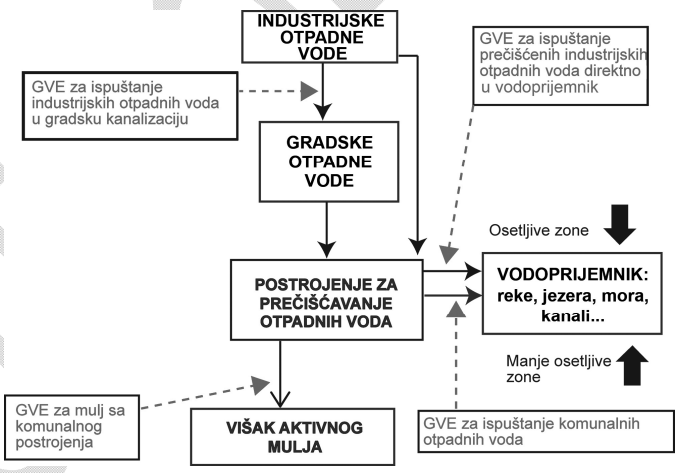
- Količine komunalne otpadne vode izražene kao dnevna ili časovna zapremina sa varijacijama izazvana ljudskim ili industrijskim aktivnostima, vremenskim uslovima i

drugim sezonskim efektima (kraj sedmice, praznici itd.), zajedno sa drugim dodatnim aspektima, kao što su učestalost i frekvencija, u cilju optimizacije sistema.

- Kontaminacije izražene u vidu suspendovanih materija, organskih materija (HPK i BPK), ukupnog azota (TKN), ukupnog fosfora (TP), kao i sadržaja drugih komponenata (patogeni mikroorganizmi). Međutim, pokazano je da nije dovoljno odrediti samo opšte parametre, već je veoma poželjno izvršiti detaljnu karakterizaciju tretirane vode.
- Spoljašnih inputa (izlivi, otpad od pranja itd.).
- Promene kvaliteta komunalnih otpadnih voda, koje su uslovljene njenim transportom kroz kanalizacioni sistem. Zbog toga se zahtevaju mere opreza na ulazu na postrojenje za prečišćavanje (sadržaj sulfida, truležnog materijala itd.) Zbog toga je znanje o tipu kanalizacione mreže (kombinovani, separatni ili mešani sistem), njenoj dužini i hidraulički profil, od velike važnosti za predviđanje njenih uticaja na rad postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda (PPOV).

Kvalitet prečišćene vode zavisi od lokalne ili nacionalne legislative i često varira u zavisnosti od lokacije ispusta (slika 3.11). Prečišćena komunalna otpadna voda se ispušta u prijemnik (reka, kanal, more, zemljište itd.) i zahtevi u pogledu kvaliteta vezani su za:

- prihvatnu moć prijemnika (njegovu sposobnost i kapacitet samopreči-šćavanja);
- način korišćenja vode prijemnika ukoliko se radi o vodotocima i akumulacijama vode, odnosno
- način korišćenja tla i podzemnih (eventualno i površinskih) voda ukoliko se prečišćena otpadna voda ispušta na zemljište.



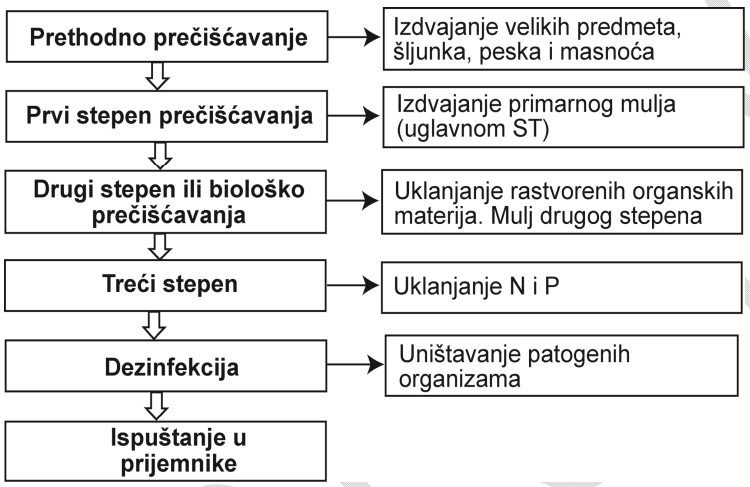
Slika 3.11. Strelicom su označena mesta na gradskoj kanalizaciji i vodoprijemniku gde se moraju ispoštovati granične vrednosti emisije (GVE)

3.1.1. Opšta šema prečišćavanja komunalnih otpadnih voda

Metode koje se najčešće koriste u jednoj opštoj šemi prečišćavanja komunalnih otpadnih voda prikazana je na slici 3.12. Najčešće primenjivan konvencionalni postupak prečišćavanja sa aktivnim muljem i sa anaerobnom stabilizacijom mulja se sastoji od:

1. **Llinije vode, koja obuhvata:**
   - grubo proceđivanje na gruboj rešetki;
   - prepumpavanje pužnim pumpama na fine automatske rešetke;
   - fino proceđivanje na automatskim rešetkama;

- izdvajanje peska, grubog suspendovanog materijala, masti i plivajućih materija u aerisanom peskolovu;
- primarno taloženje;
- biološku oksidaciju u bioaeracionim bazenima;
- sekundarno taloženje;
- recirkulaciju aktivnog mulja;
- fizičkohemijsko uklanjanje fosfora;
- dezinfekciju.



Silka 3.12. Opšta šema prečišćavanja komunalnih otpadnih voda

2. **Linije mulja**, kao tehnološki proces anaerobne digestije, koja se sastoji iz sledećih faza:
   - zgušnjavanje primarnog mulja u primarnim (prethodnim) ugušćivačima;
   - prepumpavanje zgusnutih muljeva (primarni + višak aktivnog) u anaerobne digestore;
   - stabilizacija (truljenje) mulja u anaerobnim digestorima i proizvodnja biogasa;
   - ugušćivanje prevrelog mulja u sekundarnom (naknadnom) ugušćivaču;
   - kondicioniranje zgusnutog mulja polielektrolitom;
   - dehidratacija mulja na presi;
   - odvoženje muljne pogače i njena krajnja dispozicija (na deponiju, korišćenje kao đubriva u poljoprivredi ili kao materijala za nasipanje depresija).

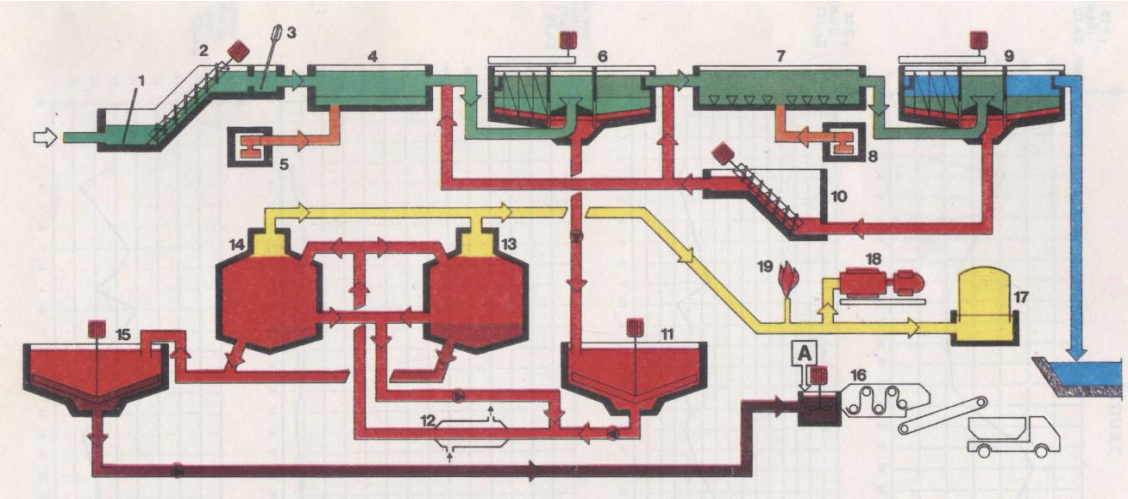
Najjednostavnija šema procesa prečišćavanja komunalnih otpadnih voda je prikazana na slici 3.13.

3.1.2. Uticaj na okolinu postrojenja (spoljašnjost, miris, buka)

Očekivanja životne sredine takođe moraju biti sastavni deo odluke o projektovanju PPOV:

1) na primer, postrojenje koje je izgrađeno u urbanoj ili naseljenoj sredini mora zauzeti što je moguće manje prostora i da se „stopi“ što više u njegovu okolinu (izgled, arhitektura), takođe mora imati veoma nizak nivo štetnog dejstva na sredinu, kao što su buka, mirisi itd.;

2) kao odgovor na ustanovljene ciljeve, postrojenja mogu biti različitih veličina, međutim, manja postrojenja se lakše uklapaju u tražene zahteve.



Slika 3.13. Opšta šema procesa procesa prečišćavanja komunalnih otpadnih voda: 1-gruba rešeka; 2-pužna pumpa; 3-automatska rešetka, 4-aerisani peskolov, 5-duvaljka; 6-primarni taložnik; 7-aeracioni bazen; 8-kompresorska stanica; 9-sekundarni taložnik; 10-crpna stanica za recirkulaciju mulja; 11-primarni ugušćivač; 12-izmenjivač toplote; 13-primarni anaerobni reaktor; 14-sekundarni anaerobni biorektor; 15-finalni ugušćivač; 16-trakasta filter presa; 17-rezervoar za biogas; 18-gasni motor; 19-baklja.

Savremene tehnologije omogućavaju smanjivanje celokupnih dimenzija postrojenja radi lakšeg inkorporiranja u okruženje (primarno lamelarno taloženje, biofiltracija, membranska filtracija itd.).

3.1.3. Odabir tehnologije za tretman komunalnih otpadnih voda

U tabelama (3.4 i 3.5) su prikazane prosečne performanse za razne linije za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda pod uobičajenim uslovima i da će na PPOV zajedno sa komunalnom otpadnom vodom dospevati maksimalno 30% netoksične industrijske otpadne vode.

U daljem tekstu biće prikazani primeri i kratak opis postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda. Željeni ciljevi ovih PPOV su različiti:

- od potpunog uklanjanja zagađujućih materija koje sadrže ugljenik do dobijanja ultračiste vode za energetske svrhe;
- od postrojenja čiji rad zavisi od nekoliko ekoloških ograničenja, pa do postrojenja koja su deo gradskih fabrika.

Relevantne karakteristike ovih postrojenja, prikazanih na šemama, su:

- Šeme glavnih faza linija tretmana vode i mulja;
- Performanse koje proizilaze iz ovih postrojenja;
- Komentari ispod šema da bi se privukla pažnja čitalaca na najzanimljivije aspekte opisanih postrojenja.

Tabela 3.4. Izvedbe PPOV: performanse i izlazne koncentracije zagađujućih materija korišćenjem procesa suspendovanog ili hibridnog rasta aktivnog mulja

N °	LINIJA	Suspendovane materije		BPK		HPK		TKN		Total N [2]		Total P	
		efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)
1	Primarno (konvencionalno ili lamelarno) taloženje	50-65	120	25-40	180-225	25-40	400-500	7-12	55			10-20	9
2	Fizičko-hemijski tretman[5]	70-95	30-90	50-75	75-150	50-75	175-350	10-20	50			70-90	1-2
3	Primarno taloženje i proces sa visoko opterećenim aktivnim muljem	85	<40	85-90	<35	80	<140	20-25	<45			30	7
4	Srednje opterećen proces sa aktivnim muljem	90	30	88-92	30	80-85	120	20-25	<45			25	8
5	Primarno taloženje i proces sa srednje opterećenim aktivnim muljem	90	<30	90-95	30	80-85	110	25-30	<40			30	7
6	Produžena aeracija sa aktivnim muljem i sepracija flokula aktivnog mulja u sekundarnom taložniku ili SBR	90	30	92-96	<20	88-90	90	>90[2]	<5	>75	10-15	30 80[1] >90[3]	7 2 <1
7	Primarno taloženje i srednje opterećen aktivnim mulj sa nitrifikacijom i denitrifikacijom [2]	90	30	95-98	<20	90	<90	90[2]	<5	>75	10-15	30 80[1] >90[3]	7 2 <1
8	Primena linije 6 ili 7 sa tercijarnom filtracijom	>96	<10	>96	<10	>90	<65	>94[2]	<3.5	>80	8-12	90[1]	<1

N °	LINIJA	Suspendovane materije		BPK		HPK		TKN		Total N [2]		Total P	
		efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)
9	Primena linije 6 ili 7 sa fizičko-hemijskim tretmanom[5]	>96	<10	>96	<10	>92	<60	>94[2]	<3.5	>80	8-12	90[1]	<1
10	Biološki tretman sa aktivnim muljem i membranskom seapracijom flokula aktivnog mulja	99	<1	96-99	<10	93	50	>95	<3	>80	8-12	30 >80[1] 90[4]	7 <2 <1
11	Jednostepeni biološki tretman sa čvrstim medijumom kao nosačem biomase	90	30	90-95	30	80-85	110	>90[2]	<5	>75	15	30 90[3]	7 <1

1. sa simultanim uklanjanjem fosfora : 80% TP ;
2. sa denitrifikacijom (u zavisnosti od dimenzija);
3. sa tercijarnim uklanjanjem fosfora: 90% TP;
4. 90% TP koji se egalizuje sa preostalom količinom rastvorenog fosfora;
5. varijabilna efikasnost u zavisnosti od količine reagenasa i vrste otpadne vode

Tabela 3.5. Izvedbe PPOV: performanse i izlazne koncentracije zagađujućih materija korišćenjem procesa sa imobilisanom mikroflorom

N °	LINIJA	Suspendovane materije		BPK		HPK		TKN		Total N [2]		Total P	
		efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)	efikasnost (%)	konc. (mg/l)
12	Primarno taloženje i kapajući biofilter (ispuna filter od plastičnog materijala)	85	45	80	60	75	175	15-25	50			20	8
13	Fizičko-hemijski tretman + jednostepena biofiltracija	93	20	90	25	87	90	25	45			80-92[2]	0,8-2
14	Fizičko-hemijski tretman + jednostepena biofiltracija sa nitrifikacijom (ukl. zajedno C i N)	95	15	92-95	15-25[1]	88	80	60-80[1]	12-25			80-92[2]	0,8-2
15	Fizičko-hemijski tretman + dvostepena biofiltracija (I stepen - uklanjanje C + drugi stepen uklanjanje N)	97	10	92-95	5-10[1]	90	70	85-95[1]	3-10			80-95[2]	0,5-1,5
16	Fizičko-hemijski tretman i nitrifikacija/denitrifikacija uz biofiltraciju	97	10	96-97	7-12[1]	90	75	91-95[3]	3-5	>75	10-15	85-95[2]	0,5-1,5
17	Visoko-opterećeni biološki tretman + biofiltracija N + post denitrifikacija uz biofiltraciju	97	10	96-97	7-12[1]	90	70	91-95[3]	3-5	>75	10-15[3]	30	7
18	Denitrifikacija sa visoko-anoksičnim aktivnim muljem + biofiltracija	93	20	91	25	87	90	90-94	4-6	>75	15	30	7

1. u zavisnosti od sadržaja C i N
2. u zavisnosti od redukcije TP (ukupnog fosfora) upotrebom primarnog fizičko-hemijskog tretmana;
3. sa denitrifikacijom u zavisnosti od dimenzija

3.1.4 Uređaj za prečišćavanje otpadnih voda Subotice nakon rekonstrukcije

Maksimalni dnevni protok u suvom vremenskom periodu je Q=36000 m^3/dan, a maksimalni časovni protok u suvom vremenskom periodu je Q=2300 m^3/čas. Organsko opterećenje je dimenzionisano na 9000 kg BPK_5/dan, tj. 150.000 ES.

Slika 3.14. Izgled PPOV Subotica iz ptičije perspektine

Linija vode. Na početku linije vode se nalazi gruba rešetka, svetlog otvora između štapova 50 mm, sa ručnim čišćenjem. Čvrsti otpad sa rešetke se ručno odlaže u kontejner i odvozi na deponiju. Ulazna otpadna voda se na uređaj za prečišćavanje otpadnih voda diže putem tri pužne pumpe. Ukupan kapacitet pumpi se putem frekventne regulacije podešava na osnovu relevantnog protoka u suvom, a takođe i u kišnom periodu. Potpuno nova pumpna stanica se gradi u zatvorenom prostoru, zajedno sa finom rešetkom.

Nakon podizanja, otpadna voda prolazi kroz finu rešetku sa mehaničkim čišćenjem. Podešavanje rada čišćenja fine rešetke je dimenzionisano na osnovu razlike nivoa vode ispred i iza rešetke. Čvrsti otpad sa rešetke se putem trakastog transportera evakuiše u kontejnere, koji se odvoze takođe na deponiju.

Nakon fine rešetke je izgrađen obilazni vod oko taložnice za pesak i služi isključivo za vanredne nepredviđene situacije. Ovim vodom se voda u tim ekstremnim slučajevima uvodi direktno u prethodne taložnike.

Nakon fine rešetke, voda ulazi u taložnicu za pesak - peskolov. Peskolov je gravitacioni sa ravnim dnom (Dorr or Vortex type). Opremljen je zgrtačem koji gura istaloženu organsku

materiju prema prostoru u kome se nalazi sporohodni pužni transporter, koji evakuiše pesak, a ocedna voda ide dalje u proces. Sa pužnog transportera neorganska materija (pesak) se odlaže u kontejner kojim se odvozi.

Ovakav način evakuacije peska bi trebao da omogući izdvajanje istog sa veoma malim sadržajem vode. Ulazne pužne pumpe, fina rešetka i taložnica za pesak su opremljene tako da se sa istih neprekidno vrši uklanjanje gasova putem specijalno izgrađenog ventilacionog sistema. Izdvojeni gasovi se čiste preko filtera. Gasovi koji nastaju u procesu obrade mulja, takođe se eliminišu ovim postupkom.

Otpadna voda iz taložnice za pesak ulazi u prethodni taložnik.

Na uređaju su tri prethodna (primarna) taložnika, identičnih geometrijskih karakteristika. Dva su novoizgrađena, dok je treći stari, postojeći. Sva tri su radijalnog tipa i opremljena su mostovima, na čijem dnu su zgrtači mulja, za uklanjanje mulja, a na površini su zgrtači za uklanjanje plivajućih materija. U suvim vremenskim uslovima, samo se koriste dva nova prethodna taložnika, i to sa polovinom nominalnog kapaciteta.

U uslovima sa atmosferskim padavinama, do protoka od 4600 m^3/čas koriste se novoizgrađeni prethodni taložnici, i otpadna voda ide i na sekundarno i tercijarno prečišćavanje. Kada se protok i dalje povećava iznad gore navedene vrednosti, automatski se stavlja u funkciju i treći stari prethodni taložnik i ova voda ne ide na dalje prečišćavanje nego se odvodi direktno u Lagunu 1 (recipijent).

Mulj se iz svih prethodnih taložnika pumpanjem uvodi u postojeći zgušnjivač. Ovo odstranjivanje mulja se vrši putem dve pumpe. Jedna je uvek u funkciji, dok je, druga rezervna. Isflotirana masnoća, putem cevovoda stiže do istih pumpi i dalja evakuacija je na već opisan način.

Voda se iz dva nova prethodna taložnika gravitaciono uvodi u dva nova aeraciona bazena (slika 3.15). Oba aeraciona bazena su podeljena na tri zone, i to anaerobnu, anoksičnu i aerobnu zonu. U anaerobnoj zoni je predviđeno uklanjanje fosfora (P) putem ugradnje fosfora u biološki aktivni mulj. U anoksičnoj zoni dolazi do redukcije azotnih jedinjenja. Kontrolisanim upravljanjem će se po potrebi moći povećavati anoksična zona, u cilju postizanja bolje denitrifikacije.

Slika 3.15. Dva novoizgrađena aeraciona bazena

DO NOT COPY

U aerobnu zonu su ugrađeni pečurkasti paneli preko kojih se vrši unos kiseonika (slika 3.16, levi deo). U aeracionim bazenima se ostvaruje konstantno horizintalno strujanje vode pomoću miksera (propulzora) koji služe kao usmerivači horizontalnog toka vode (desni deo slika 3.16), a dodatno služe za sprečavanje istaložavanja mulja u bazenima.

Slika 3.16. Pečurkasti paneli i propulzori u aeracionim bazenima

Aeracija bioloških bazena se vrši komprimovanim vazduhom. Predviđene su dve radne duvaljke i jedna rezervna za oba bazena. Duvaljke su smeštene u zgradi sa izolacijom od buke.

U slučaju potrebe, na izlivu iz novih aeracionih bazena, vrši se po potrebi dodavanje feri-hlorida za pospešivanje procesa redukcije fosfora (P). Pretpostavka je da će se ovaj proces odvijati spontano i u malom broju slučajeva će biti potrebno dodatno reagovati dodavanjem hemikalija.

Na osnovu gore iznetog se može zaključiti da su biološki bazeni višenamenski. Služe za biološku razgradnju organske materije, nitrifikaciju jedinjenja amonijaka, simultanu denitrifikaciju i po potrebi uz pomoć hemijskih sredstava i defosforizaciju.

Iz starih aeracionih bazena, voda otvorenim kanalima, putem raspodele preko preliva ulazi u dva novoizgrađena naknadna taložnika i tri postojeća stara naknadna taložnika.

Iz novoizgrađenih naknadnih taložnika, višak mulja se pumpama evakuiše na liniju mulja, a deo mulja, tzv. recirkulacioni mulj se vraća u biološku fazu prečišćavanja otpadnih voda.

Iz starih postojećih naknadnih taložnika se sav mulj pumpama usmerava nazad u biološku fazu prečišćavanja otpadnih voda.

Linija mulja. Kao što je ranije rečeno u ovom opisu, primarni mulj se preko zajedničkog cevovoda pumpa iz prethodnog taložnika do postojećeg zgušnjivača, koji je u daljoj fazi gravitacioni. U zgušnjivaču se vrši ugušćavanje primarnog mulja. Višak vode u procesu zgušnjavanja se preko internog kanalizacionog sistema odvodi ispred grube rešetke, dok se ugušćeni mulj pumpama preko cevovoda uvodi u digestore (slika 3.17). Višak biološkog mulja iz dva novoizgrađena naknadna taložnika se evakuiše u novoizgrađeni trakasti zgušnjivač sa dodavanjem polielektrolita, u cilju mehaničkog ugušćavanja (slika 3.18).

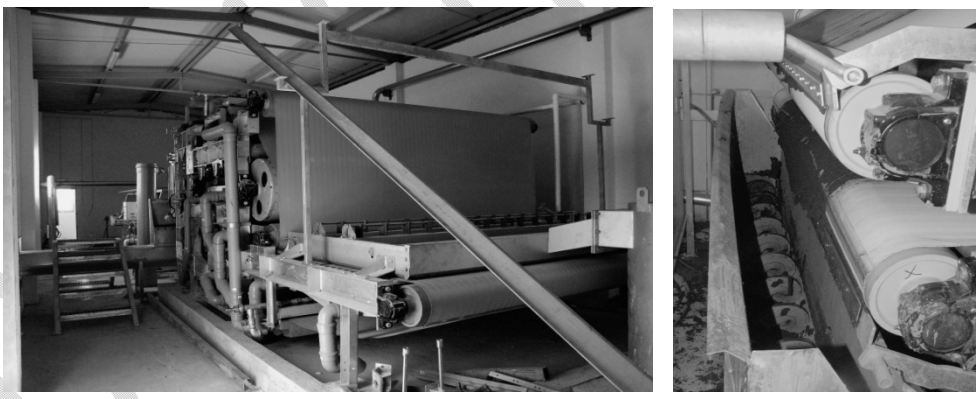
Ovi ugušćeni muljevi se stabilizuju anaerobnim postupkom u dva zatvorena digestora. Oba digestora su predviđena sa istim tehničko-tehnološkim karakteristikama i paralelno su vezani.

Digestori se zagrevaju korišćenjem toplote generisane iz biogasa. Grejanje se vrši indirektno preko ugrađenih eksternih izmenjivača toplote, preko kojih ide deo cirkulacije mulja sa oba digestora. Digestori su vodonepropusni, spolja obloženi termoizolacijom. Mešanje (homogenizovanje) mulja u digestorima se vrši kompresovanim biogasom. Gasni kompresori sa instalacijom su smešteni u posebnu prostoriju. Digestori su opskrbljeni sa ispustom za plivajuće materije i višak muljne vode koji se njime ispušta u internu kanalizaciju.

Slika 3.17. Novoizgrađen silos za mulj, dva digestora i rezervoar za gas

Slika 3.18. Trakasti zgušnjivač

Digestovan mulj se mehanički pumpa na presu za obezvodnjavanje mulja (slika 3.19). Pre obezvodnjavanja, mulj se priprema korišćenjem flokulanta. Flokulant se priprema odvojeno, sa posebnom odgovarajućom opremom. Isušeni mulj se pomoću pužnog transportera (slika 3.19) odlaže u kontejnere i po određenom rasporedu se odvozi.



Slika 3.19. Filter presa za obezvodnjavanje (presovanje) mulja

Biogas koji se dobija tokom stabilizacije u anaerobnim digestorima se sakuplja u gornjem delu digestora i odatle se evakuiše cevovodima. Višak gasa se sagoreva u vidu kontrolnog plamena, dovoljno udaljenog od objekta, digestora. Glavni deo biogasa se koristi unutar gasnih generatora. Hlađenje gasnih generatora se obavlja vodom koja se reciklira. U slučaju kada gasni generatori nisu u funkciji temperatura potrebna u digestorima se održava pomoću kotla koji radi kombinovano na prirodnom gasu ili na biogasu.

Ukoliko su niske temperature tako dobijena topla voda se upotrebljava za grejanje digestora i poslovnih prostorija. Ukoliko temperatura te vode ne zadovoljava potrebe za održavanje

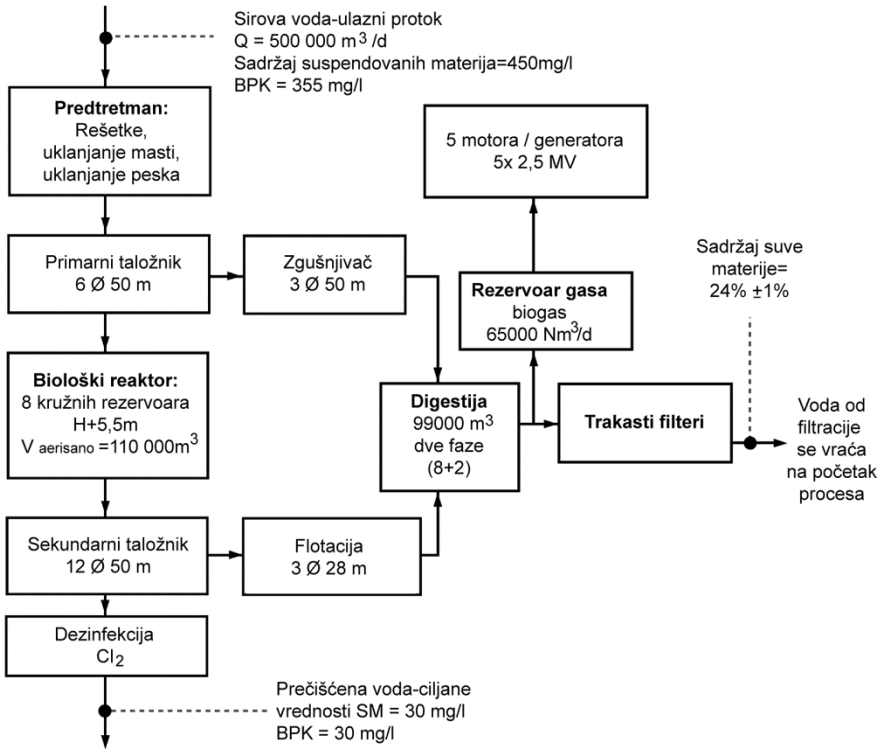
temperature digestora, dodatna toplota se obezbeđuje upotrebom gasa iz javnog gasovoda, što predstavlja alternativno rešenje. Glavni dovod biogasa je prikačen za rezervoar gasa, i tu se vrši njegovo skladištenje u cilju balansiranja njegove potrošnje i pružanja ujednačenog pritiska. Ispred rezervoara se nalazi filter za otklanjanje nečistoća, kao i kondenzator pare. Filteri i kondenzatori su instalirani na cevovodima.

3.1.5. Postrojenje Gabar el Asfar (Egipat)

Postrojenje se koristi za prečišćavanje otpadnih voda postupkom aktivnog mulja. Bioaeracioni bazeni se se sastoje iz dva dela: centralne zone (33%) gde se polovina biorektora nalazi u anoksičnim uslovima i kružne zone (67%) koja se konstantno aeriše i opremljenio su sa on-line intrumentima za proveru nitrifikacije u letnjem periodu.

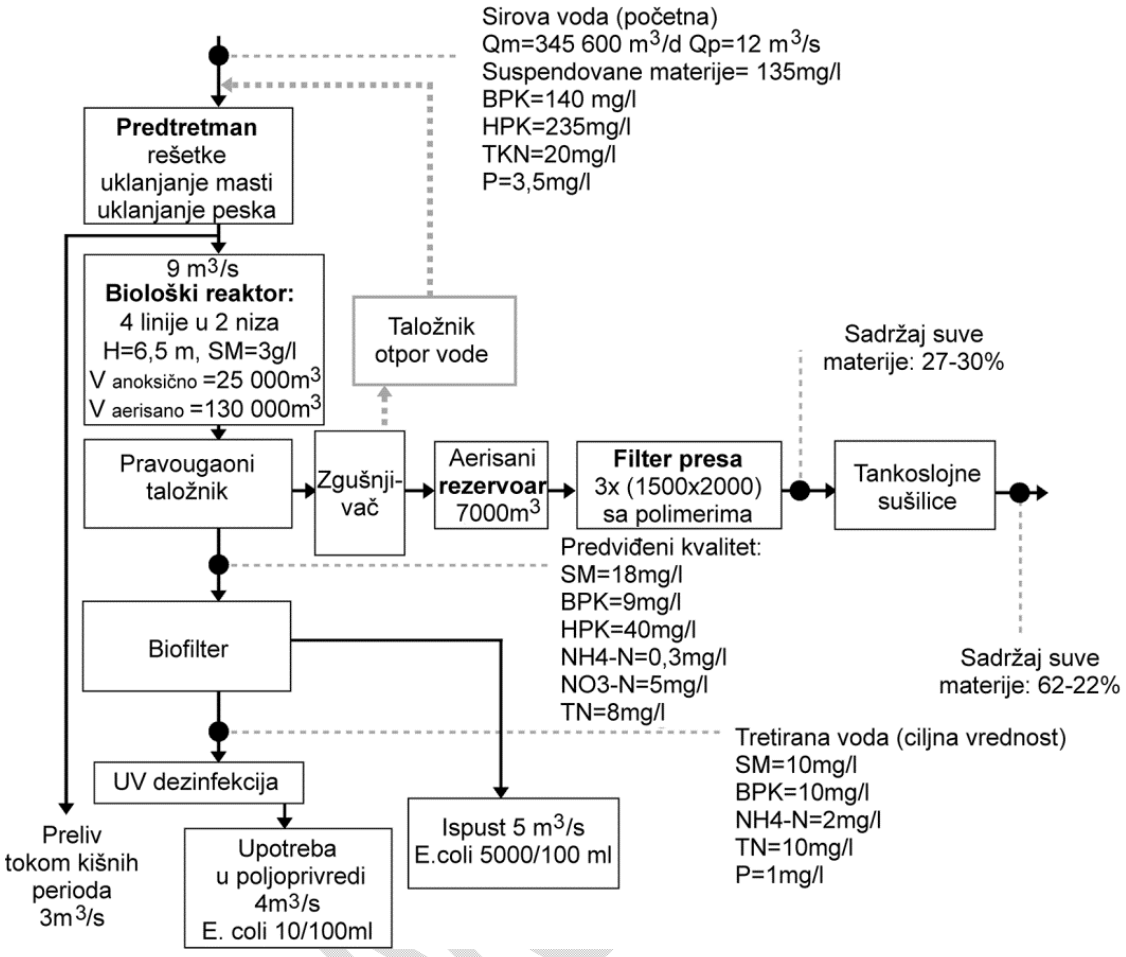
Uvođenje vazduha pomoću pneumatskih aeratora omogućava bolji stepen performansi nego oni koji obezbeđuju površinski aeratori.

Digestija mulja sa osam primarnih digestora i dva rezervoara srednje veličine se koristi za dobijanje biogasa koji zajedno služe za pokretanje gasnih motora i generatora električne energije koji obezbeđuje oko 60% energetskih zahteva postrojenja.



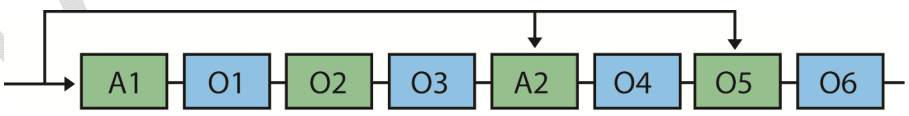
Slika 3.20. Gabar el Asfar 2, Faza 1 (Kairo, Egipat) - kapacitet: 2.700.000 ES, T=18-20°C

3.1.6. Postrojenje za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda u Milanu



Slika 3.21. Južni Milano (Italija) – kapacitet: 1050000 ES, T= 12-25 °C (projektovan sa ± 20% tolerancije za svaki parametar)

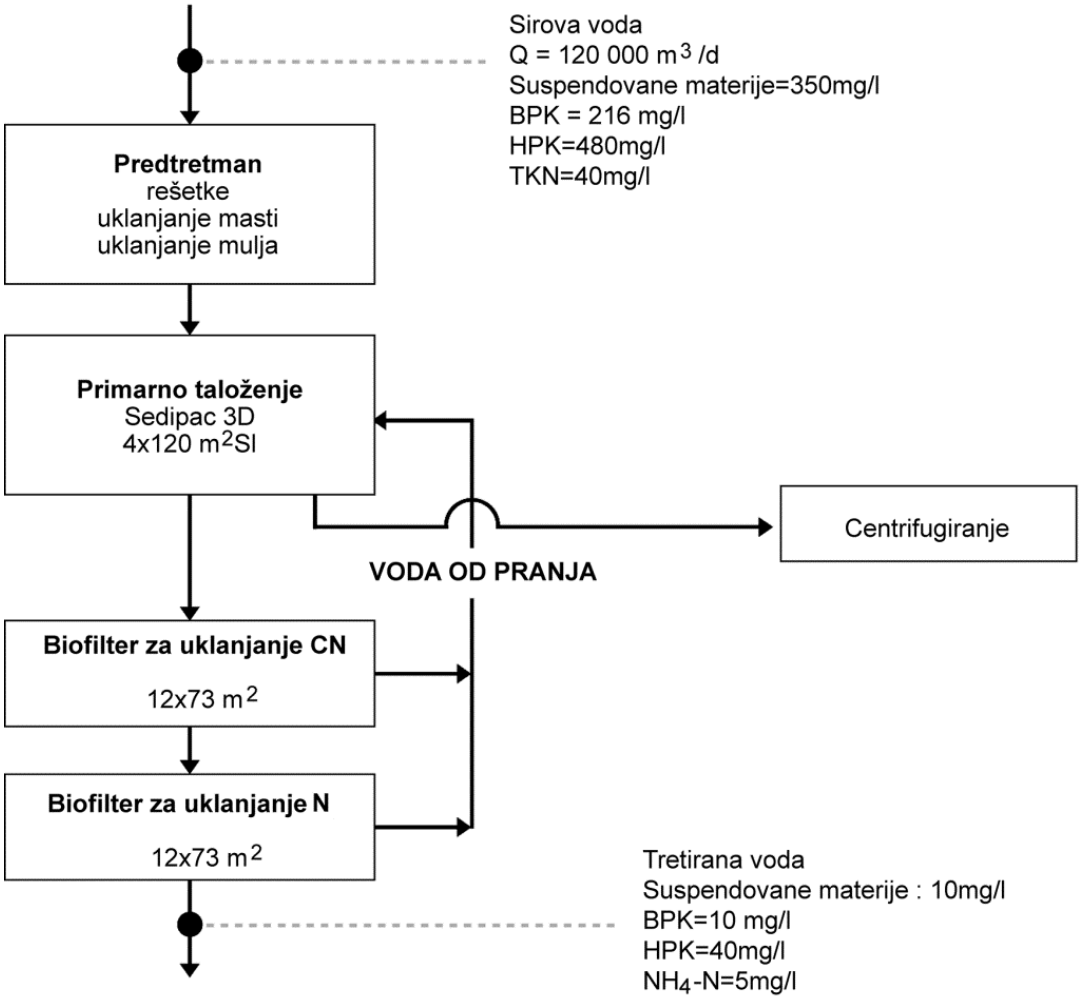
Aktivni mulj sa A-O (anoksični–oksični uslovi) nitrifikacijom/denitrifikacijom zasnovan na protoku prikazan je sledećom šemom:



Slika 3-22. Aktivni mulj sa A-O nitrifikacijom/denitrifikacijom

NAPOMENA: nakon dezinfekcije efluent se koristi u poljoprivredne svrhe, sav mulj (5 tona vode ispari na sat) se pretvara u čvrstu materiju (podesno za koincineraciju).

3.1.7. Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda Dalian (Kina)

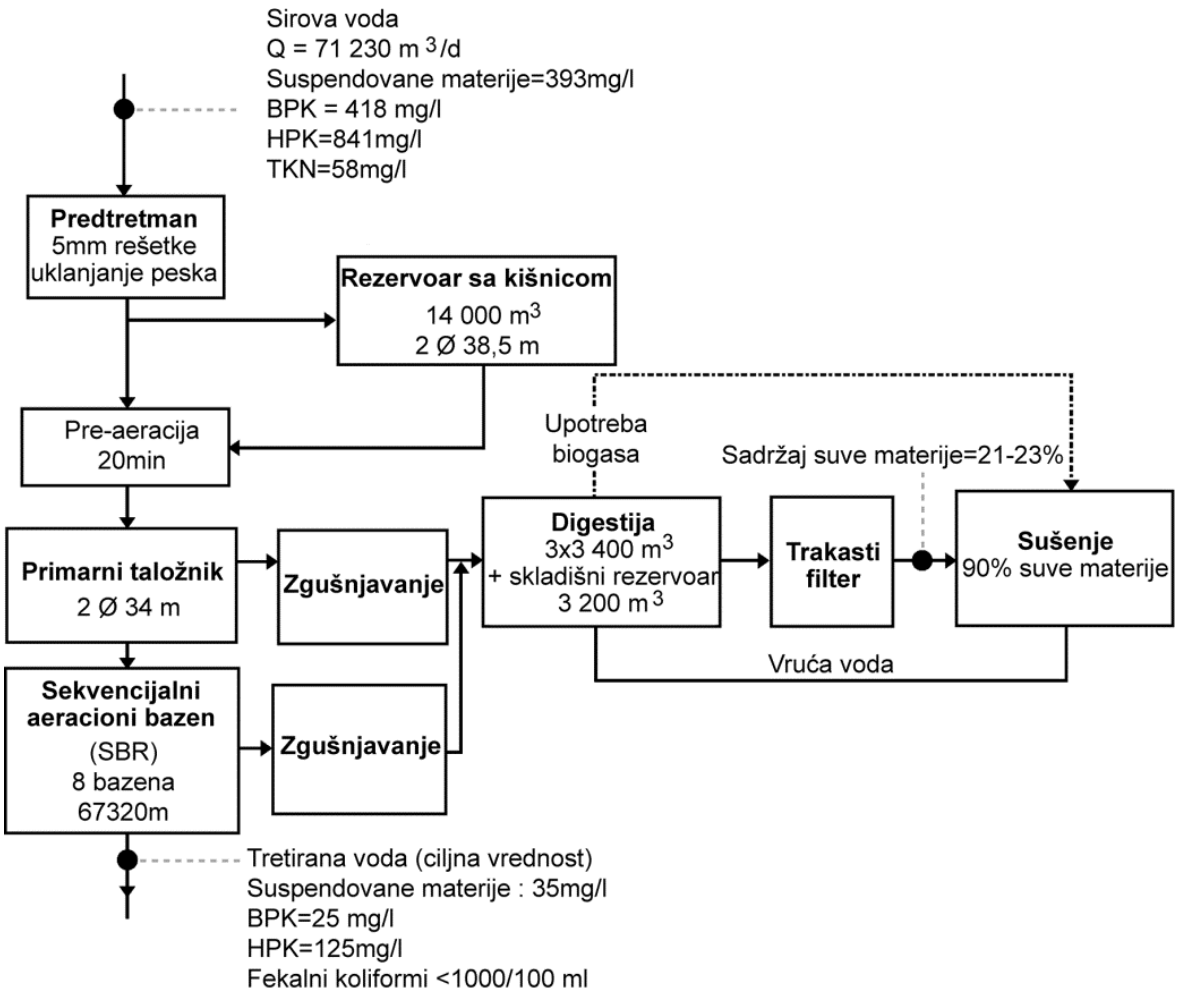


Šema 3.23. Dalian (Kina) – kapacitet: 430 000 ES, T › 12°C

Postrojenje je napravljeno u skladu sa urbanom sredinom i u ograničenom području koje uključuje lamelarno taloženje, dvofazni biofilter za uklanjanje CN (ugljenika i azota) i N (azota) i kontrolu mirisa preko bioloških filtera i tretman mulja primenom centrifuge.

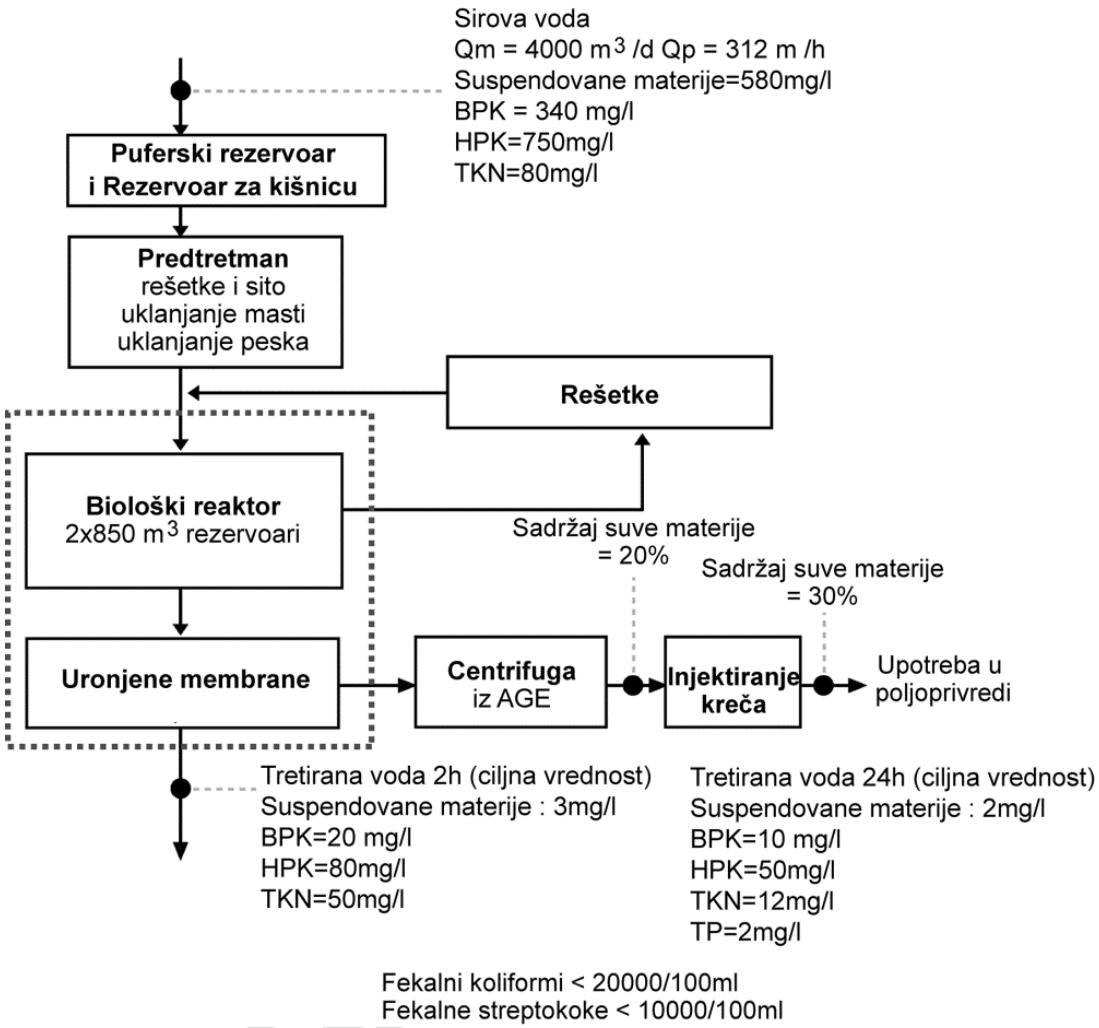
3.1.8. Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda Kork (Irska)

Postrojenje se isključivo koristi za uklanjanje ugljenika pomoću SBR, digestije mulja i sušenja aktivnog mulja.



Šema 3.24. Kork (Irska)- kapacitet: 440 000 ES, T= 12-20°C

3.1.9. Postrojenje u Grasu (Francuska)

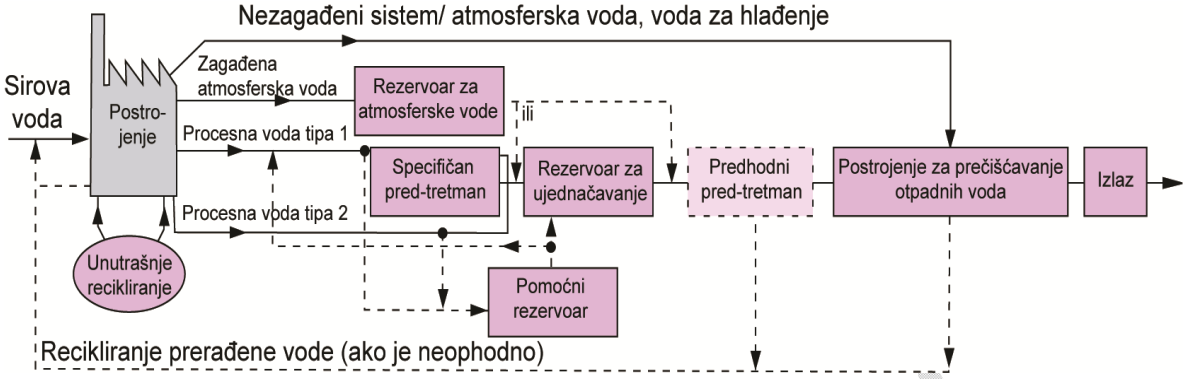


Šema 3.25. Gras (Francuska) – kapacitet: 23 000 ES, T = 15-25°C.

NAPOMENA: Novo kompaktno postrojenje zahvaljujući primeni biološkog reaktora sa uronjenim membranama koje prečišćavaju otpadnu vodu bez suspendovanih materija i sa niskim BPK. Uz to, koristeći membransku denitrifikacija može se kontrolisati u letnjim mesecima.

3.2. Prečišćavanje industrijskih otpadnih voda

Efikasnost različitih projektantskih rešenja za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda će u mnogome zavisiti od efikasnosti uređenja sistema na nivou pojedinačnih procesnih jedinica ili pogona, a potom na nivou postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda određene industrije. Ovo uređenje bi trebalo biti što je moguće bliže šemi prikazanoj na slici 3.26 - „idealan“ scenario generalno obezbeđuje najbolju tehničko-finansijsku optimizaciju.



Slika 3.26. Prikaz opšteg sistema

Ovi sistemi uključuju:

1. recikliranje unutar jedinica sa ciljem:
   - povraćaja sirovog materijala ako je to poželjno;
   - smanjenja zapremine otpadne vode koja se treba obrađivati;
   - smanjenje utroška vode;
2. razdvajanje izlaznog efluenta u:
   - diskontinualni izlaz:
     - zagađena/nezagađena atmosferska voda;
     - drenažna voda i voda za pranje;
     - zagađena/nezagađena voda za hlađenje;
   - kontinualni izlaz:
     - procesna voda koja zahteva specifičan predtretman;
     - procesna voda koja ne zahteva specifičan predtretman;

Ovo odvajanje omogućava uvođenje skladištenja, izjednačavanja ili sigurnosnih rezervoara za efluent:

- rezervoar za atmosferske vode koji je obično prazan i skladišti zagađenu atmosfersku vodu pre nego što će ona regulisanim protokom biti vraćena u proces;
- pufer rezervoari/ujednačavajući rezervoari u pogonima koji zahtevaju specifičan predtretman;
- rezervoari promenljivog nivoa ujednačavanja za kombinovani tok otpadne vode, koji služe za normalizaciju protoka i koncentrisanje zagađujućih supstanci od interesa;
- sigurnosni rezervoar za efluent koji je obično prazan, i služi za skladištenje i eventualno tretiranje i reciklažu izlaznog efluenta koji ne zadovoljava propisane kriterijume. Tretman se vrši pri regulisanom protoku nakon što se analizom utvrdi da je to moguće izvesti bez narušavanja narednih tretmana.

Unutrašnja reziklaža otpadnih voda. Ova praksa recikliranja je specifična za svaku industriju i obično ima specifične ciljeve gde se oprema koristi za povraćaj sirovog materijala (materijali za presvlačenje ili premazivanje, ulja i masti, vlakna) i/ili vode ili čak toplote.

DO NOT COPY

Strateška separacija tokova otpadne vode omogućava ciljano i efikasno procesuiranje sledećeg:

- teško razgradljivih organskih materija (nebiodegradabilnih) korišćenjem oksidacije (O_3, H_2O_2, mokri procesi oksidacije) i adsorpcije (aktivni ugalj, jonoizmenjivačke mase);
- toksičnih komponenti (prioritetni polutanti, teški metali...);
- NH_4 (striping vode sa amonijakom kod fabrika uglja);
- visoko koncentrovane, ali biodegradabilne otpadne vode koje mogu biti jeftinije prerađene korišćenjem visoko opterećenih procesa; metanska fermentacija;
- zagađene rashladne vode;
- odabranih supstanci kao što su sumporne supstance (boje za štavljenje, utrošak natrijum-hidroksida...), itd.

Kada je to neophodno primenjuje se **primarni tretman** koji obuhvata:

- rešetke/ceđenje u većini industrija;
- uklanjanje peska/masti iz atmosferske vode ili iz industrijske otpadne vode proizvedene u metalnoj industriji i industriji čelika kao i nekim poljoprivredno-prehrambenim industrijama;
- uklanjanje ulja: ulje i petrohemikalije, postrojenja za proizvodnju električne energije, fabrike metala i čelika;
- neutralizacija;
- hlađenje (ako je to neophodno, npr. u nizvodnim tretmanima);
- koagulacija-flokulacija-separacija korišćenjem klasičnih tehnika; njihova svrha je da:
  - uklone suspendovane čvrste i koloidne materije;
  - precipituju i odvoje toksične i nepoželjne metale i soli;
  - uklone emulgovana ulja.

Kada se određuje pogodan **biološki tretman** u obzir se mora uzeti sledeće:

- biodegradabilnost efluenta (odnos HPK/BPK, biti na oprezu kada ovaj odnos dostigne vrednost 3);
- koncentracioni nivoi HPK, BPK, ukupnog azota po Kjeldalu, zagađujuće materije koje sadrže fosfor;
- salinitet – iznenadna fluktuacija može negativno uticati na efikasnost biološkog tretmana.

Tercijarni tretman, uključujući i dole navedene procese ima za cilj sledeće:

- unapređenje kvaliteta tretirane vode u cilju ispunjenja standarda kvaliteta izlaznog efluenta;
- smanjenje količine suspendovanih čvrstih materija i koloidnog HPK;
- uklanjanje fosfata (precipitacijom sa solima gvožđa i aluminijuma, ređe uz korišćenje kreča);

DO NOT COPY

- redukciju teško razgradljivog HPK;
- uklanjanje boje, naročito u slučaju efluenata iz tekstilne industrije;
- uklanjanje specifičnih komponenata, npr. pesticida, fungicida, metala, metaloida, adsorptivnih organskih halogena AOX, deterdženata, rastvorljivih ugljovodonika, nitratnih i sulfonatnih derivata, različitih anjona…

Treba zapamtiti da se poslednja tri procesa takođe koriste u **specifičnim predtretmanima**. Veoma je poželjno utvrditi efikasnost tretmana dobijenog razdvajanjem tokova otpadnih voda, kao što su:

- male zapremine otpadnog toka koje je lakše preraditi jer će koncentracije biti više; ili
- u drugom slučaju, implementacija ovih tretmana u tercijarnom nivou na kombinovanom efluentu, ali nakon biološkog prečišćavanja koje obično pomaže da se ukloni deo ovih zagađujućih supstanci.

Veoma je očigledno da će ovakav metod biti moguć jedino kada zagađujuće materije od interesa nemaju toksično/ inhibitorno dejstvo na biološke procese.

- tretirana voda se reciklira (delimično ili u potpunosti) u proizvodne jedinice ili, češće, u rashladne tornjeve, sisteme za pranje podova, skladišti kao voda za zalivanje, ili čak za napajanje bojlera. Recikliranje može zahtevati dodatne tretmane da bi se postigao potreban kvalitet. Naposletku, u nekim slučajevima, upotreba tehnika isparavanja-kristalizacije isključuje izliv bilo kakvog tečnog otpada u životnu sredinu tj. „nulti-tečni izlaz“.

Generalno, opšti dizajn linija tretmana (vode i mulja) mora biti integrisano optimiziran proces. Ovo često zahteva da produkcija mulja bude minimalizovana, iz razloga što tretman i **uklanjanje mulja** predstavljaju najveći operativni trošak u celokupnom sistemu prečišćavanja otpadnih voda.

Izlaz linije mulja može biti smanjen:

- smanjenjem proizvodnje otpadne vode i količine polutanata u svakom procesu posebno, kao i na nivou cele fabrike;
- ograničavanjem, što je više moguće, upotrebe mineralnih reagenasa koji rezultuju proizvodnjom mulja, naročito ako se oni mogu zameniti polimerima, biološkim tretmanom, ili procesom oksidacije;
- kada je to izvodljivo, prednost bi trebalo dati biološkim procesima koji produkuju manje količine mulja: metanska fermentacija, ili membranski biološki reaktori;
- smanjenjem mase biološkog mulja produkovanog putem anaerobne digestije ili radikalnije, upotrebom procesa biolize koji ponekad redukuju produkciju mulja i do 50-85%. Ovaj proces će kao finalni proizvod imati reziduu sa visokim sadržajem minerala, koja će se zato mnogo lakše dehidratisati i biti stabilnija.

Nekoliko narednih tipova mulja se mogu sretati u zavisnosti od tipa industrije:

- primarni i tercijarni mulj: oni su specifični za svaku industriju posebno. Njihova krajnja upotreba može varirati i može zahtevati prethodno razdvajanje i specifičan

DO NOT COPY

tretman koji će se morati optimizirati u skladu sa različitim parametrima: deponijskim propisima, agrikulturne/terenske primene mulja, operativnih i investicionih troškova, itd.;

- biološki mulj: principi tretmana su identični onima primenjenim u postrojenjima za tretman komunalne otpadne vode. Visok odnos *isparljiva čvrsta materija/suva materija* može ponekad biti odlika ovog tipa mulja (ukoliko se ne koriste procesi biolize ili anaerobne digestije) i on će se najčešće teško dehidratisati.

Mirisi u tretmanu otpadnih voda veoma zavise od tipa industrije i vrste proizvodnje. Mirisi se uglavnom uklanjaju u predtretmanu koji može, ako je to neophodno, uključiti fazu aeracije i stripinga, a svaki slučaj se mora analizirati zasebno.

Nasuprot tome, mirisi nastali prilikom procesa tretmana otpadne vode (bioloških procesa, a iznad svega mulja) će biti prilično slični onima u postrojenjima za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda i biće procesuirani korišćenjem istih konvencionalnih metoda.

3.2.1. Opšti postupci za smanjenje potrošnje vode u industriji i nastajanja otpadne vode

Neke važne, obično lako primenljive mere se mogu integrisati u proizvodnju, a pritom su relevantne za nastajanje otpadnih voda. Njihovo uvođenje/primena se međutim mora pažljivo proceniti. Iako je njihov uticaj najčešće koristan po životnu sredinu, pod određenim okolnostima je moguć i negativan uticaj koji može biti značajniji od pozitivnog uticaja, što čini određene tehnike neprihvatljivim.

Predmeti razmatranja su:

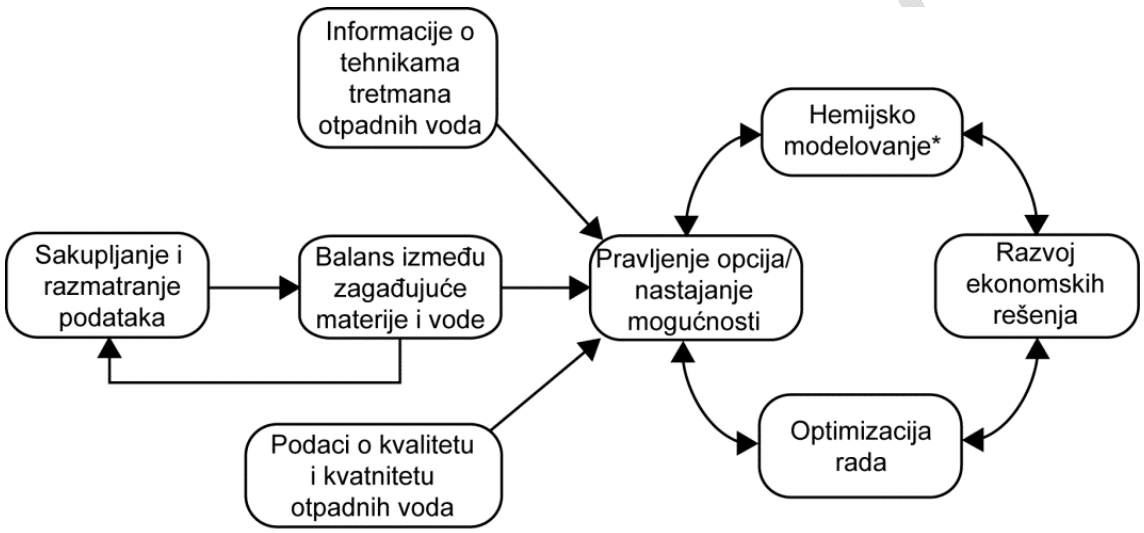
- poznavanje i kontrola potrošnje vode, npr. merenje potrošnje vode pomoću vodomera;
- razdvajanje različitih tokova otpadnih voda;
- razvoj strategije za smanjenje potrošnje sveže vode i smanjenje nastajanja otpadnih voda u procesu proizvodnje, kao što su:
  - zamena procesa (uređaja), što može dovesti do smanjenja potreba za vodom, npr. primena hlađenja vazduhom umesto vodom;
  - direktno recikliranje otpadnih voda, tj. ponovna upotreba slabo zagađene otpadne vode u drugim procesima koji nisu pod uticajem prisutnih zagađujućih materija iz otpadne vode, što kao rezultat ima smanjenje upotrebe sveže vode i generisanja otpadnih voda bez promene zagađenja;
  - predtretman otpadnih voda i naknadno ponovno korišćenje (u istom ili drugom postupku) što dovodi do smanjenja upotrebe sveže vode, generisanja otpadnih voda i opterećenja zagađujućim materijama;
  - pranje pod visokim pritiskom i na niskom protoku;
  - implementacija višenamenske upotrebe recirkulacionih otpadnih voda;
  - upotreba indirektnog hlađenja u fazi isparavanja;
  - generisanje vakuuma bez kondenzatora vodene pare;

DO NOT COPY

- upotreba rastvarača umesto vodenog prstena u vakuum pumpi;
- zatvoren ciklus tečnosti za zaptivanje vakuum pumpi;
- protivstrujno/kontrastrujno pranje proizvoda; i
- upotreba sistema “čišćenje na mestu” (*eng. Cleaning-In-Place - CIP*);

- usaglašavanje tehnika za smanjenje otpadnih gasova bez upotrebe vode.

