TEHNOLOGIJE ZAŠTITE VODA

Water protection technologies



Božo Dalmacija, Jasmina Agbaba, Srđan Rončević

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

SADRŽAJ

1.	**OSNOVNI POKAZATELJI KVALITETA PRIRODNIH VODA**	1
1.1.	Kruženje vode u prirodi (hidrološki ciklus)	1
1.2.	Osnovni pokazatelji kvaliteta prirodnih voda	4
1.2.1.	Hemijski sastav prirodnih voda	4
1.2.2.	Kvalitet sedimenta	7
1.2.3.	Biološki kvalitet prirodnih voda i sedimenta (akvatični ekosistemi)	7
1.3.	Procesi u vodi	26
1.3.1.	Rastvaranje	26
1.3.2.	Sorpcija	29
1.3.3.	Ispiranje	33
1.3.4.	Isparavanje	33
1.3.5.	Fotohemijski procesi	34
1.3.6.	Oksido-redukcioni procesi	35
1.3.7.	Hidroliza	35
1.3.8.	Metabolički procesi i bioakumulacija	36
2.	**IZVORI ZAGAĐIVANJA VODA**	38
2.1.	Otpadne vode naselja	38
2.2.	Industrijske otpadne vode	43
2.3.	Izvori zagađenja u poljoprivredi	49
2.4.	Izvori zagađenja iz saobraćaja	53
3.	**UTICAJ ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA NA AKVATIČNI EKOSISTEM**	55
3.1.	Uticaj bioloških zagađujućih materija na vodene ekosisteme	57
3.2.	Uticaj hemijskih zagađujućih materija na vodeni ekosistem	58
3.3.	Uticaj radioaktivnih jedinjenja na vodeni ekosistem	81
3.4.	Uticaj termičkog zagađivanja na vodeni ekosistem	82
3.5.	Nutrijenti u akvatičnim ekosistemima i eutrofizacija	83
4.	**CILJEVI I ASPEKTI PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA**	88
4.1.	Zahtevi u pogledu kvaliteta otpadnih voda	88
4.1.1.	Tehničko – tehnološki aspekt	89
4.1.2.	Tehno – ekonomski aspekt	89
4.2.	Faktori za izbor procesa prečišćavanja otpadnih voda	90
4.3.	Klasifikacija procesa prečišćavanja otpadnih voda	93
5.	**FIZIČKE METODE OBRADE I PRIMARNO PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA**	97
5.1.	Rešetke	97
5.1.1.	Grube rešetke	98
5.1.2.	Fine rešetke	99
5.1.3.	Mikrorešetke	101

5.2.	Gravitaciono taloženje	102
5.2.1.	Uklanjanje peska iz otpadnih voda	107
5.3.	Egalizacija otpadnih voda	112
5.4 .	Primarno taloženje	114
5.5 .	Flotacija	119
6.	**HEMIJSKE I FIZIČKO-HEMIJSKE METODE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA**	122
6.1.	Koagulacija i flokulacija	125
6.2.	Hemijsko taloženje	133
6.2.1.	Uklanjanje fosfora hemijskim putem	134
6.2.2.	Hemijska precipitacija i uklanjanje teških metala i rastvorenih supstanci	140
6.3.	Oksidacija	141
6.3.1.	Unapređena oksidacija	145
6.4.	Dezinfekcija	147
7.	**BIOLOŠKO PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA**	148
7.1.	Pregled bioloških procesa prečišćavanja otpadnih voda	148
7.2.	Osnovne osobine mikroorganizama koji se koriste u biološkom procesu prečišćavanja otpadnih voda	153
7.2.1.	Bakterijski rast, prinos biomase, energija i kinetika rasta	157
7.2.2.	Kinetika mikrobiološkog rasta	159
7.3.	Modelovanje procesa tretmana sa suspendovanim rastom	165
7.3.1.	Modelovanje reaktora sa klipnim proticanjem	175
7.3.2.	Modelovanje sekvencijalnog šaržnog reaktora (SBR)	176
7.3.3.	Prečišćavanje otpadnih voda postupkom aktivnog mulja	178
7.4.	Uklanjanje supstrata u procesima tretmana sa imobilisanom mikroflorom	182
7.4.1.	Opis uređaja za proces tretmana otpadnih voda sa imobilisanom mikroflorom	187
7.5.	Biološko uklanjanje azota	195
7.5.1.	Denitrifikacija	202
7.5.2.	Pregled tipova procesa biološkog uklanjanja azota	209
7.5.3.	Dizajn procesa biološkog uklanjanja azota	212
7.5.4.	Opis procesa aktivnog mulja za uklanjanje azota	214
7.6 .	Biološko uklanjanje fosfora	217
7.6.1.	Opšta razmatranja procesa dizajna	223
7.6.2 .	Radni faktori koji utiču na unapređeno biološko uklanjanje fosfora	226
7.6.3.	Procesi za unapređeno biološko uklanjanje fosfora	227
7.7.	Anaerobna fermentacija i oksidacija	233
7.7.1.	Primena anaerobnih tehnologija	240
7.7.2.	Predtretman otpadne vode	244
7.7.3.	Očekivana produkcija gasa	246
7.7.4.	Potencijal proizvodnje energije	247
7.7.5.	Proizvodnja sulfida	248
7.7.6.	Dostupne anaerobne tehnologije	250

7.8.	Unapređeni biološki proces prečišćavanja otpadnih voda	252
7.8.1.	Separacija aktivnog mulja i vode pomoću membrana	252
7.8.2.	Procesi aktivnog mulja sa integrisanim fiksiranim filmom	255
7.8.3 .	Reaktor sa pokretnom ispunom biofilma (MBBR)	262
8.	**TERCIJARNI TRETMAN OTPADNIH VODA**	266
8.1.	Pregled tehnologija koje se koriste u tercijarnom tretmanu otpadnih voda	266
8.2.	Jedinični procesi za uklanjanje rezidualnih čestičnih i rastvorenih zagađujućih materija	268
8.2.1.	Dubinska filtracija	269
8.2.2.	Površinska filtracija	277
8.2.3.	Membranska filtracija	280
8.3.	Adsorpcija	287
8.4.	Striping gasom	295
8.5.	Jonska izmena	298
8.6 .	Procesi dezinfekcije	301
9.	**OBRADA MULJEVA NASTALIH U PROCESU PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA**	308
9.1.	Karakterizacija i upravljanje muljevima	309
9.2 .	Anaerobna digestija muljeva	313
9.3 .	Aerobna digestija muljeva	317
9.4 .	Dodatne metode stabilizacije muljeva	320
9.5 .	Obezvodnjavanje muljeva	322
10.	**OSNOVNE POSTAVKE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA**	329
10.1.	Prečišćavanje komunalnih otpadnih voda	329
10.1.1.	Opšta šema prečišćavanja komunalnih otpadnih voda	330
10.1.2.	Odabir tehnologije za tretman komunalnih otpadne vode	332
10.1.3.	Tretman otpadnih voda, potrebe i izazovi	332
10.2 .	Prečišćavanje industrijskih otpadnih voda	338
10.2.1.	Upravljanje industrijskim otpadnim vodama	341
10.3.	Zajedničko prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda	348
10.3.1.	Prethodna obrada otpadnih voda iz industrije	353
11.	**“KOMBINOVAN PRISTUP” U KONTROLI ZAŠTITE VODA**	355
11.1.	Posledice sprovođenja "kombinovanog pristupa"	357
11.2 .	Kombinovani pristup za zemlje u razvoju	358
12.	**Literatura**	361

LISTA SKRAĆENICA

ALK	(eng. *Alkalinity*) Alkalitet
AOA	Amonijum-oksidirajuća arheja
AOB	Amonijum-oksidirajuće bakterije
AOPs	(*eng. Advanced Oxidation Processes*) Unapređeni procesi oksidacije
AOX	(eng. *Adsorbable Organic Halogens*) Adsorptivni organski halogeni
BAT	(eng. *Best Available Technicues*) Najbolje dostupne tehnike
bCOD (bHPK)	(*eng. Biodegradable Chemical Oxygen Demand*) Hemijska potrošnja kiseonika biodegradabilne frakcije
BPK	Biološka potrošnja kiseonika, (*eng. Biological Oxygen Demand - BOD*)
brHPK	Biodegradabilan rastvorljiv HPK
CMAS	(*eng. Completely Mixed Activated Sludge*) Proces sa potpuno izmešanim aktivnim muljem
CUR	(eng. *Carbon Usage Rate*) Stopa korišćenja ugljenika
DAF	(*eng. Dissolved Air Flot*ation) Flotacija rastvorenim vazduhom
EBCT	(eng. Empty Bed Contact Time) Kontaktno vreme prazne ispune
EBPR	(eng. Enhanced Biological Phosphorus Removal) Unapređeno biološko uklanjanje fosfora
EGSB	(eng. Expanded Granular Sludge Blanket) Ekspandirani granularni sloj mulja
EQO	(*eng. environmental quality objectives*) Ciljevi kvaliteta životne sredine
EQS	(*eng. Environmental Quality Sandards*) Standardi kvaliteta životne sredine
FOG	(eng. *Fat, Oils and Grease*) Masti, ulja i masnoća
GAC	(eng. *Granulated Activated Carbon*) Granulovani aktivni ugalj
GAO	(eng. *Glycogen Accumulating Organisms*) Glikogen akumulirajući organizmi
GVE	Granične vrednosti emisije
HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
HRT	(eng. *Hydraulic Retention Time*) Hidrauličko retenciono vreme
HUSB	(eng. *Hydrolytic Up-flow Sludge Blanket Reactor*) Reaktor sa hidrolizovanim slojem mulja sa tokomna gore
IFAS	(eng. *Integrated Fixed Film Activated Sludge*) Proces aktivnog mulja sa integrisanim fiksiranim filmom
IPPC	(eng. *Integrated Pollution Prevention and Control*) Direktiva o integrisanom sprečavanju i kontroli zagađivanja životne sredine
iTSS	*(eng. Inert Inorganic Total Suspended Solids)* Inertne neorganske ukupne čvrste materije
KZM	Kiseonik-zahtevajuće materije (*eng. Oxygen Requiring Matter - ORM*)
LCFA	(eng. *Long Chain Fatty Acids*) Masne kiseline dugog lanca
MBBR	(eng. *Moving Bed Biofilm Reactor*) Reaktor sa pokretnom ispunom biofilma
MBR	(eng. *Membrane Bioreactor*) Membranski bioreaktor
MF	Membranska (mikro) filtracija
MLFSS	(eng. *Mixed Liquor Fixed Suspended Solids*) Vezana suspendovana čvrsta materija u mešanoj tečnosti (inertni deo u aktivnom mulju)
MLSS	(eng. *Mixed Liquor Suspended Solids*) Suspendovana čvrsta materija mešane tečnosti
MLVSS	(eng. *Mixed Liquor Volatile Suspended Solids*) Volatilna suspendovana čvrsta materija

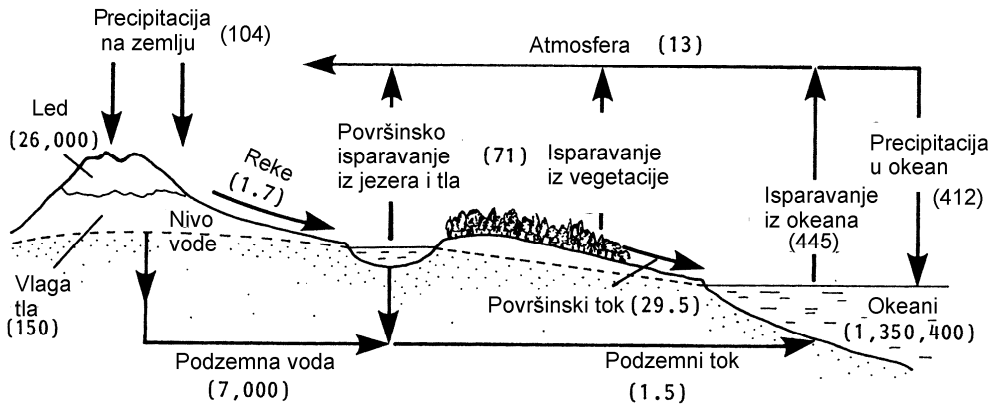
	mešane tečnosti
MTZ	(eng. *Mass Transfer Zone*) Zona transfera mase
nbVSS	*(eng. Nonbiodegradable Volatile Suspended Solids*) Nebiodegradabilne volatilne čvrste materije
nbVSS	Nebiodegradabilni VSS
NdN	(*eng. Cyclic Nitrification–Denitrification*) Ciklična nitrifikacija-denitrifikacija
NOB	Nitrit-oksidujuće bakterije
PAC	(eng. *Powdered Activated Carbon*) Praškasti aktivni ugalj
PAOs	(eng. *Phosphorus Accumulating Organisms*) Fosfor akumulirajući organizmi
PHA	poli-β-hidroksialkanoat
PHB	poli-β-hidroksibutirat
PHV	poli-hidroksivalerat
PPOV	Postrojenje za prečišćavanje otpadih voda
RAS	Recirkulacioni aktivni mulj (*eng. Return Activated Sludge*)
RO	Reversna osmoza
SBR	(eng. *Sequencing Batch Reactor*) Sekvencijalni šaržni reaktor
SDNR	(*eng. Specific Denitrification Rates*) Specifična brzina denitrifikacije
SM	Ukupna suva materija
SNdN	(*eng. Simultaneous Nitrification–Denitrifi*cation) Simultana nitrifikacija-denitrifikacija
SOUR	Specifičnu brzinu usvajanja kiseonika
SRT	(*eng. Solids Retention Time*) Vreme zadržavanja čvrstih materija u sistemu
SS	(eng. *Suspended Solids*) Suspendovana materija
SVI	(*eng. Sludge Volume Index*) Indeks zapremine mulja
TDS	(eng. *Total Dissolved Solids*) Ukupna rastvorena materija
TKN	(*eng. Total Kjeldahl nitrogen*) Ukupan azot po Kjeldalu
TMP	(eng. *Transmembrane Pressure*) Transmembranski pritisak
TP	(*eng. Total Phosphorus*) Ukupan fosfor
TSS	(*eng. Total Suspended Soild*) Ukupna suspendovana materija
UASB	(eng. *Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*) Anaerobni reaktor sa slojem mulja sa tokom na gore
UASR	(eng. *Up-flow Anaerobic Stage Reactor*) Reaktor sa anaerobnim uklanjanjem čvrste materije sa tokomna gore
UF	Ultrafiltracija
USM	Ukupna suspendovana materija
VA	(eng. *Volatile Acid*) Volatilne (organske) kiseline
VFAs	(eng. *Volatile Fat Acids*) Volatilne masne kiseline
VOC	(eng. *Volatile Organic Compounds*) Volatilna organska materija
VSR	(eng. *Volatile Solids Reduction*) Redukcija organske materije
VSS	(*eng. Volatile Suspended Solids*) Volatilna čvrsta materija
WAS	Otpadni aktivan mulj
WFD	(eng. *Water Framework Directive*) Okvirna Direktiva Evropske Unije o vodama

1. OSNOVNI POKAZATELJI KVALITETA PRIRODNIH VODA

Voda je jedna od najvažnijih osnovnih materija u prirodi. Nalazi se u atmosferi, hidrosferi, kriosferi, biosferi i litosferi. Značaj vode za ljude, živi svet, ekosisteme i planetu kao celinu veoma je veliki i mnogostruk, počev od toga da je voda uslov života pa do mnogih drugih funkcija. Osim što je neophodna za održavanje svih oblika života na Zemlji, ona je jeftin izvor energije i jedna od najvažnijih industrijskih sirovina u mnogim tehnološkim procesima. Nastanak života vezan je za vodu. Kao dokaz da su sredine toplih mora i okeana kolevke života obično se iznose dve činjenice: (1) koncentracija morske vode otprilike se slaže sa koncentracijom telesne tečnosti morskih organizama i (2) živi svet mora i okeana daleko je bogatiji vrstama od slatkovodnog.

1.1 Kruženje vode u prirodi (hidrološki ciklus)

Sve prethodno pomenute vode su međusobno zavisne i nalaze se u stalnom prirodnom kruženju (hidrološki ciklus). Ovaj proces uslovljen je dejstvom Sunčeve energije i sile gravitacije, a sastoji se od isparavanja, prenosa vodene pare vazdušnim masama, formiranja oblaka i atmosferskih padavina, kao i površinskih i podzemnih oticanja u okean (slika 1). Pojavom života na Zemlji hidrološki ciklus postao je složeniji s obzirom da se običnoj pojavi fizičkog isparavanja priključio proces biološkog isparavanja (evapotranspiracija) koji je vezan za životne aktivnosti biljaka i životinja. Zahvaljujući ovom ciklusu neprestano se vrši izmena i formiranje slatkih voda na Zemlji.



Slika 1. Bilans voda u hidrološkom ciklusu na Zemlji

Zahvaljujući kruženju vode, opšta količina vode na Zemlji se ne smanjuje, pa se čini da je voda praktično neiscrpna. Procenjeno je da se para u atmosferi obnavlja u proseku svakih 10 dana, rečne vode u rečnim koritima u proseku svakih 12 dana, dok se zemljišna vlaga obnavlja godišnje. Voda se najsporije obnavlja u podzemnim vodama i lednicima. Iako je u ukupnom kruženju vode u sklopu biogeohemijskog ciklusa udeo biosfere mali, na deo vode koji se najviše troši (atmosferski) uticaj je značajan, naročito na kvalitet padavina i zalihe podzemne vode. U tabeli 1 date su procene vremena koje je potrebno da ukupna količina vode iz pojedinih izvora učestvuje u kružnom toku.

LEKTORISANO

Padavine na površini kopna stvaraju resurse površinskih voda i javljaju se kao osnovni izvor nastajanja slatkih voda. Poznato je da na površinu naše planete u proseku godišnje dospevaju padavine u sloju debljine oko jedan metar. Međutim, padavine se na Zemljinoj površini neravnomerno raspoređuju. Postoje oblasti sa veoma visokim padavinama. Na teritoriji nekih oblasti u Indiji količina padavina u godini premašuje 12 metara. S druge strane, u Peruanskoj i Libijskoj pustinji uopšte nema padavina, a u Sinajskoj pustinji godišnje padavine iznose svega 10-15 mm. Neravnomernost padavina se zapaža i u toku godine. Na količinu padavina koje dospevaju na površinu Zemlje značajan uticaj imaju temperatura i blizina većih vodenih prostranstava. U toku kruženja vode u prirodi njen se kvalitet menja. Na promene kvaliteta utiču prirodni i antropogeni izvori. U daljem tekstu biće dat kratak opis od čega zavisi kvalitet voda u hidrološkom ciklusu (atmosferske, površinske i podzemne vode).

Tabela 1. Vreme potrebno za učešće ukupne količine vode i pojedinih izvora u hidrološkom ciklusu

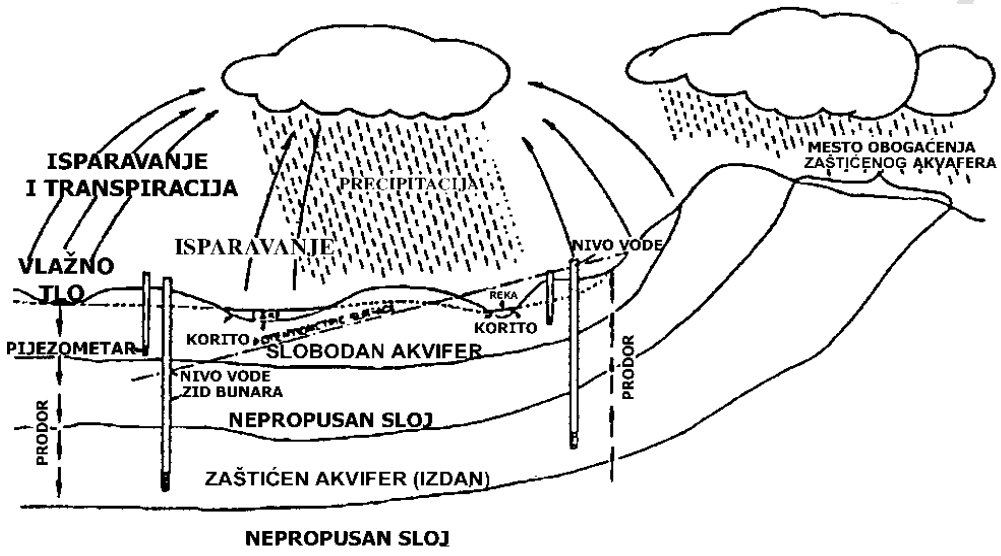
Izvor	Vreme (godina)
Atmosferska voda	0,028 (10 dana)
Reke	0,033 (12 dana)
Jezera	0,1-10
Lednici	10000 - 100000
Vlaga u zemljištu	0,9
Podzemna voda	10 - 10000000
Okeani	2600

Atmosferske vode (kišnica). Sastav kišnice je zavisan od mnogih faktora, što određivanje opšteg karaktera jako otežava ili čak čini nemogućim. Najvažniji faktor je štetni uticaj usled emisije zagađenja za koje je čovek u najvećem broju slučajeva odgovoran. Svakako da je sadržaj zagađujućih materija veći iznad industrijskih zona, što može da izazove pojavu različitog kvaliteta atmosferskih voda. Velike promene emisija otežavaju iskorišćavanje ovih podataka u predviđanju kvaliteta atomosferskih voda. Najvažniji parametar koji određuje kvalitet kišnice je njena pH vrednost. Podaci ukazuju da kvalitet kišnice zavisi od brojnih faktora. Uopšte uzevši, kvalitet kišnice ima značajan doprinos kvalitetu drugih voda, što u najvećem broju slučajeva ima dominantnu ulogu u antropogenim uticajima[1].

Površinske vode. Sastav površinskih voda je različit. *Brdski potoci i reke* obično su vrlo čiste. Organskih materija i bakterija imaju vrlo malo, a mala im je i tvrdoća. Rečne vode, koje čovek najviše koristi, znatno variraju po svom sastavu, a mnogo zavise od kvaliteta voda koje primaju. Živi organizmi u vodi imaju takođe uticaj na sastav prirodnih voda. *Jezerska voda* može biti slatka i slana. *Voda slatkovodnih jezera* je vrlo slična rečnoj vodi. Voda planinskih jezera obično je vrlo čista, pa je pogodna za snabdevanje vodom. *Barske vode* sadrže malo neorganskih soli, ali mnogo organskih materija. Kvalitet *voda akumulacija* najviše zavisi od kvaliteta vode koja ih napaja. U samoj fazi punjenja akumulacije vodom, već nastaju bitne promene, pogotovo ako prostor za akumulaciju nije pripremljen. Zbog velike količine nutrijentnih elemenata, visoke prozračnosti vode i uticaja sunčanih zraka, razvijaju se različiti biljni i životinjski organizmi, koji obogaćuju vodu organskim materijama, što može biti nepovoljno za eksploataciju vode. Iz datog prikaza osnovnih karakteristika prirodnih voda, može se videti da je njihov sastav veoma različit. Razlike nastaju zbog specifičnih fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji se u njima dešavaju, zbog međusobnog mešanja različitih voda, zbog promene hidrometeoroloških uslova, kao i drugih faktora uticaja (geološki sastav zemljišta, geografski položaj itd.).

DO NOT COPY

Podzemne vode se razlikuju od površinskih prema relativno sporom kretanju vode, što povećava vreme zadržavanja vode u zemljištu i znatan stepen fizičko-hemijskih interakcija vode i okolnog materijala u kom se nalazi akvifer. Da bi se mogao razmotriti i proceniti kvalitet podzemnih voda potrebno je upoznati karakteristike akvifera (izdani): granice prostiranja, trodimenzionalnu geometriju, vrste materijala u kom je formiran akvifer i identifikaciju sistema tokova (slika 2). Akvifer je voda koja se nalazi u naslagama propustljivih stena, peska ili šljunka, čija je uloga zadržavanje i transport vode. Postoje dva osnovna tipa akvifera: slobodni i zaštićeni. *Slobodna izdan* ili akvifer vodene površine, sadrži vodu pod atmosferskim pritiskom. *Zaštićena izdan* ili arteški akvifer se nalazi u "sendviču" između slojeva relativno nepropusnog materijala. Voda se nalazi pod većim pritiskom u odnosu na atmosferski pritisak.



Slika 2. Hidrološki ciklus akvifera[2]. Kretanje vode u životnoj sredini, od atmosfere do zemlje i nazad se naziva hidrološki ili vodeni ciklus. Sila gravitacije omogućava kretanje vode sa površine zemlje ka atmosferi - isparavanjem i transpiracijom (biljke). Voda se kreće iz atmosfere ka zemlji kondenzacijom i precipitacijom. Dalje se kreće vodenim tokom i sistemom kretanja podzemnih voda. Slika prikazuje karakteristike dva glavna tipa akvifera. Iznad slobodnog akvifera (izdani), ne postoji ograničavajući materijal i slobodna vodena površina može da se podiže i spušta. Zaštićeni akvifer (izdan) je između dva ograničavajuća sloja i nema slobodnu vodenu površinu. Nivo vode u bunaru predstavlja ograničavajući pritisak na vrhu akvifera. Hidrostatički pritisak unutar zaštićenog akvifera uzrokuje podizanje vode u bunaru dovoljno visoko da voda može da dospe do površine zemlje (arteški bunar).

Voda prolazi kroz zemlju, u svom neprestanom kruženju, rastvara pojedine komponente u zemljinoj kori, te njen hemijski sastav zavisi od sastava zemljišta kroz koji protiče. Na osnovu toga u vodi se mogu naći takoreći svi elementi periodnog sistema. U zavisnosti od njihovog sadržaja neki od ovih elemenata mogu biti i štetni za živi svet, a neki izuzetno korisni. Podzemne vode najviše sadrže katjone Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, NH_4^{+} i anjone HCO_3^{-}, CO_3^{2-}, Cl^{-} i SO_4^{2-}. Pored neorganskih materija, podzemna voda može da sadrži i organske materije kao što su huminske materije. Pored ovih materija u vodi se mogu naći različita jedinjenja kao što su pesticidi, nafta, deterdženti, ulja i masti i niz drugih jedinjenja antropogenog porekla.

1.2 Osnovni pokazatelji kvaliteta prirodnih voda

Procena stanja kvaliteta površinskih voda i sedimenta zahteva praćenje širokog spektra fizičkih, hemijskih i bioloških parametara. Klasifikacija, modelovanje i tumačenje podataka monitoringa prirodnih voda i sedimenata predstavljaju najvažnije korake u postupku procene vodenog ekosistema. Procena kvaliteta vode neke reke, njenog sliva, ekološko funkcionisanje akvatičnog ekosistema i kvaliteta podzemnih voda zahteva integraciju tri kategorije parametara: (1) *fizičko-hemijski i hemijski* parametri suspendovanih materija, sedimenata i organizama površinskih voda i fizičko-hemijski i hemijski parametri podzemnih voda; (2) *ekotoksikološka* procena biološkim ispitivanjima kvaliteta površinskih voda; i (3) *biološki paramateri* površinskih voda. Kombinacija ove tri grupe paramatera (analiza) daju jasnu sliku o kvalitetu prirodnih voda.

1.2.1 Hemijski sastav prirodnih voda

Razlike u kvalitetu voda nastaju u procesu kruženja vode u prirodi, kao i zbog različitog načina korišćenja vode. Hemijski sastav prirodnih voda varira zbog specifičnih fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji se u njima dešavaju, međusobnog mešanja različitih voda, promene hidro-meteoroloških uslova, kao i drugih faktora (geološki sastav zemljišta, geografski položaj itd). Hemijske komponente prirodnih voda uslovno se dele na pet grupa: (1) osnovne jone; (2) rastvorene gasove; (3) biogene materije; (4) organske supstane; i (5) mikroelemente[1].

Osnovni joni. U prirodnim vodama utvrđeno je prisustvo više od 70 hemijskih elemenata među kojima su najzastupljeniji hlor, natrijum, kiseonik, magnezijum, kalcijum, kalijum i sumpor, koji učestvuju u formiranju anjona i katjona. Najviše su rasprostranjeni anjoni HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, $HSiO_3^-$ i katjoni Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Fe^{2+}. Sadržaj osnovnih jona u slatkim vodama čini 90-95% od ukupnog sadržaja soli.

Rastvoreni gasovi. *Kiseonik* je najvažniji rastvoren gas u vodi. Koncentracija rastvorenog kiseonika u površinskim vodama zavisi od godišnjeg doba, dubine voda, uslova reaeracije, aktivnosti vodenih makro- i mikro-organizama. Na koncentraciju kiseonika rastvorenog u vodi utiče i sadržaj soli rastvorenih u vodi, pri čemu koncentracija kiseonika opada sa porastom njihovog sadržaja. Sniženje koncentracije rastvorenog kiseonika može da ukaže na zagađenost voda organskim jedinjenjima. Sa povećanjem dubine vode intenzitet fotosinteze se smanjuje. Potrošnja kiseonika pri disanju biljaka (najčešće algi) i obrazovanje kiseonika pri fotosintezi menjaju se u zavisnosti od prozračnosti vode. Rast vodenih biljaka moguć je samo iznad nivoa nazvanog nivo kompenzacije odnosno, pri pozitivnom balansu fotosinteza-disanje. Jasno je da se nivo kompenzacije menja u zavisnosti od doba dana, prozračnosti vode i godišnjeg doba. Maksimum sadržaja rastvorenog kiseonika zapaža se leti, u periodu intenzivne fotosintetičke aktivnosti biljnih organizama. Aeracija i reaeracija vode tj. samoprečišćavanje je jedan od najvažnijih procesa prirodnih vodotoka. Reaeracija i biološka potrošnja kiseonika kao dve osnovne reakcije koje se dešavaju u toku procesa samoprečišćavanja predstavljaju osnov za određivanje prostorne i vremenske raspodele rastvorenog kiseonika tj. bilansa kiseonika. Rezultanta procesa reaeracije (povećanje rastvorenog kiseonika u vodi) i deoksigenacije (smanjenje rastvorenog kiseonika u vodi) predstavlja realni sadržaj rastvorenog kiseonika duž celog vodotoka. Naime, dospevanjem organske materije - detritusa u akvatičnu sredinu aktivira se

DO NOT COPY

niz bioloških aktivnosti bakterija i gljivica (za svoj rad troše rastvoreni kiseonik), koje dovode do pretvaranja mrtve organske materije u konačne, mineralne proizvode. Deficit kiseonika se nadoknađuje procesom reaeracije tj. unošenjem kiseonika iz vazduha. Efekat reaeracije zavisi od toga koliko je snažno turbulentno kretanje vode i od stepena deficita.

Ugljen-dioksid u vodenoj sredini postoji u više formi. Osim što je komponenta atmosfere, CO_2 je u rastvorenom obliku prisutan i u vodenoj sredini zbog uspostavljanja sledeće ravnoteže: $CO_2(g) \leftrightarrows CO_2(aq)$. Kada se CO_2 rastvori u vodi, ravnoteža se uspostavlja uključujući karbonatni jon, CO_3^{2-}, koji reaguje sa katjonima u vodi. Karbonatni jon uzrokuje precipitaciju određenih jona (npr. Ca^{2+}, Mg^{2+}). U većini slučajeva naslage krečnjaka ($CaCO_3$) i dolomita ($CaCO_3$ i $MgCO_3$) nastaju na taj način. U prirodi, površinske vode su često kisele zbog rastvorenog CO_2 u njima. Voda kiselog karaktera može da rastvori krečnjak prema sledećoj reakciji:

$$CO_2(aq) + H_2O(l) + CaCO_3(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$

Osnovni izvori CO_2 u površinskim vodama jesu biohemijski procesi razlaganja organskih materija. Pored toga, on u površinske vode dospeva i podzemnim vodama, a takođe se sorbuje i iz vazduha. Velika količina CO_2 nalazi se u morima i okeanima i 60 puta prevazilazi njegovu količinu u atmosferi. CO_2 je neophodan za životnu aktivnost biljnih organizama u vodi. Režim promene sadržaja CO_2 u vodi suprotan je analognom procesu za kiseonik. U površinskim vodama sadržaj slobodne ugljene kiseline obično iznosi 0,5 do 2, a maksimum 20 do 30 mg/dm^3. Sadržaj slobodne ugljene kiseline u vodama zavisi od sadržaja soli, pH, temperature i koncentracije jona Ca^{2+} i karakteriše se karbonatnom ravnotežom.

Sulfidi su često prisutni u podzemnoj vodi, a naročito u toplim izvorima. Njegovo prisustvo u otpadnim vodama je uobičajeno usled razlaganja organske materije. Ponekad potiče od industrijskih otpadnih voda, ali najčešće nastaje bakterijskom redukcijom sulfata. Sulfidi nastaju rastvaranjem sulfidnih minerala pod dejstvom ugljene kiseline, pri biohemijskom razlaganju organskih jedinjenja koja sadrže sumpor u odsustvu kiseonika, na primer u sedimentima. H_2S je toksično jedinjenje koje vodi daje neprijatan miris, već pri koncentracijama višim od 0,3 mg/l.

Biogene materije. U ovoj grupi nalaze se jedinjenja neophodna za odvijanje životnih aktivnosti vodenih organizama, kao i proizvodi njihovog metabolizma. To su, u prvom redu, mineralna i organska jedinjenja azota i fosfora. Azotne materije u vodu dospevaju iz nekoliko izvora uključujući atmosferu, leguminozne biljke, biljni otpad, životinjski ekskrement, kanalizaciju, azotna đubriva i industrijske otpadne vode. Organski oblici azota predstavljeni su belančevinama i produktima njihovog raspadanja. Neorganska jedinjenja azota (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-) mogu nastati pri razlaganju organskih jedinjenja koja sadrže azot ili dospeti u površinske vode atmosferskim padavinama koje spiraju đubriva iz zemljišta (amonijačni azot, nitrati). Sadržaj i prevaga različitih oblika azota zavise od uslova dospevanja azotnih jedinjenja u vodu, odnosno režima voda. U vreme poplava zapaža se povećanje koncentracije organskih oblika azota usled spiranja organskih ostataka sa površine zemljišta. Leti rastvorna jedinjenja azota koriste vodeni organizmi pa se njihov sadržaj u vodi snižava. Nitriti su prelazni oblici oksidacije amonijačnog azota u nitratni. Njihov sadržaj u prirodnim vodama je obično mali.

DO NOT COPY

Pored azota, i fosfor spada u red važnih biogenih elemenata. Fosfati dospevaju u površinske vode ispiranjem i rastvaranjem fosfata iz stena, ispuštanjem otpadnih voda i spiranjem sa poljoprivrednih površina. Rastvorene fosfate usvajaju vodene biljke i predaju ih životinjama putem lanca ishrane. Fosfor se vraća u okolinu direktno preko životinjskog ekskreta i raspadanjem otpadaka. Svake godine ogromna količina fosfata biva isprana u okeane, a najvećim delom se istaloži na dno ili inkorporira u morski sediment. Sediment može da oda deo fosfata potrebnog vodenim organizmima dok je ostatak zauvek istaložen. Sediment igra važnu ulogu u raspoloživosti fosfora u vodenim regionima. Veliki deo fosfora se uklanja iz vode njegovom sorpcijom na minerale sedimenta. Povećanje koncentracije je primećeno na graničnoj površini vode i sedimenta kada preovlađuju redukujuće organske supstance.

Mineralnim oblicima azota i fosfora pripada glavna uloga u veštačkoj eutrofizaciji površinskih voda, pod kojim se podrazumeva proces, u okviru koga se povećava produkcija (prirodnih organskih materija – biomase) živog sveta u vodi, usled povećanog priliva hranljivih (biogenih) i drugih materija u njih.

Organske materije. Osnovni deo organske materije u prirodnim vodama čine humusna jedinjenja, koja se obrazuju pretežno pri razlaganju biljnih, a u manjoj meri i životinjskih ostataka. Vodeni humus sadrži u osnovi lignino-proteinska jedinjenja. U njegov sastav ulaze i ugljovodonici, masti, vosak, kao i elementi organskog porekla: ugljenik, vodonik, kiseonik, azot, sumpor, fosfor itd. Proces nastajanja i nestajanja prirodnih organskih materija (POM) stalno teče, to su visokomolekularna jedinjenja, produkti kondenzacije aromatičnih jedinjenja tipa fenola sa aminokiselinama i proteinima. Kompleksnost i raznovrsnost strukture i sastava POM posledica je porekla, uslova i vremena u toku koga se formiraju. Sadržaj rastvorenog organskog ugljenika se razlikuje za različite vode i različite lokalitete, što je uslovljeno geološkim, klimatskim i topografskim karakteristikama lokaliteta. U zavisnosti od veličine molekula, POM mogu da obrazuju u vodi prave i koloidne rastvore i suspenzije. Smatra se da su 80-95% POM u vodi huminske materije (huminske i fulvinske kiseline), a 5-20% predstavljaju ugljeni hidrati, proteini, masne kiseline, fenoli, steroli, ugljovodonici, urea, porfirini i ostala organska jedinjenja. Huminske kiseline su sposobne da usled međumolekulskih interakcija obrazuju agregate molekula - micele. Fulvo kiseline su visokomolekularna jedinjenja tipa oksikarbonskih kiselina, sadrže azot, imaju manju količinu ugljenikovih atoma od huminskih kiselina i jako izražene kisele osobine.

Koncentracije rastvorenog organskog ugljenika se kreću od 0,1 mg/l za okeane i nezagađene slatke vode do vrednosti viših i od 100 mg/l za neka jezera. Poznato je da su vodotoci severne hemisfere Zemlje bogatiji organskim materijama nego što je to slučaj na južnoj polulopti, što je pre svega posledica sporijih oksidacionih procesa kojima se vrši razgradnja ovih materija usled nižih temperatura. Istraživanja su pokazala da najveći udeo organskog ugljenika u vodi potiče od huminskih, fulvinskih, masnih i amino kiselina, dok je udeo organskog ugljenika koji potiče od zooplanktona, fitoplanktona i bakterija relativno nizak (oko 10%), izuzev kod visoko eutrofičnih voda.

Mikroelementi. Elementi čiji je sadržaj u vodi manji od 1 mg/l pripadaju grupi mikroelemenata. Mikroelementi u prirodnim vodama mogu da se nalaze u obliku jona, molekula,

koloidnih čestica i suspenzija i da ulaze u sastav mineralnih i organskih kompleksa. Mikroelementi se mogu podeliti u sledeće grupe[1]:

1. tipični katjoni: Li^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+}, Sr^{2+} i drugi;
2. joni teških metala: Cu^{2+}, Ag^+, Ni^{2+}, Cd^{2+} i drugi;
3. amfoterni, sposobni da obrazuju komplekse: Cr, Mo, V i drugi;
4. tipični anjoni: J^-, F^-, Br^- i drugi; i
5. radioaktivni elementi.

1.2.2 Kvalitet sedimenta

Sediment je čvrsta faza akvatičnog sistema, koju čine biološki, biohemijski i hemijski depoziti, a koji fizičko-hemijskim procesima vezuje zagađujuće materije koji dospevaju u akvatične sisteme. Sediment je esencijalna, dinamička komponenta svih akvatičnih sistema, koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja može biti rezervoar akumuliranih, toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i dominantno antropogenog porekla. Integralni deo ovog sistema čini porna voda koja se definiše kao voda koja se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta. Ona može da zauzima 30 do 70% zapremine sedimenta. Porna voda je relativno statična u sedimentu, pa se može posmatrati njen fizičko-hemijski sastav kao rezultat ravnotežnih interakcija, od kojih su najznačajniji sorpcija i raspodela, između vode u porama sedimenta i površine čestica čvrste faze. Ova činjenica čini pornu vodu pogodnom za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta.

Kvalitet sedimenta je izuzetno važan kako za formiranje kvaliteta voda tako i za procese u akvatičnim ekosistemima i zato je radi sveobuhvatne slike o kvalitetu akvatičnog sistema nužno njegovo definisanje. Brojni fizičko-hemijski i biohemijski procesi utiču na raspodelu materija u sistemu sediment/voda, opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu zagađujućih materija. Od ovih procesa posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, desorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksido-redukcija, stvaranje micela, taloženje, jonska izmena, stvaranje kompleksa, metabolički procesi i bioakumulacija. Odabir jedinjenja koja su relevantna za sediment i koja će se analizirati se bazira na sledećim kriterijumima: (i) perzistencija, (ii) bioakumulacija/sorpcija, (iii) relevantnost na datom lokalitetu (prisustvo izvora zagađivanja), uzimajući u obzir i ukupan unos jedinjenja, i (iv) ekotoksičnost[3].

1.2.3 Biološki kvalitet prirodnih voda i sedimenta (akvatični ekosistemi)

Akvatični ekosistemi predstavljaju jedinstvo interagujućih organizama, koji se nalaze u međusobnoj zavisnosti, i složenog fizičko-hemijskog sistema voda/sediment. Sistem voda/sediment čini svojevrsnu životnu sredinu, kao izvor nutrijenata (npr. azota i fosfora) i sklonište za veliki broj vrsta organizama. Opšte poznati primeri su jezera i reke, ali akvatični ekosistemi takođe obuhvataju plavna i močvarna područja, koja su poplavljena tokom cele ili samo dela godine. Naizgled negostoljubivi vodeni ekosistemi svojim specifičnim ekološkim uslovima mogu održavati život određenih vrsta organizama: termalni izvori podržavaju rast i razvoj nekih vrsta algi i insekata u vodi čija je temperatura blizu temperature ključanja; neke vrste crva žive

DO NOT COPY

tokom cele godine u ledenim područjima; i neke visoko zagađene vode mogu podržavati rast i razvoj populacija bakterija. Akvatični ekosistemi se mogu podeliti u dve osnovne kategorije: (1) tekuće vode ili lotički sistemi (reke i potoci) i (2) stajaće vode ili lentički sistemi (bare i jezera). U tabeli 2 prikazane su osnovne fizičke razlike između lotičkih i lentičkih sistema. Fizičke karakteristike ova dva sistema direktno utiču na kvalitet vode i sposobnost asimilacije zagađujućih supstanci od strane vodenog ekosistema.[4]

Tabela 2. Osnovne razlike između lotičkih i lentičkih sistema[5]

Lotički sistemi	Lentički sistemi
Jedan pravac protoka, uzvodno-nizvodno	Različiti pravci protoka, bez određenog pravca
Normalan sadržaj kiseonika	Smanjen sadržaj kiseonika u dubljim slojevima
Manja dubina	Veća dubina
Manje širine i veće dužine	Veće širine i manje dužine
Različiti efekti terestričnih sredina duž vodotoka Obalski pojas ima veći potencijal da utiče na kvalitet vode, pošto je veći deo vodnog tela uz ovaj pojas	Terestrična sredina slična oko obalnog pojasa Manji deo vodnog tela je u blizini ovog pojasa
Kontinualno usecanje kanala, stvarajući duži, širi i dublji sistem	Tokom vremena sistem postaje plići usled depozicije sedimenta
Starosna progresija - od mladog sistema, uzak i plitak, do zrelog sistema, širok i dubok	Starosna progresija - od jezera do bare ili od močvare do zemljišta
Kratko retenciono vreme vode	Duže retenciono vreme vode
Generalno ista temperatura na površini i dnu	Moguće različite temperature na površini i dnu

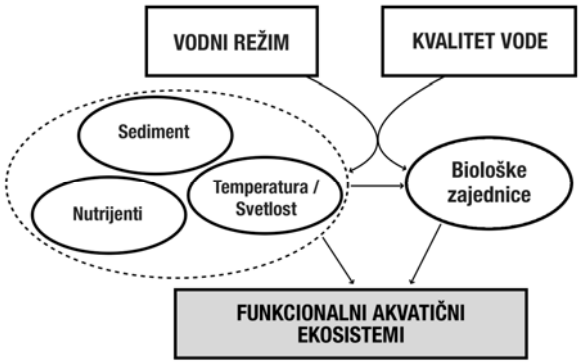
Usled različitih fizičkih karakteristika i lokalnih razlika u kombinaciji ekoloških faktora, lotički i lentički sistemi se odlikuju postojanjem velikog broja mikrostaništa. Ova mikrostaništa se pre svega odnose na horizontalnu i vertikalnu zonalnost akvatičnih ekosistema, pri čemu dolazi do manjeg ili većeg grupisanja delova populacija pojedinih vrsta. O zonama akvatičnih ekosistema i njihovim specifičnim životnim zajednicama biće nešto više rečeno u daljem tekstu.

Dinamika akvatičnih ekosistema. Akvatični ekosistemi se međusobno razlikuju u odnosu na tip, lokaciju i klimu, ali uprkos tome svi ovi sistemi poseduju značajne zajedničke karakteristike. Prvenstveno, jezera, vlažna područja, reke i njihove podzemne vode imaju potrebu za vodom određenog kvaliteta i kvantiteta. Pored toga, usled dinamične prirode akvatičnih sistema, oni zahtevaju određen opseg promena u cilju postizanja varijabilnosti ili elastičnosti sistema. Na primer, protok vode sa sezonskim, a i godišnjim varijacijama je neophodan za održavanje biljnih i životinjskih zajednica, održavajući prirodnu dinamiku staništa, odnosno produkciju i

DO NOT COPY

opstanak vrsta. Promenljivost u vremenu i brzini protoka vode značajno utiče na veličinu nativnih populacija biljaka i životinja i njihovu starosnu strukturu, prisustvo retkih ili visoko specifičnih vrsta, interspecijske odnose, interakcije sa životnom sredinom i procese u ekosistemu. Periodični i epizodični protok takođe utiče na kvalitet vode, uslove i povezanost fizičkih staništa i izvore energije u akvatičnim ekosistemima. Prema tome, akvatični ekosistemi se razvijaju u odnosu na ritam prirodne hidrološke varijabilnosti sistema.

Struktura i funkcionisanje akvatičnih ekosistema je takođe usko povezana sa slivom ili izvorištem, čiji su neraskidivi deo. Tokom svoga toka voda prolazi kroz različite predele, dolazeći u kontakt sa različitim materijalom. Prema tome, vodni sistemi se nalaze pod velikim uticajem aktivnosti na okolnom zemljištu, naročito od strane čoveka. Postoji pet dinamičkih faktora životne sredine koji regulišu strukturu i funkcionisanje akvatičnih ekosistema, iako njihov relativni značaj varira zavisno od tipa sistema. Na slici 3 dat je konceptualni model osnovnih faktora koji utiču na akvatični ekosistem. Interakcije ovih faktora u vremenu i prostoru definišu dinamičnu prirodu akvatičnih ekosistema:



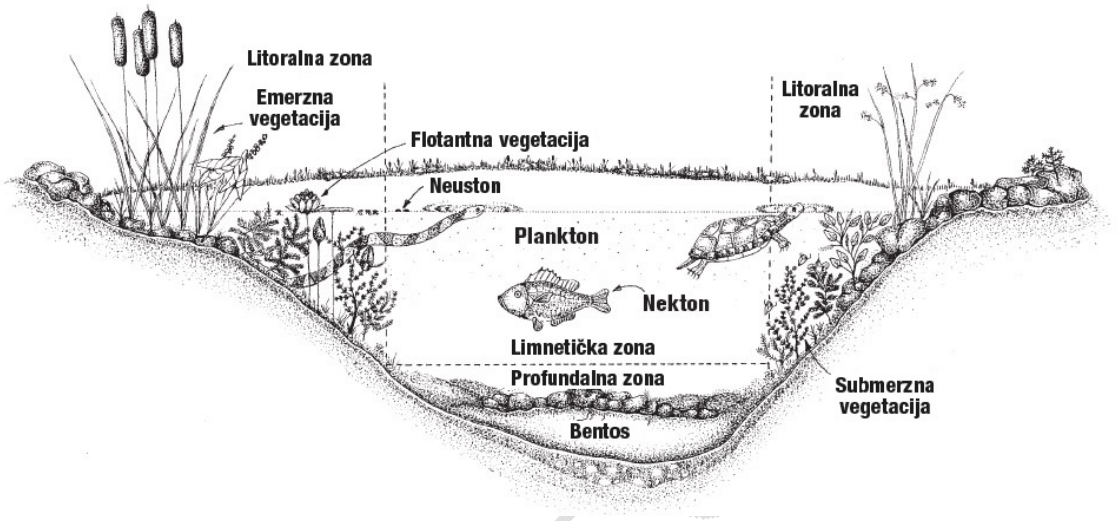
Slika 3. Konceptualni model osnovnih faktora koji utiču na akvatični ekosistem

1. *Način protoka* definiše brzinu i način ulaska i prenosa padavina i otopina snega unutar sistema, kao i vreme zadržavanja vode unutar sistema;
2. *Sediment i organska materija* predstavljaju sirovinu za stvaranje fizičke strukture, supstrat, mrešćenje i održavanje akvatičnih biljaka i životinja;
3. *Temperatura i svetlost* regulišu metaboličke procese, stepen aktivnosti i produktivnost akvatičnih organizama;
4. *Hemijski uslovi i nutrijenti* regulišu pH vrednost sredine, produktivnost biljaka i životinja, kao i kvalitet vode i
5. *Sastav biljnih i životinjskih vrsta* utiče na brzinu procesa unutar ekosistema i strukturu zajednica.