Postupak za smanjenje potrošnje vode i generisanja otpadne vode generalno prati putanju prikazanu na slici 3.27.



Slika 3.27. Opšti postupci za smanjenje potrošnje vode i nastajanja otpadne vode

Prvi korak je bilans vode i glavnih zagađujućih materija, čijim bi se sprovođenjem omogućila njena ponovna upotreba. Neke specifične, slabo zaprljane, procesne vode se mogu ponovo koristiti, npr. vode od ispiranja izmenjivača jona se mogu koristiti u mokrim skruberima otpadnih gasova. Kada prikupljanje podataka iz inventara/registra otpadnih voda ne daje konzistentne podatke, neophodno je kombinovati druge podatke sa dodatnim razrađenim merenjima radi usaglašavanja.

Na osnovu masenih bilansa, različite opcije za minimizaciju potrošnje vode mogu se razvijati i procenjivati kako bi se obezbedila njihova funkcionalnost. Da bi se smanjila količina otpadnih voda, možda bi bilo korisno da se prikupe i mešaju tokovi iz nekoliko različitih proizvodnih procesa i da se reciklira kompletna mešavina. Međutim, potrebno je imati na umu da obogaćivanje zagađujućih materija koje se ne mogu ukloniti internim tehnikama za smanjenje ili tehnikama prečišćavanja, mogu ograničiti ponovnu upotrebu vode u ciklusu.

Ekstrakcija povratnim tokom (kontrastrujna ekstrakcija). Konvencionalni proces pranja proizvoda je višestruka šaržna ekstrakcija, tretiranjem proizvoda vodom, kako bi se uklonile soli ili druga manje rastvorna jedinjenja. Količina vode koja se koristi u ovom postupku je obično nekoliko puta veća od količine opranog proizvoda. Na svakom pojedinačnom koraku ekstrakcije

postoje nezaobilazni gubici proizvoda, koji su posledica njihove rastvorljivosti, emulgovanja i formiranja čvrstih slojeva na graničnoj fazi.

Optimizacijom procesa ekstrakcije i/ili upotrebom unapređenih (modernih) ekstrakcija, poput ekstrakcije sa povratnim tokom, može se postići značajno smanjenje nastajanja otpadne vode. Simultano/istovremeno povećanje koncentracije zagađujućih supstanci može omogućiti lakši i/ili efikasniji tretman, ili u posebnim okolnostima recikliranje materijala.

Reakciona ekstrakcija. Organske kiseline se mogu selektivno ekstrahovati iz vodenog rastvora nakon korekcije pH sa odgovarajućom organskom bazom rastvorenom u ugljovodoniku (npr. tercijarni amin). Kiseline i baze formiraju stabilno kompleksno jedinjenje u organskoj fazi. Nakon faznog razdvajanja, kompleks je podeljen dodavanjem NaOH i ova kiselina se može izdvojiti preko soli natrijuma. Baza i ugljovodonici se koriste u zatvorenom ciklusu.

Višestruka upotreba reciklirane vode. Postoji razlika između otpadnih voda poreklom iz proizvodnje (npr. procesna voda, destilati, itd.) i otpadnih voda od čišćenja opreme (npr. tokom održavanja, hlađenja, sitnjenja proizvoda, čišćenja višenamenske opreme posle kampanjskog ciklusa rada ili promene proizvodnje). Ponovna upotreba vode od pranja, hlađenja i čišćenja opreme ima, pored smanjenja opterećenja otpadnih voda, prednost u regeneraciji proizvoda i povećanju prinosa proizvoda, pod uslovom da se voda recirkuliše u samom procesu proizvodnje. Ovo zahteva postrojenja za prikupljanje, neutralizaciju, egalizaciju ili skladištenje otpadnih voda, što bi moglo biti ograničavajući faktor. Postoje i druge mogućnosti za recirkulaciju efluenta u procesu: (1) kišnica se može prikupljati i koristiti u skruberima; i (2) recirkulacija kondenzata.

Indirektno hlađenje faze isparavanja. Ubrizgavanje vode u gasnu fazu koristi se za hlađenje ili kondenzaciju pare. Direktan kontakt vode koja ne propušta gasnu fazu stvara velike količine otpadne vode zagađene kontaminantima iz gasa. Uvođenje površinskih izmenjivača toplote, umesto kondenzatora/hladnjaka sa ubrizgavanjem vode sprečava stvaranje zagađenih rashladnih vodotokova, i zagađujućih supstanci zaostalih u kondenzatu. Dakle, indirektno hlađenje/kondenzacija dovodi do uštede vode.

Bezvodno vakuum generisanje. Generisanjem vakuuma bez upotrebe vode se može postići korišćenjem mehaničkih pumpnih sistema u zatvorenom ciklusu, pražnjenjem samo male količine vode usled produvavanja, ili pomoću suvih pumpi. Ovo pražnjenje iznosi manje od 5% u odnosu na vakuum pumpe koje rade preko vodenog sistema. U nekim slučajevima, bezvodno generisanje vakuuma se može postići upotrebom proizvoda kao barijere između tečnosti, mehaničkom vakuum pumpom ili upotrebom struje gasa iz procesa proizvodnje.

Vakuum pumpe sa prstenom tečnosti (prstenaste vakuum pumpe) koje koriste rastvarač kao medijum prstena. Kada se jedan rastvarač (koji je malo isparljiv) pokreće pumpom sa prstenom koja koristi isti rastvarač kao medijum, može se primeniti kombinacija sistema regeneracije rastvarača. Pored izbegavanja potencijalnog zagađenja vode, upotreba rastvarača kao medijuma prstena pokazuje i druge prednosti: (a) vakuum se održava hlađenjem koje je u slučaju vode ograničeno na oko 0°C i efikasnije je ukoliko se bira rastvarač sa nižom tačkom ključanja; (b) bolji vakuum se može postići sa rastvaračima sa manjim naponom pare od vode.

DO NOT COPY

Vakuum pumpa sa prstenom tečnosti zatvorenog ciklusa. Vakuum pumpe sa tečnim prstenom mogu biti projektovane tako da se vrši ukupna recirkulacija zaptivne tečnosti. Sistem obično uključuje kondenzator, pumpu za usisavanje sa rezervoarom za regeneraciju kondenzata i naknadni kondenzator za kondenzaciju preostalog gasa. Izrađuje se najčešće od nerđajućeg čelika, a svi procesi zaptivni delovi/ventili napravljeni su od PTFE (*politetrafluoroetilen*).

Bezvodni procesi za tretman otpadnih gasova. Oko jedne trećine sistema za prečišćavanje otpadnih gasova u hemijskoj industriji su procesi na bazi vode ili alkalija (najčešće NaOH), npr. mokri skruberi. To posebno dovodi do sniženja neorganskih jedinjenja kao što su HCl, SO_2 i vodorastvornih organskih supstanci. Primeri bezvodnih tehnika za prečišćavanje otpadnih gasova uključuju:

- prikupljanje i naknadnu termičku ili katalitičku oksidaciju otpadnog gasa veće energetske vrednosti, uz dobijanje energije;
- primena odgovarajućeg suvog otprašivanja opreme (npr. cikloni, elektrofilteri) za razdvajanje čestica i aerosoli;
- upotreba suvih/polusuvih tretmana gasa (npr. adsorpcija na aktivnom uglju) za one otpadne gasove koji su zagađeni organskim ili neorganskim gasovitim zagađujućim materijama;
- upotreba regenerativnih organskih rastvarača, umesto vode, kao tečnost u skruberima za uklanjanje specifičnih gasovitih zagađujućih materija.

Regeneracija supstanci iz osnovnog rastvora i zadržavanje supstanci optimizacijom procesa. Regeneraciju supstanci iz otpadnih voda moguće je izvršiti samo iz koncentrovanih tokova otpadnih voda. To se obično ograničava na osnovne rastvore. U zavisnosti od načina sinteze, osnovne tečnosti, obično vodeni rastvori, su oni koji se čuvaju posle razdvajanja proizvoda ili vode od pranja. Regeneracija može obuhvatiti: (1) uklanjanje iskoristivih pojedinačnih jedinjenja, kao što su polazni materijali, proizvodi, rastvarači ili katalizatori; i (2) konverziju materijala sa naknadnom regeneracijom supstanci, npr. termička ili katalitička oksidacija sa regeneracijom hlora sa hlorovodoničnom kiselinom.

Regeneracija supstance je održiva kod voda sa većim koncentracijama (npr. 10 g/l). Ukoliko su uključena lako prelazna jedinjenja, npr. isparljiva, čvrsta, taloživa jedinjenja i jedinjenja podložna ekstrakciji, procesi regeneracije su pogodni i pri manjim koncentracijama. Zadržavanje supstanci optimizacijom procesa obuhvata modifikaciju koraka procesa kao i dodatne mere, kao što je poboljšanje pripreme osnovnih rastvora.

Upotreba blago kontaminiranih sirovina i pomoćnih materijala. Kontaminirana sirovina i/ili pomoćna sredstva mogu izazvati oslobađanje zagađujućih materija u lanac proizvodnje, i tako u sistem otpadnih voda. Primeri uključuju: (i) metale iz sirovih biljnih masti; (ii) organohlorna jedinjenja i ostale nečistoće iz hlorovodonične kiseline tehničke čistoće; (iii) živu kao zagađenje u NaOH iz hloralkalne elektrolize primenom amalgamskog procesa; i (iv) kontaminante, naročito intermedijere i eksterne prekursore.

Sposobnost operatera da utiče na ove situacije je ograničena zbog: (1) nedovoljne informisanosti od strane dobavljača; (2) povećanog unosa zagađujućih supstanci kao rezultat

DO NOT COPY

procesa reciklaže/recirkulacije; (3) prenos emisionih problema na druge lokalitete kao rezultat pripreme i primarne obrade sirovina.

Prečišćavanje sirovine može da se implementira od strane proizvođača koji imaju tehničke mogućnosti za smanjenje i pravilno uklanjanje zagađujućih supstanci, kao što je zamena smole za hlorovodoničnu kiselinu ili filtracija/adsorpcija sa neprečišćenim NaOH.

Kontrastrujno pranje proizvoda. U fazi poliranja, hemijski proizvodi se često ispiraju vodenom fazom, kako bi se uklonile nečistoće. Visoka efikasnost u kombinaciji sa malom potrošnjom vode (i malim nastajanjem otpadne vode) može se postići kontrastrujnim pranjem, koje se takođe može kombinovati sa drugim koracima prečišćavanja. Stepen optimizacije procesa pranja zavisi od nivoa proizvodnje i ispravnosti mašina i aparata u pogonu.

3.2.1.1. Mere redukcije potrošnje vode u industriji

Cena zahvaćene vode i tretmana otpadnih voda je u današnje vreme značajna. Iz potrebe za održivim razvojem i iz ekonomskih razloga neophodna je redukcija vode. Još jedan od razloga za smanjenom potrošnjom vode je emisija zagađujućih materija iz industrije ispuštanjem otpadnih voda. Jedan od najvažnijih koraka redukcije efekata industrijskih emisija na recipijent i uređaj za tretman otpadnih voda je smanjenje obima količine ispuštene vode. Ovo se postiže, kako je rečeno u prethodnim poglavljima: (1) odvajanjem tokova otpadnih voda; (2) eliminacijom povremenih emisija procesnih otpadnih voda; (3) promenama u procesu koje dovode do redukcije količine otpadne vode; i (4) ponovnom upotrebom industrijskih voda.

Odvajanje tokova otpadnih voda. Vrste otpadnih voda u industriji mogu se značajno razlikovati. Odvojen tretman ovih voda predstavlja vrlo važan deo upravljanja vodama u industriji. Nastale otpadne vode u industriji se mogu podeliti u četiri klase:

I. ***Procesne-tehnološke vode:*** predstavljaju deo hemijskog ili fizičkog proizvodnog procesa. One su najvažnija klasa otpadnih voda. Ova vrsta voda može da sadrži specifične zagađujuće materije koje zahtevaju poseban tretman. Takođe, pojedine industrije, produkuju velike količine ovih voda. Sa ekonomske tačke gledišta, smatra se isplativijom solucijom odvojiti tokove ovih voda od ostalih čak iako pri tome sadržaj zagađujuće materije ostaje isti i nakon odvajanja tokova. Sa druge strane, poželjno je odvojiti zagađujuće materije iz tokova otpadnih voda što je bliže izvoru bez mešanja različitih otpadnih voda.

II. ***Rashladne vode*:** koriste se za uklanjanje toplote produkovane u procesima, npr. u postrojenjima za proizvodnju energije. Velike količine rashladnih voda se koriste u pojedinim industrijama kao što su nuklearne elektrane, cementna industrija. Većina ovih voda ili nisu ili su u manjoj meri zagađene. Količina rashladnih voda svakako varira od industrije do industrije. Pojedine velike rafinerije koriste 500000 m^3/dan, od čega 15000 m^3 predstavljaju procesne otpadne vode, pri čemu ostatak predstavljaju rashladne vode sa niskim sadržajem zagađujućih materija. Jedan od mogućih načina redukcije količine rashladnih voda je primena zatvorenih sistema. Cirkulacijom rashladne vode kroz rashladni toranj, toplotna energija može biti preneta sa vode na vazduh evaporacijom malog dela vode. Druga mogućnost je korišćenje toplotnih pumpi za izdvajanje toplotne energije iz rashladne vode na više, korisnije temperature.

DO NOT COPY

III. ***Sanitarne vode*:** vode koje potiču iz kuhinja, toaleta itd. Ove vrste voda, prema uobičajenoj praksi, ispušta se u gradski kanalizacioni sistem. Ukupna količina ovih voda zavisi od nekoliko faktora, između ostalih od broja zaposlenih, potrošnje vode u toku pranja ovih prostorija, stepena lične higijene koji se zahteva od zaposlenih. Važno je razdvojiti ove tokove od procesnih voda jer se na taj način sprečava njihova kontaminacija zagađujućim materijama koje se inače mogu naći u procesnim vodama i omogućuje tretman na gradskom postrojenju za tretman otpadnih voda.

IV. ***Atmosferske vode*:** vode koje nastaju oticanjem sa industrijskih površina, krovova. Mogu biti slične gradskim atmosferskim vodama ili u određenoj meri zagađenije, što je posledica kontaminacije drenažnih oblasti. Svakako, zavisne su od padavina. Ova vrsta vode u pojedinim slučajevima pušta se da otiče direktno (bez tretmana) u recipijent ili gradsku kanalizaciju ili nakon jednostavnog predtretmana (sedimentacija u olujnim bazenima). U ostalim slučajevima, tretira se u odvojenim postrojenjima za tretman otpadnih voda. Mulj iz olujnih bazena tretira se i odlaže kao i industrijski mulj.

Eliminacija povremenih emisija procesnih otpadnih voda. Pri šaržnim proizvodnim procesima i otpadne vode se emituju šaržno. Ovo može da predstavlja problem u smislu isprekidanog opterećenja na postrojenju za tretman otpadnih voda i recipijentu u smislu količine otpadne vode i koncentracije zagađujućih materija u njoj. Postoje najmanje dva načina za redukciju ovog efekta: (1) promena proizvodnje tako da se poveća frekvencija emisije pri čemu postoji mogućnost, ali nije i pravilo, da se poveća emitovana količina; i (2) sakupljanje otpadnih voda u tankove i ispuštanje otpadnih voda iz njih prosečnom brzinom u uređaj za tretman otpadnih voda.

Promene u procesu koje dovode do redukcije količine otpadne vode. Generalno posmatrajući, najefikasniji način smanjenja količine otpadnih voda je integracija procesa. Pre svega, recirkulacija značajnog dela procesne vode je važna alternativa koja dovodi do smanjenja količine potrebne sveže vode. Osnovni zadatak predstavlja izbegavanje povećanja koncentracije zagađujućih materija i nusprodukata u procesnim vodama do neprihvatljivog nivoa. Ovaj problem može biti prevaziđen tretmanom procesne vode nakon svakog ciklusa. Takođe, treba napomenuti značaj mera koje ne zavise u mnogome od finansijskih ulaganja, ali rezultuju smanjenjem potrošnje vode, kao što je dobro održavanje. Pojedini primeri ovih mera: (i) korišćenje protivstrujnog principa u pranju, ispiranju i luženju; (ii) recirkulacija zagađene vode ukoliko je potrebno nakon tretmana; (iii) korišćenje vode sa nižim zahtevima u pogledu kvaliteta kada god je to moguće; (iv) zamena potapanja sa ispiranjem; (v) korišćenje zatvorenog sistema vode za hlađenje; (vi) provera stvarne potražnje za vodom, na primer instaliranjem vodomera za praćenje potrošnje; (vii) instaliranje magnetnih slavina koje se zatvaraju prilikom poremećaja u proizvodnji; (viii) izbegavanje nepotrebnih gubitaka vode (curenja).

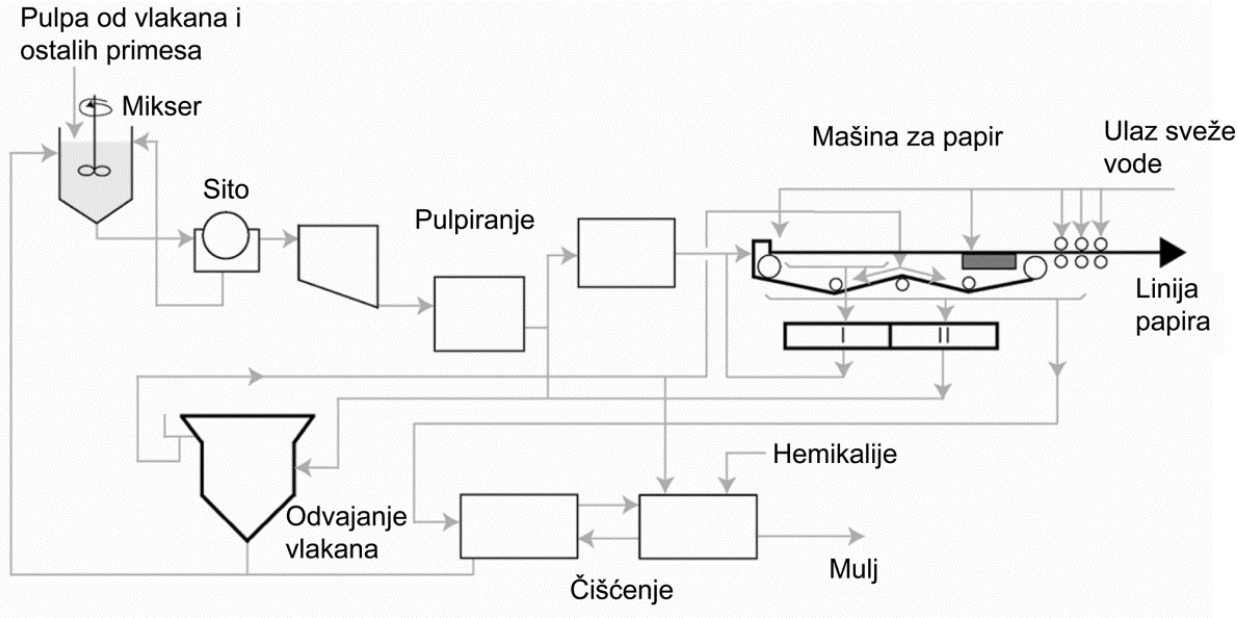
Korisni primeri recirkulacije vode mogu se naći u prehrambenoj industriji gde se voda može koristiti više puta, počevši od “čistog dela” proizvodnje do prve faze ispiranja. U pojedinim slučajevima je i u ovom primeru potreban dodatni tretman (intermedijerni tretman), najčešće sedimentacijom.

Ponovna upotreba industrijskih voda. Jedan od primera recirkulacije vode je ciklus vode u pogonu za reciklirani papir gde se gubici isparavanja kompenzuju recirkulacijom vode za pranje (slika 3.28). Čista voda se dodaje samo u poslednjem koraku ispiranja. Da bi recirkulacija vode

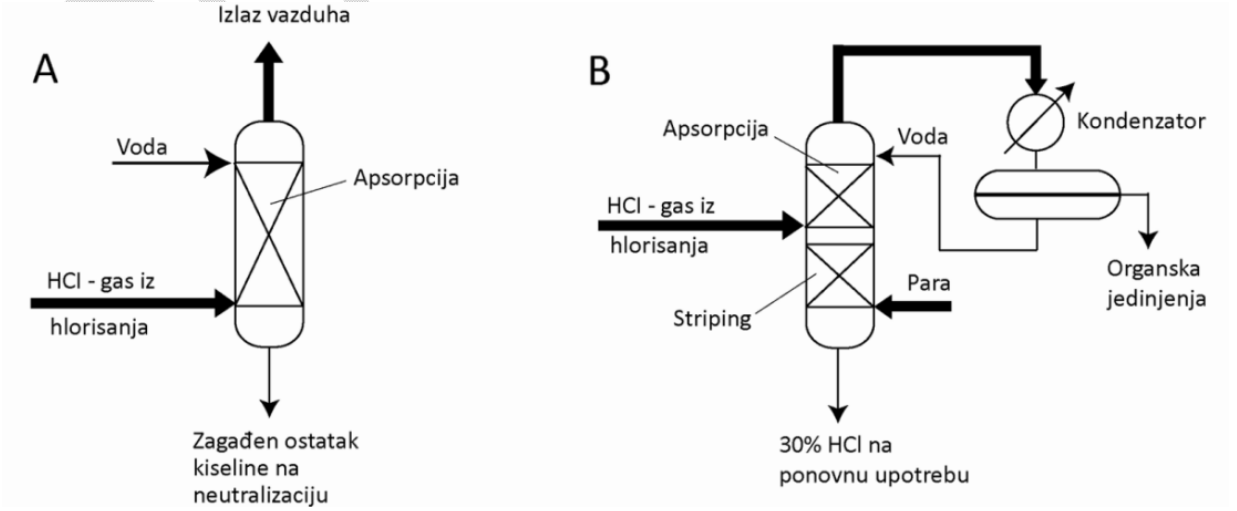
PROOF COPY

bila ostvariva potrebne su dodatne mere. One uključuju desalinaciju vode. Isparavanjem bi došlo do značajnog povećanja koncentracije soli u procesnoj vodi. Mulj se u ovom procesu takođe formira pa su stoga potrebne mere njegove redukcije. U suprotnom, postoji opasnost kontaminacije procesnih voda.

Sledeći primer je hlorisanje organskih proizvoda (slika 3.29), gde je u klasičnom procesu polovina dodatog hlora u reaktor bila neiskorišćena i apsorbovana u vodi kao razblažena HCl. To je podrazumevalo da se mora izvršiti neutralizacija otpadnog toka. U novijim procesima hlorisanja, dolazi do evaporacije organskih komponenata korišćenjem pare, pri čemu ostaje koncentrovana kiselina kao nusproizvod koji može da se koristi u druge svrhe. U ovom procesu ne nastaju otpadne vode obzirom da se odvojene organske komponente ponovo vraćaju u korak hlorisanja.

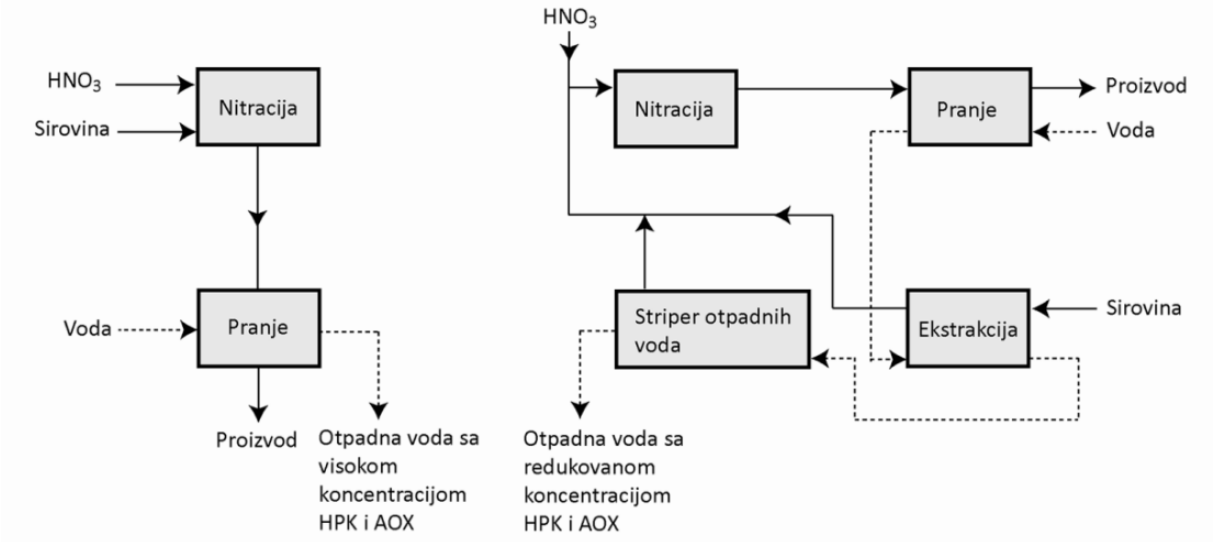


Slika 3.28. Ciklus vode u pogonu za recikliran papir



Slika 3.29. Proces hlorisanja ugljovodonika

Raniji procesi nitrovanja ugljovodonika su unapređeni u smislu da se organske komponente u vodi za pranje ekstrahuju sa dolaznim organskim sirovinama u protivstrujnoj ekstrakcionoj koloni. Preostali ugljovodonici su upareni i ponovo vraćeni u proces. Pored uštede vode, na ovaj način je smanjen potencijalni negativan uticaj otpadnih voda na životnu sredinu (slika 3.30).



Slika 3.30. Proces nitrovanja ugljovodonika

3.2.1.2. Redukcija zagađenja voda

Mere za smanjenje zagađenja tokova otpadnih voda. Smanjenje zagađenja tokova otpadnih voda predstavlja ključni problem koji se rešava čistijom proizvodnjom. Smanjenje uticaja na životnu sredinu, ali i recirkulacija vode, redukcija nusprodukata koji nisu upotrebljivi i smanjena upotreba resursa osnovna su pitanja koja se razmatraju i na koje se traže odgovori. Dugoročni cilj je da se eliminiše ili smanji emisija zagađujućih materija što je više moguće. Zagađujuće materije u otpadnim vodama mogu biti redukovane na nekoliko načina: (i) zamena sirovina i procesnih hemikalija (zamena materijala); (ii) modifikacija procesa; (iii) modifikacija opreme; (iv) unapređenje procesne kontrole, pouzdanost u radu; (v) unapređenje radnih procedura, rutinskih aktivnosti, „ljudski faktor“; (vi) ujednačavanje protoka otpadnih voda; (vii) unapređenje separacije i ekstrakcije nus-produkata; i (viii) revizija proizvoda i dizajna proizvoda.

Zamena sirovina i procesnih hemikalija. Mnogi materijali koji se smatraju zagađujućim materijama u otpadnim vodama ne potiču od samog procesa, već ulaze u procese kao komponente sirovine ili hemikalija koje se koriste. Analizom sirovina može se pronaći poreklo datih zagađujućih materija. Sledeći korak je njihova redukcija ili eliminacija iz sirovina. To se postiže zamenom sirovina koje doprinose zagađenju ili pronalaženjem sirovina boljeg kvaliteta. Klasičan primer zamene sirovina je slučaj kada se koristi nafta sa niskim sadržajem sumpora za grejanje i na taj način pozitivno utiče na pojavu kiselih kiša. Drugi primer je zamena procesa

beljenja hlorom u papirnoj industriji sa kiseonikom, hlor-dioksidom, ozonom ili vodonik-peroksidom.

Modifikacija procesa. Sadržaj zagađujućih materija iz proizvodnog procesa može biti smanjen promenom samog procesa. Ponekad se ovo može jednostavno postići optimizacijom procesa (pronalaženje najbolje temperature, vremena i koncentracije reaktanata). Drugi standardni pristup je da se instalira oprema za kontrolu procesa, npr., kroz *on-line* merenja komponenti u procesu i odgovarajućih povratnih mehanizama. Generalno, mere koje se mogu primeniti u modifikaciji procesa su brojne i uključuju: (i) promenu vremena reakcije, temperature, pritiska i/ili hemikalija; (ii) instaliranje internih koraka čišćenja (separaciju) kako bi se uklonile pojedine zagađujuće materije iz procesa; (iii) vraćanje ulaznih hemikalija nazad u proces; (iv) ponovnu upotrebu hemikalija za različite procese gde nije potreban njihov visok kvalitet; (v) unapređivanje rukovanja sirovinama (skladištenje, transport); (vi) promenu procesa u smislu potpuno novog načina proizvodnje.

Modifikacija opreme. Optimizacija i modernizacija opreme moguća je u mnogim slučajevima u cilju smanjenja količine zagađujućih materija nastalih i emitovanih iz procesa. Često su male promene u postojećoj opremi dovoljne za postizanje smanjenja količine otpada. Ove promene uključuju dodavanje filtera i drugih mehaničkih uređaja za uklanjanje zagađujućih materija iz otpadnih tokova. Adekvatni primeri su modifikacije u prehrambenoj industriji (proizvodnja kiselih krastavaca, prerada živine), fabrikama pulpe i papira gde se krupniji delovi uklanjaju mehaničkim delovima kao što su rešetke, hvatači itd.

Unapređenje procesne kontrole, pouzdanost u radu. Emisije tokom kvara ili kratkih prekida u radu mogu značajno doprineti ukupnom emitovanom zagađenju pri normalnim uslovima rada. Prvi korak je da se smanji rizik od poremećaja u proizvodnom procesu. U industriji površinske obrade metala, poremećaji i kvarovi čine oko 80% ukupne količine emitovanog zagađenja. Stoga je poželjnija tehnologija sa određenom stabilnošću i pristupačnošću u radu od tehnologije sa visokim efektom prečišćavanja.

Izbegavanje akcidentnih izlivanja. Akcidentna izlivanja predstavljaju hazarde sa najozbiljnijim posledicama po životnu sredinu. Iako je skoro pa nemoguće izvršiti prevenciju svih potencijalnih akcidenata, ustanovljene su neke od mera smanjenja verovatnoće pojave akcidenata i posledica ukoliko se dese: (i) provera da su svi cevovodi i ventili jasno označeni i da samo određene, obučene osobe dolaze u kontakt sa njima; (ii) instaliranje pokazatelja i alarmnih signala za pojavu izlivanja ili curenja; (iii) obezbeđivanje bazena ili laguna za prihvat otpadnih voda do ponovnog uspostavljanja normalnog rada; (iv) praćenje svih otpadnih tokova (količine i kvaliteta) u cilju obezbeđivanja pozitivnog mišljenja javnosti; i (v) obezbeđivanje redovnog programa održavanja opreme koja se koristi u proizvodnji i tretmanu otpadnih voda. Svakako, ljudski faktor je veoma bitan kada su u pitanju akcidentna izlivanja. Neočekivane emisije mogu biti prouzrokovane lošim rutinskim aktivnostima, greškama usled umora ili ostalih ograničavajućih faktora u radu zaposlenih. Edukacijom i obukama ovaj faktor može biti sveden na minimum.

Separacija i ekstrakcija nusproizvoda. Odvajanje tokova otpadnih voda često rezultuje u značajnim uštedama u kompleksnosti i ceni tretmana otpadnih voda. Moguće je koristiti relativno jednostavne metode separacije i koncentrisanja za ekstrakciju komponenata koje se u

DO NOT COPY

otpadnim vodama smatraju zagađujućim materijama. U odvojenom i koncentrisanom obliku, one mogu biti vraćene u proces ili ekstrahovane kao nusproizvod.

Ujednačavanje protoka otpadnih voda. Industrije imaju različite proizvode iz različitih procesa i istovremeno teže ka izjednačavanju protoka otpadnih voda. Otpadna voda se sakuplja u tankovima za izjednačavanje tokom određenog vremenskog perioda. Otpadna voda koja izlazi iz ovih tankova mora imati ujednačen sastav i karakteristike u odnosu na otpadnu vodu koja ulazi u tank. Cilj je između ostalog postići izjednačavanje kada su u pitanju određeni pokazatelji kvaliteta kao što je BPK i pH vode. Istovremeno tank služi i kao tank za sedimentaciju u cilju uklanjanja suspendovanih materija. Stabilizovana otpadna voda može biti tretirana mnogo lakše i efikasnije u industrijskim i gradskim uređajima za tretman otpadnih voda u poređenju sa nestabilizovanim tokovim otpadnih voda. U pojedinim slučajevima, ujednačavanje će eliminisati potrebu za pojedinim tretmanima otpadnih voda. Ovo je slučaj kada pH varira značajno sa vremenom.

Revizija i dizajn proizvoda. Emisije iz procesa zavise od proizvodnje. Ukoliko određeni proizvod zahteva proizvodni proces koji za posledicu ima veće količine produkovanih otpadnih voda, preispituje se sam proizvod. Ovo izgleda kao vrlo drastična mera i u praksi se dešava retko imajući u vidu činjenicu da čak i male promene u proizvodu mogu rezultovati značajnim redukcijama emisije zagađujućih materija. Proizvodi se u mnogim slučajevima površinski tretiraju, dizajnira im se izgled i boja. Ovi postupci mogu da prouzrokuju štetan efekat po životnu sredinu. U tom smislu, materijali u pojedinim proizvodima su, takođe, predmet razmatranja. Proizvodnja plastičnih proizvoda predstavlja problem sa jedne strane, ali i dodatak nekih hemikalija u plastiku, kao što su omekšivači, takođe može da prouzrokuje negativan uticaj na životnu sredinu. Ovakvi primeri zahtevaju razmatranje mogućnosti primene različitih tj. drugih materijala. Pored toga, analiza funkcije proizvoda ponekad može biti osnov za uspostavljanje novih načina ispunjavanja ove opcije, a to može dovesti do značajnog unapređenja životne sredine.

3.2.1.3. Tehnološke operacije separacije za čistiju proizvodnju

Proizvodni proces se sastoji od niza koraka pod nazivom tehnološke operacije. Ovim operacijama se izvode reakcije, separacije, pranje, itd. U nizu preventivnih mera, vrlo važne su tehnološke operacije separacije komponenata jednih od drugih u tokovima procesnih voda. Ove komponente mogu biti vraćene u proces ili ekstrahovane kao nusproizvodi pri čemu može da se postigne produženo vreme korišćenja rastvora u procesima. Svaki proces separacije oslanja se na različite karakteristike supstanci koje treba razdvojiti. U destilaciji to je isparljivost, u apsorpciji rastvorljivost, u ekstrakciji distribucioni koeficijent. Razdvajanje adsorpcijom zavisi od toga u kojoj se meri jedna komponenta lakše adsorbuje od druge. Selekcija odgovarajućeg procesa može da zavisi i od lakoće sa kojom se odvojena komponenta može vratiti u proces.

Svakako, tokovi otpadnih voda mogu biti tretirani odvojeno ukoliko su prisutne komponente koje sistem za prečišćavanje otpadnih voda ne može da ukloni dovoljno efikasno, a treba da budu uklonjene (joni pojedinih teških metala se uklanjaju taloženjem, organske komponente se tretiraju hemijskim putem, npr. oksidacijom). Sofisticiranije metode adsorpcije se koriste kada se ne produkuju velike količine otpadnih voda, kada je vrednost recikliranja vodenog rastvora velika zbog komponenti koje se koriste u procesu.

DO NOT COPY

Ostale osobine supstance koju je potrebno ukloniti su takođe vrlo bitne: naelektrisane, nenaelektrisane, hidrofobne, hidrofilne, male ili velike, prisutne u niskim ili visokim koncentracijama, itd. Primeri povezanosti osobina zagađujućih materija i tehnoloških operacija separacije koje je potrebno primeniti su sledeći: (i) *adsorpcija sa aktivnim ugljem* za uklanjanje organskih komponenata prisutnih u niskim koncentracijama; (ii) *adsorpcija primenom polimera* kao adsorbensa za organske komponente prisutne u visokim koncentracijama; (iii) *jonska izmena* za uklanjanje supstanci prisutnih u jonskom obliku u niskim koncentracijama; (iv) *ekstrakcija* hidrofobnih supstanci prisutnih u visokim koncentracijama; (v) *striping tehnike* separacije volatilnih, najčešće nedegradabilnih supstanci prisutnih u niskim koncentracijama; (vi) *membranska separacija* za relativno velike molekule prisutne u niskim ili srednjim koncentracijama; i (vii) *elektrodijaliza* (posebni slučajevi) za separaciju supstanci prisutnih u jonskom obliku u kompleksnom vodenom rastvoru, takođe prisutnih u niskim ili srednjim koncentracijama.

DO NOT COPY

4. TRETMAN INDUSTRIJSKIH OTPADNIH GASOVA

Zagađenje vazduha podrazumeva sva agregatna stanja zagađujućih materija koje se emituju, dakle, čvrste čestice prašine, kapljice tečnosti i gasove. Slično kao i kod vode kao medijuma životne sredine, najbolje strategije kojima se rešava problem zagađenja vazduha podrazumevaju:

1) zamenu postojećeg procesa sa procesom koji manje zagađuje ili smanjenje emisije iz postojećeg procesa modifikacijom odgovarajućih procesnih operacija,
2) promenu goriva u gorivo koje će dati željeni nivo emisija, i
3) postavljanje odgovarajuće opreme za kontrolu emisije.

Najefikasnije je ukoliko se kontrola zagađenja vazduha razmatra pre nego što zagađenje izađe iz procesne jedinice i da se tada utvrdi da li prekoračuje emisione standarde. Novi, veliki stacionarni izvori zagađenja vazduha dužni su da se pridržavaju zakonskih normi, dok se za starija postrojenja mogu zahtevati modifikacije postojećih sistema ili instalacija novijih, efikasnijih kontrolnih uređaja u cilju zadovoljenja sve restriktivnijih emisionih standarda. Takve promene često zahtevaju potvrdu da se nova tehnologija bazira na principu čistije proizvodnje ili pak, da je primenjena tehnologija upravljanja zagađenjem superiornija u poređenju sa starijim sistemima ili uređajima koji se koriste. Kod proizvodnih procesa čistija proizvodnja se odnosi na očuvanje sirovina, vode i energije, smanjenje primene toksičnih i opasnih sirovina i smanjenje količina i toksičnosti svih emisija i otpada na izvoru proizvodnog procesa. Podrazumeva primenu principa sprečavanja zagađenja na samom izvoru njegovog nastanka zamenom klasičnih rešenja koja tretiraju otpad (u ovom slučaju otpadne gasove) na kraju proizvodnog procesa. Rezultati uvođenja čistije proizvodnje su uštede, smanjeni uticaj na životnu sredinu i ispunjenje zakonskih obaveza u oblasti zaštite životne sredine.

4.1. Preventivne mere zaštite vazduha

Procesno integrisane mere uključuju promene u aktuelnom procesu koji dovodi do zagađenja vazduha (promena pritiska, temperature, hemikalija), kao i promene u procesnoj opremi, sirovinama i pomoćnim hemikalijama. Koje mere ili kombinacije mera treba primeniti da bi se postigli najbolji rezultati zavisi od aktivnosti u postrojenju, mestu i količini generisanog zagađenja, kao i od toga da li se radi o novom postrojenju ili rešavanju problema na postojećem. Tako na primer, kada je u pitanju redukcija emisije čestičnih materija u atmosferu, mogu se primeniti sledeće mere: vlaženje praha, granulisanje i paletiranje praha, dodavanje vezujućih agenasa, centralizovana priprema sirovina, itd. Takođe, i gasovite zagađujuće materije vazduha (koje generišu se pri proizvodnji i rukovanju materijalima) mogu se uspešno redukovati korišćenjem različitih vrsta procesno integrisanih mera. Rukovanje rastvaračima i ostalim organskim tečnostima vrši se u mnogim industrijama na tradicionalan način. Stoga, detaljnim ispitivanjem proizvoda i procesa, moguće je identifikovati mere koje dovode do eliminacije ili redukcije problema vezanih za rastvore koji se koriste u postrojenju. Promene su u dijapazonu od jednostavnih tehničkih mera do promene proizvoda. Neorganski gasovi, kao što su SO_x, NO_x, H_2S, najčešće se formiraju u procesima sagorevanja ili kao nusprodukti u različitim procesnim koracima. U cilju značajne redukcije emisije ovih gasova koriste se procesno integrisane mere (npr. promena sirovina,

DO NOT COPY

promena procesne tehnologije). Takođe, procesno integrisane mere se često koriste i pri procesima sagorevanja (npr, promena goriva koje se koristi). Na taj način, emisija sumpora može biti redukovana promenom goriva sa niskim sadržajem sumpora, a doprinos efektu staklene bašte može se izbeći zamenom fosilnih goriva biogorivom.

4.1.1. Strategije prevencije zagađenja vazduha

Korišćenje „čistih“ sirovina. Opšte je pravilo da je potrebno koristiti sirovine sa što nižom koncentracijom, koliko je to moguće, materija koje generišu zagađujuće materije. Za rastvarače i ostale organske tečnosti, primenjive su sledeće strategije:

- *Upotreba manje količine rastvarača*. Količina rastvarača u mnogim slučajevima može biti smanjena (na prvom mestu u procesima koji su odavno u upotrebi), kako u procesu tako i pri čišćenju. Upotreba manje količine rastvarača takođe podrazumeva fizičke promene u proizvodima ili procesima kao što su promene u gustini, protoku, promene pumpi itd.
- *Upotreba manje isparljivih rastvarača*. Kada je to izvodljivo, zamena rastvarača sa alternativnim rastvaračima koji imaju slične osobine ali višu tačku ključanja i/ili niži napon pare.
- *Upotreba manje opasnih rastvarača*. Najveći broj rastvarača koji se koristi klasifikuje se na osnovu njihovog uticaja na radnu i spoljnu sredinu. Primeri rastvarača na koje je životna sredina „manje osetljiva“ su: etanol, metanol, propanol, n-parafini, kiseli estri viših alkohola, propilen-glikol, itd. Od ostalih rastvarača koji imaju značajan negativan uticaj po životnu sredinu, izdvajaju se: hlorovani ugljovodonici, 2-etilheksanol, toluen, etilendiamin, viši aromati i dr. Čista voda može se klasifikovati u prvu pomenutu grupu rastvarača, međutim, ukoliko se ona koristi kao substituent za rastvarač, nikada se ne koristi sama, već čini mešavinu sa surfaktantima, konzervansima i/ili fungicidima, pa se stoga može reći da pripada drugoj grupi rastvarača. Treba napomenuti da zamena jednog rastvarača drugim predstavlja jedan deo velikog sistema. U mnogim slučajevima to zahteva velike i značajne promene u proizvodnji sa velikim finansijskim ulaganjima. Ovo je posebno značajno u farmaceutskoj industriji gde zamena rastvarača u pripremi aktivne farmaceutske supstance podrazumeva dobijanje nove dozvole za proizvodnju date komponente, a taj proces može da traje godinama.

Promene u procesnoj tehnologiji. U daljem tekstu su navedene neke od mogućnosti promena u procesnoj tehnologiji koje mogu dovesti do smanjenja emitovanog zagađenja u atmosferu:

- *Inkapsulacija* - hermetizacija procesne opreme. Velike količine rastvarača emituju se iz otvorenih posuda. Na osnovu dosadašnjih iskustava, značajno smanjenje emisije postiže se korišćenjem sudova koji se zaptivaju, što predstavlja nisku cenu ulaganja.
- *Upotreba tehnike hlađenja.* Sudovi koji ne mogu biti prekriveni, mogu se koristiti uz refluks hladnjak, koji može spustiti temperaturu do -20° C, što takođe ne zahteva prevelika ulaganja.
- *Upotreba modernih fluid mehanizama.* Protok vazduha u mlazu.
- *Primena indirektnog načina zagrevanja i sušenja*. Konvencionalne peći za sušenje produkuju velike količine gasa, obzirom da se gas koristi kao izvor toplote i za transport.

DO NOT COPY

Indirektnim načinom zagrevanja ove dve funkcije su razdvojene pa je samim tim i protok gasa koji se prečišćava manji. Kao alternativa može se koristiti električna energija za sušenje (IR-grejači ili električni kalemovi).

- *Upotreba tehnologije površinske obrade umesto rastvarača*. U brojnim modernim procesima, tenzidi se koriste za hidrofobne (rastvorljive u ulju) komponente. Na ovaj način je smanjena emisija u vazduh, međutim, treba imati na umu mogućnost povećane emisije u vodu.
- *Inkapsulacija kompletnog procesa*. Pri izgradnji novih postrojenja (obzirom da je vrlo skupo) može se uzeti u obzir kao jedno do rešenja za smanjenje emisije u vazduh upravo zatvaranje celokupnog procesa. Ovo je posebno važno kod onih otpadnih tokova koji sadrže velike količine rastvarača sa rizikom od eksplozije pri njihovom kontaktu sa vazduhom. Jedna od mogućnosti je rad u atmosferi azota.

Promene sistema. Promena sistema, kao mera, podrazumeva više od promene aktuelnog procesa. Primeri su:

- *Recirkulacija izlaznog gasa prilikom punjenja tankova*. Prilikom punjenja tankova za skladištenje sa novom tečnošću, postoji mogućnost oslobađanja saturisane pare iz tanka. Iako može da se radi o malim količinama, one mogu prouzrokovati značajne promene.
- *Smanjena ventilacija*. Danas se u mnogim industrijama procesni vazduh i ventilacioni vazduh odvode u zajedničkom odvodnom sistemu. Da bi se postigao maksimalan efekat prečišćavanja gasova važno je planirati ventilaciju i obezbediti manji ulazni protok gasa u opremu za prečišćavanje. Manji, koncentrovan tok je lakše i ekonomičnije, a pri tome i efikasnije prečistiti nego veliki razređen tok.
- *Planiranje cele aktivnosti*. Zagađenje vazduha nije u svim slučajevima do kraja definisano. U nekim slučajevima to predstavlja samo neprijatan miris bez štetnih efekata po zdravlje ljudi i životnu sredinu. U zavisnosti od vrste efekta, neprijatan miris ili hazardni efekti, planira se primena različitih mera.

4.2. Tehnologije tretmana otpadnih gasova na kraju proizvodnog procesa

Pored čistije proizvodnje, koja je sa aspekta zaštite životne sredine imperativ, za uklanjanje već formiranih zagađujućih materija u tokovima otpadnih gasova, kao poslednja faza procesa pre njihovog ispuštanja u atmosferu, primenjuju se tzv. tehnologije tretmana zagađenja na kraju proizvodnog procesa. Tehnologije tretmana zagađenja na kraju proizvodnog procesa ne predstavljaju esencijalni deo proizvodnog procesa, već su zapravo dodatne mere (pored preventivnih) koje se sprovode kako bi se zadovoljili zahtevi životne sredine. Oprema za prečišćavanje otpadnih gasova (kontrola kvaliteta vazduha) predstavljaju tipične primere ovakvih tehnologija.

Za kontrolu stacionarnih izvora zagađenja vazduha odnosno, tretman industrijskih otpadnih gasova primenjuju se operacije (tehnike) detaljno objašnjene u Poglavlju 2. Jedinične operacije za separaciju gasovitih zagađujućih materija vazduha koje je primenjuju u najvećoj

DO NOT COPY

meri su: adsorpcija, apsorpcija, kondenzacija, membranska separacija, incineracija i biološke metode. Jedinične operacije za separaciju čestičnih zagađujućih materija (čvrstih i tečnih) iz struje vazduha su: dinamička separacija, vlažno prečišćavanje, elektrostatička separacija, tekstilni ili keramički filteri. Međutim, u nekim slučajevima da bi se postigao zadovoljavajući stepen kontrole, neophodno je primeniti više od jednog sistema ili uređaja. Takođe, specifičnosti industrijskog procesa uslovljavaju kvalitet i kvantitet otpadnih gasova, pa time i izbor sistema za kontrolu emisije. U narednom tekstu dat je pregled primarnih mera za smanjenje emisije otpadnih gasova i time uticaja na životnu sredinu, kao i kombinovanih sistema za kontrolu emisije otpadnih gasova (na kraju proizvodnog procesa) zasnovanih na primeni najbolje dostupne kontrolne tehnologije (*eng. Best Available Control Technology, BACT*).

4.3. Specifične primarne mere i tretman otpadnih gasova iz postrojenja za proizvodnju energije

Toplotna energija, proizvodnja energije i spaljivanje imaju nekoliko zajedničkih faktora:

1) svi se oslanjaju na sagorevanje, što izaziva oslobađanje zagađujućih materija u vazduh;
2) svi ispuštaju otpadne gasove povišene temperature; i
3) svi proizvode velike količine pepela kada se sagorevaju čvrsta ili rezidualna goriva.

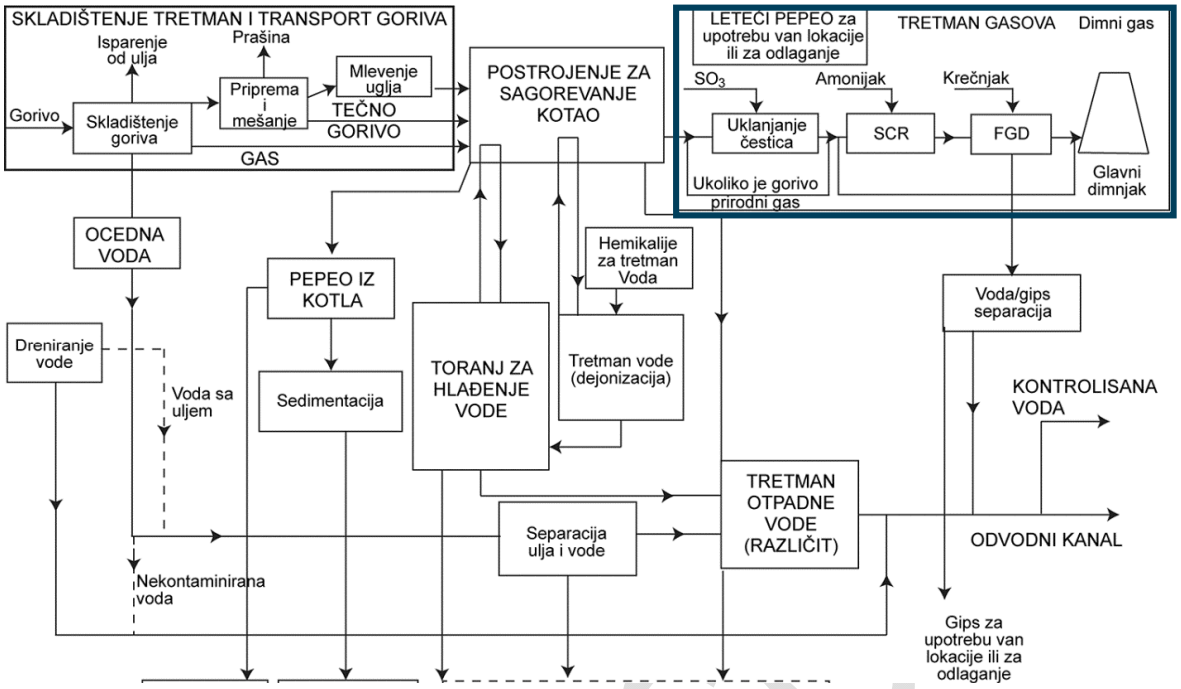
Odnos utrošene energije za kontrolu zagađenja i bruto proizvedene energije odlučujući je faktor u izboru sistema upravljanja. Ove procese odlikuju i značajne razlike koje takođe utiču na izbor odgovarajućih sistema i uređaja za pojedinačne objekte. Korišćenja fosilnih goriva za proizvodnju električne energije podrazumeva korišćenje neobnovljivih prirodnih resursa (ugalj, nafta, gas), njihovu preradu i izdvajanje velike količine otpada (čvrst, tečan i gasovit). Tokom ovog procesa, sagorevanjem fosilnog goriva obezbeđuje se toplota neophodna za pretvaranje vode u paru, koja pokreće parnu turbinu - generator za proizvodnju električne energije. Na slici 4.1. predstavljen je proces proizvodnje električne energije, sa svim operacijama i mogućim izdvajanjem otpadnih tokova.

Primenom fosilnih goriva u najvećoj meri nastaju sledeće zagađujuće materije SO_x (SO_2, SO_3), NO_x (N_2O, NO, NO_2. NO i NO_2), CO, CO_2 i čestične materije koje se emituju u vazduh, pored ovoga može doći i do emisije teških metala (npr., Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn, V obično u obliku jedinjenja npr. oksida, hlorida u čestičnim materijama), dioksina, furana, VOC.

Sumporni oksidi u otpadnom gasu rezultat su prisustva sumpora u gorivu. Tokom procesa sagorevanja u najvećoj meri se generiše SO_2, dok se 3-4% sumpora oksiduje do SO_3 u prisustvu metala kao katalizatora. Prirodan gas se smatra slobodnim od sumpora, pa nije potrebna prethodna prerada, što smanjuje troškove proizvodnje.

Azotni oksidi koji se javljaju sagorevanjem fosilnih goriva su najčešće N_2O, NO, NO_2. NO i NO_2, formiraju smešu poznatu pod nazivom NO_X, koji čine više od 90% azotnih oksida emitovanih iz postrojenja za sagorevanje fosilnih goriva.

DO NOT COPY



Slika 4.1. Dijagram toka sagorevanja uglja i pratećih sistema za zaštitu životne sredine

Formiranje NO_X se odvija putem tri glavna mehanizma, u zavisnosti od porekla azota i sredine u kojoj se odvija reakcija:

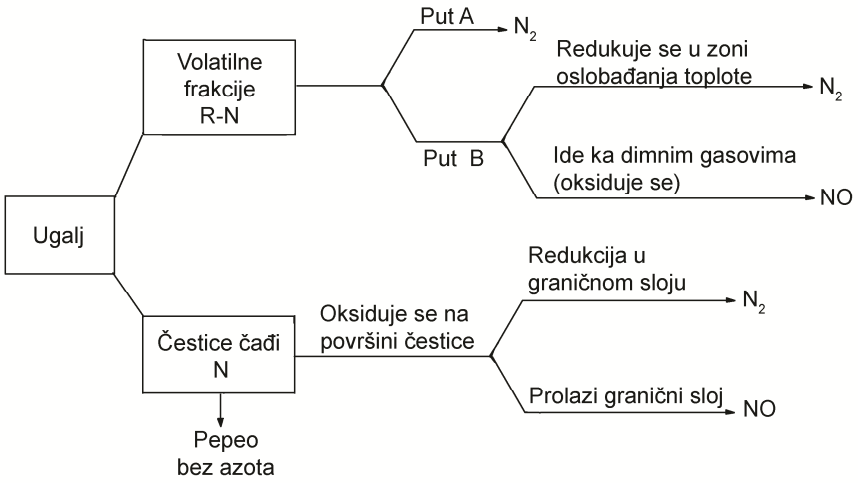
1) termalni NO_x potiče od reakcije između kiseonika i azota iz vazduha;
2) NO_x iz goriva, potiče od azota koji se nalazi u gorivu;
3) "promptni" NO_x potiče od konverzije molekularnog azota u plamenu u prisustvu intermedijarnih ugljovodonika – ova količina NO_X je obično najniža.

U tabeli 4.1 dat je pregled mogućih emisija iz pojedinih procesa u toku proizvodnje energije.

Tabela 4.1. Potencijalni putevi emisije u vazduh (A), vodu (V) i zemljište (Z) u zavisnosti od tipa izvora i supstance

Izvor	Čestice	SO_x, NO_x, CO_2, CO	Organska jedinjenja	Kiseline/ baze/soli	HCl, HF	VOC	Metali/nji-hove soli	Hlor	Hg i/ili Cd	PAH	Dioksini
Skladištenje i rukovanje gorivom	A		V			A					
Prečišćavanje vode	V						V		V		
Ispusti gasova	A	A	A		A	A	A		A	A	A
Prečišćavanje otpadnih gasova	V		V				VZ		V		
Voda za hlađenje	V		V				V	V	V		A
Toranj za hlađenje						A					

Emisija termalnog NO_x zavisi od temperature sagorevanja. Što je temperatura sagorevanja viša, to je stvaranje oksida veće. Na temperaturama ispod 1000°C emisija NO_x je znatno niža i zavisi uglavnom od sadržaja azota u gorivu. Tip procesa sagorevanja, takođe, utiče na količinu emitovanih azotnih oksida: emisija NO_x je niža u kotlovima sa pokretnim rešetkama, zbog relativno niske temperature i progresivnog načina sagorevanja; emisija je veća u kotlovima sa ugljem u prahu, varira u zavisnosti od gorionika i dizajna komore za sagorevanje; emisija NO_x u fluidizovanim pećima je mnogo niža od one u konvencionalnim pećima, ali je emisija N_2O znatno viša. Formiranje termalnog NO_x je dominantan način nastajanja NO_x oksida u instalacijama koje koriste gasovita goriva i lake destilate tečnih goriva. Količina nastalih NO_x oksida je veća u instalacijama koje koriste ugalj i teška tečna goriva, s obzirom da ova goriva sadrže veće količine azota. Formiranje "promptnog" NO_x je generalno mnogo manje u odnosu na ostale reakcione puteve, dok formiranje N_2O još uvek nije dovoljno ispitano. Postoji mogućnost stvaranja N_2O kad se primenjuju niže temperature sagorevanja (ispod 1000°C) jer su pri dati uslovima molekuli N_2O stabilni, dok se pri većim temperaturama redukuju u N_2. Na slici 4.2. su predstavljeni neki od mogućih reakcionih puteva azota tokom sagorevanja uglja.



Slika 4.2. Mogući reakcioni putevi azota sadržanog u uglju

Čestične materije i prašina koje se emituju prilikom sagorevanja uglja, treseta i biomase skoro u potpunosti potiču od mineralne frakcije goriva. Mali deo čestičnih materija može poticati od veoma malih čestica formiranih kondenzacijom komponenti koje su volatilizovale prilikom sagorevanja. Način sagorevanja može značajno da utiče na količinu emitovanih čestičnih materija, pa tako na primer, sagorevanje u pećima sa pokretnim rešetkama emituje manje letećeg pepela (20-40%) od peći sa ugljem u prahu (80-90%). Sagorevanje tečnih goriva je takođe izvor čestičnih materija, ali u manjem obimu od uglja. Generalno posmatrano, loši uslovi sagorevanja dovode do formiranja čađi, koja može produkovati kisele aglomerate sa korozivnim osobinama u prisustvu SO_3. Za razliku od čvrstih i tečnih goriva, tokom procesa sagorevanja prirodni gas ne predstavlja značajan izvor prašine i čestičnih materija. Potrebno je naglasiti da kod mnogih instalacija potencijalno dolazi i do difuzione emisije čestičnih materija u vazduh (manipulacija i skladištenje uglja na otvorenom, mlevenje uglja, manipulacija sa pepelom itd.).

Veličina, gustina i oblik čestica utiču na brzinu taloženja, a time i na period njihovog zadržavanja u vazduhu. Problem u životnoj sredini stvaraju čestice prečnika manjeg od 2,5 μm zbog toga što mogu ostati suspendovane u atmosferi danima, pa čak i nedeljama. Razdaljina koju ovakve čestice mogu da pređu pre njihovog uklanjanja iz atmosfere taloženjem ili precipitacijom može iznosti i do nekoliko stotina kilometara, zavisno od njihovih fizičkih karakteristika i vremenskih uslova. Čestice prečnika većeg od 2,5 μm, a posebno one veće od 10 μm, znatno brže se talože te se njihovo dejstvo uglavnom ispoljava blizu površine zemlje.