Pri normalnom funkcionisanju akvatičnih ekosistema svih pet faktora varira unutar određenog opsega tokom godine, prateći sezonske promene i dužinu dana. Vrste se razvijaju i ekosistemi se oblikuju kako bi se prilagodili ovim godišnjim ciklusima. Takođe, organizmi razvijaju strategije opstanka za moguće promene nekih od faktora. Analizom i praćenjem samo jednog faktora tokom vremena ne dobija se realna slika funkcionisanja akvatičnih ekosistema. Dakle, procena integriteta vodnih sistema zahteva zajedničko razmatranje svih dinamičkih faktora životne sredine, pri čemu se sve više ističe značaj bioloških zajednica kao dobrih pokazatelja stanja akvatičnog ekosistema.

DO NOT C

Biološke zajednice akvatičnih ekosistema. Osim taksonomski, akvatični organizmi su klasifikovani i na osnovu prostora koji zauzimaju, na osnovu načina na koji se kreću i na osnovu uloge koju imaju u lancu ishrane. Najveće razlike se ispoljavaju između organizama koji se javljaju na dnu i onih u vodenom stubu, limnetičkoj zoni. Produkcija je parametar koji je najteže izmeriti, ali on ujedno daje najviše podataka o ulozi organizama u ekosistemu. Prema prilagođenostima na različite uslove života u pojedinim delovima akvatične sredine postoje različite adaptivne ili životne forme (slika 4).



Slika 4. Adaptivne forme akvatičnog ekosistema

Akvatični ekosistemi najčešće sadrže širok opseg životnih formi, koje obuhvataju:

- *organizme dna* (bentos) - pljosnati i prstenasti crvi, mekušci, rakovi i insekti;
- *slobodno-plivajući organizmi* (bakterioplankton, akvatične gljive, fitoplankton i zooplankton);
- *biljne i životinjske vrste pričvršćene za predmete u vodi* ili površinu krupnijih organizama (perifiton);
- *organizme na samoj površini vode* (neuston);
- *životinjske vrste koje se aktivno kreću kroz vodu* (nekton) i
- *biljke (makrofite)* - trava, trska, rogoz, šaš.

Skup ovih organizama, u vidu bioloških zajednica, se razlikuje u različitim akvatičnim ekosistemima, kao posledica jedinstvenih uslova sredine za svaki tip ekosistema, koji utiču na distribuciju vrsta. Na primer, neki akvatični ekosistemi mogu biti relativno bogati kiseonikom u odnosu na druge. Vrste adaptirane na relativno visok sadržaj kiseonika su retke ili odsutne u vodama siromašnim kiseonikom. Sve slatkovodne biološke zajednice se prema mestu života mogu podeliti na pelaške, bentosne i pričvršćene zajednice[6].

Pelaške zajednice čine organizmi koji plutaju (plankton) ili plivaju (nekton) u slobodnoj vodi akvatične zone.

DO NOT

Planktonski organizmi se javljaju u otvorenim vodama i primarno se kreću vodenim pokretima. Planktonske zajednice se javljaju u svim stajaćim vodenim ekosistemima. U tekućim sistemima oni su značajni jedino u zonama sa sporijim tokom.

Fitoplankton čini najmanje osam taksonomskih grupa algi, najviše mikroskopskih. Odlikuju se velikom raznolikošću formi, od jednoćelijskih do složenih kolonijalnih oblika. Fitoplankton lotičkog sistema je sposoban da postigne očiglednu populaciju samo kada je njegova brzina rasta takva da postoji dovoljno vremena za udvostručenje populacije koje može biti postignuto u retencionom periodu vodotoka. Povećan intenzitet svetlosti, viša temperatura i niži turbiditet vode, zajedno sa redukovanom brzinom protoka koja obezbeđuje duže retenciono vreme vodene mase, doprinose većoj brzini rasta fitoplanktona.

Zooplankton čine protozoe i tri glavne grupe eukariotskih organizama: rotifere, kladocere i kopepode. Mnoge su mikroskopskih dimenzija, ali neke su i jasno vidljive golim okom. To su životinje koje se hrane primarnim producentima ili njihovim proizvodima, ili drugim zooplanktonom. Zooplankton ima značajnu funkcionalnu ulogu u akvatičnim sistemima, jer koristi fitoplankton i bakterije u ishrani ponovo oslobađajući nutrijente a višim trofičkim nivoima predstavlja plen.[7] Juvenilni stadijumi zooplanktona većih dimenzija (>1 mm) mogu živeti nekoliko dana, pa se značajna populacija može razviti samo u uslovima veoma male brzine protoka i više temperature vode. Međutim, sitni zooplankton kao što su rotifere mogu dostići dosta veliku populaciju.

Životinje, kao što su ribe i plivajući insekti koji se javljaju u vodenom stubu, mogu kontrolisati svoje pokrete i kretanje nezavisno od kretanja vode i nazivaju se nekton. Pored toga što su važne kao izvor hrane za čoveka, ribe imaju uticaj na zooplankton, bentosne beskičmenjake, vegetaciju i sediment. Ribe su sposobne da koriste sve fizičke pogodnosti rečnih staništa. Njihova jaja najčešće su pričvršćena za kamenje i akvatične biljke, ili mogu biti oprezno smeštena u specijalno izgrađena skloništa. Stoga, visoko specifični uslovi fizičkog staništa su neophodni za uspešan mrest riba. Zajednice riba su osetljive na promene rečnog režima (npr. brzina, erozija i sl.), kao i na prisustvo toksičnih supstanci[8].

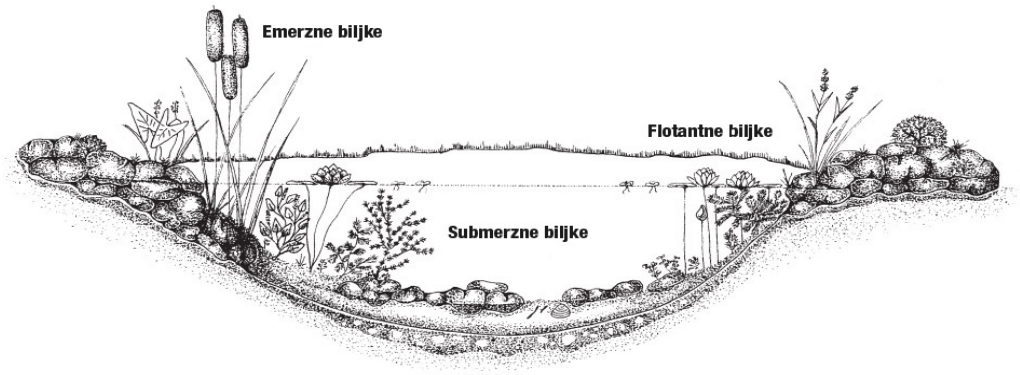
Bentosne i pričvršćene zajednice lotičkog sistema čine organizmi koji se razvijaju u, na ili zajedno sa različitim supstratom dna (slika 4). Bentosni organizmi su veoma raznovrsna grupa organizama koja je vezana za dno jezera ili reke. Fitobentos čine organizmi poput mikroalgi do viših biljaka. Bentosne životinje su mikroskopskih veličina, poput protozoa i račića, do velikih vodenih insekata i riba. Bentosne zajednice se koriste u proceni kvaliteta vode rečnog sistema. Pošto bentosni organizmi imaju ograničenu mobilnost, njihovo prisustvo ili odsustvo često je povezano sa promenama u njihovom staništu ili uslovima sredine.

Zoobentos čine prvenstveno beskičmenjaci koji su naseljeni u ili na sedimentu, ili žive u ili na ostalim dostupnim supstratima na dnu akvatičnog ekosistema. Ispoljavaju veoma širok opseg različitih formi, tolerancije na uslove sredine i adaptacije u cilju opstanka u različitim staništima. Veliki deo čestične organske materije koji dospeva u sistem, bilo kao alohtoni ili autohtoni materijal, biva obrađen od strane zoobentosa[9].

DO NOT COPY

Perifiton se najčešće sastoji od mikroskopskih biljaka koje se obično razvijaju u veoma tankim slojevima na površini kamenja (epiliton), peska (epipsamon) i sedimenta (epipelon). Takođe, mikroalge mogu biti pričvršćene za površinu biljaka (epifiton), životinja (epizoon), kao i ostataka drveća (epiksilon ili epidendron). Ovi organizmi ne mogu se lako ukloniti, pri čemu se njihova lokalna sredina stalno snabdeva nutrijentima. U uslovima visokog turbiditeta, izazvanim povećanim sadržajem suspendovanih materija ili cvetanjem fitoplanktona, alge na ili u blizini dna ne mogu primati dovoljnu količinu svetlosti neophodnu za fotosintezu i rast.

Makrofite su biljke koje rastu pričvršćene za ili ukorenjene u supstrat (slika 5). To su emerzne biljke - biljke sa razvijenim korenom koje rastu blizu obale, a čiji se donji deo nalazi pod vodom a gornji iznad površine vode. Međutim, neke makrofite mogu biti potpuno potopljene u vodi (submerzne biljke), dok druge poseduju flotantne ili aerisane komponente (flotantne biljke). Sastav i brojnost vrsta makrofita u akvatičnom ekosistemu je uglavnom stabilna, ali može pokazivati sezonske i godišnje promene. Pošto makrofite zahtevaju određene uslove prodiranja svetlosti i dostupnosti nutrijenata, promene njihovog sastava i brojnosti takođe mogu ukazivati na promene kvaliteta vode, naročito na eutrofikaciju, ili na promene fizičkih karakteristika rečnog korita. Makrofite predstavljaju značajno sklonište za sitne beskičmenjake, jaja riba i mlađ[10].



Slika 5. Makrofite

Bakterije se javljaju u celom vodenom ekosistemu, u planktonskim i bentosnim zajednicama i imaju glavnu ulogu u biogeohemijskom ciklusu. Većina bakterija u vodenom ekosistemu su heterotrofi, koji koriste organsku materiju kao izvor ugljenika, dok izvor energije može biti svetlosna (sunčeva) energija (fotoheterotrofne bakterije) ili redoks reakcije (hemoheterotrofne bakterije). Stoga, mikrobna populacija usmerava mikrobiološke procese u vodi i sedimentu (npr. procese razgradnje organske materije) zavisno od oksido-redukcionih uslova sredine, ukazujući na stanje vodenog ekosistema[11].

Faktori koji utiču na biološke zajednice u akvatičnoj sredini. Flora i fauna prisutna u specifičnim akvatičnim sistemima tzv. biota predstavlja funkciju kombinovanih efekata različitih hidroloških, fizičkih i hemijskih faktora (*prirodne karakteristike akvatične sredine*)[12]. Među ovim faktorima specifičnim za akvatične sredine, dva najznačajnija su: (1) gustina vode, koja omogućava život organizama u suspenziji; i (2) sadržaj rastvorljivih i nerastvorljivih nutrijenata u vodi.

Gustina vode. Organizmi, čiji je život u suspenziji omogućen gustinom vode, čine plankton i obuhvataju fotosintetske alge (fitoplankton), sitne životinje (zooplankton) koje se hrane ostalim planktonskim organizmima i neke vrste riba koje se hrane planktonom i/ili ribama. Razvoj planktonskih zajednica zavisi od vremena zadržavanja (ili retencionog vremena) vode u vodnom telu. Brzo tekuće vode odnose organizme dalje niz tok, pre nego što imaju vremena za razmnožavanje i razvoj populacije. Prema tome, planktonske zajednice su uglavnom prisutne u stajaćim vodama. Pošto su mnoge vrste riba dobri plivači, one mogu živeti u rečnim sistemima sa pogodnim podlogama za mrest. Organizmi koji ceo svoj životni vek provode u brzo tekućim vodama zahtevaju specifične adaptacije oblika tela i ponašanja.

Sadržaj rastvorljivih i nerastvorljivih nutrijenata u vodi. Stalan sadržaj nutrijenata omogućava razvoj raznovrsnih i brojnih planktonskih zajednica, kao i organizama dna (bentos). Visok sadržaj rastvorljivih nutrijenata u plitkim zonama, sporo tekućim ili stajaćim vodama dovodi do izraženog rasta akvatičnih biljaka (makrofita), pri čemu ova zajednica predstavlja izvor hrane, podlogu za mrest i sklonište za ostale organizme.

Fotosintetski organizmi koji zavise od rastvorljivih nutrijenata i svetlosti za sopstvenu proizvodnju ugljenika nazivaju se primarni producenti. Ovi organizmi su izvor hrane za zooplankton i sitne vrste riba (sekundarni producenti), koji predstavljaju hranu za ostale ribe (tercijerni producenti). Ovaj pojednostavljen sistem je poznat kao lanac ishrane i zajedno sa procesima raspadanja i razlaganja odgovoran je za prenos ugljenika unutar akvatičnog sistema. U prirodi, interakcije između različitih grupa su složenije i čine mrežu ishrane.

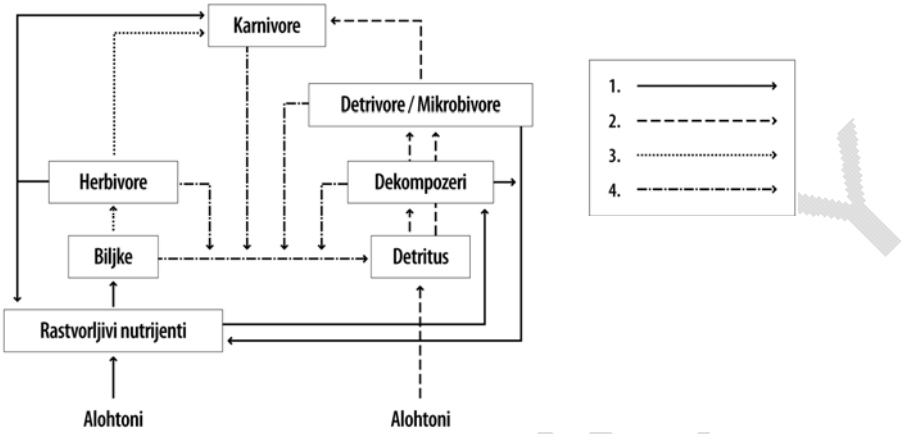
Veći deo primarne produkcije se ne iskoristi od strane herbivora, već se vraća u životnu sredinu kao detritus, koji ima značajnu ulogu u organizaciji i održavanju ekosistema. Tokom ekstremno dugog vremenskog perioda, distribucija, taloženje i dekompozicija detritusa, naročito strukturnog materijala, utiče na trenutnu i prošlu raspodelu žive biote i biogeohemijski ciklus unutar biosfere. U toku kraćeg vremenskog perioda, detritus utiče na trofičku strukturu i dinamiku zajednica, ima potencijal za podržavanje većeg diverziteta vrsta i veće biomase predatora, pri čemu bi duži lanci ishrane bili podržani od strane samih autotrofa, može da stabilizuje protok energije i dinamiku populacije konzumenata, može da promeni efikasnost prenosa energije i nutrijenata kroz trofičke nivoe i poveća perzistentnost vrsta i stabilnost mreže ishrane. Pored efekata na trofičku strukturu i dinamiku, detritus takođe fizički menja stanište, favorizujući ili inhibirajući razvoj nekih vrsta. Međutim, prirodne i antropogene promene protoka materije između izvora detritusa, živih organizama i neorganskih nutrijenata imaju globalne posledice u odnosu na skladištenje ugljenika, translokaciju nutrijenata, promene kvaliteta životne sredine i klimatske promene.

Detritus se definiše kao neživi oblik organske materije koji obuhvata: (i) biljno tkivo – opalo lišće, drveće, akvatične makrofite i alge; (ii) životinjsko tkivo - uginuli organizmi; (iii) uginule mikrobe; (iv) feces - stajnjak, fekalije, guano; i (v) ekskrecione proizvode - ekstracelularni polimeri, nektar, izlučevine korenja. Detritus predstavlja izvor energije i nutrijenata za žive organizme u mnogim mrežama ishrane. Smatra se da detritus zauzima centralno mesto protoka energije unutar ekosistema, pri čemu se trofičke interakcije i protok energije mogu podeliti u dve putanje:

DO NOT COPY

1. *putanja primarne produkcije* gde energija potiče od živih primarnih producenata i
2. *putanja detritusa ili razlagača* gde energija potiče od mrtve organske materije.

Veći deo energije u mnogim mrežama ishrane protiče drugom putanjom. Na slici 6 prikazana je opšta mreža ishrane koja obuhvata dinamiku detritusa, kroz alohtoni unos u mrežu i autohtoni unutrašnji ciklus unutar mreže.



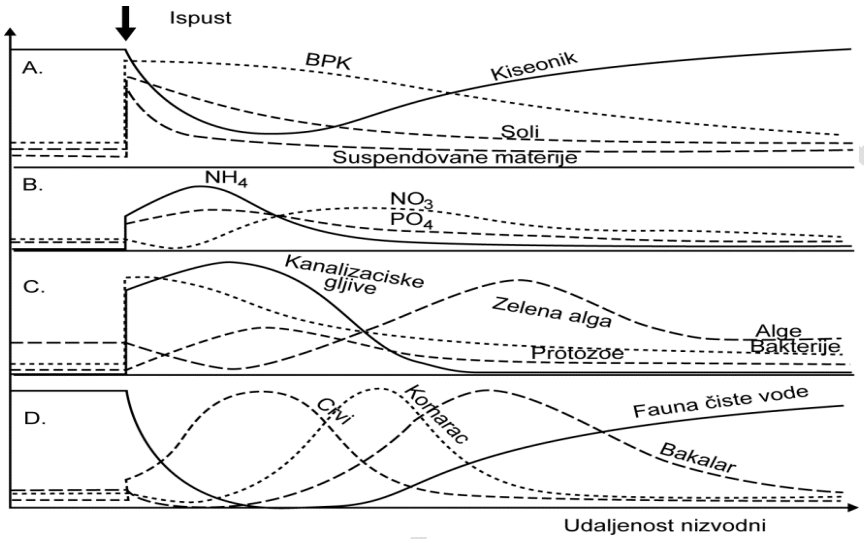
Slika 6. Opšta mreža ishrane. *Strelice 1* ističu značaj mineralizacije i imobilizacije rastvorljivih nutrijenata. *Strelice 2* predstavljaju putanju razlagača, koja potiče od detritusa (spoljašnji unos i unutrašnji izvor), a *strelice 3* protok materije putanjom primarne produkcije koja vodi poreklo od primarnih producenata (biljke i alge). *Strelice 4* ukazuju na autohtoni protok materije do izvora detritusa, koji nastaje nakon uginuća svih živih organizama i neasimilovanih žrtava.

Antropogeni uticaj na biološke zajednice. Pored prirodnih pojava, biološke zajednice često se nalaze pod direktnim uticajem ljudske aktivnosti (kao što je pojava zagađujućih materija, povećan sadržaj suspendovanih materija, modifikacija staništa i smanjenje sadržaja kiseonika) ili indirektnim uticajem kao posledica procesa izazvanih antropogenim delovanjem (npr. kapacitet formiranja helata). Različiti efekti se mogu posmatrati na različitim akvatičnim organizmima kao rezultat antropogenih aktivnosti. Na slikama 7 i 8 dat je primer tipičnih efekata na kvalitet vode i biote nizvodno od ispusta komunalne otpadne vode. Komunalna otpadna voda, bez sintetičkih i štetnih supstanci (kao što su hlorovani ugljovodonici i deterdženti), se karakteriše visokim sadržajem lako biorazgradljive organske materije. Takođe sadrži veliki broj bakterija, virusa i ostalih patogena, koji predstavljaju potencijalnu opasnost po zdravlje ljudi.[13]

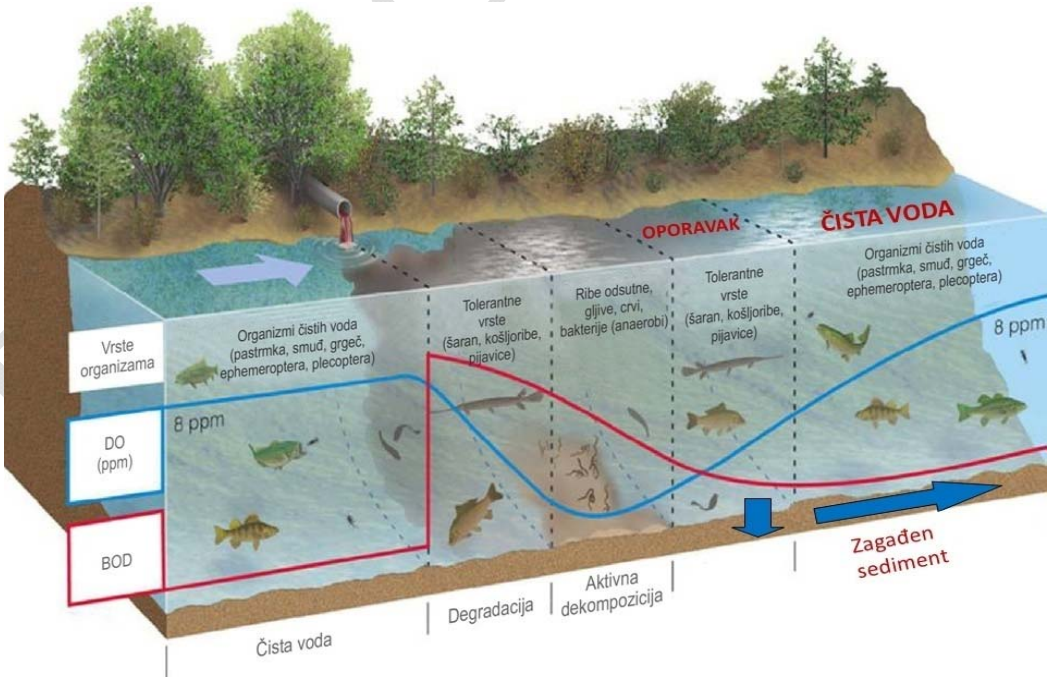
Tokom procesa biodegradacije otpada u rečnom sistemu, može se uočiti početni nagli pad sadržaja kiseonika, što predstavlja rezultat mikrobnog disanja tokom procesa samopročišćavanja. Međutim, mikrobna aktivnost takođe dovodi do porasta sadržaja nutrijenata i ponekad štetnih supstanci kao što su vodonik-sulfid i amonijum-joni. Vodonik-sulfid je veoma toksičan, a amonijum-joni su lakše usvojivi nutrijenti u odnosu na nitrate. Međutim, ako pH vrednost premaši 8,5, dolazi do brzog porasta sadržaja nejonizovanog amonijaka, koji je veoma toksičan za populaciju riba. Fosfati takođe postaju dostupni nakon biološkog razlaganja organskog otpada. Promene hemijskog sastava vode su praćene značajnim promenama strukture biote, gde neke vrste iskorišćavaju pojavu porasta nutrijenata ili ispoljavaju toleranciju na smanjen sadržaj kiseonika. Ovakve promene čine osnovu procene kvaliteta akvatičnog sistema pomoću biote kao indikatora intenziteta promene kvaliteta vode. Međutim, mora se uzeti u obzir i

DO NOT COPY

adsorpcija mikropolutanata na suspendovanim materijama i njihovo taloženje i formiranje sedimenta. Ove zagađujuće materije u sedimentu utiču na organizme bentosa, a kasnije nizvodno u rečnom toku zbog redisperzije i na organizme u vodi. Na ovaj način formirani sediment nakon izliva otpadnih voda ima značajan uticaj na vodeni ekosistem i nakon njegovog oporavka.

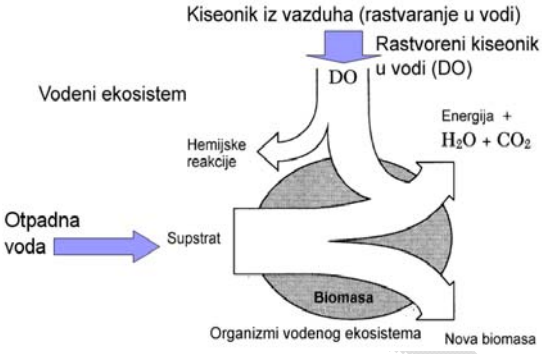


Slika 7. Tipični efekti na kvalitet vode i biote nizvodno od ispusta komunalne otpadne vode; A i B – fizičke i hemijske promene; C – promene populacija mikroorganizama; D – promene populacija beskičmenjaka



Slika 8. Uticaj otpadnih voda na vodeni ekosistem

Dakle, materije koje troše rastvoreni kiseonik u vodenom ekosistemu *(KZM - kiseonik zahtevajuće materije)* obuhvataju organsku i neorgansku materiju koja može indirektno ili direktno izazvati smanjenje sadržaja rastvorenog kiseonika u vodi.[11] Organizmi koji učestvuju u razlaganju ove organske materije procesom disanja dovode do redukcije sadržaja rastvorenog kiseonika (porast potrošnje kiseonika). Međutim i neke hemijske reakcije u vodi mogu da potroše kiseonik (npr. oksidacija Fe^{2+} u Fe^{3+}). KZM uključuju sirovu otpadnu vodu, otpadnu vodu prehrambene industrije i otpad sa farmi, itd. Efekat organskog otpada je generalno hroničan sa postepenim narušavanjem akvatičnog ekosistema tokom vremena (slika 9).



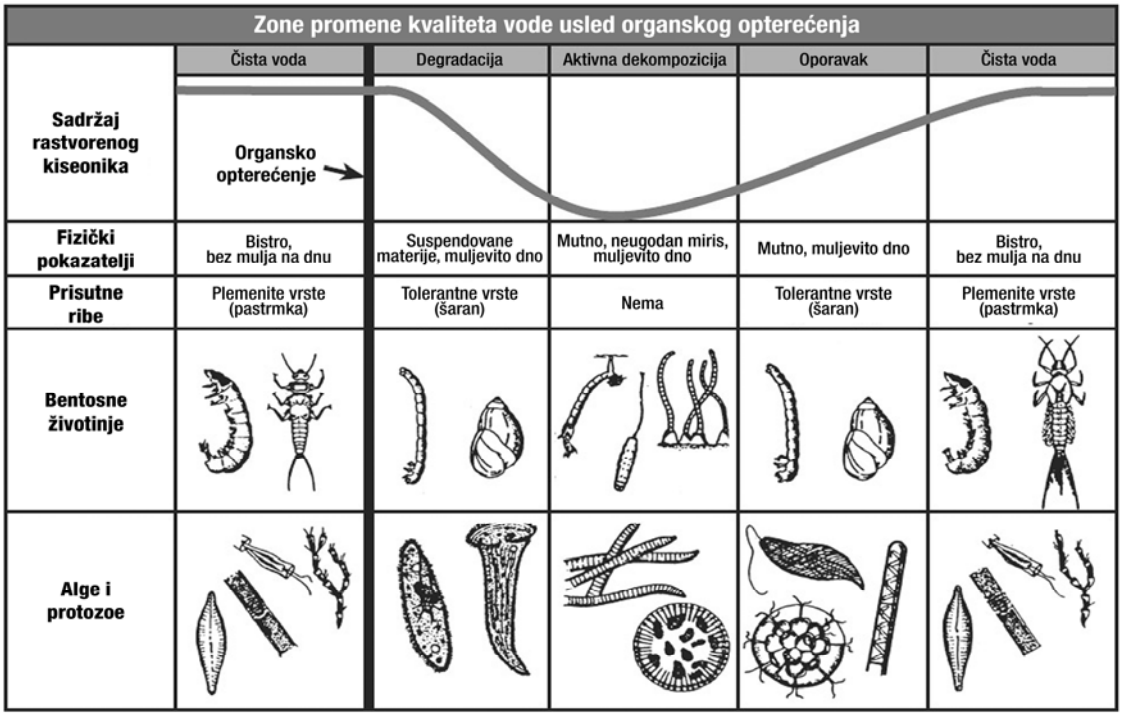
Slika 9. Mehanizam potrošnje kiseonika u vodenom ekosistemu

Akvatični ekosistemi poseduju prirodnu sposobnost oporavka od zagađujućih materija koje troše rastvoreni kiseonik iz vode za svoju biološku ili hemijsku razgradnju. Ovo tzv. biološko čišćenje ili autopurifikacija (samoprečišćavanje) odvija se u sukcesivnim etapama, od kojih je svaka okarakterisana prisustvom određenog oblika azotnih jedinjenja, slobodnog CO_2, mirisom, mikrobnim sastavom, prisustvom karakterističnih grupa ili vrsta organizama, pri čemu oni imaju karakter bioindikatora. Na primer, u akvatični ekosistem se ispušta dozvoljena količina efluenta nakon tretmana otpadnih voda. Količina efluenta se lako eliminiše putem procesa autopurifikacije, što znači da je *sistem u ravnoteži* sa širokim opsegom prisutnih vrsta organizama. Organizmi su prilagođeni prirodnim fizičkim i hemijskim karakteristikama sistema, pri čemu je količina rastvorenog kiseonika dobro uravnotežena, dok je vrednost biološke potrošnje kiseonika (BPK) niska.

Degradacija nastaje kada veća količina otpada dospe u akvatični ekosistem. Organska materija u otpadu predstavlja izvor hrane mnogim organizmima, pri čemu dolazi do značajnog rasta bakterija i drugih mikroorganizama. Predatorske vrste koje su netolerantne prema promeni kvaliteta sredine su zamenjene razlagačima. Eksplozija populacija gljiva i bakterija stvara povećanu potrebu za dostupnim kiseonikom. Broj prisutnih vrsta je smanjen, smenjivanjem manje tolerantnih vrsta sa nekoliko tolerantnih vrsta. Zone promene kvaliteta vode usled organskog opterećenja prikazane su na slici 10, dok je u tabeli 3 dat pregled ciklusa oporavka akvatičnog sistema.

Nakon početne degradacije, nastupa *aktivna dekompozicija*. U nedostatku količine rastvorenog kiseonika, sredina postaje anoksična. Meteorološki uslovi, kao što su toplota i sunčeva svetlost, mogu doprineti porastu potrošnje kiseonika usled razlaganja organske materije. Redukovan sadržaj kiseonika u hipoksičnoj sredini može da dovede do uginuća mnogih prisutnih vrsta organizama, dalje smanjujući njegov sadržaj. Organizmi koji mogu da žive bez kiseonika (anaerobi) ili koji se mogu prilagoditi ovakvim uslovima se ubrzano razvijaju. Brojnost prisutnih vrsta je mala, dok je obično broj jedinki u porastu usled manje kompeticije. Prisutni organizmi će se hraniti organskom materijom sve dok je ima u akvatičnom ekosistemu.

DO NOT COPY



Slika 10. Zone promene kvaliteta vode usled organskog opterećenja[4]

Tabela 3. Ciklus oporavka akvatičnog sistema[4]

Zone	Rastvoreni O_2	BPK	Mutnoća	Sadržaj organskih materija	Biološke karakteristike
Čista	visok	niska	niska	nizak	• Broj različitih vrsta je veliki • Broj jedinki svake vrste je srednji do mali • Raznovrsnost beskičmenjaka bentosa i riba • Obično mešavina osetljivih i tolerantnih vrsta
Degradacija	nizak	visoka	visoka	veoma visok	• Broj tolerantnih jedinki je velik • Broj tolerantnih vrsta se povećava • Mikroorganizmi razlagači
Aktivna dekompozicija	nula	srednje visoka	visoka[a]	srednje visoka	• Broj vrsta je nizak • Broj jedinki je visok (manja kompeticija) • Beskičmenjaci tolerantni na promenu kvaliteta vode • Odsustvo riba
Oporavak	srednje visok	srednja	Srednja[b]	srednje niska[c]	• Broj vrsta se povećava • Broj jedinki po vrstama se smanjuje (povećana kompeticija) • Smena ekstremno tolerantnih vrsta sa srednje tolerantnim
Čista	visok	niska	niska	nizak	• Isto kao na početku - prva zona

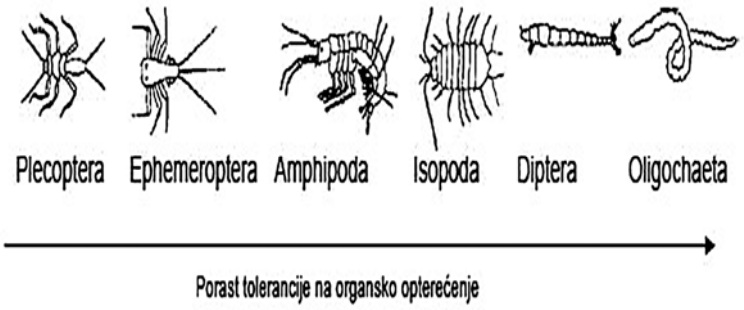
[a]tamna boja vode sa jakim mirisom vodonik-sulfida ili otpada; [b]redukovan neprijatan miris; [c]počinje da se smanjuje

Aktivna dekompozicija postepeno prelazi *u fazu oporavka*. Ova faza se karakteriše ekstremnim dnevnim fluktuacijama sadržaja rastvorenog kiseonika. Količina organske materije opada zajedno sa brojem tolerantnih vrsta organizama. Potrošnja kiseonika od strane mikroorganizama

DO NOT C

se smanjuje, pri čemu sadržaj rastvorenog kiseonika počinje da raste i pojavljuju se aerobne vrste organizama. Suspendovan materijal je redukovan i rast algi je dominantan, izazivajući visoku produktivnost. Bujan rast algi izaziva porast sadržaja rastvorenog kiseonika, ali tokom noći dolazi do pada njegovog sadržaja. Nakon oporavka, akvatičan ekosistem počinje da dobija većinu prvobitnih karakteristika. Međutim, neki ekosistemi ne mogu da dostignu ovu fazu, ako je promena kvaliteta vode većeg intenziteta ili hronična. U tom slučaju vodno telo nastavlja proces samoprečišćavanja, ali karakteristike neke druge faze ostaju nepromenjene.

U cilju detekcije i praćenja efekata promene kvaliteta vode na akvatični ekosistem na osnovu prisutne biote, važno je da organizmi reflektuju stanje sredine iz koje su sakupljeni. U te svrhe mogu se koristiti različite bioindikatorske vrste, zavisno od tipa akvatičnih ekosistema. Planktonska zajednica predstavlja pouzdan bioindikator stanja stajaćih voda, ali ne i reka brzog toka. Najčešće korišćena grupa akvatičnih organizama u proceni stanja tekućih voda su bentosni beskičmenjaci. Ovi organizmi su obično relativno nepokretni, pri čemu ukazuju na lokalne uslove i, pošto mnoge vrste imaju duži životni ciklus, oni su takođe dobri integratori uslova sredine. Bentosni beskičmenjaci su ubikvitarni i abundantni u akvatičnim ekosistemima, a njihovo sakupljanje i determinacija (do nivoa roda a ponekad i familije) je relativno jednostavna. Vrlo lako i brzo moguće je odrediti kvalitet vode na samom terenu, jer je prisustvo ili odsustvo određenih grupa povezano sa njihovom tolerancijom na specifične uslove sredine. Postoje dve situacije za koje je dokazano da bentosni beskičmenjaci menjaju strukturu zajednice, a to su: organsko opterećenje i toksično-hemijsko zagađenje. U sredinama sa niskim kon-centracijama kiseonika, gde je prisutan visok sadržaj organske materije, samo najtolerantnije vrste opstaju uz povećanje broja individua (slika 11). U sredinama sa zamuljivanjem i/ili toksičnim supstancama organizmi dna mogu potpuno izostati.[14]



Slika 11. Relativna tolerancija na organsko opterećenje ključnih grupa vodenih beskičmenjaka

Prisustvo ili odsustvo specifične vrste akvatičnog organizma zavisi od fizičke sredine i njenih mikrostaništa. Na primer, u brzo tekućim vodama sa velikim kamenjem ili šljunkom nisu prisutne iste vrste kao i u stajaćim vodama sa sedimentom fine granulacije. Iako ove sredine mogu biti lako modifikovane od strane ljudske aktivnosti, uključujući izgrađivanje brana, kanala i kanalizacionih sistema, prirodne promene mogu nastati kao posledica lokalnih klimatskih i geografskih uslova. Pojave kao što su olujne bujice ili produžene suše mogu izazvati trenutne ili postepene modifikacije prirodnog staništa, npr. porastom mulja ili erozije rečnog dna nastaje promena flore i faune vodnog tela. Ove promene mogu biti vrlo izražene, pri čemu dolazi do kratkotrajnog ili trajnog gubitka vrsta. Prilikom izrade programa biološke

DO NOT COPY

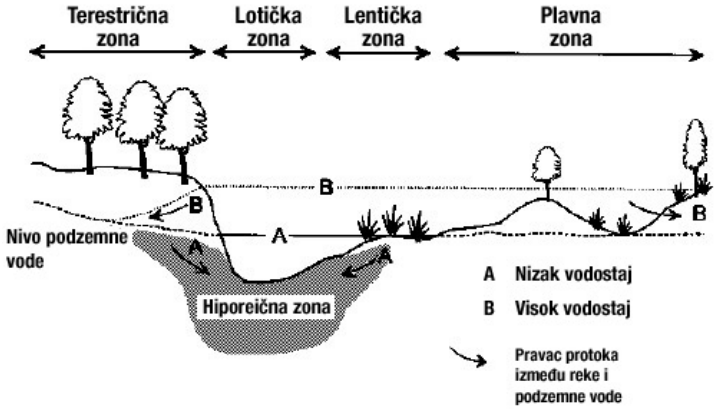
procene, veoma je važno razumeti hidrološki režim vodnih tela tako da se efekti usled prirodnih promena u sredini mogu razlikovati od onih koji su antropogenog porekla.

Faktori koji utiču na biološke zajednice tekućih voda. Tekuće vode predstavljaju složene ekosisteme koji se sastoje iz različitih mikrostaništa sa specifičnim biološkim zajednicama. Fizička struktura rečnog ekosistema može se podeliti u tri zone (slika 12):

- akvatična ili lotička zona (vodno telo i rečno korito),
- lentička i plavna zona (zona razmene vode) i
- terestrična zona (sredina pod uticajem vode).

Pri proceni kvaliteta vode akvatična zona je najznačajnija. Ove tri zone akvatičnog ekosistema poseduju specifične hidrološke karakteristike koje direktno ili indirektno utiču na biološke zajednice. Karakteristike staništa, a samim tim i bioloških zajednica, variraju ne samo od mesta do mesta, već duž celog toka rečnog sistema.[15]

Radi uspešne kolonizacije tekuće vodene mase, živi organizmi moraju usvojiti različite osnovne životne strategije, naročito: (i) razvoj i tehnike opstanka za relativno kratak vremenski period; (ii) sposobnost selidbe u skloništa ili granične slojeve; ili (iii) sposobnost plivanja protiv preovlađujućeg strujanja.



Slika 12. Zone rečnog ekosistema

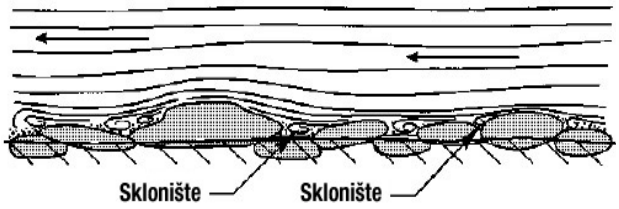
Kod sitnih organizama nesposobnih za plivanje protiv strujanja, adaptacije uključuju pljosnati ili vretenasti oblik tela, kao i organe za pričvršćivanje i naseljavanje prostora sa malim ili bez protoka vode. Na ovaj način vodena struja ne raznosi organizme, pri čemu su oni izloženi pogodnim uslovima tekuće vode koja omogućava stalnu i brzu razmenu kiseonika i nutrijenata. U vezi sa ekosistemima tekućih voda, dva značajna aspekta moraju se uzeti u obzir:

1. Stalni protok vode omogućava da bilo koji unos, kao što je efluent, može imati lokalan efekat, ali i nizvodno od mesta ispuštanja u vodotok.
2. Pošto se voda tokom svog toka obično zadržava u relativno kratkom periodu (nekoliko dana ili nedelja) pre nego što se zameni novom vodenom masom, vremenski zavisni procesi, kao što su rast ili degradacija, imaju ograničeni vremenski period u okviru kog mogu ispoljiti svoj efekat.

Izazivajući modifikacije odgovarajućih staništa, različite fizičko-hemijske karakteristike su od velikog značaja u određivanju biološkog karaktera rečnog sistema. Ove karakteristike obuhvataju: brzinu protoka, eroziju i depoziciju, prirodu supstrata, svetlost, temperaturu i kiseonik.

DO NOT COPY

Brzina protoka može direktno i indirektno uticati na biotu: održava organizme u vodi ili ih prenosi, određuje fizičke karakteristike rečnog korita i dna i značajno utiče na površinsku razmenu gasova. Površina rečnog dna, kao i razvijeni oblik protoka, veoma je važna za formiranje staništa gde organizmi mogu da preživljavaju (slika 13). U mnogim rekama, nivo vode varira sezonski, izazivajući sezonske promene kod bioloških zajednica. Usled prisustva različitih tipova i veličina čestičnih materija u tekućim vodama, prodiranje svetlosti u vodu često zavisi od karakteristika protoka vode. Stoga, ovo direktno utiče na količinu, vrstu i distribuciju fotosintetskih organizama koji mogu naseljavati različita staništa.



Slika 13. Protok vode preko kamenitog dna; džepovi stajaćih voda iza kamenja pružaju pogodno stanište za kolonizaciju akvatičnih organizama

Erozija i depozicija. Rečni sistemi su izloženi stalnim promenama putem erozije i depozicije. Pri normalnim uslovima, ovo može dovesti do pomeranja rečnog korita i linije toka. Ovakvi efekti se takođe mogu veštački pojačati od strane ljudske aktivnosti u terestričnoj zoni (modifikacija obalnog pojasa u cilju zaštite od poplava) ili izgradnjom kanala. Erozija intenzivirana ljudskim delovanjem dovodi do gubitka staništa i redukcije bioloških zajednica u zahvaćenim delovima sistema. Povremeno kretanje i pomeranje istaloženog sedimenta i kamenja predstavljaju normalne procese u tekućim vodama, pri čemu imaju mali efekat na biološke zajednice. Trajno pomeranje na višem nivou (naročito u oblastima velike erozije) često se dešava u brzotekućim vodama, sprečavajući kolonizaciju organizama.

Supstrat pogodan za naseljavanje biote značajno varira u rečnim sistemima (kamenje, stene, šljunak, pesak i mulj). Korenje, uginule biljke, kao i submerzne spermatofite, mahovine, filamentozne alge, trska i flotantno lišće akvatičnih biljaka, takođe predstavljaju supstrat prirodnog porekla. Veštačke strukture, kao što su betonski stubovi, drvena i metalna piljevina, mogu takođe obezbediti pogodno, ali ograničeno, stanište. Supstrat fine granulacije (mulj i pesak) prvenstveno naseljavaju dijatomeje, modro-zelene alge, kao i određene vrste crva, insekata i ostalih beskičmenjaka. Kamenito dno obično ne podržava rast i razvoj mnogih vrsta makrofita, ali površina kamenja može biti pogodno stanište za pričvršćene alge, kao što su određene vrste dijatomeja. Mobilne životinje generalno preferiraju one strane supstrata koje su zaklonjene od svetlosti i strujanja vode. Iz tog razloga, prostor između i ispod kamenja predstavlja naročito pogodno stanište za mahovine i vodene biljke. Zaklonjeni prostori sa sporim protokom vode pružaju povoljne uslove za razvoj mnogih beskičmenjaka, kao i za mrest riba. Porna zona ispod dna (hiporeična intersticijalna zona) takođe predstavlja biološki značajno stanište, jer služi kao sklonište za beskičmenjake u ranim fazama razvoja i kao pogodan medijum za proces samoprečišćavanja pomoću mikroorganizama.

Svetlost. Količina i kvalitet svetlosti imaju veliki uticaj na raspored biote i predstavljaju glavni faktor u termalnoj stratifikaciji jezera. Uticaj svetlosti koja stiže do površine vode zavisi od širine vodnog tela, sezone, doba dana, vremenskih uslova itd. Penetracija svetlosti zavisi od same prirode vode i od rastvorenih i nerastvorenih materija u vodenom stubu. Svetlost je neophod-

DO NOT COPY

na za fotosintezu svih primarnih producenata akvatičnog ekosistema, npr. alge i makrofite. Svetlost ispod površine obično se eksponencijalno adsorbuje tokom njene putanje kroz vodeni stub. Dubina eufotične zone (zone sa dovoljnom količinom svetlosti za fotosintetske aktivnosti) u rečnim sistemima veoma zavisi od boje vode i prisutnih suspendovanih materija. Često, reke i potoci sa čistom vodom su prilično plitki, pri čemu dolazi do prodiranja dovoljne količine svetlosti i razvoja bentosnih algi ili makrofita. U nižim delovima rečnih sistema gde je dubina vode veća, ili većeg turbiditeta, eufotična zona se nalazi isključivo u okviru glavne vodene mase. Prema tome, osim litoralnog plićaka, kolonizacija sedimenta od strane biljaka je nemoguća.

Temperatura vode utiče na brzinu fizioloških procesa organizama, kao što je mikrobno disanje koje je odgovorno za samoprečišćavanje vodnog tela. Više temperature podržavaju brži rast, pri čemu dolazi do značajnog porasta populacije biote. Pri normalnim uslovima temperatura tekućih voda se kreće između 0 i 30°C. Više temperature (preko 40°C) obično se javljaju u vulkanskim vodama i vrelima. U tekućim vodama, temperatura normalno raste postepeno od izvora do ušća. Rashladne vode ispuštene u rečne sisteme (npr. od industrijskih aktivnosti ili energetskih generatora) mogu izazvati povećanje temperature vode akvatičnog ekosistema. Porast temperature dovodi do pojave različitih oštećenja i uginuća kod osetljivih organizama usled smanjenog sadržaja kiseonika i povećanog stepena toksičnosti štetnih supstanci. Ove pojave su odgovorne za pomor riba u akvatičnim ekosistemima.