Teški metali se nalaze u dimnom gasu kao posledica prisustva istih u fosilnim gorivima. Sadržaj teških metala u uglju je obično za nekoliko redova veličine veći u odnosu na tečna goriva i prirodni gas, osim u pojedinim slučajevima u pogledu nikla i vanadijumima u teškim tečnim gorivima. Mnogi teški metali su u uglju vezani u obliku oksida, sulfata, aluminosilikata, minerala kao što je anhidrid gipsa. Pri sagorevanju uglja/goriva Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn i V se emituju obično u obliku jedinjenja (npr. oksida, hlorida), a Hg i Se mogu delimično biti prisutni u parnoj fazi shodno njihovoj prirodi. Obzirom da manje isparljivi elementi imaju tendenciju da se kondenzuju na površini čestica, vremenom dolazi do obogaćivanja ovih čestica teškim metalima. Stepen izluživanja ovih elemenata zavisi od prirode jedinjenja i veličine čestica. Tokom sagorevanja na primer uglja, čestice prolaze kroz kompleksne promene usled kojih može doći do isparavanja volatilnih komponenti. Stepen volatilizacije jedinjenja teških metala zavisi od karakteristika goriva (koncentracije u uglju, udela frakcije neorganskih jedinjenja kao što je kalcijum) i karakteristika primenjene tehnologije sagorevanja.

Ugljen-monoksid i ugljen-dioksid. Ugljen-monoksid se javlja, gotovo uvek, kao intermedijerni produkt u toku procesa sagorevanja i njegov sadržaj jedan je od indikatora efikasnosti procesa. Što je sadržaj ugljen-monoksida niži, količina nesagorelog goriva je manja odnosno, sagorevanje je potpunije, a sam proces efikasniji. Takođe, formiranje CO treba minimizirati i zbog njegovih korozivnih osobina. Pored CO, tokom sagorevanja fosilnih goriva kao glavni reakcini produkt nastaje CO_2, a njegov sadržaj direktno je povezan sa udelom ugljenika u gorivu. Emisija CO_2 iz postrojenja za proizvodnju energije sagorevanjem fosilnih goriva čini 1/3 globalne emisije CO_2 u atmosferu.

Hlorovodonična i fluorovodonična kiselina. Hlorid i fluorid su prirodne komponente fosilnih goriva (uglja i nafte) koje se prilikom sagorevanja oslobađaju, a zatim kombinuju sa vodonikom gradeći gasoviti HCl i HF. Zajedno sa vlagom iz vazduha nastaje aerosol hlorovodonične i/ili fluorovodonične kiseline. Glavni industrijski izvor emisije ovih jedinjenja u atmosferu su velika postrojenja za sagorevanje fosilnih goriva koja nemaju proces desulfurizacije dimnih gasova.

Amonijak ne potiče od procesa sagorevanja fosilnih goriva, već je posledica nepotpune reakcije NH_3 u denitrifikacionim postupku (amonijak se dodaje kao aditiv za katalitičku i ne katalitičku redukciju gasova). Amonijak stupa u hemijsku reakciju i gradi NH_4HSO_4 koji se uglavnom uklanja zajedno sa letećim pepelom iz sistema.

Volatilne organske komponente. Sagorevanje fosilnih goriva je jedan od najvećih emitera VOC.

DO NOT COPY

Perzistentni organski polutanti (POPs) čine grupu organskih hemijskih jedinjenja različitog porekla i sličnih fizičko-hemijskih karakteristika. Sa aspekta procesa sagorevanja i kvaliteta vazduha iz ove grupe jedinjenja najznačajniji su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH), polihlorodibenzo-dioksini (PCDD) i furani (PCDF). Za ova jedinjenja svojstveno je da nisu izraženo volatilna, ali adsorbovana na česticama prašine ispoljavaju veliku termičku i hemijsku stabilnost. Njihovo potpuno uklanjanje se može izvesti samo na temperaturi iznad 1000°C. PCDD i PCDF se ne nalaze samo u dimnim gasovima, oni se takođe mogu naći i u čvrstim reziduama (pepeo, leteći pepeo itd.).

Količina emitovanih zagađujućih materija zavisi od primenjenog fosilnog goriva (čvrstog, tečnog ili gasovitog). Kao što je već istaknuto, primenom čvrstih goriva nastaje najveća količina navedenih zagađujućih materija dok je primenom gasovitih goriva, s obzirom na manji sadržaj nečistoća, ova količina najmanja. Treba imati u vodi da pored zagađivanja vazduha, postrojenja za sagorevanje fosilnih goriva predstavljaju i veliki izvor otpadnih voda, čvrstog otpada (rezidue sagorevanja, otpad koji se generiše kao posledica rada postrojenja i opreme), termalnog zagađenja i zagađenja bukom i vibracijama.

4.3.1. Primarne mere u proizvodnji energije sagorevanjem fosilnih goriva za smanjenje emisije otpadnih gasova

4.3.1.1. Generalne primarne mere za redukciju emisije/potrošnje

Neke tehnike imaju generalno pozitivan i globalni efekat zbog bolje energetske efikasnosti ili zbog njihove potpune integracije u proces sagorevanja.

Kogeneracija/kombinovanje toplote i struje (*eng. Cogeneration or combined heat and power, CHP)* koristi jedan proces za proizvodnju električne energije i toplote. Međutim, samo 40-60% energije goriva može da se prevede u električnu energiju, dok se ostatak gubi putem niskotemperaturnih gasova ili vode (u vidu toplote). U cilju iskorišćavanja ove „otpadne“ toplote potrebno je povećati temperaturu otpadnih tokova na 70-120°C (ukoliko se toplota koristi za zagrevanje naselja), ili na 120-200°C (ukoliko se otpadna toplota koristi za industrijske svrhe). Uvođenjem CHP procesa smanjuje se količina utrošenog goriva u poređenju sa posebnim sistemima za proizvodnju energije i toplote.

Modifikacije sagorevanja podrazumeva: smanjenje kapaciteta, modifikaciju gorionika, modifikaciju sagorevanja u samoj peći, modifikaciju vazduha i goriva za sagorevanje (recikliranje dimnih gasova, prethodno mešanje vazduha i goriva, sušenje, finije mlevenje goriva, gasifikaciju, pirolizu i dr.). Dodatak aditiva u sistem za sagorevanje obezbeđuje potpunije sagorevanje, a može se takođe koristiti i za smanjivanje emisije prašine, sumpornih oksida, azotnih oksida i drugih specifičnih zagađujućih materija. Moguće mere za modifikaciju sagorevanja su prikazane u tabeli 4.2.

Integrisana gasifikacija - kombinovani ciklus objedinjuje gasifikaciju i prečišćavanje gasa, konverziju sinteznog gasa i tehnologiju proizvodnje energije u turbinama za generisanje čiste i dostupne energije. Ova integracija procesa konverzije energije omogućava bolje iskorišćenje energetskih resursa, omogućava visoku efikasnost i veoma niske emisione nivoe. Dodatno, ovaj proces može da prevede bilo koji izvor ugljenika u električnu energiju, paru, vodonik i vredne hemikalije.

DO NOT COPY

Tabela 4.2. Primarne mere za kontrolu emisije

Modifikacija sagorevanja	Smanjivanje kapaciteta	Modifikacija vazduha i goriva	Modifikacija gorionika	Modifikacije u peći za sagorevanje
Čvrsta goriva, kontrola čestičnih materija	Smanjivanje protoka i veći sadržaj kiseonika, smanjuje temperaturu i emisiju šljake	Prethodno sušenje, gasifikacija, piroliza goriva, aditivi za gorivo, npr., aditivi za topljenje za peć sa šljakom sa tečnim uklanjanjem pepela.	Uklanjanje pepela sa tečnošću, ciklonski gorionik u peći sa šljakom	Uklanjanje pepela sa tečnošću, peć sa šljakom, cirkularno sagorevanje u fluidizovanom sloju, gruba kontrola pepela
Čvrsta goriva, kontrola SO_2	Smanjivanje temperature smanjuje volatilizaciju sumpora	Korišćenje goriva sa malim sadržajem sumpora i korišćenje sorbenata kao aditiva, npr., kreč i krečnjak za spaljivanje u fluidizovanom sloju	Gorionik sa posebnim ulazom za injektovanje aditiva	Dodatak veće količine vazduha, injektovanje adsorbenata (npr, krečnjaka)
Čvrsta goriva, kontrola NO_x (redukcija NO_x produkcije)	Redukcija temperature	Mešanje i finije sitnjenje goriva, recikliranje dimnih gasova redukuje produkciju NO_x	Gorionici za nisku emisiju NO_x	Stepenasto sagorevanje i ponovno sagorevanje
Tečna goriva, kontrola čestičnih materija	Redukcija temperature, smanjenje emisije šljake	Gasifikacija i piroliza goriva, aditivi za sagorevanje čađi	-	Optimizovano spaljivanje
Tečna goriva, kontrola SO_2	-	Korišćenje goriva sa manjim sadržajem sumpora i sredstava za apsorpciju kao aditiva	-	-
Tečna goriva, kontrola NO_x (redukcija NO_x produkcije)	Redukcija temperature	Recikliranje dimnih gasova	Gorionici za nisku emisiju NO_x	Stepenasto sagorevanje i ponovno sagorevanje, injektovanje vode i pare
Gasovita goriva, kontrola čestičnih materija	-	-	-	Optimizovano sagorevanje
Gasovita goriva, kontrola SO_2	-	-	-	-
Gasovita goriva, kontrola NO_x (redukcija NO_x produkcije)	Redukcija temperature.	Recikliranje dimnih gasova i prethodno mešanje goriva i vazduha	Gorionici za nisku emisiju NO_x.	Stepenasto sagorevanje i ponovno sagorevanje, injektovanje vode i pare

DO NOT COPY

Kombinovani ciklus sagorevanja podrazumeva kombinaciju gasne i parne turbine za proizvodnju električne energije. Iz ekonomskih razloga jedino je praktično kombinovati cikluse gasovitih i tečnih goriva.

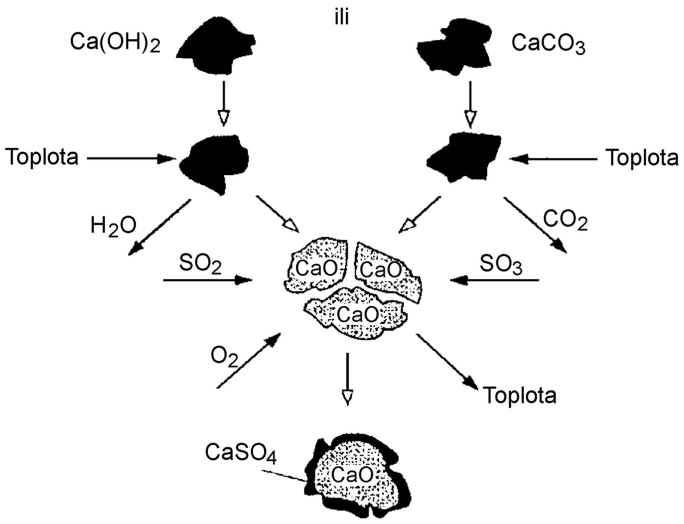
Druge tehnike obuhvataju: smanjenje gubitka toplote putem provođenja i isijavanja primenom izolacije, minimizacija unutrašnje potrošnje energije korišćenjem opreme veće efikasnosti i drugo.

Zamena goriva. Može se razmotriti primena goriva sa manjim sadržajem sumpora, azota, žive i dr. što umnogome zavisi od dostupnosti ovakvih izvora goriva. Primena postrojenja za pranje uglja – redukuje se emisija pepela i sumpora (ove mere se obično primenjuju na samim iskopima). Prirodna desulfurizacija može biti efektivna mera za redukciju emisije SO_2 čak i do 90%, ovo se postiže na primer spaljivanjem lignita niskog kvaliteta i treseta sa niskim sadržajem sumpora i visokim alkalitetom pepela.

4.3.1.2. Primarne mere za redukovanje emisije sumpornih oksida

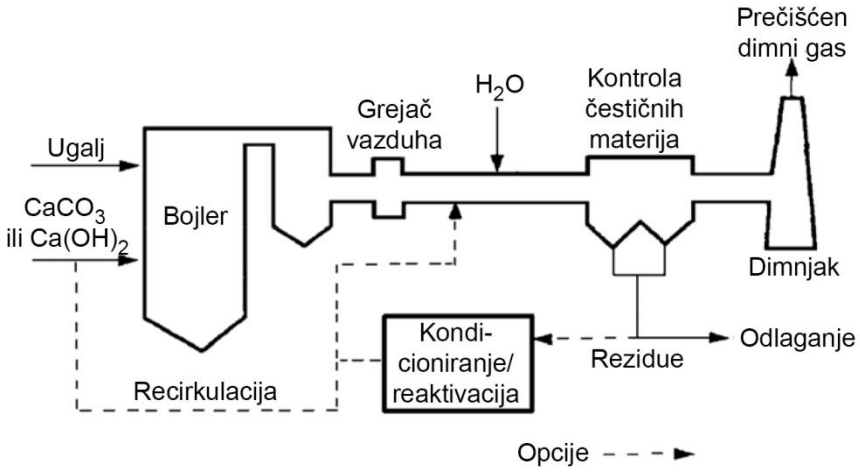
Primarne mere za redukovanje emisije sumpornih oksida obuhvataju: (1) korišćenje goriva sa manjim sadržajem sumpora ili goriva koje sadrže supstance koje vrše internu desulfurizaciju (npr., krečnjak); (2) primena adsorbenasa prilikom sagorevanja u pećima sa fluidizovanim slojem. Primenom adsorbenasa (najčešće CaO, $Ca(OH)_2$ ili $CaCO_3$) ograničava se temperatura sagorevanja na 850°C.

Adsorbens se dodaje u stehiometrijskoj količini od 1,5-7 u zavisnosti od vrste goriva i na ovaj način se može ukloniti do 75% sumpora. Mehanizam uklanjanja sumpornih oksida iz goriva primenom adsorbenasa prikazan je na slici 4.3., dok je na slici 4.4 prikazan dijagram toka procesa sa dodatkom adsorbensa. Istrošeni adsorbens iz ovih procesa može da se regeneriše spaljivanjem na visokoj temperaturi, pri čemu se dobija koncentrovani SO_2 gas koji može da se iskoristi u drugim industrijama.



Slika 4.3. Mehanizmi uklanjanja SO_2 iz goriva dodatkom adsorbensa

DO NOT COPY

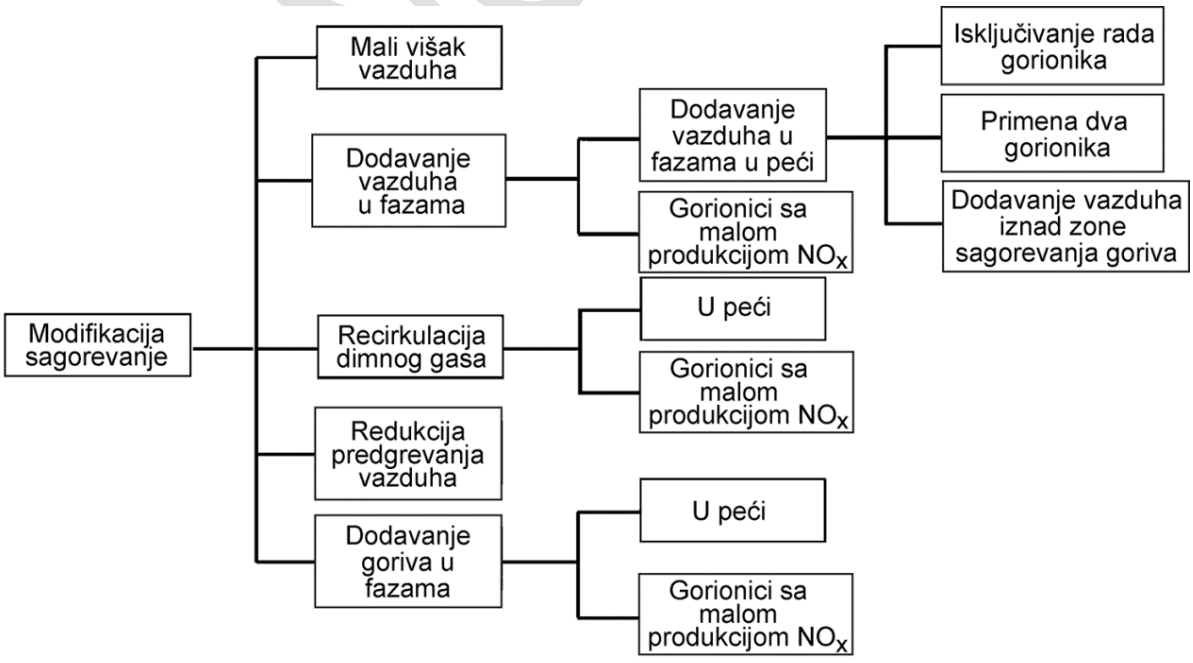


Slika 4.4. Šema procesa uklanjanja SO_2 dodatkom adsorbenasa u peć

Sporedni efekti ovih procesa su: potreba za odlaganjem rezidua ovih procesa na deponije sa posebnim merama zaštite zbog sadržaja reaktivnog kreča i gipsa, rukovanje pepelom je takođe otežano zbog sadržaja sorbenta u njemu, može doći do stvaranja kamenca i zapušavanja.

4.3.1.3. Primarne mere za redukovanje emisije azotnih oksida

Primarne mere za redukciju azotnih oksida podrazumevaju modifikaciju sagorevanja: primenu manje količine vazduha za sagorevanje, dovođenje vazduha i goriva u etapama – fazama, recirkulaciju dimnih gasova, redukcija prethodnog zagrevanja vazduha (slika 4.5).



Slika 4.5. Primarne mere za redukciju NO_x oksida

Pri uvođenju primarnih mera mora se voditi računa da se na ovaj način ne stvore uslovi za formiranje nekih drugih zagađujućih materija. U skladu sa navedenim, sledeći kriterijumi moraju biti zadovoljeni:

- bezbednost rada – stabilni uslovi sagorevanja u dužem periodu,
- pouzdanost procesa – prevencija korozije, erozije, pregrevanja i dr.,
- mogućnost sagorevanja različitih vrsta goriva,
- potpuno sagorevanje – kako bi se smanjila količina ugljenika u pepelu i emisija CO,
- najmanja moguća emisija – smanjenje nastajanja drugih polutanata npr. čestičnih materija,
- minimalni negativni efekti na čišćenje postrojenja,
- niski troškovi održavanja.

Mali višak vazduha. Sagorevanje pri malom višku vazduha je relativno jednostavna tehnika koja se lako implementira u cilju smanjenja emisije azotnih oksida. Smanjenjem količine kiseonika (koji je na raspolaganju u zoni sagorevanja) do minimalnog iznosa potrebnog za kompletno sagorevanje goriva, postiže se da se u gorivu vezani azot u manjoj meri konvertuje u NO_x. Pored značajnog smanjenja emisije NO_x, takođe dolazi i do smanjenja sadržaja nastalog SO_3. Sagorevanje pri malom višku vazduha ne zahteva dodatnu potrošnju energiju i lako se inkorporira u sistem, što je naročito značajno kada su u pitanju stare elektrane. Ova relativno jeftina mera najčešće se primenjuje u kombinaciji sa drugim merama. Ipak, pored navedenih prednosti ova mera ima i određene nedostatke i to: (1) smanjenje količine kiseonika može dovesti do zaostajanja ugljenika u pepelu i formiranja CO, (2) opadanje temperature pare, (3) redukcija efikasnosti kotla, (4) stvaranje kamenca, korozije, (5) potencijalni bezbednosni problemi usled neadekvatne kontrole (npr. požar u predgrevaču vazduha i sistemu za sakupljanje pepela).

Dodavanje vazduha u fazama. Redukcija emisije NO_x se zasniva na formiranju dve odvojene zone sagorevanja (primarne zone sagorevanja sa nedostatkom kiseonika i sekundarne zone sagorevanja sa viškom kiseonika) kako bi se osiguralo potpuno sagorevanje. Dodavanje vazduha u fazama smanjuje količinu dostupnog kiseonika (70-90%) u zoni primarnog sagorevanja. Substehiometrijski uslovi u primarnoj zoni potiskuju konverziju vezanog azota iz goriva u NO_x. Takođe, formiranje termalnog NO_x je donekle smanjeno. U sekundarnoj zoni 10-30% vazduha za sagorevanje se ubrizgava iznad primarne zone sagorevanja. Ova količina vazduha uzrokuje povećanje obima plamena i dovoljna je za završetak sagorevanja. Zbog relativno niske temperature sekundarna faza ograničava produkciju termalnih NO_x.

Tehnika dodavanja vazduha u fazama može da se odvija na više načina:

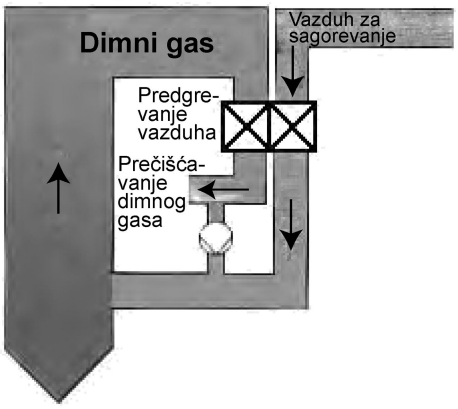
1) primenom dva gorionika, prvi gorionik radi u gorivom bogatim uslovima, dok drugi gorionik radi u uslovima bogatim vazduhom;
2) primenom dva gorionika, pri čemu se jedan isključuje iz rada; prvi gorionik kao i u prethodnom slučaju radi u uslovima viška goriva, dok se drugi gorionik isključuje i u njega se samo injektuje vazduh;

DO NOT COPY

3) dodavanje vazduha iznad zone sagorevanja: instaliraju se otvori iznad zone sagorevanja u gorionicima i kroz ove otvore se dodaje vazduh. Na ovaj način se omogućava da gorionik radi sa malom količinom vazduha čime se postiže mala produkcija NO_x, a potpuno sagorevanje se postiže dodatkom vazduha kroz instalirane otvore. Tehnika ne zahteva dodatnu energiju i ne utiče na dostupnost procesa.

Nedostaci ove tehnike su: velike količine formiranog CO u slučaju neodgovarajućih difuzera za vazduh, količina nesagorelog ugljenika može porasti u slučaju naknadne ugradnje ove mere zbog smanjenja zapremine između zone sagorevanja i prvog izmenjivača toplote.

Recirkulacija dimnog gasa. Dolazi do smanjenja raspoloživog kiseonika u zoni sagorevanja; s obzirom da direktno hladi plamen, smanjuje se temperatura plamena, dakle smanjuje se emisija NO_x iz azota vezanog u gorivu, kao i formiranje termalnog NO_x iz vazduha. Deo dimnog gasa (20-30%) na temperaturi od 350-400°C se uzima iz glavnog toka dimnog gasa i ubacuje u sistem za predgrevanje vazduha koji se zatim recirkuliše u kotao (slika 4.6). Ne primenjuju se veće količine dimnog gasa zbog mogućih problema vezanih za koroziju opreme (kao posledice prisutnih komponenti u dimnom gasu). Sporedni efekti ogledaju se u maloj modifikaciji izmene toplote, što rezultuje malim opadanjem energetske efikasnosti.



Slika 4.6. Recirkulacija dimnih gasova

Redukovanje predgrevanja vazduha. Temperatura vazduha za sagorevanje ima značajan uticaj na formiranje NO_x, uglavnom za sisteme koji sagorevaju gas i naftu. Za ova goriva glavni deo NO_x nastaje iz vazduha (termalni NO_x), koji zavisi od temperature sagorevanja. Smanjenje temperature predgrevanja vazduha utiče na niže temperature plamena u zoni sagorevanja. Prema tome dolazi do smanjenja termalnog NO_x. Dve glavne mane ove tehnike su: (1) pri sagorevanju na primer uglja, neophodno je obezbediti visoku temperaturu sagorevanja i shodno tome, zagrevanje vazduha na visoke temperature je od suštinske važnosti za pravilno funkcionisanje instalacije za sagorevanje; (2) snižavanje temperature vazduha rezultuje većom potrošnjom goriva, pošto veći deo toplotne energije sadržane u izduvnom gasu ne može da se koristi, nego se emituje se u vidu toplote iz dimnjaka. To može biti protivno primeni određenih metoda uštede energije.

Dodavanje goriva u fazama. Zasniva se na kreiranju različitih zona u peći za dodavanje vazduha i goriva u fazama. Cilj je da se formirani NO_x redukuje do azota. Sagorevanje se odvija u tri zone (slika 4.7):

1) U primarnoj zoni sagorevanja 80-85% goriva sagoreva u oksidujućoj ili slabo redukujućoj atmosferi. Ova zona je neophodna kako bi se smanjila količina kiseonika koja odlazi u zonu ponovnog sagorevanja (što može dovesti do povećanja produkcije NO_x).

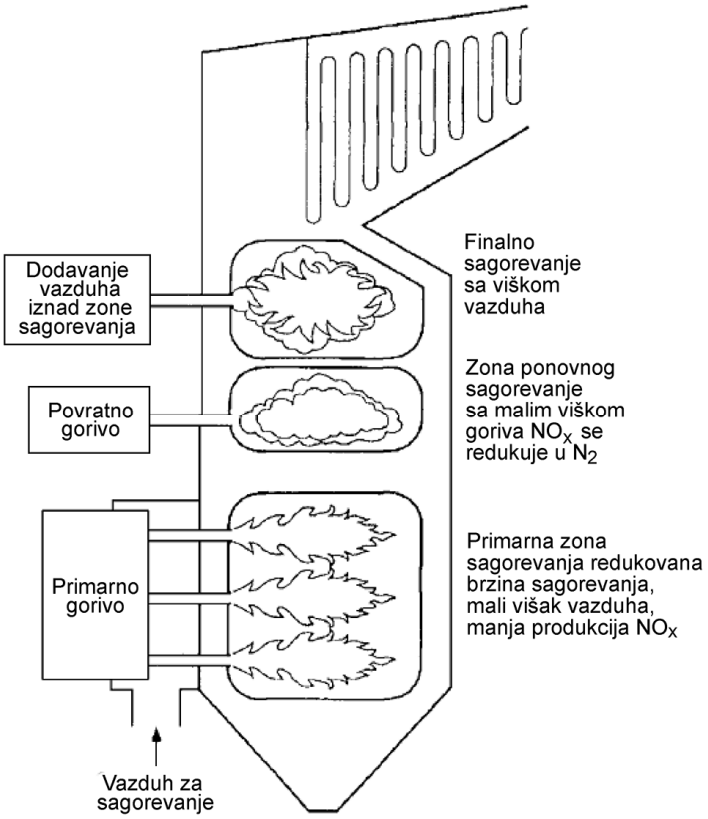
DO NOT COPY

2) U drugoj zoni (zoni ponovnog sagorevanja) gorivo se injektuje u redukujućoj atmosferi, radikali ugljovodonika reaguju sa NO_x formiranim u primarnoj zoni i može doći do formiranja NH_3.

3) U trećoj fazi završava se sagorevanje dodatkom vazduha.

Efikasnost ove tehnike zavisi od:

- temperature (za dobijanje manje količine NO_x, temperatura u zoni ponovnog sagorevanja treba da je što veća, iznad 1200°C),
- vremena zadržavanja (povećanje vremena zadržavanja u zoni ponovnog sagorevanja favorizuje redukciju NO_x),
- brzine aeracije u zoni ponovnog sagorevanja (stehiometrija treba da bude 0,7-0,9),
- tipa goriva,
- kvaliteta smeše između goriva i dimnih gasova formiranih primarnoj zoni sagorevanja,
- viška vazduha u primarnoj zoni sagorevanja (stehiometrija treba da bude 1,1).



Slika 4.7. Dodavanje goriva u fazama

Nedostatak ove tehnike je da se teško nadograđuje na postojeće sisteme zbog tehničkih ograničenja, takođe, može doći do nekompletnog sagorevanja. Ona je najpogodnija za nove instalacije, za instalacije sa dovoljnim vremenom zadržavanja i gde je odgovarajuće gorivo za ponovno spaljivanje dostupno po razumnoj ceni (prirodni gas se pokazao kao najbolji u ove svrhe, zbog lakog paljenja i zbog toga što ne sadrži sumpor i čestične materije).

Plamenici sa niskom produkcijom NO_x. Smeša goriva i kiseonika/vazduha se u potpunosti injektuje na jedno mesto u peći. Rezultujući plamen se odlikuje vrućom i oksidujućom primarnom zonom u korenu plamena (dno), sekundarna zona (vrh/kraj plamena) je hladnija. U primarnoj zoni dolazi do povećanog stvaranja NO_x, koji se povećava sa temperaturom, dok je doprinos sekundarne zone stvaranju NO_x mala. Plamenici sa niskom produkcijom NO_x modifikuju način uvođenja goriva i vazduha tako da je odloženo njihovo mešanje, što dovodi do redukovanja količine kiseonika, a samim tim i temperature plamena. Ovi plamenici pored smanjenja emisije NO_x iz goriva i termalnog NO_x imaju visoku efikasnost sagorevanja.

Nedostaci ove tehnike su: pad pritiska vazduha što uzrokuje dodatne troškove. Pulverizacija uglja se takođe mora poboljšati što takođe dovodi do povećanja troškova. Takođe, se mogu javiti problemi sa korozijom ukoliko proces nije dobro kontrolisan. Postoji nekoliko tipova plamenika sa niskom produkcijom NO_x:

1) *Gorionica sa dodavanjem vazduha u fazama* – primarni vazduh se meša sa ukupnom količinom goriva pri čemu nastaje plamen bogat gorivom, koji je relativno hladniji i nema dovoljno kiseonika, u ovim uslovima inhibirano je nastajanje NO_x. Smeša goriva i primarnog vazduha i sekundarni vazduh stvaraju nestehiometrijsku zonu sagorevanja (primarni plamen), interna recirkulacija vazduha se stvara zbog kovitlanja sekundarnog vazduha i konusnog otvora gorionika, što brzo zagreva gorivo. Kovitlanje sekundarnog vazduha je važno zbog stabilizacije plamena. Volatilne komponente sagorevaju u primarnom plamenu zajedno sa najvećim delom azotnih jedinjenja. Zbog sadržaja kiseonika i visokog sadržaja CO ograničena je produkcija azotnih oksida zajedno sa sekundarnim vazduhom formira se zona sagorevanja u kojoj dolazi do sagorevanja nesagorenog goriva pri relativno niskim temperaturama. Niske koncentracije O_2 u ovoj fazi obezbeđuju kontrolu nastajanja NO_x u ovoj fazi.
2) *Gorionici sa recirkulacijom dimnih gasova* koriste se za čvrsta i tečna goriva sa sadržajem azota između 0,3-0,6%, u ovom slučaju količina azotnih oksida koja nastaje iz samog goriva dominira u odnosu na termalni NO_x. Zbog toga osim snižavanja temperature za kontrolu termalnog NO_x, sadržaj kiseonika takođe treba da bude smanjen bez produkovanja nesagorelog ugljenika. Ovo se postiže injektovanjem dela nastalog dimnog gasa (15-25%) u zonu sagorevanja ili u vazduh za sagorevanje. Na ovaj način se smanjuje i temperatura plamena i količina kiseonika, a samim tim i redukuje količina nastalog NO_x.
3) *Gorionici sa dodavanjem goriva u fazama.* Tehnika započinje sagorevanjem goriva u velikom višku vazduha, što omogućava niže temperature plamena što dalje dovodi do niže produkcije NO_x. Interna zona recirkulacije približno stehiometrijskog sastava omogućava stabilnost plamena. Kako se sagorevanje završava u primarnoj zoni, dodatno gorivo (20-30%) se injektuje na određenoj udaljenosti od primarne zone sagorevanja kako bi se formirao sekundarni plamen koji je ekstremno nestehiometrijski. Stvara se atmosfera u kojoj se već formirani NO_x redukuje do N_2 sa NH_3, HCN i C radikalima, pri čemu se formira treća faza sagorevanja. Dužina plamena u ovom gorioniku je za oko 50% veća nego u drugim gorionicima.
4) *Gorionici sa niskom produkcijom NO_x novije generacije.* Kombinuju dodavanje vazduha i goriva u fazama kako bi se produkovala ekstremno niska količina NO_x.

Primarne mere za redukciju NO_x prilikom spaljivanja tečnih goriva obuhvataju: optimizaciju motora za produkciju manje količine NO_x, kasno injektovanje goriva, injektovanje vode (direktno u zonu sagorevanja, u gorivo pri čemu se formira emulzija, ili u vazduh za sagorevanje), recirkulacija dimnih gasova. Primenom tehnike što kasnijeg injektovanja goriva pod visokim pritiskom smanjuje se temperatura sagorevanja što rezultuje manjom emisijom NO_x. Emisija NO_x zavisi i od brzine rada motora, što je ona sporija to je produkcija NO_x oksida veća zbog dužeg dostupnog vremena za formiranje NO_x.

DO NOT COPY

1) *Injektovanjem emulzije goriva i vode* postiže se smanjenje temperature sagorevanja, što rezultuje manjom emisijom NO_x, zbog dodatka vode kao i termalnog opterećenja izduvnih gasova. NO_x skoro linearno opada sa količinom dodate vode, postiže se smanjenje od 20-30%.
2) *Direktno injektovanje vode* primenjuje sa kao alternativa injektovanju emulzije, postiže se smanjenje NO_x od 40-60%.
3) *Injektovanje vlažnog vazduha* – relativno vruć i suv vazduh dovodi se u jedinicu u kojoj voda delimično isparava čime se redukuje temperatura vazduha, i dolazi do njegovog zasićavanja vodenom parom, ovakav vazduh se zatim dalje injektuje u motor.

Nedostatak većine primenjenih mera je povećana potrošnja goriva, povećana produkcija CO i nesagorelog ugljenika.

4.3.1.4. Primarne mere za čišćenje goriva

Postoji više procesa, ali se većina zasniva na principu da je ugalj lakši od piritnog sumpora, kamenja, gline i drugih nečistoća koje zaostaju u pepelu. Za čišćenje se koristi ili struja vazduha ili voda (ponekad uz upotrebu centrifugalne sile). Drugi metod se sastoji od upotrebe teških tečnosti. Princip ovih metoda zasniva se na različitoj gustini uglja i nečistoća.

4.3.1.5. Primarne mere za redukciju CO i nesagorelog goriva

Postiže se primenom unapređenih tehnika sagorevanja. Emisija CO i nesagorelog ugljenika je posledica niske temperature sagorevanja, nedovoljne količine kiseonika, nedovoljnog vremena zadržavanja u zoni sagorevanja i nepotpunog mešanja goriva i vazduha što dovodi do lokalnog nedostatka kiseonika. Dobrom kontrolom procesa sagorevanja može se postići smanjenje emisije CO i nesagorelih ugljovodonika. Neke mere za redukciju NO_x, dovode do povećane emisije ovih zagađujućih materija pa se optimalna kontrola procesa mora uspostaviti radi postizanja što niže emisije CO, nesagorelog ugljenika i NO_x.

4.3.2. Tretman otpadnih gasova iz postrojenja za proizvodnju energije

Kao što je već istaknuto, kontrola zagađenja vazduha iz industrija koje proizvode energiju je funkcija korišćenog goriva i ostalih promenljivih procesa sagorevanja. Obzirom na kompleksnost jednog takvog sistema, neophodno ga je detaljno analizirati pre nego što se izabere sistem upravljanja uključujući i sistem upravljanja otpadnim gasovima. Pored niza preventivnih mera čijom primenom se značajno može smanjiti stepen emisije zagađujućih materija u vazduh, u većini slučajeva je neophodno primeniti i sekundarne mere kontrole na kraju proizvodnog procesa.

4.3.2.1. Tehnike za smanjenje emisije čestičnih materija

Za kontrolu čestičnih materija, pre izbora dodatnog upravljačkog sistema neophodno je razmotriti sve mogućnosti primene preventivnih mera kontrole procesa kao što su poboljšano sagorevanje, korišćenje „čistih“ sirovina, smanjenje opterećenja i dr. koje su

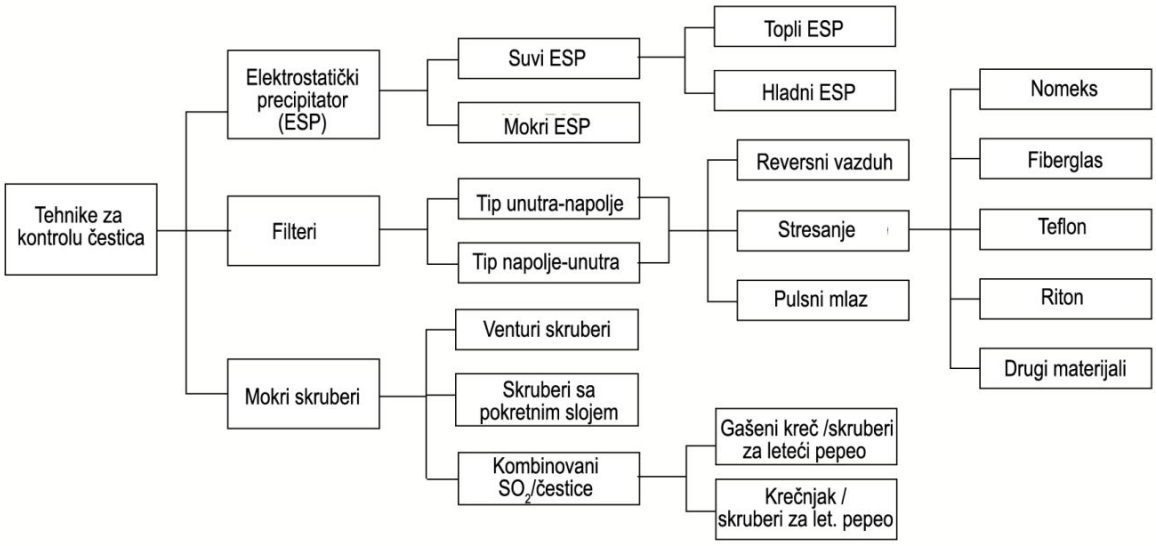
DO NOT COPY

detaljno razmatrane u prethodnom tekstu. Tokom sagorevanja goriva, mineralne materije (neorganske nečistoće) pretvaraju se u pepeo koji delom napušta kotao zajedno sa otpadnim gasom. U slučajevima kada emisija čestica i nakon primene preventivnih mera prelazi standardima definisane vrednosti, neophodno je primeniti dodatni upravljački uređaj ili uređaje.

Čestice suspendovane u otpadnom gasu, kao leteći pepeo, čine primarne čestice koje ulaze u uređaj za kontrolu emisije čestičnih materija (prašine). Karakteristike i količina letećeg pepela zavise od vrste i karakteristika korišćenog goriva, vrste i optimizacije sagorevanja, a vrsta sagorevanja utiče na raspodelu veličine čestica i prema tome i na stepen emisije. Osim toga, fine čestice (zbog velike površine) mogu sadržati više koncentracije metalnih elemenata od grubih čestica.

Za uklanjanje čestičnih materija iz otpadnih gasova primenjuju se različite tehnike, poput ciklona, filtera (najčešće vrećastih), mokrih i suvih skrubera i elektrostatičkih precipitatora (ESP).

Na slici 4.8 je dat pregled uređaja koji se trenutno koriste za kontrolu emisije čestičnih materija. Najčešće primenjivani sistem je višestruki ciklon praćen sistemom za kontrolu emisije finih čestica, kao što je filter ili ESP (napomena: nije predstavljen na slici 4.8 jer se ne može koristiti kao samostalna tehnika). Izbor između ESP i filtera pre svega zavisi od vrste goriva, veličine postrojenja i konfiguracija i tipa kotla.



Slika 4.8. Pregled tehnika za uklanjanje čestičnih materija

Obe tehnike su visoko efikasne za uklanjanje čestica, a dodatno se može poboljšati odgovarajućim kondicioniranjem otpadnog gasa. Takođe, ove dve tehnike se i kombinovano primenjuju za uklanjanje PM_{10}, $PM_{2.5}$ i žive. Za specifične ugljeve ubrizgavanje SO_3 (sa ili bez ubrizgavanja NH_3) primenjuje se u kombinaciji sa ESP u cilju smanjenja emisije čestica odn., prašine. Vlažni skruberi se u poređenju sa ESP i filterima daleko manje primenjuju kao glavna tehnika za uklanjanje čestica (primarno se koriste za desulfurizaciju dimnih gasova). Mogu da imaju veliku potrošnju električne energije i uglavnom postižu nižu efikasnost,

posebno za sitne čestice, od ESP i filtera. Opšte performanse sistema za uklanjanje čestičnih materija su date u Tabeli 4.3.

Prema podacima iz 2014. godine, u svetu postoji oko 630 postrojenja za proizvodnju električne energije koja za smanjenje emisije čestica koriste vrećaste filtere i 4800 postrojenja koja koriste ESP (bilo kao samostalne tehnike ili u kombinaciji sa drugim tehnikama).

Tabela 4.3. Opšte performanse sistema za uklanjanje čestičnih materija

Tehnika	Efikasnost uklanjanja (%)				Napomena
	< 1 µm	2 µm	5 µm	>10 µm	
Elektrostatički precipitator (ESP)	> 96,5	> 98,3	> 99,95	> 99,95	Hladni ESP: 80 - 220 ºC
					Topli ESP: 300 - 450 ºC
Vrećasti filter	> 99.6	> 99,6	> 99,9	> 99,95	Radna temperatura: 150 ºC (poliester), 260 ºC (fiberglas); Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 0,2 - 3%; Rezidue: leteći pepeo; Primenljivost: čvrsta i tečna goriva.
Ciklon	30–90%. Najmanji dijametar čestica koji se može ukloniti iznosi 5 - 10 µm.				Ograničene performanse tako da se može primenjivati samo u kombinaciji sa drugim tehnikama za kontrolu emisije čestica.
Mokri skruber (visokoenergetski venturi skruber)	98,5	99,5	99,9	> 99,9	Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: do 3%; Rezidue: leteći pepeo, mulj/suspenzija

4.3.2.2. Tehnike za smanjenje emisije SO_x

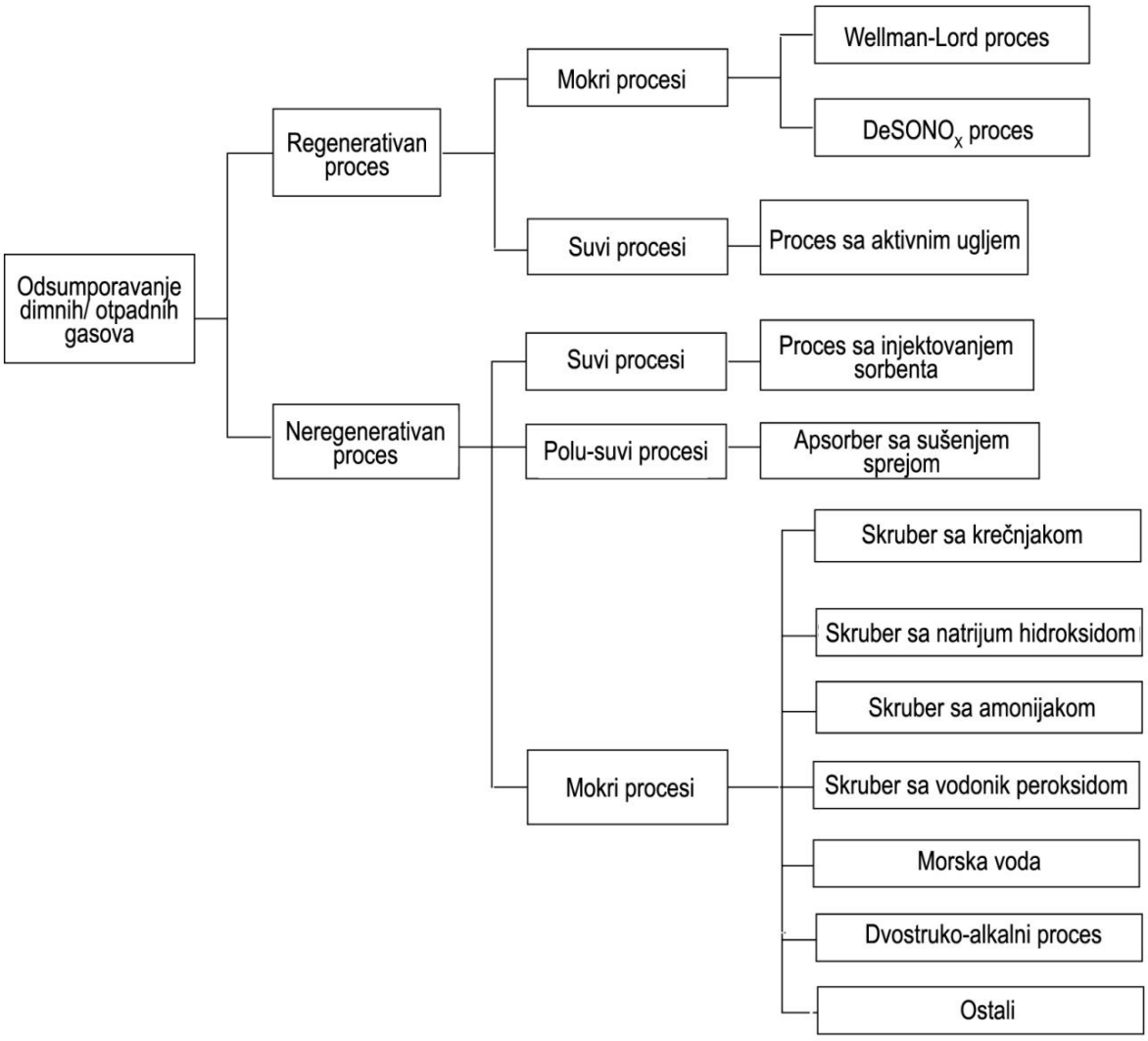
Sumporni oksidi se emituju tokom oksidacije sumpora sadržanog u gorivu. Danas postoji mnogo različitih načina za smanjenje emisije SO_2 (eng. *Desulphurisation,* $DeSO_x$) nastalog sagorevanjem fosilnih goriva. Investiciona ulaganja u $DeSO_x$ postrojenje značajno variraju u zavisnosti od odabrane tehnike, dok operativni troškovi uglavnom zavise od utrošene količine i vrste reagensa, utroška vode i električne energije, troškova održavanja i odlaganja rezidua ukoliko se ne mogu ponovo upotrebiti. Kao i za svaki sistem, i za sistem $DeSO_x$ je za optimalan rad neophodno pravilno održavanje. Tehnike odsumporavanja dimnih/otpadnih gasova (eng. *Flue-gas desulphurisation*, FGD) mogu se klasifikovati kao što je prikazano na slici 4.9.

Ako je primena sistema za kontrolu emisije SO_2 neophodna, primarno je potrebno odlučiti koji tip sistema će se koristiti, regenerativni ili neregenerativni, a potom mokri, suvi ili polusuvi sistem. Najčešće se ta odluka zasniva na lokalnoj situaciji u pogledu mogućnosti odlaganja sakupljenih rezidua (mulja ili suvog materijala).

Sistemi na principu mokrog skrubera, uz dodatak hemijskih agenasa u tečnost za skrubing imaju široku primenu. U komercijalnim sistemima se za uklanjanje SO_2 najčešće se kao hemijski agensi primenjuju kreč ili krečnjak, magnezijum-oksid ili suspenzija natrijum-

DO NOT COPY

hidroksida. Mokri skruberi, posebno u krečnjak-gipsanim procesima, vodeće su tehnike FGD-a zbog visoke efikasnost uklanjanja SO_2 i velike pouzdanosti. Kreč/krečnjak se u većini slučajeva koristi kao sorbent, jer je dostupan u velikim količinama u mnogim zemljama i jeftiniji je za obradu od ostalih sorbenata. U zavisnosti od vrste oksidacije razlikujemo dva moda: prinudna oksidacija i prirodna oksidacija.



Slika 4.9. Pregled sekundarnih tehnika za smanjenje emisije SO_x

Na slici 4.10. data je šema procesa odn., primene mokrog skrubera sa prinudnom oksidacijom kreča/krečnjaka. Način oksidacije određen je hemijskim reakcijama, pH vrednošću suspenzije reagenasa i nastalim nusproizvodima. U modu prinudne oksidacije pri pH vrednosti u opsegu od pH 5 do pH 6, što je uobičajeno za mokre skrubere sa krečnjakom, odvijaju se sledeće hemijske reakcije:

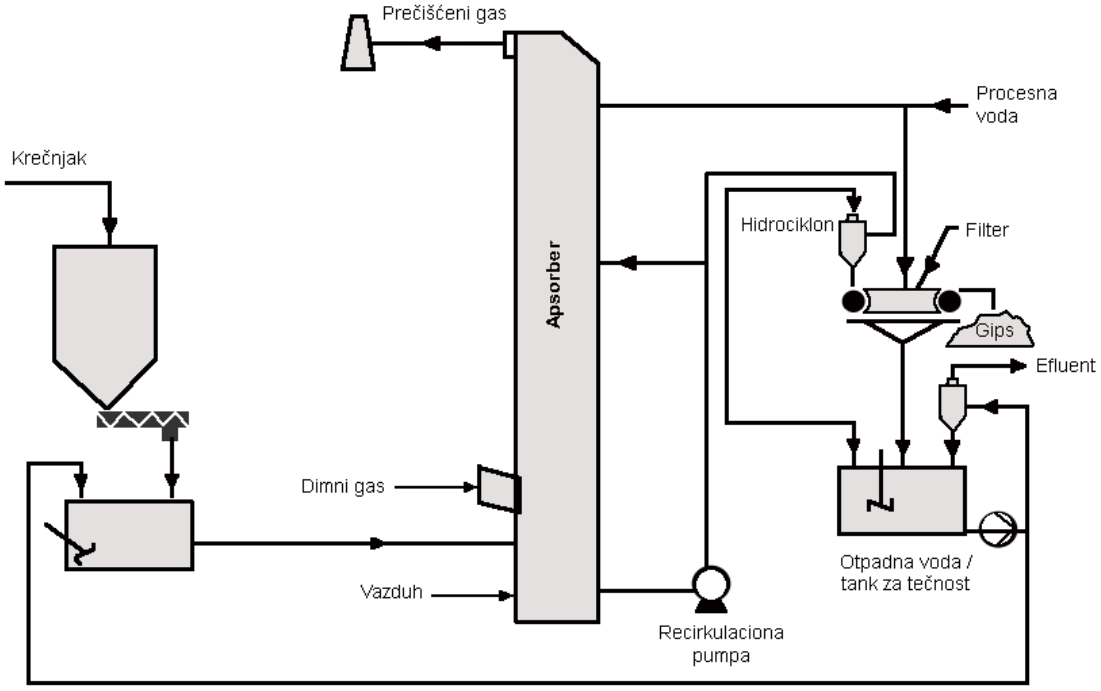
$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$CaCO_3 + H_2SO_3 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$CaCO_3 + ½\ O_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

$CaCO_3 + SO_2 + ½\ O_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$

$CaCO_3 + ½\ H_2O \rightarrow CaSO_3 \cdot ½\ H_2O$



Slika 4.10. Proces desulfurizacije mokrim skruberom sa krečom/krečnjakom

Prve dve reakcije su karakteristične za sve mokre FGD sisteme, dok je trećom reakcijom prikazana prinudna oksidacija kalcijum sulfita vazduhom i formiranje (kristalizacija) kalcijum-sulfata dihidrata odn., gipsa.

Pri prirodnoj oksidaciji, kalcijum-sulfit se u prisustvu kiseonika u otpadnom gasu parcijalno oksiduje, a kao glavni produkt nastaje kalcijum-sulfit hemihidrat ($CaSO_3 \cdot ½\ H_2O$). Nastala smeša kalcijum-sulfit hemihidrata i gipsa je u obliku mulja. Pri nižim pH vrednosti (pH 4,5-5,5), nakon apsorpcije SO_2, primaran proizvod neutralizacije krečnjakom nije kalcijum-sulfit već kalcijum-bisulfit ($Ca(HSO_3)_2$):

$CaCO_3 + 2H_2SO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

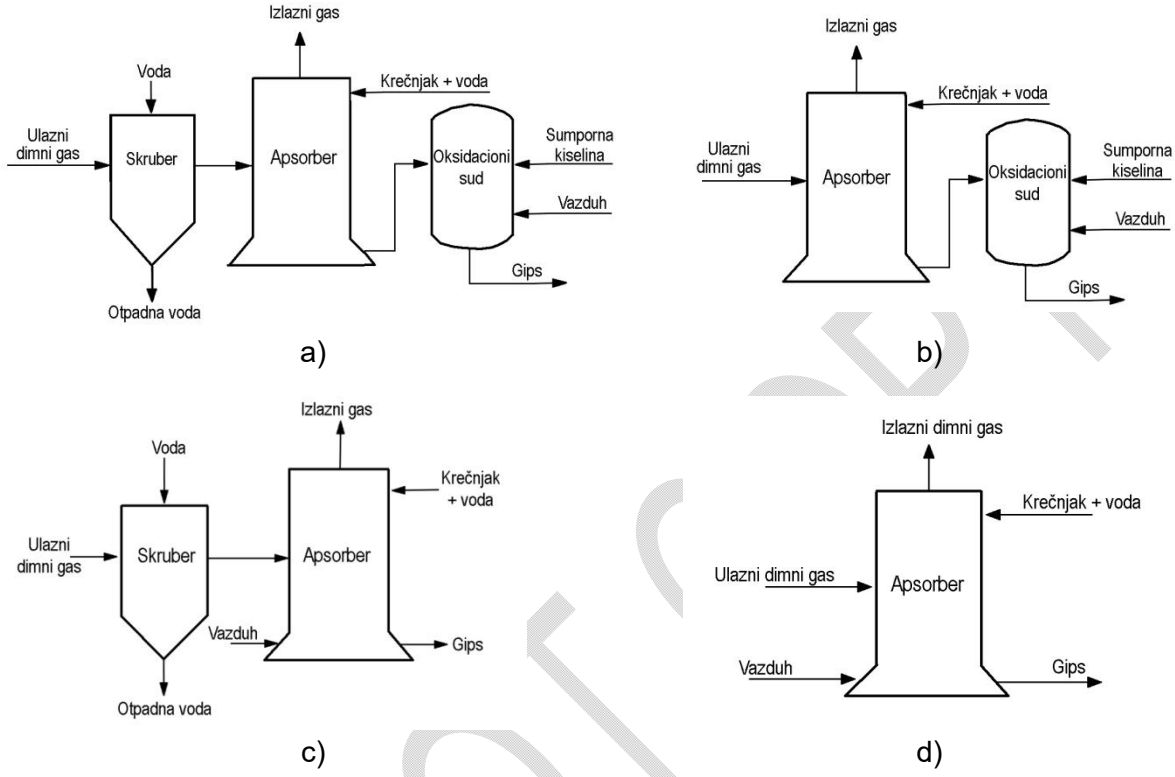
$Ca(HSO_3)_2 + ½O_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O + SO_2$

Zbog veće rastvorljivosti kalcijum bisulfita, povećava se rizik od stvaranja naslaga i začepljenja sistema. Kalcijum-bisulfit se oksiduje i kristališe u vidu gipsa. Dakle, u zavisnosti od načina oksidacije nusproizvodi su ili mešavina kalcijum-sulfata / sulfita ili gips.

Prema konfiguraciji mogu se razlikovati četiri tipa mokrih skrubera sa krečnjakom (slika 4.11.).

Tip (c) i (d) su prikazane u modu prinudne oksidacije, ali se mod rada može promeniti i u prirodnu oksidaciju (prekidom ulaska vazduha u komoru za oksidaciju), pri čemu onda nakon procesa zaostaje mulj umesto gipsa.

Tip (a) i tip (b) koriste dodatnu posudu za oksidaciju i sada se koriste samo u istraživanjima.



Slika 4.11. Različiti tipovi kreč/krečnjak mokrih skrubera (a-d)

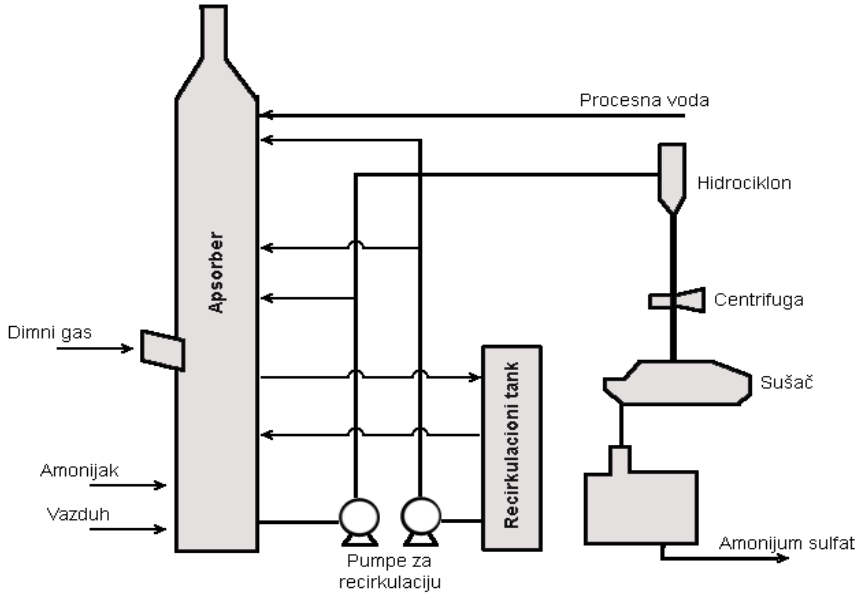
Tip (c) nema zasebnu posudu za oksidaciju. Ovde se oksidacioni vazduh uvodi u dno apsorbera kako bi se formirao gips. Ova metoda oksidacije obično se naziva *in situ* oksidacija i najčešće je primenjivana metoda. Kada do oksidacije dolazi u oksidacionoj posudi, kao što je to slučaj kod tipova (a) i (b), proces se naziva *ex situ* oksidacija. Upravo eliminisanje oksidacione posude odnosno, prevođenje procesa oksidacije iz *ex situ* u *in situ* oksidaciju predstavlja glavno unapređenje tehnologije FGD. Mnoga nova, velika postrojenja za FGD prihvatila su tip (c) kako zbog visokokvalitetnog gipsa koji nastaje, tako i zbog visoke operativne pouzdanosti sistema. Sa druge strane, tip (d) je najjednostavnija konfiguracija kreč/krečnjak mokrih skrubera i trenuto najviše primenjivan FGD sistem. Sve hemijske reakcije se odvijaju u jednom integrisanom apsorberu čime se smanjuju i investicioni, ali i operativni troškovi. Primenom ovog sistema postiže se visok nivo operativne pouzdanosti i proizvodi gips prihvatljivog kvaliteta.

Na slici 4.12 šematski je prikazan proces desulfurizacije u mokrom skruberu sa amonijakom. Tokom procesa odvijaju se reakcije:

$SO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_3$

$(NH_4)_2SO_3 + ½O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$.

Nusprodukti ovog procesa se zbog visokog sadržaja azota mogu primeniti u poljoprivredi kao đubrivo.