Kiseonik je jedan od najznačajnijih faktora za kvalitet vode i života u akvatičnom sistemu, gde se javlja kao rastvoreni O_2 i u kombinaciji sa ostalim elementima stupa u hemijske i biološke reakcije. Primarno u vodu dospeva iz atmosfere u kombinaciji sa difuznim i turbulentnim mešanjem. Kad biološke potrebe za kiseonikom nadmaše njegovu količinu u vodi, voda može osiromašiti ovim elementom ili ostati bez njega. Anoksični uslovi javljaju se u hipolimnionu tokom leta i ispod ledenog pokrivača tokom zime, kada je površinski sloj jezera izolovan od atmosfere. Nedostatak kiseonika se može javiti i u rekama koje su organski opterećene. Sem nekoliko specijalizovanih bakterija, samo nekolicina organizama može se naći u uslovima anoksije. Nedostatak kiseonika, čak i ako je povremen i kratkotrajan, dovodi do naglog smanjenja broja prisutnih akvatičnih životinja, naročito vrsta čistih voda koje zavise od visokog sadržaja kiseonika, kao i većina vrsta riba. U sporo tekućim ili stajaćim vodama efekti eutrofikacije (povećan sadržaj nutrijenata) dovodi do deoksigenacije sedimenta i moguće remobilizacije nutrijenata i toksičnih zagađujućih materija, naročito iz sedimenta.

Zonacija rečnog sistema. U odnosu na staništa ili prisutne biološke zajednice, i biološke procese koji se odigravaju duž vodotoka, mogu se razlikovati karakteristične zone lotičkih sistema. Akvatična zona rečnog sistema je obično trajno submerzna, a prisutne biološke zajednice nisu sposobne da prežive isušivanje. Lentička i plavna zona obuhvataju oblast između srednjeg niskog nivoa vode (npr. zona trske) i srednjeg visokog nivoa vode. Prema tome, ova zona je izložena čestim i periodičnim fluktuacijama vodostaja. Kod velikih reka lentička zona može biti veoma dugačka i široka, ali kod manjih sistema može biti fragmentisana usled strme obale. Kao rezultat povećane erozije izazvane ljudskom aktivnošću rečni sistemi postaju toliko duboki da ne mogu da razviju aktivnu lentičku zonu.

DO NOT COPY

Iznad lentičke i plavne zone, na srednjem visokom nivou vode nalazi se terestrična zona. Donja granica ove zone je često predstavljena kao vidljivi rast niskog drveća i žbunja. Terestrična zona se najčešće smatra kao deo aluvijalne doline, najmanje od granice do koje dolina plavi (aluvijalna ravan). Postoji bliska međuzavisnost rečnog sistema i njene doline, naročito sa starim kanalima, rukavcima, depresijama i kanalima protiv poplava. U sušnim periodima njihov kvalitet vode može se mnogo razlikovati od vode u glavnom sistemu usled prodiranja podzemne vode, anoksičnih uslova, denitrifikacije itd. Tokom poplava, voda protiče kroz ova vodna tela, omogućavajući razmenu vode, supstrata i organizama. Zemljište natopljeno vodom i nutrijentima najčešće zavisi od karaktera vode samog sistema, pri čemu se priroda i oblik površine zemljišta menja putem erozije i umuljivanja. Ova tranziciona zona (ekoton) između reke i zemljišta je trenutno predmet mnogih naučnih istraživanja. Od sve većeg je značaja ekološki neprekidna sredina od akvatične zone do plavne ravni, pri čemu ova oblast pruža osnovu za proces samopročišćavanja unutar ekosistema. U nekim tekućim vodama prirodna sekundarna produkcija (npr. biomasa akvatičnih beskičmenjaka i riba) manje zavisi od primarne produkcije same vode u odnosu na primarnu produkciju okolne terestrične zone. Ova primarna produkcija potiče od biljaka (lišće, korenje, cvetovi i plodovi), ali takođe od životinja, npr. insekti koji dospevaju u vodu iz vazduha, sa obale ili plavne zone predstavljaju značajni izvor nutrijenata za ribe.

Zonacija staništa. Od izvora do ušća rečnog sistema moguće je razlikovati nekoliko zona u odnosu na različita staništa. Osnovna klasifikacija staništa zasnovana je na karakteristikama erozije ili depozicije vodnog tela (tabela 4).

Interakcije erozije i depozicije određuju dominantnu veličinu čestica unutar staništa. Kombinacija dominantnih veličina čestica i organske materije podržava tipičnu zajednicu dominantnih primarnih, sekundarnih (beskičmenjaci) i tercijarnih (ribe) producenata. Unutar zajednice beskičmenjaka, u odnosu na osnovni mehanizam ishrane mogu se odrediti karakteristične grupe - strugači, rezači, sakljupači i predatori.

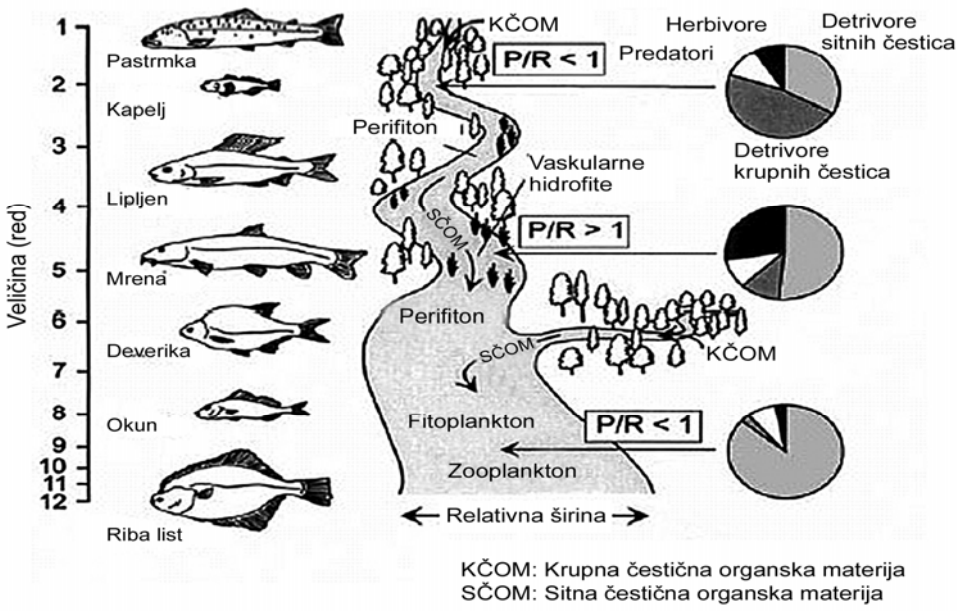
Zonacija zajednica. Uzimajući u obzir biološke zajednice koje se mogu naći u rečnom sistemu, ribe se često koriste u karakterizaciji zona. Pošto su ribe široko rasprostranjene i imaju specifičnu sposobnost da koriste mnoga staništa, prisutne vrste ili rodovi mogu ukazivati na kvalitet vode zone, naročito zajedno sa ostalim tipičnim zajednicama organizama (slika 14). Prioritetna staništa za ribe mogu zavisiti od različitih faktora kao što su pogodna podloga za mrest (šljunkovit supstrat, gust rast makrofita ili brz protok), minimalan sadržaj kiseonika ili odgovarajući izvor hrane. Takvi faktori su obično tipični za određene delove rečnog sistema, pa je zonacija staništa i zajednica usko povezana.

Ekološka zonacija. Zone takođe mogu biti određene na osnovu odnosa produkcije (P) i degradacije tj. respiracije (R) zajedno sa strukturom zajednice populacije beskičmenjaka. Ovo može biti koristan pristup kada su ribe retke ili odsutne. Gornja zona je obično povezana sa odnosom; $P/R < 1$, i dominantni su organizmi koji se hrane suspendovanim materijalom ili alohtonom materijom kao što je detritus lišća. Prelazna zona obično ima odnos $P/R > 1$, pri čemu su dominatni organizmi koji se hrane suspendovanim materijalom i pričvršćenim algama. Za donju zonu karakterističan je odnos: $P/R < 1$, i dominacija organizama koji se hrane suspendovanim materijalom (slika 14).

DO NOT COPY

Tabela 4. Primer zonacije rečnog sistema zasnovan na fizičkim karakteristikama staništa i glavnim grupama organizama za svaku zonu[15]

Tip staništa	Veličina dominantnih čestica	Primarni producenti	Beskičmenjaci				Ribe
			Herbivore (strugači)	Rezači (detrivore krupnih čestica)	Sakupljači (detrivore finih čestica)	Predatori	
Eroziono	Krupne (> 16 mm) npr. drveće, grane, lišće, kora	Dijatomeje, mahovine	Mollusca (Ancylidae), Ephemeroptera (Heptageniidae) Trichoptera (Glossosomatidae), Coleoptera, (Psephenidae, Elminidae)	Plecoptera (Nemouridae, Pteronarcidae, Peltoperlidae, Tipulidae)	Ephemeroptera (Heptageniidae, Beatidae, Siphlonuridae) Trichoptera (Hydropsychidae), Diptera (Simuliidae, Chironomidae, Orthocladiinae)	Plecoptera (Perlidae), Megaloptera (Corydalidae)	Cottidae Salmonidae
Prelazno	Srednje (> 1 mm < 16 mm) npr. ostaci lišća, grančice, kora	Zelene alge i akvatične biljke (*Heteranthe, Potamogeton*)	Mollusca (Sphaeridae, Pleuroceridae, Planorbiidae)	Trichoptera (Limnephilidae-*Pycnopsyche*)	Ephemeroptera (*Ephemera*)	Odonata (Corduligasteridae, Petalaridae) Plecoptera (Perlidae), Megaloptera (Sialidae)	Etheostominae Cyprinidae (*Rhinichthys*)
Depoziciono	Sitne (< 1 mm) npr. feces, ostaci biljaka	Akvatične biljke (*Elodea*)	Mollusca (Physidae, Unionidae), Trichoptera (Phryganeidae)	Trichoptera (Limnephilidae-*Platycentropus*)	Ologochaeta, Ephemeroptera (*Hexagenia,* Caenidae), Diptera (Chironomidae, Chironominae)	Odonata (Gomphidae, Agrionidae)	Cyprinidae (*Notropis*) Catostomidae (*Catastomus*)



Slika 14. Primer klasifikacije rečnog sistema zasnovan na zonama riba, zajedno sa beskičmenjacima (mikroorganizmi su prisutni u svim situacijama), i na odnosu produkcije (P) i respiracije (R)

PROOF COPY

Primena bioloških efekata u proceni kvaliteta akvatičnih ekosistema. U pogledu kompleksnosti faktora za određivanje kvaliteta vode i velikog izbora promenljivih za opisivanje statusa vodnog tela u kvantitativnom smislu, teško je dati jednostavnu definiciju kvaliteta akvatičnog ekosistema. Pored toga, naše razumevanje kvaliteta vode se razvijalo dugi niz godina zajedno sa ekspanzijom korišćenja vode i potrebom za određivanjem njenih karakteristika (tabela 5). Kvalitet akvatičnog ekosistema se može odrediti na više različitih načina:

- kvantitativnom analizom, kao što su fizičko-hemijske analize (vode, sedimenta ili biološkog tkiva) ili biohemijski/biološki testovi (testovi toksičnosti), ili
- semi-kvantitativnom i kvalitativnom analizom, kao što su biotički indeksi, vizuelni aspekti, popis vrsta, miris itd.

Tabela 5. Definicije pojmova kvaliteta i promene kvaliteta akvatičnog ekosistema[15]

Pojam	Definicija
Kvalitet akvatičnog ekosistema	• Set koncentracija, specijacija i fizičkih raspodela neorganskih i organskih supstanci • Sastav i stanje akvatične biote u akvatičnom ekosistemu • Opis vremenskih i prostornih promena usled unutrašnjih i spoljašnjih faktora akvatičnog ekosistema.
Promena kvaliteta akvatičnog ekosistema	Unos od strane čoveka, direktno ili indirektno, supstanci ili energije koja ima za posledicu štetne efekte: • oštećenje živih organizama, • narušeno ljudsko zdravlje, • sprečena akvatična aktivnost (ribarstvo), • pogoršanje kvaliteta vode u odnosu na njeno korišćenje u poljoprivredne, industrijske i često ekonomske svrhe i • redukcija blagodeti akvatičnog ekosistema.

Pojmovi monitoring i procena kvaliteta akvatičnog ekosistema često se mešaju i koriste kao sinonimi. U tabeli 6 date su njihove definicije.

Tabela 6. Definicije pojmova procena i monitoring akvatičnog ekosistema[15]

Pojam	Definicija
Procena kvaliteta akvatičnog ekosistema	Sveobuhvatna procena fizičkih, hemijskih i bioloških karakteristika sistema u odnosu na prirodni kvalitet, efekte na ljude i namenu, naročito aktivnosti koje mogu uticati na zdravlje ljudi i sam akvatični ekosistem.
Monitoring akvatičnog ekosistema	Aktuelno sakupljanje informacija na setu lokacija i u pravilnim vremenskim intervalima u cilju dobijanja podataka za definisanje trenutnih uslova, utvrđivanje trendova itd.

Razvoj biote (flore i faune) akvatičnog ekosistema zavisi od različitih uslova životne sredine, koji određuju selekciju vrsta, kao i fiziološko stanje individualnih organizama. Dakle, raznovrsnost i funkcionisanje bioloških zajednica unutar jednog sistema je vrlo složeno, pri čemu

DO NOT COPY

ono može biti poremećeno usled prirodnih ili antropogenih aktivnosti. Stanje biote opisujući biološki kvalitet vode uspešno se koristi u proceni kvaliteta akvatičnog ekosistema. Obrnuto hemijskom kvalitetu vode, koji može biti određen pogodnim analitičkim metodama, opis biološkog kvaliteta vodenog sistema predstavlja kombinaciju kvalitativne i kvantitativne karakterizacije. Biološki monitoring se generalno može izvršiti na dva različita nivoa: (1) odgovor individualne vrste na promene u njenoj životnoj sredini; ili (2) odgovor biološke zajednice na promene u njenoj životnoj sredini.

Sistem klasifikacije kvaliteta vode zasnovan na biološkim karakteristikama je razvijen za različita vodna tela. Hemijska analiza odabranih vrsta (npr. školjke i akvatične mahovine) i/ili odabranog tkiva (npr. mišić ili jetra) na zagađujuće materije se može posmatrati kao kombinacija hemijskog i biološkog monitoringa. Biota može biti izložena hemijskim i/ili hidrološkim pojavama koje mogu trajati samo nekoliko dana, nekoliko meseci ili čak godina pre samog monitoringa. Stoga, biološki kvalitet, uključujući hemijsku analizu biote, poseduje mnogo veću vremensku dimenziju u odnosu na hemijski kvalitet vode.

Akvatični organizmi mogu ispoljavati različite efekte usled prisustva štetnih supstanci ili prirodnih supstanci u višku, promene u akvatičnoj sredini kao posledice prethodnog, ili fizičke promene staništa. Najčešći efekti na akvatične organizme su: (i) promene sastava vrsta u okviru akvatičnih zajednica; (ii) promene dominatnih grupa organizama u okviru staništa; (iii) osiromašenje vrsta; (iv) visok mortalitet osetljivih životnih stadijuma, npr. jaja, larve; (v) mortalitet celokupne populacije; (vi) promene ponašanja organizama; (vii) promene fiziološkog metabolizma; i (viii) histološke promene i morfološki deformiteti.

Pošto nastaju kao posledica promene kvaliteta akvatične sredine, ovi efekti se kroz biološke metode koriste u monitoringu i proceni u cilju dobijanja informacija o stanju i kvalitetu vodnog sistema, kao što su:

- opšti efekti antropogenih aktivnosti na ekosisteme,
- prisustvo i efekat najčešćih promena kvaliteta vode (npr. eutrofikacija, teški metali, organski polutanti, industrijske otpadne vode),
- opšte karakteristike štetnih promena u akvatičnim zajednicama,
- transformacija polutanata u vodi i organizmima,
- dugotrajni efekti supstanci u vodnim telima (npr. bioakumulacija, biomagnifikacija),
- uslovi nastali odlaganjem otpada i karakater i disperzija otpadnih voda,
- disperzija atmosferskih zagađujućih materija (npr. acidifikacija usled vlažne i suve depozicije kiselih jedinjenja),
- efekti hidrološkog kontrolnog režima, npr. stvaranje veštačkih jezera,
- efikasnost mera zaštite životne sredine i
- toksičnost supstanci pri kontrolisanim, definisanim, laboratorijskim uslovima, npr. akutna ili hronična toksičnost, genotoksičnost ili mutagenost.

Biološke metode se takođe uspešno primenjuju u obezbeđivanju sistematskih informacija o kvalitetu vode (na osnovu akvatičnih zajednica), upravljanju resursima za ribolovstvo, definisanju čistih voda na osnovu bioloških standarda ili standardizovanih metoda, obezbeđivanju

DO NOT COPY

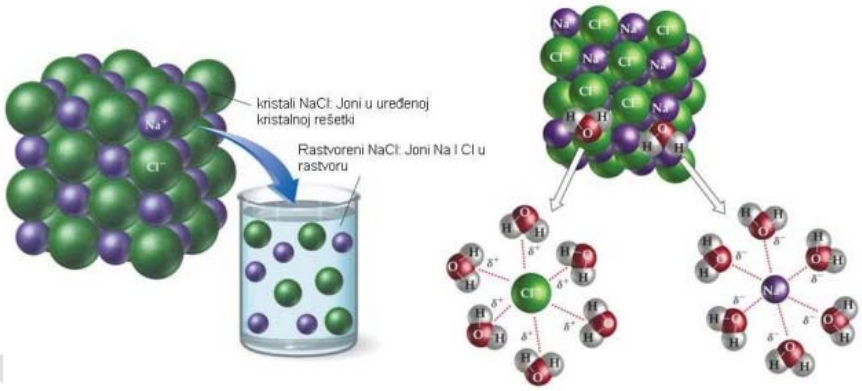
mehanizma ranog upozorenja, npr. detekcija akcidenata, kao i u procenu kvaliteta vode u odnosu na ekološke, ekonomske i političke primene.

1.3 Procesi u vodi

U prirodnim vodama kao izuzetno složenim sredinama, različite materije, bez obzira da li se radi o prirodnim sastojcima vode ili o supstancama koje u njih dospevaju čovekovom aktivnošću, podležu većem broju različitih procesa. Od fizičko-hemijskih i bioloških procesa posebno su značajni: (i) rastvaranje; (ii) sorpcija (adsorpcija i apsorpcija); (iii) isparavanje; (iv) fotoliza; (v) hidroliza; (vi) oksido-redukcija; (vii) metabolički procesi; i (viii) bioakumulacija.

1.3.1 Rastvaranje

Voda je najpoznatiji rastvarač. U njoj se rastvaraju čvrste, tečne i gasovite supstance. U prirodi apsolutno nerastvornih supstanci nema**.** U beznačajnim (minimalnim) količinama procesu rastvaranja podležu zlato, srebro, granit, bazalt i druge materije koje se smatraju nerastvornim. Proces rastvaranja se zasniva na jačini (energiji veze) međudejstva molekula vode (rastvarača) i rastvorka, koja je veća od jačine međudejstva između molekula vode (rastvarača) i molekula rastvorka zasebno. Na slici 15 prikazan je primer rastvaranja NaCl. Vodonične veze između molekula se raskidaju, kristali natrijum-hlorida se razlažu na Na^+ i Cl^-, nastaju veze jon-dipol i joni su hidratisani. Obrazovanje vodenih rastvora praćeno je promenom dipolnog momenta molekula vode, prostornom preorjentacijom, izmenom ili raskidanjem vodonične veze, odnosno određenim prestrojavanjem unutrašnje strukture.[17,18]



$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Slika 15. Mehanizam rastvaranja NaCl u vodi

Rastvaranje neelektrolita. Molekuli neelektrolita u strukturi vode obrazuju šupljine po strukturi slične kristalohidratima. Svaki molekul neelektrolita *može da veže veću količinu* molekula vode. Npr. molekul metana zadrži 10-20 molekula vode. Obrazovanjem takvih struktura (hidrata) oslobađa se energija. Rastvori neelektrolita, kao i elektrolita, imaju nižu tačku mržnjenja u poređenju sa čistom vodom.

Nepolarna jedinjenja. Pri dospevanju u vodu nepolarnih molekula većih dimenzija, na primer, molekula tečnih ugljovodonika, trebalo bi doći do raskidanja vodoničnih veza među mole-

kulima vode, pri čemu se nove veze sa ugljovodonicima ne stvaraju. Iz tih razloga nepolarna jedinjenja se ne rastvaraju u vodi.

Rastvaranje elektrolita. Građenje vodenih rastvora elektrolita opredeljeno je delovanjem jona na strukturu vode. Određeni značaj na strukturu rastvora elektrolita ima odnos između veličine naelektrisanja i prečnika jona. Veliki joni sa malom gustinom naelektrisanja (Rb^+, K^+, NO_3^-, I^-, Br^-), izazivaju značajne promene strukture vode. Ovi joni narušavaju uređenu strukturu vode, raskidanjem vodoničnih veza i povećavaju pokretljivost molekula. Joni sa malim prečnikom i većom gustinom naelektrisanja (Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) raspoređuju se unutar šupljina ne narušavajući strukturu, čime doprinose smanjenju pokretljivosti molekula i jačanju strukture vode.

Uticaj jona u strukturi vodenih rastvora zavisi od njihove koncentracije. Pri malim koncentracijama elektrolita u vodenom rastvoru mogu se očuvati delovi sa nenarušenom strukturom. Pri većim koncentracijama elektrolita celokupna zapremina rastvora izložena je kulonovim silama, usled čega dolazi do potpunog destrukturiranja vode, odnosno raskidanja međumolekulskih veza. Proces hidratacije sastoji se od interakcije jona sa molekulima vode, što dovodi do obrazovanja hidratnog omotača oko jona i promene toplotnog translacionog kretanja molekula vode. Katjoni su vezani sa molekulima vode zbog donorsko-akceptorske interakcije sa slobodnim elektronskim parom atoma kiseonika. Hidratni omotač anjona formira se pod dejstvom vodoničnih veza. Sposobnost hidratacije kod katjona je više izražena nego kod anjona, a hidratacija je jača kod jona sa malim prečnikom i većim naelektrisanjem. Kada joni ispoljavaju jako dejstvo na molekule vode, usporavajući njihovo translaciono kretanje, doprinose uređenju strukture, te se takva hidratacija naziva pozitivna hidratacija. Obrnuto, govori se o negativnoj hidrataciji. Ona je karakteristična za veće jone sa malim naelekrisanjem. U slučaju da preovlađuje delovanje jona sa pozitivnom hidratacijom rastvor će biti uređeniji od čiste vode. U koncentrovanim rastvorima elektrolita nema slobodnog rastvarača jer se on potpuno nalazi u zoni dejstva jona. Pri dodavanju neisparljivog sastojka u vodu, napon pare dobijenog vodenog rastvora postaje niži od napona pare čiste vode.

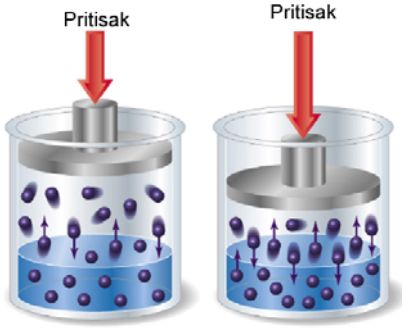
Rastvorljivost gasova u vodi. Prenos isparljivih materija aeracijom u vodu ili iz nje, zavisi od niza faktora kao što su: osobine gasa, njegov parcijalni pritisak, otpori pri prenosu gasa, stepen turbulencije u gasovitoj i tečnoj fazi, veličina kontaktne površine gasovite i tečne faze, vreme kontakta faza, temperatura, itd. Npr. gasovi koji se sastoje iz polarnih molekula (amonijak, hlovodonik) rastvaraju se u vodi bolje od gasovitih nepolarnih molekula (metana, vodonika, azota). Tako se na primer, u 1 dm^3 vode na temperaturi 0^0C i pritisku 101,325 kPa rastvara 505 cm^3 hlorovodonika, ali svega 2 cm^3 vodonika. Rastvorljivost kiseonika u vodi je skoro dva puta veća od rastvorljivosti azota. Gasna komponenta će se rastvarati u vodi ili će iz vode prelaziti u vazduh sve dotle dok se ne uspostavi ravnotežno stanje između koncentracije gasne komponente u vazduhu i u vodi. Najvažniji zakoni koji definišu raspodelu gas/voda su *Henrijev* i *Daltonov zakon*.

Henrijev zakon povezuje parcijalni pritisak gasa, *p*, sa njegovim molskim udelom, *x*, u vodi na datoj temperaturi (slika 16):

$p = H \cdot x$, gde je H - *Henrijeva konstanta*.

DO NOT COPY

Prema Henrijevom zakonu, rastvorljivost gasa u vodi pri konstantnoj temperaturi proporcionalna je parcijalnom pritisku gasa. Rastvorljivost gasa opada sa porastom temperature (slika 17). Prema tome, pri konstantnom parcijalnom pritisku, što je viša temperatura, to je niža rastvorljivost, pa i koncentracija gasa u stanju ravnoteže. Pored temperature, na smanjenje rastvorljivosti gasa takođe utiče i vrsta i koncentracija rastvorenih čvrstih materija u vodi.

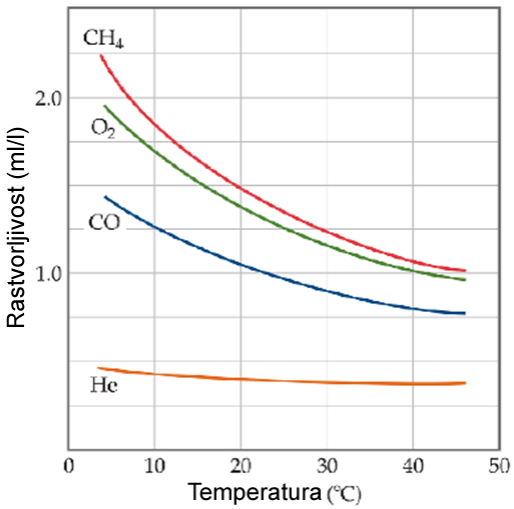


Slika 16. Zavisnost rastvorljivosti gasa u vodi od pritiska

Daltonov zakon i *zakon idealnih gasova* opisuju ponašanje čistih gasova i gasnih smeša u uslovima u kojima se gasovi mogu opisati idealnim gasnim stanjem. Za gasnu smešu koja zauzima zapreminu V na temperaturi T i pritisku P, u kojoj su mase gasova m_1, m_2, m_3....m_n, molekulske mase M_1, M_2, M_3...M_n, a parcijalni pritisci p_1, p_2...p_n, važi:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_n \quad \text{ili}$$

$$\frac{pM_1}{m_1} = \frac{pM_2}{m_2} = \ldots = \frac{pM_n}{m_n}$$



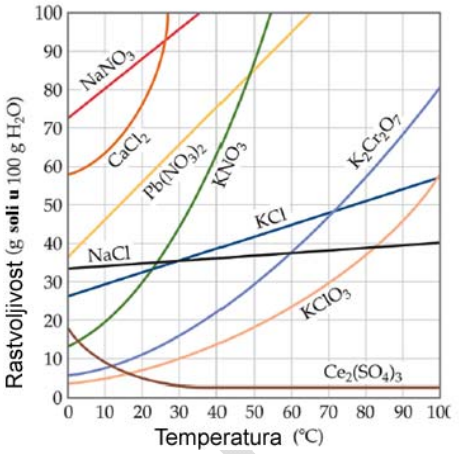
Slika 17. Zavisnost rastvorljivosti gasova u vodi od temperature

Kada je reč o rastvaranju gasa u vodi, ravnotežno stanje je dinamičkog karaktera i uspostavlja se kada se brzine prelaza gasa iz jedne u drugu fazu, po jedinici kontaktne površine i u jedinici vremena, izjednače. Ovo stanje se u normalnim uslovima uspostavlja relativno sporo, a proces aeracije doprinosi bržem uspostavljanju ravnoteže. Na primer, ako se radi o kontaktu vazduh/voda, kiseonik i drugi gasovi će se rastvarati u vodi sve do uspostavljanja ravnotežnog stanja. Međutim, ako je koncentracija neke gasne komponente u vodi veća nego što to predviđa *Henrijev zakon*, proces će teći obrnutim smerom, tj. gasna komponenta će prelaziti iz vode u vazduh sve dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Na ovom principu deluje aeracija kod unošenja gasa u vodu ili obrnuto, kod uklanjanja gasa iz vode. Pored ravnotežnih uslova, poseban značaj ima i brzina postizanja ravnotežnog stanja. Ravnotežno stanje i brzina postizanja ravnoteže su u međusobnoj zavisnosti, jer što je sistem dalje od ravnoteže, razmena gasa u pravcu postizanja te ravnoteže je brža.

Rastvorljivost čvrste supstance u vodi. Granice rastvorljivosti čvrstih supstanci u vodi su veoma široke: od $3 \cdot 10^{-19}$ g, za HgS do 2,570 g za $AgNO_3$ u 1 dm^3 vode. Rastvorljivost zavisi od osobina supstance i temperature vode. Promena pritiska beznačajno utiče na rastvorljivost čvrstih supstanci budući da se tečnosti praktično ne sabijaju. Rastvorljivost čvrstih supstanci različito se menja sa povećanjem temperature. Pri rastvaranju mnogih jedinjenja dolazi do apsorpcije toplote, pošto je enegija koja se oslobađa u procesu hidratacije manja od količine

DO NOT COPY

energije neophodne za razaranje kristalne rešetke. Zbog toga se pri povećanju temperature, rastvorljivost ovih supstanci u vodi povećava. Pri obrnutom odnosu veličina energije hidratacije i kristalne rešetke, rastvorljivost jedinjenja se sa povećanjem temperature smanjuje. Tako se, na primer, rastvorljivost KNO_3 pri promeni temperature od 0 do 100^{0}C povećava 18,5 puta, a rastvorljivost NaCl za svega 10%. Nasuprot tome, ras-tvorljivost $Ce_2(SO_4)_3$ se sa povećanjem temperature smanjuje (slika 18).



Slika 18. Zavisnost rastvorljivosti nekih supstanci u vodi od temperature

S obzirom, da je voda u prirodi kroz hidrološke cikluse u stalnom kruženju, njen sastav zavisi, pored ostalog i od rastvaranja materija koje se nalaze u sredini kroz koju prolazi (slika 1). Na svom putu dolazi u kontakt sa raznim organskim i neorganskim materijama zavisno od sredine, tako da je normalno da voda zbog procesa rastvaranja menja svoj hemijski sastav. Obično u atmosferskim vodama nalazimo određene količine rastvorenih gasova: CO_2, O_2, N_2, NH_3. Ako atmosferska voda na svom putu prolazi kroz zagađeno zemljište, onda se u njenom sastavu mogu naći i supstance antropogenog porekla, kao na primer H_2S, SO_2, H_2SO_4, HCl. Ova jedinjenja reaguju sa vodom i većina formira, prvenstveno kisela jedinjenja, koja utiču na ubrzavanje rastvaranja nekih materija iz zemljišnog sloja kroz koji voda prolazi, a to su prvenstveno $CaCO_3$ i ostali karbonati.

Rastvorljivost (mešljivost) tečnosti sa vodom. Sposobnost jedne tečnosti da se rastvara u drugoj zavisi od prirode hemijske veze u molekulima ovih jedinjenja. Polarne tečnosti dobro se rastvaraju u polarnim, a nepolarne u nepolarnim tečnostima. Rastvorljivost tečnosti u vodi menja se u širokim oblastima sastava: od neograničene rastvorljivosti do praktično potpune nerastvorljivosti. Pri povećanju temperature rastvorljivost tečnosti se u vodi povećava. Pri određenoj temperaturi (kritična temperatura rastvaranja) one postaju neograničeno rastvorljive jedna u drugoj. U nekim sistemima slična promena rastvorljivosti dešava se pri snižavanju temperature. Rastvorljivost tečnosti u vodi (sem nekih izuzetaka) nije praćena primetnom promenom zapremine i zbog toga gotovo ne zavisi od pritiska.

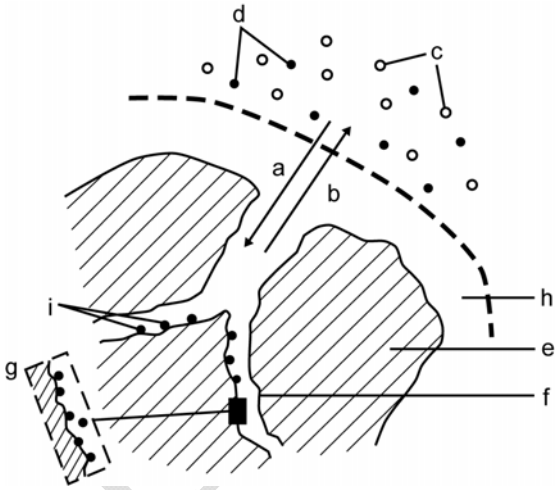
1.3.2 Sorpcija

Pod pojmom *sorpcija* podrazumevaju se dva procesa, *adsorpcija* i *apsorpcija*. Adsorpcija u najširem smislu označava promenu koncentracije neke od komponenata tečne ili gasovite faze na graničnoj površini faza heterogenog sistema (čvrsto/gas, čvrsto/tečno, tečno/gas, tečno/tečno). Apsorpcija je proces ravnomerne raspodele ukupne količine neke komponente tečne ili gasovite faze u čvrstu ili tečnu fazu, koje imaju ulogu rastvarača. Zbog često postojeće nejasnoće, kako oko mehanizma ove interakcije, tako i oko vrste uspostavljene veze, najčešće se ne koristi termin *adsorpcija,* jer on pretpostavlja poznavanje mehanizma, već termin *sorpcija* koji obuhvata sve procese čiji je rezultat vezivanje jedinjenja za površinu čvrste faze, a kod voda i za koloidne sastojke. Proces je veoma značajan budući da se njime vrši uklanjanje

DO NOT COPY

određenih supstanci iz vode (ali ne i iz vodene sredine – vodenog ekosistema) njihovim vezivanjem za suspendovane čestice i sedimente.[17]

Sorpcija je utoliko veća ukoliko je veća granična površina između dve faze ili, u slučaju čvrstog tela, što je razvijenija njegova površina (specifična površina). Ako je specifična površina mala, uloga površinskih pojava je takođe mala i sorpcija je zanemarljiva. Mnoge materije koje se mogu naći u vodi (čestice ugljenika, silikageli, čađi, zemlje, minerali) mogu da imaju jako razvijenu površinu. Na primer, kod mnogih adsorbenata naročito takvih koji poseduju pore (porozni adsorbenti), specifična površina može da iznosi i preko 1000 m^2 po 1 g adsorbenta. Maksimalna količina supstanci koja se pod datim uslovima može vezati za jedinicu mase adsorbenta naziva se adsorpcioni kapacitet. Pojednostavljeni mehanizam adsorpcije prikazan je na slici 19. Ukupna masa adsorbenta (**e**) sastoji se iz mase koja ima jako razvijenu poroznu strukturu sa velikim površinama (**f**) pora. Na površinama pora ima i aktivnih mesta (**g**) koja imaju slobodne atome ili atomske grupe sa slobodnim valencama i tu se mogu vezati sastojci iz vode (**d**) u kojoj se nalaze i drugi molekuli koji ne pokazuju afinitet za vezivanje (**c**). Proces teče kroz granični sloj (**h**) na samoj površini čestica adsorbenta. Adsorpcija (**a**) je egzotermna, dok je desorpcija (**b**) endotermna. Prema prirodi veza koje se uspostavljaju između adsorbenta i adsorbata, mogu se razlikovati sledeći oblici sorpcije: (i) fizička (fizisorpcija), (ii) hemijska (hemisorpcija), (iii) selektivno popunjavanje šupljina u kristalnoj rešetki, (iv) molekulska sita i (v) jonska izmena.



Slika 19. Adsorpcija i desorpcija na adsorbentu kroz granični sloj

Na sorpciju supstanci iz vode na suspendovanim česticama i sedimentu utiče niz faktora: fizičko-hemijske osobine same supstance (polarnost, rastvorljivost u vodi, prisustvo funkcionalnih grupa), fizičko-hemijske osobine površine (sadržaj organske materije, gline i drugih konstituenata od kojih zavisi hemijska priroda adsorpcionih centara, odnosno prisustvo naelektrisanih centara, mogućnost obrazovanja vodoničnih veza, prisustvo hidrofobnih oblasti), veličina specifične površine, odnos makro, mikro i mezopora, kao i fizičko-hemijski uslovi sredine uključujući pH, jonsku jačinu i temperaturu sredine. Proces sorpcije je u većini slučajeva povratan, što znači da će se sorbat desorbovati, odnosno preći u vodu kada njegova koncentracija u vodi opadne ili ako se sorbent dovede u kontakt sa čistom vodom pa se poremeti postojeća sorpciona ravnoteža u pravcu desorpcije. Mera afiniteta sorbata da se desorbuje jeste njegova rastvorljivost, odnosno što je jedinjenje rastvorljivije u vodi to će biti veća njegova tendencija da se vrati u vodu.

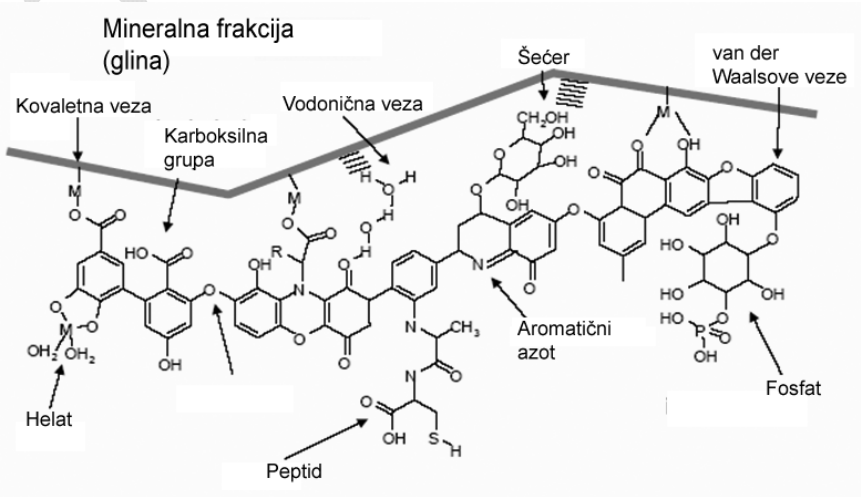
Pri hemisorpciji, između sorbata i aktivnih grupa na površini čestica sedimenta ili suspendovanih materija dolazi do uspostavljanja hemijske veze uz obrazovanje hemijskog jedinjenja. Pri fizičkoj sorpciji, sorbat ne menjajući svoju hemijsku prirodu, spontano zauzima površinu sorbenta vezujući se fizičkim, van der Valsovim silama. Specifičnost hemisorpcije je u činjenici

DO NOT

da se ona odvija i pri veoma niskim koncentracijama sorbata, kao i visokim temperaturama nepovoljnim za odvijanje fizisorpcije. Suspendovane čestice i sedimenti sadrže dve osnovne frakcije, mineralnu (neorgansku) materiju i organsku materiju. Moguća je sorpcija neorganske materije na neorganskoj ili organskoj materiji, kao i sorpcija organske materije na neorganskoj ili organskoj materiji. Operativno, ali i iz suštinskih razloga, sorpcija neorganskih materija posmatra se odvojeno od sorpcije organskih materija. Naročito zato što je kod sorpcije neorganskih materija sorpcioni proces skoro uvek povezan sa kompleksiranjem ili sa jonskom izmenom. Od svih konstituenata sedimenta, organska materija ima najvažniju ulogu u sorpciji većine organskih jedinjenja. Ovo važi čak i za jedinjenja koja mogu stupiti u interakciju i sa mineralnom materijom zbog toga što je površina mineralne materije polarna i privlači polarne supstance, naročito molekule vode zahvaljujući formiraju vodoničnih veza, pa da bi došlo do sorpcije organskog jedinjenja, vezani molekuli vode se moraju ukloniti, što je sa energetskog stanovišta veoma nepovoljno.

Sorpcioni procesi se kvantitativno opisuju adsorpcionim izotermama teorijske ili empirijske prirode kao i tzv. koeficijentom raspodele jedinjenja između sorbenta i vode. Kod hidrofobnih organskih supstanci sorpcija je u dobroj korelaciji sa koeficijentom raspodele oktanol/voda (K_{ow}), što naročito važi za jedinjenja čiji je K_{ow} preko 10^5. To znači da je za jedinjenja sa vrednošću koeficijenta logK_{ow} višom od 5, afinitet prema organskoj materiji izuzetno visok tako da se praktično može zanemariti sorpcija na mineralnoj materiji suspendovanih čestica i sedimenata. Zbog tako velikog afiniteta hidrofobnih organskih jedinjenja prema organskoj materiji, koeficijenti raspodele se „normalizuju" na sadržaj organskog ugljenika. Samo u slučaju da je sadržaj organske materije u geosorbentu nizak (< 0,1%) u obzir se mora uzeti i sorpcija na drugim fazama (npr. mineralnoj fazi).

Najznačajnija klasa prirodnih organskih materija su huminske supstance (slika 20). Bez obzira na poreklo organske supstance, prirodno ili antropogeno, njena struktura svakako predstavlja jedan od najznačajnijih faktora bilo koje vrste interakcije u vodenoj sredini.

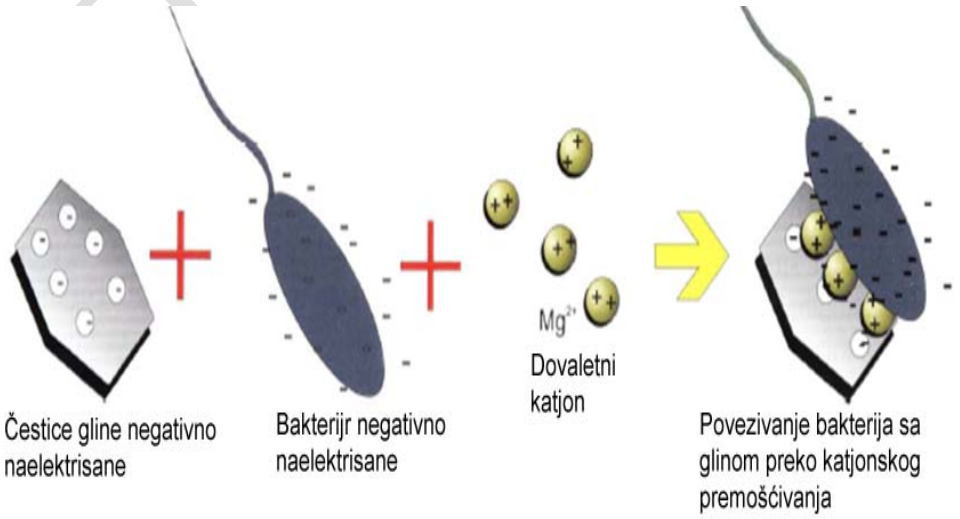


Slika 20. Adsorpcija prirodnih organskih materija na česticama gline

DO NOT COPY

Glavne katjon-izmenjivačke vrste materija u vodama su minerali glina, neke organske materije (na primer, huminske supstance), površine bakterija, razni amorfni materijali, kao što su hidratisani oksidi nekih metala, i u manjoj meri i površine kristalnih jedinjenja. Anjon-izmenjavačke materije su minerali gline, oksidi metala, kristalna i amorfna neorganska jedinjenja. Afinitet katjona za jonsku izmenu kod nekog supstrata zavisi od više faktora, kao što su jonski poluprečnik, naelektrisanje, a aktivnost supstrata zavisi od strukture površine, pH i jonske jačine vode. Jonska izmena je jedan od najbržih procesa u vodama jer se ravnotežno stanje postiže u intervalu od nekoliko μs do 1 sata. Za određene supstrate su sastavljeni i tzv. liotropni nizovi afiniteta. Na primer, za suspenziju sedimenta (smeša velikog broja raznih supstrata) nađen je sledeći niz opadajućeg afiniteta: Ba(II) > Pb(II) > Sr(II) > Ca(II) > Ni(II) > Cd(II) > Cu(II) > Co(II) > Zn(II) > Mg(II) > Ag(I) > Cs(I) > Rb(I) > K(I) > (NH_4) > Na(I) > Li(I). Međutim, kod huminskih supstanci se redosled menja tako da najveći afinitet imaju joni teških metala, zatim slede joni zemnoalkalnih, i na kraju joni alkalnih metala. Kod huminskih supstanci to je posledica istovremenog stvaranja kompleksa.

Mineralna frakcija je izgrađena od slojevitih silikata i hidroksida metala (najčešće gvožđa i mangana ili njihovih oksida). Slojeviti silikati se sastoje iz dva osnovna elementa: (1) tetraedara sastavljenih od četiri atoma kiseonika koji okružuju centralni katjon, koji je obično Si^{4+}, a ponekad Al^{3+}; i (2) oktaedara iz šest atoma kiseonika (ili hidroksida) raspoređenih oko većeg katjona većinom Al^{3+}. Ovi tetraedri i oktaedri interaguju međusobno u različitim kombinacijama uz obrazovanje karakterističnih slojevitih struktura glinovitih minerala. Joni Al^{3+} i Si^{4+} mogu biti zamenjeni jonima sa sličnim prečnicima, a ako se zamenjuju jonima manje valentnosti, javlja se višak negativnog naelektrisanja. Slojeviti silikati imaju raznu geometriju i veoma veliku specifičnu površinu i mogu da imaju veliki višak negativnog naelektrisanja, koje se neutrališe adsorpcijom katjona iz vodene sredine. Prema tome, jonoizmenjivački kapacitet glina uslovljen je disocijacijom hidroksilnih grupa u zavisnosti od pH sredine (slika 21), ali i viškom naelektrisanja nastalog usled zamene silicijuma ili aluminijuma drugim katjonima. Ovako aktivirana glina u vodenoj fazi adsorbuje katjone koji na sebe vezuju bakterije. Na taj način na površini sedimenta i suspendovanih materija može da se formira biofilm, koji razgrađuje adsorbovane organske materije.



Slika 21. Adsorpcija bakterija na česticama gline preko katjonskog premošćivanja

NOT COPY

1.3.3 Ispiranje

Ispiranje je fizičko hemijski proces pod kojim se podrazumeva takva interakcija vode sa jednorodnom i/ili raznorodnom čvrstom fazom (npr. zemljište, sediment i sl.) koja za rezultat ima obogaćenje vode u njoj rastvorenim ili nerastvorenim komponentama te sredine. Ispiranje, prema tome, nije proces koji se, striktno govoreći, odvija u vodi ali je izuzetno važan kako pri formiranju sastava prirodnih voda, tako i pri njihovom zagađenju. Ovim procesom u vodu dospevaju različite supstance i obično se smatra da se one koje se bolje rastvaraju u vodi lakše i ispiraju iz zemljišta. Procesi interakcija između vode i minerala litosfere imali su važnu ulogu u formiranju hemijskog sastava ne samo prirodnih voda već i spoljašnjih slojeva litosfere. Formiranje sastava prirodnih voda nastaje kao rezultat interakcije vode sa sredinom: mineralima, zemljištem i atmosferom. Pri tome se odvijaju sledeći procesi: (i) rastvaranje jedinjenja; (ii) hemijska interakcija materija sa vodom i vodenim rastvorima; (iii) biohemijske reakcije; i (iv) koloidno-hemijske interakcije. *Rastvaranje soli ispiranjem, adsorpcija i jonska izmena* utiču na sadržaj materija u vodi pri prodiranju vode u dubinu zemljišta.

Pri izučavanju različitih klasa jedinjenja direktna veza između rastvorljivosti i brzine ispiranja nije uvek potvrđena. Za ocenu sposobnosti ispiranja supstance iz zemljišta kao bolji kriterijum uzima se koeficijent adsorpcije na datom zemljištu. Pošto i gline i organske materije zemljišta imaju katjon-izmenjivačke centre, pozitivno naelektrisane materije adsorbuju se jače i, saglasno tome, teže se ispiraju. Negativno naelektrisane supstance adsorbuju se lošije, pa se lakše i ispiraju. Na primer, azot se lakše ispira kada je prisutan u obliku nitrata, a teže kada se nalazi u obliku amonijum-jona.

Pri razmatranju ispiranja datog jedinjenja treba uzeti u obzir faktore kao što su njegova rastvorljivost, koeficijent adsorpcije i naelektrisanje. Zemljišta sa visokim sadržajem organske materije čvrsto vezuju većinu jedinjenja i time smanjuju njihovo ispiranje. Na brzinu ispiranja utiču i drugi faktori, kao što su sadržaj gline u zemljištu, pH vrednost zemljišta i poroznost. Atmosferske padavine izazivaju kretanja vode po dubini i izazivaju ispiranje materija po vertikalnom profilu zemljišta. Tokom sušnih perioda, prisutna vlaga u zemljištu se pod dejstvom kapilarnih sila podiže ka površini pri čemu se zapaža obrnuti efekat. Proces ispiranja je povratan i materija se premešta prema površini. Ovaj proces se mora imati u vidu pri pojavi isparavanja materija iz zemljišta. Zadržavanje rastvorljivih supstanci u površinskim slojevima može se objasniti i njihovim prodiranjem u pore do kojih voda teško ili uopšte ne dospeva. Analiza opšteg procesa ispiranja usložnjava se i razgradnjom materije u zemljištu, koja se najčešće odigrava u površinskim slojevima, kao i metaboličkim procesima.

1.3.4 Isparavanje

Pored procesa adsorpcije i ispiranja, uvek je prisutno isparavanje materije i njen prelaz iz vode u atmosferu. Brzina isparavanja neke materije sa površine tečnosti ili čvrstog tela zavisi od sledećih faktora: (1) napona pare date materije na datoj temperaturi; (2) brzine difuzije materije sa granice faza voda-vazduh (brzina ovog procesa zavisi od koeficijenta difuzije u vazduhu, debljine nepokretnog sloja vazduha uz površinu isparavanja i turbulentnih strujanja vazduha koji dovode do rasejavanja materije); (3) rasejanja materije sa granice faza (površine

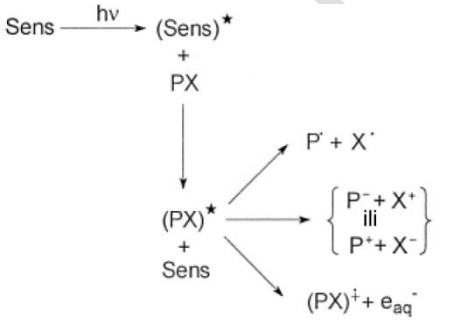
DO NOT COPY

isparavanja) usled strujanja vazduha; (4) toplotnih faktora, kao što su toplotna provodljivost i toplota obrazovanja para. Brzina isparavanja supstanci koje se u potpunosti mešaju sa vodom može se prikazati jednačinom koja se koristi za isparavanje čistih supstanci, uzimajući u obzir njihove parcijalne pritiske. Pored toga, pretpostavlja se da je među komponentama smeše moguća samo slaba interakcija i da je ukupan pritisak jednak zbiru parcijalnih pritisaka para pojedinih komponenata.

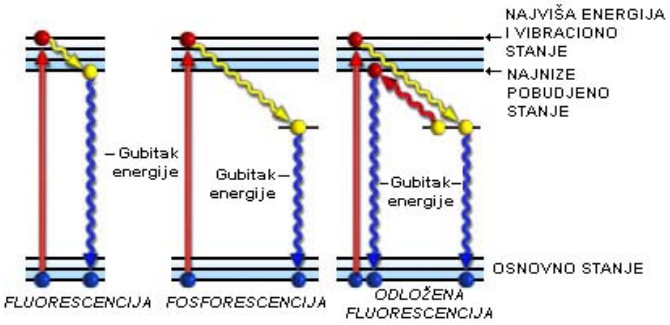
1.3.5 Fotohemijski procesi

Za procese koji se odvijaju u vodenoj sredini najvažnija su elektromagnetna zračenja u bliskoj ultraljubičastkoj i vidljivoj oblasti spektra (240 do 700 nm) koja interaguju sa elektronima molekula. Neki molekuli dobro apsorbuju Sunčevo zračenje, a u mnogim slučajevima apsorbovana energija je sposobna da izazove promene u molekulu, poznate kao fotohemijske promene. Jonizujuće zračenje (γ i rentgenski zraci), koje je u prirodi prisutno, nije dovoljno koncentrisano da bi izazvalo primetne efekte. Infracrveno zračenje, koje je u prirodi široko rasprostranjeno, male je energije i ne može da izazove promene u molekulima osim oscilacija veza.

Do fotohemijske transformacije dolazi ili direktnom apsorpcijom svetlosti od strane supstance ili indirektnom apsorpcijom svetlosti od strane drugih supstanci koje se nalaze u istom sistemu sa njima. U indireknoj apsorpciji, molekuli koji apsorbuju svetlost često ostaju nepromenjeni, te dejstvuju slično katalizatorima (senziter). Ova pojava naziva se *senzibilizacija* (slika 22). I u jednom i u drugom slučaju potrebno je da apsorbovana energija elektromagnetnog zračenja bude dovoljna za kidanje veze. Pobuđeni molekul egzistira obično veoma kratko i zatim se ili vraća na prethodni energetski nivo ili pretrpi hemijsku promenu, odnosno foto-hemijsku transformaciju. U prvom slučaju energija se gubi pri sudarima i izdvaja u obliku toplote. Energija se može oslobađati i u vidu elektromagnetnog zračenja (fluorescencija ili fosforescencija), pri povratku elektrona na prvobitan energetski nivo (slika 23). Hemijske promene odigravaju se usled jonizacije, fragmentacije i pregrupisavanja.



Slika 22. Mogući mehanizam reakcije foto-senzitivne fotolize koja uključuje energetski transfer. (Sens)*- senziter



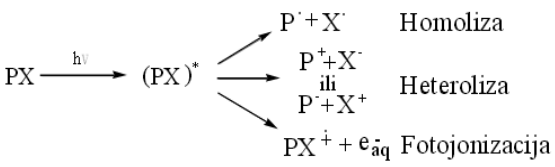
Slika 23. Oslobađanje energije u vidu elektromagnetnog zračenja

Stepen transformacije supstanci u fotohemijskim procesima zavisi od njenih osobina, a naročito od sposobnosti apsorpcije elektromagnetnog zračenja u UV i VIS oblasti elektromagnetnog zračenja i podložnosti hemijskoj transformaciji, tj. prisustva veza koje će se pod odgovarajućim energetskim uslovima raskidati. Na brzinu i proizvode fotolize date supstance u prirodnim vodama utiču mnoge druge supstance koje se takođe nalaze u njima i to: (1) putem

NOT COPY

slabljenja Sunčeve svetlosti; (2) indukovanja indirektnih fotohemijskih procesa i fizičkih ili hemijskih interakcija koje dovode do izmene osobina posmatrane supstance ili njene sredine.

Najznačajniji faktori koji utiču na fotohemijske reakcije u prirodnim vodama su prisustvo: (i) huminskih supstanci; (ii) suspendovanih čestica; i (iii) mikroorganizama. Rezultati mnogih istraživanja ukazuju da se brzina fotolize nekih organskih jedinjenja povećava u prisustvu huminskih supstanci jer one utiču na fotosenzibilnost nekih organskih molekula. U nekim slučajevima organska jedinjenja stabilna u vodi u odsustvu huminskih supstanci, brzo podležu fotohemijskim reakcijama u njihovom prisustvu i pri tome se po pravilu obrazuju specifični fotohemijski proizvodi. Suspendovane čestice u slatkim vodama takođe doprinose slabljenju Sunčeve svetlosti, pa samim tim i usporavanju brzine fotolize. Mikroorganizmi, a posebno alge, mogu da utiču na fotolizu nekih organskih supstanci u vodenoj sredini. Npr. direktno ozračivanje molekula pesticida dovodi do njihovog pobuđivanja u ekscitovana singletna stanja koja mogu međusobno da reaguju i daju tripletne molekule. Molekuli u tako pobuđenom stanju mogu proći kroz sledeća tri procesa: *homolizu, heterolizu* ili *fotojonizaciju,* kao što je predstavljeno na slici 24. U literaturi se mogu pronaći podaci o fotolizi najrazličitijih grupa pesticida: anilid i bipiridinskih herbicida, karbamatnih insekticida, hlorfenolnih jedinjenja, dikarboksiimidnih fungicida, dinitroanilina, organofosfornih jedinjenja, pirazol i pirimidinskih jedinjenja, sulfonilurea i tiokarbamatnih herbicida, triazinskih preparata i triazolskih fungicida.[17]



Slika 24. Mogući mehanizam reakcije direktnefotolize

1.3.6 Oksido-redukcioni procesi

Mnoge neorganske i organske materije mogu da primaju elektrone i tako se redukuju ili da otpuštaju elektrone i oksiduju. Ovi procesi imaju važan značaj pri razmatranju ponašanja supstanci u vodi, uglavnom iz dva razloga: (1) oksidovani ili redukovani oblici mogu bitno da se razlikuju po biološkim i ekološkim osobinama; (2) postoje dovoljno značajne varijacije oksidacionih i redukcionih uslova u vodenoj sredini, što utiče na transformaciju supstance. Na primer, živa može da se nalazi u obliku dvovalentno pozitivnog katjona, koji može da obrazuje taloge sa nizom anjona ili se transformiše dejstvom mikroorganizama u metilživu. U elementarnom (redukovanom) obliku živa poseduje sasvim drugačije reakcione osobine, a pored toga poseduje i veliku isparljivost. U prirodi, redoks reakcije su važne za formiranje minerala, njihovu mobilizaciju, kao i za procese u akvatičnim sredinama. U opštem slučaju, redoks stanje većine stena se može videti po njihovoj boji. Crvena boja se vezuje za oksidujuće uslove formiranja, dok se zelena tipično vezuje za redukujuće uslove. Bele (pobelele stene) takođe mogu biti vezane za redukujuće uslove.

1.3.7 Hidroliza

Hidroliza je hemijska reakcija koja se zasniva na *razgradnji molekula hemijskog jedinjenja* na dva manja fragmenta u reakciji sa vodom ili vodenom parom. U posebnom slučaju hidrolize soli to

DO NOT COPY

je reakcija jona sa vodom (uglavnom se stvara kisela ili bazna sredina). Pri rastvaranju nekih soli u vodi narušava se postojeća ravnoteža disocijacije i rastvor može postati kiseo ili bazan. Ovo se objašnjava interakcijom jona nastalih disocijacijom soli sa jonima H^+ i OH^- odnosno, interakcijom rastvorene supstance sa vodom. Hidrolizuju samo rastvorene soli i to ne sve. Soli obrazovane iz jakih baza i jakih kiselina (NaCl, KNO_3, Na_2SO_4 i druge) ne podležu hidrolizi i njihovi rastvori su neutralni. U prirodnim uslovima moguće je i uzajamno pojačavanje hidrolize pri rastvaranju suprotnih tipova soli (na primer $FeSO_4$ i Na_2CO_3). Pri određenom odnosu koncentracija može doći do potpunog hidrolitičkog razlaganja ovih soli:

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_2 + H_2O + CO_2 + Na_2SO_4$$

1.3.8 Metabolički procesi i bioakumulacija

Pri dospevanju supstance u vodu ona, kao što je prikazano, može podleći fotolizi, oksido-redukciji ili hidrolizi. Međutim, najraznovrsniji i najaktivniji procesi odvijaju se u biološkim sistemima. Ovo je uslovljeno činjenicom da biološki sistemi mogu proizvesti energiju posredstvom svojih normalnih metaboličkih procesa, kao i činjenicom da se reakcije u njima gotovo uvek katalizuju fermentima. U nebiološkim sistemima sve zavisi od Sunčevog zračenja ili toplotne energije i u većini slučajeva reakcije se odvijaju bez katalizatora. U prirodnim sredinama, u kojima se nalaze svi organizmi, nalaze se mnoga jedinjenja toksična za većinu njih. Preživljavanje organizama zavisi od njihove sposobnosti eliminisanja delovanja toksičnih supstanci. Zbog toga je tokom vremena došlo do razvoja takvih metaboličkih procesa koji su omogućili organizmima modifikaciju ovih jedinjenja u bezopasne. Najčešće se eliminacija dešava putem transformacije egzogene materije u polarniji oblik i vezivanja nastalog proizvoda sa visokopolarnim fragmentom koji olakšava eliminaciju stranih materija posredsvom odgovarajućih funkcija organizma. Biljke ne poseduju sistem eliminacije koji bi se mogao porediti sa onim kod životinja, ali njihov zaštitni mehanizam može da omogući vezivanje stranih supstanci nekim molekulima ugljovodonika i akumulaciju u određenim delovima, čime se one isključuju iz opšteg metabolizma biljaka. Mikroorganizmi su po svemu sudeći sposobni da razlažu složena organska jedinjenja na ugljen-dioksid i vodu.

Rezultati mnogih analiza ukazuju da je koncentracija nekih supstanci u vodenim organizmima čak i nekoliko desetina hiljada puta veća od one u vodi. Ova pojava poznata je kao akumulacija (bioakumulacija) i predstavlja važan proces eliminacije supstanci iz vode (ali ne i iz vodene sredine) i prvi korak njenog uključivanja u lanac ishrane. Proučavanjem brzine akumulacije i raspodele supstanci u organizmu bavi se farmakokinetika. S obzirom da akumulacija podrazumeva interakciju supstance sa organizmom, stepen akumulacije neke supstance zavisi kako od njenih karakteristika, tako i od osobina organizma. Da bi se supstanca akumulirala neophodno je da delovanje na organizam bude dovoljno dugo, a to drugim rečima znači da je potrebno da bude stabilna u odnosu na moguće procese degradacije u vodenoj sredini. Supstance koje su stabilnije i koje se uz to nalaze u većim koncentracijama akumuliraće se u većem stepenu. Supstance stabilne u vodenoj sredini obično se u vodi rastvaraju veoma slabo i pri tome su sposobne da se sorbuju na sedimentima i suspendovanim česticama. To ujedno znači da i stanište organizma utiče na stepen akumulacije date supstance. Organizmi kojima je sediment stanište izloženi su većim koncentracijama supstanci od onih koji borave u vodenom stubu, pa je i stepen akumulacije veći.

DO NOT COPY

Na proces akumulacije utiču i veličina čestica i kontaktna površina organizma sa vodenom sredinom. Pri većoj kontaktnoj površini i manjim dimenzijama čestica akumulacija se ostvaruje u većem stepenu. Stepen akumulacije određen je fiziološkim parametrima kao što su sadržaj masti u organizmu, količina upotrebljene hrane i brzina metabolizma. Većina organizama sadrži značajne masne naslage (depoe), te se u takvim tkivima supstance akumuliraju u većem stepenu. Budući da masna tkiva ne ispoljavaju naročitu aktivnost u metaboličkim procesima, supstanca može biti akumulirana sve dok se ne potroši celokupna količina masti. Promena temperature može usporavati ili ubrzavati proces akumulacije, a važan uticaj ima izloženost zračenju i njegov intenzitet, što je odlučujući faktor za fotosintezu.

Bioakumulacija i biokoncentracija zagađujućih materija u ribama čini ribu nepogodnom za ljudsku ishranu. Biokoncentracija zagađujućih materija iz vode preko algi, zooplanktona i drugih organizama može dovesti do njihove akumulacije kroz lanac ishrane. Pojava povišenog nivoa ksenobiotika uz povećanje trofičkog nivoa prisutna je u brojnim vodenim ekosistemima i akvatičnim organizmima. Tendencija neke hemijske supstance prema biokoncentraciji vrlo je usko vezana sa njenom lipofilnošću. Razlike trofičkih nivoa u biokoncentraciji posledica su povećanog sadržaja lipida i smanjene sposobnosti hemijske eliminacije organizama viših trofičkih nivoa. Tendencija ka akumulaciji u organizmu može se odrediti iz biokoncentracionog faktora (BCF), koji predstavlja odnos stepena unosa i stepena eliminacije određenog jedinjenja.

DO NOT COPY

2. IZVORI ZAGAĐIVANJA VODA

Prirodni procesi, kao izlaganje hemijskim i geohemijskim aktivnostima, oslobađaju razne elemente iz zemljine kore (litosfere, atmosfere i hidrosfere). Transport i transformacija ovih elemenata, uključujući metale i njihove soli, najčešće uključuju geohemijske i biološke procese reciklaže, formirajući zemljin biogeohemijski ciklus. Uticaj zagađenja na okolinu, preko aktivnosti kao što su rudarski radovi, spaljivanje fosilnih goriva, poljoprivreda, urbanizacija, stvaraju ubrzani dotok zagađujućih materija u vodeni ekosistem. Npr. trenutna brzina dotoka metala kao Hg, Pb, Zn i Cd je u višku u odnosu na prirodni biohemijski ciklus. Za neke metale i soli, globalni doprinos iz antropogenih izvora može biti mali u poređenju sa prirodnim uticajem, ali ovo može uzrokovati lokalno zagađenje, kao na primer kod rudarskog otpada.

Uporedo sa urbanizacijom i razvojem industrije i "industrijalizacijom" poljoprivrede i stočarstva rasla je količina i stepen zagađenosti otpadnih voda, a time i štete koje u recipijentu (vodotokovi, jezera, akumulacije vode, zemljište), odnosno u ekosistemu u celini, nastaju usled ispuštanja otpadnih voda. Poremećaji ekosistema izazvani ispuštanjem neprečišćenih otpadnih voda vremenom su narasli do takvih razmera da se zaštita voda nametnula kao nužnost. Zagađivanje vodenog ekosistema može biti i slučajno (akcidentna zagađenja), ponekad sa ozbiljnim posledicama (npr. u februaru 2000. godine izlivanje cijanida u Tisu iz jalovišta rudnika zlata u Rumuniji), mada je najčešće rezultat nekontrolisanih ispuštanja zagađujućih materija različitog porekla.[18] Zagađivači voda su mnogobrojni i možemo ih svrstati na koncentrisane i rasute (difuzne) zagađivače.

Koncentrisani zagađivači su obično razni objekti u kojima se obavlja neka delatnost i ljudska naselja. Najčešće su to: (1) urbana naselja; (2) industrijski objekti (hemijske, petrohemijske, prehrambene, metalne i druge industrije); (3) energetski objekti (termoelektrane, toplane, nuklearne elektrane, prerada nafte, prerada uglja i hidroenergetski objekti); (4) poljoprivredni objekti za tov stoke i (5) deponije (uređene).

Rasute izvore zagađenja voda nije lako utvrditi niti izračunati njihov ukupan doprinos opštem zagađivanju voda, ali su veoma značajni jer im je kvantitativni i kvalitativni rast evidentan. U rasute zagađivače spadaju: (1) hemizacija zemljišta pesticidima i mineralnim đubrivima; (2) smetlišta (divlje neuređene deponije industrijskog i komunalnog otpada); (3) atmosferske padavine (npr. kisele kiše) i (4) saobraćaj.

Najznačajnije količine otpadnih voda potiču iz naselja i industrije, zatim iz poljoprivrede i stočarstva, pri čemu najveće ukupno zagađenje emituje industrija.

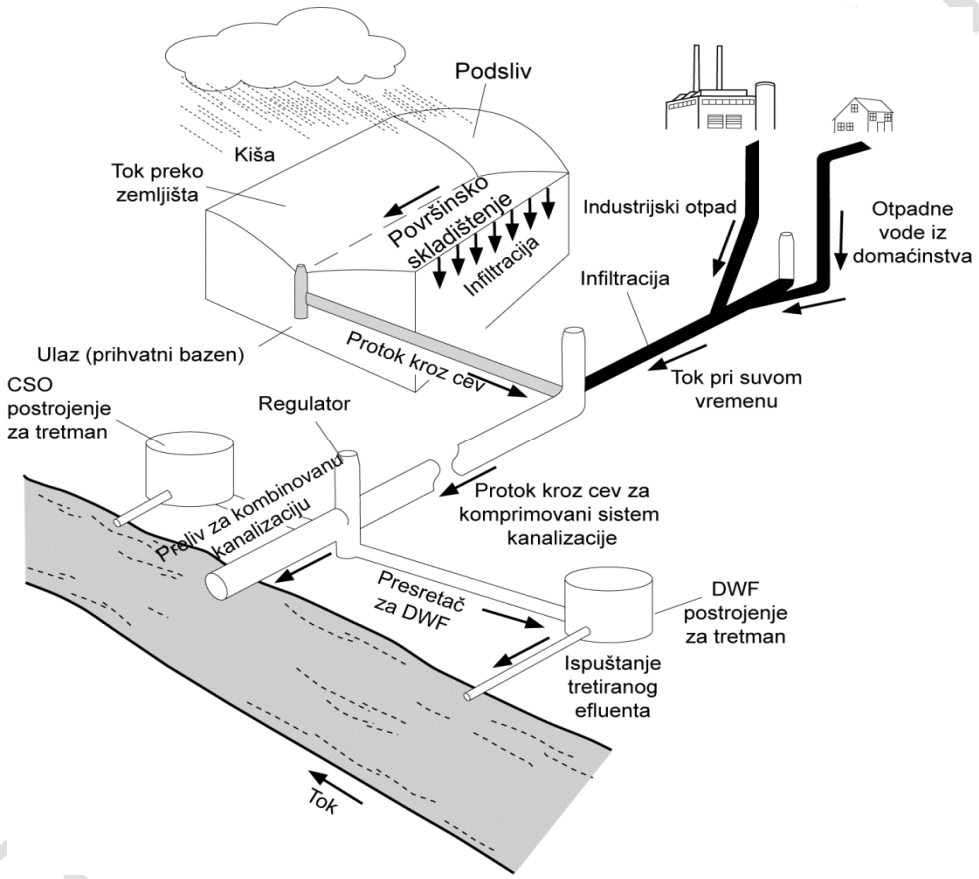
2.1 Otpadne vode naselja

Komponente otpadnih tokova komunalnih otpadnih voda se mogu podeliti na četiri grupe (slika 25)[19,20]:

1. *Sanitarne otpadne vode* (vode iz domaćinstava, bolnica, škola, restorana, javnih ustanova itd.).

DO NOT COPY

2. *Industrijske otpadne vode* (vode kojima dominira industrijski otpad) i ispuštaju se u gradsku kanalizaciju).
3. *Infiltracija/priliv* (otpadne vode koje ulaze u sistem za sakupljanje otpadnih voda na direktan ili indirektan način):
   - infiltracija podrazumeva tokove koji ulaze u sistem kroz pukotine poroznih kanalizacionih cevi;
   - priliv predstavlja atmosferske vode koje ulaze u sisteme prikupljanja kroz cevi i kanale predviđene za atmosferske padavine.
4. *Atmosferske vode* (nastale atmosferskim padavinama i topljenjem snega) i zajedno se odvode sa otpadnim vodama iz domaćinstva.



Slika 25. Način formiranja komunalnih otpadnih voda: DWF (*dry weather flow*), prečišćavanje kada nema uticaja atmosferskih padavina; CSO (*Combined Sewer Overflow)* ispuštanje otpadnih voda pri kišovitom vremenu

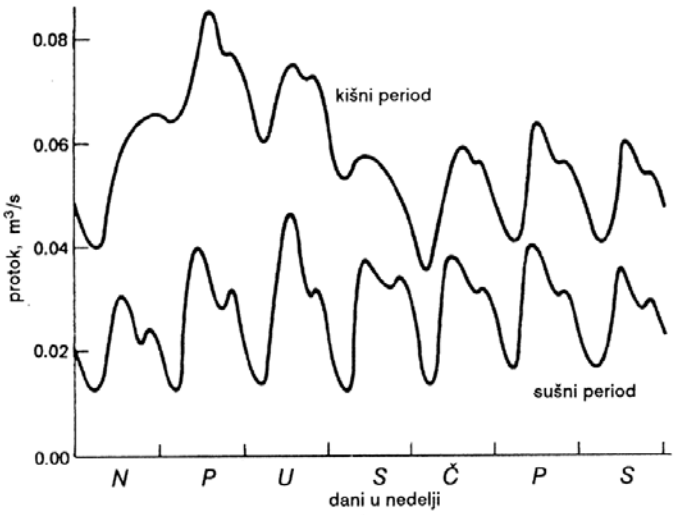
Postoje tri tipa sistema za odvođenje komunalnih otpadnih voda i atmosferskih voda: (1) sanitarni sistem (separatna kanalizacija); (2) sistemi za separatno odvođenje atmosferskih voda; i (3) kombinovani sistemi (zajedničko odvođenje komunalnih i atmosferskih voda). Izvori ovih tokova najviše dolaze iz stambenih i poslovnih područja. Takođe, važni izvori su i razne ustanove kao i mesta za rekreaciju. Za ona područja koja imaju sisteme prikupljanja, tokovi i količina otpadnih voda se utvrđuju iz postojećih podataka ili direktnim merenjem na terenu[21-23].

Veći deo komunalnih otpadnih voda čine upotrebljene vode iz domaćinstava. Za njih je karakterističan konstantan sastav u jednom regionu u dužem periodu, kao rezultat životnog standarda i načina življenja stanovništva. Iz tih razloga njihova količina i opterećenje zagađujućim materijama može se izraziti putem normativa, tj. standardnim vrednostima po stanovniku (ES – ekivalent stanovnik produkuje standardnu količinu zagađena i količinu otpadne vode, čije su vrednosti prikazane u tabeli 7).[20]

Tabela 7. Zagađenje po ES

Parametar	Jedinica mere	Vrednost
Količna otpadne vode	l/dan	150
BPK_5	g/ES·dan	60
HPK	g/ES·dan	120-150
Suspendovane materije	g/ES·dan	70-90
Ukupan azot	g/ES·dan	12-15
Ukupan fosfor	g/ES·dan	2,5-3

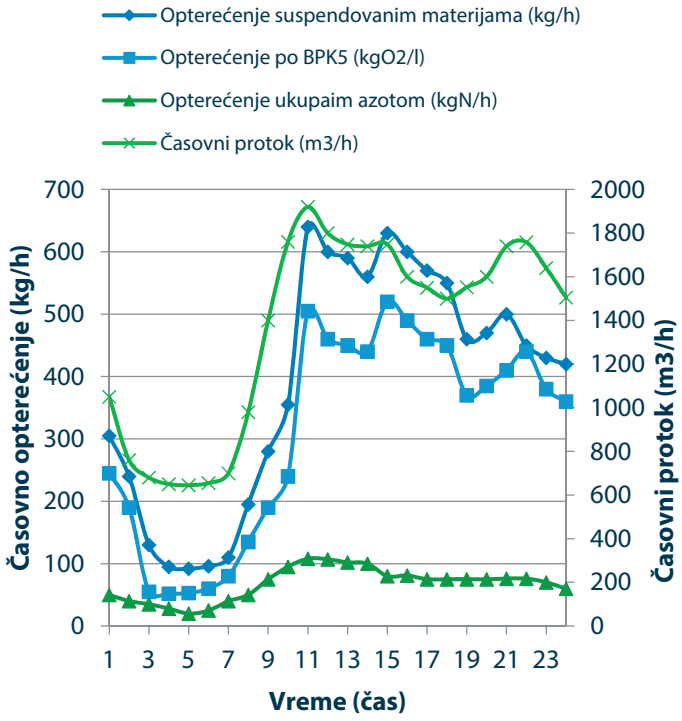
Količina i sastav komunalnih otpadnih voda pokazuje tokom dana karakteristične varijacije, što je posledica ritma življenja stanovništva (slika 26). Izvesne varijacije protoka i sastava mogu se pojaviti i tokom godine. Količina otpadne vode nastala po stanovniku dnevno u principu raste sa veličinom naselja, kao i sa promenom načina življenja. Ove količine takođe variraju i od nivoa razvoja i odnosa stanovništva prema racionalnoj upotrebi vode za piće. U ruralnim centrima je to ispod 150 l/stanovniku dnevno, dok u gradskim područjima produkcija otpadne vode dostiže i 200 l/stanovniku dnevno, za gradove sa nekoliko desetina hiljada stanovnika. Više od 300 l/stanovniku dnevno se koristi u Parizu gde se velike količine koriste za pranje ulica. Više od 400 l/stanovniku dnevno se troši u mnogim američkim gradovima. U većim gradovima u kanalizaciju često dospeva i voda malih potoka i dreniranja visokih podzemnih voda. Ovakve situacije povećavaju troškove transporta i prečišćavanja komunalnih otpadnih voda jer dimenzionisanje postrojenja za prečišćavanje zavisi od količine zagađenja, kao i od hidrauličkog kapaciteta (hidrauličko opterećenje).



Slika 26. Uobičajne dnevne i nedeljne varijacije protoka komunalne otpadne vode

Količina komunalnih voda varira u toku dana. Isto tako, za velike urbane centre unutar dnevnih varijacija imamo sve više nedeljnih (za vreme vikenda) i sezonskih fluktuacija. Ove fluktuacije su povezane sa praznicnim periodima i značajno se reflektuju na letnje i zimske centre za odmor. Na slici 27 prikazane su dnevne fluktuacije otpadne vode u jednom naselju. Što je manja kanalizaciona mreža i manja populacija koja ispušta svoje otpadne vode u tu kanalizaciju veći su pikovi, tj. veći je koeficijenat neravnomernosti koji predstavlja odnos između

maksimalnog i srednjeg protoka. Kako se vidi na slici 27, uglavnom zagađenja (BPK, suspendovane materije, ukupan azot) variraju mnogo šire nego što se vidi na osnovu dnevnog opterećenja. Takođe, čak i kada se krive poklapaju, svaki tip zagađenja se menja "autonomno" i svaki ima svoj maksimum, minimum i tok (tabela 8).[24]



Slika 27. Dnevna fluktuacija otpadne vode u naselju: protok: 34500 m^3/dan; suspendovane materije: 9620 kg/dan; BPK_5: 7420 kg O_2/dan; ukupan azot: 1620 kg N/dan

Tabela 8. Dnevna fluktuacija zagađenja i protoka

Opterećenje	Protok	Suspendovane materije	BPK_5	Ukupan azot
maks/min	2,98	6,96	9,71	5,40

Glavna karakteristika kvaliteta komunalnih otpadnih voda je izvestan sadržaj neorganskih i organskih materija. Deo organskih materija nalazi se u suspendovanom stanju. Približno jedna trećina ovih materija odvaja se od vode taloženjem. Dnevna količina suspendovanih materija po jednom stanovniku, koju sa sobom donosi otpadna voda, obično se procenjuje na sledeći način:

- separatni kanalizacioni sistem: 60-80 g, a od toga 70-80% su organske materije;
- zajednički (kombinovani) komunalni i atmosferski kanalizacioni sistem: 70-90 g, a od toga 60-80% organske materije.

BPK_5 opterećenje u gradskoj vodi po stanovniku na dan, obično se procenjuje u zavisnosti od vrste kanalizacionog sistema: (1) za separatni kanalizacioni sistem: 50–70 g; i (2) zajednički (kombinovani) komunalni i atmosferski kanalizacioni sistem: 60-80 g. Stoga je vrednost od 60 g BPK_5/dan po ES usvojena kao referentna. Približno 1/3 ovog zagađenja je rastvoreno, a preostale 2/3 vezano je za čestice (koje se mogu, ali ne moraju taložiti). Generalno uzevši, procenat taloživog organskog zagađenja u kombinovanom kanalizacionom sistemu će biti veći nego u separatnom, ali će varirati značajno od slučaja do slučaja. Odnos HPK/BPK_5 varira između 2 i 2,8. Upšteno, odnos će biti viši u razvijenim zemljama (2,2 – 2,8) nego u zemljama u razvoju (2 - 2,3) zbog primene različitih hemijskih sredstava u domaćinstvu. Komunalne otpadne vode sadrže mikroorganizme, od kojih su neki patogeni. Specifične zagađujuće materije

DOI

čine: azot, fosfor, masnoće i deterdženti. U tabeli 9 dat je prosečni sastav komunalnih otpadnih voda.[20]

Tabela 9. Osobine komunalnih otpadnih voda

Parametar	Opseg varijacije	Taloživa frakcija (%)
pH	7,5-8,5	
Suvi ekstrakt, mg/l	500-1500	10
Ukupne suspendovane materije, mg/l	150-500	50-70
BPK_5, mg O_2/l	100-400	25-40
HPK, mg O_2/l	300-1000	25-40
TOC, mg/l	100-300	
Ukupni azot, mg N/l	30-100	8-12
NH_4-N, mg N/l	20-80	0
NO_2-N, mg N/l	<1	0
NO_3-N, mg N/l	<1	0
Deterdženti, mg/l	6 – 13	0
Ukupni fosfor, mgP/l	4 –18	10 –20
Lipidi, mg/l	50 – 120	8 –20

U otpadnim vodama domaćinstva, koncentracija ukupnog azota će biti oko 20 do 25% od koncentracije BPK_5. Dnevni unos ukupnog azota u otpadne vode domaćinstva će biti između 10 i 15 g/dan po stanovniku, a dnevni unos fosfora će biti između 2,5 i 3 g/stanovniku. Ovaj fosfor uglavnom dolazi iz ljudskog metabolizma i upotrebe deterdženata. Široka upotreba biorazgradivih deterdženata je smanjila probleme sa penom na postrojenjima. Ipak upotreba ovih proizvoda nastavlja da raste.

Komunalne otpadne vode sadrže mnoge mikroorganizme uključujući patogene: bakterije, viruse, protozoe itd. U 100 ml komunalne otpadne vode najčešće se iskultiviše od 10^7 do 10^9 ukupnih koliformnih i 10^6 do 10^8 fekalnih koliformnih bakterija.

Oksido-redukcioni potencijal dovoljno "svežih" otpadnih voda iz domaćinstva je reda veličina oko +100 mV, što odgovara vrednosti pH oko 7 i vrednosti rH 17 do 21. Potencijal manji od +40 mV (npr. rH=15 za pH=7) ili je negativan, karakterističan je za redukcionu sredinu (septička voda, fermentacija truljenjem, prisustvo redukcionih agenasa). Potencijal iznad 300 mV (npr. rH=24 za pH=7) ukazuje na abnormalno oksidirajući medijum (velike količine vode ulaze u sistem: kiša, dodatna voda). U prisustvu SO_4^{2-} septičnost efluenta će rezultirati formiranjem sulfida (S^{2-}) i nastajanjem H_2S, kao i korozijom u mreži. Na slici 28 je prikazana klasifikacija vode prema pH i rH.

U anaerobnim uslovima u kanalizacionoj mreži nastaju sulfidi od sulfata. Treba napomenuti da važnu ulogu u produkciji sulfida u kanalizacionoj mreži imaju sledeći faktori:

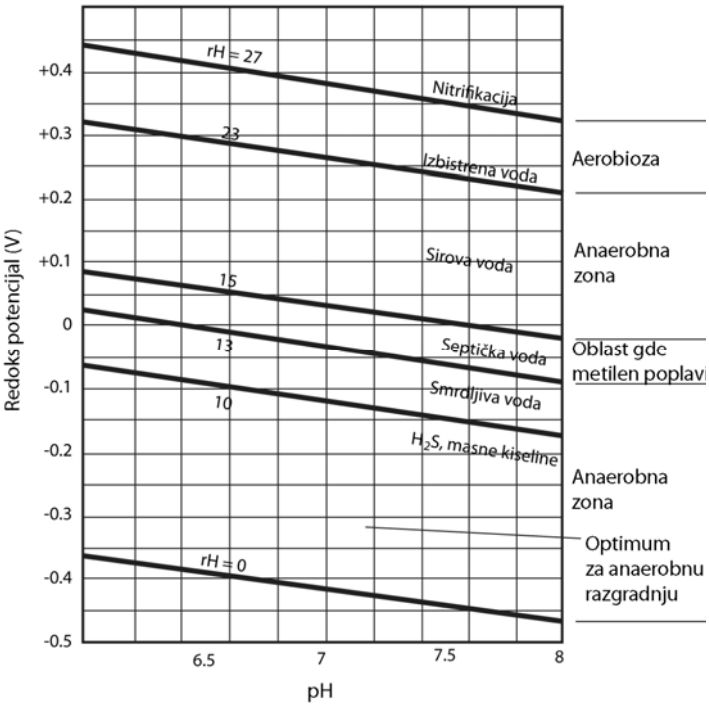
- temperatura: ispod 15°C retko se nađu vrednosti S^{2-} iznad 2-3 mg/l;
- sadržaj SO_4^{2-} u otpadnoj vodi;
- koncentracija zagađenja: veći sadržaj organskih materija, brži su anaerobni procesi koji snabdevaju sumpor-redukujuće bakterije sa hranom;
- vreme boravka otpadne vode u kanalizacionom sistemu, pa stoga i dužina mreže i brzina protoka kroz mrežu.

Stoga, kod dužih kanalizacionih mreža (vreme boravka otpadne vode preko 12 sati) i temperature iznad 20°C, imamo od 5-10 mg/l S^{2-} do 20-30 mg/l S^{2-} na temperaturama između 25 i 28°C, pa čak i 50-70 mg/l S^{2-} u slučaju dužeg transporta od oko 24 sata u toplim krajevima kada

DOMOTOR

voda sadrži više od 300 mg/l SO_4^{2-}. Sulfidi, u koncentracijama od 25 mg/l, potpuno zaustavljaju biološke procese u neadaptiranom aktivnom mulju. Adaptacija u trajanju od nekoliko dana povećava stepen tolerancije i do 100 mg/l.

Atmosferske padavine u kombinovanim kanalizacionim sistemima ili čak u separatnim mogu uticati na značajno povećanje količine zagađenja u komunalnim otpadnim vodama. Uočeno je da se najveća koncentracija Pb, Zn i Cu pojavljuje u gradskoj otpadnoj vodi 30 minuta posle početka kiše[25]. Sastav zavisi od više faktora, kao što je planiranje razvoja grada, saobraćaja, konstrukcije puteva, korišćenja zemljišta, fizičkih karakteristika i klimatologije sliva. Značajne količine metala u komunalnim otpadnim vodama posledica su korozije cevi (Cu, Pb, Zn i Cd), kao i upotrebe proizvoda iz raznih delatnosti (npr. deterdženti koji sadrže Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Zn, B i As). Koncentracije su obično u opsegu mg/l, ali često variraju prema uslovima korišćenja vode, dobu godine i ekonomskom statusu potrošača. Korišćenje soli za odmrzavanje ulica i puteva u zimskom periodu u nekim regionima može povećati mobilizaciju metalnih jona (npr. Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} i Pb^{2+}) kroz formiranje hloridnih i hidroksidnih kompleksa.[21]



Slika 28. Redoks potencijal-pH dijagram otpadne vode

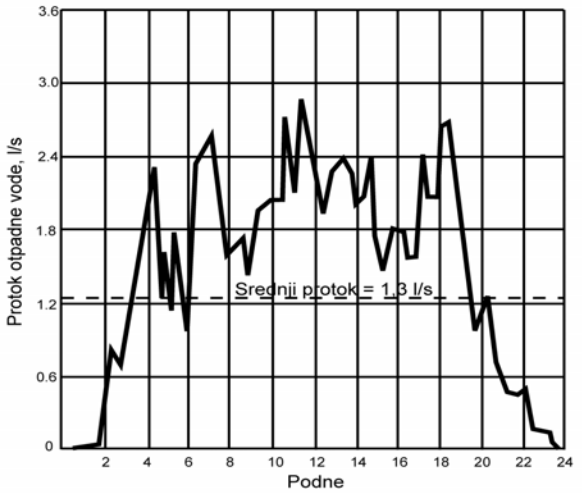
Prema napred navedenom može se zaključiti da će kvalitet komunalnih otpadnih voda u jednom naselju zavisiti od načina življenja stanovništva i njihovog životnog ritma. Pored toga zavisiće i od načina odvođenja otpadnih voda, tj. da li je sistem separatan ili zajednički sa atmosferskom kanalizacijom. Svakako da će kvalitet otpadnih voda zavisiti od obima i vrste industrije koja se nalazi u naselju, tj. ako se industrijske otpadne vode kanališu zajedno sa komunalnim, od stepena u kojem je urađen predtretman industrijskih otpadnih voda.[26]

2.2 Industrijske otpadne vode

Sastav industrijskih otpadnih voda razlikuje se od izloženog sastava komunalnih otpadnih voda. Industrija je danas najveći zagađivač vodenih resursa. Ističe se velikom količinom otpadnih voda i veoma raznovrsnim zagađujućim materijama. Industrijske otpadne vode potiču iz proizvodnih procesa i obuhvataju procesne, rashladne, sanitarne i otpadne vode od čišćenja opreme i postrojenja. Njihova količina i sastav zavisi od niza faktora i specifična je za svaku granu industrije. Industrijske otpadne vode često imaju varijabilan karakter, kako po

količini, tako i po kvalitetu. Otpadne vode menjaju se po vrstama industrije, ali često i unutar jedne iste vrste industrije, kao posledica primenjene tehnologije proizvodnje, primenjenih sirovina i pomoćnih sredstava, režima rada i ostalog.

Količina industrijskih otpadnih voda može varirati u širokom opsegu, kako tokom dana tako i u dužem vremenskom periodu, što je posledica određene dinamike nastajanja otpadnih voda unutar samog proizvodnog postupka, ali i različitog intenziteta rada industrije. Posebno se ističu tzv. udarna ispuštanja otpadnih voda, što predstavlja ispuštanja veće količine otpadne vode u relativno kratkom vremenu (slika 29). To se može pojaviti pri redovnom radu industrije, ali i kao posledica zastoja u radu, usled havarije i sl. Varijacije protoka u dužem vremenu javljaju se kod industrije sa sezonskim i kampanjskim karakterom rada, tj. ako industrija radi sa promenljivim kapacitetom ili sezonskim programom proizvodnje tokom godine.



Slika 29. Primer protoka industrijske otpadne vode

U otpadnim vodama industrije može se pojaviti veliki broj raznovrsnih zagađujućih materija. Usled pojave novih sintetičkih materija njihov broj stalno raste. Radi lakšeg pregleda, zagađujuće materije obično se dele na: neorganske soli, kiseline i/ili lužine, organske materije, suspendovane materije, plivajuće čvrste i tečne materije, boje, toksične materije, mikroorganizme, radioaktivne materije, materije koje izazivaju pojavu pene i topla otpadna voda. Izloženi karakter industrijskih otpadnih voda čini njihovo odvođenje i prečišćavanje složenim i zahteva visok nivo znanja i stručnosti. Karakteristika otpadnih voda po granama industrije je sledeća:

Hemijsku, naftnu i petrohemijsku industriju karakteriše velika potrošnja vode. Voda se troši za tehnološke svrhe, napajanje kotlova i rashlađivanje. Sastav otpadnih voda zavisi od vrste sirovina, proizvoda i od tehnološkog postupka. Specifini parametri zagađenja ove grane su: temperatura, pH, suspendovane materije, organske materije, azot, fosfor, nitrati, sulfati, kalijum, kalcijum, fluoridi, arsen, nikl, hrom, hloridi, olovo, cink, bakar, fenoli, ugljovodonici, cijanidi, titan, silikati, merkaptani, sulfidi, ulja, masti itd. U ovoj grani dominira petrohemijska industrija, proizvodnja veštačkih đubriva i industrija hemijskih proizvoda za domaćinstvo.[27-36]

Mineralna ulja i ugljovodonici su glavne zagađujuće materije u otpadnim vodama koje generiše rafinerija nafte. Druge zagađujuće materije koje se nalaze u rafinerijskim otpadnim vodama ili potiču od proizvodnje ugljovodonika su suspendovane materije, azotna jedinjenja, fosforna jedinjenja, HPK, BPK, H_2S, NH_3, BTEX, fenoli, so, AOX, merkaptani, cijanidi, fluoridi, PAH i teški metali. Kao opšti vodič, oko 0,1-5 m^3 otpadne voda (procesne otpadne vode, vode za

DO NOT C

hlađenje i sanitarne otpadne vode) nastaje po toni sirove nafte u slučaju da se voda za hlađenje recirkuliše. Tabela 10 daje rezime glavnih zagađujućih materija i njihove glavne izvore.[37]

Tabela 10. Glavne zagađujuće materije voda (parametri) koje generišu rafinerije

Zagađujuće materije	Izvor
Mineralna ulja	Destilaciona jedinica, katalitički kreking, hidrokreking, katalitički reforming, alkilacija, jedinica za proizvodnju ulja, balastna voda, spiranje sa površine
H_2S, (RSH)	Destilaciona jedinica, katalitički kreking, hidrokreking, katalitički reforming, alkilacija, jedinica za proizvodnju ulja
NH_3, (NH_4^+)	Destilaciona jedinica, katalitički kreking, hidrokreking, jedinica za proizvodnju ulja, sanitarne otpadne vode
Fenoli	Destilaciona jedinica, katalitički kreking, balastne vode
Organske hemikalije (BPK, HPK, TOC)	Destilaciona jedinica, katalitički kreking, hidrokreking, jedinica za proizvodnju ulja, ležišna i balastna voda, spiranje sa površine i sanitarne otpadne vode
CN^-, (CNS^-)	Katalitički kreking, ležišna i balastna voda
Suspendovane materije	Destilaciona jedinica, katalitički kreking, ležišna i balastna voda, sanitarne otpadne vode

Glavni izvori otpadnih voda u hemijskoj industriji su: (i) hemijske sinteze, (ii) sistemi za tretman otpadnih gasova, (iii) sanitarni čvor, (iv) curenja iz procesne opreme i instalacija, (v) curenja iz kotlarnice napojne vode, (vi) curenja iz ciklusa hlađenja, (vii) transport sirovina i proizvoda, (viii) pranje opreme i prostora, (ix) spiranje zagađenja sa površina u okolini pogona atmosferskim vodama (npr. otvoreno skladište i sl.), itd. U ovom delu će biti reči o otpadnim vodama koje nastaju u neorganskoj i organskoj hemijskoj proizvodnji.[38]

Prehrambena industrija dolazi odmah iza hemijske u potrošnji vode. U toj grani se voda troši za transport sirovina, izluživanje korisnih sastojaka, termičku obradu gotovih proizvoda, rashlađivanje, čišćenje opreme i prostorija. Najznačajnije industrije koje se svrstavaju u ovu granu su: šećerane, pivare, mlekare, fabrike za preradu voća i povrća, industrija vrenja, mesna industrija i industrija konditorskih proizvoda. Karakteristični parametri zagađenja ove grane su: taložive materije, suspendovane materije, organske materije, azot, fosfor, ulje, masnoća, hloridi i temperatura.[39-42.]