Slika 4.12. Proces desulfurizacije mokrim skruberom sa amonijakom

Dvostruki (dualni) alkalni procesi komercijalno se primenjuju od sredine 1970-ih i razvijeni su u cilju prevazilaženja problema sa stvaranjem naslaga (skaliranjem) gipsa u mokrim skruberima na bazi kreča/krečnjaka. Proces je primenjivan dok proizvođači opreme i operateri na postrojenjima nisu rešili problem sa skaliranjem. Ipak, novija istraživanja dualno alkalnog procesa koja omogućavaju upotrebu krečnjaka (umesto skupljeg, krečnog sorbenta) i proizvodnju gipsa, otvaraju mogućnost ponovne upotrebe ovog sistema. Alkalni rastvor koji se primenjuje za uklanjanje SO_2 sadrži natrijum-sulfit, natrijum-hidroksid, natrijum-karbonat, ali i natrijum-sulfat i natrijum-hlorid koji ne participiraju u uklanjanju SO_2 već su rezultat sekundarnih apsorpcionih reakcija. Proces desulfurizacije odvija se putem niza složenih reakcija koje se sumarno mogu predstaviti na sledeći način:

$$2Na_2CO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_3 + 2NaHCO_3$$

$$NaHCO_3 + SO_2 \rightarrow NaHSO_3 + CO_2\uparrow$$

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$$

U sledećoj fazi procesa, kreč neutrališe kiselost nastalog bisulfita i dalje reaguje sa natrijum-sulfitom i sulfatom pri čemu nastaje natrijum-hidroksid. Dolazi do precipitacije smeše čvrstog kalcijum-sulfita i kalcijum-sulfata i formiranja mulja koji može da sadrži do 5% ovih nerastvornih materija:

$$2NaHSO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CaSO_3 \cdot ½\ H_2O\downarrow + 3/2\ H_2O$$

$$Na_2SO_3 + Ca(OH)_2 + ½\ H_2O \rightarrow 2NaOH + CaSO_3 \cdot ½\ H_2O\downarrow$$

$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaSO_4\downarrow$

Polusuvi procesi uključuju hemijsku reakciju sa vlažnom suspenzijom i prečišćavanje gasova uz sakupljanje suvih ko-produkata. Postoje dve glavne vrste polusuvih tehnika: skruber ili apsorber sa sprej-sušačem i skruber sa fluidizovanim slojem. Obično se ovaj postupak koristi za tretiranje kiselih gasova (kao što su sumporni oksidi) sprej sušenjem (najčešće sa $Ca(OH)_2$), zajedno sa filtrom sa pulsnim mlazom. Na slici 4.13 kao primer je dat tok polusuvog procesa. U vertikalni apsorber kroz raspršivač se ubrizgava alkalna suspenzija koja neutrališe kiseline/kisele gasove prisutne u dimnim gasovima, pri čemu se temperatura gasa kontroliše protokom vode za razblaživanje:

$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$

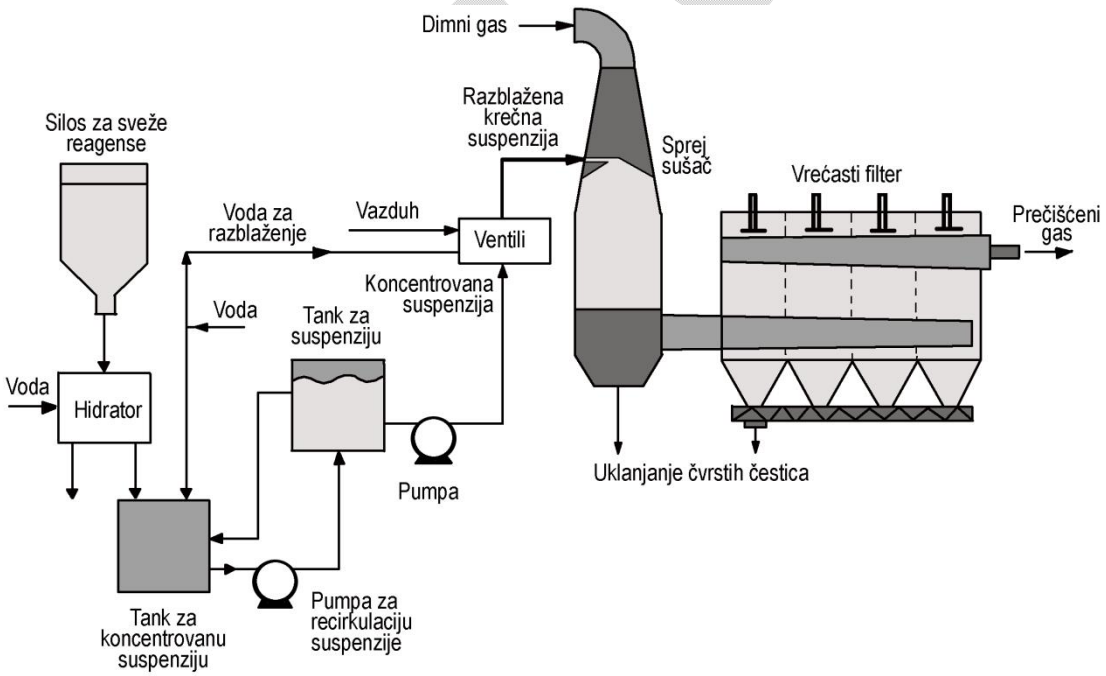
$CaSO_3 + ½O_2 + ½H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot ½H_2O$

$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$

$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O$

$Ca(OH)_2 + 2\,HF \rightarrow CaF_2 + 2\,H_2O$

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$



Slika 4.13. Tok polusuvog procesa

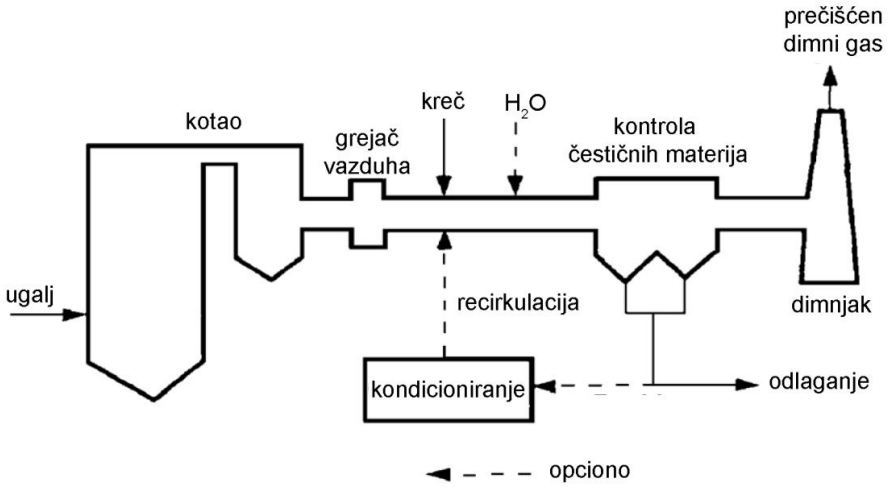
Pri radu polusuvog skrubera troši se oko 60% manje vode nego u slučaju primene mokrog skrubera, ali se postiže nešto niža efikasnost uklanjanja SO_2.

Suvo uklanjanje SO_2 se takođe može postići dodavanjem istih hemikalija koje se koriste u vlažnim i polu-suvim skruberima, ali s razlikom što se dodaju u spreju za sušenje a potom se

sulfati uklanjaju vrećastim filterima ili ESP. Sakupljeni suvi materijal se može odložiti na deponiju ili koristiti kao sirovina za druge procese.

Suvi sistem za desulfurizaciju sastoji se od komore za suvu apsorpciju, vrećastog filtera, rezervoara reagensa, sistema za doziranje reagensa i sistema za odvajanje letećeg pepela. Reagensi koji se koriste su obično suvi kreč umesto gašenog kreča (koji se koristi u polusuvom sistemu) ili suvi natrijum-bikarbonat. Sloj suvog apsorbera je u početku napunjen reagensima. Gasoviti produkti sagorevanja, sa značajnim udelom kiselinskih gasova, prolaze kroz sloj reagensa gde se oni apsorbuju i hemijski reaguju. Po prolasku apsorbera, neapsorbovani i neizreagovani gasovi, reagensi, kao i proizvodi reakcije ulaze u vrećasti filter gde se zadržavaju čvrste materije i vraćaju nazad u apsorber ili uklanjaju pražnjenjem. Većina reagensa se recirkuliše nazad u apsorber, a samo mali deo se kontinuirano odvaja sa apsopcionim proizvodima. Sirovi i sveži reagensi neprekidno se dodaju u apsorber kako bi se nadoknadili gubici nastali pri pražnjenju. Apsorber čini prvu fazu uklanjanja kiselih gasova, dok drugu čine reagensi nataloženi na vrećama filtra. Na ovaj način može se postići efikasnost uklanjanja SO_2 od 98%. Iako ovakva linija tretmana otpadnog gasa može rezultovati visokom efikasnošću uklanjanja sumpornih oksida, visoki investicioni troškovi i složenost rada sistema ograničavaju njegovu primenu.

Ukoliko se apsorpcioni reagens (najčešće usitnjeni krečnjak - $CaCO_3$ ili dolomit - $CaCO_3 \cdot MgCO_3$), ubrizgava direktno u tok otpadnog gasa sagorevanja (bilo u odvojenoj komori ili u kanalu za topli gas – između grejača i ESP ili vrećastog filtera, slika 4.14), govorimo o sistemu sa jednokratnom upotrebom reagensa, a reagensi nakupljeni na površini filter vreća su jedini mehanizam za uklanjanje kiselih gasova. U poređenju sa prethodnim sistemom, efikasnost ovog procesa je niža, a količina otpadnog, iskorišćenog reagensa veća. Međutim, početni, investicioni troškovi su značajno niži, a samo izvođenje procesa je mnogo jednostavnije.



Slika 4.14. Suvi sistem sa jednokratnom upotrebom reagensa

Od regenerativnih procesa razlikujemo suve (npr. proces sa aktivnim ugljem) i mokre procese, kao što su DESONO$_x$ i Vellman-Lord-ov postupak. Prve dve tehnike se primenjuju i za kombinovano uklanjanje sumpornih i azotnih oksida. DESONO$_x$ postupak biće kasnije objašnjen.

Osnovna karakteristika Velman-Lordov-og procesa je da omogućava uklanjanje sumpor-dioksida iz dimnih gasova bez stvaranja otpadnog mulja. U ovom procesu sumpor-dioksid se apsorbuje u rastvoru natrijum-sulfita formirajući natrijum-bisulfit, a ostale komponente dimnih gasova se ne apsorbuju (slika 4.15). Snižavanjem temperature bisulfit se prevodi u natrijum-pirosulfit koji se taloži:

$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$

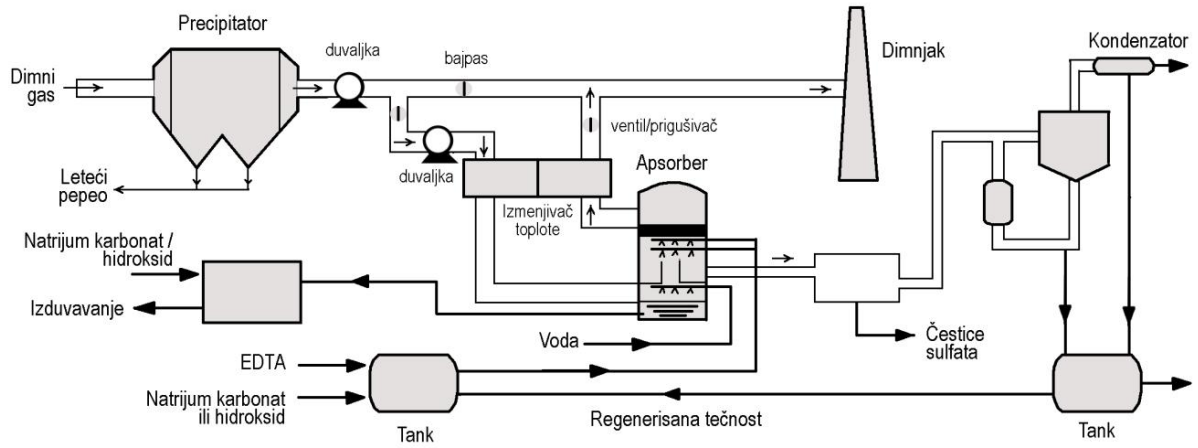
$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5\downarrow + H_2O$

Ponovnim zagrevanjem, date hemijske reakcije se odvijaju suprotnim tokom, natrijum-pirosulfit se pretvara u koncentrovani tok sumpor-dioksida i natrijum-sulfita:

$Na_2S_2O_5 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$

$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$

Ovako izdvojeni sumpor dioksida može se dalje koristiti npr. za proizvodnju sumporne kiseline, dok se sulfit ponovo uvodi u postupak.



Slika 4.15. Tipičan dijagram toka Welman-Lord-ovog procesa

Opšte performanse sistema za uklanjanje SO_x su date u Tabeli 4.4.

4.3.2.3. Tehnike za smanjenje emisije NO_x

Kontrola azotnih oksida može se postići primenom katalizatora ili apsorbenta, ali većina sistema smanjenje stvaranja, a time i emisije NOx postiže unapređenjem procesa sagorevanja (poboljšani gorionici, promena mesta gorionika, postupno sagorevanje i sagorevanje na niskim temperaturama u sistemima fluidizovanim slojem). Ove primarne mere omogućavaju kontrolu formiranja i/ili emisije NO_x u samoj komori za sagorevanje (vidi poglavlje 4.3.1.2).

DO NOT COPY

Tabela 4.4. Opšte performanse sistema za uklanjanje SO_x

Tehnika	Opšta stopa smanjenja SO_2	Ostale performanse
Mokri kreč/krečnjak skruber	92% do >99% (zavisno od tipa apsorbera)	Radna temperatura: 45-60 °C Sorbent: krečnjak, kreč Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 1 - 3% Ca/S odnos: 1,02-1,1 Utrošak sirove vode: 220-250 l/MWh Rezidue/nusprodukti: gips (90-95% čistoće) Vreme zadržavanja: <5-10 s Stepen uklanjanja SO_3 aerosola: 50%
Skruber sa sprej-sušačem	85-92%	Radna temperatura: 120-200 °C (ulazni gas) i 65-80 °C (izlazni gas) Sorbent: kreč, kalcijum-hidroksid Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 0,5 - 1% Ca/S odnos: 1,1-1,4 Vreme zadržavanja: ~10 s Stepen uklanjanja SO_3 i HCl: 95% do >99% Stepen recirkulacije upotrebljenog sorbenta: 0-75% Rezidue/nusprodukti: smeša letećeg pepela, neizreagovanih aditiva i $CaCO_3$ Utrošak sirove vode: 20-40 l/1000 m^3 otpadnog gasa (zavisi od temperature gasa), otpadna voda: nema
Suvi skruber sa cirkulišućim fluidizovanim slojem	90–99%	Radna temperatura: 90 °C (± 15°C) Sorbent: kalcijum-hidroksid Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 0,3 - 1% Ca/S odnos: 1,1-1,5 Vreme zadržavanja: 3 s Stepen recirkulacije upotrebljenog sorbenta: 10-100% Rezidue/nusprodukti: $CaSO_3$/$CaSO_4$/leteći pepeo
Injektovanje sorbenta u cevi – suvi FGD	50-80%	Sorbent: krečnjak, hidratisani kreč, dolomit Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 0,2% Rezidue/nusprodukti: smeša Ca ili Na soli

Sekundarne tehnike ili tehnike na kraju cevi smanjuju emisiju već formiranih azotnih oksida. Mogu se primeniti nezavisno ili u kombinaciji sa primarnim merama. Većina tehnologija za tretman dimnih gasova u cilju smanjenja emisije NO_x se oslanja na ubrizgavanje amonijaka, uree ili drugih jedinjenja. Ova jedinjenja reaguju sa NO_x prisutnim u dimnom/otpadnom gasu i dovode do njihove redukcije do molekulskog azota.

Sekundarne tehnike možemo podeliti na:

- selektivna katalitička redukcija (SCR);
- selektivna nekatalitička redukcija (SNCR);
- kombinacija selektivne katalitičke i nekatalitičke redukcije.

Tehnika selektivne katalitičke redukcije (SCR) široko se primenjuje za redukciju oksida azota u dimnim gasovima velikih postrojenja za sagorevanje. SCR tehnika se zasniva na

DO NOT COPY

redukciji NO_x do azota u katalitičkom sloju reakcijom sa amonijakom ili ureom, na optimalnoj radnoj temperaturi od oko 300–450 °C (u pojedinim slučajevima i 170-510 °C zavisno od tipa primenjenog reagensa):

1. sa amonijakom kao redukcionim agensom:

   $4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \leftrightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$

   $2\ NO_2 + 4\ NH_3 + O_2 \leftrightarrow 3\ N_2 + 6\ H_2O$

   $6\ NO_2 + 8\ NH_3 \leftrightarrow 7\ N_2 + 12\ H_2O$

2. sa ureom kao redukcionim agensom:

   $4\ NO + 2\ (NH_2)_2CO + 2\ H_2O + O_2 \leftrightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O + 2\ CO_2$

   $6\ NO_2 + 4\ (NH_2)_2CO + 4\ H_2O \leftrightarrow 7\ N_2 + 12\ H_2O + 4\ CO_2$

Stepen uklanjanja NO_x zavisi od korišćenog katalizatora: pri visokim odnosima NH_3 i NO_x može se postići visoka efikasnost uklanjanja NO_x (i do 95%), ali istovremeno se povećava i količina neiskorišćenog amonijaka. Međutim, sadržaj neiskorišćenog/neizreagovanog amonijaka (eng. *ammonia slip*) trebalo bi da bude što je moguće niži, ne samo iz ekonomskih razloga, već pre svega da bi se izbegala njegova reakcija sa SO_3 u dimnom gasu tokom hlađenja. U suprotnom, reakcijom između NH_3 i SO_3 može nastati amonijum-bisulfat (NH_4HSO_4) i dovesti do prljanja i korozije grejnih površina.

Najčešće se kao katalizatori u SCR procesu primenjuju:

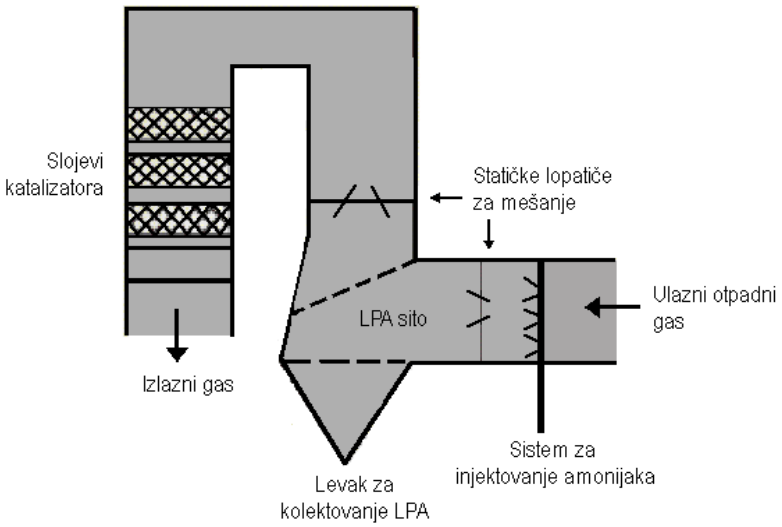
- Bazni metalni oksidi, koji se sastoje od osnovnog materijala TiO_2 zajedno sa aktivnim komponentama vanadijumom, volframom i molibdenom. U većini slučajeva V_2O_5 se koristi sa malim dodatkom VO_3 da bi se proširio uski temperaturni prozor, malom količinom SiO_2 kako bi se stabilizovala struktura, i malom količinom MoO_3 kako bi katalizator bio rezistentniji na “trovanje” sastojcima iz izduvnog gasa. Ova vrsta katalizatora zahteva opseg temperatura od 300–450 °C.
- Zeoliti koji su u kristalnom obliku, visoko porozni prirodni ili sintetički alumosilikati, i koriste se na temperaturama između 350 °C i 600 °C.
- Oksidi gvožđa, koji se sastoje od čestica oksida gvožđa prekrivenih tankim kristalnim slojem gvožđa fosfata.
- Aktivni ugalj, koji se sastoji ili od usitnjenog uglja ili od lignita, meša se sa inertnim elementima i primenjuje u sinterovanim peletima. Zbog termičke nestabilnosti aktiviranog uglja pri višim temperaturama, potrebne su niske radne temperature 100–220 °C. Kao rezultat, u elektranama se aktivni ugalj može koristiti samo u „završnom delu“ konfiguracija.

Katalizatori se proizvode u više različitih dimenzija. Izbor optimalnog prečnika se vrši nakon ispitivanja sadržaja prašine u izduvnim gasovima, karakteristika prašine i dozvoljenog pada pritiska duž SCR reaktora. Taloženje prašine bi trebalo da bude minimizirano, a pad pritiska na katalizatoru nizak. Potrebna zapremina katalizatora zavisi od karakteristika katalizatora

DO NOT COPY

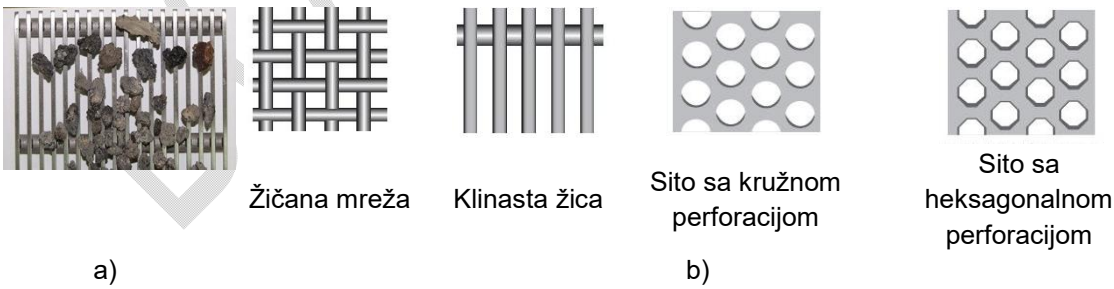
(npr. aktivnosti) i uslova rada poput zapremine dimnih gasova, potrebnog smanjenja NO_x, sastava i temperature gasa, kao i prisustva komponenti koje su "toksične" za katalizator. Tako na primer, sagorevanjem uglja sa visokim sadržajem arsena, alkalnih ili zemnoalkalnih metala, fosfora, kalcijuma i dr. ove komponente dospevaju u dimni gas i mogu rezultovati značajnim stepenom deaktivacije katalizatora.

Pojedinačni elementi katalizatora su spakovani zajedno u katalizatorski modul, koji zatim formira slojeve katalizatora u SCR reaktoru (slika 4.16), čime se postiže povećanje efikasnosti procesa.



Slika 4.16. Šematski prikaz pozicije SCR u toku otpadnog gasa

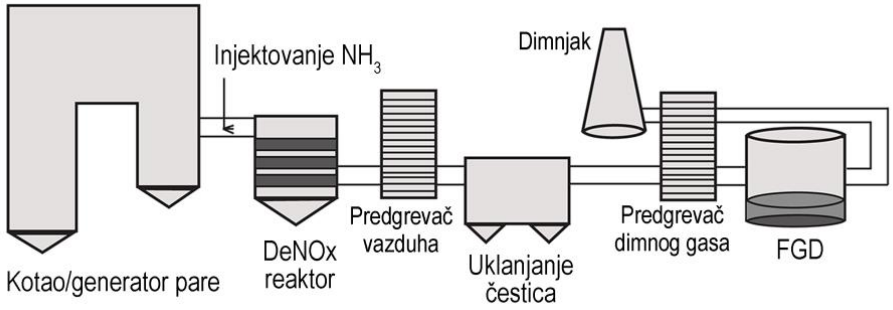
Pre dela sa katalizatorom sistem čini i deo odgovoran za uklanjanje velikih čestica pepela tzv. LPA sito (eng. *Large Particle Ash*, LPA). Ove čestice se mogu taložiti u slojevima katalizatora, uzrokujući oštećenja usled erozije i smanjenje efikasnosti uklanjanja NO_x. Na slici 4.17 je prikazan primer velikih čestica pepela, kao i različiti tipovi LPA sita.



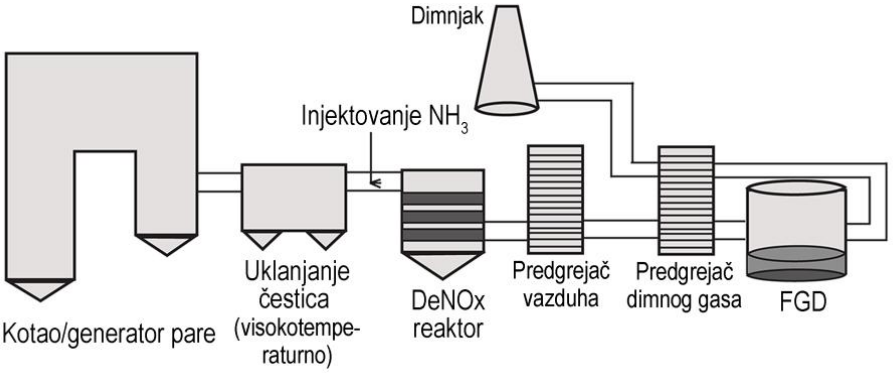
Slika 4.17. Primeri: a) velikih čestica pepela (*https://www.cormetech.com*) i b) LPA sita (*https://www.azomining.com*)

U pogledu dizajna postoje različite izvedbe ovog procesa, pa se tako može primeniti i dodatni, posebani katalizator i/ili predgrevanje gasa kako bi se postigli željeni rezultati i pri malim opterećenjima ili širokom opsegu temperature (temperaturnom prozoru) dimnih gasova. Postoje tri osnovne konfiguracije za integrisanje SCR reaktora u liniju tretmana

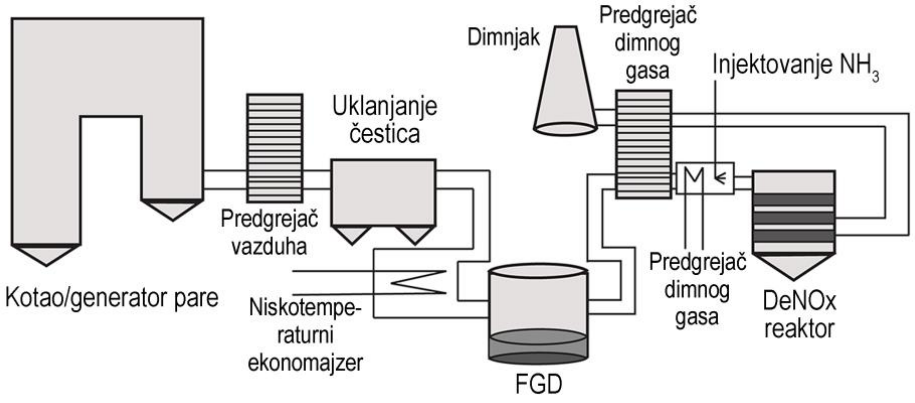
dimnih gasova (slika 4.18), a osnovni faktor je da uslovi, kao što je temperatura dimnih gasova, odgovaraju katalizatoru koji se koristi.



a) Sistem sa SCR tretmanom gasa sa visokim sadržajem prašine



b) Sistem sa SCR tretmanom gasa sa niskim sadržajem prašine



c) Sistem sa SCR tehnikom na kraju procesne linije sa nisko-temperaturnim ekonomajzerom i predgrejačem dimnog gasa

Slika 4.18. Postojeće konfiguracije SCR tehnike za smanjenje emisije

Navedene tri konfiguracije odnose se na uslove rada pri visokom i niskom sadržaju čestičnih materija (prašine) u ulaznom gasu, i kada se SCR tehnika primenjuje na kraju tehnološke linije obrade otpadnog gasa.

- Sistem za tretman gasa sa visokim sadržajem prašine se najčešće primenjuje i ne obuhvata dogrevanje dimnog gasa usled visoke radne temperature katalizatora. Produžen je životni vek katalizatora, kao i povećana njegova otpornost na abraziju. Međutim, njegova upotreba ima dva nedostatka: (1) dimni gas može sadržati leteći pepeo i za katalizator "otrovne" komponente, koji dovode do deaktivacije katalizatora, a time i do smanjenja efikasnosti redukcije NO_x, i (2) naknadna ugradnja SCR u ovoj konfiguraciji zahteva dodatni prostor u blizini kotla.
- Sistem za tretman dimnog gasa sa niskim sadržajem prašine karakteriše smanjeno mehaničko naprezanje katalizatora, jer je pre $DeNO_X$ reaktora postavljen ESP za uklanjanje prašine usled čega se produžava vek trajanja katalizatora. Međutim, obzirom da proces funkcioniše bez dopunskog grejanja, neophodna je ugradnja visoko-temperaturnog precipitatora za uklanjanje prašine. Zbog toga se ova konfiguracija često pokaže kao neekonomična pri modernizaciji starih elektrana. Osim toga, na grejaču vazduha se često stvaraju depoziti amonijum- bisulfata.
- Aranžman SCR tehnike na kraju procesne linije je povoljna varijanta za postojeća postrojenja, zbog smanjenog izlaganja katalizatora abraziji, koroziji i deaktiviranju. Takođe, zapremina katalizatora je manja nego kod prve konfiguracije (za gasove sa visokim sadržajem prašine). Međutim, obzirom da se SCR tehnika u ovoj konfiguraciji nalazi iza predgrejača kojim se gas predgreva, dolazni dimni gas se mora dogrejati dodatnim gorionicima koji uglavnom koriste prirodni gas za postizanje radne temperature katalizatora. Za katalizator od aktiviranog koksa, obično je razmena toplote između sirovog i čistog gasa dovoljna. Za razliku od prethodnih, ova linija pre FGD procesa uključuje i niskotemperaturni ekonomajzer (zagrejač vode) dodatnu grejnu površinu u kojoj se temperatura napojne vode povišava na račun sniženja temperature izlaznih gasova.

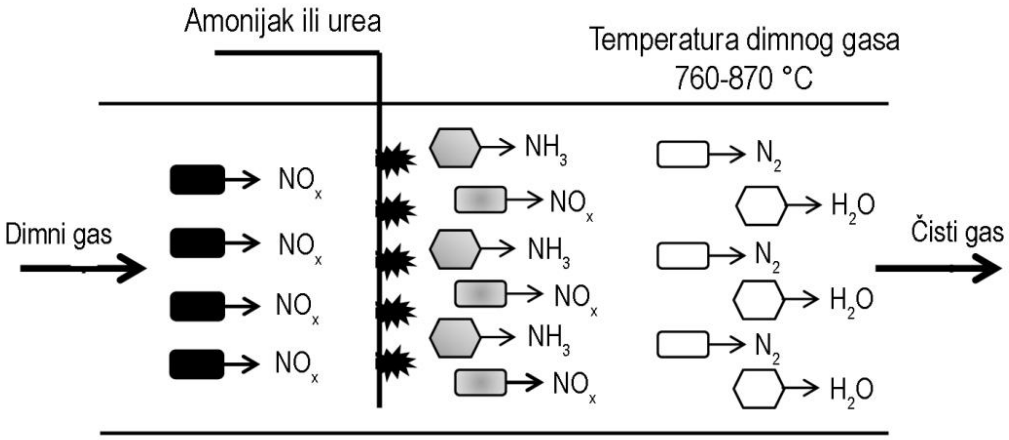
Kao glavne prednosti SCR tehnologije može se izdvojiti sledeće:

- SCR postupak se može koristiti za mnoga goriva koja se koriste u procesima sagorevanja, npr. prirodni gas i laka ulja, kao i procesni gasovi i ugalj;
- konverzija NO_x ne stvara nikakve sekundarne zagađujuće komponente;
- emisija NO_x se može smanjiti za 90% ili više;
- ukupno smanjenje NO_x zavisi od SCR, ali i primenjenih primarnih mera;
- da bi se zadovoljili zahtevi kvaliteta vazduha, SCR se može primeniti sa prilagođenom potrošnjom NH_3 u cilju smanjenja efekta neiskorišćenja NH_3 i povećanja životnog veka katalizatora.

Tehnika selektivne nekatalitičke redukcije (SNCR) je još jedna sekundarna tehnika za redukciju oksida azota prisutnih u dimnim gasovima postrojenja za sagorevanje. Kao što i sam naziv kaže, proces selektivne redukcije azotnih oksida sa amonijakom ili ureom se odvija bez prisustva katalizatora u temperaturnom opsegu (najčešće 800-1000 °C), koji u

DO NOT COPY

velikoj meri zavisi od tipa primenjenog reagensa (rastvor amonijum-hidroksida tzv. amonijačna voda, urea ili bezvodni amonijak). Na slici 4.19 šematski je predstavljen tok SNCR procesa.



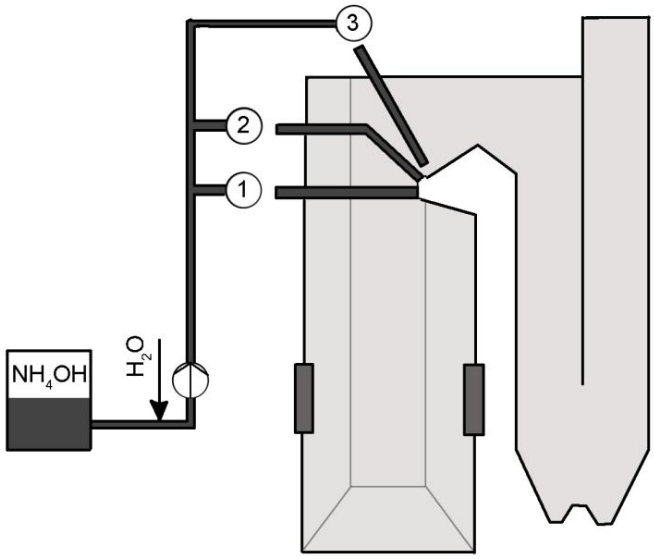
Slika 4.19. Šematski predstavljen tok SNCR procesa

Koristeći amonijak kao reagens, sledeće hemijske reakcije se odvijaju gotovo istovremeno:

Glavna reakcija: $4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$ (redukcija)

Neželjena nus-reakcija: $4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$ (oksidacija)

Na nižoj temperaturi, obe reakcije su prespore; na višoj temperaturi, neželjena nus-reakcija dominira i rezultuje porastom emisije NO_x. Osim toga, sa promenom opterećenja menja se i za odvijanje procesa potreban temperaturni opseg (prozor) u kotlu, te je neophodno injektovanje amonijaka vršiti na nekoliko nivoa (slika 4.20).



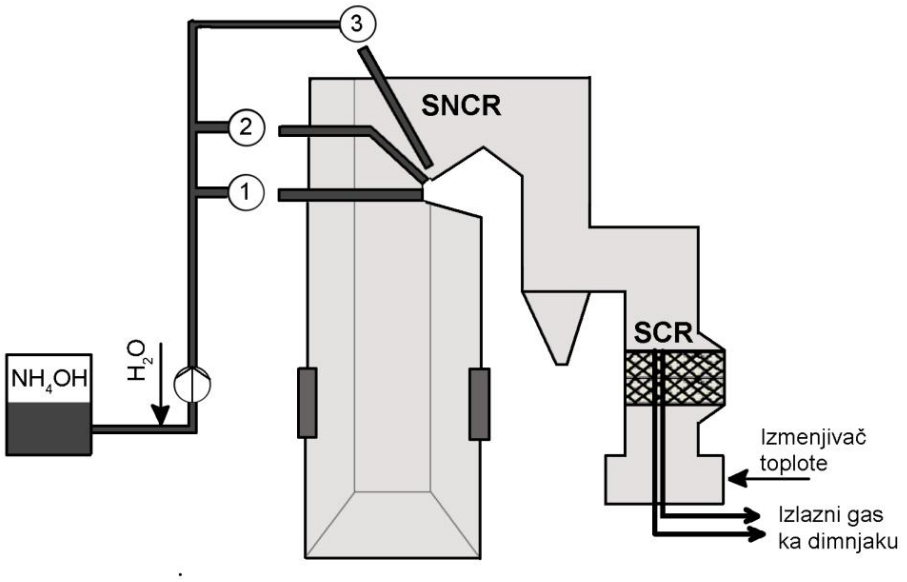
Slika 4.20. SNCR proces sa tri nivoa injektovanja amonijaka

Do not cc.

Da bi se postigla visoka brzina smanjenja emisije i visok stepen iskorišćenja NH_3, reagens i NO_x u dimnom gasu moraju biti dobro izmešani. Pored distribucije i mešanja, još jedan relevantan parametar je veličina kapi reagensa. Male kapi bi isparavale prebrzo i reagovale na prekomerno visoke temperature, uzrokujući smanjenje efikasnosti procesa. S druge strane, izuzetno velike kapi bi isparavale presporo i reagovale na niskim temperaturama, rezultujući povećanjem udela neizreagovanog amonijaka. Kao nosači redukcionog sredstva primenjuju se vazduh, vodena para ili voda pod pritiskom. Primarne mere, kao što su vazduh u višku ili recirkulacija dimnih gasova, mogu poslužiti kao nosač reagensa za SNCR proces.

Konverzija azotnih oksida i amonijaka/uree u vodu i azot veoma zavisi od temperature i vremena zadržavanja unutar za reakciju neophodnog temperaturnog opsega, kao i od odnosa amonijaka i azotnih oksida. Temperaturni opseg za amonijak je 850 - 1000 °C, a optimalnom se smatra temperatura od 870 °C. U poređenju sa tim, temperaturni prozor kada se koristi urea je širi (800 - 1100 °C), sa optimalnom temperaturom od 1000 °C. Vreme zadržavanja unutar zahtevanog temperaturnog prozora je od 0,2 do 0,5 sekunde. Neophodna je optimizacija u pogledu molarnog odnosa NH_3 prema NO_x, jer povećani odnos doprinosi većem stepenu uklanjanja NOx, ali se istovremeno povećava i neiskorišćenost amonijaka koje dalje vodi zagađivanju izmenjivača toplote, kanala za dimne gasove i dr. usled taloženja amonijum-bisulfata. Načešće se odnos NH_3 i NO_x kreće između 1 i 2,5, u zavisnosti od prirode osnovnog procesa i količine NO_x koju treba ukloniti. Oprema za SNCR postupak je prilično jednostavna za instalaciju i ne zauzima previše prostora, čak i ako je u gotovo svakom slučaju potrebno više od jednog nivoa ubrizgavanja amonijaka.

Hibridni proces koji čini kombinacija SCR i SNCR tehnike se takođe sve više primenjuje. Kompaktni katalizatorski sistem instaliran je na izlazu iz kotla nakon SNCR sistema, kako bi se dodatno uklonili NO_x i povećalo iskorišćenje NH_3 (slika 4.21).



Slika 4.21. Hibridni SNCR-SCR proces za smanjenje emisije NO_x

U Tabeli 4.5. date su performanse SCR i SNCR tehnike za smanjenje emisije NO_x.

Tabela 4.5. Performanse SCR i SNCR tehnike za smanjenje emisije NO_x

Tehnika	Stepen smanjenja NOx	Radna temperatura	Konfiguracija/postrojenje
SCR	80-95%	350 – 450 °C	Za gas sa visokim sadržajem prašine
		170 – 300 °C	SCR na kraju procesne linije
		280 – 510 °C	Gasne turbine
		200 – 510 °C	Dizel motori
	Životni vek katalizatora je 3-7 godina za sagorevanje uglja, 8-12 godina za sagorevanje nafte i više od 10 godina za sagorevanje gasa. Regeneracija katalizatora omogućava životni vek katalizatora od oko 20 godina. Periodičnim pranjem može se postići rad katalizatora tokom 40.000–80.000 radnih sati. Radne temperature zavise od sadržaja sumpora u gorivu. Karakteristike katalizatora se vremenom pogoršavaju.		
Tehnika	**Stepen smanjenja NOx**	**Performanse**	
SNCR	30-50%	Radna temperatura: 800-1050 °C Redukciono sredstvo: amonijak, urea NH_3/ NO_x odnos: 1,5-2,5 Neizreagovani NH_3: <10 mg/Nm^3 Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 0,1 – 0,3% Vreme zadržavanja unutar temperaturnog opsega: 0,2 - 0,5 s	

4.3.2.4. Kombinovane tehnike za uklanjanje SO_X i NO_X

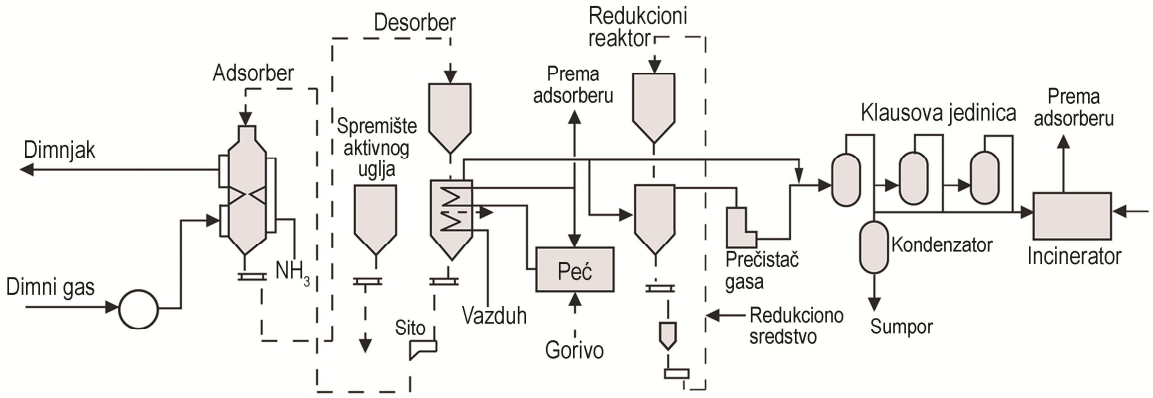
Kombinovane tehnike smanjenja SO_x/NO_x (u literaturi se sreću i kao SNO_x) razvijene su sa ciljem zamene konvencionalnih FGD/SCR tehnika. Neke od kombinovanih tehnika smanjenja SO_x/NO_x još uvek nisu našle široku primenu u industriji (primenjene su samo u vrlo malom broju jedinica ili pak, na demonstracionim postrojenjima). Svaka od ovih tehnika koristi jedinstvenu hemijsku reakciju za istovremeno uklanjanje SO_x i NO_x. Razvoj kombinovanih tehnika uslovljen je osnovnim problemom konvencionalnog SCR procesa praćenog FGD tehnikom, a koji je u vezi sa oksidacijom SO_2 u SCR reaktoru. Obično se 0,2–2% SO_2 oksiduje do SO_3, što može na različite načine uticati na sistem za tretman dimnih gasova. Tako na primer, u slučaju sagorevanja uglja sa niskim sadržajem sumpora, prisustvo SO_3 može poboljšati efikasnost uklanjanja čestičnih materija putem hladnog ESP. Međutim, SO_3 sa neizreagovanim NH_3 gradi amonijum-bisulfat, i posledično dovodi do povećava stvaranje depozita i korozije u predgrejaču vazduha i gas-gas izmenjivaču toplote.

Kombinovane tehnike smanjenja SO_x/NO_x mogu se generalno podeliti na sledeće kategorije: (1) adsorpcija na čvrstoj fazi/regeneracija (desorpcija), (2) gas/čvrsto katalitički proces, (3) ozračivanje elektronskim snopom, (4) injektovanje baze i (5) proces sa mokrim skruberom. Unutar navedenih kategorija nekoliko procesa je još uvek u fazi razvoja, dok su druge tehnike već i komercijalno dostupne i implementirane u brojnim pogonima (proces sa aktivnim ugljem, DeSONO_x i dr) .

Adsorpcija na čvrstoj fazi/regeneracija. Koristi se čvrsti sorbent ili katalizator koji adsorbuje ili reaguje sa SOx i NOx prisutnim u dimnim gasovima. Najčešće primenjivani sorbent je aktivni ugalj koga karakteriše vrlo velika specifična površina. Odavno poznato je da aktivni ugalj adsorbuje SO_2, kiseonik i vodu dajući sumpornu kiselinu. Dodavanjem amonijaka omogućava se istovremeno uklanjanje SO_2 i NO_x. Iz dimnog gasa se prvo uklone

DO NOT COPY

čvrste čestice, potom prolazi kroz izmenjivač toplote gde se izdvaja toplota potrebna za regeneraciju aktivnog uglja, a zatim ohlađen gas se dalje vodi na prečišćavanje. Gas se uvodi u prvi adsorber sa aktivnim ugljem na temperaturi od 90–150ºC. SO_2 reaguje sa kiseonikom i vodenom parom (katalitička oksidacija) formirajući sumpornu kiselinu koja se zatim adsorbuje na aktivnom uglju. Pre ulaska u drugostepeni adsorber, amonijak se uvodi u dimni gas sa kojim azotni oksidi katalitički reaguju redukujući se do azota (N_2) i vode. Nakon zasićenja, aktivni ugalj se termalno regeneriše (400–450 ºC) za ponovnu upotrebu, pri čemu dolazi do desorbcije i oslobađanja adsorbovanih sumpornih i azotnih komponenti. Izdvojeni sumpor može se dalje primeniti za dobijanje elementarnog sumpora ili sumporne kiseline. Slika 4.22 prikazuje šemu procesa sa aktivnim ugljem.



Slika 4.22. Dijagram toka proces sa aktivnim ugljem

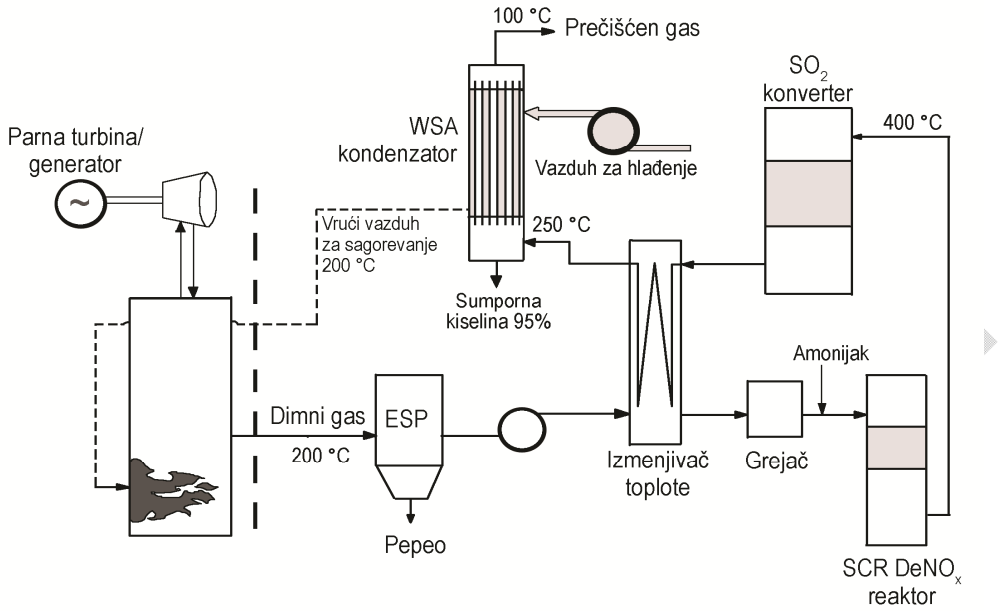
Gas/čvrsto katalitički proces obuhvata katalitičke reakcije kao što su oksidacija, hidrogenacija ili SCR. Razlikujemo proces:

- VSA-SNO_x (eng. Wet gas sulphuric acid with integrated selective catalytic reduction DeNOX step) - proces sa vlažnim gasom sumporne kiseline i integrisanom selektivnom katalitičkom redukcijom DeNOx - i
- $DeSONO_x$ – kombinovani proces za uklanjanje sumpornih i azotnih komponenti iz dimnih gasova.

Proces VSA-SNOx (slika 4.23) uporedo koristi dva katalizatora za uklanjanje NO_x (pomoću SCR) i dodatnu oksidaciju SO_2 u SO_3 koji se dalje kondenzuje u sumpornu kiselinu. U procesu se ne stvara otpadna voda ili neki otpadni proizvod, niti troše (osim amonijaka) neke druge hemikalije.

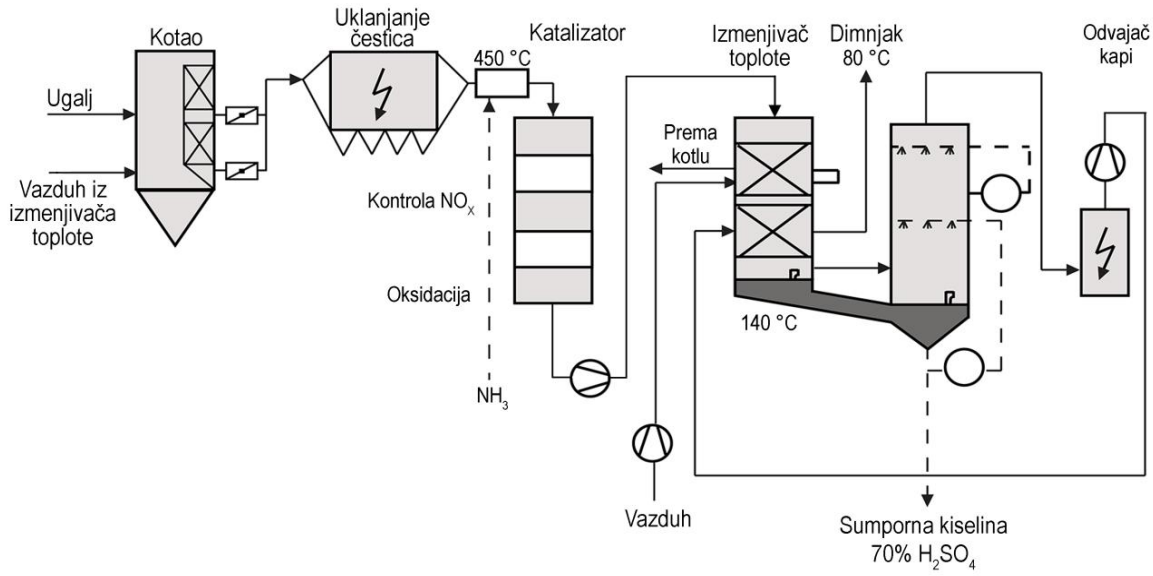
Dimni gasovi se nakon predgrejača vazduha tretiraju u uređaju za kontrolu čestica (npr. primenom ESP) i prolaze kroz izmenjivač toplote gas-gas koji podiže temperaturu dimnih gasova na > 370 °C. Pre SCR dimni gasovi se mešaju sa amonijakom i vazduhom, a potom se u SCR reaktoru azotni oksidi redukuju do N_2 uz izdvajanje vode. Nakon SCR dimni gas ulazi u SO_2 pretvarač, koji oksiduje SO_2 u sumporni trioksid (SO_3). U ovoj fazi procesa katalitičkom oksidacijom se razgrađuju u dimnom gasu prisutna i organska jedinjenja (npr. PAH, dioksini i furani). Gas zasićen sa SO_3 se zatim hladi (prolazi kroz izmenjivač toplote) i kondenzuje (prolaskom kroz kondenzaror). Koncentracija kiselih produkata obično iznosi 93–95% i odgovarajućeg je kvaliteta za dalju prodaju/primenu (npr. za upotrebu u proizvodnji

đubriva). Osim toga, u ovom procesu je moguće povratiti toplotnu energiju iz konverzije SO_2 u SO_3, hidrolize, kondenzacije sumporne kiseline i reakcija $DeNO_x$ i iskoristiti je za povećanu proizvodnju pare (svaki procenat sumpora u uglju rezultuje dodatnom proizvodnjom pare od 1%).



Slika 4.23. Dijagram toka VSA-SNO_x procesa

U $DeSONO_x$ procesu, dimni gasovi prvo prolaze kroz ESP da bi se uklonila prašina, a zatim se mešaju sa amonijakom i na 450 °C prelaze preko katalizatora u cilju redukcije NO_X. Prolaskom kroz izmenjivač toplote (za predgrevanje gasa za sagorevanje) temperatura dimnih gasova smanjena je na približno 140 °C, što omogućava dalju katalitičku oksidaciju SO_2 do SO_3. Nastali SO_3 naknadno se kondenzuje u sumpornu kiselinu (70%). Dimni gasovi se potom usmeravaju kroz vlažni elektrofilter za maglu i zagrevaju se pre puštanja (videti sliku 4.24).



Slika 4.24. Dijagram toka $DeSONO_x$ procesa

U Tabeli 4.6. date su performanse procesa sa aktivnim ugljem, kao i WSA-SNO_X i $DeSONO_X$ procesa.

Tabela 4.6. Performanse procesa sa aktivnim ugljem, WSA-SNO_X i $DeSONO_X$

Proces	**Stepen smanjenja SO_2/NO_X**	**Performanse**
Sa aktivnim ugljem	98% / 60–80%	Radna temperatura: 90–150 ºC Reagens: aktivni ugalj/amonijak Ostale supstance koje se uklanjaju: Hg, HCl, HF, dioksini Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 1,2 – 3,3% Nusprodukti: elementarni sumpor ili sumporna kiselina
WSA-SNO_X proces	98% / 95%	Reagens: amonijak Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 0,2%
$DeSONO_X$ proces	95% / 95%	Reagens: amonijak Utrošak energije kao % električnog kapaciteta: 2,0%

Slika 4.25 ilustruje kompleksnost mogućih tehnoloških linija za tretman dimnog gasa za različite sisteme.Na primeru postrojenja za proizvodnju energije sagorevanjem fosilnih goriva ukazano je na veliki broj dostupnih tehnika za kontrolu emisije čestičnih i gasovitih zagađujućih materija koje je moguće kombinovati u cilju postizanja željenog stepena uklanjanja zagađujućih materija odnosno, zadovoljenja graničnih vrednosti emisije zagađujućih materija u vazduh.

Sistem na slici 4.25(a) predstavlja integrisani potencijal kontrole životne sredine sa maksimalnom kontrolom emisije čestica i SO_2. Voda iz rashladnog tornja nakon uklanjanja nusprodukata može se primeniti za održavanje skrubera. Ukoliko je neophodno i katalitičko uklanjanje NO_x, sistem se dodatno usložnjava.

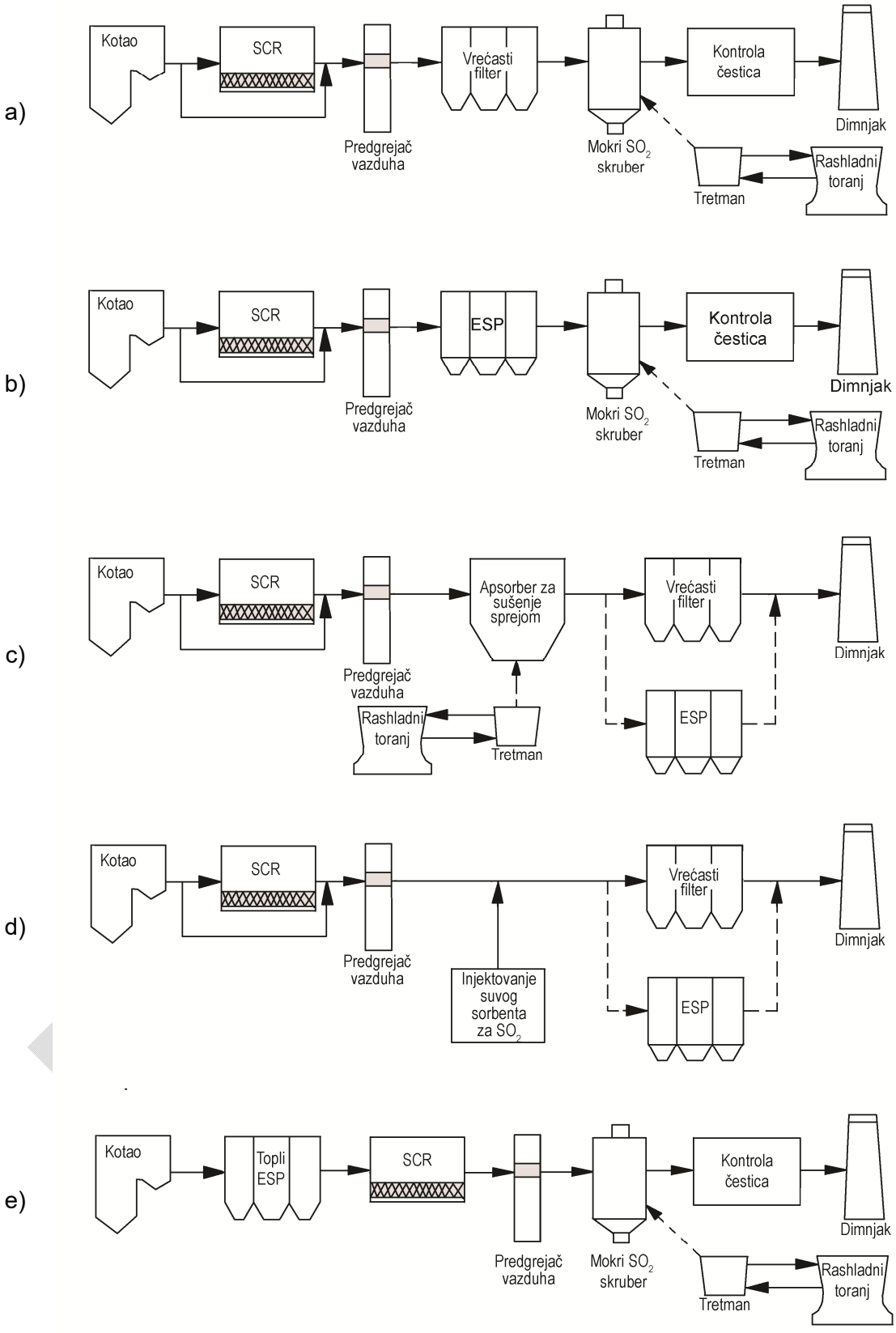
Sistem na slici 4.25(b) se od prethodne varijante razlikuje u primenjenoj tehnici za kontrolu emisije (uklanjanje) čestica (primenjen je ESP umesto vrećastog filtera).

Linija obrade dimnog gasa prikazana na slici 4.25(c) se razlikuje od prve dve u pogledu tipa uređaja za kontrolu emisije SO_2, kao i redosleda primene tehnika za kontrolu čestica i SO_2. Primenom ove konfiguracije postiže se uklanjanje do 90% SO_2 (pri čemu nastaje samo jedan otpadni proizvod), a čvrste čestice se kolektuju na temperaturama nižim od 90 °C. Sistem može i ne mora uključivati jedinicu za katalitičku redukciju NO_X.

Slika 4.25(d) predstavlja najjednostavniju, najjeftiniju tehnološku liniju tretmana otpadnog/dimnog gasa i karakteriše je najniža potrošnja vode u poređenju sa alternativama predstavljenim na slici 4.25. Ključni element je integrisani proces kontrole emisije SO_2 i čestica.

Sistem prikazan na slici 4.25(e) uključuje topli ESP za kolektovanje letećeg pepela pre jedinice za katalitičku redukciju NO_X. Primena toplog ESP uslovljava upotrebu konvencionalnog mokrog skrubera, a može se javiti i potreba za dodatnim uređajem za kontrolu emisije čestica na kraju sistema. Leteći pepeo i mulj iz skrubera su odvojeni nusproizvodi, pri čemu mulj može biti kontaminiran sa NH_4 iz katalitičkog NO_X procesa.

DO NOT COPY



Slika 4.25. Integrisana kontrola emisije zagađujućih materija na postrojenju za proizvodnju energije sagorevanjem fosilnih goriva

5. OBRADA OTPADA

Otpad je sve ono što vlasnik želi ili mora da odbaci. Otpad se prema agregatnom stanju može podeliti na: gasovit, tečan, muljevit i čvrst. Tečne, a naročito gasovite otpadne materije, se obično smatraju zagađujućim supstancama i njihov problem se, još uvek, u najvećem broju slučajeva rešava ispuštanjem u atmosferu, odnosno u prirodne vodotokove. Ono što ostaje vidljivo, nagomilano, jeste čvrst otpad na koji se obično i misli kada se kaže otpad.

Korisno je napraviti razliku između dva pojma koja se često nalaze u upotrebi. To su otpad i smeće. Za beskorisne stvari u našem jeziku koriste se dva naziva - otpad i smeće (đubre). Neretko im se daje isto značenje ili se pak upotrebljavaju nepravilno. Reč otpad obično se koristi za neiskoristivi ostatak materijala kod obrade, dakle u proizvodnji. U fabrici će retko za ostatak kod sečenja tkanine, kože ili metala upotrebiti reč smeće umesto otpad. Po pravilu se takav otpad sakuplja i odvozi kao sekundarna sirovina.

Otpad se može podeliti prema mestu nastanka, prema karakteru nastajanja, opasnosti po ljudsko zdravlje, agregatnom stanju, vrsti otpada i grupi proizvoda.

Vrste otpada po mestu nastanka su:

- Komunalni otpad – otpad iz domaćinstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad koji je po svojstvima sličan otpadu iz domaćinstva, a koji nastaje u okviru proizvodnje, ustanovama i uslužnim delatnostima;
- Industrijski otpad – otpad koji nastaje u proizvodnim procesima u industriji, malim proizvodnjama i dr., a po sastavu i svojstvima se razlikuje od komunalnog otpada;
- Ambalažni otpad – ambalaža preostala nakon što se proizvod raspakovao, a uključuje sve proizvode u obliku kutija, posuda, omota i druge oblike koji služe držanju drugog proizvoda u svrhu njegove zaštite, rukovanja, promocije i prodaje;
- Građevinski otpad – otpad koji nastaje gradnjom, održavanjem i uklanjanjem građevina prema posebnom propisu;
- Električni i elektronski otpad;
- Otpadna vozila i gume.

Vrste otpada prema opasnosti po ljudsko zdravlje su:

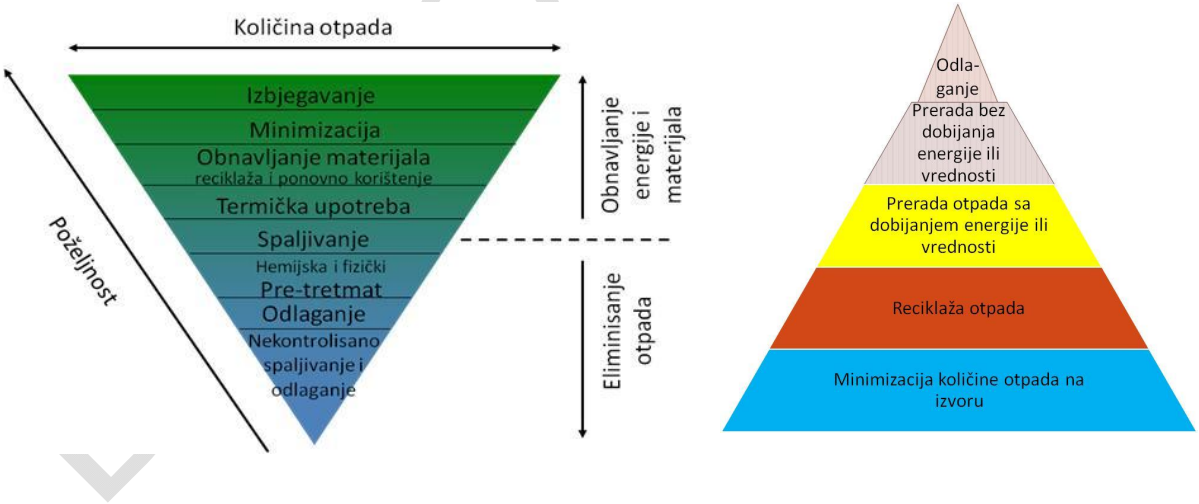
- Opasan otpad – svaki otpad koji sadrži materije koje imaju neko od sledećih osobina: eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, iritantnost, štetnost, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, teratogenost, ekotoksičnost, osobinu oksidacije, svojstvo nagrizanja, i svojstvo otpuštanja otrovnih gasova, hemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom;
- Neopasan otpad – otpad koji nema niti jedno od svojstava opasnog otpada;
- Inertan otpad – neopasni otpad koji ne podleže značajnim fizičkim, hemijskim ili biološkim promenama. Inertni otpad je nerastvoran u vodi, ne gori, niti na koji drugi način reaktivan, niti je biorazgradiv.

DO NOT COPY

Opasan otpad je sav onaj materijal ostao posle proizvodnje ili neke druge aktivnosti, koji, bilo sam ili preko proizvoda razlaganja direktno ili indirektno, trenutno ili tokom vremena ispoljava štetno delovanje na živi svet, na čovekov život i njegovo zdravlje (trovanje ili uzrokuje zarazu), a koje proizvođač nije u stanju da upotrebi ili unovči. Inicijalni korak u bezbednom rukovanju opasnim otpadom ili potencijalno opasnim otpadom jeste odrediti da li se upotreba opasnih konstituenata može zameniti sa manje opasnim ili bezopasnim. Ako se mora koristiti opasni materijal, i ako on postane otpadni materijal mora se odrediti da li je on opasni otpad. Postoje međunarodne i nacionalne liste hemijskih supstancija i hemijske karakteristike koje određuju da li se otpad reguliše kao opasan ili ne.

Karakterizacija otpada je postupak ispitivanja kojim se utvrđuju: fizičke, hemijske i biološke osobine otpada. Na osnovu izvršene karakterizacije otpad se označava u skladu sa zakonom (listama otpada Bazelske konvencije, OECD listama i listama otpada nacionalne klasifikacije). Vlasnik otpada dužan je da vrši karakterizaciju otpada za sve vrste otpada, osim otpada iz domaćinstava. Način, postupak i metode karakterizacije, institucije nadležne za obavljanje kategorizacije otpada, kao i sadržaj obrasca izveštaja o karakterizaciji utvrđuju se propisom nadležnog organa državne uprave.

Upravljanje otpadom obuhvata utvrđivanje količine otpada koji se odlaže, utvrđivanje tipa otpada i planiranje upravljanja otpadom u zavisnosti od količine i tipa otpada koji se razmatra. Savremeno upravljanje otpadom se može opisati sa pet koraka: sakupljanje otpada, transport, iskorišćavanje otpada, reciklaža/odlaganje i analiza otpada. Održivi sistem upravljanja otpadom zasniva se na sledećim principima (hijerarhija upravljanja otpadom, piramida upravljanja otpadom):



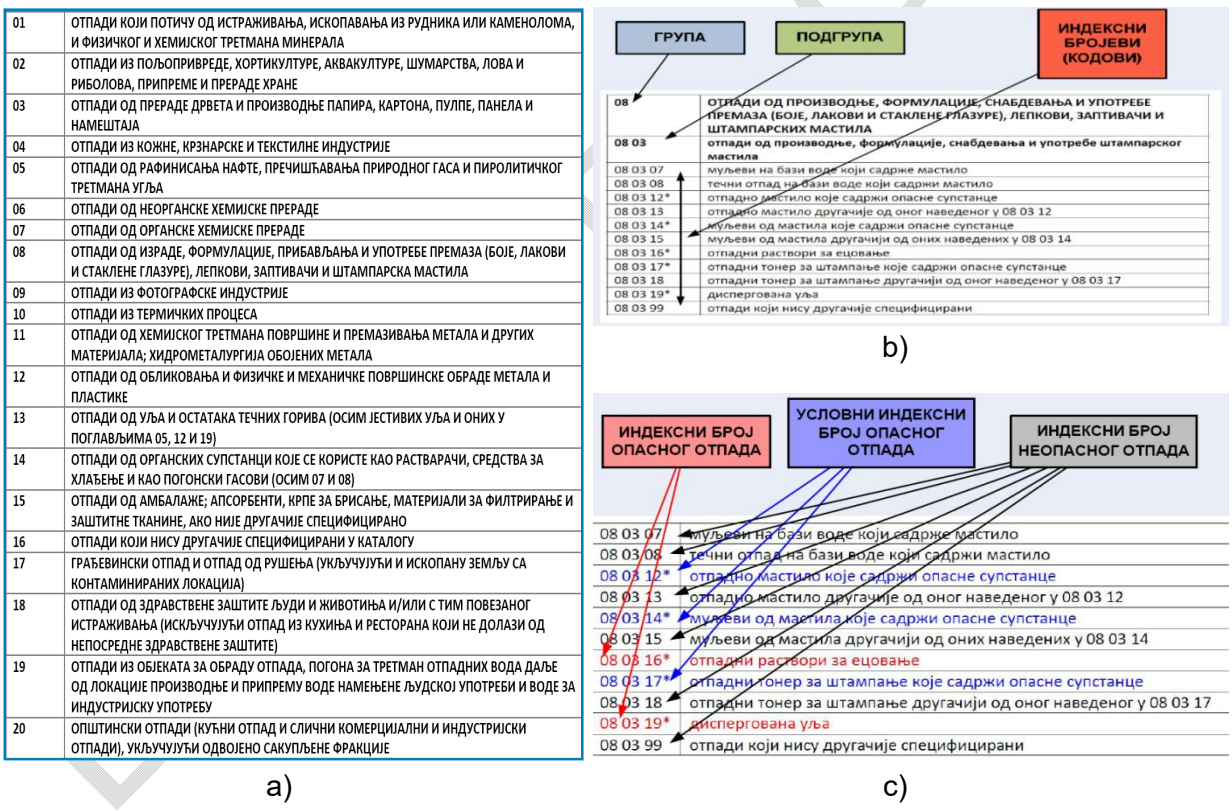
U praksi se upravljanje otpadom predstavlja kao koncept 3R, 4R i 5R. Upravljanje otpadom po konceptu 3R obuhvata: redukovati otpad (Reduce), ponovno upotrebiti (Reuse) i reciklirati (Recycling). Koncept 4R predstavlja: smanjiti količinu otpada na izvoru (Reduce), ponovna upotreba (Reuse), reciklirati ili preraditi, iskoristiti za nove proizvode (Recycling), i iskorišćavanje materijalnih tokova, iskorišćavanje energetske vrednosti otpada (Recovery).

DRAFT COPY

Koncept 5R predstavlja: sprečiti nastanak otpada (Reduce), ponovna, neposredna upotreba (Reuse), reciklaža materijalnih tokova, sekundarnih sirovina (Recycling materials), iskorišćavanje energetske vrednosti otpada (Recycling energy), i odlaganje otpada na uređene deponije (Reject).

Klasifikacijom otpada vrši se podela otpada po grupama, podgrupama i vrstama u skladu sa poreklom otpada. Klasifikacija otpada vrši se na osnovu Kataloga otpada koji utvrđuje organ državne uprave nadležan za poslove zaštite životne sredine i komunalne poslove. Metode ispitivanja opasnog otpada sadržanog u katalogu otpada utvrđuju se propisom nadležnog organa državne uprave.

Prema metodologiji upravljanja otpadom posebno se izdvajaju sledeći tokovi otpada: kućni, komercijalni, neopasan industrijski otpad, otpad od ambalaže, korišćeni akumulatori i baterije, automobili van upotrebe, stare gume, otpadna ulja, PCB otpad, opasan otpad, elektronska oprema, mulj iz postrojenja za tretman otpadnih voda. Lista otpada sadrži 20 grupa (slika 5.1), od čega su 1-12 i 17-20 sadrži specijalne izvore otpada, 13-15 su specifični otpadni materijali; 16 su "ostali". Npr. komunalni otpad je grupa 20.



Slika 5.1. a) grupa kataloga otpada, b) grupe, podgrupe i indeksni brojevi, c) tipovi indeksnih brojeva

Specifični tipovi otpada su označeni sa šestocifrenim kodom, dva se odnose na grupu, sledeća 2 označavaju podgrupu, a poslednja 2 se odnose na specifičan otpad u podgrupi. Svaka od navedenih grupa sadrži podgrupe koje su označene sa četiri cifre. Grupe i podgrupe upućuju na odgovarajuću vrstu otpada. U okviru svake podgrupe dat je šestocifreni kôd (indeksni broj) za svaku vrstu otpada posebno. Vrste otpada u Katalogu

označene su isključivo šestocifrenim indeksnim brojevima. Određuju se indeksni brojevi za svaki opasan i neopasan otpad. Katalog se sastoji od tri tipa indeksnih brojeva:

- "Indeksni broj opasnog otpada": Vrste otpada koje su označene sa zvezdicom (*) smatraju se opasnim bez obzira na njihov sastav ili koncentraciju bilo koje opasne materije u otpadu. Ovi indeksni brojevi su radi jasnoće, u Katalogu otpada koji je deo ovog dokumenta, označeni crvenom bojom).
- "Uslovni indeksni broj otpada" ili "mirror entries". Neki otpadi mogu biti opasni ili ne u zavisnosti od toga da li i u kojoj količini sadrže opasne materije. Tamo gde je neopasni indeksni broj otpada deo "Uslovnog indeksnog broja" potrebno je utvrditi da li je otpad opasan ili ne.

"Indeksni broj neopasnog otpada". Ukoliko otpad u Katalogu nije označen sa zvezdicom, onda nije opasan.

5.1. Integralno upravljanje otpadom

Pojam integralnog upravljanja otpadom uključuje, između ostalog, integraciju svih tehnologija upravljanja otpadom u svrhu dostizanja optimalnog rešenja. Osnovni izazov upravljanja otpadom je minimiziranje potencijalno negativnih efekata uz maksimalno iskorišćavanje reciklaže materijala uz razumne troškove. U slučaju gradskog, čvrstog otpada, ovakav pristup uključuje sve tri primarne tehnologije: insineraciju, reciklažu i odlaganje na deponijama do čega u svakom slučaju mora doći jer se kod insineracije pojavljuju određene količine otpada koje je neophono deponovati. Osnovne faze integrisanog upravljanja otpadom su:

1. Nastajanje otpada je faza u kojoj određeni materijal prestane da služi svojoj svrsi i postane balast korisniku.
2. Privremeno odlaganje je faza odbacivanja korištenog materijala koja se sastoji od rukovanja, odlaganja i eventualne prerade (primarno razvrstavanje na mestu nastajanja).
3. Sakupljanje, transfer i transport je faza koja predstavlja operaciju u kojoj nadležne službe ili sami građani odnose privremeno odloženi otpad na dalju preradu ili konačno odlaganje.
4. Prerada i korišćenje je faza koja predstavlja najsloženiju operaciju u integralnom sistemu, a sastoji se od: sortiranja, pripreme, direktne prerade i ponovnog korišćenja.
5. Konačno odlaganje je poslednja faza u integralnom sistemu pri čemu se može odlagati ostatak od prerade ili početni otpad.

Otpad može ponovo dobiti vrednost kroz proces kompostiranja kao kompost, kroz reciklažu kao sekundarni materijal ili gorivo iz otpada (RDF) ili sagorevanjem kao energent.

5.1.1. Upravljanje industrijskim otpadom

Širok spektar otpada, uključujući i opasan otpad, nastaje u postrojenjima za proizvodnju hemijskih komponenti, npr. rastvarači (halogenovani i nehalogenovani), organske tečnosti,

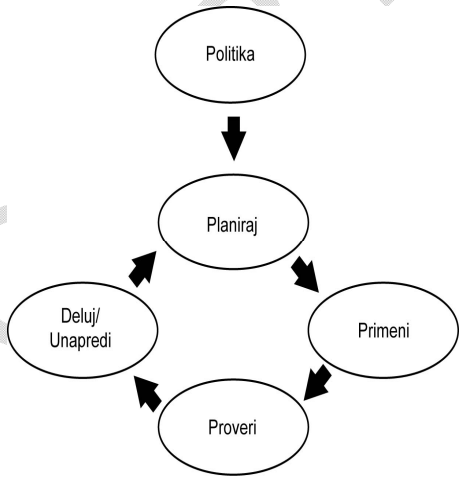
DO NOT COPY

voda od pranja, mulj od tretmana otpadne vode, rastvori soli, otpad iz procesa proizvodnje (npr. ostaci iz kolone za destilaciju, katran, vosak, mulj iz nosača reaktora) i proizvodi koji ne odgovaraju očekivanim specifikacijama (škart).

Analiza toka materijala može se koristiti za procenu procesa proizvodnje postrojenja sektora hemijske industrije u kontekstu smanjenja/sprečavanja nastajanja otpada. Analiza započinje određivanjem količine svake od ulaznih sirovina, uzimajući u obzir energetsku efikasnost različitih tehnika proizvodnje/recirkulacije, kao i opšteg uticaja emisija postrojenja. Na osnovu toga, operater postrojenja može da sagleda aspekte prenosa zagađenja između različitih medijuma u cilju obnavljanja i prevencije nastajanja otpada. Na kraju procene, i pomoću odgovarajućih indikatora, donose se tehnoekonomske odluke od strane operatera kako bi se sprečilo/smanjilo nastajanje otpada.

Da bi se u nekoj kompaniji uveo sistem upravljanja otpadom, neophodno je primeniti neki od modela za uspostavljanje sistema menadžmenta. Jedan od modela je P-D-C-A (*eng. Plan-Do-Check-Act/Advance*), tj. Planiraj – Primeni – Proveri – Deluj/Unapredi (slika 5.2):

- *Plan* – analiziraj trenutni proces, oceni opcije i razvij plan,
- *Do* – implementiraj plan, uobičajeno počni sa pilotom,
- *Check* – izmeri performance i oceni efektivnost novog procesa,
- *Act/Advance* – usvoji ako je uspešan, revidiraj ako nije uspešan.

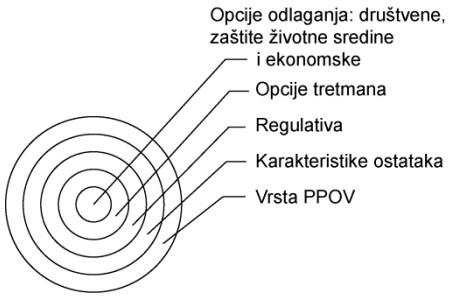


Slika 5.2. Model sistema upravljanja

Svaki model se sastoji iz niza elemenata tj. neophodno je definisati ciljeve kojima se teži, resursi koji su potrebni, treninzi i obuke ljudi, uloge i odgovornosti, merenja (monitoring) performansi, preventivne i korektivne akcije, interne kontrole, revizije programa i drugo, a jedan od najvažnijih elemenata je kontrola kritičnih tačaka procesa

Da bi razvio plan upravljanja otpadom, operater na postrojenju za tretman otpada može da krene od širokog spektra opcija za obradu i odlaganje otpada pa da ih suzi razmatranjem specifičnih karakteristika otpada i važeće regulative.

Fokusom na dostupne opcije odlaganja dodatno se sužavaju alternative. Pri tome se uzimaju u obzir ekonomski, kulturni, društveni i faktori životne sredine (slika 5.3).



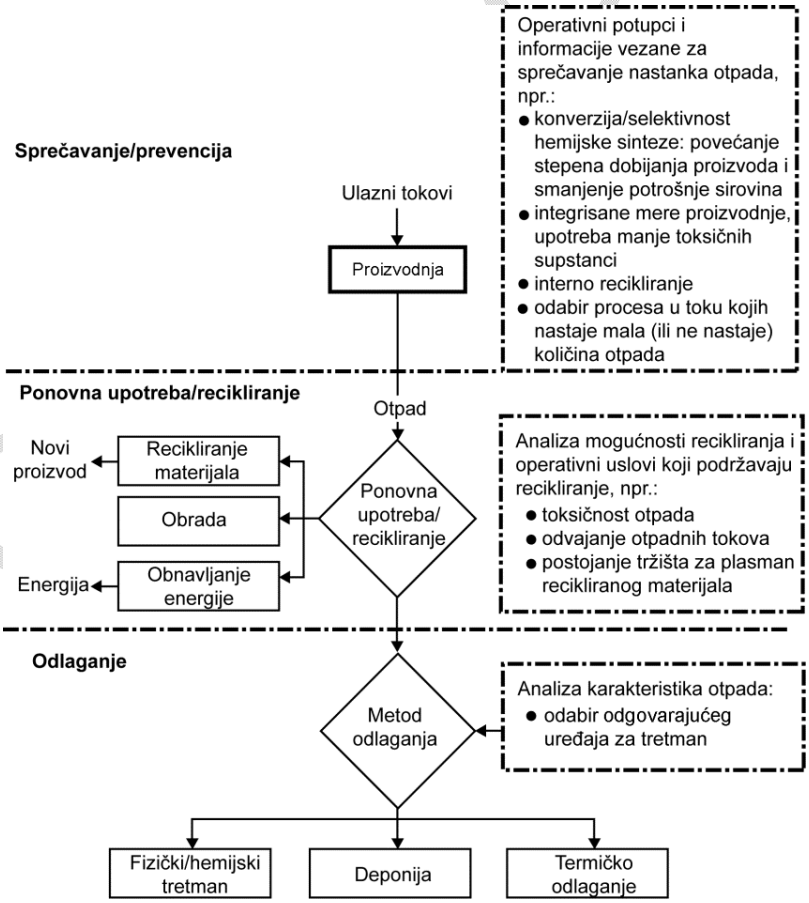
Slika 5.3. Primarni ciljevi plana upravljanja otpadom iz procesa prečišćavanja industrijskih otpadnih voda

DO NOT COPY

Primarna svrha ciljeva programa upravljanja je da se podstiče stalno usavršavanje. Da bi bili efikasni, ciljevi programa upravljanja trebali bi da zadovolje SMART (eng. *Specific–Measurable–Achievable–Relevant–Time-bounded*) kriterijume:

- *Specifični* - vezano za određeni element ili zahtev programa upravljanja,
- *Merljivi* – merljive performanse programa upravljanja ili aktivnosti vezane za pravne, kvalitativne i zahteve javnosti,
- *Dostižni* - realni, razumni i praktični ciljevi u smislu sposobnosti organizacije da ih postigne, uključujući finansijsku i tehnološku izvodljivost,
- *Relevantni* - element programa za upravljanje koji je strateški važan za ispunjavanje zakonskih, kvalitativnih i zahteva javnosti,
- *Vremenski ograničeni* - specifičnog i ograničenog vremenskog perioda, tako da se napredak i dostignuća mogu meriti (razlikuju se dugoročni ciljevi, koji se odnose na više godina, i kratkoročni ciljevi, za period od nekoliko meseci do jedne ili dve godine).

Slika 5.4 prikazuje pojednostavljenu šemu donošenja odluka za dobro upravljanje otpadom u odnosu na životnu sredinu, na primeru opasnog otpada. Postrojenja iz ovog sektora industrije pružaju mogućnost za recikliranje otpada u drugom postrojenju ili iz drugog postrojenja različitih sektora industrija.



Slika 5.4. Pojednostavljena šema donošenja odluka za dobro upravljanje otpadom u pogledu životne sredine, na primeru opasnog otpada

DO NOT COPY

5.1.2. Sakupljanje i tretman otpada

Sistemi za sakupljanje otpada se dele na sisteme za sakupljanje komunalnog otpada, za sakupljanje komercijalnog otpada i za sakupljanje otpada koji se reciklira.

Sabirni centri su prostori za izdvajanje posebnih tokova otpada i obuhvataju zapravo prijem i privremeno skladištenje pojedinih komponenti, koje se dalje podrvrgavaju tretmanu različitom od tretmana komunalnog otpada. Za tu svrhu neophodno je izgraditi prijemno dvorište sa kolskom vagom na ulazu, prostore sa odeljcima za izdavanje posebnih tokova otpada, manipulativne prostore i platoe za smeštaj pojedinih izdvojenih tokova otpada (građevinski, zeleni).

Procesiranje je menjanje fizičkih karakteristika otpadnog toka ili uklanjanje posebnih komponenti iz toka otpada. Separacija komponenti se koristi u cilju dobijanja efikasnijeg procesiranja otpada. Operacije procesiranja su:

1. Skladištenje
2. Sakupljanje i transportovanje
3. Kompaktiranje (mehaničko smanjenje zapremine)
4. Hemijsko smanjenje veličine (spaljivanje)
5. Mehaničko smanjivanje veličine (usitnjavanje)
6. Separacija komponenti (manuelno i mehanički)
7. Sušenje i obezvodnjavanje (redukcija sadržaja vlage).

Fizički procesi transformacije komunalnog otpada su: sortiranje (ručno ili mehanički), redukacija zapremine (sila ili pritisak) i redukcija dimenzija (seckanje, drobljenje i mlevenje).

Separacioni procesi su: sakupljanje, sejanje, klasifikacija vazduhom, magnetna klasifikacija, optička separacija, vrtložna struja i flotacija.

Svrha procesiranja otpada je povećanje efikasnosti sistema za upravljanje otpadom, regeneracija materijala za ponovno korišćenje i regeneracija materijala koja se koristi za konverziju i proizvodnju energije.

Povećanje efikasnosti sistema za upravljanje otpadom se postiže redukovanjem potrebnog prostora za skladištenje otpada, primenom insineracije ili baliranja otpada. Npr., pre nego što se otpadni papir ponovo koristi, obično se balira kako bi se smanjili zahtevi za prevozom i kapacitetom skladišta. U nekim slučajevima se otpad balira kako bi se smanjili troškovi njegovog odvoženja na mesta za odlaganje. Na mestima odlaganja se otpad kompaktira kako bi se efikasno koristio raspoloživi prostor. Ako se otpad odnosi pneumatski ili hidraulički, potrebno je usitnjavanje otpada.

Regeneracija materijala iz otpada za ponovno korišćenje se radi samo za materijale za koje trenutno postoji tržište i koji su u otpadu prisutni u dovoljnoj količini kako bi se opravdala njihova separacija. Materijali koji se regenerišu iz otpada su: papir, karton, plastika, staklo, gvožđe, aluminijum i drugi neferomagnetni metali.

DO NOT COPY

Regeneracija materijala koja se koristi za konverziju i proizvodnju energije. Sagorivi organski materijal može biti konvertovan u energiju na brojne načine uključujući: insineraciju ili direktno sagorevanje u bojlerima za produkciju pare, pirolizu za proizvodnju sintetičkog gasa ili tečnog goriva i biodigestiju sa i bez kanalizacionog mulja za produkciju metana. Da bi se sagorivi organski materijal koristio za proizvodnju energije mora biti odvojen od ostalog otpada, kao prvi korak. Zatim sledi dalje procesiranje (usitnjavanje, sušenje...).

Mehaničko smanjenje zapremine je važan faktor u razvoju i radu u skoro svim sistemima upravljanja čvrstim otpadom. U većini gradova vozila za transport otpada su opremljena mehanizmom za kompaktiranje. U cilju produžavanja životnog veka deponije otpad se pre odlaganja kompaktira. Papir za reciklažu se balira i tek onda transportuje u centre za reciklažu. Razvijeni su novi sistemi kompaktiranja pod visokim pritiskom. Oprema za kompaktiranje se može klasifikovati na stacionarnu i pokretnu. Tamo gde se otpad donosi do opreme i ubacuje u nju, oprema se smatra stacionarnom (ovde spadaju i vozila za odvoženje otpada opremljena sa mehanizmom za kompaktiranje). Tamo gde se otpad putem pokretne opreme ili traka transportuje do kompaktera, oprema se smatra pokretnom.

Hemijsko smanjenje zapremine se postiže insineracijom (najprimenjivaniji način smanjivanja zapremine otpada hemijskim putem), pirolizom, hidrolizom i hemijskom konverzijom. Svi navedeni postupci se takođe koriste i za korišćenje otpada za proizvodnju energije.

Mehaničko smanjivanje veličine. Važno je napomenuti da smenjivanje veličine otpada ne znači uvek i smanjivanje zapremine otpada, u nekim situacijama nakon smanjivanja veličine otpada zapremina može biti veća od originalne. Smanjivanje veličine otpada odnosi se na konverziju otpada u manje čestice. Ovim procesom se povećava ukupna površina otpada i poboljšava mešanje. Za odabir odgovarajuće tehnologije smanjivanja veličine otpada potrebne su sledeće informacije: fizičke karakteristike materijala koji se sitni (granulometrijski sastav, gustina, struktura, tvrdoća, lomljivost i dr.), nameravana upotreba materijala (npr. u fizičkim i hemijskim procesima) i zahtevane osobine usitnjenog materijala (veličina čestica, prosečna veličina čestica ili specifična veličina čestica). Mehaničko smanjivanje veličine postiže se sečenjem, mlevenjem i brušenjem.

Separacioni procesi. Separacija komponenti iz otpada je neophodna operacija kako bi se regenerisali materijali iz otpada. Separacija podrazumava razdvajanje toka otpada na dva ili više toka prema njegovoj jednoj ili više karakteristika. Separacija može biti obavljena manuelno ili mehanički. Mehaničko sortiranje može biti: manuelno sortiranje, sejanje, klasifikacija vazduhom, magneti, optička separacija, vrtložna struja, flotacija i separacija na osnovu gustine otpada. Druge separacione tehnike su: inerciona separacija, fotacija, optičko sortiranje, elektrostatička separacija, separacija primenom teškog medijuma i linearna indukciona separacija.

Sušenje se najčešće postiže primenom jedne od sledećih metoda: konvekcija, u kojoj je medijum za zagrevanje obično vazduh ili produkti spaljivanja u direktnom kontaktu sa vlažnim materijalom, kondukcija, u kojoj se toplota transmituje indirektno kontaktom vlažnog materijala i zagrejane površine, i radijacija, u kojoj se toplota transmituje direktno i samo od zagrejenog tela ka vlažnom materijalu isijavanjem toplote.

DO NOT COPY

Obezvodnjavanje otpada se može vršiti centrifugiranjem (visoki operacioni troškovi održavanja, ne mogu se ukloniti fine čestice koje ostaju u supernatantu) i filtracijom (vakuum i filtracija pod pritiskom).

Recikliranje je procesiranje korišćenih materijala u cilju sprečavanja nastajanja otpada od korisnih materijala i njihova ponovna upotreba za izradu istog ili sličnog proizvoda. Može da se reciklira staklo, papir, karton, aluminijum, gvožđje, plastika, keramika itd. Plastika je najmanje pogodna za sanitarno odlaganje zbog mnogo većeg zapreminskog od težinskog udela u komunalnom čvrstom otpadu i zbog svoje biorezistentnosti. Danas se u svetu najviše proizvode polietilentereftalat (PETE) i polietilen visoke gustine (HDPE) koji se i najviše recikliraju. Primeri značaja reciklaže plastičnih flaša: 20.000 plastičnih flaša ima masu od 1 tone, od 25 flaša recikliranih PET se pravi jedna jakna za tinejdžere, recilkažom 1 plastične flaše se štedi energija koja je dovoljna da sijalica od 60 W gori više od 6 časova.

5.1.3. Deponije otpada

Deponija otpadnih materijala jeste sanitarno-tehnički uređen prostor na kome se odlaže čvrst otpad koji kao otpadni materijal nastaje na javnim površinima, u domaćinstvu, u procesu proizvodnje, odnosno rada, u prometu ili upotrebi, a koji nema svojstva opasnih materija i ne može se prerađivati, odnosno racionalno koristiti kao industrijska sirovina ili energetsko gorivo.

Postoje tri klase deponija:

1. Prva klasa su *obezbeđene deponije – deponije za opasan otpad*.
2. Drugu klasu predstavljaju deponije za pojedine *specifične vrste materijala* (tzv. jalovišta, npr. pepeo iz elektrana ili otpadni mulj).
3. Treću klasu predstavljaju *sanitarne deponije* projektovane za kvalitetno deponovanje čvrstog gradskog otpada. Nekada se na istim površinama organizuje izrada deponije prve i treće klase.

Proces izgradnje sanitarnih deponija zahteva dosta složenu i dugu proceduru. Sanitarna deponija je raspoloživo zemljšte za odlaganje čvrstog otpada na kojem se inžinjerske matode odlaganja koriste tako da je opasnost po životnu sredinu minimalna. Cilj planiranja svake deponije se sastoji u tome da se daju osnovni tehničko-ekonomski parametri, cena koštanja deponije sa mogućunošću njenog finansiranja, kako i predlog konačne namene deponije po završetku njenog korišćenja. Za planiranje deponije moraju se znati količina otpadaka i njihove karakteristike, prema broju stanovnika za period planiranja koji se razmatra. U obzir se uzimaju demografski elementi, nivo standard, kao i prateće aktivnosti u trenutku planiranja i u buduće.

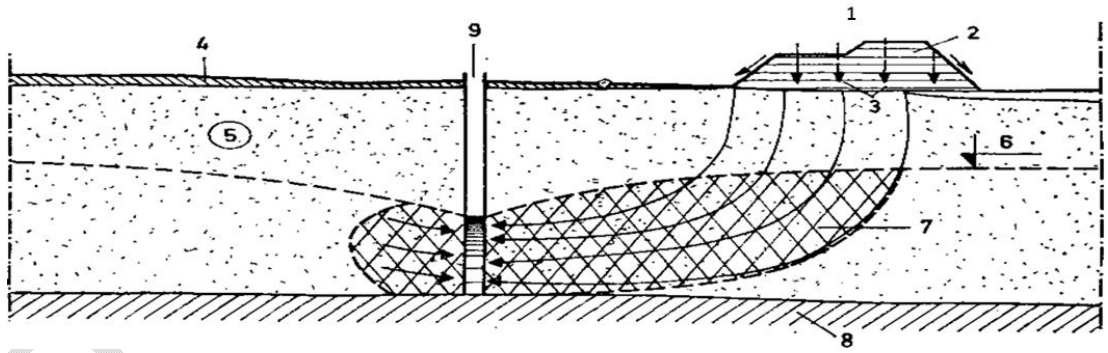
Izgradnja deponije se realizuje u četiri faze:

1. određivanje (izbor) lokacije (terensko-istraživački postupak),
2. utvrđivanje lokacije (kroz prostornu urbanističku dokumentaciju) i izrada uslova za njeno privođenje nameni,
3. izrada dokumentacije za izvođenje (tehnička dokumentacija),
4. izgradnja deponije.

DO NOT COPY

Sa inženjersko-geološkog i geomehaničkog aspekta u najširem smislu, lokalitet deponije treba da bude takav da obezbeđuje stabilnost deponovanih otpadaka za sve vreme njene eksploatacije. To znači da ne samo geološka podloga deponije treba da bude stabilna, nego i sama deponija. Pri tome je od važnosti i činjenica da li se razmatrani lokalitet nalazi na trusnom području i kakve to može da ima posledice na sam objekat deponije. Za analizu inženjersko-geoloških i geomehaničkih uslova lokaliteta deponije treba izvršiti terenska i laboratorijska ispitivanja fizičko-mehaničkih osobina tla i njegov hemijski sastav putem raskopa i ispitnih bušenja, što se radi paralelno sa utvrđivanjem geoloških i hidrogeoloških karakteristika proučavanog područja. Pri ovim ispitivanjima veoma važan zadatak je utvrđivanje pojave klizišta sa proučavanjem stadijuma razvoja tih procesa, njihovog prostornog razmeštaja, geneze i ostalog što karakteriše, s obzirom na lokalne uslove, te pojave. Kako je već istaknuto, lociranje deponija ide upravo često na najlošije terene u smislu stabilnosti, tako da treba težiti da se uspostavljanjem deponija vrši i dodatna aktivnost vezana za sanaciju zatečenog stanja, izgradnjom i putem raznih vrsta pregrada ili brana. Na tim mestima treba posebno izvršiti detaljna istraživanja u svrhu ocene uslova i proračuna stabilnosti takvih objekata.

Najbitniji kvalitet deponija, u odnosu na nekontrolisana smetlišta, jeste upravo u tome da se korišćenjem specijalnih tehnoloških procesa i sanitarnih pravila tretmana čvrstih otpadaka, vrši zaštita okoline od zagađivanja, i to podzemnih i površinskih voda, zemljišta i atmosfere. Ipak, osnovno je pri izboru lokacije nastojanje da u blizini deponije nema značajnijih resursa podzemnih i površinskih voda, kao i da zemljište nije atraktivno za neku drugu svrhu (slika 5.5). Ukoliko to nismo u stanju da obezbedimo, treba računati sa povećanim ulaganjima u objekte koji će sprečiti ili smanjiti uticaj zagađenja na fizičke parametre sredine, naročito na vode.



Slika 5.5. Uticaj deponije na podzemne vode: 1 — padavine, 2 — deponija, 3 — filtrat, 4 — nepropusni sloj, 5 — vodonosni sloj sa slobodnim nivoom podzemnih voda, 6 — nivo podzemnih voda, 7— zona zagađenja, 8 — nepropusna podina, 9 — bunar

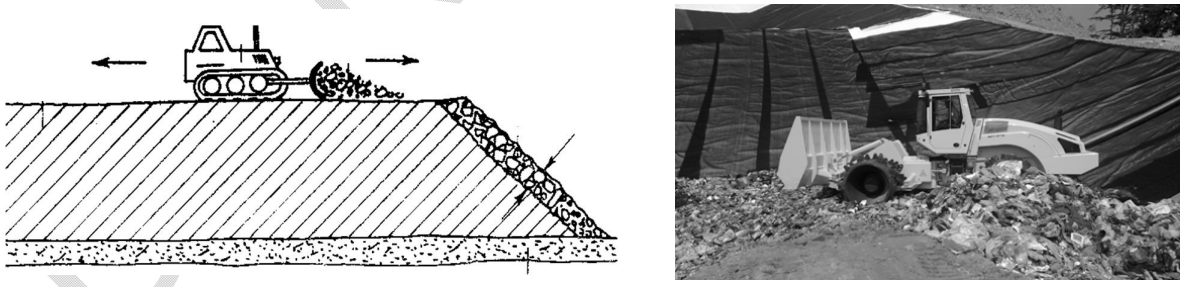
Kod izbora lokacije deponije neophodno je da se obezbedi sanitarno-zaštitna zona širine 300 do 500 m. Po mogućnosti deponija treba da se što više udalji od stambenih objekata, od sanitarno-zaštitnih zona izvorišta za vodosnabdevanje stanovništva, odnosno u najširem smislu vodoprivrednih objekata. Takođe, u blizini deponije ne bi trebalo da se nalazi neko lečilište ili mesto za rekreaciju.

PROTOTYPE COPY

5.1.3.1. Tehnologija deponovanja

Pri deponovanju otpadaka treba obezbediti minimalne negativne uticaje na okolinu. Tehnološke operacije po načinu i obimu izvršenja zavise najviše od topografskih uslova lokacije, te uslova zemljišta. U principu, odlaganje se može vršiti i na terenima pod nagibom, što je čest slučaj, naročito ako se radi o jarugama, uvalama i sl. Tada se odlaganje otpadaka može vršiti u nekoliko nivoa (terasasto), a svaka terasa se završava sa branom. Pri deponovanju čvrstih otpadaka razlikujemo dva načina, bez obzira da li je teren pod nagibom ili horizontalan: "površinško odlaganje" i odlaganje u rovovima.

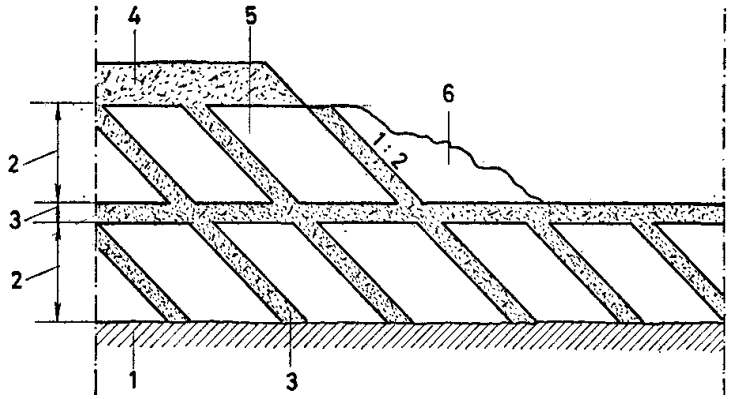
Otpaci se sistematski, nakon što su dovezeni, izravnavaju u slojevima debljine 0,2-0,3 m i zbijaju buldožerima, odnosno kompaktorima (slika 5.6). Na svaki sabijen sloj kompaktor doprema sledeći tanki sloj preko radnog čela i ponovo ga sabija. Operacije se ponavljaju sve do postizanja ukupne visine radnog sloja od 2,5 m. Otpaci velikih gabarita, ukoliko ranije nisu izdvojeni, takođe se sabijaju u svrhu smanjenju njihove zapremine. Radi sprečavanja stvaranja pukotina i šupljina srednja gustina otpadaka nakon sabijanja u slojevima treba da iznosi najmanje 0,85 t/m^3. Ravnanje i zbijanje je bolje ukoliko su otpaci vlažni, ali vlaga ubrzava razlaganje organskih materija od strane bakterija, što dovodi do povećanja izdvajanja gasova, pa je to nužno imati na umu. Na horizontalnom ili blago nagnutom terenu, gde imamo visok nivo podzemnih voda, primjenjuje se rovovski način odlaganja otpadaka. Pri odlaganju otpadaka u rovove, iskopanu zemlju upotrebljavamo kao prekrivni materijal. Inače, rovovski način odlaganja nije ekonomičan, jer je opterećenje na jedinicu površine deponije po nekoliko puta manje nego kod površinskog načina. Dubina rovova zavisi od dubine na kojoj se nalaze podzemne vode, a i od geološko-geomehaničkih karakteristika zemljišta. Širina rovova je 7-15 m, a dubina do 2,5 m. Iznad rovova uskladištenje otpadaka ide površinskim načinom. Pri površinskom načinu odlaganja, širina i dužina radne zone zavisi od topografske situacije, zapremine čvrstih otpadaka, koji se dnevno dovlače, te od broja specijalnih mašina koje rade na deponiji.



Slika 5.6. Sabijanje otpada kompaktorima

Zbijeni otpaci, prekriveni slojem inertnog materijala, čine sekciju (slika 5.7). Na taj način deponija predstavlja skup sekcija, koje u jednom horizontalnom redu čine sloj. Popunjena deponija može imati jedan do više slojeva. Visina slojeva je 2-4,5 m, ali je preporučljivo da to bude 2,5 m. Naime tad su najmanji problemi sa sleganjem otpadaka, a i veće povoljnosti oko njihovog sabijanja, što omogućava bezbednije vršenje tehnoloških operacija. Polaganje novog sloja počinje tamo gde je kraj prethodnog radi ravnomernosti sabijanja.

UNOFFICIAL COPY



Slika 5.7. Presek kroz telo deponije: 1 — podloga; 2 — visina sloja; 3 — visina prekrivke; 4 — završni prekrivni sloj; 5 — sekcija; 6 — radno čelo

Principijalna razlika između smetlišta i deponije je upravo u tome, što se u ovom drugome čvrsti otpaci svakodnevno prekrivaju slojem inertnog materijala debljine 15-30 cm, a obično 20 cm. Prekrivanje može, prema potrebi, biti i češće, u toku dana (naročito leti), a ne samo na kraju smene, dok je zimi prekrivanje preporučljivo izvršiti nakon tri dana. Prekrivaju se ne samo horizontalne površine nego i bokovi svake sekcije. Prekrivni materijal mora da ima svoje mesto na lokaciji deponije, bez obzira da li se dovlačio sa strane ili se nalazio na samoj lokaciji deponije. Pri tome treba da postoji bar tromesečna zaliha materijala za prekrivanje. Prekrivni materijal treba da je dobro izravnat i nabijen, kako bi se izbeglo zadržavanje vode, a tim i stvaranje erozije. Na taj način se prekrivnim slojem smanjuje količina filtrata, sprečava dolazak raznih insekata i ptica, svodi mogućnost požara na minimum, te sprečava raznošenje otpadaka usled uticaja vetra.

Završno prekrivanje u suštini ima istu funkciju kao i dnevno prekrivanje, s tim da mu je debljina drugačija i iznosi najmanje 0,70 m. Ukoliko se nakon zatvaranja deponija želi iskoristiti u poljoprivredne svrhe (vinogradi, voćnjaci i sl.), nužno je da gornja debljina bude 1,30 m, s tim da još tome treba dodati sloj humusa od 0,20 m debljine. Posebno je bitno istaći da pri završnom pokrivanju treba izbeći stvaranje neravnina zbog mogućnosti sakupljanja vode. To bi moglo da uslovi pojavu erozije na tim površinama, čime bi se ugrozila stabilnost bokova, a i omogućila veća infiltracija padavina u telo deponije.

Na sanitarnim deponijama dozvoljeno je odlaganje samo onih vrsta otpadaka koji ne proizvode štetne efekte. Pri ovome svakako da se smatra logičnim pojava npr. filtrata, gasova i sl., ali i činjenica da možemo uz određeni tretman, štetnost tih pojava na okolinu smanjiti na dozvoljenu meru ili potpuno anulirati. Otpaci koji se mogu odlagati na deponijama su sledeći: otpaci od stanovništva, otpaci sa javnih površina, otpaci preduzeća neindustrijskog karaktera, otpaci od trgovina, administrativnih objekata, pepeo od loženja, netoksični i slabotoksični otpaci industrije te poljoprivredni otpaci. Postoje otpaci koji ne mogu uopšte doći na sanitarnu deponiju, čak ni sa specifičnim merama, kao što je npr. skladištenje materija koje izazivaju paljenje pri isparavanju na temperaturi ispod 120°C (benzin, etar, ugljen-disulfid, kerozin, ulja, mazut i sl.). Zatim se ne dozvoljava zajedničko odlaganje industrijskih otpadaka sa neindustrijskim ni onda, kad je njihova temperatura samopaljenja niža od 120°C, kao i svih otpadaka koji imaju sposobnost samosagorevanja kod samozagrevanja na račun hemijskih reakcija koje se odvijaju u telu deponovane mase.

DO NOT COPY

Važno je istaći i činjenicu da se zabranjuje selekcija sekundarne sirovine na mestima deponovanja iz razumljivih sanitarno-higijenskih, a i ekonomskih razloga. Veoma često nastaju poteškoće kad se na deponiji nađu kvazi inertni otpaci, ali u glomaznim kubaturama (ukoliko nije prethodno izvršena reciklaža), kao što su npr. kućni aparati, delovi mašina, šasije automobila, delovi stolarije i sl. Naime, u tim slučajevima njih je nužno izlomiti, izrezati ili spljoštiti na tvrdoj podlozi, pa tek onda deponovati.

Otpaci od ustanova, kasarni i bolnica su po svom sastavu slični kućnim otpacima i mogu se dobro sabiti. Što se tiče otpadaka iz infektivnih bolnica, patoloških instituta, koji sadrže mnoštvo virusa i patogenih klica, najbolje ih je spaljivati. Ako su ipak primljeni na deponiju onda ih treba dezinfikovati, a zatim pomešat sa kućnim otpacima, sabiti i odmah prekriti slojem prekrivnog materijala.

Otpaci uginulih životinja i strvina ne bi smeli da se odlažu na sanitarne deponije, nego na specijalnim mestima van deponije. Međutim, ukoliko ima takvih slučajeva, onda izuzetno može biti deponovan takav otpad, ali mora se odmah prekriti prekrivnim slojem. Ako su u pitanju veće životinje, onda se na samom radnom čelu zakopa takav otpad, ali se odmah i zatrpa slojem sabijenog prekrivnog materijala debljine 0,70 cm. U koliko su životinje bolovale od nekih zaraznih bolesti, moraju se posuti određenom količinom hlornog kreča u cilju dezinfekcije.

Tečni otpaci koji mogu doći u obzir, ako nisu štetni, mešaju se i odlažu sa domaćim otpacima, a u protivnom mogu doći u obzir tek onda ako je nad njima izvršen odgovarajući predtretman. Čak i ako nisu štetni, poželjno je njihovo ukopavanje na zato označenim specijalnim mestima, a potom zatrpavanje. Sva mesta gde se na ovakav način vrši deponovanje, zahtevaju posebnu evidenciju unutar dokumentacije koju vodi administrativno osoblje. Ukoliko se radi o talozima boja, lakova, kiselina i slično, onda se oni stavljaju u burad i ugrađuju u čelo deponije, a potom zatrpavaju. Uslov je da su takvi talozi prethodno neutralisani.

Što se tiče mulja sa postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, on se može odlagati, ali pod uslovom da je izvršena njegova mineralizacija i mehaničko kondicioniranje filtracijom na filter-presama.

Građevinski šut može imati specijalnu namenu zbog svojih mehaničkih osobina, a to je da se ugrađuje u interne prilazne saobraćajnice ili kao inertni prekrivni materijal. Krupnije komade je, pre upotrebe, poželjno isitniti, pogotovo ako se žele koristiti za prekrivni sloj.

Pepeo, ako je suv, može predstavljati problem, pa ga treba pokvasiti, a odmah potom prekriti dnevnim prekrivnim slojem. Količine pepela su obično male i prisutne su više zimi. Ukoliko se radi o šljaci sa izražajnijim hemijskim zagađenjem, onda se ona treba zakopati i prekriti prekrivnim slojem.

Prazna ambalaža koja je služila za otrovni materijal treba da se izlomi i izmeša sa drugim otpacima, a zatim odlaže. Neophodno je unutrašnjost takve ambalaže detoksikovati, pa tek onda odložiti. Detoksikaciju je dužan da obavi vlasnik prazne ambalaže.

DO NOT COPY

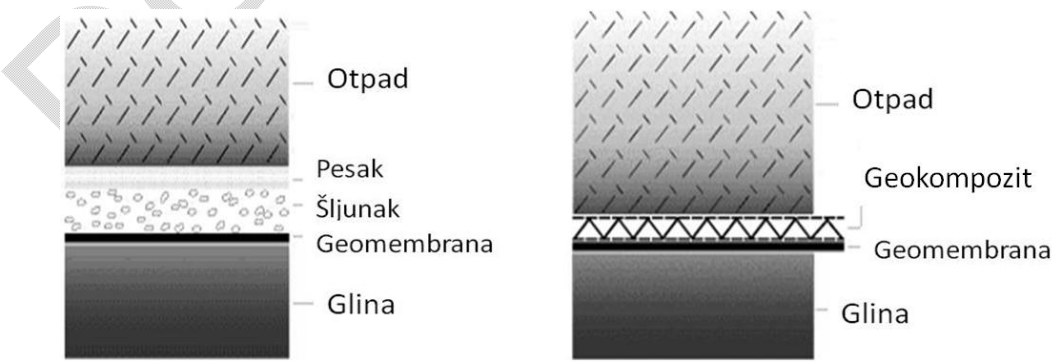
Radioaktivni i eksplozivni materijali ne smeju se deponovati na deponiji. Ukoliko, ipak, postoji zahtev za tako nešto, onda svoje mišljenje o tome, od slučaja do slučaja, treba da da nadležna inspekcija, uz opis načina odlaganja i uputstva kako izolovati i urediti takva mesta na deponiji. Jedino ovlašćeni poznavalac neutralizacije eksploziva može, uz znanje inspekcije, da preporuči i da uputstva za odlaganje takvih otpadaka na sanitarnoj deponiji. Po potrebi, takva mesta se posebno ograđuju i drže pod stalnom kontrolom.

Prerada, odnosno prečišćavanje industrijskih otpadaka je komplikovano pitanje i zavisi od sastava i svojstava koja ih definišu od slučaja do slučaja. Uobičajeno je da se industrijski otpaci uništavaju termičkim putem ili odlaganjem na specijalnim, samo za tu svrhu određenim, deponijama. Načelna mogućnost uskladištenja neutralnih industrijskih otpadaka na sanitarnoj deponiji postoji, ali bi bilo obavezno da proizvođač takvih otpadaka mora navesti prethodno njihova svojstva u pogledu hemijske i radiološke stabilnosti. Po razmatranju tih pitanja i davanja pozitivne ocene u smislu njihove neškodljivosti moglo bi doći do njihovog odlaganja.

Pokrivni sistem ima ulogu da fizički izoluje otpad od okoline, posebno od ljudi i životinja i da eliminiše ili čak da isključi infiltraciju precipitata. Na taj način se smanjuje kontaminacija podzemnih voda infiltrirajućom vodom. Na površini se postavlja vegetacija za kontrolu erozije. Ona smanjuje infiltraciju putem evapotranspiracije. Nakon toga neophodno je staviti sloj debljine oko 90 cm koji sprečava životinje da prodru u dublje slojeve. Sledi filtracioni sloj koji sprečava zamuljivanje drenažnog sloja česticama zemljišta. On može biti geosintetički tekstilni filter ili sloj peska debljine oko 30 cm. Geotekstil se pravi od poliestera ili polipropilena i služe za kontrolu erozije i stabilizaciju.

Drenažni sloj smanjuje kontakt između infiltrirane vode i slojeva unutar pokrivnog sloja sa niskim koeficijentom hidrauličke propustljivosti (K). On sprečava sakupljanje vode na membrani ispod otpada i olakšava drenažu. To je sloj od 30 cm peska sa K od 10^{-2} cm/s ili ekvivalentni sintetički materijal. Sledi ga sloj sa niskim K: kompozitni sloj od geomembrane debljine 0,5 mm i sloj gline debljine 60 cm sa K manjim ili jednakim 10^{-7} cm/s. Nizak K sprečava infiltraciju vode u otpad (hidraulička barijera).

Na dnu deponije postavlja se izolacioni sloj (slika 5.8). I ovde su pesak i šljunak drenažni sloj, a može se umesto njih postaviti geokompozit.



Slika 5.8. Izolacioni sloj: konvencionalan i sa sintetičkom membranom i geokompozitom (umesto peska i šljunka)

DO NOT COPY

Mora se obezbediti sistem za tretman deponijskih voda. Sastav deponijske vode varira od slučaja do slučaja, a tretman zavisi od kvaliteta recipijenta u koji se prečišćena voda upušta.

Sistem za ventilaciju gasa je neophodan ako se u deponiji stvara metan ili neki drugi toksični gas. Sastoji se od horizontalno postavljenih perforiranih cevi ispod prekrivnog sloja, sa vertikalnim biotrnovima za ventilaciju (slika 5.9a). Deponijski gas nastaje hemijskim reakcijama, volatilizacijom i mikrobiološkom aktivnošću organskog dela otpada u deponiji. Deponijski gas sadrži prosečno oko 55% metana i 45 % CO_2 (gasove staklene bašte):

Komponenta	**Zapreminski udeo**	**Uticaj na okruženje i zdravlje**
Metan	45 - 60%	pokazuje 20 puta veći potencijal globalnog zagrevanja od CO_2
		CH_4+O_2 čine zapaljivu smešu (pri 5-15 vol.% metana u vazduhu)
Ugljen dioksid	40 - 60%	gušenje
Oksidi azota	2 - 5%	
Kiseonik	0,1 - 1%	
Nemetanska organska jedinjenja (benzen, dihlormetan, heksan, vinilhlorid i dr.)	0,01 – 0,6%	zapaljivi, kancerogena jedinjenja, neprijatni mirisi
Vodonik	0 - 0,2%	
Ugljen monoksid	0 - 0,2%	
Sulfidi	0 - 1%	H_2S zapaljiv, neprijatni mirisi
Amonijak	0,1 - 1%	zapaljiv, neprijatni mirisi

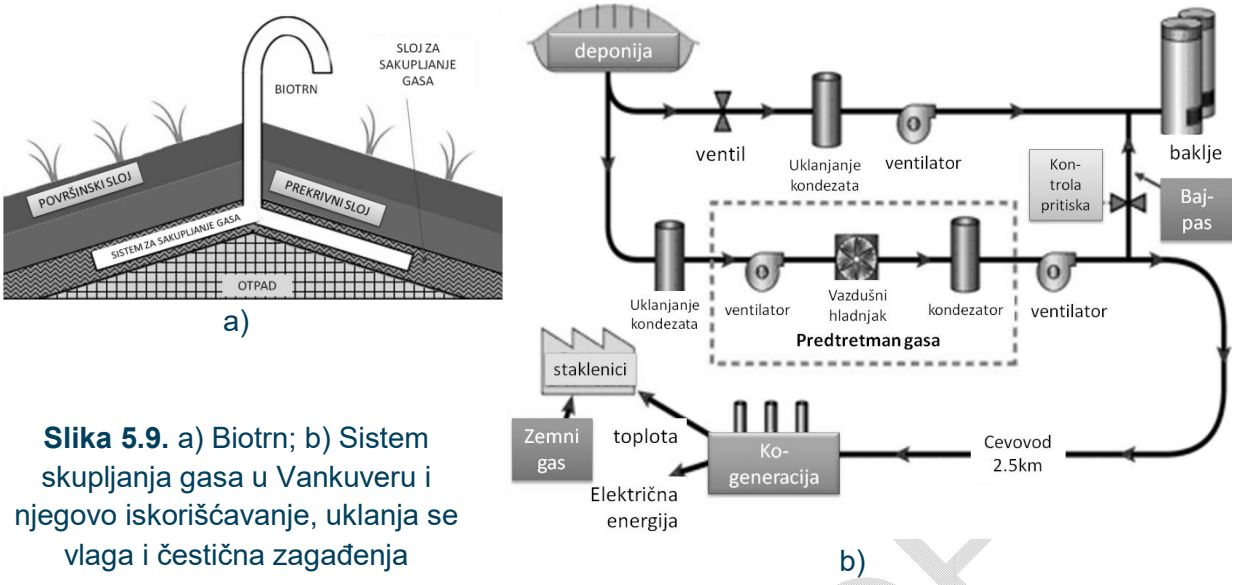
Pasivni sistem za sakupljanje deponijskog gasa se oslanja na postojeće promene pritiska i koncentracije gasa na odvodnim izlazima u atmosferu. Ugrađuje se tokom rada deponije, remedijacionih i korektivnih mera tokom rada i nakon zatvaranja deponije. Biotrnovi ispuštaju deponijski gas direktno u atmosferu (slika 5.9a) ili su povezani sa cevima koje odvode gas do sistema za tretman (baklje i sl.).

Aktivni sistem za sakupljanje deponijskog gasa vrši ispumpavanje deponijskog gasa stvaranjem pozitivnog pritiska u deponiji ubrizgavanjem vazduha ili ekstrakcijom deponijskog gasa uz pomoć vakuum pumpi. Deponijski gas ima kaloričnu moć od oko 38 MJ/m^3, što je dovoljno za pogon gasnih motora i za dobijanje električne energije (slika 5.9b).

Deponijski gas čini 20% ukupnih antropogenih emisija metana, a metan je 21 put reaktivniji gas staklene bašte od CO_2. Deponijski gas je eksplozivan, teško je ispratiti njegovu migraciju u telu deponije i perifernim delovima deponije, tako se njegovim sakupljanjem značajno smajuje rizik od moguće eksplozije. Ekstrakcijom deponijskog gasa smanjuje se i aerozagađenje, kao i širenje neprijatnih mirisa sa deponije.

Popunjenu deponiju možemo iskoristiti na različite načine, npr. kao površinu za rekreaciju ili čak u poljoprivredne svrhe, ali uz prethodnu analizu koje rastinje se može gajiti

DO NOT COPY



Slika 5.9. a) Biotrn; b) Sistem skupljanja gasa u Vankuveru i njegovo iskorišćavanje, uklanja se vlaga i čestična zagađenja

5.2. Upravljanja bioostacima sa postrojenja za tretman otpadnih voda

Pojmovi bioostatak (*eng. biosolids*) i kanalizacioni mulj (*eng. sewage sludge*) se često poistovećuju. Bioostaci su tretirani (digestirani) muljevi koji se mogu korisno reciklirati i moraju zadovoljiti propisane standarde. Bioostaci obično imaju blago zemljani miris poput humusa. Višak vode se tipično uklanja pre i posle tretmana (digestije) radi smanjenja troškova rukovanja, obrade i transporta.

Standardna praksa, a i regulative pojednih zemalja, sve više propisuju da se se mulj od tretmana otpadnih voda primenjuje u poljoprivredi jer se radi o organskom materijalu bogatom nutrijentima. Jedna od najvećih poteškoća u primeni je prisustvo specifičnih virusa i organskih mikropolutanata. Drugi, veoma važan apsekt za uspešnu primenu mulja u poljoprivredi predstavlja integracija mnoštva ljudi uključenih u procese (nastajanje mulja, obrada, čuvanje, transport, primena).

Veoma važno je i shvatanje ljudi, tj. njihova percepcija o odlaganju mulja na njive. Zbog zabrinutosti javnosti oko primene bioostataka na poljoprivrednom zemljištu, u Evropi je veći fokus na iskorišćenju energije tj. tehnikama spaljivanja kao što su insineracija, cementne peći i gasifikacija. Postrojenja za tretman otpadnih voda treba posmatrati kao industriju za proizvodnju bioostataka, a ne samo kao način da se prečiste otpadne vode. Ocena rada sistema za tretman otpadnih voda ne treba da se vrši samo na osnovu kvaliteta efluenta, već i na osnovu kvaliteta proizvoda kao što su mulj i ostaci koji se mogu prodati ili isporučiti.