Sektor za proizvodnju hrane je veliki korisnik vode. Može da koristi nekoliko stotina kubnih metara vode dnevno. Većina vode se ne koristi kao sastojak proizvoda, već se pojavljuje kao otpadna voda. Značajno smanjenje u obimu otpadnih voda u ovom sektoru može se postići kroz tehnike minimizacije otpada. Količina otpadnih voda može biti veoma promenljiva na dnevnom, nedeljnom ili sezonskom nivou. Karakteristike otpadnih voda u velikoj meri zavisi od proizvodnje. Otpadne vode od proizvodnje hrane variraju od veoma kiselih (pH vrednost 3,5),

DO NOT COPY

do veoma alkalnih (pH vrednost 11). Prisustvo patogenih organizama u otpadnim vodama može biti problem, naročito kada se obrađuje meso ili riba. Za biološki tretman otpadnih voda, idealni BPK:N:P odnos je oko 100:5:1. Na ovom nivou, preradom otpadnih voda bilo bi manjka N i/ili P za podržavanje biološke aktivnosti u toku tretmana. Do prekomernog nivoa P može doći, posebno kada se velike količine fosforne kiseline koriste u procesu. Ako takva otpadna voda postane anaerobna tokom tretmana onda postoji rizik da sastojci koji sadrže fosfat oslobode fosfor u vodu. Korišćenje azotne kiseline u procesu proizvodnje ima slične efekte, čime se povećava nivo nitrata u otpadnim vodama. Emisije u vodu iz proizvodnje prehrambenih proizvoda iz životinjskih i biljnih sirovina sastoje se od organskih materijala koji doprinose povećanju sadržaja BPK, sadržaja suspendovanih materija, masti i ulja itd.[39]

Industrija papira. Uloga vode u ovoj industriji je tako velika da se često smatra kao "*druga sirovina*" pored biljnih tkiva. Voda služi pre svega kod izluživanja sirovina, a zatim kod stvaranja pulpe za presovanje papira. Karakteristični parametri zagađenja ove grane su: pH, suspendovane materije, organske materije, boje, teški metali, sulfidi, fenoli, azot i fosfor. Otpadna voda nastala u proizvodnji pulpe, papira i kartona zavisna od: (i) tipa korišćenog sirovog materijala (tvrdo drvo, meko drvo, jednogodišnje biljke, itd.); (ii) tipa proizvedene pulpe (kaša, bi/monosulfit); (iii) serije izbeljivanja.[43]

U **kožarskoj i tekstilnoj industriji** voda se troši za pripremu sirovine i za doradu proizvoda. Karakteristični parametri zagađenja ove grane su: temperatura, pH, taložive materije, suspendovane materije, boje, rastvorne neorganske materije, organske materije, hrom, sulfidi, fenoli, ulja i masti. Najveći problem u tekstilnoj industriji sa ekološkog aspekta su površinski aktivne materije koje se koriste za različite namene u tekstilnoj industriji (npr. deterdženti, maziva itd.) Neke površinski aktivne materije se smatraju problematičnim zbog loše biodegradabilnosti i toksičnosti za vodene ekosisteme. Zbog toga se trenuto razmatra primena i zamena APEO (alkil-fenoletoksilat) i NPE (nonil-fenoletoksilat). Glavna alternativa za APEO su masni alkoholetoksilati. U tim slučajevima mora se voditi računa da su nova sredstva lako biorazgradljiva i da se u toku biološke razgradnje ne formiraju toksični metaboliti.[43,44]

Metaloprerađivačka industrija troši vodu za rashlađivanje, u procesu termičke obrade i površinske zaštite metala. Količina otpadnih voda ove grane je relativno mala, ali je zagađenje specifično i veliko. Karakteristični parametri su: pH, ulje, masnoća, hrom, olovo, cink, kadmijum i fenoli. U toku sinterovanja i paletiranja rude nastaju sledeće otpadne vode[46-48]:

- *Voda od ispiranja*. Pri procesu proizvodnje sintera i paletiranju rude povećano je taloženje prašine na postrojenju. U cilju sprečavanja emisije u životnu sredinu ona treba da bude uklonjena nekim suvim tehnikama. Otpadne vode obično sadrže suspendovane materije (uključujući i teške metale). Npr. pri proizvodnji 11000 t rude nastaje oko 460 m^3/dan otpadnih voda. Ova otpadna voda tretira se putem sedimentacije u recirkulacionom ciklusu kao i pre ispuštanja u recipijent.
- *Voda za hlađenje*. Voda može da se koristi za hlađenje dela za paljenje kao i hlađenje samog sinter postrojenja. U integrisanim čeličanama koje proizvode 4 Mt čelika godišnje sinter postrojenje zahteva protok vode od 600 m^3/h. Voda za hlađenje se u potpunosti reciklira.

DO NOT COPY

- *Otpadna voda od pranja otpadnih gasova* će biti generisana ako se koristi vlažni sistem. Voda sadrži suspendovane materije (kao i teške metale), organo-halogena jedninjenja, PCB, PAH-ove, sumporna jedinjenja, fluoride, hloride itd. Ova voda se mora prečišćavati pre ispuštanja.

U toku proizvodnje gvožđa u visokoj peći nastaju otpadne vode koje se mogu grupisati u[46]:

- *Otpadne vode od tretmana gasa iz visoke peći (BF - Blast furnance*). Voda koja je nastala od prečišćavanja BF gasa se obično tretira hlađenjem i vraća se u skruber za recirkulaciju. Tretman se obično vrši u skruberu za recirkulaciju. Kružni rezervoar je dimenzija od 0,1-3,5 m^3/t metala u zavisnosti od kvaliteta sirovine i dostupnosti vode. Dostupnost vode utiče na mere za optimizaciju vode za reciklažu. Posebno visok sadržaj soli može da zahteva značajno veću količinu vode za pranje. U toku procesa u visokoj peći može doći do povećanog sadržaja cijanida u otpadnoj vodi, naročito ukoliko je povećano prisustvo alkalnih metala, najčešće na kraju proizvodne kampanje.
- *Otpadne vode iz postupka granulacije šljake*. Količina vode pre svega zavisi od dostupnosti vode i nalazi se u opsegu od 0,125-10 m^3/t metala.

Metali i plastika su tretirani da bi promenili svoja površinska svojstva zbog dekoracije i refleksivnosti, poboljšane tvrdoće i otpornosti na habanje, sprečavanje korozije i kao osnova za poboljšanje adhezije za druge tretmane kao što su bojenje ili fotosenzitivne prevlake za štampanje. Prema tome, cilj površinske obrade elemenata od metala i od nekih sintetičkih materija (plastike) je ili zaštita tih elemenata od korozije, ili izmena njihovog spoljnog izgleda radi ukrašavanja i povećavanja upotrebne vrednosti. Obrada površine metala kao i sam proces zahtevaju sukcesivno potapanje elemenata u više kupki, gde se obavljaju procesi hemijske prirode. Zbog svog geometrijskog oblika i zbog fenomena adhezije, pri izlasku iz svake kupke elementi povlače sobom količinu tečnosti koja se ne može zanemariti. Stoga je najvažnije da se element pre prelaska u sledeću fazu prerade dobro ispere. Iz toga sledi da se efluenti dobijeni prilikom površinske obrade mogu podeliti u dve kategorije: (1) upotrebljene kupke s velikom koncentracijom zagađujućih materija i (2) rastvori u vodi kojom je vršeno ispiranje koji sadrže nisku koncentraciju zagađujućih materija[45].

Emisije u vodu iz ovog sektora mogu da predstavljaju rizik zbog sadržaja različitih opasnih zagađujućih materija. Ove vode često sadrže kiseline, alkalije, cijanide kao i soli toksičnih metala. Osim toga, ove vode su često zagađene i organskim rastvaračima, deterdžentima, masnoćama i mehaničkim nečistoćama. Toksične su za ljude i životinje, a pogotovo za mikroorganizme koji razgrađuju organske materije u vodama.

Prema napred rečenom, industrijske otpadne vode možemo podeliti na četiri kategorije u zavisnosti od kvaliteta i načina nastajanja:

- *Tehnološke otpadne vode*. Najviše zagađenja nastaje zbog kontakta vode sa gasovima, tečnostima ili čvrstim materijama u proizvodnji. Ispuštanje može biti kontinualno ili diskontinualno. U nekim slučajevima ispuštanje može biti samo tokom nekoliko meseci u godini (sezonska proizvodnja u agroindustriji; npr. dvomesečna kampanja šećerane). Po pravilu, ako je proizvodnja ujednačena, zagađenje i protok će biti poznati, no ako je

organizovana po specifičnim kampanjama (sinteza hemikalija, farmacija), analize ispuštanja postaju problematičnije zbog konstantne promene prirode ispuštanja. Shodno tome, izgradnja egalizacionih tankova u tim slučajevima je neophodna. Oni se koriste za kontinualno napajanje postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, naročito bioloških, čiji rad ne bi trebalo prekidati.

- *Specifične otpadne vode***.** Neke industrijske otpadne vode je dobro odvojiti: bilo zbog potrebe za specifičnim tretmanom, zbog, ako je moguće, reciklaže sirovina ili vode, bilo zbog skladištenja u tankove radi postepenog injektiranja u sistem (ako je potrebno uz predtretman). Ovo se primenjuje kod: (i) natapanja sirovina i proizvoda (npr. bojenja tekstila), galvanskih kupatila itd.; (ii) kondenzata iz pogona za proizvodnju papira, vode iz hemijske i agroindustrije; (iii) toksičnih i koncentrovanih ispuštanja.
- *Korisna ispuštanja*. Voda iz rezervoara, voda od hlađenja, regeneracioni eluati. Voda iz bojlera (pražnjenje, regeneracioni eluati).
- *Povremena ispuštanja.* Moraju biti nadgledana i mogu obuhvatiti: (i) akcidentna izlivanja u proizvodnji, rukovanju ili skladištenju; (ii) vodu za pranje opreme, alata ili podova; (iii) zagađenu kišnicu koja nastaje spiranjem sa površina u preduzeću/pogonu, npr. sa krovova gde se istaložila industrijska prašina od lošijeg rada ciklona, spiranje sa skladišnih površina itd.

Generalno posmatrajući, količina i kvalitet industrijskih otpadnih voda zavisiće od:

- vrste (delatnosti) preduzeća/pogona, kapaciteta, i korištenih sirovina;
- mogućnosti odvojenog ispuštanja po zagađenosti otpadnih voda ili recikliranja;
- dnevne količine otpadnih voda po kategorijama;
- prosečne i maksimalne dnevne količine vode (trajanje i učestalost po kategorijama);
- prosečnog i maksimalnog protoka zagađenja (učestalost i trajanje) po kategorijama ispuštanja specifične industrije.

U daljem tekstu biće prikazani tipovi zagađujućih materija u industrijskim otpadnim vodama na bazi metoda tretmana koji se mogu koristiti za njihovo uklanjanje:

- *Nerastvorni elementi koji mogu biti izdvojeni fizički, sa ili bez flokulacije:* plivajuće materije (masti, alifatični ugljovodonici, katrani, organska ulja, smole itd.), suspendovane materije (pesak, oksidi metala, hidroksidi, pigmenti, koloidi, vlakna itd.).
- *Organski elementi koji se mogu odvojiti adsorpcijom:* boje, deterdženti, fenolna jedinjenja, halogeni ugljovodonici itd.
- *Elementi koji se mogu izdvojiti precipitacijom:* metali (Fe, Cu, Zn, Ni, Al, Hg, Pb, Cr, Cd, Ti, Be) koji se mogu precipitirati na određenoj vrednosti pH, sulfidi, anjoni (PO_4^{3-}, SO_4^{2}, SO_3^{2-}, F^-).
- *Elementi koji se mogu izdvojiti degazacijom ili stripingom:* H_2S, NH_3, SO_2, CO_2, fenoli, laki i aromatični ugljovodonici, hlorni derivati.
- *Elementi koji mogu zahtevati redoks reakcije*: CN^-, Cr^{6+}, S^{2-}, Cl_2, NO_2^-.
- *Mineralne kiseline i baze:* hlorovodonična, azotna, sumporna kiselina, razne baze.
- *Elementi koji se mogu koncentrisati jonskom izmenom ili reversnom osmozom:* radionuklidi kao I^*, Mo^*, Cs^*, jake baze i kisele soli, jonizovane organske materije (jonska izmena) ili nejonizovana (reversna osmoza) jedinjenja.

DO NOT COPY

- *Biorazgradiva jedinjenja:* šećeri, proteini, fenoli. Posle aklimatizacije, neka organska jedinjenja kao fenoli, anilin, deterdženti, pa čak i aromatični ugljovodonici mogu postati biorazgradivi na neki način, kao i neka mineralna jedinjenja ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}).
- *Elementi koji se oksiduju jakim oksidantima (O_3, O_3+H_2O):* mnoga organska jedinjenja koja su manje ili više adsorptivna: pesticidi, makromolekulska jedinjenja, PAH, PCB, deterdženti itd.
- *Obojenje*. Industrijski efluenti mogu biti vrlo jako obojeni. Ova obojenja dolaze od koloida (pigmenti, sulfidi) ili od rastvorene materije (organske materije ili nitratni derivati).

2.3 Izvori zagađenja u poljoprivredi

Danas proizvodnja hrane dovodi do značajnih izmena u biosferi Zemlje. Svetski fond za prirodu (*World Wide Fund for Nature - WWF*) i Evropska komisija (*European Commission - EC*), promovišući Evropsku Okvirnu Direktivu o Vodama (*EU Water Framework Directive - WFD*) i njenu implementaciju u praksi, posebnu pažnju obraćaju na odnose između poljoprivrede i raspoloživih količina vode u Evropi. Poznato je da je poljoprivreda u Svetu, ali i u Evropi, jedan od najvećih potrošača vode. Tako se npr. u nekim zemljama EU za potrebe poljoprivrede izdvaja čak preko 80% od ukupne potrošnje vode (Grčka, Španija), dok je u proseku taj udeo za EU negde oko 30%. Sa druge strane, poljoprivreda se istovremeno ubraja i među najznačajnije zagađivače površinskih i podzemnih voda. Bez obzira na savremene agronomske tehnologije, mora biti jasno da nije moguće u potpunosti eliminisati sve izvore zagađenja iz poljoprivrede. U industrijski razvijenim zemljama akcenat se obično stavlja na koncentrisane-tačkaste zagađivače, kao glavne uzročnike narušavanja kvaliteta voda. Međutim, prema navodima Američke agencije za zaštitu životne sredine (*Environmental Protection Agency - EPA*), čak i u takvim uslovima poljoprivreda često predstavlja preovlađujući faktor degradacije akvatorija (tabela 11).

Različita priroda poljoprivrednih aktivnosti i prakse u svetu stvara teškoće u identifikaciji značajnih izvora zagađenja toksičnim metalima i pesticidama, štetnim supstancama koji izazivaju eutrofizaciju vodotoka. Osnovni načini zagađivanja su primena mineralnih đubriva i pesticida, iscrpljivanje prirodnih hranljivih komponenti i đubriva u zemljištu, nakupljanje soli i minerala zbog navodnjavanja, odlaganje stajskog đubriva, odlaganje otpadaka iz poljoprivrede, odlaganje otpadaka iz proizvodnje hrane. I pored mnogobrojnih načina zagađivanja posebno treba navesti doprinos poljoprivredne proizvodnje, tačnije povećanja površina za poljoprivrednu proizvodnju na eroziju zemljišta. Procenjuje se da proces erozije (u različitoj meri) utiče na do 80% poljoprivrednog zemljišta u Srbiji. Procenjuje se da je 25% poljoprivrednog zemljišta izloženo eroziji od visokog do ekstremnog intenziteta. Enormne količine sedimenta koje sadrže metale i pesticide u tragovima se ispuštaju iz agrokompleksa kao rezultat erozije tla. Poljoprivredno zemljište može biti obogaćeno metalima od životinjskih i biljnih ostataka, fosfatnih đubriva, specifičnih herbicida i fungicida, kao i preko korišćenja mulja od prečišćavanja otpadnih voda kao đubriva. Sa druge strane, metali mogu da se stabilizuju oksidacijom, formiranjem nerastvornih soli i apsorpcionim reakcijama, zavisno od karakteristika tla.

Primena mineralnih đubriva u poljoprivredi, pored povoljnog delovanja na povećanje prinosa, ima i značajne negativne posledice. Osnovne komponente đubriva su fosfati i nitrati, kao anjoni, odnosno kalijum i amonijum joni kao katjoni i karbamid. Voda biva zagađena nitratima, koji se izlužuju iz mineralnih đubriva sa drugim štetnim jedinjenjima, kao što su: fosfati, masti,

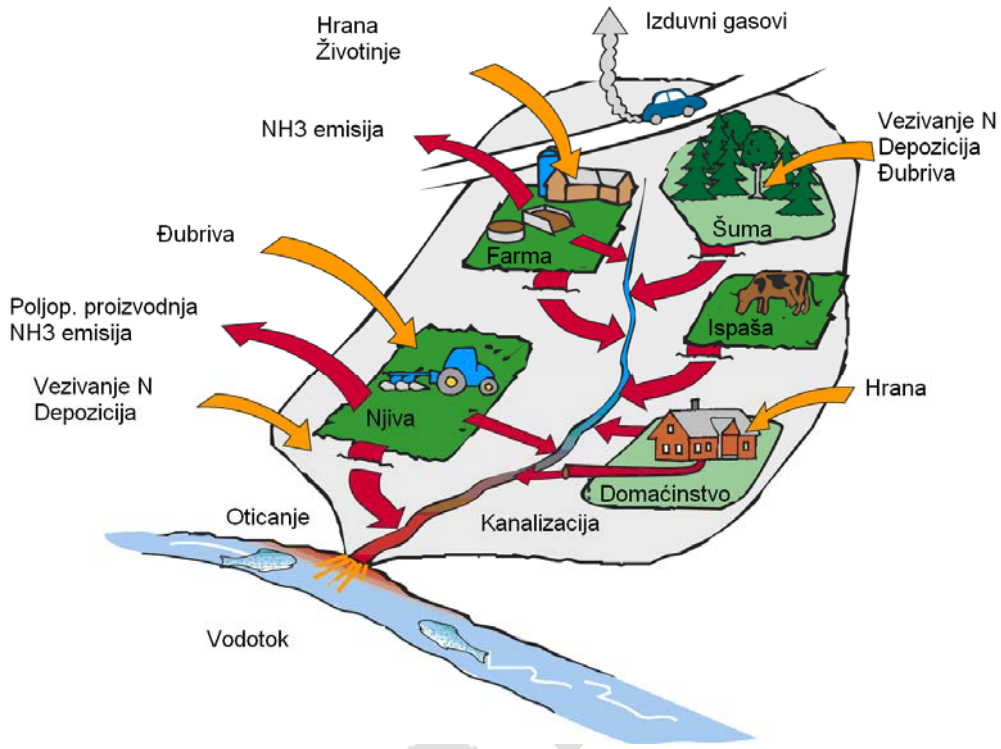
ulja, patogeni organizmi i pesticidi. Radi se o rasutim izvorima zagađenja, čiji uticaj je nemoguće kvantifikovati, prvenstveno zbog nestandardizovanog pristupa poljoprivrednoj proizvodnji (vrsta useva, količina i vrsta đubriva i pesticida, agrotehničke mere i sl.) i heterogenosti uslova na samim lokalitetima (osobine zemljišta, hidrološki uslovi, nagib i dr.). Na slici 30 su prikazani tokovi nutrijenata na jednoj farmi.[18]

Tabela 11. Uticaj poljoprivrede na kvalitet vode

Poljoprivredne aktivnosti	Uticaj na	
	Površinske vode	Podzemne vode
Obrada zemljišta	Sedimenti (erozioni nanos) vezuju fosfor i pesticide, dovode do zamuljenja dna akvatorija	
Đubrenje	Kretanje hraniva, pre svega azota i fosfora, izaziva eutrofizaciju (enormni razvoj algi, smanjenje količine kiseonika i pomor riba)	Rastvaranje nitrata u prekomernoj količini (štetno po zdravlje ljudi i životinja)
Korišćenje stajnjaka	Visoko zagađenje voda patogenim organizmima, metalima, fosforom i nitratima uslovljavaju eutrofizaciju i potencijalnu kontaminaciju	Zagađenje podzemne vode posebno nitratima
Pesticidi	Oticanje pesticida je vodeće zagađenje površinskih voda, izaziva disfunkciju ekoloških sistema i gubitak riba predatora, nepovoljno utiču na zdravlje ljudi koji se hrane kontaminiranim ribama. Pesticidi se vetrom mogu transportovati na vrlo velika rastojanja zagađujući na taj način ekosisteme udaljene i hiljadama kilometara.	Neki pesticidi se mogu infiltrirati u podzemne vode i usloviti zdravstvene probleme kod ljudi koji koriste vodu iz bunara
Otvorena ispaša	Zagađenje površinskih voda mnogim patogenim organizmima ,što uslovljava pojavu hroničnih zdravstvenih problema kod ljudi. Takođe je moguća kontaminacija metalima koji se nalaze u izlučevinama životinja.	Moguće je proceđivanje rastvorenih nitrata, metala i ostalih materija u podzemne vode.
Navodnjavanje	Oticanje soli izaziva salinizaciju površinskih voda, oticanje pesticida i nutrijenata do površinskih voda. Nagomilavanje ovih materija u ribama. Visoki nivoi mikroelemenata mogu usloviti ekološke katastrofe i nepovoljano uticati na zdravlje ljudi.	Prekomerno obogaćivae podzemne vode solima, nutrijentima (pre svega nitratima)

Upotreba đubriva. Primena mineralnih i organskih đubriva je vrlo važna agrotehnička/ekonomska mera. Međutim, preterana upotreba đubriva može ugroziti kvalitet vode i zemljišta, pa stoga primena đubriva mora odgovarati potrebama poljoprivrednih kultura za nutrijentima; u suprotnom visoka koncentracija nutrijenata može izazvati eutrofikaciju vodnih tela, disbalans kiselosti vode/zemljišta, a teški metali i štetne materije mogu dospeti u podzemne i površinske vode. Razastiranje u blizini vodotoka i bunara pijaćih voda će naravno povećati rizik od zagađenja vode. Primenjeni stajnjak će se akumulirati u zemljištu gde će doći do transformacije nitrata u nitratni azot. Nitratni azot je pokretljiv u zemljištu i zato se može izgubiti pod dejstvom procednih voda i zagaditi podzemne vode. Fosfor, organske materije i amonijačni

azot su obično vezani u površinskom sloju zemljišta i mogu da dospeju u vodotoke površinskim oticanjem, kao sprane čestice zemlje.



Slika 30. Tokovi nutrijenata na farmi

Spiranje i tipovi zemljišta. Imajući u vidu da je nitratni azot rastvoren u zemljištu, padavine i sposobnost zemljišta da zadrži vodu kao i da je propusti, uticaće na to koliko će azota biti isprano iz zemljišta. Kako se kiša cedi kroz zemljište ona povlači sve rastvorene nitrate i druge soli sa sobom. Pesak i muljevita zemljišta su posebno vodopropusni i imaju mali kapacitet zadržavanja vode. Iz tog razloga se ovi tipovi zemljišta karakterišu najvećim spiranjem. Glinovita zemljišta znatno bolje zadržavaju vodu, što za rezultat ima mnogo manje spiranje nego kada su u pitanju peskovita ili muljevita tla.

Uticaj stočarstva. Stajnjak je jedan od najozbiljnijih tačkastih izvora zagađenja voda. Kada se ispušta u površinske vode, biorazgradivi materijal se razgrađuje, a amonijak oksiduje trošeći rastvoreni kiseonik, čime se smanjuje količina kiseonika u vodi raspoloživog za akvatične vrste. Stajnjak može dospeti u površinske vode direktno od životinja na ispaši ili usled oštećenja na strukturi skladišta, prelivanja ili greške operatora, i sl. Stajnjak u površinske vode može dospeti i putem spiranja ukoliko je preterano primenjen ili nije primenjen na odgovarajući način.

Otpadne vode sa farmi obično se sastoje od prljave vode (vode zagađene stajnjakom, urinom, curenjem iz useva, mlekom i drugim mlečnim proizvodima, sredstvima za pranje). Intenzivna zagađenja vodnih tela mogu se dogoditi ukoliko su objekti za skladištenje ili bazeni neodgovarajućeg kapaciteta, što rezultuje prelivima, ili su neodgovarajuće konstrukcije što rezultuje curenjem. Otpadne vode sa farmi se tradicionalno sakupljaju u lagunama. Može doći do cure-

nja iz laguna u podzemne vode, ukoliko lagune nisu adekvatno izgrađene. Pravilna upotreba otpadne vode sa farmi može se smatrati kao deo dobre poljoprivredne prakse i može da smanji potrošnju vode držeći se sledećih principa: (i) potrebno je naći ravnotežu između potrebne čistoće na farmi i potrošnje vode (npr. potrebno je prvo očistiti lopatom izmet pa onda oprati vodom, kako čvrst otpad ne bi dospeo u kanalizacioni sistem); (ii) vršiti redovnu kalibraciju sistema za napajanje da bi se izbeglo prosipanje vode; (iii) vršiti evidenciju korišćenja vode kroz merenje potrošnje; (iv) vršiti kontrolu radi otkrivanja i popravki curenja; i (v) prikupljanje kišnice za čišćenje predstavlja takođe jednu od dobre strategije za uštedu vode.[49]

Da ne bi došlo do zagađenja površinskih i podzemnih voda potrebno je racionalno koristiti đubrivo: (i) koristiti najbolje mašine za đubrenje; (ii) izračunati potrebnu količinu đubriva; (iii) proveravati opremu da ne dođe do curenja; i (iv) izračunati potrebnu količinu đubriva prema vrsti useva. Dobra poljoprivredna praksa omogućava da se minimizira emisija stajskog đubriva u zemljište i podzemne vode uzimajući u obzir zahteve useva za azotom i fosforom, ostalim mineralima i količinom đubriva za pravilan rast biljke. Zatim, da se uzmu u obzir karakteristike zemljišta, tip zemljišta, nagib, klimatski uslovi, padavine i navodnjavanje. Primena đubriva ne vrši se u sledećim slučajevima: kada je zemljište zasićeno vodom; poplavljeno; zamrznuto; pokriveno snegom; kada ima veći nagib; kada se zemljište nalazi u blizini izvora vode, i širenje stajnjaka potrebno je izvršiti odmah nakon sejanja useva jer je u početnom periodu rasta potreba za nutrijentima najveća. Otpadnom vodom smatra se sva voda sa farme koja sadrži ostatke čišćenja ili voda iz drugih instalacija, a generalno ima visok BPK nivo (1000–5000 mg/l). Ista ograničenja važe kao i za primenu stajnjaka, mora se voditi računa o koncentraciji primenjene vode i potrebi zemljišta za đubrenjem. Ova tehnika koristi tankove, rezervoare ili lagune za prikupljanje vode i sisteme za njenu preradu pre nego što se upotrebi na zemljištu. Krupnije čestice mogu da začepe sistem i dovedu do pucanja cevi zbog čega ih je potrebno ukloniti.

Voda zagađena pesticidima. Primena pesticida je enormno porasla od 1950. godine na ovamo, sa mnogo novih jakih pesticida uvedenih u toku 60-ih i 70-ih godina. Pesticidi su posebno opasni jer su hemijski razvijeni da budu toksični i donekle postojani u životnoj sredini. Porast broja aktivnih materija i sledstveno tome broja preparata usledio je zbog zahteva poljoprivrede za uvođenje novih preparata visoke selektivnosti i efikasnosti, koji se koriste u manjim količinama po jedinici površine; zamene postojećih sredstava na koje su neki insekti, gljive, korovi ili glodari postali rezistentni, usled eksplozije populacije određenih vrsta, evolucije korovske flore; toksikoloških zahteva - zamena visokootrovnih sa manje opasnim sredstvima, pooštravanje kriterijuma u pogledu genotoksičnosti (mutagenost, kancerogenost, teratogenost, uticaj na reprodukciju); ekotoksikoloških zahteva - zamena visokoperzistentnih jedinjenja za manje postojana, koja se ne nagomilavaju kroz lance ishrane i nemaju štetan uticaj na neciljane organizme članove životne sredine, kao i zbog ekonomskih razloga.

U propustljivom zemljištu pesticidi mogu da se infiltriraju u podzemnu vodu, dok u manje propustljivim zemljištima oni nalaze svoj put do površinskih vodenih tokova preko mreže za odvodnjavanje. U podzemnim vodama se oni akumuliraju u toku više godina, tako da se ukupna koncentracija pesticida polagano, ali konstantno povećava, bez neke velike sezonske zavisnosti. Mada je većina pesticida prilično rastvorna u vodi i može dostići koncentracije između 10 i 1000 mg/l, mogućnost izluživanja ovih jedinjenja iz zemljišta zavisi od niza faktora. Većina pesticida u vodenim rastvorima pokazuje afinitet prema organskim materijama

DO NOT COPY

zemljišta, dok se drugi koncentrišu u masnim tkivima organizama u zemljištu i tako vezani ne mogu biti izluženi u vodu. Koncentracije mnogih od ovih pesticida se takođe znatno smanjuju usled degradacionih procesa u zemljištu, pre nego dospeju u vodene resurse. Degradacija (raspadanje u neškodljive krajnje proizvode) ide različitim putevima, ali uglavnom putem hemijske hidrolize i bakterijske oksidacije. Međutim, ovi procesi su uglavnom spori, tako da u slučaju visoke permeabilnosti zemljišta njihova infiltracija u akvifer je neizbežna. Kada prođe kroz sloj zemljišta i dospe u zonu nezasićenosti akvifera, raspadanje se u stvari zaustavlja. Mnogi pesticidi u akviferima su se održali desetinama godina, a posebno je zabrinjavajući trend nagle pojave mnogih organohlornih pesticida kao što su DDT i aldrin, koji su bili zabranjeni pre više desetina godina, a pojavljuju se tek sada u nekim vodenim resursima iz akvifera krede. Neki intermedijerni degradacioni proizvodi mogu biti toksičniji nego originalni pesticid i ovo čini potpunu degradaciju mnogo složenijom.

Incidenti sa zagađenjem voda dešavaju se svake godine zato što poljoprivrednici ne skladište, ne pripremaju, ne primenjuju i ne odlažu pesticide na odgovarajući način. Ovakva praksa donosi u vodu i tlo teške metale kao što su Hg, Cr, Cd, Cu, Sr, a tako dospevaju i u žive organizme, što može dovesti do akutnih trovanja ili akumulacije ovih toksičnih elemenata.

2.4 Izvori zagađenja iz saobraćaja

Drumski saobraćaj je uzročnik zagađivanja u urbanim regionima. Oko 60% od ukupne količine svih zagađujućih supstanci vazduha u urbanim sredinama potiče od motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Mada je zbog uvođenja novih standarda i ograničenja emisija iz automobilskih motora uveliko smanjena, to je još uvek daleko najveći antropogeni izvor CO i nemetanskih ugljovodonika, a zajedno sa energetskim izvorima najveći izvor azotovih oksida, gde učestvuje sa oko 35-40% od ukupne emisije. Osnovni uzrok za ovako veliku emisiju zagađujućih supstanci su uslovi sagorevanja goriva koji se javljaju pri radu automobilskih motora, bez obzira da li su sa pogonom na benzin ili na dizel gorivo. U benzinskim motorima nekompletno sagorevanje goriva pored CO daje i značajnu emisiju sagorelih i nesagorelih ugljovodonika, posebno prilikom rada motora u mestu i pri usporavanju. Zbog znatno lošijeg mešanja goriva i vazduha, nego u slučaju benzinskog motora, dizel motori emituju mnogo čestica dima, naročito pri ubrzavanju i većim opterećenjima. Pošto u smeši nema dovoljno kiseonika za kompletno sagorevanje, proizvodi se dosta čađi. Adsorbovani na ove ugljenične čestice emituju se različiti aromatični ugljovodonici, kojima se pripisuju mutagene aktivnosti. Delimičnim sagorevanjem dizel goriva nastaju povećane koncentracije aldehida u izduvnim gasovima. Aldehidi su najprisutnije oksidovane supstance u izduvnim gasovima i poseduju visoki stepen foto-hemijske reaktivnosti. Emisija iz motora sa unutrašnjim sagorevanjem je zavisna od mnogih činilaca: kvaliteta i vrste goriva, odnosno tipa motora, uslova vožnje, opterećenja vozila, nadmorske visine.

Za razliku od drugih produkata rada motora, ugljovodonici se emituju i kada motor nije u radu. Oko 20% ukupne emisije ugljovodonika dolazi iz rezervoara i zagrejanog karburatora i još toliko emisijom iz kućišta motora. Proračuni pokazuju da se u proseku emituje oko 150 grama ugljovodonika pri jednom punjenju rezervoara. Pri pretakanju goriva iz autocisterni u rezer-

voare na benzinskim pumpama emituju se znatno veće količine. Oko 120-150 kg ugljovodonika nepovratno ispari pri jednom pretakanju cisterne od 20 tona.

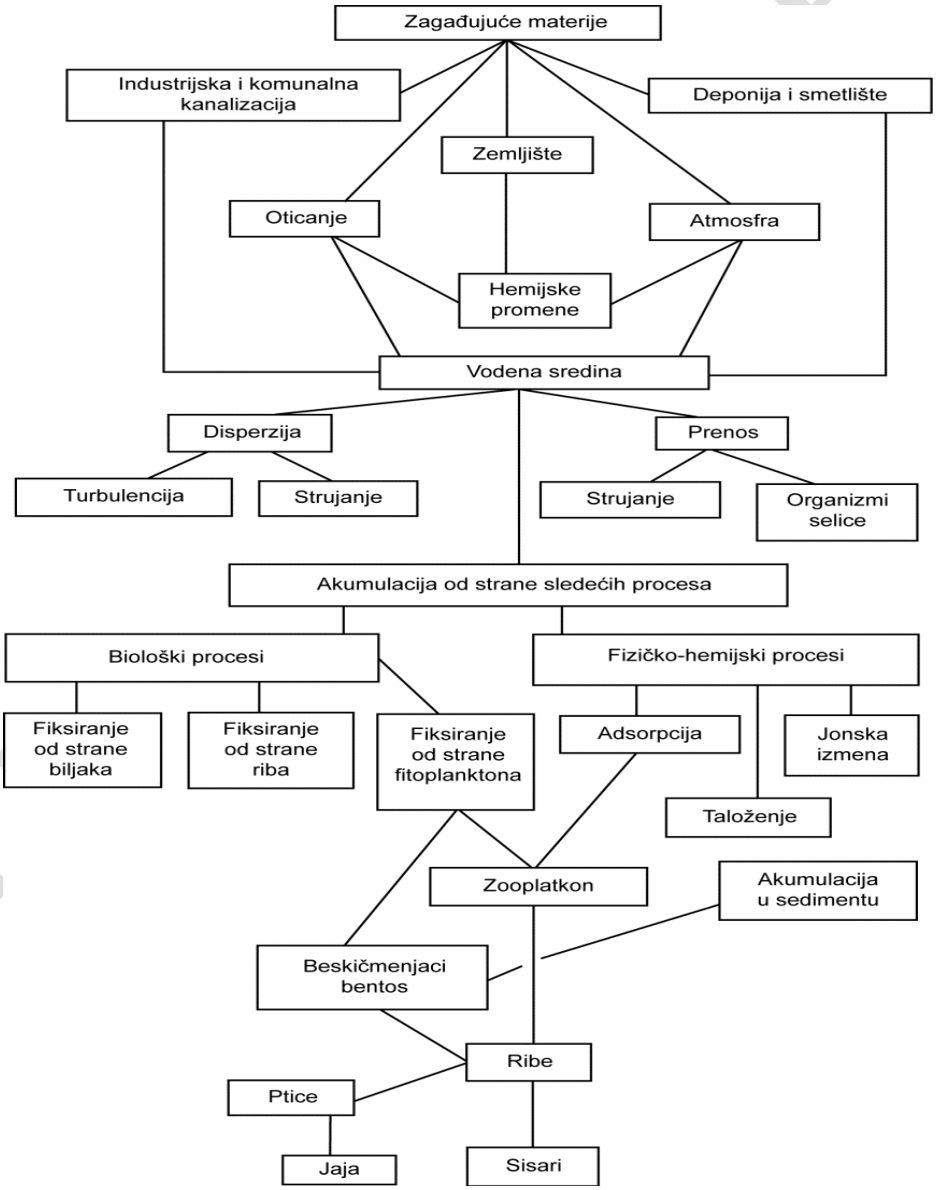
Zagađivanje voda pri saobraćaju na vodi vezano je za sledeće načine nastanka zagađenja: (i) zagađenja vode pri radu transportnih sredstava (brodova, čamaca, šlepova i dr.), (ii) zagađivanje vode pri utovaru ili istovaru iz plovnih objekata, (iii) zagađivanje vode izbacivanjem otpadaka iz plovnih objekata, (iv) zagađivanje vode pri oštećenju i potapanju plovnih objekata. Zagađivanje vode koje izaziva rad i korišćenje plovnih objekata vezano je za relativno brzo taloženje zagađujućih supstanci koje se nalaze u dimu pogonskog goriva. Među njima su naročito značajni policiklični aromatični ugljovodonici. Izbacivanje otpadaka iz plovnih objekata takođe doprinosi zagađivanju voda. Ovi otpaci su raznovrsni, a sačinjava ih pepeo goriva, otpadne vode iz sanitarnih uređaja, ambalaža i čvrsti otpaci, sredstva za pranje i čišćenje i dr. Radi zaštite na brodove se instaliraju mali sistemi za prečišćavanje otpadnih voda, posebno iz kaljuže broda, jer ova otpadna voda sadrži ugljovodonike od sredstava za podmazivanje motora.

Luke, odnosno pristaništa, kao ključna infrastruktura u lancu transporta robe i putnika vodenim putem, s obzirom na operacije i procese koji se njima vrše, su potencijalni zagađivači površinskih i podzemnih voda. Da bi se sprečilo zagađivanje voda neophodno je preduzeti sve mere da ne dođe do procurivanja ili ispuštanja opasnih i drugih štenih materija iz plovnih objekata, pretovarenih uređaja ili objekata na kopnu u okviru proizvodnih i operacionih procesa u luci.

DO NOT COPY

3. UTICAJ ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA NA AKVATIČNI EKOSISTEM

Porast hemijskog zagađenja i njegovo dospevanje u vodeni ekosistem, rezultovalo je ispoljavanjem niza štetnih efekata. Zbog potencijalnog štetnog uticaja koje određene hemijske komponente mogu imati na živi svet, nivo zagađujućih materija u vodenoj sredini postao je značajan kriterijum za evaluaciju kvaliteta vodnih tela. Značajan broj hemijskih komponenti prisutnih u vodenom ekosistemu ima "potencijal da prouzrokuje štetu" odnosno, poseduje karakteristike hazarda. I pored duge istorije toksikologije kao nauke, u određenim slučajevima teško je definisati koje komponente su stvarno toksične, a koje to nisu. Šta se dešava sa zagađenjem unetim u vodenu sredinu zavisi, uopšteno govoreći, od njihove prirode (rastvorljivosti i biorazgradljivosti), kao i od osobina prirodne vodene sredine (slika 31).[17,18]



Slika 31. Raspodela zagađenja i procesi u vodenom ekosistemu

Zagađenja u vodenoj sredini izložena su fizičkom procesu disperzije i razblaživanja, a mogu biti podvrgnuta i hemijskim i biološkim reakcijama. U prirodnim vodama kao izuzetno složenim sredinama, različite materije, bez obzira da li se radi o prirodnim sastojcima voda ili o supstancijama koje u njih dospevaju čovekovom aktivnošću, podležu jednom ili većem broju različitih procesa. Kako je rečeno u poglavlju 1.3. od ovih fizičko-hemijskih, odnosno biohemijskih procesa, koji bitno opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu supstancija u vodenoj sredini, posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksido-redukcije, metabolitički procesi i bioakumulacija.

Količina organskih materija u otpadnim vodama se može pratiti na osnovu vrednosti BPK – količina kiseonika neophodna za razgradnju određene količine organske materije. Pad pa porast sadržaja kiseonika nizvodno od izvora zagađenja naziva se *kriva potrošnje kiseonika* (vidi sliku 8 u poglavlju 1.2.3). Na primer, u akvatični ekosistem se ispušta dozvoljena količina efluenta nakon tretmana otpadnih voda. Ispsuštena količina efluenta se lako eliminiše putem procesa autopurifikacije (samoprečišćavanja), što znači da je *sistem u ravnoteži* sa širokim opsegom prisutnih vrsta organizama. Organizmi su prilagođeni prirodnim fizičkim i hemijskim karakteristikama sistema, pri čemu je količina rastvorenog kiseonika dobro uravnotežena, dok je vrednost BPK niska. *Degradacija* nastaje kada veća količina otpada dospe u akvatični ekosistem. Organska materija u otpadnoj vodi predstavlja izvor hrane mnogim organizmima, pri čemu dolazi do značajnog rasta bakterija i drugih mikroorganizama. Predatorske vrste koje su netolerantne prema promeni kvaliteta sredine su zamenjene razlagačima. Eksplozija populacija gljiva i bakterija stvara povećanu potrebu za dostupnim kiseonikom. Broj prisutnih vrsta je smanjen, smenjivanjem manje tolerantnih vrsta sa nekoliko tolerantnih vrsta. Nakon početne degradacije, nastupa *aktivna dekompozicija*. U nedostatku količine rastvorenog kiseonika, sredina postaje anoksična. Meteorološki uslovi, kao što su toplota i sunčeva svetlost, mogu doprineti porastu potrošnje kiseonika usled razlaganja organske materije. Redukovan sadržaj kiseonika u hipoksičnoj sredini može da dovede do uginuća mnogih prisutnih vrsta, organizama, dalje smanjujući sadržaj rastvorenog kiseonika. Organizmi koji mogu da žive bez kiseonika (anaerobi) ili koju se mogu prilagoditi ovakvim uslovima se ubrzano razvijaju. Brojnost prisutnih vrsta je mala, dok je obično broj jedinki u porastu usled manje kompeticije. Prisutni organizmi će se hraniti organskom materijom sve dok je ima u akvatičnom ekosistemu. Aktivna dekompozicija postepeno prelazi *u fazu oporavka*. Ova faza se karakteriše ekstremnim dnevnim fluktuacijama sadržaja rastvorenog kiseonika. Količina organske materije opada zajedno sa brojem tolerantnih vrsta organizama. Potrošnja kiseonika od strane mikroorganizama se smanjuje, pri čemu sadržaj rastvorenog kiseonika počinje da raste i pojavljuju se aerobne vrste organizama. Suspendovan materijal je redukovan i rast algi je dominantan, izazivajući visoku produktivnost. Bujan rast algi izaziva porast sadržaja rastvorenog kiseonika, ali tokom noći dolazi do pada njegovog sadržaja. Nakon oporavka, akvatični ekosistem počinje da dobija većinu prvobitnih karakteristika. Međutim, neki ekosistemi ne mogu da dostignu ovu fazu, ako je promena kvaliteta vode većeg intenziteta ili hronična. U tom slučaju vodno telo nastavlja proces samoprečišćavanja, ali karakteristike neke druge faze ostaju nepromenjene.

Velika količina suspendovanih materija u otpadnoj vodi smanjuje životne uslove za više i niže životne vrste. Ovo, kako je rečeno napred, zavisi od vremena ispuštanja otpadnih voda ili udaljenost od izliva otpadnih voda. Praktično na vodeni ekositem najviše utiče smanjenje rastvo-

DO NOT COPY

renog kiseonika i sadržaj i oblici azota, kako u otpadnoj vodi (koja nema toksične supstance), tako i u vodnom telu. Fosforna jedinjenja tek kasnije imaju uticaj na procese u recipijentu.

3.1 Uticaj bioloških zagađujućih materija na vodene ekosisteme

Glavni biološki činioci zagađenja koji se mogu, prenositi vodom (hidrična oboljenja) mogu da se klasifikuju u sledeće kategorije: (1) patogene bakterije; (2) virusi; (3) paraziti; i (4) drugi mikroorganizmi. Zagađenje vode patogenim bakterijama, virusima i parazitima može da proističe od zagađenja prirodnih vodenih masa ili od zagađivanja u toku transporta vode od mesta zahvata (kaptaže) do potrošača. Zagađujući biološki činioci se nalaze u fecesu i mokraći (ekskrementima) životinjskog ili ljudskog porekla, u otpadnim vodama ili vodama koje otiču. Zaraze se šire preko obolelih osoba ili kliconoša koji seju po okolini patogene klice pri vršenju nužde (tamo gde ne postoje nužnici). Kliconoše mogu biti i prezdravele osobe, u kojima se još nalaze zarazne klice, ili osoba bez vidnih simptoma bolesti. Najefikasniji način suzbijanja hidričnih oboljenja jesu preventivne mere protiv zagađivanja voda, kao i njihovo prečišćavanje.

Tabela 12. Bakterijske bolesti koje se prenose zagađenom vodom

Bolest	Uzročnik
Kolera	*Vibrio cholerae*, uračunavajući i biotip *El Tor*
Bacilna dizenterija	*Shigella*
Tifus	*Salmonela typhi*
Paratifus	*Salmonella paratyphi* A, B i C
Gastroenteritis	Drugi sojevi *Salmonella, Shigella*
Dijareja	Enteropatogeni sojevi, *Escharichia coli*
Leptospiroza	*Leptospira*
Tularemija	*Pasteurella tularensis*

Patogene bakterije prenete vodom predstavljaju jedan od glavnih uzroka bolesti i smrti u velikom broju zemalja, posebno onih koje su još u osnovnom razvoju. Tabela 12 daje pregled glavnih hidričnih oboljenja. Izvesni virusi koji se razmnožavaju u čovečjim organima za varenje (uračunavajući i ždrelo) i koji se mogu izbaciti iz organizma u znatnim količinama putem fecesa mogu da se nađu u otpadnim i drugim zagađenim vodama, ali njihovo prisustvo ne predstavlja obavezno ozbiljnu opasnost po čoveka. Virusi koji se najčešće nalaze u pomenutim vodama jesu enterovirusi (poliovirus), adenovirusi, reovirusi i još virus zarazne žutice. Enterovirusi se najčešće prenose fekalnim putem, dok se adenovirusi i reovirusi obično prenose respiratornim putem od čoveka do čoveka. Virus zarazne žutice prenosi se zagađenim vodama i najbolji primer za to je epidemija zarazne žutice u Delhiju (Indija) 1955. i 1956. godine, kada je obolelo 97.600 osoba. Ova bolest se može preneti i preko mekušaca ili ljuskara zagađenih gradskim otpadnim vodama.

Od parazita koji mogu da budu uneti vodom u čovečije telo treba pomenuti *Entamoeba histolytica*, koji je odgovoran za hidrično oboljenje - crevnu amebijazu (amebna dizenterija i njene komplikacije i tzv. Amebni apsces jetre). Ova bolest je jako raširena u zemljama toplog podneblja i svuda gde vladaju loši higijenski uslovi. Amebne ciste (čaure) su otporne na količine hlora koje se obično dodaju vodi pri dezinfekciji. Postoje i nepoželjni vodeni organizmi i mikroorganizmi koji predstavljaju za čovekovo zdravlje samo indirektnu opasnost, ali kvare

DO NOT COPY

kvalitet vode za piće ili ometaju postrojenja za prečišćavanje (kondicioniranje) i distribuciju vode (tabela 13).

Tabela 13. Nepoželjni organizmi koji se najčešće nalaze u instalacijama za prečišćavanje i razvođenje vode

Organizmi	Efekti
Biološki talozi	Zagušivanje postrojenja za prečišćavanje i mreže za distribuciju vode. Sredina povoljna za razvoj bakterija koje troše metan. Njihovo prisustvo može da učini vodu nepitkom.
Mekušci (Dreissena)	Zaptivanje cevovoda
Alge (Plumatella)	Ometaju filtraciju
Ljuskari (Asellus)	Njihovo prisustvo može da učini vodu nepitkom.
Crvi vlašnjaci (Nematode)	Mogu da pospešuju koncentrovanje patogenih klica.

U tim slučajevima treba pristupiti čišćenju cevi i rezervoara i primenjivati neke bezopasne pesticide (kao, na primer, piretrin) prema čijem dejstvu su ljuskari posebno osetljivi. U svakom slučaju, treba preduzeti ispitivanja da bi se razjasnilo kako organske materije u vodi koja je prošla kroz fazu prečišćavanja utiču na razvoj bakterija koje mogu da prenesu neprijatan ukus ili miris. Interesantno je primetiti da pri prisustvu zagađujućih supstancija (deterdženata, derivata nafte) na nivou njihove MDK nije primećen nikakav uticaj na vreme preživljavanja bakterija. Istovremeno, povećanje sadržaja deterdženata do 5 mg/l u prisustvu fenola i derivata nafte produžavalo je život bakterija i doprinosilo njihovom razmnožavanju.