Identifikacija potencijalnih i postojećih uticaja na životnu sredinu je veoma važan korak na uspostavljanju sistema upravljanja bioostacima. Primeri negativnih uticaja su neprijatan miris, zagađenje površinskih i podzemnih voda, zagađenje vazduha, kontakt ljudi i životinja sa patogenim mikroorganizmima. Potrebno je odrediti uticaje pri normalnim uslovima i pri vanrednim situacijama (vremenske neprilike, prirodne katastrofe, akcidenti i slično). Ukoliko je postrojenje za kompostiranje u osetljivoj oblasti, širenje neprijatnih mirisa može da bude

DO NOT COPY

problem tokom tretmana. Isti problem sa mirisom se može desiti u blizini mesta aplikacije bioostataka. Shodno tome, ključni način upravljanja neprijatnim mirisima u procesu tretmana je vreme zadržavanja u anaerobnim digestorima.

Operateri su obično veoma stručni za analizu opterećenja tj. ulazne otpadne vode na postrojenje. Pitanje je da li znaju na koji način različite zagađujuće materije, pri različitim koncentracijama mogu uticati na kvalitet bioostataka, konzistenciju, boju i miris. Operateri na trakastim presama su stručni za uobičajeni rad na njima. Međutim, da li razumeju potencijalni uticaj prethodnih procesa u tehnološkoj liniji tretmana (npr. skladištenje čvrstih materija, anaerobna digestija) na fizičke, hemijske i biološke karakteristike bioostataka? Kada se pojavljuju neregularni uslovi kod trakastih presa (npr. neprijatni mirisi ili neadekvatno obezvodnjavanje itd.) da li se znaju potencijalni uzroci?

Spremnost za postupanje u hitnim slučajevima i vanrednim situacijama predstavlja važnu komponentu operativne kontrole. Na primer, trebalo bi predvideti postupanje u situaciji slučajnog prosipanja ili izbacivanja zabranjenog opasnog materijala ili otpada od strane industrijskog ili komercijalnog korisnika koje bi moglo prouzrokovati ometanje rada postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda ili probleme s kvalitetom bioostataka.

5.2.1. Praktični aspekti upravljanja bioostacima

Da bi se napravio plan upravljanja bioostacima neophodno je sakupiti podatke o generisanoj čvrstoj fazi tokom tretmana otpadnih voda:

- Vrsta i količina čvrste faze koja nastaje pri datom radnom kapacitetu postrojenja za tretman otpadnih voda.
- Informacije o radu pojedinih komponenti sistema (npr. vreme zadržavanja čvrste faze u digestoru, na polju za sušenje ili gomili za kompostiranje; radne temperature u svakom digestoru; vrsta i količina polimera korišćenog tokom procesa zgušnjavanja čvrste faze).
- Operativna kontrola za smanjenje neprijatnih mirisa (npr. proces obezvodnjavanja čvrste faze se odvija na zatvorenom uređaju).
- Krajnji produkt i količina koja nastaje (npr. određena količina osušenih bioostataka nastaje i primenjuje se na zemljište).
- Nadogradnje i modifikacije procesa (npr. naknadno je izgrađen tank za čuvanje digestiranog mulja tokom zimskih meseci).
- Promene operativnih uslova u tretmanu čvrste faze tokom promene sezonskih uslova ili protoka (npr. tokom meseci kada je ograničena primena na zemljište, ukoliko se bioostaci suše na poljima za sušenje ili čuvaju u tanku za čuvanje mulja koji služi kao sekundarni digestor).
- Monitoring tretmana čvrste faze (npr. dnevno očitavanje temperature u primarnom anaerobnom digestoru da bi se postigla redukcija patogenih organizama).

5.2.2. Industrijski procesi i tretman ostataka

Generalno, opšti dizajn linija tretmana (vode i mulja) mora biti integrisano optimizovan proces. Ovo često zahteva da produkcija mulja bude minimalizovana, iz razloga što tretman i

DO NOT COPY

uklanjanje mulja predstavljaju najveći operativni trošak u celokupnom sistemu prečišćavanja otpadnih voda. Izlaz linije mulja može biti smanjen:

- smanjenjem proizvodnje otpadne vode i količine polutanata u svakom procesu posebno, kao i na nivou cele fabrike;
- ograničavanjem, što je više moguće, upotrebe mineralnih reagenasa koji rezultuju proizvodnjom mulja, naročito ako se oni mogu zameniti polimerima, biološkim tretmanom, ili procesom oksidacije;
- kada je to izvodljivo, prednost bi trebalo dati biološkim procesima koji produkuju manje količine mulja: metanska fermentacija, ili membranski biološki reaktori;
- smanjenjem mase biološkog mulja produkovanog putem anaerobne digestije ili radikalnije, upotrebom procesa biolize koji ponekad redukuju produkciju mulja i do 50-85%. Ovaj proces će kao finalni proizvod imati reziduu sa visokim sadržajem minerala, koja će se zato mnogo lakše dehidratisati i biti stabilnija.

Nekoliko narednih tipova mulja se mogu sretati u zavisnosti od tipa industrije:

- ***primarni i tercijarni mulj***: oni su specifični za svaku industriju posebno. Njihova krajnja upotreba može varirati i može zahtevati prethodno razdvajanje i specifičan tretman koji će se morati optimizovati u skladu sa različitim parametrima: deponijskim propisima, poljoprivredne/terenske primene mulja, operativnih i investicionih troškova, itd.;
- ***biološki mulj***: principi tretmana su identični onima primenjenim u postrojenjima za tretman komunalne otpadne vode. Visok odnos *isparljiva čvrsta materija/suva materija* može ponekad biti odlika ovog tipa mulja (ukoliko se ne koriste procesi biolize ili anaerobne digestije) i on će se najčešće teško dehidratisati.

U slučaju ispuštanja industrijskih otpadnih voda u gradsku kanalizaciju industrija mora da primeni predtreman otpadne vode kako bi postigla zahteve definisane u dozvoli za upuštanje vode u kanalizaciju čime bi se obezbedila primena bioostataka na zemljištu.

Poljoprivredno-prehrambena industrija. Kako poljoprivredno-prehrambena industrija pokriva ceo poljoprivredni proces, od produkcije sirovog materijala pa do njegove prerade, klasičan pristup bio bi da se mulj reciklira i primenjuje na poljoprivrednim površinama. Očekivano, sadržaj teških metala ili opasnih polutanata u ovom mulju je daleko ispod dozvoljenih granica. Prvi korak se sastoji u obezvodnjavanju ovog pretežno biološkog mulja. Mulj iz poljoprivredno-prehrambene industrije je često visoko fermentabilan i moraju se preduzeti jednostavne mere opreza da bi se izbeglo razvijanje mirisa (izbegavanje stvaranja mrtvih zona, aeracija rezervoara za ujednačavanje, ograničavanje vremena zadržavanja mulja, itd.). Korišćenje prekrivača i drugih tehnika kontrole mirisa je neophodno ako je postrojenje locirano u urbanom području ili na mestu koje je zaštićeno strogim regulativama ili stavom javnosti.

Industrija pulpe i papira. Kod hemijske proizvodnje pulpe, kada je postrojenje opremljeno sa kotlovima koji sagorevaju koru drveća, u njima će se takođe spaljivati obezvodnjeni mulj iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Kod proizvodnje papira i kartona primarni mulj sadrži vlakna i mineralnu materiju (generisanu od recikliranog papira ili dodatu tokom proizvodnje). Odgovarajući odnos mineralne materije i vlakana će varirati zavisno od tipa

DO NOT COPY

izlaza i stepena unutrašnjeg vraćanja u proces. Primarni mulj je: (1) ili recikliran tokom procesa proizvodnje (proizvodnja običnog papira za kopiranje); (2) ili obezvodnjen posebno ili zajedno sa biološkim muljem, uzimajući u obzir da zauzima samo 5 do 15% ukupnog mulja. Različiti procesi obezvodnjavanja, sušenja ili procesi spaljivanja se koriste, a tehničko-finansijska optimizacija će zavisiti od krajnjih ciljeva kao i od sastava mulja (vlakna, mineralna materija, biološki i tercijarni mulj).

Naftna industrija – rafinerije. Automatski kontrolisan separator mulja sa dna (šljunak, glina i ulje uglavnom potiču iz atmosferskih voda nakon tretmana u taložnim tankovima): (i) sirova voda se reciklira u ulaz rafinerije; (ii) sprani šljunak se odlaže na deponiju; i (iii) voda se ispušta u ulaz automatski kontrolisanog separatora. Površinsko ulje se šalje u kosi tank zajedno sa flotacionim muljem gde se voda kondicionira isključivo organskim koagulantima ili polimerima. Biološki mulj se obezvodnjava, uključujući neophodnu stabilizaciju krečom i moguće kombinovanje sa tercijarnim tretmanom mulja (omekšavanje, filtracija pre odlaganja na deponiju ili povremeno kompostiranje za upotrebu u poljoprivredi).

Tekstilna industrija. Proizvedeni mulj je pretežno biološki i zahteva tipičan tretman, uzimajući u obzir da boje korišćene u tekstilnoj industriji sada sadrže sve manje i manje teških metala. Ovaj mulj može imati primenu na zemljištu. Mulj iz tekstilne industrije ne zadaje nikakve posebne probleme.

5.2.3. Redukcija patogenih organizama u bioostatku

Primarno kod primene bioostataka na zemljištu je da se redukuju patogeni organizmi i da se redukuje privlačenje prenosnika (vektora) bolesti. Kontakt sa vektorima bolesti treba sprečiti tokom prvih 6 sati nakon aplikacije bioostataka kada se nanose ispod površinskog sloja zemljišta. Neke države regulišu kvalitet različitih klasa bioostataka i prema tome određuju i njihovu primenu. Za bioostatak lošijeg kvaliteta može se propisati da u bioostacima mora da ima manje od 2 miliona fekalnih koliforma (CFU ili MPN) po gramu suve čvrste faze ili bioostaci treba da se tretiraju jednim od sledećih postupaka:

- *Aerobna digestija*: mulj se meša sa vazduhom ili kiseonikom da bi se održali aerobni uslovi za specifično srednje vreme zadržavanja ćelija tj. retenciono vreme čvrste faze na specifičnoj temperaturi (uobičajeno 40 dana na 20ºC ili 60 dana na 15ºC).
- *Sušenje vazduhom*: mulj se suši na polju za sušenje ispunjenim peskom ili u laguni (kaseti) koja može biti betonirana. Sušenje traje minimum 3 meseca. Tokom 2-3 meseca srednja dnevna temperatura je iznad 0ºC.
- *Anaerobna digestija*: mulj se tretira u odsustvu vazduha tokom specifičnog srednjeg vremena zadržavanja ćelija tj. retencionog vremena čvrste faze na specifičnoj temperaturi (uobičajeno 15 dana na 35-55ºC ili 60 dana na 20ºC).
- *Komposting*: bilo u tanku, statičkoj aerisanoj gomili ili u dugačkim gomilama (eng. *windrow*), temperatura se podiže na 40ºC ili više i zadržava 5 dana. 4 sata tokom 5 dana temperature komposta u gomili prelazi 55ºC.
- *Stabilizacija krečom*: višak kreča se dodaje mulju da bi se pH podigao na 12 tokom 2-časovnog kontakta.

DO NOT COPY

Za bioostatak boljeg kvaliteta može se propisati da brojnost fekalnih koliformnih bakterija mora biti manja od 1000 MPN po gramu čvrste faze ili gustina *Salmonella* sp. mora biti ispod 3 MPN po 4 grama čvrste faze. Alternative za tretman su:

- *Komposting:* Bilo da se koristi komposting u tanku ili u statičkim aerisanim gomilama, temepratura mulja se održava 3 dana na 55ºC i više. Kada se koriste dugačke gomile temperatura mulja treba da se održava na 55 ili više ºC tokom 15 ili više dana. Tokom tog perioda visoke temperature gomile bi trebalo prevrtati minimum 5 puta.
- *Sušenje:* Mulj se suši direktnim ili indirektnim kontaktom sa vrelim gasovima da bi se smanjio sadržaj vlage na 10% ili niže. Ili temperatura mulja prelazi 80ºC ili temperatura mehurića gasa u kontaktu sa muljem prelazi 80ºC. Tretman toplom tečnošću zagreva mulj na 180ºC ili više tokom 30 minuta.
- *Termofilna aerobna digestija*: Tečni mulj se meša sa vazduhom ili kiseonikom da bi se održali aerobni uslovi, a srednje vreme zadržavanja ćelija je 10 dana na 55-60ºC.
- *Zračenjem mulja beta zracima* iz elektronskog akceleratora dozama od najmanje 1 megarad na sobnoj temperaturi (oko 20ºC).
- *Zračenje gama zracima* određenih izotopa kao što su kobalt 60 i cezijum 137, dozama od najmanje 1 megarad na sobnoj temperaturi (oko 20ºC).
- *Pasterizacija*: temperature mulja se održava na 70ºC ili više, 30 minuta ili duže.

5.2.4. Čuvanje i plan primene bioostataka na zemljištu

Sa postrojenja za tretman bioostaci se mogu transportovati kamionima na mesto aplikacije ili na mesto čuvanja (npr. polja za sušenje, lagune). Mesto čuvanja je projektovano za smeštaj bioostataka određen broj dana ili meseci tokom perioda kada se ne može aplicirati na zemljište, a na osnovu godišnje produkcije bioostataka. Bioostaci treba da se primenjuju u količini koja je jednaka ili manja od agronomske brzine tj. da se obezbedi ukupna godišnja količina azota potrebnog za useve i da se minimizira količina azota koja prolazi ispod zone korena u podzemnu vodu.

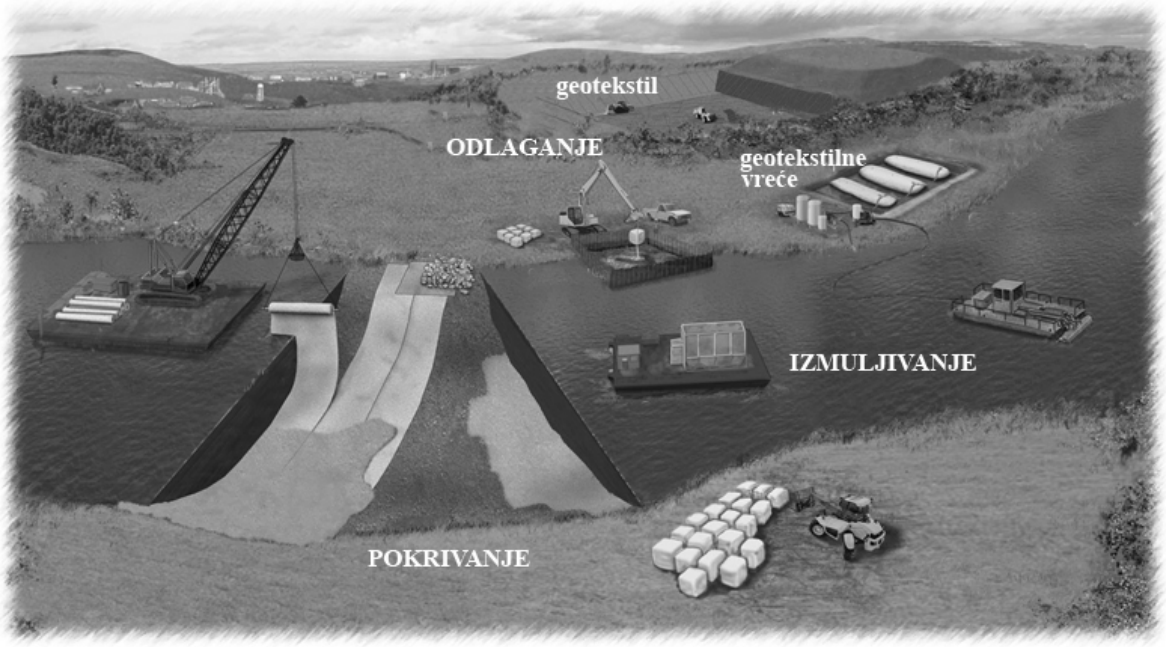
Lokalitet za primenu bioostataka treba da bude na stabilnoj geološkoj podlozi koja nije pod uticajem poplava ili bujica sa okolnog zemljišta. Minimalna dubina do stalnih podzemnih voda treba da bude 1 metar, a do privremenih 0,3 metra u vreme kad se apliciraju tečni bioostaci. Topografija treba da bude pogodna za normalne poljoprivredne aktivnosti. Tečni ostaci ne bi trebalo da se primenjuju na golom zemljištu kada nagib prevazilazi 12%. Obezvodnjeni i osušeni biostaci mogu se primeniti na dobro obraslim zemljištima sa nagibom do 30%. Zemljište treba da ima minimalnu dubinu korenja od 0,5 metara. Uslovi na zemljištu treba da budu takvi da se ne dešava spiranje, curenje ili zbijanje zemljišta.

Vreme primene na zemljištu uzima u obzir obradu zemljišta i navodnjavanje. Upravljanje nutrijentima uzima u obzir količinu biostataka koji su primenjeni na zemljištu, količinu primenjenih komercijalnih đubriva i količinu rezidualnih nutrijenata u zemljištu. Kada se dodaju drugi izvori azota kao što su komercijalna đubriva, tada se trebaju smanjiti drugi izvori azota.

DO NOT COPY

6. REMEDIJACIJA SEDIMENTA

Kada usled neadekvatnog upravljanja akvatičnim ekosistemom dođe do kontaminacije sedimenta, osnovne opcije za smanjenje rizika po životnu sredinu su ***in situ*** i ***ex situ*** remedijacija sedimenta (lečenje, sanacija, slika 6.1)**.** Izbor tehnike tretmana zavisi od karakteristika lokaliteta i sedimenta, zakonske regulative, a veoma važnu ulogu imaju cena tretmana i raspoloživa finansijska sredstva, kao i zainteresovana javnost. Veoma važno je naglasiti da se pri odabiru tehnika tretmana zagađenog sedimenta ne sme osloniti na literaturne podatke, već je neophodno sprovesti laboratorijska i poluindustrijska (u daljem tekstu: pilot) istraživanja nekoliko mogućih tehničkih rešenja.



Slika 6.1. Osnovne opcije rešavanja problema zagađenog sedimenta

Kod nas je do sada uglavnom postojala praksa rešavanja problema na osnovu literaturnih podataka bez istraživanja stanja i načina kojim se to stanje može poboljšati. Vrednost investicija koje će trebati realizovati je vrlo visoka, a sa druge strane prisutni problemi koje te investicije treba da reše su kompleksni u stručnom pogledu i nalažu pristup rešavanju pilot istraživanjima. Detaljna pilot ispitivanja daju otvorenu mogućnost poređenja više atraktivnih rešenja na osnovu konkretnih podataka i merenja na sedimentu koji će biti podvrgnut remedijaciji, a ne samo uopštena teorijska razmatranja zasnovana na tuđim iskustvima koja ne moraju uvek dobro biti preslikana na stanje kakvo je kod nas. Pilot istraživanja jedino mogu omogućiti racionalan namenski plasman materijalnih sredstava za investicije uz garanciju kvalitetne konsultantske usluge i istraživanja. Jedino pilot istraživanjima moguće je dobiti pravi odgovor u smislu optimalne tehnologije tretmana zagađenog sedimenta imajući u vidu investicione i operativne troškove i postignuti rezultat i krajnje ciljeve u pogledu upravljanja sedimentom u rečnom slivu. Uz relativno niske troškove kroz pilot istraživanja najrealnije mogu se proveriti koncepcijske zamisli, uporediti više mogućih varijantnih rešenja, optimizovati delove procesa ili cele tehnološke linije stabilizacije toksičnog sedimenta i

egzaktno definisati podloge za projektovanje deponije ili upotrebe stabilisanog sedimenta. Svetska i naša iskustva ukazuju da male investicije u pilot istraživanja donose velike koristi i u kvalitativnom smislu (izbor optimalnog rešenja i dokaz njegove valjanosti) i u kvantitativnom smislu (značajne uštede kako u fazi investiranja tako i u fazi operativnog rada). Troškovi tretmana sedimenta se kreću od oko 50 €/m^3 sedimenta za proces kao što je stabilizacija, do preko 1000 €/m^3 sedimenta za visoko temperaturne termičke procese. S obzirom na procenu da bi u Vojvodini godišnje trebalo izvaditi oko 2 miliona m^3 mulja, očito je da je veoma značajno definisati lokacije gde je neophodna remedijacija sedimenta, kao i koju tehnologiju primeniti za remedijaciju i na koji način vršiti deponovanje sedimenta i kako izgraditi bezbednu deponiju. Zbog svega navedenog, pre uspostavljanja remedijacione tehnologije na nekom od zagađenih lokaliteta, neophodno je prvo sprovesti pilot ispitivanje.

6.1. *In situ* remedijacija sedimenta

***In situ* remedijacija sedimenta** predstavlja opciju bez uklanjanja sedimenta i podrazumeva sledeće pristupe:

- monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja iz sedimenta (vidi 6.7.1.1),
- *in situ* tretman zagađenog sedimenta (vidi 6.7.1) i
- *in situ* izolacija zagađenog sedimenta prekrivanjem, slika 6.1.

Kada se zagađenje brzo širi, kao i kada je smanjena dubina vode što može da ometa plovidbu i zaštitu od poplava, dolazi do ograničene primene *in situ* remedijacije jer se tada sediment mora ukloniti.

6.1.1. *In situ* prekrivanje (eng. in situ capping)

U situaciji kada imamo veliku količinu zagađenog sedimenta, kao što je slučaj sa zagađenim jezerskim sedimentom ili morskim sedimentom u zalivima, primenjuje se tehnika postavljanja sloja izolacionog materijala preko sedimenta sa ulogom da zadrži i stabilizuje zagađeni sediment. Uglavnom se za prekrivanje koristi granulisani materijal, kao što je čist sediment, pesak ili šljunak. Kompleksniji sistemi uključuju primenu geotekstila, prekrivača i drugih propusnih ili nepropusnih slojeva u višeslojnom prekrivaču koji mogu da uključe primenu dodatnih materijala da bi se smanjio fluks zagađenja. Zavisno od zagađenja i okruženja sedimenta, prekrivač se dizajnira tako da smanji rizik kroz sledeće primarne funkcije:

- fizička izolacija zagađenog sedimenta dovoljna da smanji mogućnost izlaganja zagađenju direktnim kontaktom i iznošenje zagađenja na površinu od strane organizama koji kopaju po sedimentu;
- stabilizacija zagađenog sedimenta i zaštita od erozije sedimenta i prekrivača dovoljna da smanji resuspenziju i transport na druge lokalitete i/ili
- hemijska izolacija zagađenog sedimenta dovoljna da smanji mogućnost rastvaranja i oslobađanja koloidno vezanog zagađenja u vodu.

Prednosti ove tehnike su jednostavnost primene, brzo smanjenje izloženosti zagađenju i manji troškovi, jer nema izmuljivanja i transporta. Nedostaci su da sediment ostaje u vodenom ekosistemu, smanjuje se dubina vode, nekad je teško postaviti prekrivač bez značajnih gubitaka zagađenja zbog sabijanja i narušavanja dubljeg sedimenta, sediment je

DO NOT COPY

pod uticajem poplava i sličnih nepogoda, treba zaštititi prekrivač od sidrenja plovila i vučenja kobilice, a potrebni su i dugotrajni monitoring i održavanje. Postavljanje prekrivača smanjuje dubinu i ograničava plovidbu i može da promeni odbrambeni kapacitet kanala od poplava.

Pre primene *in situ* prekrivanja sedimenta neophodno je sačiniti studiju izvodljivosti pri čemu treba sagledati sledeće:

- određivanje mogućih materijala za prekrivanje koji su fizički i hemijski kompatibilni sa okruženjem gde će se postaviti,
- geotehnička sagledavanja uključujući konsolidaciju materijala koji se mogu sabiti i potencijalna interakcija i kompatibilnost komponenti prekrivača,
- ocena metode postavljanja prekrivača koja će smanjiti kratkotrajni rizik od oslobađanja zagađene porne vode i resuspenzije zagađenog sedimenta u toku postavljanja prekrivača i
- identifikacija osobina i metode monitoringa postavljanja prekrivača, kao i dugotrajna procena integriteta prekrivača i uticaja biote.

Specijalni materijali mogu da se koriste da se pospeši kapacitet hemijske izolacije ili s druge strane da se smanji debljina prekrivača u poređenju sa peskovitim prekrivačem. Koriste se glinoviti agregatni materijali i reaktivni/adsorptivni materijali kao što su aktivni ugalj, apatit, koks, organoglina, zero-valentno gvožđe i zeolit.

6.2. *Ex situ* remedijacija sedimenta

***Ex situ* remedijacija** podrazumeva vađenje zagađenog sedimenta (izmuljivanje/iskopavanje), eventualnu obradu (obezvodnjavanje, fizička separacija i/ili tretman), transport i odlaganje (slika 6.2). Kraće rečeno, razlikujemo izmuljivanje sa odlaganjem i izmuljivanje sa tretmanom i odlaganjem. Ex situ remedijacijom sediment se brže očisti, ali se narušava pejzaž, zagađenje se iznosi na površinu i mora se izmestiti, nephodna su značajna materijalna sredstva. Kada je zagađena velika količina sedimenta ili kad zagađenje dospe u dublje slojeve sedimenta, nemoguće je izvaditi sav zagađeni sediment, tako da dolazi do ograničene primene *ex situ* remedijacije.

Slika 6.2. Osnovne faze ex situ remedijacije zagađenog sedimenta

DO NOT COPY

6.2.1. Izmuljivanje sedimenta

Najčešće je prvi korak remedijacije toksičnog sedimenta njegovo uklanjanje, vađenje. **Iskopavanje** i **izmuljivanje** su dva najčešća načina uklanjanja zagađenog sedimenta.

Tehnike iskopavanja. Iskopavanje zagađenog sedimenta podrazumeva izolaciju zagađenog sedimenta od vodenog sloja pumpanjem ili preusmeravanjem vode iz te zone i uspostavljanje kontinualnog protoka nakon iskopavanja sedimenta konvencionalnom opremom za suvo zemljište (bageri, buldožeri). Iskopavanje je moguće i bez preusmeravanja vode u močvarnim zonama u toku perioda suše ili kada su voda i sediment smrznuti tokom zime. Uobičajeno se iskopavanje primenjuje kod potoka, plitkih reka i ribnjaka ili u blizini obale. Resuspenzija sedimenta nije prisutna, ali postoji opasnost transporta zagađenja u atmosferu.

Tehnike izmuljivanja. *Mehaničko izmuljivanje* omogućava uklanjanje sedimenta skoro sa istim sadržajem suve materije i zapreminom kao u *in situ* sedimentu, uz mali dodatak vode. Takođe, na ovaj način su zagađeni materijal i procesna voda svedeni na minimum. *Hidrauličkim izmuljivanjem* sediment se uklanja i transportuje u obliku suspenzije uz dodatak velike zapremine vode. Ukupna zapremina materijala može značajno da se poveća i sadržaj čvrste faze u suspenziji može da bude manji nego u *in situ* sedimentu. Višak vode se obično odbacuje kao efluent na lokaciji za tretman i odlaganje i često zahteva tretman pre odlaganja.

Izmuljivanje bagerima je najefikasniji i najčešći način uklanjanja sedimenta. Bageri mogu biti plovni i suvozemni (slika 6.3), a takođe se mogu podeliti i na hidraulične bagere, bagere sajlaše i bagere refulere. Pojedini tipovi bagera upotrebljavaju se zavisno od mogućeg pristupa i mogućeg načina deponovanja uklonjenog sedimeta, sastava sedimenta i ostalih faktora na terenu. Hidraulični bageri mogu vrlo precizno da vrše izmuljivanje, a takođe i minimalno vrše poremećaj sedimenta (što je od izuzetnog značaja ako je sediment zagađen). Pri izmuljivanju suvozemnim bagerima uobičajeno je da se izmuljeni sediment deponuje uz kanal i po oceđivanju razastire buldožerima po okolnom zemljištu. Ukoliko je sedment zagađen, potrebno ga je utovariti u transportno sredstvo bez oceđivanja i preneti ga na obezbeđenu lokaciju gde se može deponovati bezbedno po okolinu i izvršiti remedijacija.

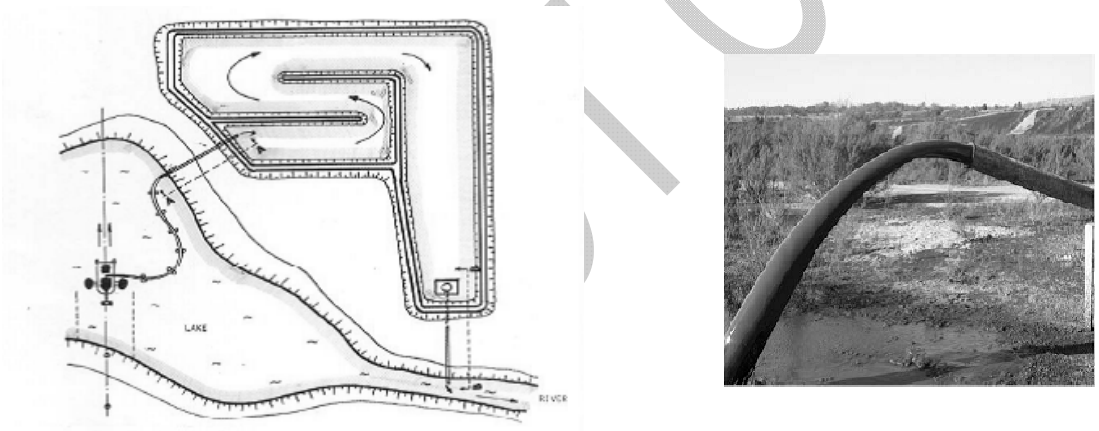
Slika 6.3. Hidraulični bager - suvozemni i postavljen na plovni objekat (Nikolić, 2008)

DO NOT COPY

Refulerni bageri tzv. refuleri iskopavaju sediment tako što frezom ili odgovarajućim priključkom, stvaraju suspenziju koju potom usisavaju i transportuju cevovodom do deponije (kasete) gde se mulj taloži (slika 6.4).

Slika 6.4. Refulerni bageri sa frezom i transportom suspenzije sedimenta do deponije (Nikolić, 2008)

Izvađeni sediment se cevovodom transportuje do kasete predviđene da primi suvu materiju i refulernu vodu, na čiji kapacitet se kaseta proračunava. Mulj iz suspenzije se taloži u kaseti, a na najudaljenijem kraju nalazi se preliv za povraćaj vode u recipijent (slika 6.5).

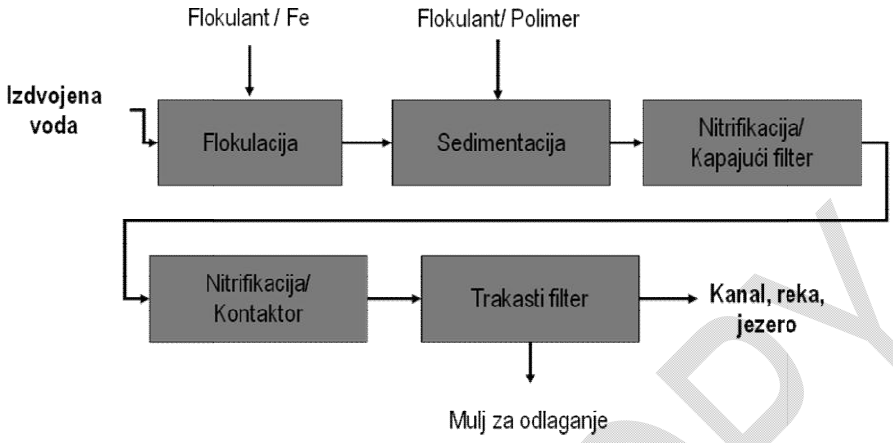


Slika 6.5. Tretman suspenzije sedimenta prilikom izmuljivanja

U slučaju zagađenog sedimenta potrebno je izraditi kasetu na način da mulj i voda ne dođu u kontakt sa okolinom (podzemne vode, okolno zemljište i sl.). Potom, potrebno je unutar kasete izvršiti remedijaciju i adekvatno deponovanje mulja (vodonepropusne kasete), a takođe i izvršiti prečišćavanje vode koja se preliva u recipijent (slika 6.6).

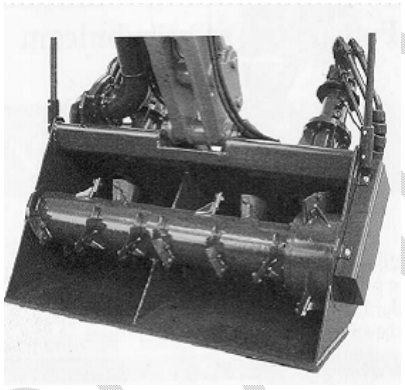
Nedostaci izmuljivanja su mogućnost resuspenzije tj. disperzije finih čestica sedimenta uz mogućnost oslobađanja vezanog zagađenja u okolinu jer se na finim česticama zadržavaju dioksini/furani, PCB, pesticidi, organo-živa i drugi poluisparljivi toksini i metali (prema sprovedenim istraživanjima resuspenzija iznosi <1% uklonjene mase), zatim, rezidualni sediment (zaostaje količina od 10-25% zapremine izmuljenog sedimenta pri čemu povećanje broja prolaza mehanizacije nije efikasno), uklanjanje bentičkih organizama, moguće smanjenje koncentracije kiseonika u vodi zbog pomeranja anaerobnog sedimenta i

nastajanje drugih toksičnih suspstanci kao što su vodonik-sulfid i amonijaka, troškovi odlaganja su veliki.



Slika 6.6. Tretman vode izdvojene iz suspenzije sedimenta

Izmuljivanje je potrebno vršiti na način da što manje dođe do resuspenzije zagađenja u okolinu. Kod bagera refulera treba koristiti tzv. ekološku kašiku koja minimalno vrši poremećaj prilikom izmuljivanja, te je vrlo precizna u izmuljivanju (slika 6.7).



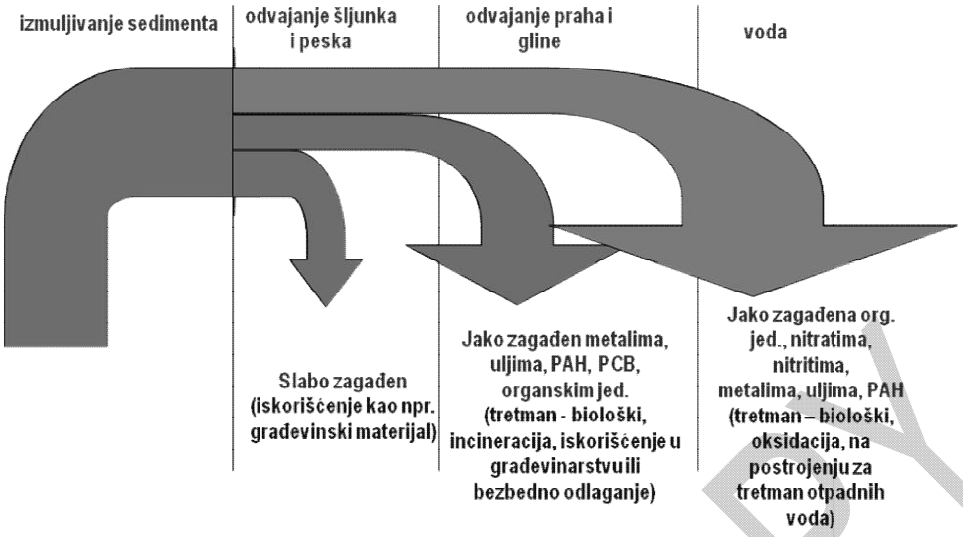
Slika 6.7. Ekološka kašika refulernog bagera (Nikolić, 2008)

Nakon uklanjanja sediment se često transportuje do lokacije za obezvodnjavanje (ako je potrebno) i dalje procesuiranje, tretman ili konačno odlaganje. Postoji nekoliko načina transporta, pri čemu treba obavezno voditi računa o zdravlju i bezbednosti radnika na lokalitetu i šire zajednice: cevovodi, barže, trakasti transporteri, železnica i/ili kamioni.

6.2.2. Fizička separacija sedimenta

Fizičke tehnike samo koncentrišu zagađenje u manju zapreminu da bi se lakše uklonilo drugim tehnikama. Suština je da se uklone čestice manje veličine, ali više zagađene (slika 6.8).

DO NOT COPY



Slika 6.8. Fizička separacija osnovnih frakcija sedimenta

Primenjuje se centrifugiranje, flokulacija, hidrocikloni, separacija fluid-bedom, prosejavanje i sedimentacija. Hidrocikloni se koriste za sediment sa <20% čvrstih čestica da se ukloni šljunak i fina zrnca - odvajaju veće čestice od 10-20μm od manjih. Separacija fluid-bedom služi za uklanje sitnijih čestica (<50 μm) u vertikalnoj koloni gravitacionim taloženjem i flotacijom (primena specijalnih hemikalija). Prosejavanje je najpogodnije za čestice >1 mm; ako ima puno čvrstih čestica može se koristiti mehaničko prosejavanje.

6.3. Solidifikacija/stabilizacija zagađenog sedimenta

Procesi i tehnike stabilizacije i solidifikacije (S/S) uključuju mešanje cementa ili drugog vezivnog materijala sa kontaminiranim materijalom radi imobilizacije štetnih komponenti. Vezivni materijal reaguje hemijski sa vodom iz materijala koji je tretiran, izazivajući promene u fizičkim i hemijskim osobinama i stabilizuje štetne konstituente i tako sprečava njihov dalji transport u životnoj sredini.

Stabilizacija se odnosi na tehniku koja smanjuje hazardni potencijal otpada tako što konvertuje kontaminante u manje rastvorne i manje mobilne pa samim tim manje dostupne. Ovo se postiže hemijskim i/ili fizičkim procesima, a ove promene su većim delom rezultat visoke pH vrednosti koja je uslovljena dodatkom vezivnih sredstava, kao što su kreč i Portland cement, što uslovljava precipitaciju mnogih kontaminanata. Na primer, netoksični sulfidi, hidroksidi i fosfati se često koriste u aditivima i vezivima kako bi preveli visoko rastvorne soli i okside metala (npr. $CdCl_2$, $HgSO_4$) koji se nalaze u otpadu u relativno nerastvorna jedinjenja (npr. $Cd(OH)_2$, HgS). Ipak, fizička priroda i karakteristike otpada ne moraju se obavezno promeniti pod uticajem stabilizacije.

Solidifikacija se odnosi na tehniku u kojoj se otpad kompaktira u monolitnu čvrstu materiju visokog strukturnog integriteta. Solidifikacija ne uključuje obavezno hemijski interakciju između otpada i reagenasa koji se koriste za solidifikaciju, ali otpad se sigurno mehanički vezuje za vezivno sredstvo. Migracija kontaminanta se ograničava tako što se smanjuje površina koja je izložena izluživanju i/ili izolovanjem otpada u kapsulu što ima za posledicu

DO NOT COPY

smanjivanje permeabilnosti što dovodi do smanjivanja prodora vode do kontaminanata pa samim tim smanjuje i njihov transport. Obično je glavni cilj solidifikacije da se otpad pretvori u oblik koji je lakši za rukovanje i odlaganje, uz istovremeno minimiziranje štetnog potencijala smanjivanjem površine otpada koja je u kontaktu sa životnom sredinom. Sem toga, solidifikovan otpad smanjuje rizik od rasipanja čestica otpada tokom rukovanja, čuvanja, transporta i odlaganja i samim tim povećava bezbednost kako radnika koji dolaze u kontakt sa otpadom tako i bezbednost životne sredine.

Razvoj specifičnih formulacija za različite tipove otpada počeo je krajem 60-tih i početkom 70-tih godina. Pojam solidifikacije/stabilizacije (S/S) je opšti pojam koji se koristi za opisivanje širokog spektra tehnika koje služe da transformišu otpad u oblike koji će biti manje problematični po životnu sredinu. Iako je S/S tehnologija prvobitno razvijena 1960-ih godina radi tretmana nuklearnog i drugih vrsta opasnog otpada, od 1980-ih godina ova tehnologija je našla svoju primenu i u tretmanu kontaminiranih zemljišta i sedimenata.

Ova tehnologija je najčešći izbor zbog nekoliko kriterijuma: pre svega efektivnost u protekciji ljudskog zdravlja i životne sredine, saglasnost sa zakonskim regulativama i zahtevima, mogućnost implementacije i isplativost. Pri izboru metode, troškovi su jedan od najznačajnijih faktora pri odabiru tehnologija za tretman ili odlaganje otpada. S/S je jedna od najpopularnijih tehnologija zbog svojih niskih tročkova u poređenju sa drugim tehnologijama.

Primena imobilizacionih agenasa. Kao što je napomenuto ranije, glavna prednost korišćenja imobilizacionih agenasa u tretiranju otpada je njihova sposobnost da obezbede hemijsku stabilnost i fizičku čvrstoću. Odgovarajuća vezivna sredstva se biraju za specifična područja i kontaminante na osnovu niza kriterijuma, koji su uglavnom zavisni od osobina krajnjih produkata kao i od postavljenih ciljeva i mogućnosti. Imobilizacioni agensi se generalno mogu podeliti u dve velike grupe: primarni i sekundarni stabilizirajući agensi. Ovi agensi mogu biti supstance organskog i neorganskog porekla.

Primarni stabilizirajući agensi. Primarni stabilizirajući agensi se primenjuju u remedijaciji kontaminiranog sedimenta širom sveta. Okarakterisani su kao oni koji mogu da se koriste pojedinačno i individualno da bi se postigla odgovarajuća stabilizacija. Obično se kao vezivna sredstva pri stabilizaciji koriste portland cement, kreč i termoplastični materijali koji uključuju bitumen i sumporni polimer cementa. Cement i kreč mogu biti pomešani sa nekim sekundarnim stabilizirajućim agensima da bi se modifikovale njihove fizičke i hemijske karakteristike a takođe i karakteristike otpadnog materijala. Na ovaj način može se optimizirati odnos vezivnog i otpadnog materijala u skladu sa njihovim karakteristikama.

Sekundarni stabilizirajući agensi. Sekundarni stabilizirajući agensi uključuju materijale koji nisu individualno vrlo ekeftivni, ali se mogu vrlo uspešno primenjivati u kombinaciji sa cementom ili krečom. Ponekad, dovoljan je samo mali procenat kreča ili cementa da aktivira sekundarni agens u cilju vrlo efikasne stabilizacije. Neki od uobičajenih sekundarnih materijala je granulovana šljaka iz visokih peći koja se koristi u cilju postizanja manje brzine difuzije u smeši, koja još dodatno i smanjuje redoks potencijal rastvora i poboljšava postojanost i trajnost stabilizovanog otpada u poređenju sa konvencionalnim cementom. Drugi, vrlo primenjivan sekundarni agens je leteći pepeo, koji nastaje spaljivanjem uglja. Neke od njegovih karakteristika su: sadržaj nesagorelog ugljenika na čijoj površini može doći do sorpcije kontaminanata, uključujući i organske, sposobnost smanjenja potrebe vezivnog

DO NOT COPY

sredstva za vodom i sposobnost da utiče na redoks sredine u kojoj se nalazi. Ostali sekundarni stabilizujući agensi su prirodni pozolani, polimeri, organske gline i drugi.

Novi materijali za imobilizaciju. Na čelu novih tehnologija za remedijaciju nalazi se razvoj nanotehnologija. Nanotehnologija obuhvata mnoge materijale i tehnologije podeljene u više disciplina. Širok spektar mogućih remedijacionih tehnika, koje koriste nanotehnologiju, se ispituje laboratorijskim testovima za tretman otpadne vode i remedijaciju zemljišta i sedimenta. Sve više se ispituje nano nula valentno gvožđe, Fe^0 *(eng. Nano Zero Valent Iron, nZVI)* i njegovi derivati za potrebe studija i remedijaciju na terenu. Male veličine čestica i velike površine medijuma čine nanočesticu gvožđa visoko reaktivnom i veoma nepostojanom. Trenutna primena gvožđa u kontaminiranom zemljištu ili remedijaciji podzemne vode, na osnovu primene hemije u remedijacionim procesima, može se podeliti u dve grupe:

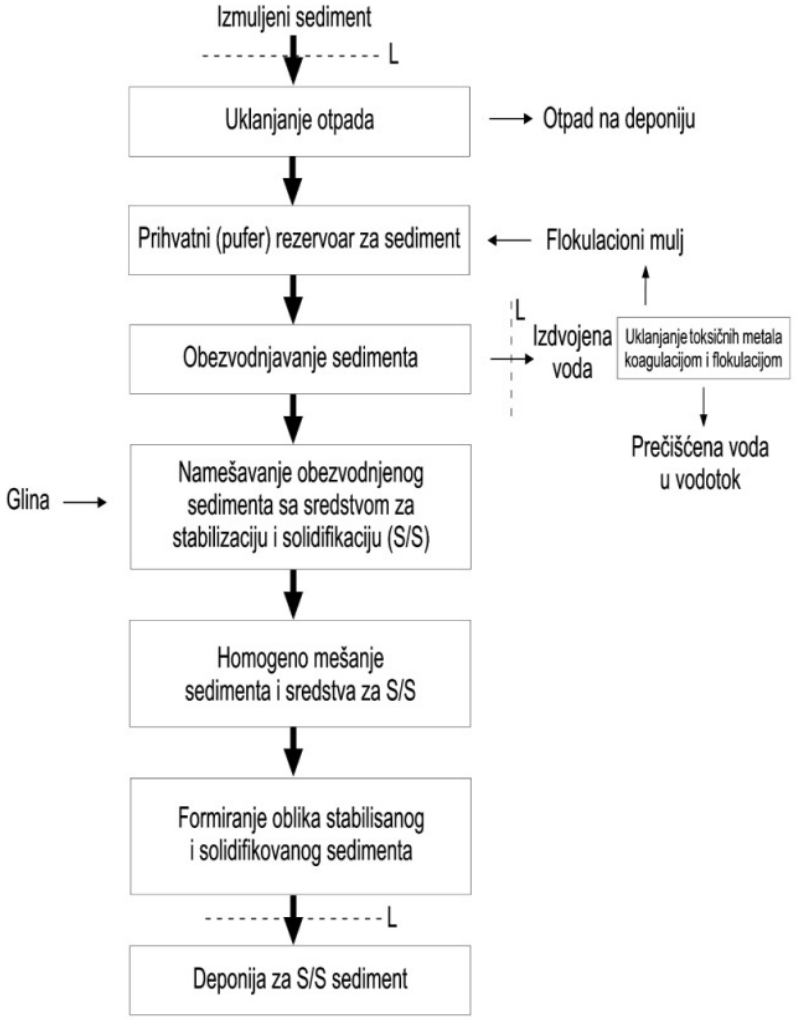
1. tehnologije koje koriste gvožđe, kao sorbent, (ko-) precipitant ili gvožđe koje će da obavlja imobilizaciju zagađenja (sorpciona/stabilizaciona tehnologija), i
2. tehnologije koji koriste gvožđe kao donor elektrona koji će razoriti ili konvertovati zagađenje u manje toksične oblike (reduktivne tehnologije).

Tehničko rešenje imobilizacije toksičnih metala u sedimentu glinom. Osnovna prednost ovakvog rešavanja imobilizacije toksičnih metala je i sa tehničkog, ali i sa ekonomskog aspekta. Prednost u domenu tehnike se sastoji u jednostavnosti i robusnosti postupka (slika 6.9 i 6.10):

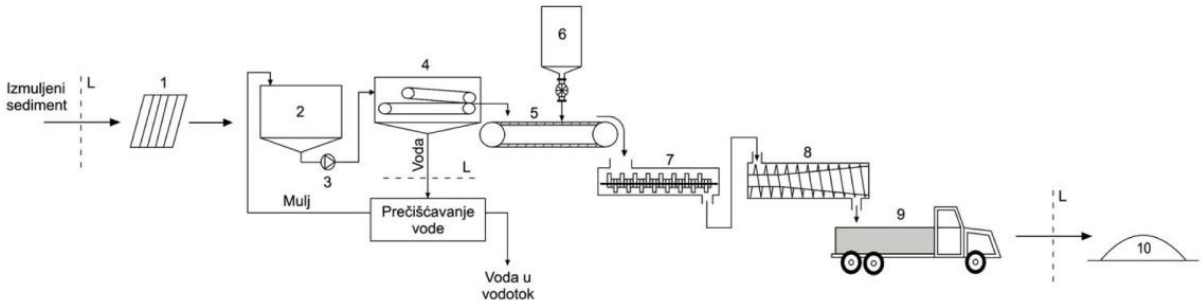
- koristi se samo jedan materijal za stabilizaciju i solidifikaciju – glina, za razliku od kombinacije dva ili čak tri materijala (na primer: cement i kreč; cement, kreč i leteći pepeo);
- glina je materijal sa kojim se lako rukuje;
- glina je lako dostupna, i nalazišta gline su na relativno malim rastojanjima od sekcija vodotoka sa visoko kontaminiranim sedimentom.

Prednost u domenu ekonomike su niski troškovi, kako samog materijala, na mestu nabavke, tako i manji troškovi transporta, jer se većina ostalih materijala koji bi se mogli koristiti mora transportovati sa većih udaljenosti, ili su u pitanju materijali manje nasipne težine (na primer, cement, a pogotovo leteći pepeo), tako da je njihov transport po jedinici mase skuplji.

DO NOT COPY



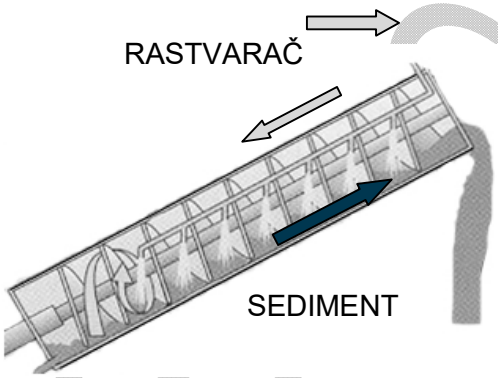
Slika 6.9. Blok šema procesa stabilizacije/solidifikacije sedimenta sa glinom



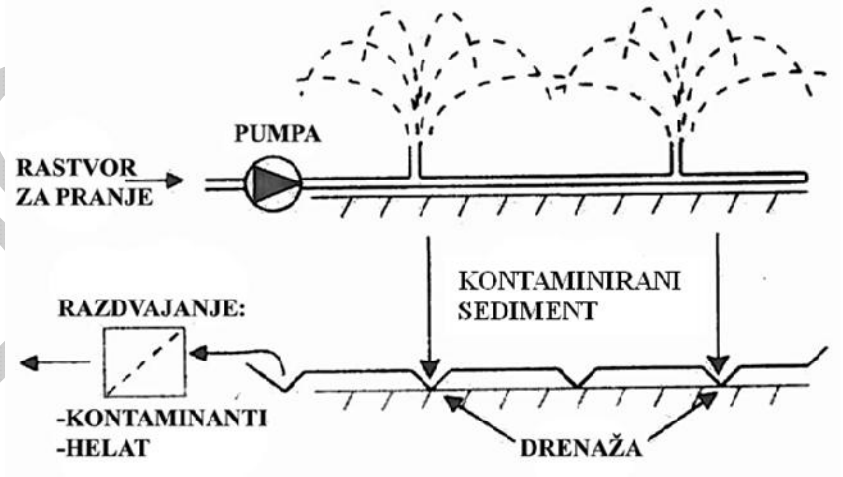
Slika 6.10. Tehnološka šema postrojenja za remedijaciju sedimenta - imobilizaciju toksičnih metala. (1-rešetka, 2-prihvatni (pufer) rezervoar za sediment, 3-napojna (muljna) pumpa, 4-trakasta filter presa za obezvodnjavanje sedimenta, 5-trakasti transporter za nameša-vanje obezvodnjenog sedimenta i sredstva za S/S, 6-silos za sredstvo za S/S, 7-mešalica, 8-pužna presa, 9-transporter za S/S sediment, 10-deponija).

6.4. Pranje sedimenta

Rastvori za pranje sedimenta obično sadrže kiseline i/ili helatne agense koji hemijskim putem uklanjaju zagađenje. Posle sitnjenja materijala, čestice veličine <2 mm se peru najčešće na uređaju za protivstrujnu ekstrakciju (slika 6.11). Zbog principa suprotnog toka i čestica malih dimenzija potrebna količina rastvarača može biti mala. Glavnina rastvarača se odvaja termički (destilacijom), regeniriše u hladnjaku i može se vratiti u proces. Preostali deo rastvarača sa zagađenjem se dalje tretira kao otpad (npr. termički). Nedostatak ovog postupka je da troškovi i efikasnost u velikoj meri zavise od tipa sedimenta i koncentracije zagađenja, da se zaostali ekstrakcioni agens može zadržati u sedimentu i da je potrebno ukloniti zagađenje iz rastvarača i ukloniti sam rastvarač. Druga opcija, prikazana na slici 6.12., podrazumeva propuštanje rastvora za pranje kroz sediment korišćenjem nalivno-drenažnog distribucionog sistema.



Slika 6.11. Uređaj za protivstrujnu ekstrakciju sedimenta



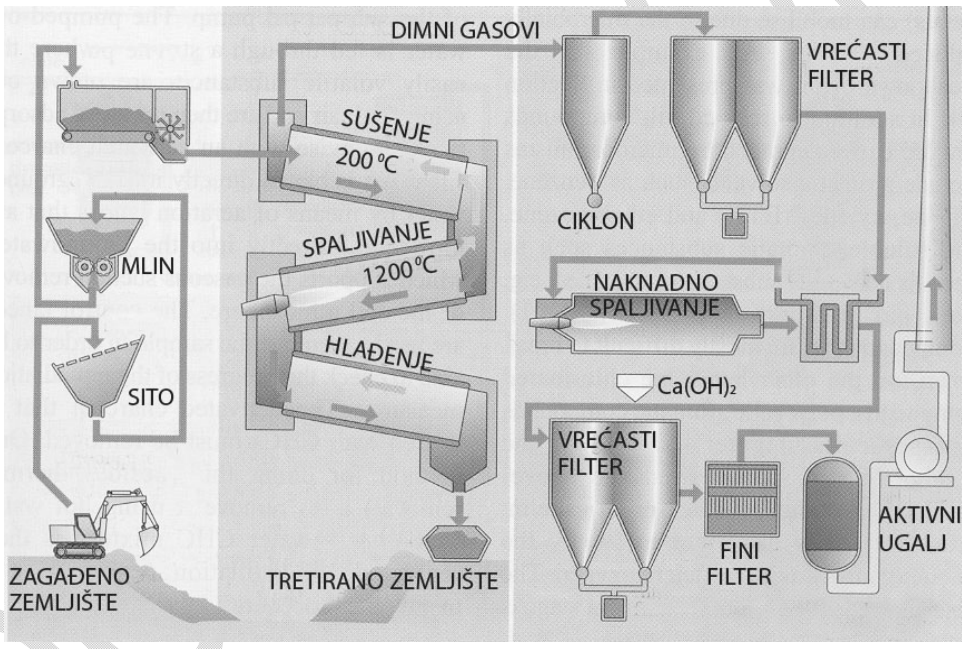
Slika 6.12. Pranje sedimenta nalivno-drenažnim disrtibucionim sistemom

Ekstrakt se sakuplja u rezervoaru i tretira da bi se uklonili metali. Ovakva vrsta ispiranja je relativno jednostavna i ima potencijal za tretman velike količine sedimenta. Koriste se različite vrste rastvarača kao što su: čista voda, surfaktanti i/ili kosolventi, kiseline ili baze, oksidaciona i redukciona sredstva, organski rastvarači ili helati. Helatni agensi desorbuju

tragove metala sa čvrste faze sedimenta formirajući stabilne, rastvorne u vodi metal-helatne komplekse. Ovi kompleksi su veoma stabilni, sprečavaju taloženje i sorpciju metala, i ne ispuštaju metalne jone ukoliko nije određena pH vrednost. Pošto kiseline mogu pogoršati fizičko-hemijske osobine zemljišta, smatra se da je korišćenje helatnih agenasa mnogo bolje za životnu sredinu. EDTA (Na_2EDTA) je helatni agens koji je najviše ispitan za ekstrakciju potencijalno toksičnih metala u tragovima, zbog svoje efikasnosti, dostupnosti i niske cene.

6.5. Termička remedijacija

U termičkim postupcima zagađenje iz sedimentnog materijala se uklanja uz pomoć spaljivanja, pirolize ili destilacije. Najčešće se primenjuju rotacione bubnjaste peći. Prva faza je faza sitnjenja materijala do čestica od 30-60 mm, druga faza je sušenje na 200-400^{0}C toplim vazduhom koji izlazi iz peći za spaljivanje, treća faza je spaljivanje na temperaturama do 1200^{0}C, a četvrta faza je hlađenje svežim vazduhom pri čemu se vrši iskorišćavanje toplote (slika 6.13).

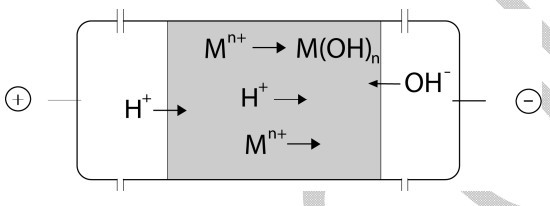


Slika 6.13. Termički tretman zagađenog sedimenta uz tretman dimnih gasova

Neophodno je prečišćavati nastale gasove - jedan od mogućih postupaka uključuje uklanjanje čestica prašine (uz pomoć ciklotrona i filter-vreća), termičko naknadno spaljivanje (razaranje organskih supstanci koje su još prisutne u otpadnom gasu), sušenje krečom za vezivanje kiselih gasnih komponenti, filtriranje sa finim filter-kasetama (za fine čestice sa vezanim teškim metalima), filtriranje sa aktivnim ugljem za adsorpciju najmanjih količina zagađenja. Ukoliko se umesto spaljivanja primeni metoda pirolize, u tom slučaju rotaciona peć se zagreva indirektno spolja do temperature oko 500^{0}C, maksimalno 750^{0}C. Obradom na ovaj način se većinom očuva mineralna struktura.

6.6. Elektrokinetika

Elektrokinetika se primenjuje za odvajanje i ekstrakciju teških metala, radionuklida i organskih jedinjenja iz zasićene ili nezasićene zone zemljišta, mulja, sedimenta i podzemne vode. Cilj elektrokinetike je da dovede do migracije zagađenja u električnom polju pod dejstvom elektroosmoze, elektromigracije i/ili elektroforeze (slika 6.14). To se postiže kada je zagađeni matriks pod nabojem niskonaponske struje (reda veličine mA/cm^2), tj. uspostavlja se razlika potencijala između para elektroda koje su zabodene u zagađeni sediment. Zagađenje se nakon migracije uklanja ili vezivanjem za elektrodu, taloženjem/ko-precipitacijom, ispumpavanjem u blizini elektrode ili kompleksiranjem sa jonoizmenljivim ostacima. Efikasnost tretmana zavisi od propustljivosti zemljišta za vodu, vrste zagađenja, odnosno udela katjona i anjona. Elektrokinetika je pogodna kada je mala propustljivost i kada je visok sadržaj gline, kada je nizak kapacitet izmene katjona i salinitet.



Slika 6.14. Kretanje i reakcija jona prilikom EK procesa u elektrokinetičkoj ćeliji

Mogu da se uklone: metali (olovo, živa, kadmijum, nikal, bakar, cink, hrom); radioaktivne vrste (Cs-137, Sr-90, Co-60, Ur), toksični anjoni (sulfati, nitrati), guste nevodene tečnosti (DNAPL), cijanidi, naftni ugljovodonici (dizel, benzin, kerozin, maziva), eksplozivi, smeše organskih i jonskih jedinjenja, halogenovani ugljovodonici (TCE), nehalogenovana organska jedinjenja (BTEX) i PAH. Nejonizovani molekuli će se kretati sa vodom pod dejstvom elektroosmoze.

Prednosti primene elektrokinetike su:

- da može da se ukloni zagađenje u jonskom obliku,
- pogodna je za primenu kod slabopropusnog matriksa sa visokim sadržajem gline,
- pogodna je za uklanjanje niskih koncentracija metala iz velike zapremine sedimenta.

Primenu elektrokinetike ograničava:

- rastvorljivost zagađenja i desorpcija sa zemljišta;
- ako je koncentracija ciljanog jona niska u odnosu na koncentraciju neciljanog jona;
- korozija elektroda usled kiselih uslova i elektrolitičkog propadanja;
- put za migraciju može biti dug ili mogu postojati zone veoma niske propustljivosti;
- zone taloženja usled promene pH mogu da spreče uklanjanje;
- heterogenost matriksa i prisutstvo velikih količina gvožđa i gvožđe-oksida i neželjene hemijske reakcije zagađenja sa prisutnim jedinjenjima;
- prisustvo provodnika i izolatora;
- taloženje metala u blizini elektrode.

DO NOT COPY

6.7. Bioremedijacija zagađenog sedimenta

Organske zagađujuće materije u sedimentu mogu poticati iz različitih izvora, koji mogu biti grupisani u sledeće kategorije:

1. antropogeni (industrijske hemikalije),
2. naftni ugljovodonici,
3. produkti nepotpunog sagorevanja goriva,
4. produkti sagorevanja šuma i trave,
5. biosinteza ugljovodonika od strane terestijalnih organizama,
6. post-depozicionalna transformacija biogenih prekursora,
7. difuzija sa prekrivača, rezervoara naftnih derivata.

Ugljovodonici u akvatični ekosistem dospevaju ili direktno putem izlivanja naftnih derivata ili efluenata, ili indirektno erozijom sa zemljišta i atmosferskom depozicijom. Njihova sudbina u ekosistemu zavisi uglavnom od njihovih fizičko-hemijskih karakteristika. Što su organske materije kompleksnije i hidrofobne, i što više sadrže atoma halogena imaju veću tendenciju da se akumuliraju u sedimentima asocirani za njegovu organsku materiju i glinu. Većina ovih perzistentnih organskih jedinjenja je toksična i kancerogena, mogu ući u lanac ishrane i akumulirati se u biološkim tkivima.

Postoji više pristupa za uklanjanje ovih jedinenja iz sedimenata, a jedan od njih je i primena različitih bioremedijacionih tehnika. Termin "bioremedijacija" opisuje proces degradacije kontaminanta u životnoj sredini primenom bioloških metoda koje koriste metabolički potencijal mikroorganizama za degradaciju različitih tipova organskih zagađujućih materija. Organske zagađujuće materije služe kao izvor nutrijenata i energije za rast i razvoj mikroorganizama, koji ih razgrađuju do kiselina, alkohola, fenola, hidroperoksida, karbonilnih jedinjenja (aldehidi i ketoni), estara i na kraju do ugljenik(IV)-oksida i vode. Uspostavljanje bioremedijacionog sistema zavisi od prirode samog zagađenja (odnosno njegove biodegradabilnosti), prisutne mikrobiološke zajednice i od karakteristika sedimenta.

Glavna prednost bioremedijacionih tehnologija je njihova niža cena u poređenju sa drugim konvencionalnim tehnologijama, što je dovelo do toga da ove tehnologije privlače veliku pažnju. Osim njihove isplativosti ove tehnologije predstavljaju trajno rešenje koje može dovesti do potpune mineralizacije zagađujućih materija. Dodatno, bioremedijacija može da se primenjuje kod nižih koncentracija zagađujućih materija gde prečišćavanje fizičkim ili hemijskim metodama nije moguće. Takođe, bioremedijacione tehnologije mogu biti primenjene u kombinaciji, npr., fitoremedijacija i biostimulacija. Nažalost, ove tehnologije imaju i velike nedostatke, uključujući i činjenicu da mogu trajati znatno duže od predviđenog vremena i manje su predvidive od konvencionalnih tehnika. Bioremedijacija sedimenta se može sprovesti ***in situ*** *i* ***ex situ***.

6.7.1. *In situ* bioremedijacija sedimenta

Opcije za *in situ* bioremedijaciju sedimenta mogu biti sledeće:

DO NOT COPY

1. Monitoring prirodnog uklanjanja zagađujućih materija korišćenjem kapaciteta samoprečišćavanja indogenom mikrobijalnom populacijom sedimenta uz prirodne fizičke i hemijske procese koji se odvijaju.
2. Biostimulacija - podsticanje aktivnosti indogenih mikroorganizama delovanjem na faktore koji utiču na mikrobijalni rast.
3. Bioaugmentacija - uvođenje odgovarajućih mikrobijalnih vrsta za degradaciju specifičnih zagađujućih materija.
4. Fitoremedijacija - korišćenje biljaka i algi za degradaciju i uklanjanje zagađujućih materija iz životne sredine.

6.7.1.1. Monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja

Za monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja (*eng. natural attenuation*) se često u literaturi koriste i termini prirodna bioremedijacija (*eng. natural*), pasivna (*eng. passive*) i "spontana" (*eng. intrinsic*) bioremedijacija. Tehnika podrazumeva ostavljanje sedimenta u akvatičnom sistemu i omogućavanje tekućim prirodnim procesima kao što su sedimentacija, biološka i hemijska transformacija da degradiraju i imobilišu zagađujuće materije *in situ*, i na taj način redukuju njihovu biodostupnost. Prirodna bioremedijacija se oslanja na prirodne sposobnosti prisutnih mikrobioloških zajednica i primenjuje se kada je prirodni stepen biodegradacije zagađenja brži od stepena migracije zagađenja, odnosno, zagađenje ne sme da se raširi. Ovaj relativni odnos zavisi od tipa i koncentracije zagađenja, mikrobiološke zajednice i karakteristika sedimenta. Iako nije potreban nikakav podsticaj za inicijaciju ili odvijanje procesa, prirodna atenuacija se smatra rezultatom namerno i pažljivo donesene odluke na osnovu detaljne procene i karakterizacije lokaliteta.

Nekoliko fizičkih, hemijskih i bioloških procesa doprinosi prirodnom uklanjanju zagađenja: "zakopavanje" zagađujućih materija prirodnom depozicijom čistog sedimenta dovodi do smanjenja koncentracije zagađenja na površini sedimenta; sorpcija na aktivnim jedinjenjima prisutnim u sedimentu redukuje mobilnost i biodostupnost zagađujućih materija u sedimentu; zagađujuće materije vezane za čestice sedimenta mogu se ukloniti sa posmatranog lokaliteta erozijom, transportom i disperzijom, što dovodi do njihovog uklanjanja sa datog lokaliteta, ali može uzrokovati porast koncentracije zagađujućih materija nizvodno; kontaminanti mogu biti konvertovani u manje toksične forme ili degradirani do njihovih molekulskih konstituenata.

U poređenju sa *in situ* prekrivanjem, prirodno uklanjanje zagađujućih materija je jeftinije, ali zahteva dugoročni monitoring. Ova tehnika se smatra najefektivnijom za lokalitete sa malim rizikom i malim nivoom difuzije zagađujućih materija, gde rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu nije značajan.

Sposobnost autohtonih mikroorganizama da izvedu prirodnu bioremedijaciju mora biti dokazana laboratorijskim testovima sprovedenim na specifičnom sedimentu. Dodatno, efikasnost prirodne bioremedijacije mora biti dokazana terenskim monitoringom koji uključuje hemijske analize zagađenja, krajnjih elektron-donora i/ili drugih reaktanata ili produkata karakterističnih za biodegradacioni proces. Parametri na koje treba obratiti pažnju su: tip, količina i distribucija zagađenja, podložnost zagađenja biodegradaciji autohtonim mikroorganizmima, vremenski period migracije mrlje i potencijalni receptori zagađenja. Ako

DO NOT COPY

su nam informacije o svim navedenim parametrima dostupne, možemo upotrebiti matematički model da bi smo odredili odnos migracije i biodegradacije.

Pre nego što se odabere prirodno uklanjanje zagađenja kao remedijaciona strategija nekoliko faktora prilikom ispitivanja sedimenta mora biti razmotreno pre donošenja odluke:

1. Dokaz o tome da će zdravlje stanovništva biti adekvatno zaštićeno, kao i kontrola izvora zagađenja ukoliko je moguća;
2. Dokazi o "zakopavanju" zagađujućih materija, kao i o smanjenju njihove koncentracije u površinskom sedimentu;
3. Merenje mešanja površinskog sedimenta, kako bi se procenio aktivni bentički sloj sedimenta i kako bi se odredila dubina površinskog sedimenta na koji treba da se primene remedijacione aktivnosti;
4. Merenje stabilnosti sedimenta kako bi se procenio rizik resuspenzije zagađujućih materija pri normalnim i visoko-energetskim uslovima;
5. Dokazi o transformaciji zagađujućih materija i smanjenju rizika;
6. Modelovanje dugoročne remedijacije, površinske vode, sedimenta i biote;
7. Monitoring ekološkog oporavka i dugoročnog smanjenja rizika;
8. Poznavanje buduće namene lokaliteta i institucionalne kontrole.

Prirodno uklanjanje zagađenja se smatra najboljom strategijom tamo gde će sa sigurnošću doći do "zakopavanja" ili transformacije zagađujućih materija u prihvatljivom vremenskom periodu i tamo gde bi izmuljivanje ili prekrivanje doveli do većih negativnih efekata po životnu sredinu. Prednosti ove tehnike su da su aktivnosti svedene na monitoring i institucionalnu kontrolu, ne uništava se vodno telo i manji su troškovi. Nedostaci su da sediment ostaje u vodenom okruženju, proces se odvija sporo (vreme razgradnje težih frakcija je dugo), monitoring je dugotrajan i zahteva institucionalnu kontrolu, ne mogu se uklanjati visoke koncentracije zagađenja, uslovi na lokalitetu mogu biti nepovoljni (pod uticajem je povremenih poplava i slično), može doći do migracije zagađenja, ne može se uvek postići ciljna vrednost koncentracije zagađenja za razumno vreme.

Cena ove tehnike je zapravo cena monitoringa što zavisi od broja uzoraka i broja i vrste parametara koji se prate, kao i vremena trajanja monitoringa (često i više godina).

6.7.1.2. Biostimulacija

Biološka degradacija zagađujućih materija u sedimentu se obično odvija putem anaerobnog metabolizma, zbog toga što u sedimentima uglavnom vladaju anaerobni uslovi. S obzirom da su za anaerobnu degradaciju potrebni drugačiji elektron akceptori od kiseonika, stimulacija ovih procesa se postiže dodavanjem ovih akceptora. Remedijaciona tehnika biostimulacije sedimenta je za sad primenjena samo u laboratorijskim i pilot uslovima. Ispitivanja anaerobne biodegradacije benzena dalo je dobre rezultate primenom elektron akceptora kao što su Fe(III), sulfat, nitrat i huminske supstance. Major i sar., (*2002*) su izveli pilot istraživanja za uklanjanje tetrahloretena (PCE) do etena, kao biostimulacioni agensi su korišćeni metanol i acetat. Pri ovim uslovima dehlorinacija je ubrzana ali zasutavljena nakon prve faze dehlorinacije i formiranja cis-1,1-dihlor-eten zbog nepostojanja odgovarajućih mikroorganizama za njegovu degradaciju. Zadovoljajući rezultati su dobijeni i laboratorijskim

DO NOT COPY

testovima biodegradacije hlorovanih organskih jedinjenja primenom elektron akceptora kao što su acetat, H_2, nutrijenti itd.

Generalni problem prilikom bioremedijacije organskih zagađujućih materija u sedimentu je njihova dostupnost mikroorganizmima. Iz ovog razloga sprovedena su brojna laboratorijska ispitivanja biostimulacije uz dodatak surfaktanata. Rezultati ovih ispitivanja su različiti i pokazuju da je biodegradacija ili potpomognuta ili usporena ili bez uticaja. Nekoliko faktora mogu uticati na smanjenje efektivnosti surfaktanta u procesima remedijacije. Važan faktor je sorpcija surfaktanta na sedimentu, s obzirom da se na taj način smanjuje njegova koncentracija dostupna za rastvaranje zagađujućih materija. Biosurfaktanti koji nastaju prilikom mikrobioloških procesa utiču na degradacija organskih materija povećavajući njihovu biodostupnost i menjanjem afiniteta između mikrobijalnih ćelija i ugljovodonika povećavanjem hidrofobnosti površine ćelije. Ovi procesi ne dovode uvek do povećane biodegradabilnosti ugljovodonika npr. kada biosurfaktant inhibira degradaciju odvajanjem ćelije od kontaktne površine zagađujuća materija - voda, kada se sam surfaktant razgrađuje od strane mikroorganizama, ili kada surfaktant izaziva toksične efekte na biodegradirajuće mikroorganizme.

6.7.1.3. Bioaugmentacija

Bioaugmentacija predstavlja dodavanje mikroorganizama sa specifičnim kataboličkim aktivnostima u zagađenu sredinu u cilju dopune indogene mikroflore i kako bi se ubrzala ili omogućila degradacija zagađujućih materija. Ovaj tip bioremedijacije je takođe još uvek u fazi laboratorijskih ispitivanja, pri čemu su dobijeni i pozitivni i negativni rezultati. Bioaugmentacija se pokazala veoma uspešnom za remedijaciju PAH u sedimentima koji su imali malu ili su bili bez intrističke degradacione aktivnosti. S druge strane, neka ispitivanja su pokazala da bioaugmentacija nije pokazala značajno povećanje biodegradacije u odnosu na prirodno uklanjanje zagađenja.

Jedan od glavnih problema primene bioaugmentacije je obezbeđivanje opstanka dodate mikroflore u datoj sredini. Biodegradacija može biti inhibirana različitim faktorima kao što su pH, redoks uslovi, prisustvo toksičnih komponenti, koncentracija i biodostupnost zagađujućih materija. Ključni faktor za uspešnu bioaugmentaciju je odabir odgovarajućih sojeva mikroorganizama. Prilikom odabira odgovarajućih sojeva vodi se računa ne samo o njihovim degradacionim mogućnostima, već i o njihovim ekološkim osobinama u pogledu njihove mogućnosti adaptacije na stanište. Tri kriterijuma se koriste za odabir soja mikroorganizama: (1) relativna zastupljenost izvora populacije u ciljanom staništu (sedimentu); (2) tolerancija na druge zagađujuće materije i (3) sposobnost degradacije ciljanih zagađujućih materija.

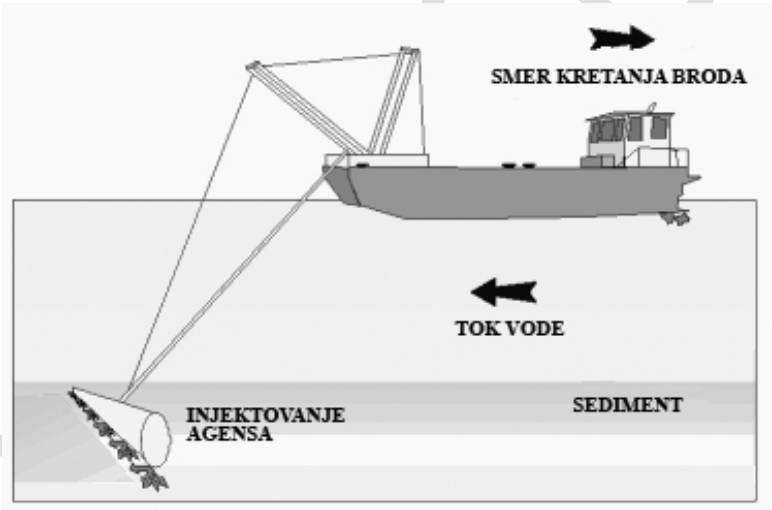
Strategija bioaugmentacije može biti veoma uspešna za sintetičke organske materije, za koje specijalizovane bakterije sa odgovarajućim kataboličkim putem uglavnom nisu prisutne u zagađenom sedimentu. Ovo je naročito značajno za perzistentna halogenovana organska jedinjenja (PCB, PCDD itd.) koja se akumuliraju u sedimentu i koja su toksična i kancerogena. Mikrobijalna reduktivna dehalogenacija je jedan od obećavajućih načina detoksifikacije i degradacije ovih jedinjenja. Do sada je razvijeno nekoliko sojeva mikroorganizama sposobnih da vrše dehalogenaciju u anoksičnim uslovima sedimenta, koristeći halogenovana jedinjenja kao terminalne elektron akceptore i zamenjujući atome halogena sa atomom vodonika.

DO NOT COPY

Odabir bioaugmentacije kao remedijacione strategije je takođe pogodno u slučajevima kada je limitirajući faktor biodegradacije odsustvo relevantnih kataboličkih gena u intrističkoj mikrobijalnoj populaciji, nedostatak ovih gena se dopunjuje dodavanjem određenih sojeva mikroorganizama. Sojevi mikroorganizama koji se dodaju mogu biti samo donori koji dugo ne opstaju u datoj sredini, ali prenose potrebne gene intrističkoj mikrobijalnoj populaciji.

6.7.1.4. Aeracija sedimenta

Aeracija sedimenta podrazumeva dodatak oksidanata, nutrijenata i flokulanata da se poboljšaju biohemijsko-fizičke karakteristike sedimenta. To se postiže direktnom injekcijom vazduha ili vode u sediment serijom pumpi, creva i raspršivača (slika 6.15). Prednost aerobnog procesa je obrazovanje jedinjenja sa manje mirisa i brži proces degradacije. U praksi se primenjuju plovila koja mogu da aerišu površinu od 1 ha na dan. Tretman je ograničen na dubinu vode od 2-22 m, dok dubina sedimenta koji može da se tretira zavisi od karakteristika sedimenta, dubine zagađenja, snage motora i dr. Mogu da se dodaju oksidanti, jedinjenja koja sporo oslobađaju kiseonik, ORC (*eng. Oxygen Release Compound*). Ta jedinjenja, u osnovi, predstavljaju zaštićeni oblik magnezijum-peroksida, beli nerastvorni prah koji oslobađa kiseonik kada se meša sa vlažnim sedimentom.



Slika 6.15. In situ aplikacija oksidanta u sediment

Može se primeniti i *aeracija vodenog sloja*, koja podrazumeva uduvavanje vazduha ili kiseonika u vodu ili pumpanje vode sa obale kroz sistem za saturaciju vazduhom. Koriste se aeratori vetrenjače, koji unose vazduh kroz površinu vode i teraju ga kroz vodeni stub. U plitkom sistemu to dovodi do ekstremno lokalizovane aeracije sedimenta ispod aeratora sa ograničenim bočnim kretanjem kiseonika. Zato se postavlja veliki broj aeratora jedan blizu drugog.

Prednosti ove tehnike su postojanost, smanjenje toksičnosti sedimenta, mobilnost sistema i zapremina sedimenta koji može da se tretira, moguće smanjenje troškova i vremena sprovođenja tretmana. Nedostaci su nedokazana tehnologija, pogodna samo za niske koncentracije zagađenja, uticaj dodataka je kratkotrajan, vreme da se postigne cilj remedijacije je dugo i ne može se uvek postići željeni nivo čišćenja.

6.7.1.5. Praćenje procesa in situ bioremedijacije

Prilikom ocenjivanja uspostavljenog in situ bioremedijacionog procesa treba pokazati ne samo da je smanjena koncentracija zagađenja, već da je zagađenje razgrađeno mikrobiološkim putem, a ne drugim procesima. Bez evidencije o učešću mikroorganizama, nema načina da se opravdano tvrdi da zagađenje nije isparilo, migriralo, vezalo se za čvrstu fazu ili promenilo oblik kroz abiotičke hemijske reakcije. Da bi smo procenili da li nam je uspostavljena uspešna *in situ* bioremedijacija na lokalitetu potrebno je učiniti sledeće:

1. putem rutinskog monitoringa dokazati smanjenje koncentracije zagađenja,
2. treba sprovesti laboratorijska merenja koja će pokazati da mikroorganizmi na datom lokalitetu imaju potencijal da transformišu zagađenje pod očekivanim uslovima, i
3. treba dokazati da je biodegradacioni potencijal stvarno uspostavljen na lokalitetu.

U svrhu dokazivanja procesa biodegradacije primenjuje se nekoliko načina ispitivanja:

- ispitivanje uzoraka sedimenta i vode donetih sa tretiranog lokaliteta - poređenje uslova na terenu koji je pod bioremedijaciom sa baznim uslovima na terenu gde nije primenjena bioremedijacija. Određuje se nekoliko parametara: broj bakterija, broj protozoa, stepen biološke aktivnosti, bakterijska adaptacija, koncentracija neorganskog ugljenika, odnos izotopa ugljenika - $^{13}C/^{12}C$, koncentracija elektron-akceptora, nusprodukti anaerobne aktivnosti, formiranje intermedijernih metabolita, odnos nerazgradljivih i razgradljivih jedinjenja i dr.;
- eksperimenti sprovedeni na terenu - zahtevaju dodavanje različitih hemikalija u sediment i striktno kontrolisanje njihovog ponašanja da bi videli da li je ono u skladu sa onim šta očekujemo u toku bioremedijacije. Sprovode se sledeći eksperimenti: stimulacija bakterija u sedimentu, merenje stepena iskorišćenja elektron-akceptora, monitoring konzervativnih markera, promena strukture zagađenja radi praćenja njihove sudbine (markiranje) i sl.; i
- modelovani eksperiment - setovi matematičkih jednačina koje kvantifikuju sudbinu zagađenja.

6.7.2. *Ex situ* tehnike bioremedijacije

U slučajevima kada se *in situ* tehnike ne mogu primeniti, kontaminirani sediment se izmuljuje i tretira u cilju poboljšanja fizičkih i hemijskih osobina sedimenta. U cilju efikasnijeg tretmana u nekim slučajevima neophodno je uraditi obezvodnjavanje izmuljenog sedimenta i odvajanje određenih frakcija. Nakon tretmana sediment se dalje odlaže ili se može koristiti kao primarni resurs u različitim poljima. Na početku bioremedijacije, sediment je uglavnom anaeroban u u najvećem broju slučajeva teški metali su jako vezani u sulfidima ili karbonatima, dok su organski polutanti sorbovani na matrix. Tokom većine tretmana izmuljeni sediment postaje aeroban, što dovodi do degradacije organske materije i oksidacije sulfida. Dodatno, prilikom ovih procesa može doći do opadanja pH vrednosti ako izmuljeni materijal ima slab puferski kapacitet ili je potrošen kao posledica nastalih kiselina tokom oksidacije sulfida. Kao rezultat ovoga mobilnost zagađujućih materija kao i njihova dostupnost za biljke ili organizme koji žive u zemljištu raste.

DO NOT COPY

Ako se ovaj proces na bilo koji način unapredi ili ubrza on se može nazvati bioremedijacijom. Ovde se mogu razlikovati dve metode: metode biodegradacije i metode fitoekstrackije. Metode fitoekstrakcije se mogu primeniti za sedimente zagađene teškim metalima i organskim materijama, metode biodegradacije se mogu primeniti za remedijaciju sedimenta zagađenog biodegradabilnim organskim zagađujućima materijama kao što su policiklični aromatični ugljovodonici i mineralna ulja.

Bioremedijacija može biti unapređena na više načina i do različitog stepena. Dve kategorije tehnologija biološke degradacije za sediment se mogu razlikovati:

1. Tretman u reaktorima i bazenima, sa aktivnim dodatkom kiseonika i nutrijenata.
2. Obezvodnjavanje sedimenta i njihova površinska obrada, sa prirodnom difuzijom kiseonika ili eventualno mešanjem (prevrtanjem) radi poboljšanja transporta kiseonika.
3. Kompostiranje - kombinovanje kontaminiranih sedimenata sa nehazardnim organskim materijalom.
4. Fitoremedijacija sedimenta.

Cilj ovih tretmana je dobijanje materijala dovoljno čistog da se može koristiti u druge svrhe, najbolje kao zemljište bez ikakvih ograničenja u pogledu njegovog zagađenja.

6.7.2.1. Površinska obrada sedimenta

Površinska obrada sedimenta zagađenog organskim materijama se smatra pogodnom i jeftinom tehnikom za tretman velikih količina zagađenog sedimenta. Primenom površinske obrade u cilju uklanjanja organskih zagađujućih materija sediment se prevodi u zemljište, koje se ponovo može koristiti.

Za površinsku obradu sedimenta potrebno je izvršiti njegovo obezvodnjavanje, kako bi se dobili odgovarajući aerobni uslovi za biodegradaciju. Biodegradacija organskih zagađujućih materija u sedimentu će se odvijati ukoliko su podešeni optimalni oslovi za biodegradaciju (neutralna pH, koncentracija organske materije za sedimente i nutrijenti za mikrobiološke procese). Aerobna biodegradacija zagađujućih materija površinskom obradom će se odvijati ukoliko zagađujuće materije dospeju do zone uticaja mikroorganizama i ukoliko je kiseonik prisutan za inicijaciju biohemijskih reakcija u organizmu.

Mogu se razlikovati dva pristupa površinskoj obradi sedimenta:

1. Intenzivna površinska obrada je proces optimizovan u smeru postizanja rezidualne koncentracije u što kraćem vremenskom periodu (optimalno za godinu dana).
2. Pasivna površinska obrada, koja podrazumeva što manje aktivnosti, može biti korišćena za dalje uklanjanje postignute rezidualne koncentracije zagađujućih materija u sedimentu i u onim slučajevima gde brza bioremedijacija nije potrebna.

Koji način površinske obrade će se primeniti i koji je pogodniji zavisi od ciljnih vrednosti koje se žele postići, vremena predviđenog za remedijaciju i prostora koji se može koristiti.

DO NOT COPY

Biodegradacija zagađujućih materija u sedimentu prilikom površinske obrade se može podeliti u tri faze, brza degradacija, spora degradacija i veoma sprora degradacija. Zagađujuće materije su prisutne u frakcijama koje pripadaju ovim fazama. Tri različite frakcije nisu jedini faktori odgovorni za potrebno vreme za postizanje ciljnih vrednosti koncentracija zagađujućih materija prilikom remedijacije. Izmuljeni sediment je anaeroban po prirodi i potrebno je vreme za obezvodnjavanje i postizanje aerobnih uslova neophodnih za degradaciju, koji je neophodan faktor za prvu fazu brze degradacije zagađujućih materija.

Veliki broj bioremedijacionih ispitivanja usmeren je u pravcu poboljšanja tehnologija u cilju postizanja nižih rezidualnih koncentracija zagađujućih materija i kraće vreme tretmana. Uzimanjem u obzir samo frakciju zagađujućih materija dostupnu za brzu degradaciju, kraće vreme tretmana se može postići. Efekat na sporo i veoma sporo degradirajuću frakciju je mali.

Tehnika površinske obrade zemljišta se koristi za tretiranje sedimenta zagađenog naftnim derivatima kao što su: volatilne organske komponente (*VOC – volatile organic compaund*), benzin, ulja za zagrevanje i podmazivanje itd. Lakši naftni derivati uključujući i komponente benzina uglavnom se uklanjaju isparavanjem tokom procesa aeracije, a manji deo se degradira mikroorganizmima. Za razliku od lakših frakcija, teže frakcije nafte ne isparavaju tokom aeracije već se uglavnom degradiraju mikroorganizmima prisutnim u zemljištu. Ove teže frakcije naftnih konstituenata kao što su ulja za podmazivanje, dizel gorivo i dr. zahtevaju duži vremenski period za degradaciju. Tehnika površinske obrade zemljišta se takođe može primeniti za remedijaciju zemljišta zagađenog sa velikim količinama PAH. Brzina i efikasnost degradacije zavisi od broja prisutnih aromatičnih prstenova - što je broj aromatičnih prstenova veći efikasnost i brzina degradacije su manji. Efikasnost degradacije PAH zavisi i od njihove biodostupnosti. Naime, ova jedinjenja zbog svoje hidrofobnosti imaju tendenciju da se vezuju za čestice zemljišta, što ova jedinjenja čini nedostupnim za mikroorganizme, zbog čega dolazi do smanjenja efikasnosti tretmana.

Najznačajniji procesi koji ograničavaju bioremedijacione procese u toku površinske obrade se mogu grupisati na sledeći način:

1. Prisustvo zagađujućih materija u sedimentu, i što je još važnije mogućnost transporta zagađujućih materija sa lokacije na kojoj nema mikroorganizama do mesta sa prisutnim mikroorganizmima.
2. Prisustvo i aktivnost mikroorganizama koji mogu da degradiraju prisutne organske materije u sedimentu (PAH, mineralna ulja itd.).
3. Prisustvo kiseonika u sedimentu i fizički faktori koji utiču na njegov transport kroz sediment. Dovod kiseonika mora biti dovoljan za ceo sloj primenjenog sedimenta.

Iako su ove tri grupe faktora opisane posebno, one su od jednakog značaja.

U cilju postizanja degradacije, zagađujuća meterija, kiseonik i mikroorganizmi moraju biti prisutni u isto vreme na istom mestu.

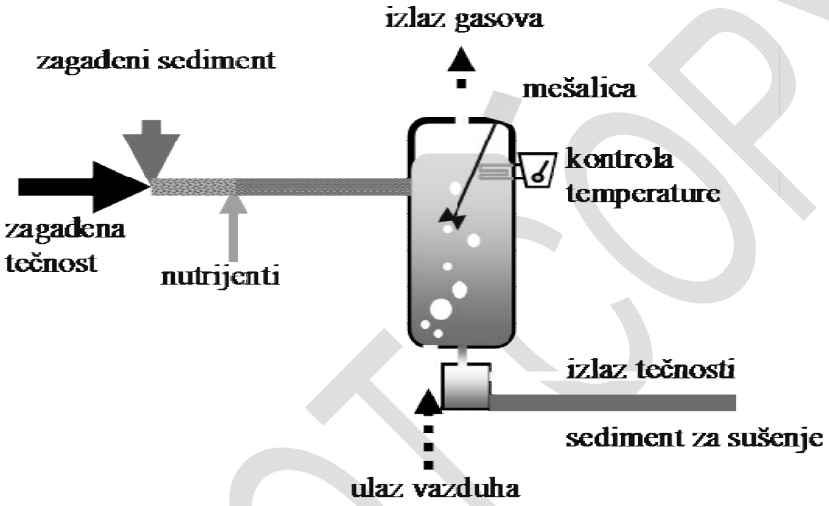
U poređenju sa brojnim drugim bioremedijacionim tehnikama površinska obrada se smatra najekonomičnijom i ima nekoliko prednosti u odnosu na druge tehnike: potrebno je manje vremena i novca za remedijacione operacije, dolazi do kompletne destrukcije zagađujućih materija, pogodna je za tretiranje velikih zapremina kontaminiranog sedimenta. I pored

DO NOT COPY

navedenih prednosti tehnika ima i nekoliko nedostataka: potrebne su velike površine zemljišta, postoji mogućnost migracije kontaminacije u okolinu.

6.7.2.2. Bioremedijacija u suspenziji

Bioremedijacija u suspenziji podrazumeva tretiranje zagađenog sedimenta ili vode u reaktorima. Ova tehnika remedijacije sedimenta predstavlja jednu od najznačajnijih tehnika, smatra se jednom od najboljih opcija za bioremedijaciju prezistentnih organskih jedinjenja u kontrolisanim uslovima. “Slurry” bioreaktor se može definisati kao jedan sud i aparat u kome se formiraju trofazni (čvrsti, tečni i gasoviti) uslovi mešanja u cilju povećanja nivoa bioremedijacije polutanata (slika 6.16).



Slika 6.16. Bioremedijacija suspenzije sedimenta u bioreaktoru

Generalno, nivo i delovanje biodegradacije je veće u biorektorima nego u *in situ* ili sistemima sa čvrstom fazom, jer je sredina u bioreaktorima pogodnija za rukovanje (pre svega homogenizaciju) i samim tim bolja za kontrolu procesnih parametara i predviđanje toka procesa. U uslovima suspenzije, opadanje koncentracije organskih materija zavisi samo od aktivnosti mikroorganizama dostupnih u sistemu. Dobijeni rezultati reflektuju stvarni potencijal za biološku degradaciju kontaminanata u sedimentu. Bioreaktori sa suspenzijom se sa operacione tačke gledišta mogu podeliti na: šaržne, semi-kontinualne i kontinualne. Najčešći operacioni mod ovih reaktora je šaržni. Druga podela ovih reaktora odnosi se na glavne elektron akceptore korišćene u biodegradacionom procesu: aerobni (molekulski kiseonik), anoksični (nitrati i neki metalni katjoni), anaerobni (sulfat redukujući, metanogeni i fermentujući) i kombinovani elektron akceptori. Do sada se predominantno koriste aerobni bioreaktori.

Kod ovog tipa bioremedijacije sediment se tretira u suspenziji obično sa 10 - 30% čvrste faze uz istovremeno mešanje. Ovaj način rada ima nekoliko prednosti:

1. Povećana brzina transfera mase i povećan kontakt između mikroorganizama /kontaminanta/nutrijenata;
2. Veća brzina biodegradacije u poređenju sa *in situ* ili drugim *ex situ* tehnikama;

DO NOT COPY

3. Znatno kraće vreme tratmana;
4. Mogućnost korišćenja različitih elektronakceptora (O_2, SO_4^{2-}, CO_2, NO_3^-);
5. Kontrola i optimizacija procesnih parametara kao što su pH, temperatura itd.
6. Efektivna primena biostimulacije i bioaugmentacije;
7. Povećenja dostupnost kontaminanata dodavanjem surfaktanata i rastvarača

Međutim bioremedijacija u suspenziji ima i nekoliko nedostataka s obzirom da ova tehnika zahteva izmuljivanje sedimenta, kao i konstruisanje i održavanje rada bioreaktora, tehnika je znatno skuplja od jednostavnih bioremedijacionih tehnika. Dodatno, tehnika je neefikasna za sediment sa velikim sadržajem gline, tokom procesa mogu nastati slobodni gasoviti produkti koji se moraju ukloniti pre ispuštanja u atmosferu, potreba za dodatnim tretmanima za obezvodnjavanje nastalog mulja i tretman nastale otpadne vode što znatno poskupljuje ovu tehniku.

Tretman u bioreaktoru se odvija u tri faze:

1. Faza punjenja - odvajanje šljunka i kamenja, pripremanje mulja i punjenje reaktora.
2. Reakciona faza - mešanje i aeracija.
3. Faza sušenja - odlaganje i obezvodnjavanje dobijenog mulja.

Bioreaktor se uspešno koristi za remedijaciju sedimenta zagađenog naftom i njenim derivatima, nehalogenovanim semivolatilnim i volatilnim organskim jedinjenjima, pesticidima, PAH, PCB i eksplozivima. Neka od ovih jedinjenja zahtevaju dodatak specifičnih bakterija ili korišćenje aerobno/anaerobnog reaktora za biodegradaciju.

Zbog zatvorenog sistema u bioreaktoru je omogućena kontrola temperature, vlage, pH, kiseonika, nutrijenata, dodatak surfaktanata, dodatak mikroorganizama, monitoring reakcija i uslova, i kontrola emisije volatilnih organskih jedinenja. Tehnika bioremedijacije u suspenzijji je pogodna i kao predtretman tehnike površinske obrade pri remedijaciji sedimenta zagađenog velikim količinama ugljovodonika.

6.7.2.3. Kompostiranje

Kompostiranje je tehnika koja uključuje kombinovanje kontaminiranih sedimenata sa nehazardnim organskim materijalom kao što je stajnjak ili poljoprivredni otpad. Zagađeni sediment se meša sa puniocima, kao što su slama, seno, piljevina, kukuruzna kumuša, đubrivo ili druge organske materije (i gips), radi lakšeg dopremanja vazduha, zadržavanja vode i povećanja sadržaja organskih materija. Prisustvo ovih organskih materijala omogućava razvoj bogate mikrobne populacije i povećanje termičkih karakteristika kompostiranja. Prilikom kompostiranja sedimenta kontrolišu se: biodegradabilnost zagađenja, sadržaj vlage, sadržaj kiseonika, struktura materijala i aeracija, temperatura, odnos C/N, pH i dr. Tri najčešća dizajna tehnologije kompostiranja su (*FRTR*):

1. komposting u dugačkim gomilama (kompost se periodično meša traktorima),
2. komposting u statičnim gomilama (kompost je u obliku gomile i aeriše se duvačima ili vakum-pumpama) i
3. mehanički komposting u reaktorima (gde se kompost meša i aeriše).

DO NOT COPY

Bioremedijaciona tehnika kompostiranja ima brojne prednosti kao što su mogućnost tretiranja eksploziva, komercijalno je dostupna i atraktivna tehnika, ima relativno nisku cenu, dobijeni materijal se može koristiti kao kondicioner i fertilizer zemljišta. I pored brojnih prednosti ova tehnika ima i nekoliko nedostataka: proces je spor, zahteva velike površine zemljišta, može doći do nekontrolisanog oslobađanja volatilnih organskih jedinjenja što može zahtevati dodatna ulaganja za njihov tretman, povećanje zapremine materijala zbog dodatka za kompostiranje, metali se ne uklanjanju ovom tehnikom.

6.7.2.4. Fitoremedijacija

Fitoremedijacija se može definisati kao primena zelenih biljaka za uklanjanje zagađujućih matrija i drugih štetnih komponenti iz životne sredine. Važno je napomenuti da je ovo in situ tehnika za remedijaciju vode, zemljišta, sedimenta i vazduha. U ovom procesu specijalno odabrane biljke koriste se za ekstrakciju teških metala, radionuklida i toksičnih organskih supstanci iz zemlje i vode. Proces je zasnovan na osobini biljaka da usvajaju, akumuliraju, i/ili degradiraju konstituente prisutne u vodi, zemlji i sedimentu. Za proces fitoremedijacije koriste se različite biljke od višegodišnjih (kao što su topole i vrbe) pa do jednogodišnjih biljaka (kao što su trave, mahunarke i akvatično bilje). Neke biljke poznate su kao hiperakumulatori, zbog sposobnost da skladište velike količine toksičnih metala iako ih ne koriste u svojim metaboličkim procesima, najpoznatiji predstavnici ovih biljaka su suncokret i indijska slačica. Osim ovih biljaka za fitoremedijaciju sedimenta se mogu koristiti i bentičke mikroalge i dobijeni su veoma ohrabrujući rezultati primenom ovih algi fiksiranih na staklenim nosačima za degradaciju organskih materija.

Postoje pet osnovnih tipova fitoremedijacije:

1. Rizofiltracija – tehnika remedijacije vode u kojoj se kontaminanti asimiliraju kroz koren biljke.
2. Fitoekstrakcija – podrazumeva asimiliranje zagađujućih materija iz zemlje.
3. Fitotransformacija – primenjiva je i za zemljište i za vodu, podrazumeva degradaciju kontaminanata preko metabolizma biljaka.
4. Fitostimulacija – (bioremedijacija potpomognuta biljkama) podrazumeva stimulaciju mikrobijalane degradacije kroz aktivnost biljke u zoni korena.
5. Fitostabilizacija – koristi biljke za redukciju migracije kontaminacije kroz zemljište.

Na osnovu brojnih istraživanja na maloj skali pokazano je da fitoremedijacija može biti efikasna za remedijaciju sedimenta zagađenog različitim zagađujućim materijama kao što su: teški metali, radionuklidi, hlorovani rastvarači, naftni ugljovodonici, a naročito oni iz grupe PAH i PCB, organofosforni insekticidi, eksplozivi i surfaktanti. Liste i Felgentreu (2006) su pokazali da žitarice mogu veoma uspešno da se koriste za remedijaciju zemljišta zagađenog naftnim ugljovodonicima, a naročito sa PAH. Međutim, da bi se fitoremedijacija mogla koristiti u širokim razmerama potrebna su dalja istraživanja i razvoj ove tehnike.

Fitoremedijacija sedimenta zagađenog metalima se sprovodi gajenjem biljaka koje hiperakumuliraju metale (više od 1 g Co, Cu, Cr, Pb i Ni ili 10g Mn ili Zn po 1 g njihove suve materije). Identifikovane su različite vrste biljaka koje akumuliraju metale: *Salix spp*. (hibridne topole, severnoameričke topole i vrbe), trave, mahunarke (detelina, grašak), akvatično bilje i

DO NOT COPY

hiperakumulatori metala (suncokret, indijska slačica). Da bi se poboljšalo usvajanje metala dodaju se odgovarajući dodaci, kao što su helatni agensi, koji treba da učine metale vodorastvornim.

Fitoremedijacija organskih zagađujućih materija se ne odvija hiperakumulacijom ovih jedinjenja, već uglavnom njihovom potpunom mineralizacijom ili transformacijom u manje ili ne toksične forme. Fitoremedijacija se koristi za uklanjanje PCB, PAH, nitroarmoatičnih jedinjenja i halogenovanih ugljovodonika. Mehanizmi fitoremedijacije podrazumevaju biofizičke i biohemijske procese kao što su adsorpcija, transport i translokacija, kao i mineralizaciju i transfomaciju enzimima biljaka. Pokazano je da biljke mogu da degradiraju halogenovane ugljovodonike kao što je npr., trihloretan oksidativnim degradacionim putem, u kome učestvuju specifične dehalogenaze biljaka. Dodatno, pokazano je da se ova dehalogenazna aktivnost održava i nakon uginuća biljke. Enzimi se mogu vezati za organsku materiju sedimenta nakon uginuća biljke, na taj način doprinoseći dehalogenaznoj aktivnosti u sedimentima bogatim organskim materijama. U rizosferi koren biljaka interreaguje sa mikroorganizmima i može povećati njihovu degradacionu aktivnost obezbeđivanjem nutrijenata iz korena. Glavni nedostatak fitoremedijacije organskih jedinjenja je njihova spora dekompozicija. Dodatno ukoliko je dekompozicija nekompletna toksična jedinjenja se mogu akumulirati u biljnom tkivu odakle mogu biti oslobođeni u životnu sredinu ili uneti u lanac ishrane.

Najvažniji predstavnici drvenastih biljaka severne hemisfere koji se koriste u fitoremedijaciji su razne vrste i kultivari rodova *Salix* (vrbe) i *Populus* (topole). Pored upotrebe u smanjenju sadržaja nitrata i hlorisanih ugljovodonika u podzemnim vodama, kao i kontrole migracije kontaminanata putem podzemnih voda, topole i vrbe se koriste za fitoekstrakciju teških metala iz kontaminiranih sedimenata. Za razliku od biljaka hiperakumulatora, koje su u većini slučajeva zeljaste biljke sa malom produkcijom biomase, topole i vrbe svojom visokom proizvodnošću po biljci i po jedinici površine nadoknađuju manju akumulaciju teških metala po jedinici mase i u ukupnom zbiru premašuju količinu akumuliranih teških metala u svojim organima. Neke od njihovih osnovnih karakteristika su:

1. brzo rastu (3 do 5 metara godišnje),
2. dubina korena dostiže 5 m, a neke vrste mogu i 10 m,
3. dugo žive (25-30 godina),
4. mogu se seći nakon čega ponovo brzo izrastaju iz panja,
5. imaju veliku brzinu transpiracije (100 litara na dan za drvo staro 5 godina),
6. petogodišnja biljka može izazvati depresiju nivoa vode 140 cm/godišnje pri gustini od 1750 drveta/ha,
7. nisu deo lanca ishrane,
8. drvo može imati tržišnu vrednost tj. može se koristiti u industriji papira, nameštaja ili kao biomasa za dobijanje energije.

Odlaganje posečenog zelenog bilja, posebno ako sadrži visok nivo teških metala, može biti problem. Biljke se mogu spaljivati ili kompostirati da bi reciklirali metale. Ako se biljke spaljuju, pepeo se odlaže na deponiju za opasan otpad, ali zapremina pepela je manja od 10% zapremine koja bi nastala ako bi se spaljivao zagađeni sediment. Neki istraživači veruju da skinuto bilje eventualno može imati tržišnu vrednost ako bi se metali ekstrahovali iz njih i ponovo upotrebili, ali tržište za ove biljke zapravo ne postoji.

DO NOT COPY

Osim ekološkog značaja i pripadanja grupi „zelenih tehnologija“, ekonomski značaj fitoremedijacije je takođe veoma bitan. Troškovi fitoremedijacije sedimenta su desetostruko manji od mehaničko-fizičko-hemijskih postupaka tretmana.

Primena fitoremedijacije za zagađene sedimente je uglavnom ispitivana za izmuljene sedimente, ali takođe i za *in situ* tretman u plitkim akvatičnim ekosistemima. Izmuljeni sediment se odlaže na obezbeđene deponije. Ispitivanja fitoremedijacije na ovakvim sedimentima dala su opozitne rezultate, od 90% uklanjanja pa do negativnih rezultata, u zavisnosti od tipa zagađujuće materije i korišćene biljke za dekontaminaciju. U slučaju negativnih efekata, koren biljke doprinosi aeraciji sedimenta, što interferira visoko reduktivnim uslovima koji su potrebni za reduktivnu dehalogenaciju.

6.7.3. Faktori koji utiču na proces bioremedijacije

Faktori koji utiču na procese biodegradacije naftnih ugljovodonika u zemljištu se mogu grupisati u četri kategorije:

1. Karakteristike sedimenta (sadržaj gline, pH vrednost, temperatura, prisustvo elektron akceptora; koncentracija nutrijenata).
2. Priroda i koncentracija organskog zagađenja (hemijska struktura, koncentracija i toksičnost).
3. Mikrobiološka zajednica.
4. Procesi koji utiču na biodostupnost ugljovodonika.

Uticaj karakteristika sedimenta na efikasnost bioremedijacije. Bilo o kom tipu bioremedijacije da se radi, uspešno uspostavljanje procesa čišćenja ometano je heterogenošću sedimenta. Kritični parametar za uspešno sprovođenje bioremedijacije je propustljivost sedimenta za fluide (vodu i vazduh). Nevodeno-fazne tečnosti (naftni produkti i hlorovani rastvarači) otežavaju remedijaciju jer ometaju cirkulaciju fluida.

- *Nutrijenti* su esencijalni za metabolizam organskih materija od strane mikroorganizama. Većina istraživača preporučuje da se primenjuje 3-10 kg azota i 0,3-1 kg fosfora na 100 kg biodegradabilnog organskog ugljenika. Izvor fosfora je najčešće so fosforne kiseline, a izvor azota može biti amonijumova so, nitratna so, urea ili kombinacija različitih supstanci. Ortofosfati mogu da prouzrokuju taloženje gvožđa, kalcijuma i magnezijuma, i zato treba da se primenjuju uz veliku pažnju. Tripolifosfati rastvaraju gvožđe, kalcijum i magnezijum i u mnogo manjoj meri izazivaju blokadu sistema. Ako se koriste soli natrijuma, glina može da nabrekne i smanji propustljivost i za vodu i za vazduh.
- Većina komercijalnih bioremedijacionih sistema koristi kiseonik kao elektron-akceptor, iako se mogu koristiti i drugi elektron-akceptori za mikrobiološku razgradnju organskih jedinjenja (nitrati, sulfati, gvožđe(III)-joni).
- Bioremedijacioni sistem ne može biti praktičan pod veoma toplim i veoma hladnim vremenskim uslovima bez kontrolisanja temperature. Većina aerobnih bioloških tretmana se odvija u opsegu 4-39^{0}C. Na primer, u hladnom periodu vazduh se može produvavati u toku toplijeg dela dana ili se može produvati topao vazduh.
- Većina procesa je praktično ograničena u opsegu 5-9 pH jedinica sa optimalnim intervalom 6,5-8,5.

DO NOT COPY

Uticaj prirode i koncentracije organskog zagađenja na efikasnost bioremedijacije. Hemijska struktura kontaminanata prisutnih u zemljištu je veoma važna za određivanje brzine biodegradacije ovih jedinjenja. Što je komplikovanija struktura konstituenata naftnih produkata to je manja brzina biološkog tretmana. Alifatična i monoaromatična jedinjenja male molekulske težine se lakše biodegradiraju u odnosu alifatične i poliaromatične komponente velike molske mase. n-alkani srednje dužine (C_{10}-C_{25}) se najbrže biodegradiraju i preferirani su supstrat od strane mikroorganizama, zbog čega se smatraju toksičnijim od drugih frakcija. n-alkani dugog niza (C_{25}-C_{40}) su hidrofobna čvrsta jedinjenja koja se teško razgrađuju zbog njihove loše rastvorljivosti u vodi i male biodostupnosti, račvasti alkani se takođe degradiraju znatno sporije od odgovarajućih normalnih alkana. Brzina biodegradacije PAH zavisi u velikoj meri od njihove molekulske mase.

Brzina biodegradacije cikloalkana je promenljiva, ali je uglavnom manja od brzine degradacije alkana. Visoko kondenzovane aromatične i cikloparafinske strukture, smole, bitumen i asfaltni materijali imaju najvišu tačku ključanja, a samim tim su i najrezistentniji na biodegradaciju. Smatra se da je ovakav rezidualni materijal nakon degradacije nafte i njenih produkata analogan, i čak se može smatrati huminskim materijama. Zbog njihovih inertnih karakteristika, nerastvorljivosti i sličnosti sa humusnim materijalom malo je verovatno da ova jedinjenja predstavljaju opasnost za životnu sredinu.

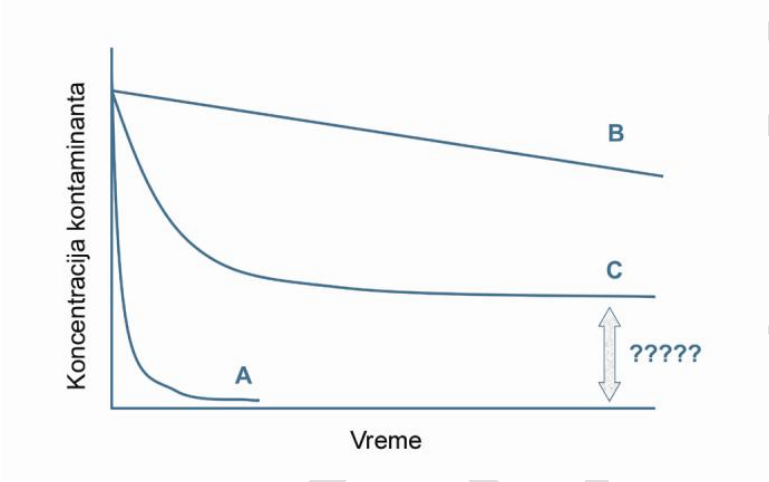
Prisustvo visokih koncentracija naftnih organskih konstituenata i teških metala u sedimentu može biti toksično i inhibirati rast i reprodukciju bakterija odgovornih za biodegradacione procese. Suprotno, veoma niske koncentracije organskog materijala će rezultirati smanjenom mikrobiološkom aktivnošću. U ovakvim situacijama zagađenje je *"nevidljivo"* za mikroorganizme s obzirom na suviše nisku koncentracija zagađenja. Visoke koncentracije kontaminanta u sedimentu ne moraju uvek izazivati negativne efekte, da li će visoke koncentracije izazvati toksične efekte na mikrobiološku populaciju zavisi i od njihovog hemijskog sastava kao i procesa kojima je naftno zagađenje podleglo.

Uticaj mikrobiološke zajednice na efikasnost bioremedijacije. Da bi uklanjanje zagađenja bilo efikasno potrebno je obezbediti odgovarajuće mikroorganizme, u dovoljno velikom broju, kao i optimalne uslove za njihov rast i razvoj kao što su dovoljne količine azota i fosfora. Najčešće se primenjuje autohtona mikroflora, koja se izoluje iz sedimenta i razmnožava u bioreaktorima. Pored kvasaca iz rodova *Candida* (*C. lipolytica, C. tropicalis*), *Hansenula, Torulopsis, Rhodotorula* i gljiva iz rodova *Aspergillus, Penicillium, Fusarium, Trichoderma* i druge, osnovnu ulogu u biodegradaciji ugljovodonika imaju bakterije, među kojima dominiraju vrste iz rodova *Pseudomonas, Vibrio, Arthrobacter, Aeromonas, Acinetobacter* i druge.

Procesi koji utiču na biodostupnost ugljovodonika. Nakon dospevanja u sediment, organski kontaminanti se gube biodegradacijom, mogu se akumulirati u bentičkim organizmima ili biti zadržani sekvestracijom na mineralnoj i organskoj materiji sedimenta. Sudbina i ponašanje organskih zagađujućih materija u sedimentu je kontrolisana sa nekoliko faktora kao što su geohemijske karakteristike sedimenta (sadržaj mineralne i organske materije) i fizičko-hemijske osobine zagađujućih materija (npr., rastvorljivost u vodi, polarnost, hidrofobnost, lipofilnost i molekulska struktura kontaminanata).

DO NOT COPY

Kontaminanti se iz sedimenta mogu uklanjati različitim brzinama i do različitog stepena. Slika 6.17 pokazuje teorijske krive gubitka za tri različita tipa kontaminanta: A predstavlja vodo rastvorne, veoma mobiline i lako biodegradabilne kontaminante; B predstavlja spori gubitak jako interaktivnih hemikalija; C predstavlja bifazno ponašanje većine kontaminanata u zemljištu, gde se gubitak javlja ali nestaje sa vremenom. Ako organske komponente koje su dospele u sediment nisu kompletno uklonjene degradacijom, onda se njihova interakcija sa komponentama sedimenta mora razmotriti, kao što je to prikazano strelicom ispod krive C (slika 6.17).



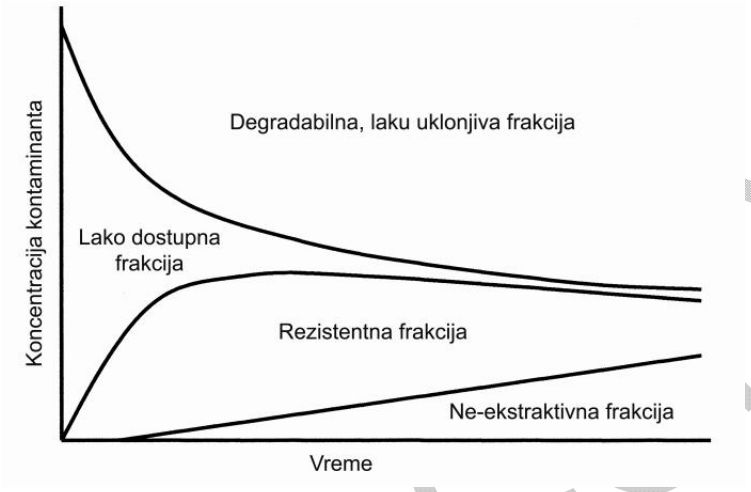
Slika 6.17. Teorijski gubitak kontaminanata iz sedimenta: A predstavlja vodo rastvorne, veoma mobiline i lako biodegradabilne kontaminante; B predstavlja spori gubitak jako interaktivnih hemiklija; C predstavlja bifazno ponašanje većine kontaminanata u sedimentu

Povećavanjem vremena kontakta između kontaminanata i sedimenta, opada hemijska i biološka dostupnost, ovaj proces se često naziva “starenje”. Slika 6.18 pokazuje uticaj kontaktnog vremena na ekstraktivnost i biodostupnost organskih zagađujućih materija u sedimentu. Tokom vremena lako dostupna frakcija (lako ekstraktabilna ili biodstupna frakcija) se smanjuje na bifazan način, tj., nešto se degradira ili gubi iz sedimenta, a nešto se transformiše u rezistentnu frakciju. Sadržaj rezistentne frakcije raste, ona se može osloboditi samo specifičnim i ponekad agresivnim ekstrakcijama, što je praćeno sporim porastom neekstraktivne frakcije.

Na interakciju između sedimenta i zagađujućih organskih materija utiče organska materija iz sedimenta (njena količina i njena priroda; neorganski konstituenti (sadržaj gline), distribucija pora i struktura; mikrobiološka aktivnost i koncentracija kontaminanta. Glavni mehanizmi starenja su sorpcija i difuzija (kolektivno nazvane sekvestracija), koje predstavljaju interakciju između kontaminanata i čvrste frakcije u sedimentu, uglavnom mineralne i organske frakcije. Ovo zajedno sa fizičko hemijskim osobinama kontaminanta, u velikoj meri određuje brzinu i stepen starenja u zemljištu.

Organski kontaminanti generalno prolaze kroz dve kinetičke faze u sedimentu (slika 6.18). Inicijalno, deo kontaminanta može biti sorbovan brzo (reda veličine minuta ili nekoliko sati), dok se preostala frakcija sorbuje znatno sporije tokom nedelja ili meseci. Inicijalna, brza sorpcija je generalno posledica vezivanja vodoničnim vezama i van der Valsovim silama,

mehanizmi koji se odvijaju momentalno nakon kontakta ugljovodonika sa površinom sedimenta. Organski kontaminanti se u sedimentu najčešće vezuju kovalentnim vezama, što rezultuje stvaranjem skoro ireverzibilne inkorporacije u sediment. Međutim, s obzirom da je sorpcija organskih zagađujućih materija vođena raspodelom između rastvorne faze i faze organske materije, specifične interakcije između sorbata i sorbenta dovode do toga da je uticaj hemisorpcije na ove kontaminante minimalan.



Slika 6.18. Uticaj kontaktnog vremena na ekstraktabilnost i biodostupnosti kontaminanta

Dva koncepta su predložena za opisivanje sekvestracije organskih kontaminanata u sedimentu: (1) difuzija kroz organsku materiju i (2) sorpciono-usporena difuzija u pore.

Difuzija u organsku materiju. Za zemljišnu organsku materija se smatra da sadrži gumenu i staklastu fazu, obe ove faze sadrže mesta za rastvaranje. Za staklastu fazu se smatra da sadrži krute otvore (rupe) gde kontaminanti mogu interreagovati sa organskom materijom. Kontaminant na taj način difunduje u kompleksnu strukturu, tj., dolazi do sekvestracije u organskoj materiji.

Sorpciono-usporena difuzija. Difuzija kontaminanta kroz pornu vodu u sediment je usporena sorpcijom na površini nano- i mikropora u sedimentu koje sadrže malo organske materije. Brzina difuzije zavisi od veličine čestica zemljišta, poroznosti pora, i sternih smetnju unutar pora. Površina sedimenta može dramatično da smanji aktivnost prirodnih mikroorganizama. Ta površina može da promeni dostupnost organskih jedinjenja, koncentraciju različitih organskih i neorganskih nutrijenata, pH, odnos kiseonika, zadrži inhibitore, mikroorganizme ili smanji aktivnost ekstracelularnih enzima. Aktivna površina mogu biti minerali gline, organske frakcije (ili huminske materije) sedimenta, druga kompleksna jedinjenja ugljenika ili nekad amorfni gvožđe- ili aluminijum-oksidi ili hidroksidi. Glavni procesi sorpcije odvijaju se na površini minerala gline i huminskih materija, jer oni mogu da imaju veliku površinu. Po jedinici mase, na primer, gram gline ima površinu od 20-80 m^2.

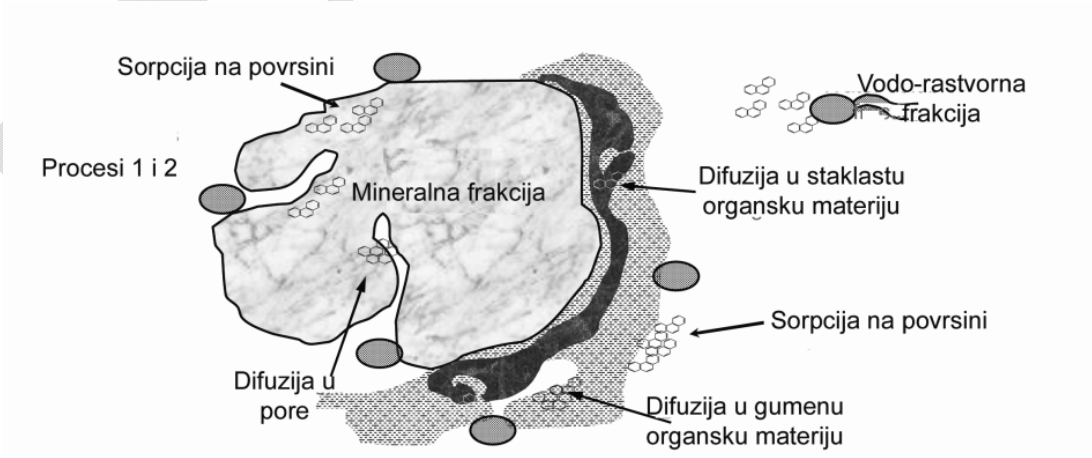
Biodostupnost. Termin „biodostupnost“ odnosi se na frakciju hemikalija u sedimentu koja se može usvojiti ili transformisati živim organizmima. Dva važna faktora određuju količinu hemikalija koja je biodostupna: (1) brzina transfera posmatranog jedinjenja do žive ćelije (transfer mase) i (2) brzina usvajanja i metabolizam (intristička aktivnost ćelija).