3.2 Uticaj hemijskih zagađujućih materija na vodeni ekosistem

S pravom se može reći da su hemijske zagađujuće materije jedan od najvažnijih problema većine zemalja. One su stalni nepoželjni pratioci tehničko-tehnološkog razvoja i javljaju se u svim onim sredinama gde se prema rekama i ostalim vodama odnose kao prema prirodnim odvodnim kanalima. Iako postoje brojne mogućnosti klasifikacije hemijskih zagađujućih materija, one se najosnovnijom podelom mogu svrstati na neorganske (nitrati, fosfati), organske (nafta i njeni derivati, pesticidi, deterdženti, itd.), teške metale (kadmijum, živa, olovo, itd.) i radioaktivne supstance.

Uticaj nafte i njenih derivata na vodeni ekosistem. Nafta se, u celini uzev u vodi, slabo rastvara. Može se smatrati da nafta i voda obrazuju uzajamno nerastvorne i nemešljive tečnosti. Međutim, među ugljovodnicima nafte se nalazi i grupa aromatičnih (benzen, toluen, ksilen, etilbenzen), koji se relativno dobro rastvaraju u vodi. Treba takođe primetiti da je rastvorljivost čak i najslabije rastvornih ugljovodonika značajno veća od maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK) u vodi. Jedan od najprisutnijih oblika nalaženja nafte kao zagađujuće supstancije na površinskim vodama jeste naftna mrlja. Karakteristična osobina naftnih mrlja je da se one nikada ne razlivaju do monomolekulskog sloja (tabela 14). Eksperimentalno je utvrđeno da je minimalna debljina ove specifične naftne opne 0,15 μm. Rasprostiranje

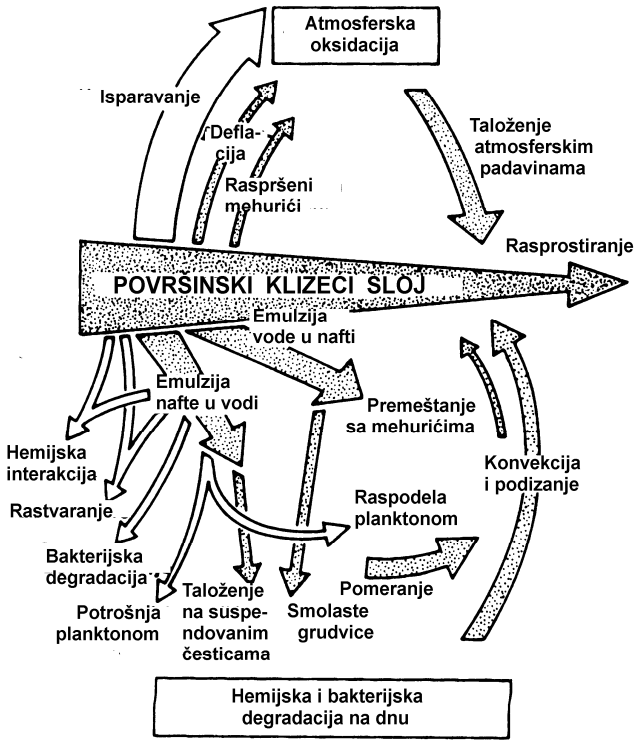
DO NOT COPY

naftne mrlje po površini vode odvija se pomoću dva procesa. Prvi je prenos mrlje kao celine dejstvom vetra, strujama i površinskim talasima, a drugi njeno razlivanje po mirnoj površini, što dovodi do povećanja površine mrlje srazmerno protklom vremenu. Na slici 32 prikazana je šema procesa raspodele i razlaganja nafte u morskoj sredini.[17,50]

Tabela 14. Karakteristike naftne mrlje, odnosno obrazovnog filma ili skrame na vodi

Karakteristike mrlje	Debljina (μm)	Količina nafte (dm^3/km^2)
Jedva primetna	0,0038	44
Srebrenkasti odblesak	0,076	88
Tragovi boje	0,152	176
Svetlo obojene šare	0,305	352
Mat boje	1,016	1170
Tamne boje	2,032	2340

Prilikom zagađivanja u vodu prelaze prvenstveno aromatični ugljovodonici, obrazujući s njom prave rastvore (na molekularnom nivou), dok drugi ugljovodonici stvaraju emulzije. Nafta i njeni derivati se u vodi izlažu biogenom razlaganju i oksidativnoj hemijskoj degradaciji. Pri tome nastaju naftenske kiseline, fenoli, karbonilna jedinjenja koja se, budući da su polarna veoma dobro rastvaraju u vodi. Upravo se zbog toga sastav u vodi ratvorenih derivata nafte menja s vremenom. U vodi parafini i aromatični ugljovodonici sa odgovarajućim bočnim nizom podvrgavaju se oksidaciji vazušnim kiseonikom ili foto-oksidaciji pod dejstvom Sunčeve svetlosti. U prirodnim uslovima oksidacija je i u najpovoljnijem dijapazonu osvetljenja (300 do 350 nm) prilično spora pa se zbog toga u površinskom sloju, zahvaljujući dejstvu Sunca, može oksidovati svega dve tone nafte dnevno na površini od 1 km^2. Mnogi proizvodi oksidacije su rastvorni u vodi. Procesi oksidacije ubrzavaju se katalizom sa nekim teškim metalima prisutnim u sirovoj nafti, kao što je, na primer, vanadijum, ali se usporavaju jedinjenjima sumpora. Libijska sirova nafta, bogata parafinima i sa niskim sadržajem sumpora, pod dejstvom Sunčeve svetlosti ili u tropskim oblastima oksidovaće se brže od kuvajtske, koja sadrži veće količine aromatičnih jedinjenja sumpora, i brže nego u tmurnom danu ili pri umerenim temperaturama. Emulgovanje je važan faktor u fizičkom ponašanju u vodi razlivene

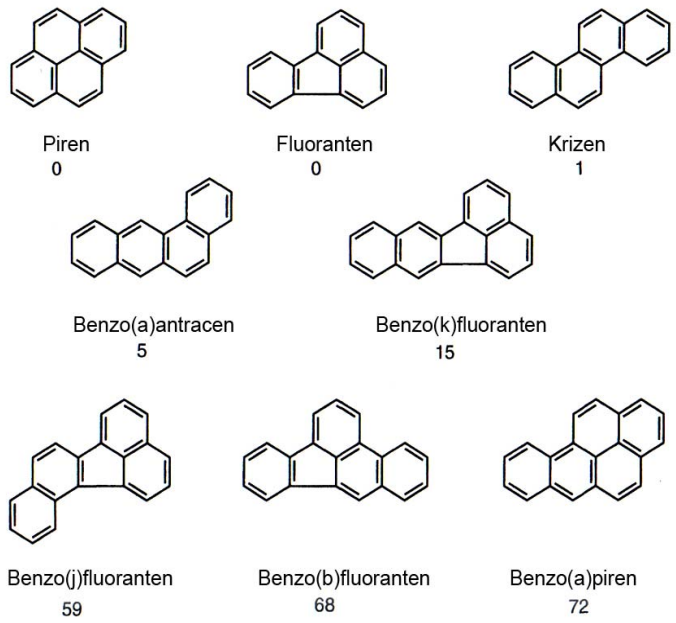


Slika 32. Šema procesa raspodele i razlaganja nafte u morskoj sredini.

nafte. Kao što je poznato, emulzija se lako obrazuje pri mehaničkom mešanju dve međusobno nerastvorne tečnosti kao što su nafta i voda, što za rezultat ima pojavu sitnih kapljica nafte (dispergovane faze) u disperznoj sredini (vodi). Srednji prečnik kapljica u emulziji nafte u vodi iznosi oko 0,5 μm, zapremine $6 \cdot 10^{-14}$ cm^3 i površine $8 \cdot 10^{-9}$ cm^2. Tako 1 cm^3 nafte može da obrazuje $15 \cdot 10^{12}$ kapljica ukupne površine 12 m^2.

Usled izmena fizičko-hemijskih osobina nafte, kao i usled bioloških procesa ili promena osobina vode, naftni derivati mogu isplivati na površinu ili se nataložiti na dno. Interesantno je zapaziti da nafta koja dospe na dno, pod uslovom da ne bude pokrivena talogom, može iznenada ponovo da se pojavi na površini. Razlog treba tražiti u promenama fizičko-hemijskih osobina nafte ili oksidativnim promenama nastalim dejstvom bakterija usled čega naftne grudvice postaju lakše. Isto tako, ova pojava može nastati i usled promena karakteristika sredine, na primer, temperature vode. Naime, njeno povećanje dovodi do bolje rastvorljivosti nafte i time do olakšavanja naftnih grudvica.[51,52]

Uticaj policikličnih aromatičnih ugljovodonika na vodeni ekosistem (PAH). Od početka 20-og veka koncentracija policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH) u životnoj sredini stalno je u porastu usled antropogene emisije, nadmašujući prirodan sadržaj. Ova jedinjenja su (u vidu kompleksnih smeša) široko prisutna u svim segmentima životne sredine, pa i u rečnoj vodi i sedimentu, kao i u akviferima (slika 33). Antropogeni PAH mogu da budu poreklom od pirogenih ili petrohemijskih procesa. Specifični pirosintetizovani PAH, okarakterisani visoko kondenzovanim aromatičnim prstenom i sporedno supstituisanom alkil grupom, u vodeni sistem ulaze prvenstveno depozicijom kao atmosferske čestice ili putem otpadnih voda. Petrogeni PAH, koje karakteriše prevashodno dvočlani i tročlani prsten sa više alkil-supstituenata, javljaju se kao rezultat ispuštanja industrijskih i komunalnih otpadnih voda.



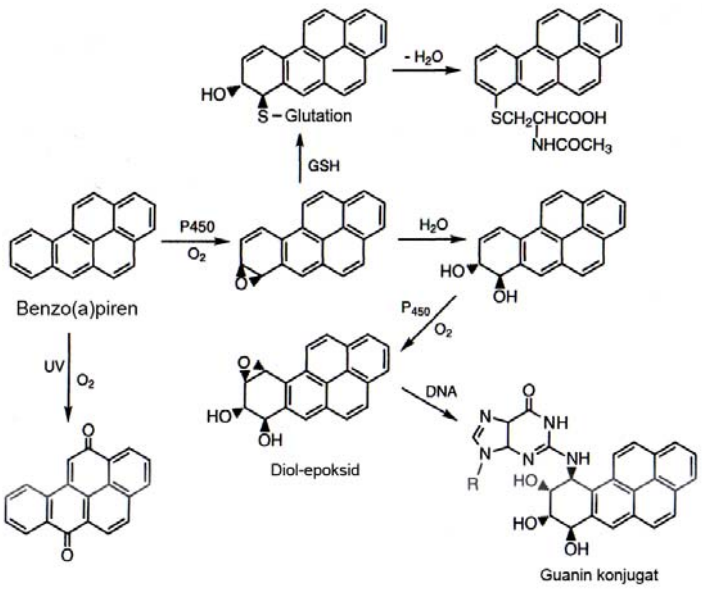
Slika 33. Struktura i relativna kancerogenost pojedinih PAH kongenera. Broj označava Iball-ov indeks - odnos incidence tumora kože (%) i letalnog perioda (dani) pomnožen sa 100

Dospevanjem u vodenu sredinu, usled izražene tendencije PAH da se vežu za čvrstu materiju, oni vrlo brzo podležu sorpciji na suspendovanim česticama i/ili sedimentu, dok u vodenoj fazi zaostaje oko 33% (npr. naftalen, fluoren, fenantren i antracen).[53,54] Stoga se može reći da se glavni transportni proces u distribuciji PAH u rečnim sistemima i podzemnim vodama odvija njihovom asocijacijom sa čvrstom materijom (apsorpcijom ili adsorpcijom). Stepen sorpcije PAH zavisiće od sadržaja organskog

DO NOT COPY

ugljenika i veličine prisutnih čvrstih čestica, odnosno, stepen sorpcije PAH raste sa porastom sadržaja organskog ugljenika u čvrstim česticama, kao i sa povećanjem molekulske mase PAH. Imajući ovo u vidu pretpostavlja se da će se PAH nižih ili srednjih molekulskih masa transportovati kroz sediment ili će se vršiti njihova resuspenzija u vodenu sredinu. Pri niskim koncentracijama huminskih kiselina (ispod 0,1%), PAH će biti adsorbovani na hidrofobnoj frakciji huminskih čestica, dok pri koncentracijama većim od 0,1% dolazi do naglog porasta solubilizacije PAH u agregatima huminskih kiselina. Ova rastvorljivost takođe zavisi i od pH vrednosti sredine. PAH manjih molekulskih masa (sadrže 2-3 prstena, npr. naftalen, fluoren, fenantren i antracen) su dakle daleko mobilniji u životnoj sredini, u odnosu na PAH većih molekulskih masa, koji su relativno nepokretni zbog velikih zapremina molekula, male volatilnosti i rastvorljivosti u vodi. Sa aspeka ekološkog rizika usled prisustva PAH u životnoj sredini, od posebnog interesa su ekotoksični PAH, pre svega oni sa više kondenzovanih prstenova (npr. benzo[a]antracen, benzo[b]-fluoranten, benzo[a]piren i sl.) koji imaju najveći kancerogeni i mutageni potencijal.

Poznato je da sorpcija PAH na organskim materijama i česticama sedimenta, kao jedan od dominantnih procesa kojima ove komponente podležu, takođe utiče na njihovu biodostupnost, a samim tim i na metabolizam. Bez obzira na veličinu molekula, generalno PAH lako podležu mikrobiološkoj degradaciji, ali je brzina ovog procesa veća za niskomolekularne komponente verovatno zbog slabije adsorpcije i veće biodostupnosti. Ovo je dominantan put razlaganja PAH u sedimentu, dok deo PAH rastvoren u vodi podleže prvenstveno procesima fotooksidacije čiji stepen zavisi od specifičnih uslova sredine (propustljivost svetlosti, temperatura vode, i dr). Na slici 34 kao primer su predstavljeni metabolizam i fotooksidacija benzo-(a)pirena.[55]

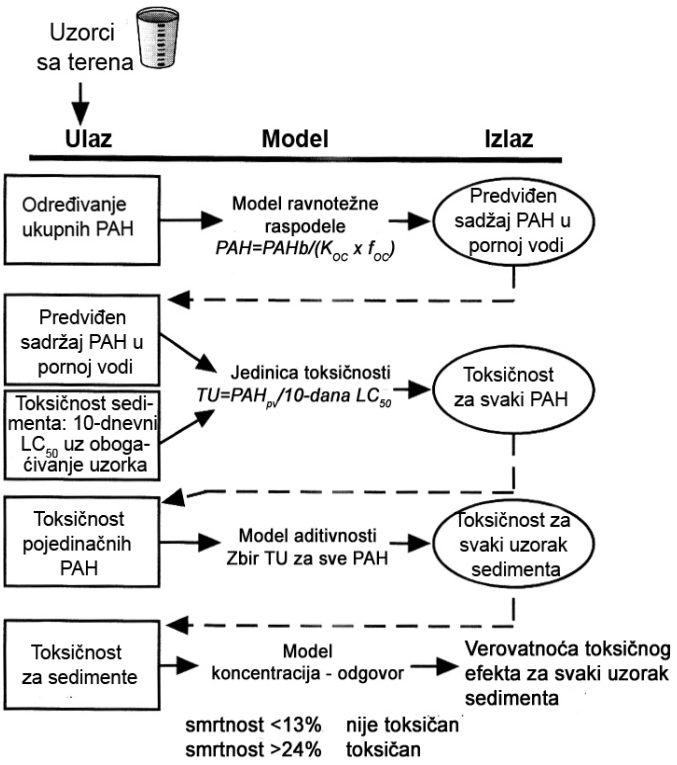


Slika 34. Metabolizam i foto-oksidacija benzo(a)pirena. GSH-glutation, R-DNA ili RNA

Na biodegradaciju PAH utiče više faktora, kao što su promene u životnoj sredini, osobine mikrobiološke populacije i fizičke i hemijske osobine PAH. Uslovi životne sredine koji mogu uticati na biodegradaciju su: temperatura, pH vrednost, sadržaj rastvorenog kiseonika, koncentracija PAH, vrsta sedimenta, sadržaj vlage, nutrijenata i drugih jedinjenja koja mogu delovati kao kometaboliti supstrata. Ovi faktori takođe, utiču i na veličinu i sastav mikrobiološke populacije. Brzina biodegradacije može biti izmenjena i pod uticajem prisustva nekih hemijskih supstanci koje mogu imati toksične efekte na mikroorganizme koji vrše biodegradaciju. PAH mogu biti

veoma perzistentni pod uslovima smanjene količine kiseonika (anoksični uslovi) ispoljavajući svoje toksično dejstvo.

Koncentracije PAH toksičnih za akvatične organizme (0,1-0,5 mg/l) u najvećem broju slučajeva (mada postoje i izuzeci npr. kod samih ispusta) su za nekoliko redova veličine veće od koncentracija detektovanih čak i u najzagađenijim vodama. S druge strane, sediment u zagađenim zonama može sadržati koncentracije PAH slične onima koje su akutno toksične. Na slici 35 šematski su predstavljeni koraci u proceni toksičnosti sedimenta kontaminiranog sa PAH.



Slika 35. Koraci u proceni toksičnosti sedimenta kontamiranog sa PAH

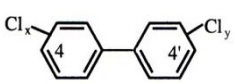
Ograničena biodostupnost PAH u sedimentu pod određenim uslovima, može doprineti smanjenju toksičnosti, čak i ispod nivoa njihove toksičnosti u rastvoru. Kako to nije uvek slučaj, PAH mogu ispoljiti svoje toksično dejstvo na organizme bentosa i prouzrokovati inhibiciju reprodukcije, odloženo izronjavanje ili pak, izbegavanja sedimenta kao staništa i smrtnost. Kod riba se javlja nekroza peraja, abnormalnosti jetre, katarakta i slabljenje imunog sistema koje dalje vodi povećanju osetljivosti organizma na oboljenja. PAH se mogu akumulirati u organizmima bentosa, ribama i drugim organizmima koji konzumiraju sediment, pri čemu mogu da metabolišu PAH i eliminišu nusproizvode, pa su transport kroz lanac ishrane i biomagnifikacija svedeni na minimum. Iako se može desiti trasnport PAH kroz lanac ishrane, ne mora doći do biomagnifikacije zbog brzog metabolizma ovih jedinjenja u ribama, sisarima i pticama. Generalno, bioakumulacija je veća za jedinjenja sa većom molekulskom masom u odnosu na ona sa manjom molekulskom masom.[56]

Uticaj polihlorovanih bifenila (PCB) na vodeni ekosistem. Sve do stroge regulacije proizvodnje i tehničke primene kasnih sedamdesetih, polihlorovani bifenili (PCB) su bili široko primenjivani kao hidraulični fluidi, rashlađivači, izolatorni fluidi, plastifikatori za lakove i dr. Zbog njihove rasprostranjenosti u životnoj sredini, kao i toksičnih efekata koje izazivaju (poznati su kancerogeni, teratogeni i mutageni), površinske i podzemne vode se često ispituju na sadržaj PCB. Oni predstavljaju veliku grupu jedinjenja koju čine nepolarni, inertni, veštački proizvedeni ugljovodonici koji se sastoje od 209 različitih kongenera, a najčešće se nalaze u vidu kompleksne smeše velikog broja kongenera poznatih pod nazivom Arohlor (tabela 15). Kongeneri se razlikuju prema broju atoma hlora supstituisanih u bifenilnom prstenu, pri čemu je mogu sadržati 1-10 supstituenata. To su nerastvorna i izrazito perzistenta i lipofilna

DO NOT

jedinjenja, čije se vrednosti za log K_{ow} kreću u opsegu 4,15-9,60, a rastu sa porastom broja supstituisanih hlorovih atoma.[58] Sudbina PCB u životnoj sredini uslovljena je stepenom njihove hlorisanosti u nekoj specifičnoj smeši kongenera. Generalno posmatrano, perzistentnost PCB kongenera raste sa njihovim stepenom hlorisanja. Usled visoke vrednosti K_{OW}, PCB se u vodenoj sredini veoma brzo raspodeljuju između organskog ugljenika u vodi i sedimentu i lipidne frakcije biote. Kongeneri supstituisani manjim brojem atoma hlora u većoj meri se sorbuju na suspendovanoj i rastvorenoj organskoj fazi i kao posledica toga, transportuju tokom vode. S druge strane, kongeneri supstituisani sa više atoma hlora, dominantno se vezuju za organsku frakciju sedimenta, i u odnosu na prethodne su perzistentniji i manje mobilni. PCB u vodenoj sredini u manjoj meri podležu procesima kao što su volatilizacija, fotooksidacija i hidroliza, kao i procesima biotransformacije od strane aerobnih i anaerobnih mikroorganizama.

Tabela 15. Kompozicija Arohlora (%)[57]

PCB 	Izo-meri	1016	1221	1242	1248	1254	1260
Bez Cl	1	nd	10	nd	nd	nd	nd
Cl_1	3	2	50	26	nd	nd	nd
Cl_2	12	19	35	13	1	nd	nd
Cl_3	24	57	4	45	2	1	nd
Cl_4	42	22	1	31	49	15	nd
Cl_5	46	nd	nd	10	27	53	12
Cl_6	42	nd	nd	nd	2	26	42
Cl_7	24	nd	nd	nd	nd	4	38
Cl_8	12	nd	nd	nd	nd	nd	7
Cl_9	3	nd	nd	nd	nd	nd	1

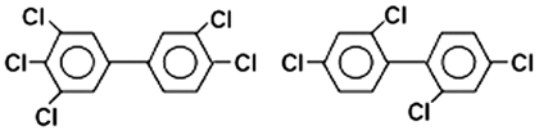
nd - nije detektovano

Više hlorisani kongeneri podložni su reduktivnom dehlorisanju od strane anaerobnih organizama pronađenih u sedimentima. Iako biodegradacija visokohlorisanih kongenera može da se odvija veoma sporo u prirodnoj sredini, ne postoji neki drugi značajniji degradacioni mehanizam za PCB u vodenoj sredini. Stoga je biodegradacija limitirajući degradacioni proces PCB u prirodnim vodama. Ovo je takođe slučaj i kada je u pitanju degradacija PCB prisutnih u terestričnim sistemima. Osim toga, izražena sorpcija PCB za sedimente značajno umanjuje njihovu brzinu volatilizacije. Međutim, iako je proces volatilizacije PCB relativno spor, pod određenim uslovima ukupan gubitak PCB tokom vremena ovim procesom, može biti značajan zbog njihove izrazite stabilnosti i perzistentnosti.

Toksičnost PCB uslovljena je mnogim faktorima: tipom PCB (da li je u pitanju kongener ili smeša, od kojih se kongenera smeša sastoji i sl.), strukture kongenera odnosno, u kojim položajima su supstituisani atomi hlora, vrste organizma, doze, puta ekspozicije i dr. Jedan od značajnijih faktora je struktura PCB kongenera i na osnovu koje se PCB mogu podeliti u dve grupacije: dioksin-slični i dioksin-različiti PCB. Dioksin-slični kongeneri su meta- i para- supstituisani atomima hlora, zbog čega teže da imaju koplanarnu strukturu (slika 36a) i generalno su toksičniji u odnosu na dioksin-različite PCB (slika 36b).

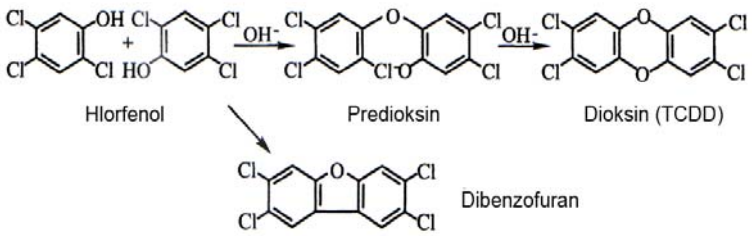
DO NOT COPY

Kod vodenih organizama, koji mogu biti izloženi uticaju PCB usled konzumiranja vode, sedimenta i manjih organizama, uočen niz toksičnih efekata: smanjenje rasta (npr. kod algi i riba), uspešnosti razmnožavanja, kancerogeneza i biohemijske promene kod riba, anemija, hiperglikemija i narušen (izmenjen) metabolizam holesterola.



Slika 36. Struktura reprezentativnih predstavnika PCB: a) koplanarna struktura 3,3',4,4',5-penta-hlorbifenila i b) neplanarna struktura 2,2',4,4'-te-trahlorbifenila

Uticaj dioksina/furana na vodeni ekosistem. Polihlorovani dibenzodioksini (*eng. Polychlorinated dibenzodioxins*, PCDD), kao grupa predstavljaju 75 prostornih izomera, dok grupu polihlorovanih dibenzofurana (*eng. polychlorinated dibenzo-furans*, PCDF) čini preko 135 jedinjenja.[59] Ove dve klase hemijskih jedinjenja generalno se nazivaju dioksinima. Najznačajniji predstavnici PCDD (pre svega u pogledu toksičnosti) su tetra-hlordibenzodioksini - TCDD (slika 37), a PCDF tetra-hlordibenzofurani - TCDF. Dioksini su prisutni kao nečistoće u tragovima ili kao nusproizvodi hlorfenola, hlorovanih pesticida, komercijalnih smeša Arohlora (PCB), u proizvodnji izbeljivača papira ili u procesu sagorevanja (npr. šumski požari). Dioksini, a posebno TCDD, karakterišu se veoma malim naponom pare, visokim koeficijentom raspodele oktanol-voda (log K_{ow}), visokim koeficijentom organskog ugljenika (K_{oc}) i ekstremno niskom rastvorljivošću u vodi. Ovi faktori ukazuju na izražen afinitet ovih jedinjenja ka sedimentima, posebno onim koji imaju visok sadržaj organskog ugljenika. Kada se jednom vežu za čestice ili površinu sedimenta oni imaju mali potencijal za volatilizaciju i dalje kretanje kroz sediment. Veoma su stabilni pri različitim uslovima okoline, sa perzistencijom koja se meri dekadama. Jedina važna transformacija kojoj dioksini podležu u životnoj sredini jeste fotodegradacija jedinjenja koja nisu vezana za čestice ili sediment. Bakterijska degradacija dioksina i furana je moguća, ali je to izuzetno spor proces.

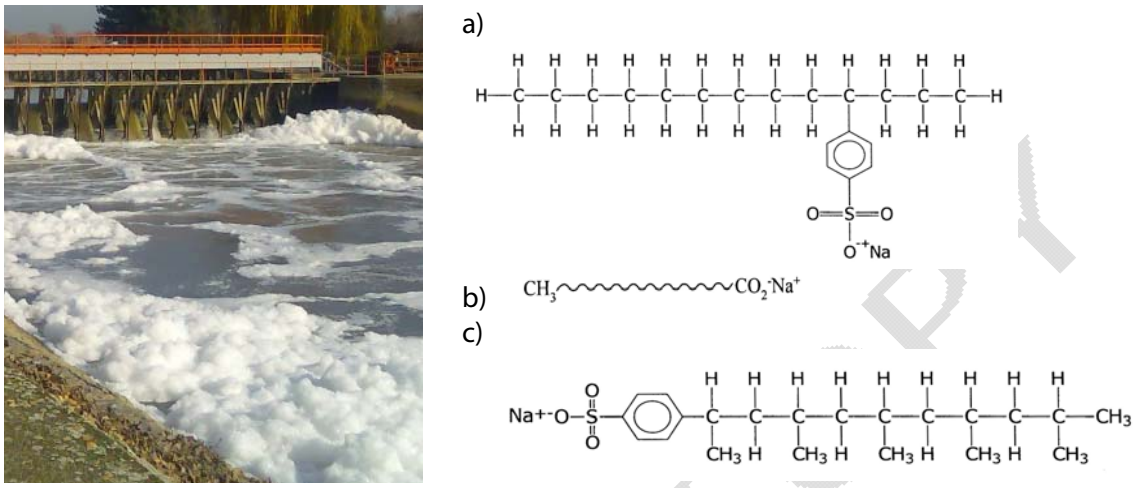


Slika 37. Formiranje dioksina (TCDD) iz o-hlorfenola ili njegovih alkalnih metalnih soli zagrevanjem na visokim temperaturama

Toksični efekti dioksina na ribe su smanjenje rasta, nekroza peraja, smrt, odbijanje hrane (5-8 dana nakon ekspozicije), gubitak boje kože, smanjenje otpornosti na gljivične infekcije, smanjeno kretanje (plivanje), teratogeneza, oštećenje tkiva, degeneracija i nekroza jetre kod mladih jedinki. Kod riba dolazi do bioakumulacije dioksina odnosno, sa porastom njihove koncentracije u vodi i vremena trajanja ekspozicije, raste i bioakumulirani sadržaj. Takođe, pokazalo se da TCDD biomagnifikuje u vodenim organizmima, a osnovni način ekspozicije je preko hrane (plena).

DO NOT COPY

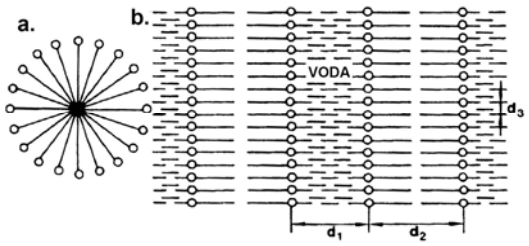
Uticaj površinski-aktivnih supstanci (PAM) na vodeni ekosistem. PAM - sintetička sredstva za pranje (deterdženti), koja se sve više primenjuju u industriji, poljoprivredi i domaćinstvu, kao supstance koje dospevaju u vodeni ekosistem zavređuju posebnu pažnju. Izgled pene koju stvara PAM na vodi i struktura pojedinih PAM prikazana je na slici 38.



Slika 38. Levo pena od PAM na Begeju kod prevodnice Itebej. Desno a, b, c strukture nekih PAM

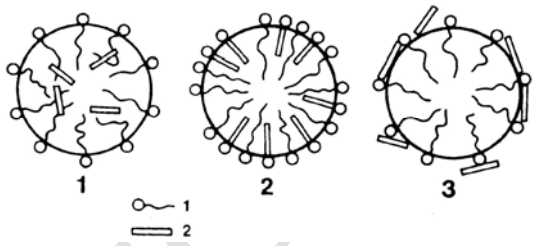
Ove supstance kao emulgatori, penušavci i kvasitelji menjaju površinski napon i obrazuju obilnu penu koja se skuplja na površini vode naročito tamo gde se proticanje usporava. PAM smanjuju zasićivanje vode kiseonikom i parališu aktivnost mikroorganizama koji razgrađuju organsku materiju, a sami se loše razgrađuju bakterijama. Sintetičke PAM pojačavaju toksične osobine zagađujućih supstanci u vodi kao što su anilin, cink, gvožđe, butilakrilat, kancerogene supstancije i pesticidi, doprinoseći njihovom boljem rastvaranju i efikasnijem prodiranju u organizme. Osim toga, i njihova se toksičnost povećava sa porastom mineralizacije prirodnih voda. Pored toga, vetar penu raznosi na velike površine i sa njom i jaja helminata.

Za sve sintetičke i veći deo prirodnih površinski aktivnih supstanci karakteristična je asocijacija molekula ili jona u micele, koji dostižu koloidne dimenzije, ako koncentracija rastvora prevaziđe *kritičnu koncentraciju miceloobrazovanja* (KKM). Veličina KKM u značajnoj meri zavisi od prirode PAM i uslova sredine. Ustanovljeno je da se vrednost KKM sa porastom broja ugljovodonikovih atoma smanjuje. U rastvorima PAM sa koncentacijom bliskom KKM pojavljuju se micele sfernog oblika, a pri koncentracijama sto puta većim od KKM u rastvoru se javljaju slojevite micele (slika 39).



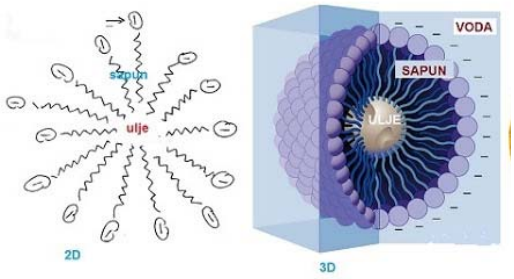
Slika 39. Šema sferne (a) i slojevite (b) micele u 15% rastvoru kalijum-laurata (d_1 = 2 nm; d_2 = 3,24 nm; d_3 = 0,5 nm)

Unutrašnjost sfernih micela obrazuju upleteni ugljovodonični radikali. Polarne grupe orijentisane su ka vodenoj fazi. Prečnik micele čija je unutrašnja struktura slična odgovarajućem tečnom ugljovodoniku oko dva puta je veći od dužine molekula PAM. U koncentrovanim rastvorima sferne micele se transformišu u termodinamički stabilnije slojevite micele. Ovi bimolekularni slojevi molekula (jona) sastoje se od paralelnih ugljovodoničnih nizova orijentisanih jedan ka drugom u unutrašnjosti sloja i sa polarnim grupama orijentisanim ka vodi.[17] Sposobnost rastvora PAM da rastvaraju organska jedinjenja nerastvorna ili slabo rastvorna u vodi poznata je kao solubilizacija. Kao rezultat solubilizacije obrazuju se gotovo prozračni rastvori. Solubilizacija organskih supstanci uslovljena je njihovim rastvaranjem u unutrašnjosti micela, uz napomenu da PAM sa kratkim ugljovodoničnim nizom ne poseduju sposobnost solubilizacije s obzirom da se takvi molekuli slobodno uvode među molekule vode i da kod njih praktično ne dolazi do stvaranja micela. Mehanizmi solubilizacije su različiti. Nepolarni ugljovodonici rastvaraju se u jedru micela (slike 40 i 41); polarne organske supstancije (alkoholi, amini) postavljaju se u micelama tako da im je ugljovodonični niz usmeren ka unutrašnjosti micele, a polarne grupe - ka vodenoj fazi.



Slika 40. Šematski prikaz verovatnih načina uklju-čivanja solubilizata i micele jonogenih PAM (1- PAM, 2- solubilizat)

Za nejonogene PAM, koji sadrže polioksietilenske grupe, poznat je još jedan način solubilizacije. Molekuli solubilizata (npr. fenol) ne prodiru unutar micele već se postavljaju na njihovim perifernim delovima, među povijenim oksietilenskim lancima, obrazujući vodoničnu vezu sa estarskim kiseonikovim atomom. Solubilizacija nastaje i u slučajevima kada usled povećane koncentracije dolazi do obrazovanja slojevitih micela. U ovom slučaju molekuli nepolarnih organskih jedinjenja prodiru u unutrašnja prostranstva micela među hidrofobne površine, šireći na taj način samu micelu do veličine koja odgovara debljini sloja solubilizata. Polarni molekuli organskih supstanci, za razliku od nepolarnih ne menjaju rastojanje među slojevima, verovatno zbog toga što se molekuli solubilizata u ovom slučaju postavljaju duž niza PAM. Solubilizacija se odvija lakše i brže ako je dužina alkil radikala organskih jedinjenja manja a niz račvastiji. Ciklična jedinjenja se bolje i brže solubilizuju u poređenju sa acikličnim. Praktično svi rasvori PAM poseduju sposobnost da pod određenim uslovima stvaraju penu. Obrazovanje pene u svim slučajevima nastaje samo kada se u zapremini rastvora PAM pojavljuju mehurići gasova.



Slika 41. Solubilizovno ulje i vodi PAM iz sapuna

Prema stpenu stabilnosti na biohemijsku oksidaciju u vodi, sve sintetičke PAM dele se na meke (alkilsulfati i alkilsulfonati) i tvrde (alkilbenzolsulfonati, nejonogene i katjonaktivne supstancije). Vreme za koje se meke materije razlažu na 50% od polazne koncentracije iznosi nekoliko dana (1 do 3), a za biohemijski tvrde supstancije to vreme iznosi dva i više meseci. Biohemijska

DO NOT C

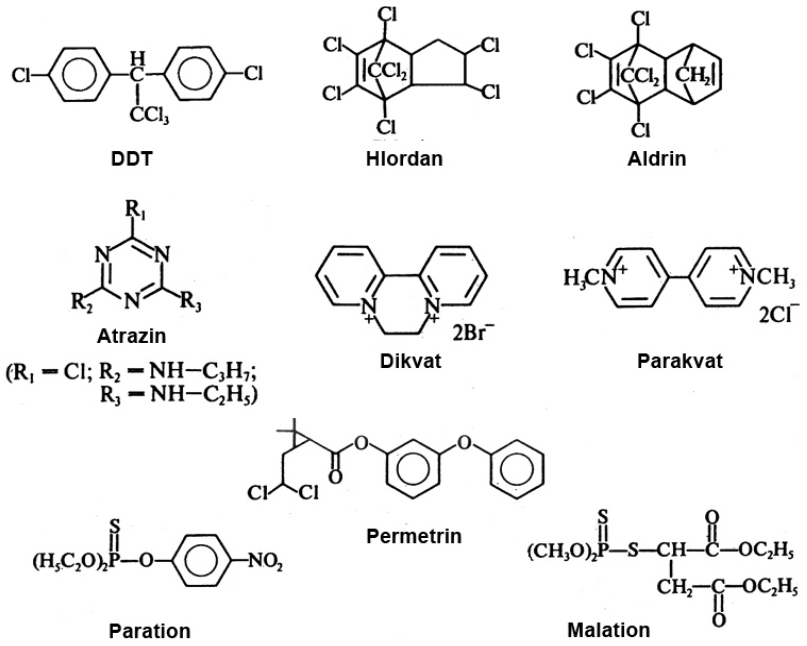
oksidacija sintetičkih PAM predstavlja niz fermentnih reakcija, a inhibicija jedne od njih dovodi do inhibicije konačne oksidacije supstance. U slučaju da se jedna od reakcija ne odvija, biohemijska oksidacija supstance se ne odvija do kraja te dolazi do akumulacije intermedijarnih produkata degradacije. Pri oksidaciji anjonogenih supstanci od značaja su reakcije: hidrolize, α-oksidacije - oksidacije krajnje metil grupe, β-oksidacije - oksidacija masnih kiselina, oksidacija (cepanje) aromatičnog prstena. Reakcija oksidacije metil grupe najteža je etapa u procesu biohemijske oksidacije. U prvoj fazi oksidacije molekulom kiseonika nastaju intermedijeri tipa peroksida. Peroksidna grupa prelazi u alkoholnu, koja u toku dalje oksidacije preko aldehida prelazi u karboksilnu. Karbonska kiselina, nastala kao rezultat oksidacije metil - grupe, podleže u živim organizmima veoma rasprostranjenoj β-oksidaciji. Reakcija β-oksidacije se u osnovi sastoji u esterifikaciji karboksilne grupe kofermentom A, uz istovremeno dehidrogenovanje dva susedna toma ugljenika (α i β položaj), estra karbonske kiseline i stvaranje među njima dvogube veze. U aerobnim uslovima vodonik na kraju krajeva prihvata atmosferski kiseonik. U anaerobnim uslovima karbonske kiseline se takođe podvrgavaju β-oksidaciji, ali se kao krajnji akceptori vodonika javljaju jedinjenja ugljenika, uz obrazovanje metana, ili sulfati, kada se obrazuje vodonik-sulfid ili druga jedinjenja. Sirćetnu kiselinu nastalu u procesu β-oksidacije mikroorganizmi lako koriste kao energetski izvor razlažući je na ugljendioksid i vodu.

Na stepen i brzinu biohemijske oksidacije znatno utiče veličina molekula sintetičkih PAM. Naime, veliki molekuli ne uspevaju da prodru u bakterijsku ćeliju, pa se oksidacija do krajnjih proizvoda odvija fermentima koji se luče van ćelije. Na brzinu biohemijske oksidacije, osim strukture PAM, utiču i temperatura vode, njena pH vrednost, početna koncentracija sintetičkih PAM, koncentracija u vodi rastvorenog kiseonika, hidrodinamički uslovi i uslovi kontakta vodene mase sa sedimentima. Povećanje dužine alkil niza povećava brzinu oksidacije alkilsulfonata kako sa pravim tako i sa račvastim nizom. Povećanjem dužine niza preko C_{14} ova zakonomernost se narušava. Dužina alkil niza C_5 po svemu sudeći se javlja kao granica među stabilnim i jedinjenjima koja se lako oksiduju. Veliki uticaj na brzinu biohemijske oksidacije alkilbenzol-sulfonata ispoljava i rastojanje među sulfatnom grupom i najudaljenijim krajem alkil niza. Zbog toga se para- jedinjenja oksiduju brže od meta- i orto- jedinjenja. Intenzitet biohemijskih procesa zavisi od temperature sredine. Pri povećanju temperature za 10°C brzina biohemijskih procesa povećava se 2 do 3 puta. Prema podacima iz literature, razlaganje sintetičkih PAM u temperaturnom intervalu od 0 do 5°C se gotovo i ne odvija.[17] Veliki uticaj na razlaganje jedne te iste sintetičke PAM ima i njena početna koncentracija. Tako se sa povećanjem početne koncentracije razlaganje znatno usporava, naročito u toku prvog dana. U anaerobnim uslovima brzina razlaganja biohemijski lako razgradljivih sintetičkih PAM smanjuje se 4,5 do 8 puta, biohemijski teško razgradljivih za 1,2 do 2 puta, a intermedijarnih 3 do 7 puta. Dokazano je da proces biohemijske oksidacije alkilsulfata može da izazove značajno sniženje rastvorenog kiseonika u vodi. To se objašnjava činjenicom da se razlaganje alkilsulfata odvija brzo, a uz učešće velikog broja različitih mikroorganizama koji pri oksidaciji troše značajne količine kiseonika. U vodotocima gde je mali kontakt vode sa sedimentima najbolje se oksiduju alkilsulfati, sporije alkilsulfonati, a loše alkilbenzolsulfonati. Isti odnos prisutan je i u vodotocima u kojima postoji veliki kontakt vode sa sedimentima.

Uticaj pesticida na vodeni ekosistem. Pesticidi su hemijske supstance koje su široku primenu našle u poljoprivredi, voćarstvu, šumarstvu kao i u komunalnoj higijeni. Pesticidi obuhvataju

DO NOT COPY

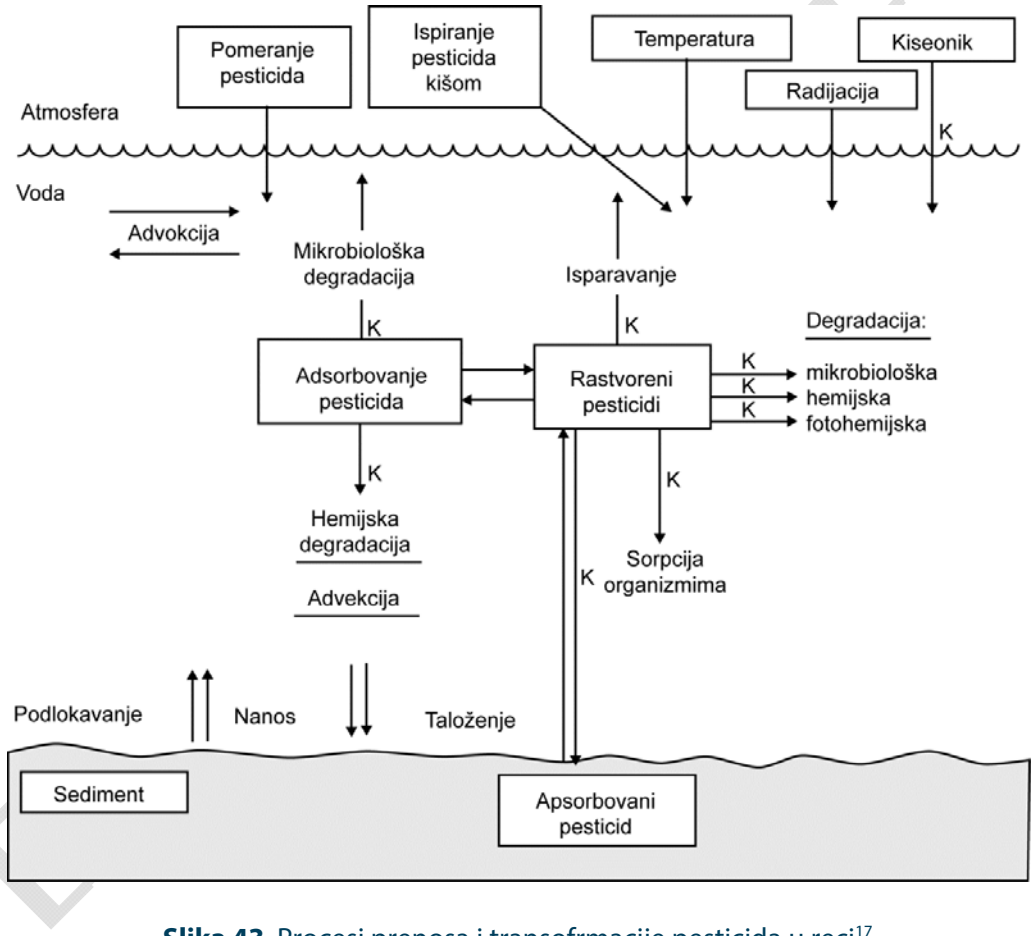
veliki broj prirodnih i sintetskih supstanci različitih hemijskih struktura (slika 42), za koje je zajednička osobina sposobnost da sprečavaju pojavu, ubijaju ili odbijaju biološke štetočine bilo koje vrste. Idealno, pesticid obavlja dobro definisani posao, obično u zoni zemljišta, gde se kasnije i razgrađuje. Zbog toga se najveći deo istraživanja u cilju definisanja uticaja pesticida na životnu sredinu odnosi upravo na proučavanje zemljišta. Međutim, poznato je da pesticidi ne ostaju uvek u zemljištu, i mnogi nađu put do vode i sedimenta. Putevi dospevanja pesticida u vodeni ekosistem su: (1) površinsko oticanje (sa poljoprivrednih površina, mesta gde se aparati za prskanje pune i čiste i sl.); (2) ispuštanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda; (3) spiranje zemljišta; (4) depozicija aerosola i čestičnih materija, putem padavina; (5) apsorpcija iz gasne faze pri faznim prelazima vazduh-voda, kao i (6) direktna aplikacija pesticida za kontrolu štetočina i vektora bolesti.[60] Relativan doprinos navedenih puteva zagađenju vodenih ekosistema pesticidima teško je proceniti. Generalno posmatrano, vodna tela u urbanim regionima primaju određenu količinu pesticida putem industrijskih i komunalnih efluenata međutim, dominantan izvor zagađenja potiče od poljoprivrednih aktivnosti u konjukciji sa programima kontrole vektora bolesti.[61]



Slika 42. Primeri struktura pojedinih pesticida

Dospevši u vodu, pesticidi neko vreme ostaju uglavnom nepromenjeni, ali ispoljavaju primerno dejstvo na organoleptičke karakteristike voda, kao i hidrohemijski i hidrobiološki režim prirodnih voda. Pesticidi se vremenom transformišu fizičkim, hemijskim i biološkim procesima datim na slici 43. Na dinamiku pesticida u neprotočnim vodama utiče do 30 faktora koji se mogu svrstati u četiri grupe. *Prvu grupu* čine uslovi primene preparata, kao što su oblik preparata sa procentom sadržaja aktivne supstancije, sadržaj aktivne supstancije u radnom rastvoru, utrošak preparata (po proizvodnom obliku i aktivnoj supstanciji) po jednom tretiranju, način tretiranja, vrsta tretirane površine (priobalna zona itd.), količina atmosferskih padavina, temperatura vazduha i Sunčevo zračenje. *Drugoj grupi* pripadaju karakteristike vodenog rezer-

voara, kao što su: površina srednja dubina i zapremina vode, karakteristika rastinja na obali, izvor snabdevanja vodom, količina ihtiofaune i sedimenata. Fizičkohemijske i biološke osobine vode, kao što su pH, temperatura, rastvoreni kiseonik, BPK, ukupna tvrdoća, mineralizacija, količina saprofitnih bakterija, količina zoo- i fitoplanktona, predstavljaju *treću grupu* faktora, dok *četvrtu* čine fizičko-hemijske osobine pesticida (rastvorljivost u vodi, isparljivost, temperatura topljenja, temperatura ključanja). Na primer, zahvaljujući sorpciji pesticida od strane vodenih organizama i sedimenata, koncentracija organohlornih jedinjenja snižava se veoma brzo. Ovo, međutim, stvara lažnu predstavu o samoprečišćavanju vode jer se stabilni pesticidi, akumulirani vodenim organizmima i sedimentima, mogu desorbovati, naročito pri odumiranju vodenih organizama. Ovi procesi dovode do sekundarnog zagađivanja voda. Pri većoj stabilnosti pesticida u vodenim organizmima i sedimentima povećava se opasnost njihove migracije po lancu ishrane vodenog ekosistema.

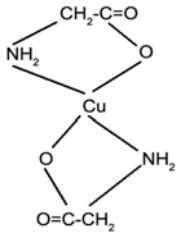


Slika 43. Procesi prenosa i transofrmacije pesticida u reci[17]

Povećanje temperature vode po pravilu ubrzava razlaganje pesticida. Isto se može reći i za povećanje pH vrednosti. Pesticidi se iz vodene sredine udaljavaju i kodestilacijom sa parama vode. Na isparavanje pesticida utiču pH, temperatura i koncentracija soli. Na razlaganje pesticida značajno utiče i količina kiseonika rastvorenog u vodi. U procesu razlaganja pesticida značajna je i uloga mikroorganizama. Poslednja grupa faktora koja utiče na dinamiku pesticida u vodi obuhvata fizičkohemijske osobine pesticida i najbolje se može sagledati kroz osnovne klase pesticidnih jedinjenja, a pre svih organohlornih i organofosfornih.

Raspodela i migracija metala u vodenim sistemima. Rastvorljivost metala u prirodnim vodama diktira nekoliko faktora: (1) pH, (2) tip i koncentracija liganda i helatnog agensa i (3) oksidaciono stanje komponenti minerala i redoks sredine sistema. Dodatno, dinamička interakcija na granici faza rastvor-čvrsta materija određuje transfer metala između tečne i čvrste faze. Zbog svega navedenog, metali u tragovima mogu biti u suspendovanom, koloidnom ili rastvorenom obliku. Suspendovane i koloidne čestice se mogu sastojati od (1) jedinjenja ili heterogene smeše metala u obliku hidroksida, oksida, silikata ili sulfida ili (2) gline, silikata ili organskih materija za koje su metali vezani apsorpcijom, jonskom izmenom ili kompleksirani. Metali u vodi mogu postojati u obliku slobodnih metalnih jona, solvatisani molekulima vode, u obliku anjona (npr. OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, organskih kiselina i aminokiselina) ili u obliku organskih i neorganskih kompleksa. Dodatno, metali mogu biti sorbovani na organskim i neorganskim koloidima, kao što su glina i hidratisani oksidi Fe i Mn. Oblici nalaženja metala u prirodnim vodama dati su u tabeli 16.

Tabela 16. Oblici nalaženja metala u prirodnim vodama[62]

Oblik metala	Primer
Slobodni metalni joni	Cu^{2+} (aq), Fe^{3+} (aq), Pb^{2+} (aq)
Neorganski jonski parovi	$Cu_2(OH)_2^{2+}$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$
Neorganski kompleksi	$CdCl^+$
Organski kompleksi	Me-SR, Me-OOCR, 
Metali kompleksirani sa organskim materijama velike molekulske mase	Me-lipidi, Me-huminske kiseline, Me-polisaharidi
Metali u obliku visoko dispergovanih koloida	$Fe(OH)_3$, Mn(IV) oksidi, $Mn_7O_{13}{\cdot}5H_2O$
Metali sorbovani na koloidima	$M_x(OH)_y$, MCO_3, MS, na glini
Precipitati, organske čestice, ostaci živih organizama	

Neorganski ligandi su obično prisutni u prirodnim vodama u mnogo većoj koncentraciji od metala koji će se kompleksirati. Svaki metalni jon ima specifičan model ponašanja u vodenom rastvoru koji zavisi od (1) stabilnosti proizvoda hidrolize i (2) tendencije metalnog jona da obrazuje kompleks sa drugim neorganskim ligandima. Npr. Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} i Hg^{2+} obrazuju serije kompleksa u prisustvu Cl^- i/ili SO_4^{2-} kada je njihova koncentracija slična kao u morskoj vodi. pH vred-nost na kojoj nastaju značajne količine proizvoda hidrolize zavisi od koncentracije liganda, npr. Cl^- koji je u kompeticiji sa OH^- jonom. Metali takođe mogu vezati prirodne i veštačke organske materije, npr. ugljenikove atome gradeći organometalna jedinjenja, karboksilne grupe gradeći soli organskih kiselina, elektron-donorske atome O, N, S, P, obrazujući koordinativne komplekse, ili π-elektron donorske grupe (npr. olefinske veze, aromatične prstenove, itd.).

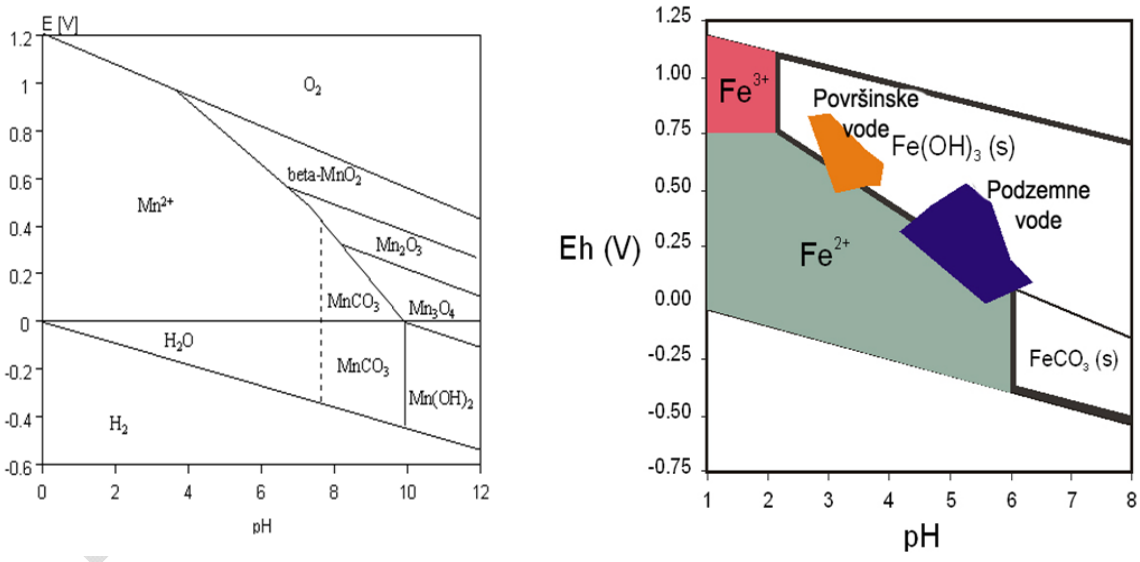
Pod aerobnim uslovima slobodni metalni joni se pojavljuju uglavnom na nižim pH, dok sa povećanjem pH dolazi do njihove precipitacije u vidu karbonata zatim oksida, hidroksida, pa čak i silikata (tabela 17). Ponašanje metala takođe zavisi od redoks uslova. Redoks sredina u

DO NOT COPY

prirodnim vodama je obično kompleksna i u neuravnoteženom stanju, pa može doći do značajnih varijacija interakcija između faza vazduh-voda i voda-čvrsta materija ili voda-sediment. Uticaji na metale mogu se sumirati kao: (1) direktna promena oksidacionog stanja metalnog jona, npr. Fe^{2+} u Fe^{3+} i Mn^{2+} u Mn^{4+}, i (2) redoks promene koje utiču na dostupnost i kompeticiju liganda ili helata. Tipična redoks sredina u akvatičnim sistemima može se okarakterisati upotrebom Eh-pH dijagrama stabilnosti. Stabilnost metalne faze u funkciji Eh i pH na 25°C i pritisku od 1 atm poznata je za mnoge metale. Na slici 44 dati su, kao primer, Eh-pH dijagrami za mangan i gvožđe.

Tabela 17. Reaktivnost metala i uslovi pri kojima dolazi do njihove precipitacije[63]

Metal	Hemijska reaktivnost	Uslovi pri kojima dolazi do precipitacije
Cr^{3+}, Al^{3+}	Visoka	pH > 5
Pb^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}	Visoka	pH > 7
Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}	Umerena (naročito Cd i Zn u anerobnim sedimentima)	Visok sadržaj karbonata ili sulfida
Sr^{2+}, Ca^{2+}	Niska	Visok sadržaj karbonata
Cs^{+}	Niska (snažno se vezuje za minerale gline vermikulit i ilit)	Ograničeni

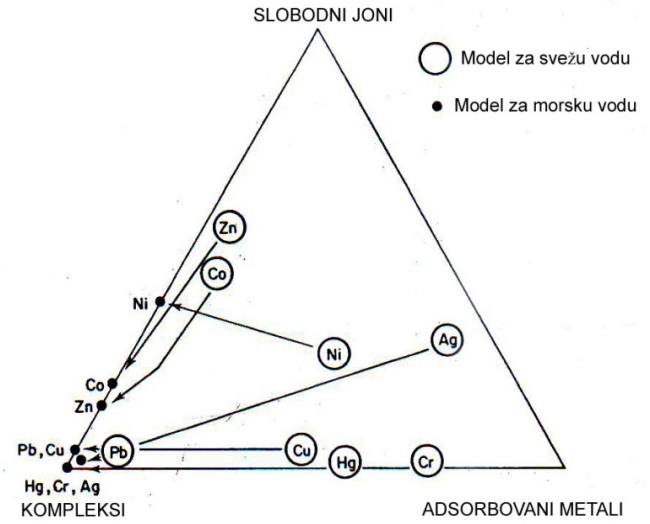


Slika 44. Eh-pH dijagram stabilnosti za mangan i gvožđe

Oblici nalaženja metala (tj. njihova specijacija) u slatkoj i morskoj vodi se razlikuje najčešće zbog: (1) različite jonske sile, (2) nižeg sadržaja adsorbenasa u morskoj vodi, (3) različite koncentracije metala, (4) različite koncentracije katjona i anjona i (5) obično visoke koncentracije organskih liganada u slatkim vodama. Na slici 45 prikazane su neke od razlika između dva akvatična sistema. U slatkoj vodi dominiraju metali adsorbovani na čestičnim materijama. Takođe, dominiraju i rastvorni kompleksi metal-liganda koji se značajno razlikuju u odnosu na one prisutne u morskoj vodi. U smeši slatke i morske vode, hloro-kompleksi postaju domi-

nantna vrsta za Cu, Zn, Hg i Co, dok Ni teži da ostane kao slobodan jon, a Cr formira hidroksidne komplekse. Adsorpcija je zanemarljiva za sve ove metale, jer povećanje jonske sile smanjuje gustinu metalnih jona na površini čestica zbog međusobne kompeticije pri izmeni jona u električnom dvojnom sloju. Neki metali, npr. Cu^{2+} i Fe^{2+} formiraju značajne količine organskih kompleksa u morskoj vodi. U nekom broju slučajeva, vezani katjoni, kao Mg^{2+} i Ca^{2+}, stupaju u kompeticiju za organske funkcionalne grupe.

Ponašanje metala u čistoj vodi u velikoj meri je uslovljeno interakcijama između vodene i čvrste faze, posebno vode i sedimenta. Rastvoreni joni metala i kompleksi se brzo uklanjaju iz rastvora tokom kontakta sa površinom čestica putem nekoliko tipova površinskog vezivanja (tabela 17).



Slika 45. Promene u hemijskoj vrsti odabranih metala u modelu morska voda/slatka voda[63]

Tabela 17. Noseće supstance i mehanizmi vezivanja tragova metala

Minerali u stenama	Metali predominantno vezani u inertnoj poziciji	Napomena
Metali u tragovima: hidroksidi, sulfidi i karbonati	Precipitacija kao rezultat postizanja proizvoda rastvorljivosti u vodi (otpadna voda, kanalizacioni sistem)	Za većinu metala moguće su 3 čvrste faze: hidroksidi, karbonati i sulfidi. U prisustvu kiseonika, M^{2+} su stabilni na pH < 7-8. Stabilnost faze ide od karbonata ka hidroksidima. Za redukcione uslove (-Eh), sulfidi ostaju stabilni u širokom opsegu pH.
Hidroksidi i oksidi Fe/Mn	Uslovljeno pH vrednošću • fizička sorpcija • hemijska sorpcija (izmena H^+ jona)	Hidratisani Fe, Mn i Al i delimično Fe i Mn hidroksidi i oksidi pod oksidacionim uslovima, adsorbuju koprecipitate katjona i anjona iz rastvora. Na ovaj način oni predstavljaju glavni depo metala u vodenom sistemu. Pod redukcionim uslovima, adsorbovani metali se lako remobilišu u rastvor – glavni izvor rastvorenih metala. U teško zagađenim vodama zastupljena su oba mehanizma. Uloga sulfida Fe u odnosu na hidrokside je znatno manja.
Sulfidi Fe	Koprecipitacija kao rezultat postizanja proizvoda rastvorljivosti u vodi	

DO NOT C

Minerali u stenama	Metali predominantno vezani u inertnoj poziciji	Napomena
Bitumen, huminske materije, organski rezidual	Uslovljeno pH vrednošću • fizička sorpcija • hemijska sorpcija (izmena H^+ jona u karboksilnim i fenolnim funkcionalnim grupama) • kompeksiranje	Sile privlačenja između jona metala u rastvoru, koloida i organskih čestica u opsegu su od slabih (fizička sorpcija) do jakih (kompleksiranje). Brojni procesi dovode do inkorporacije M-organskih vrsta u ili na sediment: koagulacija i flokulacija iz rastvora i koloida, direktna precipitacija ili adsorpcija na sedimentu (površina gline).
Kalcijum karbonat i fosfat	• fizička sorpcija • pseudomorfoza (uslovljena vremenom i dopremanjem) • koprecipitacija	Adsorpcija karbonata i koprecipitacija metala u tragovima važan je mehanizam uklanjanja brojnih metala: Zn, Co, Cd, Pb u alkalnoj sredini. Joni adsorbovani na površini $CaCO_3$ nastoje prodreti u adsorbent i graditi pseudomorfe. Malo je poznato o aktivnosti nerastvornih fosfata, mada morski fosforiti sadrže uran, As i Cd.

Formiranje metalnih supstrata vodi do depozicije i obogaćivanja sedimenta metalima. Akumulacija i remobilizacija metala u sedimentu zavisi od faktora kao što su: hemijski sastav (npr. količina rastvorenog Fe i karbonata), saliniteta, pH, redoks vrednosti i hidrodinamičkih uslova. Faktori sredine i procesi koji utiču na akumulaciju metala u sedimentu su[60]:

1. *Detritični minerali.* Prisustvo minerala u talogu fine frakcije sedimenta rezultuje obogaćivanjem sedimenta metalima, putem procesa površinske adsorpcije. Sa druge strane, kvarc, feldspat i karbonati, teže da imaju suprotan efekat.
2. *Sorpcija.* Kapacitet čvrste faze da adsorbuje teške metale opada u nizu: MnO_2 > huminske kiseline > Fe oksid > minerali iz gline. Sorpcioni kapacitet Fe oksida za metale je najmanje 10 puta manji, nego npr. Mn oksida. *Rashid*[64] je još 1971. godine pokazao da od ukupnog kapaciteta vezivanja huminskih materija, približno 2/3 može biti pripisano hemijskoj sorpciji i organskom kompleksiranju, a 1/3 katjonskoj izmeni.
3. *Koprecipitacija sa hidratisanim oksidima i karbonatima Fe i Mn*. Pod oksidacionim uslovima, hidratisani oksidi Fe i Mn daju visoke efekte smanjenja sadržaja rastvorenih metala. Co, Zn i Cu koprecipitiraju iz prirodne jezerske vode sa hidroksidima Fe i Mn u procentima od 67%, 86% i 98% respektivno. Koprecipitacija sa karbonatima može biti važan mehanizam za depoziciju Zn i Cd kada su karbonati glavna komponenta, a to je kada su, drugi konstituenti sedimenta, naročito hidratisani Fe oksidi ili organske supstance prisutne u manjoj količini.
4. *Kompleksiranje i flokulacija sa organskim materijama*. U sistemima bogatim organskim materijama, uloga oksida Fe i Mn je mnogo manje značajna zbog kompeticije znatno reaktivnije huminske kiseline, organogline i oksida pokrivenih organskim materijama. Organski omotač značajno doprinosi kapacitetu adsorpcije sedimenta i suspendovanih materija. Metali kompleksirani sa huminskim kiselinama postaju nedostupni za formiranje sulfida, hidroksida i karbonata i stoga sprečavaju formiranje nerastvornih soli. Hemijski i elektrostatički procesi rezultuju flokulacijom Fe, Al i humata, posebno u morskoj vodi.

DO NOT COPY

Stoga je ustanovljeno povećanje koncentracije metala u huminskim supstancama prisutnim u redukcionoj morskoj sredini.

5. *Precipitacija metala*. Količinu sedimenta formiranog u prirodnoj vodi usled direktne precipitacije hidroksida, karbonata i sulfida metala teško je razlikovati od koprecipitata sa drugim supstancama. Značaj različitih mehanizama vezivanja i interakcije metala sa supstratima tipično prisutnim u sedimentima dat je u tabeli 19. Proces flokulacije organo-metalnih kompleksa i koprecipitacije sa hidratisanim oksidima Fe i Mn je od značaja posebno za metale dospele u životnu sredinu usled antropogene aktivnosti.

Tabela 19. Faktori koji utiču na akumulaciju teških metala u sedimentu

	Minerali, organske materije	Reaktivne organske materije (huminske kiseline, bitumen)	Tragovi metala, hidroksidi, karbonati, sulfidi	Hidratisani oksidi gvožđa i mangana	Kalcijum karbonat
Inkorporacija u inertnoj poziciji	xx	(x)			
Adsorpcija = fizisorpcija	x	x	(x)	(x)	(x)
Izmena katjona = hemisorpcija	x	x	(x)	x	(x)
Precipitacija			xx		
Koprecipitacija				xxx	x
Kompleksiranje + flokulacija		xxx			

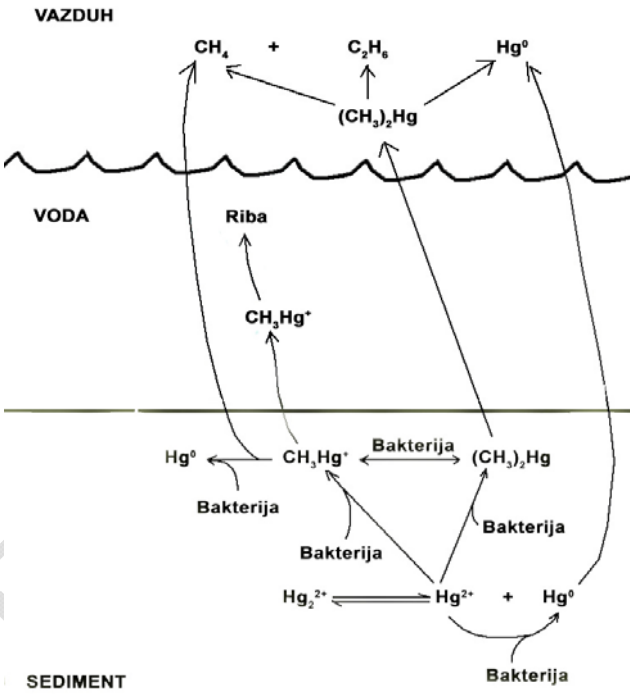
Pod odgovarajućim uslovima, neki metali vezani u sedimentima i suspendovanim česticama remobilišu se u vodenu fazu. Ovaj proces može biti značajan izvor zagađenja vode metalima. Najmanje pet glavnih faktora, utiču na oslobađanje metala ovim putem:

1. *Povećana koncentracija soli*. Pri povećanoj koncentraciji alkalnih i zemnoalkalnih katjona, može nastati kompeticija u adsorpciji na aktivnim centrima što za posledicu ima desorpciju već vezanih metalnih jona.
2. *Promene redoks uslova*. Smanjenje potencijala kiseonika u sedimentima se može javiti pri procesima kao što je eutrofikacija. Ovo rezultuje promenom hemijskog oblika metala, a samim tim i promenom u rastvorljivosti metala u vodi. Pod redukcionim uslovima u pornoj vodi, metali se pojavljuju kao: a) sulfidni kompleksi, b) organski kompleksi Fe i Ni, c) hloridni kompleksi Mn, i d) hidroksidni kompleksi Cr. Razvojem oksidacionih uslova, na rastvorljivost metala utiče postepeno prevođenje metalnih sulfida u karbonate, hidrokside, oksihidrokside, okside ili silikate.
3. *Promene pH*. Smanjenje pH vodi ka rastvaranju karbonata i hidroksida, kao i povećanju desorpcije metalnih katjona kroz kompeticiju sa vodonikovim jonima.
4. *Prisustvo kompleksirajućih agenasa*. Prisustvo kompleksirajućih agenasa, može dovesti do formiranja stabilnih rastvornih metalnih kompleksa.
5. *Biohemijska transformacija.* Ovo može dovesti do prenosa metala iz sedimenta u vodenu fazu ili njihovog konzumiranja od strane akvatičnih organizama i postepenog oslobađanja preko produkata razlaganja.

DO NOT COPY

Dodatno, „starenje“ sedimenta može rezultovati remobilizacijom dela metala vezanih u sedimentima. Naime, posle depozicije organskih materija i metala, dolazi do dijageneze sedimenta, što rezultuje u povećanju molekulske težine i gubitku nekih funkcionalnih grupa čime se formira relativno stabilan, ali manje reaktivan rezervoar za teške metale u vodenoj sredini.

Postoje tri glavna mikrobiološka procesa koji utiču na prenos metala u životnoj sredini: (1) razgradnja organskih materija do jedinjenja nižih molekulskih masa, koja su pogodnija za kompleksiranje metalnih jona; (2) promene u fizičko-hemijskim osobinama sredine i hemijski oblici metala nastali metaboličkom aktivnošću (npr. oksido-redukcioni potencijal i pH uslovi); i (3) konverzija neorganskih jedinjenja u organo-metalni oblik oksido-redukcionim procesima. Ovaj treći mehanizam obuhvata bakterijsku metilaciju brojnih elemenata, npr. Hg, As, Pb, Se i Sn, pri čemu nastaje kobalamin, kao primarni metilujući agens. Na slici 46 kao primer je dat biološki ciklus Hg u sistemu vazduh/voda/sediment ukazujući na dominantno prisutne oblike Hg u pojedinim segmentima životne sredine, kao i procese koji dovode do njihovog formiranja.



Slika 46. Biološki ciklus žive

Inicijalni unos metala od strane vodenih organizama odvija se kroz tri glavna procesa: (1) unos iz vode u toku respiracije (npr. preko škrga); (2) adsorpcija iz vode na površini tela; i (3) unosom sa hranom, česticama ili vodom preko digestivnog sistema. Mehanizmi koji utiču na proces unosa metala su dati u tabeli 20 za nekoliko glavnih grupa organizama.

U slučaju foto- i hemoautotrofnih organizama, metal se unosi direktno iz rastvora, ili kod viših biljaka preko korena. Fitoplankton na primer, apsorbuje metale preko ćelijske površine, odakle oni difunduju kroz ćelijsku membranu i adsorbuju se ili vezuju na proteine (jonska izmena) u ćeliji. Unos metala od strane vodenih organizama je pasivni proces na koji indirektno može uticati metabolizam. Tako na primer, neke vrste hemotrofa, npr. oni aktivni u kiseloj sredini, mogu metabolizovati metale direktno iz neorganskih jedinjenja, kao što su sulfidi.

Kod heterotrofnih organizama načini unosa metala su mnogo komplikovaniji nego kod autotrofnih i menjaju se široko u zavisnosti od vrste. Apsorpcija iz rastvora se kod mnogih životinja pojavljuje preko pasivne difuzije, verovatno preko rastvornog kompleksa, preko gradijenta zavisnog od površine tela i od njegovog sastava. Na brzinu apsorpcije utiču promene fizičko-hemijskih faktora (temperatura, pH, salinitet), fiziološke osobine i karakteristike pona-

šanja organizma. Za mnoge metale, brzina apsorpcije je direktno proporcionalna biodostupnosti u životnoj sredini. Unos metala preko hrane u poređenju sa direktnom apsorpcijom iz rastvora je od fundamentalnog značaja kod heterotrofnih vodenih organizama. U zagađenoj akvatičnoj sredini, unos preko hrane je značajniji zbog bogatijeg sadržaja metala u sedimentu, česticama i detritusu.

Tabela 20. Mehanizmi usvajanja metala kod nekih akvatičnih organizama[60]

Klasa organizama	Izvor	Proces/mehanizam
Fito-plankton	Voda	Procesi jonske izmene koji uključuju organske molekule kao što su proteini: brza adsorpcija na površini ćelije, difuzija kroz ćelijsku membranu i adsorpcija na mestu jonske izmene u ćeliji (npr. Zn).
Makroalge	Voda	Procesi adsorpcije ili jonske izmene koji uključuju ćelijske proteine i polisaharide.
Mekušci	Sediment	Apsorpcija metala iz intersticijalne ili porne vode preko korenovog sistema: inicijalni prodor metala u prostor oko korena verovatno je posledica pasivnog transporta protokom vode. Ako je brzina apsorpcije jednaka protoku, onda je unos metala u funkciji brzine transpiracije. Međutim, ako je brzina apsorpcije veća od brzine protoka, tada se oko korena formira zona čiji koncentracioni gradijent pospešuje difuziju metala iz sedimenta ka korenu. Niska molekulska masa helata značajna je za ovaj proces.
	Voda	Adsorpcija metala iz sluzi može pospešiti difuziju kroz površinu tela organizma ili može doći do apsorpcije metala u slučaju da sluz prolazi kroz digestivni sistem.
	Hrana	Mekušci metale u organizam češće unose ingestijom čestica, nego iz rastvora.
Ribe	Voda	Apsorpcija metala pasivnim transportom preko škrga. Proces je favorizovan koncentracionim gradijentom koji se postiže adsorpcijom metala na krljušti koja prekriva škrge i akumulacijom u tkivu škrga.
	Hrana	Apsorpcija preko ingestirane hrane značajniji je mehanizam unosa metala u poređenju sa apsorpcijom iz rastvora preko škrga.

Kako vodeni organizmi apsorbuju metale, oni imaju moć da donekle regulišu abnormalne koncentracije određene tolerancijom, pri čemu je to kritični faktor za njihovo preživljavanje. Neke životinje kao ribe i ljuskari, su sposobne da izluče iz organizma višak unetog metala i tako regulišu njegovu koncentraciju u telu na normalni nivo. Ovo se odvija uglavnom kada su u pitanju esencijalni i relativno rasprostranjeni metali kao što su Cu, Zn i Fe, za razliku od neesencijalnih metala kao što su Hg i Cd.

Regulacija i ekskrecija se odvija preko škrga, creva i urina. Naravno, postoji ograničenje količine metala koja može na ovaj način biti izlučena iz organizma, i preko koje se dalje vrši akumulacija u telesnom tkivu. Generalno, vodene biljke su relativno slabi regulatori metala, pogotovo neesencijalnih. Uklanjanje se može pojaviti putem difuzije kod vodenih biljaka, ili putem

DO NOT COPY

difuzije i nekih drugih mehanizama kod mekušaca. Brzina eliminacije metala i radionuklida od strane nekih morskih i slatkovodnih organizama data je u tabeli 21.

Tabela 21. Poluvremena biološkog uklanjanja radionuklida kod morskih i slatkovodnih organizama

Vrsta životinje		Vrsta radionuklida	Način unošenja	Zaostale komponente		Uslovi
				% Ukupnog uklanjanja	Polu-vreme $Tb_{1/2}$ (dan)	
Sisari						
Foke	*Pusa hispida*	$CH_3{}^{203}Hg$ proteinate	Preko usta	45	500	
Ribe						
List	*Platichthys fesus*	$CH_3{}^{203}HgNO_3$	Preko usta	-	700	1-15°C
		$CH_3{}^{203}Hg$ proteinate	Injektovanjem	-	1200	S°/₀₀
		$CH_3{}^{203}HgNO_3$	Preko usta	-	780	
-	*Serranus seriba*	$CH_3{}^{203}HgNO_3$	Preko usta	96	267	16-23°C
Kroaker	*Micropogon undulatus*	$^{65}ZnCl_2$	Preko usta	90	138	4-15°C
		$^{51}CrCl_2$	Injektovanjem	6	70	7-10°C
Platarača	*Pleuronectes platessa*	$^{65}ZnCl_2$	Iz vode	95	313	10°C
		$^{54}MnCl_2$	Iz vode	81	329	10°C
Rakovi						
Krabe	*Carcinus maenas*	$CH_3{}^{203}HgNO_3$	Injektovanjem	94	400	16-23°C
Jastog	*Homarus gammarus*	$^{54}MnCl_2$	Preko usta	100	11	13°C
Morski račić	*Euphausia pacifica*	^{65}Zn	U hrani	10	140	10°C
Mekušci						
Ostrige	*Crassostrea gigas*	^{65}Zn	Apsorpcija iz okoline	100	255	Iz okoline
Ostrige	*Ostrea edulis*	$^{203}HgCl_2$	Iz vode	-	44	Iz okoline
		^{65}Zn	Apsorpcija iz okoline	100	890	Iz okoline
Dagnje	*Mytilus edulis*	^{65}Zn	Apsorpcija iz okoline	100	76	14-22°C
	Mytilus galloprovincialis	$CH_3{}^{203}HgNO_3$	Injektovanje	80	1000	16-23°C
Polihete						
Crvi	*Nereis diversicolor*	$^{65}ZnCl_2$	Iz vode	70	14-17	20°C
	Hermoine hystrix	$^{65}ZnCl_2$	Iz vode	-	165-197	20°C

DO NOT COPY

Mnogi organizmi su tolerantni na koncentracije metala koje su veće od fizioloških potreba i u nekim situacijama, koncentracije pri kojima se očekuje inhibicija enzima. Metal-tolerantni organizmi mogu sadržati koncentracije metala 2-3 reda veličine veće od normalnih. Mehanizam detoksikacije može izazvati deponovanje metala na neaktivnim mestima u organizmu, privremeno ili stalno. Privremeno skladištenje se postiže uglavnom vezivanjem metala za proteine, polisaharide i aminokiseline u mekom tkivu ili telesnoj tečnosti. Metalotioni efikasno skladište Cd u tkivu jetre i bubrega. Kosti, perje, dlaka ili egzoskelet su značajna mesta skladištenja nekih metala (npr. Pb, Cd, Hg).

Hemijska transformacija i asocijacija su takođe važni. Tako na primer, metilživa nakon unosa u organizam donekle podleže procesu detoksikacije demetilacijom i skladištenjem u tkivu u manje toksičnoj neorganskoj formi. Na složenost mehanizama detoksikacije organizama ukazuje i činjenica da je utvrđena visoka korelacija između koncentracije Hg i Se kod kičmenjaka, ukazujući na ulogu Se u inhibiciji toksičnog dejstva Hg.

Biokoncentracioni faktori (odnos koncentracije metala u organizmu µg/kg prema onoj u ambijentalnoj vodi u µg/l) za razne akvatične vrste najčešće su u rangu 10^2 do 10^6. Stoga, bioakumulacija predstavlja značajan proces u određivanju sudbine većine metala u životnoj sredini (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg i Zn), ali ne i Sb i Ni, dok je u slučaju Be, Se, Ag i Tl značaj bioakumulacije neodređen. Naravno, stepen bioakumulacije zavisi od oblika nalaženja metala te je ovo samo gruba slika. Postoje značajne razlike u bioakumulaciji pojedinih metala među i unutar vrsta, a različiti metali imaju različitu kinetiku kod bilo koje vrste. Takođe, razni hemijski oblici nekog metala mogu se apsorbovati i izlučivati vrlo različitim brzinama.

Generalno, sadržaj esencijalnih metala u organizmu odražava koncentracije nužne za održavanje biohemijskih funkcija, npr. enzimskih sistema. Tamo gde unos esencijalnih metala dostiže ove količine, homeostatski mehanizmi kontrolišu koncentraciju i raspodelu u telu. Na primer, kod različitih ljuskara dekapoda, ukupna količina Zn i Cu se reguliše unutar određenih limita, dostižući biokoncentracione faktore oko 10^4 za oba metala.

Postoji nekoliko ključnih faktora vezanih za unos i akumulaciju metala u akvatičnim organizmima. To su sledeći faktori:

1. Biodostupnost metala za organizme na višem trofičkom nivou je generalno određena prenosom iz vode pre nego iz hrane.
2. Organizmi koji se hrane filtrirajući vodu akumulišu visoke količine metala u tkivu, ali samo malu količinu prenose predatorskim organizmima.
3. Sedimenti sadrže više koncentracije metala u odnosu na vodenu fazu, pa su organizmi kojima je sediment stanište u većoj meri izloženi njihovom dejstvu.
4. Životni ciklus organizama na višem trofičkom nivou je obično duži nego kod organizama na nižem nivou. Stoga, povećanje koncentracije metala zbog starosti organizma može biti značajan faktor kod organizama na višem trofičkom nivou.

Izuzetak od ovoga je živa čija je koncentracija u vodenim organizmima strogo u vezi sa mestom u lancu ishrane, posebno kod herbivora do velikih predatora. Visoka koncentracija žive u nekim vrstama ribe može biti funkcija kako trofičkog nivoa, tako i vremena trajanja ekspozicije.

DO NOT COPY

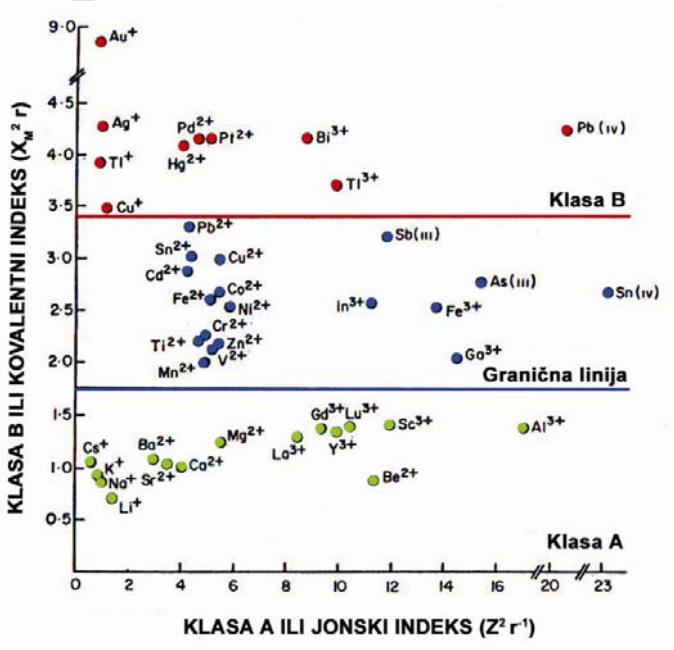
Toksični efekti metala. Metali su veoma toksični jer su, u jonskom obliku ili u obliku kompleksnih jedinjenja, rastvorljivi u vodi i lako se mogu apsorbovati od strane živih organizama. Metali kao katjoni ili sastavni delovi anjonskih kompleksa lako stupaju u interakcije s makromolekulima biološkog materijala, obično formirajući jonske ili vodonične veze. Međutim, moguće je formiranje i organometalnih jedinjenja s različitim konstituentima biološkog materijala i formiranje helata, zbog čega je frakcija metala vezanih za makromolekule obično velika. Nakon apsorpcije, metali se vezuju za vitalne komponente ćelije, kao što su strukturni proteini, enzimi i nukleinske kiseline, pri čemu utiču na njeno funkcionisanje. Kod ljudi, neki od ovih metala, čak i u malim količinama, mogu izazvati ozbiljne fiziološke i zdravstvene probleme. Na osnovu redosleda toksičnosti metala za različite organizme (tabela 22), utvrđeno je da za različite organizme postoje gotovo identični modeli toksičnosti.

Tabela 22. Redosled toksičnosti metalnih jona za različite organizme[60]

Organizam	Sekvenca
Alge	Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Ni > Co > Mn
Gljive	Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pd > Co > Zn > Fe > Ca
Cvetnice	Hg > Pb > Cu > Cd > Cr > Ni > Zn
Protozoe	Hg, Pb > Ag > Cu, Cd > Ni, Co > Mn >Zn
Kičmenjaci	Ag > Hg > Cu > Pb > Cd > Au > Al > Zn > H > Ni > Cr > Co > Mn >K > Ba > Mg > Sr > Ca > Na
Sisari	Ag, Hg, Tl, Cd > Cu, Pb, Co, Sn, Be, In, Ba, Mn, Zn, Ni, Fe, Cr > La > Sr, Sc > Cs, Li, Al

Ovakve sličnosti u redosledu toksičnosti metala za različite organizme u skladu su sa njihovom klasifikacijom prema reaktivnosti na: (1) *klasa A* – joni metala sa afinitetom prema kiseoniku, (2) *klasa B* – joni metala sa afinitetom prema azotu ili sumporu i *(3) međuklasa* – joni metala sa afinitetom prema kiseoniku, ali i azotu i sumporu (slika 47). Na osnovu reaktivnosti, toksičnost metala opada u nizu: *klasa B* > *međuklasa* > *klasa A*, što se može objasniti sledećim mehanizmima:

1. Visoko toksična *klasa B* ima najširi spektar mehanizama toksičnosti: (a) Najefikasniji su kod vezivanja na SH grupe (npr. u cisteinu) i grupe koje sadrže azot (npr. lizin i hi-



Slika 47. Podela jona metala i metaloida u tri kategorije: klasa A, klasa B i međuklasa. Indeks $X^2_m r$ klase B svakog jona ucrtan je naspram indeksa Z^2/r klase A, gde je X_m elektronegativnost metalnog jona, r jonski radijus, a Z formalno naelektrisanje[60]

DO NOT COPY

stidin imidazol) na katalitički aktivnim centrima enzima. (b) Mogu izmestiti endogene jone u graničnoj grupi jona (npr. Zn^{2+} iz metalo-enzima), uzrokujući inaktivaciju enzima kroz konformacione promene. (c) Zajedno sa nekim od "graničnih" jona, mogu formirati lipid-rastvorne organo-metalne jone, uključujući Hg, As, Sn, Tl i Pb, sposobne da prodru kroz ćelijsku membranu i akumuliraju se u ćeliji i organelama. (d) Neki metali u metalo-proteinima su redox aktivni, npr. Cu^{2+} u Cu^{+}, što može promeniti strukturni ili funkcionalni integritet datog metalo-proteina.

2. Granični joni često mogu da izmeste druge endogene granične jone ili jone *klase A* iz biomolekula. Npr. zamena jona Zn^{2+} sa Ni^{2+} u enzimu, kao što je ugljenik anhidraza rezultuje gubitkom enzimske aktivnosti, dok npr. zamena Ca^{2+} u membranskom proteinu, rezultuje poremećajem funkcionalnosti.
3. Toksičnost *klase A* je u vezi sa zamenom endogenih jona *klase A* drugim nestabilnim jonom *klase A*. Tako na primer, zamena jona Be^{2+} sa Mg^{2+} u nekom enzimu može izazvati njegovu deaktivaciju.

Odstupanja koja se javljaju u odnosu na predloženu šemu toksičnosti uslovljena su: (a) formiranjem metalno-rastvornih kompleksa (npr. Al^{3+}) koji mogu sprečiti ili značajno smanjiti unos i preraspodelu metalnih jona u organizmu, odnosno, rezultovati smanjenjem biodostupnosti metala i (b) mehanizmima tolerancije za specifične jone u različitim organizmima, koji mogu voditi sprečavanju akumulacije potencijalno toksičnih jona. Na ćelijskom nivou, metabolizam metala uključuje njihovo vezivanje za indukovane metal-vezujuće ligande, kao što je metalotionein (MT) i fitohelatin, kao i sekvestiranje metala između membranskih veza kao što su sekundarni i tercijarni lizozomi. Ova mesta vezivanja učestvuju u regulaciji dostupnosti esencijalnih i neesencijalnih metala u ćeliji. Tako na primer, oni mogu predstavljati depoe visokog afiniteta za neesencijalne metale i smanjiti njihove interakcije sa makromolekulima. Oni takođe mogu doprineti sekvestraciji esencijalnih metala i izmeniti njihovu dostupnost proteinima koji nastoje vezati metale i na taj način minimizirati njihovo nespecifično vezivanje. Specifičan mehanizam subćelijske akumulacije zavisi od ovih faktora, kao i od puta ekspozicije, vrste tkiva, vrste eksponiranog organizma i njegove starosne dobi.

Procena ekološkog uticaja metala izvodi se sprovođenjem studija na terenu, posmatranjem i ispitivanjem vodenih sistema koji su pod uticajem komunalnih i industrijskih otpadnih voda, ili primaju kisele vode iz rudnika i druge otpadne tokove (npr. mulj sa postrojenja za pripremu vode i sl.) sa povećanim sadržajem metala kojima se može pripisati toksičnost. Otkrivanje suptilnih ekoloških efekata može se zadovoljavajuće sprovesti u okviru adekvatnih osnovnih istraživanja ili uporednim istraživanjima sistema kod kojih je moguće kompenzovati prirodne varijacije. Terenske studije akvatičnog zagađenja su generalno komplikovane zbog prisustva smeša zagađenja, koje ometaju određivanje uticaja individualnog zagađenja. Uopšteno, glavne karakteristike toksičnosti metala su sledeće:

1. Metalni joni i kompleksi su u širokom spektru toksični za morske i slatkovodne organizme (glavonošce, ljuskare, oligohete, itd.), a najosetljiviji su na Zn. Alge i insekti pokazuju veće razlike u efektima, ali su generalno vodene biljke i beskičmenjaci tolerantniji na povećan sadržaj metala od riba.

DO NOT COPY

2. Usled povećanja sadržaja metala u vodenom ekosistemu može doći do modifikacija u strukturi zajednice i smanjenja broja vrsta, uključujući i kompletno odsustvo osetljivih vrsta.
3. Smanjenje broja individua preživelih vrsta takođe je u vezi sa količinom prisutnog metala.

Ovo je klasičan model ekoloških efekata ispoljenih nad određenim ekosistemom, a koji su prouzrokovani prisustvom u njemu toksičnih supstanci. Smanjenje brojnosti vrsta, kao i individualnih organizama unutar vrsta uslovljeno je stepenom izazvanog toksičnog stresa kod organizama posmatranog ekosistema. Razvoj tolerancije na metale kod nekih vrsta povećao je njihov kapacitet za akumulaciju relativno visokih koncentracija metala, što takođe može rezultovati tokom vremena određenim promenama u strukturi zajednice.

3.3 Uticaj radioaktivnih jedinjenja na vodeni ekosistem

Veštački radioaktivne materije, uglavnom produkti fisije urana i plutonijuma, počele su da u većim količinama dospevaju u okeane od 1945. godine, sa početkom razvoja nuklearnog oružja, kao i razvoja industrijske proizvodnje fisionih materijala i radioaktivnih nuklida. Danas u zavisnosti od karaktera izvora zagađenja (otpaci nuklearnih postrojenja ili ispitivanje nuklearnog oružja), oblici dospevanja radionuklida u vodu mogu da budu različiti i značajno drugačiji od odgovarajućih oblika prirodnih hemijskih elemenata u vodi.

Hemijski sastav otpada iz nuklearnih postrojenja, kao glavnog radioaktivnog zagađivanja prirodnih voda, umnogome zavisi od tehnologije prerade nuklearnog goriva. Oni mogu biti u obliku koncentrovanih ili baznih rastvora soli. Budući da se u ekstrakcijama koriste organske supstance, radionuklidi mogu da se nalaze i u obliku kompleksa sa organskim i neorganskim ligandima. Tako, na primer, cirkonijum obrazuje stabilne komplekse sa fluoridnim i oksalatnim jonima. Pored toga, jon Zr^{4+} u mikrokoncentracijama pri niskoj kiselosti obrazuje koloide čije se ponašanje ne može predvideti.

Procena mogućih puteva prenošenja veštačkih radionuklida u prirodne vode u tesnoj je vezi sa fizičko-hemijskim oblicima fisionih produkata u datoj sredini, uz napomenu da se oni sa retkim izuzetkom svrstavaju u grupu mikroelemenata površinskih voda (okeana). Veštački nuklidi, budući da im se osobine znatno razlikuju, uslovno se mogu svrstati u tri grupe:

1) *nuklidi koji se lako mešaju sa vodom*, praktično imaju jedan fizičko-hemijski oblik u vodi; u ovoj grupi nalaze se tricijum, tehnecijum, radioaktivni stroncijum, delimično ^{137}Cs i drugi;
2) *radioaktivni nuklidi koji se efikasno sorbuju suspenzijama i sedimentima*; ovde pripada grupa fisionih produkata koju čine lantanidi ($^{144,141}Ce$, ^{147}Ce, ^{147}Pm), ^{90}Sr, a delimično i ^{91}Y, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{106}Ru (u nekom smislu i Pu); sa aspekta sorpcionog zahvata u ovu grupu mogu se ubrojati i neki nuklidi indukovani u životnoj sredini neutronima nuklearne eksplozije;
3) *biološki aktivni radioaktivni nuklidi*; tu pre svega pripadaju indukovani izotopi mikroelemenata grupe gvožđa (^{54}Mn, ^{60}Co, ^{55}Fe, ^{63}Ni), ^{65}Zn, ^{51}Cr i Pu.

Migracija navedenih grupa ostvaruje se različitim mehanizmima: mešanjem vodenih masa, sedimentacionim prenosom i biocirkulacijom.

DO NOT COPY

3.4 Uticaj termičkog zagađivanja na vodeni ekosistem

Jedan od oblika zagađivanja voda je i termičko. Podrazumeva povećanje njihove temperature iznad uobičajene prirodne. Sa promenom temperature dolazi i do promene hemijskog sastava vode, sadržaja gasova (naročito kiseonika), promene bioloških osobina i organoleptičkih karakteristika (pre svega ukusa vode). Unošenje toplotne energije u prirodne vodene mase, bilo da se radi o ispuštanju zagrejanih otpadnih voda industrije ili vode za hlađenje u reku ili jezero, ili da je reč o uticaju solarne radijacije na stajaće vodene mase u akumulacijama, uzrok je nastajanju niza pojava. Danas je nepobitno naučno dokazano da vrlo male razlike u gustini vode mogu da izazovu velike promene u korisnosti vode, kako za upotrebu po naseljima, tako i za upotrebu u industrijama, kao i samoprečišćavanju prirodnih površinskih voda.

Posmatranjem prirodne pojave toplotnog raslojavanja (termičke stratifikacije) u jednoj stajaćoj vodi kao što je veliko veštačko jezero, zapaža se da je na kraju zime voda obično jednoobraznog kvaliteta i da ima srazmerno nisku temperaturu. Sa povećanjem temperature okolnog vazduha povećava se i temperatura vode u veštačkom jezeru, kao i temperatura površinskih tokova koji utiču u jezero. Kao rezultat toga dolazi do opadanja gustine vode. Manje gusta voda pliva povrh gušće, hladnije vode i u akumulaciji se obrazuju tri određena sloja vode. Površinski sloj se naziva epilimnion, srednji sloj metalimnion (ili termoklina) i donji hipolimnion.