Biodostupnost nekog jedinjenja se određuje kao odnos transfera mase i intrističke aktivnosti biote. Biodostupnost se takođe definiše kao stepen do koga jedinjenja mogu slobodno da se kreću u ili na organizam, ovakva definicija je najbolje korišćena u kontekstu specifičnih organizama zbog toga što je poznato da se biodostupnost razlikuje između organizama i jednakih vrsta. Određivanje biodostupnosti kontaminanta u zemljištu od esencijalne je važnosti za razumevanje rizika uzrokovanog kontaminantima i za određivanje potrebnih mera za uspešnu bioremedijaciju.

Kao što je već rečeno sekvestracija i starenje organskih kontaminanata u sedimentu redukuje biodostupnost organskih jedinjenja što rezultuje stvaranjem nedegradabilnog reziduala u sedimentu. Kontaminanti koji su podlegli procesu sekvestracije i starenja nisu dostupni za biodegradaciju u sedimentu čak iako su sveže dodata jedinjenja još uvek biodegradabilna. Sorpcija je glavni faktor koji sprečava kompletnu bioremedijaciju ugljovodonika u sedimentu. Spora sorpcija dovodi do toga da frakcija organskih kontaminanata postaje rezistentna na desorpciju i raste njena prezistentnost u organskom matriksu zemljišta. Sledeće hipoteze su predložene kao objašenjenje za starenje:

1. Ostarela frakcija proističe od spore difuzije organskih kontaminanata u čvrstoj frakciji organske materije u sedimentu.
2. Kontaminant sporo difunduje kroz sediment i postaje sorbovan i zarobljen u nano- i mikroporama sedimenta (slika 6.19).

Naravno, može doći do sekvestracije kontaminanta kombinacijom oba gore pomenuta mehanizma. Jednostavnije, starenje može biti povezano sa kontinualnom difuzijom organskih zagađujućih materija u male pore gde se organski molekuli zadržavaju sorpcijom. Ovo objašnjava opadanje ekstraktabilnosti i biodostupnosti organskih zagađujućih materija. Ovo takođe znači da organska jedinjenja koja su bila u kontaktu sa zemljištem dugo vremena najverovatnije nisu dostupna za ljude, životinje i biljke. Međutim, još uvek nije poznato koliko dugo će ova frakcija ostati u ovom stanju ili da li će se kontaminanti remobilizovati i postati ekstraktabilni i biodostupni.



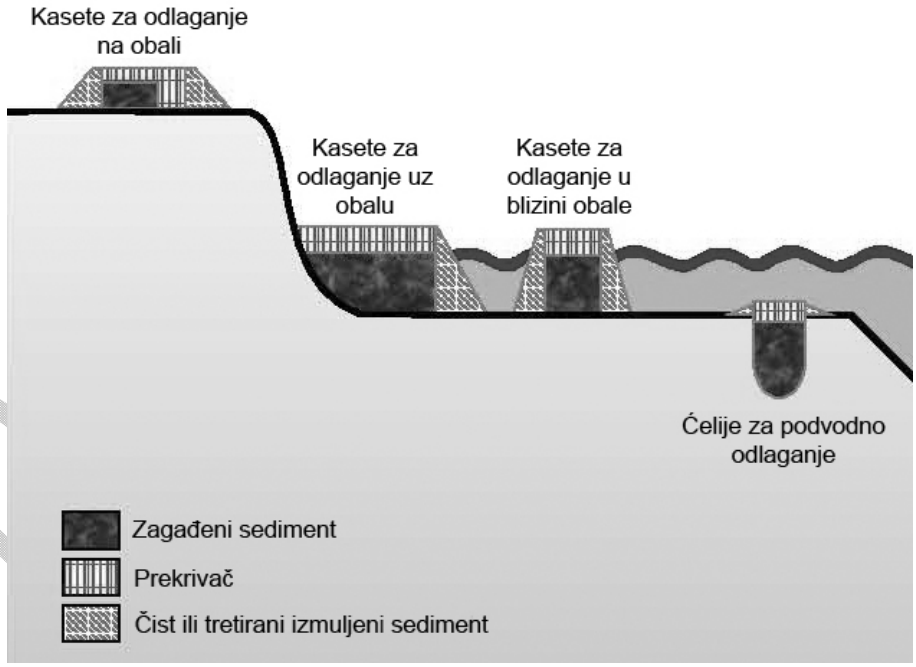
Slika 6.19. Fizičko ponašanje kontaminanta u sedimentu

6.8. Opcije deponovanja zagađenog/tretiranog sedimenta

Odlaganje sedimenta podrazumeva smeštanje izmuljenog materijala na odabranu lokaciju uz dodatno obezbeđenje da se zagađenje ne raširi. Postoji nekoliko opcija za trajno i privremeno odlaganje izmuljenog sedimenta (slika 6.20):

1. Odlaganje zagađenog/tretiranog sedimenta na deponije - najčešće primenjivana opcija odlaganje izmuljenog materijala,
2. Odlaganje zagađenog/tretiranog sedimenta u kasete locirane uz samu obalu ili u blizini obale,
3. Odlaganje zagađenog sedimenta u zatvorene ćelije u akvatičnim ekosistemima.

Odlaganje zagađenog/tretiranog sedimenta na komercijalne deponije. Odlaganje zagađenog/tretiranog sedimenta u kontrolisane deponije je najčešće primenjivana opcija odlaganja sedimenta. Smatra se ekonomski isplativom i veoma je pogodna zbog smanjenja mogućnosti migracije zagađujućih materija. Troškovi predtretmana, transporta (lokacija deponije za odlaganje sedimenta može biti kilometrima udaljeno od mesta izmuljivanja), dugoročnog monitoringa i ograničene dostupnosti prostora za odlaganje izmuljenog materijala povećavaju ukupnu cenu ove opcije odlaganja izmuljenog materijala. Iako je predtretman sedimenta (najčešće solidifikacija/stabilizacija zagađenog sedimenta) u najvećem broju slučajeva potreban pre njegovog odlaganja na deponiju, tretman se generalno ne vrši na samoj deponiji.



Slika 6.20. Opcije odlaganja izmuljenog sedimenta

Izolovane deponije za odlaganje sedimenta treba da budu locirane dalje od naseljenih mesta i prekrivene čistom zemljom da divlje životinje i ljudi ne mogu da dopru do kontaminiranog sloja. Teren pored kanala je često glinovit, debljine od nekoliko metara. Time se sprečava prodor zagađujućih materija u podzemne vode. U slučaju porozne podloge i toksičnog

sedimenta koriste se zaštitne folije za sprečavanje isparavanja i oticanja toksičnih komponenti, očuvanje temperature biološke reakcije, sprečavanje UV degradacije do toksičnih komponenti. Folije mogu biti od različitih materijala – npr. od polietilena, polipropilena.

Jedan od preduslova za odlaganje je “bez suvišne vode", odnosno, sediment se prvo mora obezvodniti. Kada se iskopavanje vrši bagerom refulerom onda se u svaka 3 m^3 iskopanog materijala nalazi 1 m^3 čvrste faze (neto) jer se sediment meša sa vodom tokom procesa refulisanja u odnosu od oko 1 prema 2. Sa malim tipom bagera refulera neto proizvodnog kapaciteta od 100 m^3/s, može da se transportuje 300 m^3 izvađenog materijala. Zato prilikom određivanja dimenzija deponija treba da se uzmu u obzir i ove, relativno velike količine dodatne vode. Pored toga, treba da se izgrade i posebne instalacije za odvodnjavanje suvišne vode, a proces odvodnjavanja će trajati duže nego u slučaju deponovanja "suvljeg" iskopanog materijala.

Prilikom odabira lokacije za objekat za odlaganje treba da se razmotre sledeće karakteristike: osobine zemljišta, nivo podzemne vode, tok podzemne vode, meteorološki i klimatski uslovi, ekološki aspekti, vizuelni aspekti.

Osobine zemljišta. Stabilnost objekta za odlaganje u mnogome zavisi od osobina zemljišta. Retencioni nasipi i slojevi deponovanog nanosa mogu značajno da opterete podlogu (podtlo) i izazovu probleme sa konsolidovanjem i stabilnošću. Za svaku lokaciju moraju da se znaju podaci o čvrstoći zemljišta, stabilnosti, osobinama konsolidovanja i propustljivosti. Tip zemljišta (npr. glina, pesak, oranice) je glavna varijabila koja utiče na stope i puteve kretanja podzemnih voda. Važna promenljiva za ocenjivanje kretanja teških metala je pH vrednost (stepen kiselosti), kao i kapacitet razmene katjona.

Nivo podzemne vode. Za predviđanje pravca kretanja podzemnih voda i padova nivoa vodenog ogledala važno je da se vode sezonske mape sa hidroizohipsama i pijezometrijskim površinama. Posebno treba voditi računa da ne dođe do poremećaja ovog procesa kada se podzemna voda koristi za potrebe vodosnabdevanja.

Tok podzemne vode. Za predviđanje brzine i pravaca toka podzemnih voda važno je imati potrebne informacije o propustljivosti i poroznosti podpovršinskih slojeva, u kombinaciji sa podacima o padovima nivoa vodenog ogledala.

Meteorološki i klimatski uslovi. Padavine, sa godišnjim, sezonskim ili mesečnim kišama i snežnim padavinama, su još jedan važan faktor za određivanje bilansa voda za datu lokaciju. Za utvrđivanje bilansa voda lokacije, važnu ulogu ima i isparavanje. Zato treba da se prati temperatura po godišnjim dobima, vetrovi, itd. Pored uticaja na podzemne vode, objekti za odlaganje mogu da imaju potencijalan negativni uticaj na ekološke i vizuelne aspekte.

Ekološki aspekti. Sve potencijalne lokacije za odlaganje sedimenta bi trebalo da se biraju na osnovu niske vrednosti korišćenja zemljišta - nekultivisano, neplodno zemljište tako da se izgradnjom deponije za odlaganje sedimenta ne utiče negativno na podzemlje. Pošto su u pitanju uvek zatvorene deponije, gornji deo deponije može da se koristi za različite namene (sem za gajenje ratarskih kultura). Najvažniji aspekt je sprečiti ulazak zagađujućih materija u

DO NOT COPY

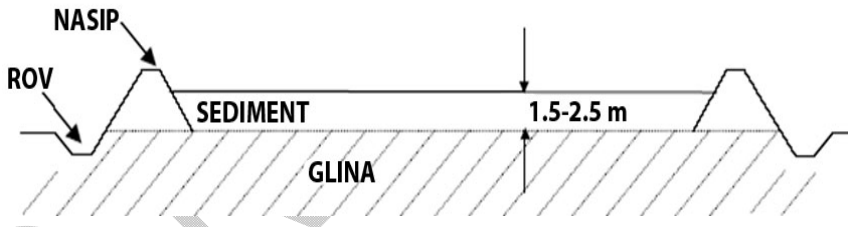
lanac ishrane. Iz tog razloga, deponija za odlaganje sedimenta treba da bude dobro izolovana.

Vizuelni aspekti. U opštem izgledu krajolika, deponija za odlaganje obično izgleda kao brežuljkast element u generalno ravnom prostoru. U konačnom rešenju, vegetacija postavljena na i ispred deponije može da stopi u okolni pejzaž. Veličina i dizajn deponije za odlaganje sedimenta je specifična i uslovljena je izabranim prostorom i zavisi od same lokacije, prirode podtla, prirode i količine nanosa koji treba da se deponuje, kao i kako će deponija za odlaganje da se koristi ili funkcioniše kada se popuni i kada se u nju više ne bude odlagao izmuljen sediment.

U oblastima gde je tlo više peskovito, moraju da se koriste vodonepropusni oblagajući materijali prilikom izgradnje objekta za odlaganje da bi se sprečilo curenje zagađene vode u podzemne vode. Na osnovu karakteristika podtla, mogu se razlikovati dva tipa objekata za odlaganje:

1. Deponije na prirodno glinovitom sloju (bez obloge).
2. Deponije sa veštačkim izolacionim slojem.

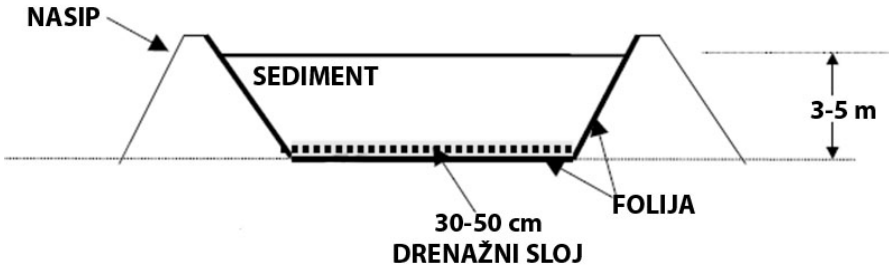
Glina-ilovača je veoma nepropustan materijal koji garantuje prirodnu izolaciju i sprečava procurivanje kontaminirane vode u podzemne vode (slika 6.21). Ista glina se može koristiti i kao pokrivač za deponiju. U slučaju da nema pogodnog glinovitog sloja može se transportovati glina sa najbližeg lokaliteta i formirati glinoviti vodonepropusni sloj. Zatim se formiraju ivice deponije od istog glinovitog materijala.



Slika 6.21. Konstrukcija deponije sa podlogom od gline

Ukoliko ne postoji prirodna izolacija sa glinom, jedno od alternativnih rešenja je postavljanje veštačkog izolacionog sloja (HDPE) po dnu objekta da bi se sprečila infiltracija atmosferske vode u podtlo ispod objekta (slika 6.22). Ovakav objekat je viši i mnogo skuplji od prirodnog objekta. Preko veštačke obloge mora da se postavi sloj peska ili drugog propusnog materijala za dreniranje da bi se smanjio pritisak vode. Zatim se postavljaju cevi za odvodnjavanje u koje se sakuplja suvišna voda, koja se zatim ispumpava i odvodi ili preko postrojenja za prečišćavanje ili nazad u vodno telo.

DO NOT COPY



Slika 6.22. Konstrukcija deponije sa podlogom od folije

Deponija može da bude pokrivena čistom prirodnom zemljom, ali se, za ovu svrhu, koristi i HDPE obloge. Preporučuje se, ipak, određeni oprez jer, u tom slučaju, gasovi koji mogu da se stvore unutar deponije neće moći da izađu pa će se akumulirati ispod gornje obloge. To znači, da uvek postoji rizik da će doći do oštećenja obloge. Drugi nedostatak postavljanja gornje obloge je mnogo teže otkrivanje procurivanja u gornjem sloju.

Tokom hidrauličkog popunjavanja deponija sa izmuljenim materijalom koji se transportuje direktno sa bagera kroz cevovode ili preko hidroforskih pumpi, u mulj ulazi velika količina vode (noseće vode). Ova suvišna voda se ne sme ispuštati u kanal, odnosno, mora se držati u deponiji sve dok se deponovani materijal ne slegne. Danas se na tržištu nude sredstva za ubrzavanje taloženja na deponijama, ali se time još više povećavaju potrebni troškovi za deponije. Ukoliko se deponija popunjava materijalom transportovanim kamionima, onda ovi dodatni troškovi nisu potrebni.

Kod glinastog sastava zemljišta, potrebno je da prođe nekoliko godina da bi se proces odvodnjavanja završio, u zavisnosti od deponije. U tom periodu, deponija treba da je prekrivena slojem nezagađene ilovače da bi se sprečio proces razmene zagađenog materijala sa životnom sredinom.

U zavisnosti od daljeg planiranog korišćenja, deponije mogu da se ograde i da se postave znaci upozorenja da ne bi došlo do neovlašćenog korišćenja, ili, pak, može tako da se uredi da se koristi kao zona za rekreaciju i razonodu za lokalno stanovništvo. Kontrolisan pristup javnosti ovom prostoru se može obezbediti uređivanjem livada i pešačkih staza preko samog objekta. Može se zasaditi i rastinje sa plitkim korenjem, dok rastinje sa dubokim korenjem i prisustvo životinja koje kopaju jazbine u zemlji nije poželjno jer oni mogu da unište prekrivni sloj i mobiliziraju kontaminirajuće materije, koje mogu da uđu lanac ishrane. Takođe, konstrukciju deponije je potrebno prilagoditi mogućoj budućoj eksploataciji sadržaja za građevinski materijal (solidifikacija kontaminiranog materijala) ili za fitoremedijaciju.

Generalno govoreći, vlasnik deponije je odgovoran za deponije i za zagađeni materijal unutar njega. U tom smislu, monitoring i održavanje su izuzetno važni faktori koji podrazumevaju dugoročno planiranje i raspoloživa finansijska sredstva. Pored svake deponije, a i u samoj deponiji potrebno je izgraditi pijezometre za kontrolu hermetičnosti deponije i njenog uticaja na okolinu (posebno podzemnu vodu). Odabir mesta pijezometara vrši se za svaku deponiju posebno, na osnovu uslova na terenu (visine podzemnih voda, toka podzemnih voda i položaja deponije u odnosu na tok reke i obližnju sekundarnu kanalsku mrežu).

DO NOT COPY

Pre korišćenja ovih prostora, moraju se potpisati ugovori sa vlasnicima zemljišta (najcešce lokalne opštine). To se može izbeći deponovanjem kontaminiranog materijala uz branjenu stranu nasipa, u delu depresija koje su ostale nakon izgradnje odbrambenih nasipa. U tom slučaju, i ovi prostori bi trebali da se zaštite i da se formiraju zatvoreni sistemi za odlaganje odvodnjene vode.

Odlaganje zagađenog/tretiranog sedimenta u kasete. Odlaganje zagađenog/tretiranog sedimenta u kasete koje predstavljaju izgrađene delimično uronjene objekte u vodi koji služe za trajno ili privremeno odlaganje sedimenta. Kasete za odlaganje sedimenta se razlikuju od deponija za čvrst otpad, one su specijalno za odlaganje izmuljenog sedimenta i uzimaju u obzir unikatne osobine sedimenta kao što su veći sadržaj vode i vraćanje viška vode kao efluenta u površinske vode. Međutim, ako je neophodno, kasete mogu biti dizajnirane sa kontrolnim merama, kao što je postavljanje folija ili prekrivača, kako bi se obezbedila ista efektivnost zadržavanja materijala kao kod kontrolisanih deponija.

Postoje tri opcije za izgradnju kaseta:

1. Kasete locirane na samoj obali – u ovom slučaju ove kasete predstavljaju deponiju koja je locirana na samoj obali i koja je konstruisana za unikatne osobine sedimenta,
2. Kasete locirane uz samu obalu – u ovom slučaju jednu stranu kasete čini obala, tako da je kaseta jednim delom na obali, a drugim u vodi (slika 6.20).
3. Kasete izgrađene u blizini obale – u ovom slučaju sve strane kasete su veštački napravljene tako da čine ostrvo tj., kaseta je fizički odvojena od obale (slika 6.20).

Kasete za odlaganje sedimenta takođe variraju u veličini, tipu i načinu punjenja. Izolacija izmuljenog materijala od okolne vode i zemljišta razlikuje ovu tehniku od drugih načina odlaganja. Kasete za odlaganje sedimenta se formiraju izgradnjom obodnih nasipa, zagata i zavesa od talpi. Nasipi mogu biti izgrađeni od čistog materijala zemlje, peska ili kamena ili kombinacijom ova tri materijala. Zagati predstavljaju ćelje izgrađene najčešće od čelika, koje se pune peskom, šljunkom ili izmuljenim materijalom, a takođe se mogu postaviti tako da formiraju kasete za odlaganje sedimenta. Zavese od talpi za formiranje kaseta mogu da se prave od različitih materijala (čelik, beton, drvo ili plastika), pri čemu se u poslednje vreme daje prednost plastičnim talpama zbog njihovih brojnih prednosti kao što su: dugotrajnost, mogu da se proizvedu od reciklirane plastike, originalni izgled je održiv tokom vremena, otpornost na hemikalije, glodare, crve (za razliku od drveta), nema troškova održavanja, mogu se formirati zakrivljeni zidovi. Zagađeni/tretirani sediment se smešta u izgrađene kasete i prekriva se sa pokrivačem male permeabilnosti kao što je npr., geotekstil. Dodatno ukoliko izmuljeni materijal, ili njegov deo, nije zagađen, a sadrži frakcije peska ili šljunka, on se može iskoristiti za izgradnju nasipa.

Izmuljeni materijal može biti smešten u kasete na nekoliko načina, najčešće hidrauličkim i mehaničkim putem. Hidrauličko punjenje kasete podrazumeva punjenje direktno iz cevovoda hidrauličkih pumpi za izmuljivanje, diskontinualno iz rezervoara bagera ili diskontinualno iz refilera materijala iz barži. Ovakav način punjenja kaseta će proizvesti veliki protok efluentne vode, otprilike jednak protoku influenta. Neke kasete mogu biti dizajnirane tako da omoguće protok efluentne vode kroz nasip. Izmuljeni materijal može biti smešten u ćelije direktno

DO NOT COPY

mehaničkim putem iz barži ili kamiona. Iako ovakav vid punjenja podrazumeva nastajanje minimalne količine efluentne vode, ipak može biti potrebno ispuštanje određene količine efluenta, naročito ako u kaseti za odlaganje ima vode, što je čest slučaj kada su kasete napravljene u vodi.

Odlaganje izmuljenog materijala u kasete predstavlja znatno jeftiniju opciju od odlaganja izmuljenog sedimenta na deponije, čemu u mnogome doprinose niži troškovi transporta. Dodatno, za razliku od deponija, u okviru kaseta moguć je tretman sedimenta na samom mestu njegovog odlaganja. Nedostatak ove opcije odlaganja sedimenta je da se zagađujuće materije ne uklanjaju ili uništavaju zbog čega postoji mogućnost curenja zagađujućih materija u akvatičnu sredinu, potreban je dugoročni monitoring, nove kasete za odlaganje je teško uspostaviti i u najvećem broju slučajeva potreban je predtretman solidifikacije/stabilizacije pre odlaganja sedimenta.

S obzirom da, kako je to već napomenuto, zagađujuće materije ostaju u odloženom sedimentu, putevi i načini migracije zagađujućih materija iz kaseta sa izmuljenim materijalom, kao i njihov potencijalni uticaj na životnu sredinu se moraju razmotriti. Za ovu svrhu razvijeni su brojni laboratorijski testovi, od kojih se neki primenjuju rutinski, dok su neki još u fazi ispitivanja. Putevi migracije zagađujućih materija predstavljaju načine migracije zagađujućih materija od interesa, koje potiču iz izmuljenog sedimenta, u životnu sredinu. Mogući putevi migracije iz kaseta napravljenih na obali su:

- ispuštanje efluenta u površinske vode prilikom punjenja i kasnijeg taloženja i obezvodnjavanja,
- erozija sa površine,
- oceđivanje zagađujućih materija do podzemnih voda,
- isparavanje zagađujućih materija u atmosferu,
- direktno usvajanje od strane biljaka i životinja koji žive u izmuljenom materijalu, a kao posledica ovoga dolazi do uključivanja zagađujućih materija u lanac ishrane.

Efekat migracije zagađujućih materija na kvalitet površinske i podzemne vode, vazduha, zemljište i biljke i životinje zavisi od karakteristika izmuljenog materijala, upravljanja i operacija sprovednih na lokalitetu tokom i nakon punjenja, i potencijalno prisutnih receptora u kasetama za odlaganje.

Primarna prednost kaseta koje su napravljenje uz samu obalu je u tome da izmuljeni materijal ostaje u zasićenoj zoni u kojoj preovlađuju anaerobni uslovi, usled čega je migracija zagađujućih materija minimalna. Nedostatak ove opcije odlaganja predstavlja promena nivoa vode što dovodi do ispumpavanja vode kroz permeabilne nasipe, usled čega može doći do migracije rastvorljivih konstituenata iz izmuljenog materijala.

Izmuljeni materijal iz bilo koja tri tipa konstrukcije kaseta može biti stanište za akvatične, močvarne i zemljišne organizme.

Odlaganje zagađenog sedimenta u zatvorene ćelije u akvatičnim ekosistemima. Zatvorene ćelije u akvatičnim ekosistemima predstavljaju uronjene ćelije za odlaganje izmuljenog sedimenta u okviru akvatičnog ekosistema koje su strateški smeštene u prirodne ili veštačke (iskopane rupe ili jame) depresije slika 6.20. Predtretman ili tretman se obično ne

DO NOT COPY

zahteva za ovaj vid odlaganja sedimenta. Prekrivanje ovih ćelija nakon punjenja minimizuje oslobađanje zagađujućih materija. Nedostatak ove opcije odlaganja sedimenta je da se nove ćelije teško uspostavljaju, zagađujuće materije se ne uklanjaju ili stabilišu pa može doći do njihovog oslobađanja prilikom smeštanja zagađenog sedimenta u ćelije, postoji opasnost od oštećenja prekrivača prilikom nevremena i potreban je dugoročni monitoring. Zagađujuće materije mogu biti oslobođene u vidu talasa mulja izvan granica ćelije, ili u vodu ili vazduh prilikom smeštanja sedimenta. Drugi vidovi ispuštanja odnose se praktično na procese koji su opisani kod *in situ* prekrivanja, kao što su erozija prekrivača ili kretanje zagađujućih materija kroz prekrivač. Iz ovog razloga kada god se razmatra ova opcija odlaganja sedimenta brzina i potencijalni efekti oslobađanja zagađujućih materija se moraju razmotriti.

Za odabir lokaliteta za ovaj vid odlaganja sedimenta moraju se razmotriti faktori kao što su karakteristike ekosistema, ekonomska i operaciona izvodljivost. Odabrani lokalitet za odlaganje ne sme da narušava ili ometa komercijalnu upotrebu akvatičnog ekosistema, kao ni da ima neželjene efekte na dati ekosistem. U cilju procene mogućnosti korišćenja odabranog lokaliteta za podvodno odlaganje trebalo bi sakupiti sledeće informacije:

- fizičke, hemijske i biološke karakteristike dna (npr. topografija, redoks uslovi, bentički organizmi),
- fizičke, hemijske i biološke karakteristike vodene kolone (npr. hidrodinamika, sadržaj rastvorenog kiseonika itd.),
- blizina: lokaliteta prirodnih lepota ili lokaliteta od istorijskog i kulturnog značaja, područjima od specijalnog naučnog ili biološkog značaja, područja za rekreaciju, područja za ribolov, migracionih puteva akvatičnih organizama itd.

Navedene informacije neophodne su kako bi se procenila sudbina i uticaj odloženog materijala na dati akvatični ekosistem. Fizički uslovi vodnog tela u okolini ćelije za odlaganje će odrediti transport i sudbinu izmuljenog materijala. Fizičko-hemijske karakteristike će odrediti mobilnost i biodostupnost zagađujućih materija u odloženom materijalu. Priroda i distribucija biološke zajednice u okolini mesta za odlaganje će definisati prirodu efekata koji se mogu očekivati. Pažljivim razmatranjem ovih faktora mogu se odrediti procesi u životnoj sredini koji dominantno utiču na raznošenje materijala sa mesta odlaganja.

6.8.1. Mere i aktivnosti za bezbedno izmuljivanje i odlaganje sedimenta sa procenom uticaja radova na okolinu

Primena bilo koje ex-situ remedijacione tehnologije za zagađeni sediment zahteva sprovođenje serije koraka (izmuljivanje, transport, predtretman/tretman, odlaganje), od kojih svaki nosi izvesne rizike u pogledu potencijalnih gubitaka polutanata. Tokom izmuljivanja neminovno dolazi do oslobađanja polutanata, pri čemu količina gubitaka zavisi od primenjene tehnike izmuljivanja. Postoje tri osnovna puta gubitaka polutanata:

1. **Resuspenzija sedimenta.** Polutanti vezani za suspendovane čestice bivaju transportovani i ponovno istaloženi na lokacijama udaljenim od mesta izmuljivanja; oslobađanje polutanata u rastvorenom obliku u površinsku vodu zbog mešanja površinske vode sa pornom vodom u kojoj se nalaze polutanti u rastvorenom obliku, kao i zbog desorpcije polutanata usled pomeranja ravnoteže sediment/voda i promene fizičko-

DO NOT COPY

hemijskih uslova sredine; transfer polutanata u atmosferu usled isparavanja lako isparljivih polutanata.

2. **Gubitke tokom transporta** je jednostavnije kontrolisati nego predvideti jer se gubici dešavaju usled akcidentnih izlivanja i curenja, događaja koje je teško, ako ne i nemoguće, predvideti. Izlivanja i curenja će prouzrokovati gubitke suspendovanih čestica i rastvorene frakcije polutanata. Volatilizacija je jedan od puteva kontaminacije koji se donekle može predvideti i kontrolisati.
3. **Gubici tokom predtretmana/tretmana.** Ispuštanje efluenta tokom operacije izmuljivanja i aktivnog punjenja deponije, odnosno primarnog sedimentacionog bazena; otpadni tok proizveden u procesu predtretmana i/ili tretmana sedimenta; izluživanje sa deponije izmuljenog materijala; površinsko oticanje sa deponije izmuljenog materijala

Ovi gubici mogu usloviti degradaciju kvaliteta vode, zemljišta i vazduha i ispoljavanje dodatnih negativnih ekotoksičnih efekata na okolinu. Mogućnost predviđanja gubitaka polutanata u bilo kojoj gore navedenoj komponenti remedijacionog procesa veoma je važno za ocenu predložene menadžment strategije.

Jasno je da za predviđanje gubitaka tokom izmuljivanja u obzir treba uzeti brojne faktore, od vrste i osobina opreme koja se koristi, pa do osobina samog sedimenta i interakcija u sistemu sediment-voda. Ova predviđanja zahtevaju niz pojednostavljenih pretpostavki o relativnom značaju ovih faktora i interakcija, kao i niz ekstrapolacija kompleksnih uslova sredine. Najtačniji način procene količine polutanta koji tokom izmuljivanja dospevaju u površinsku vodu usled rastvaranja jesu direktna merenja, podržana laboratorijskim testovima u kojima se simuliraju uslovi mešanja i razblaživanja. Ova merenja su ključna za bolje razumevanja oslobađanja polutanata na mestu izmuljivanja.

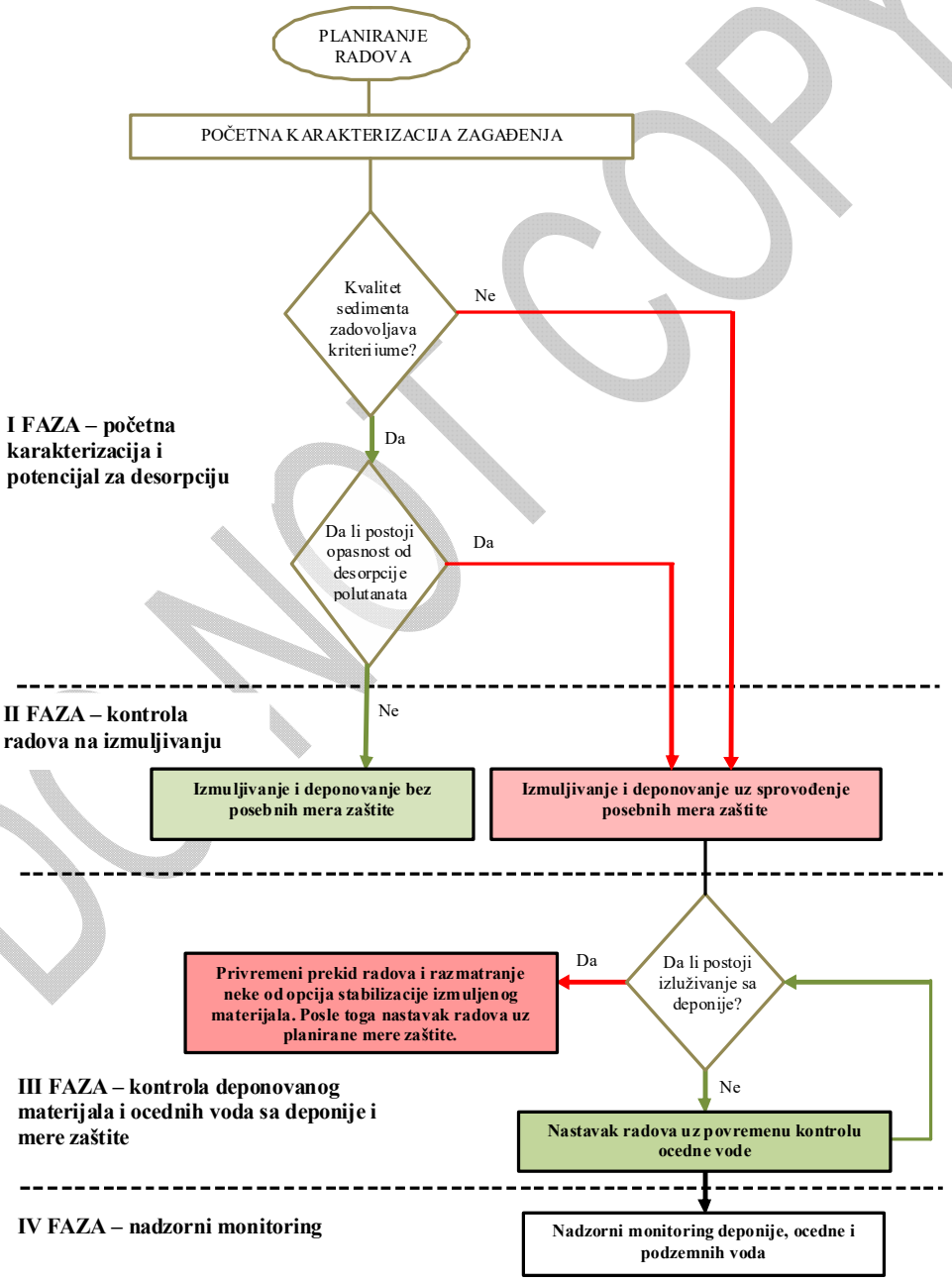
Na slici 6.23 predstavljen je **algoritam** koji definiše niz koraka koje je neophodno sprovesti kada se neki lokalitet želi bezbedno izmuljiti. **Cilj predloženog algoritma jeste minimiziranje negativnih uticaja radova na izmuljivanju sedimenta na kvalitet površinske vode usled resuspenzije i rastvaranja akumuliranog zagađenja, kao i tokom odlaganja izmuljenog materijala**. Predloženi algoritam uključuju 4 faze:

1. **Početna karakterizacija zagađenja i procena rizika od potencijalne desorpcije polutanata**, da bi se predvideli rizici do kojih može doći tokom izvođenja radova,
2. **Kontrola radova na izmuljivanju** – ukoliko se prethodnom fazom utvrdi da je sediment zagađen i/ili postoji opasnost od desorpcije polutanata, neophodno je izmuljivanje zagađenog sedimenta izvesti uz sprovođenje hemijske analize vode i suspendovanih materija tokom izvođenja radova, na mestu izvođenja radova i nizvodno od mesta izvođenja radova kako bi se pratio uticaj radova na kvalitet vode nizvodno.
3. **Kontrola deponovanog materijala i ocedne (izlužene) vode sa deponije** – ukoliko se vrši izmuljivanje zagađenog sedimenta, neophodno je izvršiti analizu deponovanog materijala i ocedne vode da bi se procenio uticaj od širenja zagađujućih materija u okolinu. Ukoliko se na osnovu rezultata hemijske analize proceni da izmuljeni materijal i/ili ocedna voda sadrže zagađujuće materije u koncentracijama koje mogu ugroziti okolno zemljište i podzemne vode, neophodno je uspostaviti nadzorni monitoring deponije, a

DO NOT COPY

dodatno, ukoliko je rizik visok, moguće je razmotriti neku od opcija tretmana izmuljenog materijala.

4. **Nadzorni monitoring deponije i podzemne vode** – periodično je neophodno je izvršiti analizu deponovanog materijala, ocedne vode i uzoraka podzemne vode u okolini deponije. Nadzorni monitoring bi trajao sve dok postoji rizik od širenja zagađujućih materija u okolinu, tj. sve dok su koncentracije zagađujućih materija u deponovanom materijalu i/ili ocednoj vodi takve da mogu ugroziti okolinu. U tom slučaju mogu se razmotriti neke od opcija tretmana izmuljenog materijala, ako u prethodnoj fazi to nije učinjeno.



Slika 6.23. Algoritam za bezbedno izmuljivanje sedimenta

DO NOT COPY

Literatura

1. Aken, B.V. (2008) Transgenic plants for phytoremediation: helping nature to clean up environmental pollution, *Trends Biotechnol.* **26,** 225–227
2. Alexander, M. (2000) Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants, *Environmental Science and Technology* **34**, 4259–4265
3. Anon. (2000) *Flue gas desulphurization (FGD) technologies*, Cleaner coal technology program, Technology status report 012, Department of trade and industry
4. Anon. (2002) Tech Data Sheet Naval Facilities Engineering Command Washington, DC 20374-5065 Contaminated Sediments at Navy Facilities: Cleanup Alternatives
5. Anon. (2012) *Guidance document on control techniques for emissions of sulphur, NOx, VOCs, dust (including PM10, PM2.5 and black carbon) from stationary sources.* Dostupno na: https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2012/air/WGSR_50th/Informal/Informal_document_no2_stationary_sources_rev.pdf
6. Anon. (2020) *Global CO_2 emissions in 2019*, International Energy Agency. Dostupno na: https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019
7. Baig, S., Yousaf M. (2017) Coal Fired Power Plants: Emission Problems and Controlling Techniques, *Journal of Earth Science & Climatic Change* **8:7**
8. Balba M.T., Al-Awadhi N., Al-Daher R. (1998) Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation, *J. Microbiol. Meth.* **32**, 155–164
9. Bone, B.D., Barnard, L.H., Boardman, D.I., Carey, P.J., Hills, C.D., Jones, H.M., MacLeod, C.L. i Tryer, M. (2004) *Rewiew of scientific literature on the use of stabilisation/solidication for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*, Science Report, Environment Agency, Bristol
10. Boopathy, R. (2003) Use of anaerobic soil slurry reactors for the removal of petroleum hydrocarbons in soil, *International Biodeterioration Biodeg*. **52(3)**,161-166
11. Brassington, K.J., Hough R.L., Paton G.I., Semple K.T.,Risdon G.C., Crossley J., Hay I., Askari, K., Pollard S.J.T. (2007) Weathered Hydrocarbon Wastes: A Risk Management Primer, *Environmental Science and Technology* **37***,* 199-232
12. Capros, P., De Vita, A., Tasios, N., Papadopoulos, D., Siskos, P., Apostolaki, E., Zampara, M., Paroussos, L., Fragiadakis, K., Kouvaritakis, N., Höglund-Isaksson, L., Winiwarter, W., Purohit, P., Böttcher, H., Frank, S., Havlík, P., Gusti, M., Witzke, H. P. (2013) *EU Energy, Transport and GHG Emissions Trends to 2050 Reference Scenario 2013*, Luxembourg: Publications Office of the European Union. Dostupno na: https://ec.europa.eu/transport/sites/transport/files/media/publications/doc/trends-to-2050-update-2013.pdf
13. Carpenter, A.M. (2012) *Low water FGD technologies*, IEA Clean Coal Centre
14. Christodoulatos, C., Koutsospyros, A. (1998) Bioslurry reactors. In *Biological treatment of hazardous wastes* (Edited by: Lewandowsky, G.A., DeFilippi, L.J.), New York: John Wiley & Sons, Inc; 69-103

15. Ciganović, Ž. (2003) *Tehnološke operacije 1, Mehaničke operacije*, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd

16. Conner, J. (1990) *Chemical Fixation And Solidification Of Hazardous Wastes*, van Nostrand Reinhold, New York

17. CORMETECH (2020) LPA screen. Dostupno na: https://www.cormetech.com/ashscreen/

18. Dalmacija, B, Tričković, J., Dalmacija, M., Krčmar, D., Pešić, V., Rončević, S., Kragulj, M., Molnar, J., Bečelić-Tomin, M., Rajić, Lj., Leovac, A., Kerkez, Đ., Ugarčina Perović, S., Maletić, S., Tubić, A., Tomašević, D. (2011), *Istraživanje prisustva specifičnih polutanata na odabranim profilima na vodotocima u AP Vojvodini*, PMF, Departman za hemiju, biohemiju i zaštiti životne sredine, Novi Sad

19. Dalmacija, B., Agbaba, J. (2008) *Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi*, UNS, PMF, Novi Sad

20. Dalmacija, B., Bečelić-Tomin, M., Maletić, S. (Ed.) (2014) *Kontrola prečišćavanja otpadnih voda*, UNS, PMF, Novi Sad

21. Dalmacija, B., Bečelić-Tomin, M., Maletić, S. (Ed.) (2016) *Monitoring otpadnih voda i njihov uticaj na životnu sredinu*, UNS, PMF, Novi Sad

22. Dalmacija, B., Klašnja, M., Dalmacija, M., Rončević, S., Krčamar, D., Tričković, J., Prica, M. (2010) *Tehničko rešenje: Temedijacija sedimenta – imobilizacija toksičnih metala u sedimentu*, PMF, Departman za hemiju, Novi Sad

23. Dalmacija, B.,Bečelić-Tomin, M, Krčmar, D. (Ed.) (2017) *Upravljanje otpadnim vodama u industriji*, UNS, PMF, Novi Sad

24. Davis, M.L., Cornwell, D.A. (2008) *Introduction To Environmental Engineering*, 4th Edition, McGraw-Hill, New York

25. Davis, M.L., Cornwell, D.A. (2013) *Introduction to Environmental Engineering*, 5th edition, McGraw-Hill, New York

26. Dawei, H. (2012) *Concise Environmental Engineering*, ebook, bookboon.com

27. Degrémont, S.A. (2007) *Water Treatment Handbook*, Volume 1, 7th Ed. Lavoisier, Volume 1 & 2

28. Dzhonova-Atanasova, D., Razkazova-Velkova, E., Ljutzkanov, L., Kolev, N., Kolev, D. (2013) Energy efficient SO_2 removal from flue gases using the method of Wellman-Lord, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* **48(5)**, 457-464

29. Gallizia, I., Vezzulli, L., Fabiano, M. (2004) Oxygen supply for biostimulation of enzymatic activity in organic-rich marine ecosystems, *Soil Biology and Biochemistry* **36** (10), 1645-1652

30. Gaur, R.C. (2008) *Basic Environmental Engineering*, New Age International (P) Ltd Publishers, New Delhi

31. Guangwei, Y.U., Hengyi, L.E.I., Tao, B.A.I., Zhong, L.I., Qiang, Y.U., Xianqiang, S., (2009) In-situ stabilisation followed by ex-situ composting for treatment and disposal of heavy metals polluted sediments, *Journal of Environmental Sciences* **21**, 877–883

32. Hansen, D.L., Nestler, C., Ringelberg, D., Bajpa, R. (2004) Extended bioremediation of PAH/PCP contaminated soils from the POPILE wood treatment facility, *Chemosphere* **54,** 1481–1493

33. Harmsen, J. (2005) Landfarming of dredged sediment contaminated with oil and polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Soil and Sediment remediation, mechanisms*, *technologies and applications* (Ed. Lens P., Grotenhuis T., Malina G and Tabak H.), IWA Publishing, London

34. Hatzinger, P.B., Alexander, M. (1995) Effect of ageing of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, *Environmental Science and Technology* **29**, 537–545

35. Hejazi, R., Husain, T., Khan, F.I. (2003) Landfarming operation in arid region-human health risk assessment, *Journal of Hazardous Materials* **B99,** 287–302

36. Himmelheber, D.W., Pennell, K.D., Hughes, J.B. (2007) Natural attenuation processes during in situ capping, *Environ. Sci. Technol*. **41**, 5306–5313

37. Inc. Metcalf & Eddy, Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F. (2014) *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, Volume 2, McGraw-Hill international edition, USA.

38. Inc. Metcalf & Eddy, TchobanoglousG., StenselH.D., TsuchihashiR., Burton F. (2014) *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery,* Volume 1, McGraw-Hill international edition, USA.

39. Ivančev-Tumbas, I., Tričković, J., Karlović, E., Tamaš, Z., Rončević, S., Dalmacija, B., Petrović, O., Klašnja, M. (2004) GC/MS-SCAN to follow the fate of crude oil components in bioreactors set to remediate contaminated soil, *International Biodeterioration & Biodegradation* **54(4)**, 311-318

40. Kangas, P.C. (2005) *Ecological Engineering Principles and Practice*, Taylor & Francis e-Library

41. Khan, I.F., Husain, T., Hejazi, R., (2004) An overview and analysis of site remediaion technologies, *J. Environ. Manage*. **71**, 95-122

42. Kragulj, M.M., Tričković, J.S., Dalmacija, B.D., Ivančev-Tumbas, I.I., Leovac, A.S., Molnar, J.J., Krčmar D.M. (2013) Sorption of benzothiazoles onto sandy aquifer material under equilibrium and nonequlibrium conditions, *Journal of the Serbian Chemical Society* **79(1),** 89–100

43. Laugesen, J. (2003) *Inovative Technology for Stabilization of Contaminated Sediments in Trondheim Harbour*, Norwey. Dostupno na: www.trondheim.havn.no/ pilotprosjektet/rapporter/PAPERVENEZIA.pdf

44. Lecomte, T., de la Fuente, J.F.F., Neuwahl, F., Canova, M., Pinasseau, A., Jankov, I., Brinkmann, T., Roudier, S., Sancho, L.D. (2017) *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants*, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), EUR 28836 EN, Publications Office of the European Union

45. Lee, C.C., Lin, S.D. (2007) *Handbook of Environmental Engineering Calculations*, 2nd Ed., McGraw Hill Professional, USA

46. Levenspiel, O. (1991) *Osnovi teorije i projektovanja hemijskih reaktora*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

47. Liu, D.H.F., Bela G. (1999) *Environmental Engineers Handbook*, CRC Press LLC

48. Ljubosavljević, D., Đukić, A., Babić, B. (2004) *Prečišćavanje otpadnih voda*, Građevinski fakultet, Beograd

49. Lovley, D.R. (2000) Anaerobic benzene degradation, *Biodegradation* **11**, 107–116

50. Lu, P., McLinden, D. (2017) Ammonia-Based Flue Gas Desulfurization, *Power Engineering*, 7(121). Dostupno na: https://www.power-eng.com/magazine/pe-volume-121-issue-7/#gref

51. Magar, V.S. (2001), Natural recovery of contaminated sediments, *J. Environ. Eng.* **127**, 473–474

52. Magar, V.S., Wenning, R.J. (2006) The role of monitored natural recovery in sediment remediation, *Integr. Environ. Assess. Manage.* **2**, 66–74

53. Major, D.W., McMaster, M.L., Cox, E.E., Edwards, E.A., Dworatzek, S.M., Hendrickson, E.R., Starr, M.G., Payne, J.A., Buonamici, L.W. (2002) Field demonstration of successful bioaugmentation to achieve dechlorination of tetrachloroethene to ethene, *Environ. Sci. Technol*. **36,** 5106–5116

54. Maletić, S. (2010) *Characterisation of the biodegradability of petroleum hydrocarbons in soil and the bioremediation processes during treatment by biopiles and landfarming*, PhD Thesis, PMF, Novi Sad

55. Maletić, S., Dalmacija, B., Rončević, S. (2013) Petroleum Hydrocarbon Biodegradability in Soil – Implications for Bioremediation, In: *Hydrocarbon* (Eds. V.Kutcherov and A.Kolesnikov), InTech, 43-64. Dostupno na: http://www.intechopen.com/articles/show/title/petroleum-hydrocarbon-biodegradability-in-soil-implications-for-bioremediation

56. Maletic, S., Dalmacija, B., Rončević, S., Agbaba, J., Petrović, O. (2009) Degradation Kinetics of an Aged Hydrocarbon-Contaminated Soil, *Water Air Soil Pollut*. **202**, 149-159

57. Maletić, S., Dalmacija, B., Rončević, S., Agbaba, J., Ugarčina Perović, S. (2011) Impact of hydrocarbon type, concentration and weathering on its biodegradability in soil, *J. Environ. Sci. Heal. A* **46**, 1042-1049

58. Maletić, S., Rončević, S., Dalmacija, B., Agbaba, J., Watson, M., Tubić, A., Ugarčina-Perović S. (2012) Characterisation of weathered-petroleum hydrocarbons during a landfarming bioremediation process, *Journal of Serbian Chemical Society.* **77(11)**, 1671-1685

59. Miller, B.G. (2017) *Clean Coal Engineering Technology* (2nd Edition), Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, UK

60. Mitcsh, W.J., Jorgensen, S.E. (2003) *Ecological Engineering and Ecosystem Restoration*, John Wiley and Sons

61. Mojović, Lj. (2004) *Biološka obrada otpadnih voda*, Zbirka rešenih zadataka sa teoretskim osnovama, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

62. Nano, A.G., Rota R. (2003) Combined slurry and solid –phase bioremediation of diesel contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials* **B100**, 79–94

63. National Research Council (1997) *Contaminated Sediments in Ports and Waterways: Cleanup Strategies and Technologies*. Washington, DC: The National Academies Press. Dostupno na: https://doi.org/10.17226/5292

64. Nikolić, A. (2008) Tehnike izmuljivanja sedimenta – naša iskustva, WW „Kvalitet voda“, 1-5.9.2008., Novi Sad

65. Norazian, M.N. Textbook of Introduction to Environmental Engineering, Universiti Malaysia Perlis, School of Environmental Engineering. Dostupno na: https://www.academia.edu/208138/TEXTBOOK_OF_INTRODUCTION_TO_ENVIRONMENTAL_ENGINEERING_EAT_103_3_

66. Obradović, B. (2010) *Uvod u hemijsko inžinjerstvo*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd

67. Orhon, D., Germirli Babuna, F., Karahan, O. (2009) *Industrial Wastewater Treatment by Activated Sludge*, IWA Publishing.

68. Ottosen, L. M., Jensen, P, E. (2005) Electro-remediation of heavy-metal contaminated soil In: *Soil and sediment remediation: mechanisms, technologies and applications* (Eds. Lens, P., Grotenhuis, T.), 265-288

69. Pajević, S., Igić, R., Stanković, Ž., Vukov, D., Krstić, B., Rončević, S. (2008) Chemical composition of aquatic macrophytes from the Danube River and their role in biomonitoring and bioremediation, *Fundam.Appl.Limnol./Arch.Hydrbiol.Suppl.***162 (**1-2), *Large Rivers* **18 (1-2)**, 351- 360

70. Pavlović, M. (2004) *Ekološko inženjerstvo*, Tehnološki fakultet “Mihailo Pupin” Zrenjanin

71. Perelo, L.W. (2010) Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments, *Journal of Hazardous Materials* **177**, 81–89

72. Petrović, O., Knežević, P., Marković, J., Rončević, S. (2008) Screening method for detection of hydrocarbon-oxidizing bacteria in oil-contaminated water and soil specimens, *J. Microb. Met.* **74**, 110–113

73. Pilipović, A., Orlović, S., Nikolić, N., Borišev, M., Krstić, B., Rončević, S. (2012) Growth and Plant Physiological Parameters as Markers for Selection of Poplar Clones for Crude Oil Phytoremediation, *Šumarski list* **136**(5-6), 273-281

74. Poullikkas, A. (2015) Review of Design, Operating, and Financial Considerations in Flue Gas Desulfurization Systems, *Journal Energy Technology & Policy* **2(1)**, 92-103.

75. Prica, M., Dalmacija, M., Dalmacija, B., Pešić V., Krčmar, D., Bečelić, M., Milošević, R. (2012) Immobilization of cadmium from contaminated sediment using cardboard mill sludge, *Archives of Environmental Protection* **38 (4)**, 109-118

76. Ranade, V.V, Bhandari V.M. (2014) Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse-Past, Present and Future. In: *Industrial Wastewater treatment, Recycling, and Reuse* (Ed. Ranade and Bhandari), Elsevier, Ltd.

77. Reis, E., Lodolo, A., Miertus, S. (2007) *Survey Of Sediment Remediation Technologies*, International Centre for Science and High Technology

78. Rekha, P., Suman Raj, D.S., Aparna, C., Hima Bindu, V., Anjaneyulu, Y. (2005) Bioremediation of contaminated lake sediments and evaluation of maturity indicies as indicators of compost stability, *Int J Environ Res Public Health*. **2(2)**, 251-262

79. Reynolds, J., Jeris, J., Theodore, L. (2007) *Handbook of Chemical and Environmental Engineering Calculations*, Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, INC., Publication, USA

80. Robles-González, I.V., Fava, F., Poggi-Varaldo, H.M. (2008) A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments, *Microbial Cell Factories* **7**, 5

81. Rončević, S. (2007) *Characterisation of the bioremediation processes in soil and groundwater contaminated by oil and oil derivatives at the site of Ratno Ostrvo*, PhD Thesis, PMF, Novi Sad

82. Rončević, S., Dalmacija, B., Ivančev-Tumbas ,I., Tričković, J., Petrović, O., Klašnja, M., Agbaba, J. (2005) Kinetics of Degradation of Hydrocarbons in the Contaminated Soil Layer, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **49 (1)**, 27-36

83. Salvato, J.A., Nemerow, N.I., Agardy, F.J. (2003) *Environmental Engineering*, 5th Edition, John Wiley & Sons, INC., New Jersey

84. Šćiban, M., Klašnja, M. (2008) Tehnologija vode i otpadnih voda, zbirka zadataka sa elementima teorije, Tehnološki fakultet, Novi Sad

85. Šećerov Sokolović, R., Sokolović, S. (2002) *Inžinjerstvo u zaštiti okoline*, Tehnološki fakultet, Novi Sad

86. Seviour, R.J., Blackall, L.L (1999) *The Microbiology of Activated Sludge*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands

87. Sherwood Lollar, B., Slater, G.F., Sleep, B., Witt, M., Klecka, G.M., Harkness, M., Spivack, J. (2001) Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at area 6, Dover Air Force Base, *Environ Sci Technol.* **35(2)**, 261- 269

88. Shun, D.L. (2007) Streams and Rivers, In: *Handbook of Environmental Engineering Calculations* (Lee, C.C., Shun, D.L., Eds.), 2nd ed., McGeaw-Hill, New York

89. Simonović, D., Vuković, D., Cvijović, S., Konča-Đurđević, S. (1988) *Tehnološke operacije II – Toplotne*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

90. Singer, M.J., Munns, D.N. (1996) *Soils: An Introduction*. Third Edition, Prentice-Hall Publishing Co.

91. Sorrels, J.L. (2019) *Chapter 1 Selective Noncatalytic Reduction*, U.S. Environmental Protection Agency. Dostupno na: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-12/documents/sncrcostmanualchapter7thedition20162017revisions.pdf

92. Sovilj, M. (2004) *Difuzione operacije*, Tehnološki fakultet, Novi Sad

93. Sparks, T., Chase, G. (2016) *Filters and Filtration Handbook* (6th Edition), Butterworth-Heinemann, Elsevier

94. Spence, R.D., Shi, C. (2005) *Stabilization and solidification of hazardous, radiactive and mixed wastes*, Boca-Raton, FL: CRC Press

95. Srivastava, R.K., Jozewicz, W. (2011) Flue Gas Desulfurization: The State of the Art, *Journal of the Air & Waste Management Association* **51:12**, 1676-1688

96. Stanišić, S. (1978) *Tehnološke operacije II, Toplotne i difuzione operacije*, Tehnološki fakultet, Novi Sad

97. The NanoSteel® Company (2019) LPA Screens - An Overview and Benefits, AZoMining. Dostupno na: https://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=28

98. Thompson, I.P., van der Gast, C.J., Ciric, L., Singer, A.C. (2005) Bioaugmentation for bioremediation: the challenge of strain selection, *Environ. Microbiol*. **7,** 909–915

99. Tričković, J., Dalmacija B., Rončević S. (2012) *Problemi izmuljavanja sediment i GVI*, Parametri kvaliteta vode i sedimenta i tumačenje standarda (imisioni standardi) (Urednik Dalmacija B.), PMF-Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, 283-297

100. Tričković, J., Ivančev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Nikolić, A., Trifunović, S. (2007) Pentachlorobenzene sorption onto sediment organic matter. *Organic Geochemistry* **38** (10), 1757-1769

101. Trindade, P.V.O., Sobral, A.C.L., Rizzo, S.G.F., Leite Soriano, A.U. (2005) Bioremediation of a weathered and a recently oil–contaminated soil from Brazil: a comparasion study, *Chemosphere* **58**, 515–522

102. Urbas, J.B. (1999) *Hybrid Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR)/Selective Catalytic Reduction (SCR) Demonstration for the Removal of NO_X from Boiler Flue Gases*, Final Technical Report. Dostupno na: https://www.osti.gov/servlets/purl/789208

103. US AC (2003) Evaluation of Dredged Material Proposed for Disposal at Island, Nearshore, or Upland Confined Disposal Facilities — Testing Manual, U.S. Army Engineer Research and Development Center

104. *US EPA (1998) Guidelines for Ecological Risk Assessment*. Federal Register 63: 26846-26924

105. US EPA (2005) *Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites*, EPA-540-R-05-012

106. Vallero, D.A. (2008) *Fundamentals of Air Pollution,* 4th Edition, Elsevier Inc.

107. Vesilind, P.A., Morgan, S.M., Heine, L.G. (2010) *Introduction to Environmental Engineering*, 3rd Edition, Cengage Learning, Stamford

108. Weiner, R.E., Matthews, R.A. (2003) *Environmental Engineering*, 4th Edition, Elsevier Science (USA)

109. Woodard & Curran, Inc. (Editors) (2006) *Treatment of Air Discharges from Industry*, In: Industrial Waste Treatment Handbook, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann

110. Yamamoto, T., Goto, I., Kawaguchi, O., Minagawa, K., Ariyoshi, E., Matsuda, O. (2008) Phytoremediation of shallow organically enriched marine sediments using benthic microalgae, *Mar. Pollut. Bull.* **57**, 108–115

111. Yang, W., Cicek, N., Ilg, J. (2006) State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America, *Journal of Membrane Science* **270(1–2)**, 201-11.

112. Yen-Hsiung, Kiang (2018) Combustion fundamentals and energy systems in Fuel Property Estimation and Combustion Process Characterization - *Conventional Fuels, Biomass, Biocarbon, Waste Fuels, Refuse Derived Fuel, and Other Alternative Fuels,* Academic Press, Elsevier Inc., London, United Kingdom

113. Zhang, T., Ye, L., Tong, A.H., Shao, M.F., Lok, S. (2011) Ammonia-oxidizing archaea and ammonia-oxidizing bacteria in six full-scale wastewater treatment bioreactors, *Appl Microbiol Biotechnol.* **91(4)**, 1215-25.

114. Zhang, Y., Miller, R.M. (1995) Effect of rhamnolipid (biosurfactant) structure on solubilization and biodegradation of n-alkanes, *Environ. Microbiol*. **61**, 2247–2251

115. Zheng, Z., Obbard, J.P. (2002) Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system, *Water Res.* **36**, 2667–2672

116. Žižović, I.T. (2010) *Osnovi reaktorskog inžinjerstva*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Development of master curricula in ecological monitoring and aquatic bioassesment for Western Balkans HEIs

Development of master curricula in ecological monitoring and aquatic bioassesment for Western Balkans HEIs The European Commission's support for the production of this publication does not constitute an endorsement of the contents, which reflect the views only of the authors, and the Commission cannot be held responsible for any use which may be made of the information contained therein.