Raslojavanje vodene mase može biti rezultat ljudskih aktivnosti (tzv. indukovana stratifikacija). To se, na primer, dešava kada se u neku akumulaciju upusti voda primetno toplija od vode veštačkog jezera. Termičko zagađenje može nastati na više načina, ali se najčešće javlja u oblasti velikih industrijskih postrojenja, a naročito energetskih (termo- i neuklearne elektrane), kao i ispuštanjem u vodotoke toplih komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Glavni termički zagađivač jeste sistem protočnog hlađenja, koji se primenjuju pre svega u termoelektranama a u manjoj meri i kod termičkih procesa rafinerija nafte, hemijske industrije i crne metalurgije. Otpadna toplota, koju treba odstraniti pomoću rashladne vode, kod savremenih konvencionalnih termoelektrana iznosi 110 do 130%, a kod nuklearnih termoelektrana 170 do 180% toplotnog ekvivalenta proizvedene električne energije. Potrebna količina vode, uz pretpostavku da se rashladna voda zagreva za 8 do 10 °C, iznosi 115 do 150 dm^3/kWh za konvencionalne termoelektrane, a oko 180 dm^3/kWh za nuklearne termolektrane.

U prirodnom stranju svaki vodotok, u zavisnosti od tipa reke, vremenskih ciklusa i meteoroloških uslova, ima određene karakteristike temperature vode. Posle uvođenja otpadne toplote u vodotok, temperatura vode se naglo diže iznad nivoa postojeće prirodne ravnoteže a zatim dolazi do procesa odavanja toplote putem toplotnog zračenja, konvekcije i isparavanja vode, sve do postizanja ravnotežne temperature vodotoka. Vremenski posmatrano, ovaj proces hlađenja odvija se prema eksponencijalnoj funkciji. Prelaz toplote je utoliko intenzivniji ukoliko je veća razlika između stvarne i ravnotežne temperature vode. Nasuprot tome, kod malih temperaturnih razlika proces hlađenja teče veoma sporo, pa se manje količine otpadne toplote još dugo zadržavaju u vodotoku. Ukoliko se nizvodno javljaju novi termički zagađivači, ciklus zagrevanja i hlađenja vode se ponavlja analogno.

DO NOT COPY

Razlike u gustini raznih slojeva vodene mase uzrokuju karakterističnо kretanje vode, pri čemu fluid u donjem sloju ispoljava svojstva tečenja vode kroz cevi, dok se tečnost u gornjem sloju vodene mase ponaša po tipu tečenja po slobodnoj površini. To tzv. stratifikovano tečenje ima znatan uticaj na moć samoprečišćavanja prirodne vode, odnosno na brzinu kojom će zagađujuće organske materije, ispuštene zajedno sa otpadnim vodama u neki vodotok, da se u njemu biohemijskim putem razgrade i mineralizuju, smanjujući tako organsko opterećenje površinske vode. Ta brzina je usled raslojavanja smanjena. Promena temperature utiče i na toksičnost zagađujućih supstancija koje se nalaze u vodi. Tako se, na primer, prilikom povećanja temperature vode od 15 do 25°C toksičnost cinka utrostručuje. Povećanjem temperature povećava se i toksičnost cijanida koji se obično nalaze u otpadnim vodama rudnika i metalurških postrojenja, kao i pojedinih pesticida.

3.5 Nutrijenti u akvatičnim ekosistemima i eutrofizacija

Sredinom 19. veka, nemački hemičar Justus von Libig ukazao je na značajnu pozitivnu zavisnost između sadržaja nutrijenata u zemljištu i prinosa biljaka u terestričnim ekosistemima, a od tada je utvrđeno da slatkovodne i morske biljne zajednice jednako reaguju na porast sadržaja nutrijenata u akvatičnim ekosistemima. Antropogeni uticaj na sadržaj nutrijenata na Zemljinoj površini i atmosferi u velikoj meri se povećao tokom poslednje dve decenije. Ovaj porast sadržaja nutrijenata – eutrofizacija – može dovesti do neželjenih promena u strukturi i funkciji ekosistema. Na slici 48 prikazan je uticaj eutrofizacije na nakupljanje sedimenta u jezeru i smanjivanju njegove dubine tokom vremena.



Slika 48. Uticaj eutrofizacije na vodeni ekosistem

Nitratna zagađenja prvenstveno su vezana sa poljoprivrednom delatnošću, mada značajnu ulogu imaju i industrijski i komunalni otpaci. Najčešće se sreću u oblastima intenzivne poljoprivrede, gde se primenjuju mineralna đubriva, kao i u blizini velikih stočnih farmi, koje postaju sve značajniji izvori azotnih jedinjenja. Ova jedinjenja se u vodama nalaze uglavnom u tri oblika: amonijačnom, nitratnom i nitritnom. Nitratni azot se javlja kao konačni proizvod lanca oksidativne transformacije azota: amonijačni azot - nitritni azot - nitratni azot. Proces nitrifikacije, koji za rezultat ima prelaz nitritnog azota u nitratni, traje relativno kratko, 1 do 1,5 mesec, ali može da se usporava ili ubrzava u zavisnosti od temperature i hidrohemijskih faktora. Pri migraciji azotnih jedinjenja odvijaju se i suprotni procesi - denitrifikacije, u kojima se nitratni azot redukuje do nitritnog, odnosno amonijačnog. U redukcionoj sredini proces nitrifikacije se usporava ili zaustavlja pa amonijačni azot može da se u ovom obliku dugo zadrži ili da se uopšte ne transformiše u nitratni. Međutim, i nitritni i amonijačni azot su prelazne, nestabilne forme koje se konačno transformišu u najstabilniju - nitratni azot. Nitrati se odlikuju dobrom rastvorljivošću u vodi i relativno slabom sorpcijom, te mogu migrirati na velika rastojanja.

DO NOT COPY

Mineralnim oblicima azota, fosfora i sumpora pripada glavna uloga u veštačkoj eutrofizaciji jezera, pod kojom se podrazumeva proces, u okviru koga se povećava produkcija (biomasa) živog sveta u vodama, usled povećanog priliva hranljivih (biogenih) i drugih materija u njih. Dospevanje većih količina, naročito fosfora i azota, važnih biogenih elemenata, doprinosi dakle, povećanoj produkciji organske materije, čija oksidacija s jedne strane snižava rezerve kiseonika u vodi, a s druge stvara dopunske količine fosfora i azota. U slojevima pri dnu biološkim transformacijama pretvaraju se u vodonik-sulfid.

Eutrofizacija karakteristična za plitke vode čiji se gornji slojevi zagrevaju Sunčevim zracima dovodi do intenzivnog razvoja najpre autotrofnih bakterija (nitrifikatori i sulfitoredukujuće), a zatim zelenih i plavozelenih algi. Pojava većih količina algi, od kojih su neke i toksične, poznata je i kao cvetanje vode i u velikoj meri otežava zahvatanje voda u cilju vodosnabdevanja. Plavozelene alge su sposobne da se razviju i tamo gde je biocenoza narušena privrednim delatnostima ili zbog nekih drugih razloga, odnosno pod uslovima pod kojima većina organizama strada. Zarastanjem plićaka makrofitama i plavozelenim algama dolazi do izumiranja planktona karakterističnih za reke i potiskivanja drugih predstavnika algoflore, zahvaljujući mogućnosti autotrofne i heterotrofne ishrane plavozelenih algi.

Cvetanju vode jezera, odnosno akumulaciji rastvorenih i suspendovanih biogenih i organskih materija pored uobičajenih puteva zagađivanja, značajno doprinose plavljenja, temperaturni uslovi, erozija, lokalna strujanja i talasanja kojima se ispiraju obale. Usporena zamena vode i porast muljevitosti za posledicu imaju naglo smanjenje sadržaja kiseonika u vodi, a posebno u slojevima pri samom dnu, usled čega se intenziviraju redukcioni procesi koji doprinose akumulaciji amonijačnog azota, i redukovanog sumpora, koji se lako koriste u procesu biosinteze.

Anaerobni tip razmene u dobokim jezerskim oblastima se osim na kruženje azota i sumpora, odražava i na kruženje gvožđa, fosfora i drugih elemenata. Posebno je pri tom važno vraćanje iz sedimenata gvožđa i s njim vezanog fosfora, koji opet stupa u biotički ciklus. Na ovaj način se stalno podržava povećanje nivoa eutrofije vode.

Plavozelene alge pogoršavaju kvalitet vode, dajući joj boju, neprijatan miris i ukus. Kao produkti njihovog raspada javljaju se štetne toksične supstance koje podležu fermentativnim procesima, obrazujući isparaljiva jedinjenja koja, štetno delujući na druge organizme, obezbeđuju apsolutnu dominaciju plavozelenih algi u periodu masovne vegetacije.

Prema tome proces, u okviru koga se povećava biološka produkcija živog sveta u vodama (biomasa), naziva se – *eutrofizacija*, a takve vode – *eutrofne*. Povećana trofičnost voda pokazatelj je njihove intenzivne eutrofizacije. To je proces unosa nutrijenata u vodna tela, uključujući jezera, akumulacije, reke, prelazne vode i vode obalnog mora, koji dovodi do promena primarne produkcije i sastava vrsta u akvatičnim zajednicama. Prirodna eutrofizacija (autohtona) nastaje usled prirodnih porocesa koji se odvijaju u svakom vodenom ekosistemu (izumiranje organizama, prirodne sukcesije). To je proces menjanja životne sredine pod uticajem živog sveta. Prirodni proces eutrofizacije odigrava se tokom dužeg perioda geološke vremenske skale.

Takođe, eutrofizacija se može definisati kao biološki odgovor na suvišan priliv nutrijenata u vodeni ekosistem. Predstavlja proces povećanja biološke produkcije u vodi, koji se manifestuje

DO NOT COPY

povećanjem nivoa nutrijenata, obično fosfata i azotnih jedinjenja, što na kraju dovodi do pogoršavanja kvaliteta vode i smanjenja diverziteta vrsta na svim trofičkim nivoima. Ovakav proces se često može uočiti vidljivim prenamnožavanjem cijanobakterija i algi, pojavom površinskog penušanja, mutnoćom vode, pojavom plivajućih biljnih delova i agregacijama bentosnih makrofita.

Dospevanje većih količina azota i fosfora u vodu doprinosi povećanoj produkciji organske materije – eutrofizaciji, čija oksidacija snižava rezerve kiseonika u vodi, tj. dovodi do anoksije akvatičnog sistema. Asimilacija nutrijenata u akvatičnom sistemu se vrši iz intersticijalne vode sedimenta (najviše NH_4^+) i vodnog tela (NO_3^- i PO_4^{3-}). Azot se slabo vezuje za peskovit ili sediment sa visokim sadržajem organske materije.

U toku procesa eutrofikacije, a usled intenzivnije resuspenzije sedimenta, dolazi do dodatnog emitovanja nutrijenata sorbovanih sedimentom i povećanja njihovog sadržaja iz samog sistema. Usled anoksije vodenog sistema dolazi do povećane produkcije sulfida u sedimentu. U sedimentu se odvijaju procesi koji u znatnoj meri doprinose povećanju sadržaja nitritnih jona u akvatičnim sistemima, gde postoji preopterećenje nitratima.

Veštačka eutrofizacija, koja se odvija pod uticajem faktora izvan vodenog ekosistema (najćešće usled raznovrsnih čovekovih aktivnosti), znatno je brža od procesa prirodne eutrofizacije. Pored toga, neizbežan je i negativan uticaj na ljudsko društvo, obuhvatajući gubitak rekreacionog potencijala, smanjenje proizvodnje morskih plodova, problemi u vodosnabdevanju i prisustvo toksina fitoplanktona u vodi za piće i morskim vrstama koji se koriste u ljudskoj ishrani. Mnogi problemi eutrofizacije nastaju kao direktan rezultat prekomernog rasta bilnjih zajednica i algi, koje pored potencijalne toksičnosti izazivaju ozbiljne promene u ekologiji akvatičnih ekosistema.

Dve glavne komponente kontrole *rasta algi* u umerenim vodama su fosfor u obliku orto-fosfata i N u obliku nitrata ili amonijum-soli. Porast dostupnosti ovih nutrijenata može poremetiti biološku ravnotežu akvatičnih ekosistema i izazvati prekomeran rast biljnih zajednica. Međutim, proces deeutrofizacije ili oligotrofizacije može preokrenuti ovu poremećenu ravnotežu smanjenjem unosa nutrijenata u akvatičan ekosistem. U nekim ekosistemima oligotrofizacija se može izvršiti fizičkim uklanjanjem akvatičnih makrofita koje koriste nutrijente, ali ovo nije pogodan mehanizam za kontrolu eutrofizacije planktonskih algi koje nastavljaju kruženje nutrijenata u sistemu.

Koncept ograničenja nutrijenata, koji se može smatrati osnovom ispitivanja pojave eutrofizacije, podrazumeva:

- da jedan glavni nutrijent treba da bude primarni ograničavajući faktor za rast biljaka i algi u određenom ekosistemu;
- da rast biljaka i algi u datom ekosistemu treba da bude proporcionalan stepenu snabdevanja tim nutrijentom; i
- da se kontrola procesa eutrofizacije može postići ograničenim snabdevanjem tog glavnog nutrijenta u ekosistem.

DO NOT COPY

Eutrofne vode se karakterišu velikim brojem različitih uslova, uključujući: (i) smanjenje koncentracije rastvorenog kiseonika sa porastom dubine; (ii) povećanje koncentracije nutrijenata u vodi; (iii) povećanje organske suspendovane materije; (iv) smanjenje prodora svetlosti; (v) povećanje koncentracije fosfata u sedimentima; i (vi) smena populacije algi od dominacije dijatomeja do dominacije cijanobakterija.

Alge i akvatične makrofite, koje mogu imati prekomeran rast kao rezultat eutrofizacije, obogaćuju vodu kiseonikom tokom asimilacije (usvajanja) dostupnih nutrijenata. Međutim, ovaj kiseonik se troši tokom uginuća i razgradnje algi makrofita. Veliku količinu raspadnutog materijala algi i makrofita oksidišu *aerobne bakterije*, što dovodi do smanjenja sadržaja kiseonika u vodi i uginuća ihtiofaune (riba) i drugih organizama. Pored toga, *anaerobne bakterije* u donjim slojevima akvatičnih ekosistema proizvode gasove, kao što su H_2S i CH_4 pogoršavajući kvalitet vode i sedimenta.

Pored povećanog sadržaja nutrijenata, druge zagađujuće materije u eutrofnim akvatičnim ekosistemima mogu takođe imati štetan uticaj na njihovu biološku ravnotežu. Npr. herbicidi i druge zagađujuće materije mogu inhibirati proces samoprečišćavanja koji uključuje akvatične makrofite. Postoji različita osetljivost mikroalgi i makrofita na antropogene zagađujuće materije, pa tako toksične cijanobakterije mogu biti otpornije na neke herbicide u odnosu na makrofite. U tom slučaju, porast cvetanja cijanobakterija može biti izazvan prisustvom herbicida u akvatičnom ekosistemu.

Ispuštanje N i P iz tačkastih i difuznih izvora zagađivanja može značajno uticati na kvalitet vode recipijenata. Baš kao što đubrenje poljoprivrednih useva ili šuma može pospešiti prinos i rast biljnih kultura, najčešći uticaj povećanog sadržaja N i P na akvatične ekosisteme predstavlja prekomeran rast algi i akvatičnih makrofita. Međutim, posledice na životnu sredinu usled prekomernog obogaćivnja nutrijentima su mnogo ozbiljnije i dalekosežnije od neželjnog prekomernog rasta biljnih zajednica. Degradacija vodnih resursa usled eutrofizacije može dovesti do gubitaka vrsta i čitavih životnih zajednica, kao i gubitaka pogodnosti i usluga za koje se ove vode koriste. Prema tome, zagađivanje voda usled eutrofizacije može imati značajni ekonomski uticaj, a postojeći kompromisi između aktivnosti koje izazivaju zagađenja i iskorišćavanja ekosistema zbog posledica eutrofizacije se potpuno odbacuju. Eutrofizacija predstavlja najrasprostranjeniji problem zagađivanja voda i narušavanja kvaliteta vode u akvatičnim ekosistemima, kako u slatkovodnim tako i u morskim ekosistemima.

Osnovu za upravljanje eutrofizacijom jezera, akumulacijama i veštačkim vodotocima (kanalima) predstavlja razvoj modela koji povezuju koncentracije nutrijenata u vodi sa aspektima kvaliteta voda koji se smatraju vrednim očuvanja i od javnog značaja. Tako se najčešće prepoznaje zabrinutost kvaliteta vode u akvatičnim ekosistemima u vidu akumulacije neželjene biomase algi, koja se lako uočava od strane javnosti (slika 49). Pored toga, smanjenje biomase algi do nivoa prihvatljivog za javnost predstavlja zajedničku karakteristiku svih uspešnih napora kontrole eutrofizacije. Dakle, prema Libigovom zakonu minimuma, postoji značajna doslednost u odgovoru biomase algi na porast sadržaja nutrijenata. Jasna pozitivna zavisnost između biomase algi i nutrijenata je zabeležena u većini proučavanih jezera i akumulacija – sa porastom sadržaja nutrijenata povećava se produktivnost ekosistema i rast biotičkih komponenti ekosistema (u ovom slučaju algi).

DO NOT COPY



Slika 49. Izgled kanala DTD Vrbas –Bezdan

Međutim, prekomeran sadržaj nutrijenata takođe ima mnoge dodatne uticaje na biologiju, hemiju i ljudsku upotrebu jezera i akumulacija. Ovi sekundarni uticaju su često štetni, a mogu biti od velikog interesa za korisnike vodnih tela. Na primer, kod eutrofnih jezera osnovna karakteristika su smene životnih zajednica koje vode ka dominaciji fitoplanktona plavo-zelenih algi (cijanobakterija), koje mogu proizvoditi otrovna jedinjenja – cijanotoksine. Neki od ovih toksina su: hepatotoksini (otrovni po jetru), neurotoksini (toksini za nervni sistem), citotoksini (toksični za ćelije raznih tkiva), dermatotoksini (otrovni po kožu) i iritantni toksini.

Kako bi se predvideli uticaji ispuštanja N i P na recipijente, neophodno je predvideti kako koncentracija nutrijenata u vodi varira sa promenom spoljašnjeg izvora N i P. Razvoj kvantitativnih modela koji povezuju spoljašnje izvore nutrijenata sa njihovom koncentracijom u vodenom stubu je sledeća ključna faza ispitivanja eutrofizacije. Iako se većina ispitivanja eutrofizacije slatkovodnih voda odnosi na jezera i akumulacije, porast sadržaja nutrijenata u tekućim vodama je takođe od velikog značaja. Mada mnogi potoci i reke širom sveta pokazuju visok sadržaj nutrijenata, postojalo je mišljenje da su tekuće vode neosetljive na opterećenje nutrijentima. Ovaj argument je zasnovan na pretpostavci da drugi fizički, hemijski i biotički faktori potencijalno ograničavaju efekte opterećenja nutrijentima na rast algi u akvatičnim ekosistemima sa protokom vode. Na primer, dostupnost svetlosti može uticati na akumulaciju biomase bentosnih algi (perifitona) u potocima nižeg reda sa šumovitom obalom. Ograničen prodor svetlosti u vodenom stubu usled visoke koncentracije neorganskih suspendovanih materija može potencijalno ograničiti rast bentosnih i suspendovanih algi u rekama, kao i fitoplanktona. Osim toga, hidraulični režim protoka može u velikoj meri izmeniti perifiton u tekućim vodama, a ishrana biljojeda često predstavlja dodatnu biološku prepreku za rast i produktivnost perifitona. Prema tome, tekuće vode se često posmatraju kao sistemi zasićeni nutrijentima, jer faktori, kao što su ograničen prodor svetlosti i kratko hidraulično vreme zadržavanja, ograničavaju ili sprečavaju bilo kakve potencijalne odgovore algi na porast sadržaja nutrijenata.

Međutim, danas ovo mišljenje ne važi i ne posmatra se kao održivo. Brojna istraživanja na različitim geografskim lokacijama pokazuju da su tekuće vode zaista osetljive na antropogeni unos N i P. Na primer, nizvodno od mesta ispuštanja đubriva u oligotrofni potok dolazi do porasta brojnosti pričvršćenih filamentoznih zelenih algi i riba. Pored toga, prilikom kontinualnog dodavanja amonijum-fosfata uočava se povećan rast perifitona na potopljenom veštačkom supstratu. Takođe, može doći do porasta biomase bentosnih zajednica, porasta brzine razgradnje detritusa i porasta populacije potrošača makroinvertebrata. Dakle, uticaji eutrofizacije na tekuće vode su mnogobrojni i nikako se ne smeju zanemariti.

DO NOT COPY

4. CILJEVI I ASPEKTI PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Izbor tehnološkog procesa prečišćavanja otpadnih voda zasniva se na detaljnoj analizi svih bitnih faktora koji moraju da se uzmu u obzir prilikom ocene i izbora pojedinačnih metoda i postupaka prečišćavanja, odnosno koji su uslovljeni: (1) karakteristikama sirove otpadne vode; (2) zahtevima u pogledu stepena prečišćenosti otpadne vode (koji su u prvom redu uslovljeni karakteristikama životne sredine – ekološki i hemijski potencijal vodoprijemnika – reka, jezero, akumulacija, tj. EQS standardima kvaliteta životne sredine (*eng. Environmental Quality Sandards*) za površinske i podzemne vode); (3) postojećom i anticipiranom pravnom regulativom problematike otpadnih voda (granične vrednosti emisije za vode - GVE).

Svrha analize je da se napravi najbolji mogući izbor između alternativnih procesa i postupaka prečišćavanja otpadnih voda i da se definišu optimalni parametri tehnološkog procesa prečišćavanja otpadnih voda. Obezbeđivanje kvaliteta u prečišćavanju otpadnih voda je deo ukupne problematike vodosnabdevanja koji se odnosi na otpadne vode, od: (1) odvođenja otpadnih voda (kanalizacija); (2) preko prečišćavanja otpadnih voda do; (3) ispuštanja prečišćenih otpadnih voda u prijemnik otpadnih voda (obično je to neki vodotok: reka ili kanal) i njihovog uticaja na ekosistem prijemnika.

4.1 Zahtevi u pogledu kvaliteta otpadnih voda

Jedan od aspekata otpadne vode kao proizvoda ili sirovine je i kvalitet te otpadne vode, i kvalitet „proizvodnje“, odnosno prečišćavanja otpadne vode; još šire posmatrano – kvalitet poslovanja kanalizacije u celini, kao preduzeća (organizacije), a u sastavu toga kvalitet prečišćavanja vode kao proizvodnog procesa. Kvalitet (stepen prečišćenosti) otpadne vode zavisi od daljeg postupka sa prečišćenom otpadnom vodom. Na primer:

(a) *Prečišćena otpadna voda se ispušta u prijemnik*. Zahtevi u pogledu kvaliteta vezani su za prihvatnu moć prijemnika (njegovu sposobnost i kapacitet samoprečišćavanja), 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.

(b) *Otpadna voda se ponovo koristi ili se recirkuliše*. U malom broju slučajeva je to moguće postići bez nekog stepena obrade – prečišćavanja. Mora se prečistiti do nekog stepena, ili u potpunosti, u zavisnosti od specifičnih zahteva mesta potrošnje ili proizvodnog procesa u koga se obrađena otpadna voda ugrađuje (ti zahtevi su obično sadržani u okviru svake tehnologije proizvodnje). Neki od načina ponovne upotrebe ili recirkulacije vode predstavljaju rutinsku praksu već godinama, primer: recirkulacija vode od hlađenja i kondenzata pare, ponovna upotreba vode od hlađenja u staklenicima i recirkulacija ispirnih voda u prehrambenoj industriji.

Obezbeđivanje kvaliteta u prečišćavanju otpadnih voda posmatra se sa tehničko-tehnološkog i tehno-ekonomskog aspekta.

DO NOT COPY

4.1.1 Tehničko – tehnološki aspekt

Tehnologija prečišćavanja otpadnih voda se razlikuje od tehnologije proizvodnje neke robe u jednoj važnoj stvari a to je sirovina (sirova otpadna voda), i ta razlika u značajnoj meri oblikuje samu tehnologiju prečišćavanja. Pri prečišćavanju otpadnih voda mora se tehnološki proces prilagoditi karakteristikama sirovih otpadnih voda, praktično u potpunosti. S obzirom na ogromne razlike u karakteristikama otpadnih voda različitih industrija, i moguće velike varijacije količina otpadne vode i sadržaja zagađenja čak i iz neke tehnički dobro opremljene i dobro vođene fabrike, jasne su razmere problema sa kojim se susreće prečišćavanje industrijskih otpadnih voda kao proces. Kod komunalnih otpadnih voda očekivani interval karakteristika komunalnih otpadnih voda je značajno uži od mogućeg intervala zagađenja industrijskih otpadnih voda, ali je i dalje velik, zavisno od udela otpadnih voda privrednih i vanprivrednih objekata u odnosu na otpadnu vodu domaćinstava. Prema tome, proces prečišćavanja mora se koncipirati i izvesti u odnosu na konkretnu otpadnu vodu, u odnosu na kvalitet sirove otpadne vode, da bi se dobio traženi kvalitet prečišćene otpadne vode.

Zbog toga projektovanje i izvođenje postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) samo na osnovu iskustva iz rada sličnih postrojenja, i/ili na osnovu dostupnih podataka iz literature, ne garantuje da će se u tehničkom, a pogotovo u ekonomskom pogledu, postići optimalni rezultati. U pojedinim slučajevima treba na poluindustrijskom uređaju (tzv. Pilotu) ispitati primenljivost pojedinih rešenja u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Proces prečišćavanja se može sastojati iz brojnih faza obrade, zavisno od karakteristika sirove otpadne vode i od zahtevanog kvaliteta prečišćene otpadne vode, a za svaku od tih faza postoji nekoliko opcija. Na osnovu količine i stepena zagađenosti otpadnih voda može se napraviti pravilan izbor faza prečišćavanja i opcija njihovog izvođenja i dobiti srazmerno jednostavno a efikasno postrojenje. Važan korak je odgovarajuće praćenje procesa i vođenje procesa na osnovu rezultata merenja ulazno-izlaznih veličina svih faza procesa. Bez ovakvog pristupa nema mogućnosti za optimizaciju procesa prečišćavanja, proveru i eventualnu korekciju projektovanih parametara i prilagođavanje procesa varijabilnosti kvaliteta sirove otpadne vode.[65]

4.1.2 Tehno – ekonomski aspekt

Razmatranje celokupne ekonomike prečišćavanja otpadnih voda izlazi iz okvira ovog udžbenika (kursa), pošto bi to u prvom redu podrazumevalo baviti se pitanjima obezbeđivanja kapitala, cenom tog kapitala, i načinima njegovog servisiranja. Zbog toga će se, sasvim ukratko, razmotriti samo tehno-ekonomski aspekt prečišćavanja otpadne vode, podrazumevajući pod tim troškove vezane za sam proces prečišćavanja otpadne vode. U okviru troškova prečišćavanja otpadnih voda najveći deo troškova nosi biološka obrada, tako da optimizacija troškova sekundarnog prečišćavanja zahteva najviše pažnje. Primer: u sekundarnom aerobnom prečišćavanju sa aktivnim muljem se najviše energije troši na aeraciju. Planirano isključivanje aeracije tokom perioda struje više tarife (time su u jednom slučaju ekploatacioni troškovi smanjeni za više od 20%, a da pri tome nije dolazilo do pogoršanja kvaliteta efluenta i da su aktivnost i taloživost aktivnog mulja bili nepromenjeni).[26, 66]

DO NOT COPY

Povećani troškovi prečišćavanja se često javljaju kao posledica neadekvatnog izbora načina prečišćavanja u odnosu na karakteristike sirove otpadne vode. Postoji tendencija tipizacije procesa prečišćavanja i postrojenja za prečišćavanje, uslovljena zahtevom za smanjenjem investicionih troškova, ali preveliko insistiranje na tipizaciji prenebregava velike razlike u kvalitetu otpadnih voda industrije, kao i komunalnih otpadnih voda sa velikim udelom industrijskih, i sa porastom eksploatacionih troškova prečišćavanja kao jednom od posledica.

4.2 Faktori za izbor procesa prečišćavanja otpadnih voda

Brojni su faktori koji utiču na izbor procesa prečišćavanja otpadnih voda. Spisak samo najvažnijih faktora, koji će ovde biti dat i razmatran, je dugačak, broji čak 24 faktora. Ne može se tvrditi da je taj spisak konačan, i da ga u nekim situacijama nije neophodno dopuniti. Brojnost faktora ilustruje svu obimnost i složenost definisanja tehnologije prečišćavanja otpadnih voda.

1. **Primenljivost tehnološkog procesa prečišćavnja otpadnih voda.** Primenljivost procesa se ocenjuje na osnovu prethodnih iskustava, podataka o izgrađenim postrojenjima, podataka iz stručne literature (stručni časopisi, priručnici za praksu, priručnici za projektovanje), i na osnovu ispitivanja na poluindustrijskom postrojenju (tzv. Pilotu). Ukoliko se susretnemo sa novom ili neuobičajenom situacijom, ispitivanja na Pilotu su neophodna, kako bi se dobili sigurni podaci za projektovanje postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Iako su svi faktori važni za sebe, *primenljivost procesa je po važnosti iznad svih*, jer se radi o osnovnom koncipiranju tehnologije prečišćavanja otpadnih voda, i ukoliko se tu pogreši, ceo dalji proces projektovanja, konstrukcije, i rada takvog postrojenja ne može da dā najbolje efekte.

2. **Primenljiv opseg protoka (nastanka) otpadnih voda.** Proces mora da savlada očekivani opseg protoka otpadnih voda. Na primer: kod obrade otpadnih voda stabilizacione lagune nisu pogodne za veoma velike protoke u gusto naseljenim područjima. Količine otpadnih voda izražene kao dnevna ili časovna zapremina sa varijacijama izazvane 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, kako je to opisano pod 3.

3. **Primenljive varijacije protoka otpadnih voda.** Mnogi procesi i postupci prečišćavanja izvedeni su tako da rade u širokom rasponu protoka. Takođe, mnogi procesi rade najbolje na relativno konstantnom protoku. Ukoliko su varijacije protoka prevelike, neophodno je ujednačavanje protoka.

4. **Karakteristike sirove otpadne vode** utiču na izbor tipa procesa koji će biti korišćeni (na primer: hemijski ili biološki) i zahteve koji moraju biti ispunjeni za njihov odgovarajući rad. 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 otpadne vode.

DO NOT COPY

5. **Inhibirajući konstituenti otpadnih voda i oni na koje ne deluje primenjena tehnologija.** Potrebno je utvrditi da li postoje konstituenti otpadne vode koji mogu delovati inhibitorno na proces prečišćavanja i da li postoje konstituenti na koje proces prečišćavanja ne deluje.

6. **Klimatske prilike.** Temperatura utiče na brzinu odvijanja reakcija većine hemijskih i bioloških procesa. Temperatura može, takođe, da utiče na fizičke (mehaničke) operacije na samom postrojenju. Povišene temperature mogu da ubrzaju nastajanje neprijatnih mirisa, a takođe mogu da ograniče njihovu disperziju u atmosferi.

7. **Dimenzionisanje procesa na osnovu kinetike reakcija ili kriterijuma opterećenja procesa prečišćavanja.** Dimenzionisanje reaktora se zasniva na kinetici glavne reakcije i kinetičkim koeficijentima. Ako kinetički izrazi nisu raspoloživi, koristi se kriterijum opterećenja procesa. Podaci za kinetičke izraze i kriterijum opterećenja procesa obično su zasnovani na iskustvu, dobijeni iz literature, ili su rezultat ispitivanja na Pilotu. Prilaz projektovanju procesa prečišćavanja preko kinetike reakcija je, naravno, moguć samo ako se zna priroda reakcija koje se dešavaju u procesu. Na primer: od odlučujuće je važnosti da se zna da li je reakcija nultog- ili prvog-reda, ili nekog od ostalih tipova reakcija; pošto red reakcije ima značajan uticaj na izbor tipa i na veličinu reaktora. Na primer: potrebna je veća zapremina reaktora sa potpunim mešanjem nego reaktora sa klipnim tokom za postizanje iste efikasnosti uklanjanja zagađenja (sem za reakcije nultog-reda, kada je potrebna ista zapremina).

8. **Dimenzionisanje procesa na osnovu brzina prenosa mase ili kriterijuma opterećenja procesa prečišćavanja.** Dimenzionisanje reaktora se zasniva na koeficijentima prenosa mase. Ako podaci za brzinu prenosa mase nisu raspoloživi, koristi se kriterijum opterećenja procesa. Podaci za koeficijente prenosa mase i kriterijum opterećenja procesa obično su zasnovani na iskustvu, dobijeni iz literature, ili su rezultat ispitivanja na Pilotu. Pogodno je projektovanje mnogih procesa prečišćavanja zasnivati na razmatranjima prenosa mase, jer postoje brojni podaci za koeficijente prenosa mase iz literature ili na osnovu iskustava iz prakse. Glavni procesi prečišćavanja u kojima se odvija prenos mase su, na primer: aeracija (naročito unošenje kiseonika u vodu), sušenje mulja, uklanjanje isparljivih organskih materija iz otpadne vode; striping rastvorenih konstituenata, kao što je striping amonijaka iz anaerobno obrađene otpadne vode.

   Ukoliko se nemaju pouzdani podaci za kinetiku reakcije i/ili za prenos mase, često se koristi kriterijum opterećenja procesa. Primer: Tako je, svojevremeno, kriterijum opterećenja korišćen za projektovanje procesa prečišćavanja sa aktivnim muljem bio zasnovan na kapacitetu aeracionog bazena, kao što je kg BPK/m^3·dan. Na primer: ako je proces, sa opterećenjem od 10 kg BPK/m^3·dan davao prihvatljivu prečišćenu otpadnu vodu, a proces sa opterećenjem od 20 kg BPK/m^3·dan to nije dao, prethodno uspešno iskustvo sa manjim opterećenjem će se koristiti za dimenzionisanje postrojenja. Međutim, podaci za kriterijum opterećenja nisu baš uvek najbolje "snimljeni" i granice opsega kriterijuma opterećenja su retko definisane. Tako da primeni kriterijuma opterećenja treba prići promišljeno i kritički. Na primer: preporučuje se da postojeće vrednosti kriterijuma opterećenja za prečišćavanje

DO NOT COPY

sa aktivnim muljem ne bi trebalo primenjivati za najnovije varijacije procesa sa aktivnim muljem i za novu opremu za aeraciju.

9. **Performanse procesa prečišćavanja.** Performanse procesa se obično ocenjuju na osnovu kvaliteta prečišćene otpadne vode, koji mora biti u saglasnosti sa regulativom koja propisuje kvalitet prečišćene otpadne vode, koja se ispušta.

10. **Otpadni tokovi procesa prečišćavanja (npr. višak aktivnog mulja).** Vrste i količine otpadnih tokova procesa moraju se znati ili proceniti. Često se postavljaju ogledi na pilotu da bi se identifikovali i kvantifikovali otpadni tokovi i potreban stepen njihove obrade**.**

11. **Obrada mulja nastalog u procesu prečišćavanja otpadnih voda.** Zagađenje otpadne vode, uklonjeno procesom prečišćavanja, najčešće je u obliku vodenih suspenzija koje se nazivaju muljevi. Izdvojeni mulj predstavlja veliki problem, jer se sastoji od supstanci koje daju sirovim otpadnim vodama loš kvalitet (suspendovane organske i neorganske materije, supstance koje daju neprijatne mirise, bakterije i sl.). Odabir postupka obrade nastalih muljeva i njihova krajnja dispozicija je veoma važan korak u projektovanju PPOV.

12. **Ograničavajući faktori okoline (ekološki potencijal životne sredine – vodoprijemnika).** Faktori okoline, kao što su preovlađujući vetrovi i pravci duvanja vetra, i blizina stambenih četvrti mogu da ograniče ili utiču na primenu pojedinih procesa prečišćavanja, pogotovo ako pri tome nastaje neprijatan miris.

13. **Potrebe za hemikalijama u procesu prečišćavanja.** Koje hemikalije i količine hemikalija treba obezbediti za funkcionisanje procesa prečišćavanja? Kakav uticaj može da ima korišćenje hemikalija na karakteristike otpadnih voda iz prečišćavanja i na troškove njene obrade?

14. **Potrebe za energijom u procesu prečišćavanja.** Moraju se znati potrebe za energijom, kao i što treba imati dobru procenu troškova energije u budućnosti, kako bi se izvelo ekonomično postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda.

15. **Potrebe za ostalim resursima.** Koje dodatne resurse, ako su neophodni, treba obezbediti za uspešnu primenu predloženog procesa prečišćavanja?

16. **Potrebe za radnom snagom.** Koliko operatera i koji nivo njihove obučenosti je neophodan za rad na postrojenju? Da li su operateri tog nivoa obučenosti lako na raspolaganju? Koliko obuke je potrebno da se obezbedi potreban nivo obučenosti.

17. **Potrebe vezane za rad i održavanje postrojenja.** Koje su to posebne potrebe vezane za rad i održavanje postrojenja koje je neophodno obezbediti? Koje rezervne delove treba obezbediti i kakva je njihova raspoloživost na tržištu i cena?

18. **Pomoćni procesi.** Koji su to pomoćni procesi, koji daju podršku glavnom procesu, koje treba obezbediti? Kako će oni uticati na kvalitet prečišćavanja otpadnih tokova, naročito kada ti procesi ne funkcionišu?

DO NOT COPY

19. **Pouzdanost.** Kakva je pouzdanost u dugotrajnom radu procesa ili postupka prečišćavanja koji dolazi u obzir za primenu u prečišćavanju? Da li se funkcionisanje tog procesa ili postupka lako poremeti ili prekine? Da li može da podnese periodična preopterećenja (šok opterećenja otpadnih voda)? Ako može, kako će se ti slučajevi odraziti na kvalitet obrađene otpadne vode? Posebno važan aspekt pouzdanosti, je sposobnost procesa prečišćavanja da u pogledu kvaliteta prečišćene vode ispuni zahteve koji su propisani u dozvoli za ispuštanje prečišćene otpadne vode. U većini slučajeva, zahtevi u pogledu graničnih vrednosti emisije (GVE) konstituenata u prečišćenoj otpadnoj vodi koje postrojenje mora da se ispuni zasnovani su na srednjim koncentracijama tih konstituenata u sedmodnevnom ili tridesetodnevnom periodu merenja. Međutim, pošto je kvalitet prečišćenih otpadnih voda na postrojenju promenljiv, zbog mnogih razloga (promenljivo opterećenje, promena uslova sredine i slično), neophodno je da se osigura da su postrojenja i tehnološki proces prečišćavanja tako izvedeni, da postignu da koncentracije konstituenata čije su granične vrednosti emisije propisane budu jednake tim vrednostima ili niže od njih. Za obezbeđivanje ovog aspekta pouzdanosti koriste se dva prilaza u koncipiranju i projektovanju: (1) korišćenje arbitrarno određenih faktora sigurnosti; (2) Statistička analiza peformansi postrojenja u cilju utvrđivanja funkcionalnog odnosa između kvaliteta prečišćene otpadne vode i verovatnoće učestalosti prelaženja graničnih vrednosti. Ovaj drugi prilaz, tzv. koncept pouzdanosti, se smatra pogodnijim, pošto se može koristiti za obezbeđivanje dobre osnove za analizu performansi i pouzdanosti postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

20. **Složenost.** Koliko je određeni proces prečišćavanja složen za funkcionisanje u rutinskom radu ili u vanrednim prilikama? Koji nivo obuke mora da ima osoblje da bi vodilo proces?

21. **Kompatibilnost.** Da li se predviđeni proces ili postupak prečišćavanja može uspešno primeniti na postojećem postrojenju? Da li se proširenje postrojenja može lako realizovati?

22. **Adaptibilnost.** Da li se proces prečišćavanja može modifikovati tako da ispuni buduće zahteve koji će se postaviti pred prečišćavanje otpadnih voda?

23. **Ekonomska analiza životnog veka postrojenja.** Procena troškova mora da uzme u obzir investicione troškove, kao i eksploatacione troškove u životnom veku postrojenja. Postrojenje sa najnižim investicionim troškovima ne mora da u ekonomskom pogledu bude najbolje sa aspekta eksploatacionih troškova. Priroda raspoloživih sredstava finansiranja može takođe da utiče na izbor procesa prečišćavanja.

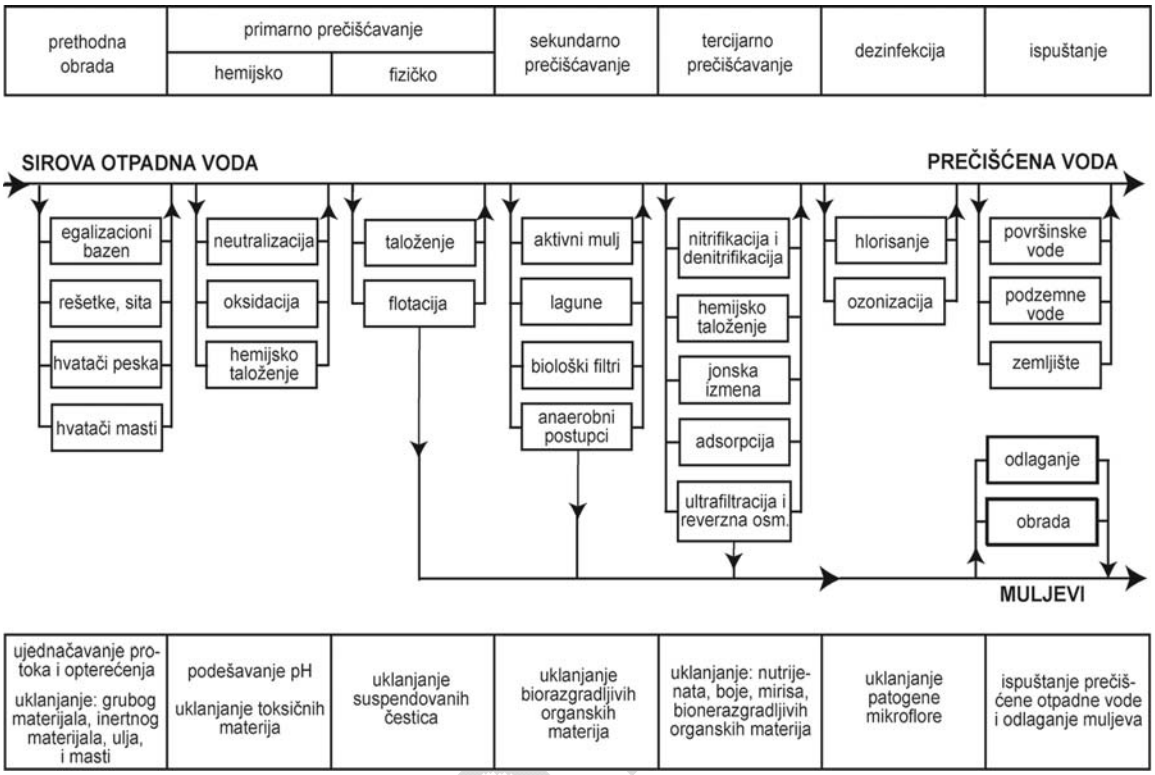
24. **Raspoloživost zemljišta itd.** Da li ima dovoljno prostora za smeštaj ne samo postrojenja koje se sada razmatra, nego i za moguće buduće širenje? Kolika je raspoloživog prostora za postavljanje pojasa zelenila da bi se umanjili nepovoljni vizuelni ili neki drugi uticaji?

4.3 Klasifikacija procesa prečišćavanja otpadnih voda

Tehnološki proces prečišćavanja otpadnih voda se može sastojati iz brojnih faza obrade, zavisno od karakteristika sirove otpadne vode i od zahtevanog kvaliteta prečišćene otpadne

DO NOT COPY

vode; a za svaku od tih faza postoji po nekoliko opcija. Na slici 50 prikazana je uopštena šema prečišćavanja otpadnih voda.[19, 66]



Slika 50. Šema procesa prečišćavanja otpadnih voda

Na slici je prikazana tipična klasifikacija procesa prečišćavanja otpadnih voda, koja se danas najčešće i koristi. Primenljiva je za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda i otpadnih voda prehrambene industrije, dok se šeme procesa prečišćavanja drugih industrijskih otpadnih voda mogu veoma razlikovati od prikazane šeme. U razmatranjima tehnološkog procesa prečišćavanja otpadnih voda, kako je prikazano na slici, glavne faze procesa prečišćavanja otpadnih voda se mogu predstaviti kao: 1) prethodna obrada, (2) primarno, (3) sekundarno, i (4) tercijarno prečišćavanje, te (5) dezinfekcija prečišćene otpadne vode i (6) obrada muljeva iz procesa prečišćavanja. Prema tome, imamo:

- *Prethodna obrada* otpadnih voda obuhvata uklanjanje grubog suspendovanog i plivajućeg materijala, uklanjanje inertnog materijala, uklanjanje plivajućeg ulja i ujednačavanje protoka i koncentracije otpadnih voda.
- *Primarnim prečišćavanjem* se iz otpadnih voda uklanjaju suspendovane i emulgovane materije taloženjem, filtracijom ili flotacijom.
- *Sekundarnim prečišćavanjem* se uklanjaju koloidne i deo rastvorenih organskih materija biološkim ili hemijskim putem.
- *Tercijarno prečišćavanje* se primenjuje za uklanjanje zaostalog zagađenja, kao što su biogeni elementi, bionerazgradljive organske materije, patogena mikroflora, toksične materije.

Bez obzira na stepen prečišćavanja zagađujuće materije iz otpadnih voda uklanjaju se fizičkim, hemijskim i biološkim metodama. Iako se ovi procesi dešavaju u različitim kombinacijama tokom prečišćavanja, kako je navedeno u prethodnom tekstu, moguće ih je proučavati pojedinačno jer se principi na kojima su zasnovani ne menjaju.

Fizički procesi prečišćavanja – prečišćavanje u kome je predominantna primena fizičke sile. To su metode koje se primenjuju na početku procesa prečišćavanja vode. Tipične fizičke operacije su: sejanje, mešanje, flokulacija, sedimentacija, flotacija i filtracija.

Hemijski procesi prečišćavanja – metode kojima se vrši uklanjanje zagađujućih materija dodatkom neke hemikalije ili primenom neke hemijske reakcije. Najčešće primenjivane hemijske metode su precipitacija, transfer gasa, adsorpcija i dezinfekcija. Cilj hemijske precipitacije jeste stvaranje precipitata sa zagađujućom materijom, koji će pasti na dno i na taj način je ukloniti. U velikom broju slučajeva talog će sadržati i zagađujuću materiju, ali i neke druge materije iz vode koje čestice precipitata tokom procesa talože. Adsorpcija predstavlja uklanjanje specifičnih jedinjenja iz otpadne vode uz pomoć čvrste površine adsorbenta, pod dejstvom sila privlačenja između absorbenta i supstance koja se želi ukloniti.

Biološki procesi prečišćavanja – prečišćavanje otpadne vode koje obuhvata uklanjanje zagađujućih materija biološkom aktivnošću. Biološki tretman se koristi, pre svega, za uklanjanje biodegradabilnih organskih materija (koloidnih ili rastvorenih) iz otpadne vode. U osnovi, ovim procesima zagađujuće materije se prevode u gas koji može da se lako ukloni ili u ćelijska tkiva koja se mogu lako odvojiti sedimentacijom. Biološki tretman se, takođe upotrebljava za uklanjanje azotnih materija iz otpadne vode. Uz odgovarajuću kontrolu, otpadne vode mogu biti biološki tretirane u većini slučajeva. Zbog toga, zadatak inženjera i jeste da obezbedi odgovarajuće uslove kao i kontrolu kako bi se omogućio biološki tretman.

U tabeli 23 predstavljene su osnovne kontaminirajuće materije i operacije koje se primenjuju za njihovo uklanjanje.

U cilju još boljeg i kvalitetnijeg prečišćavanja otpadnih voda u nekim kritičnim područjima, u novije vreme su ustanovljeni strožiji standardi (GVE) kada je u pitanju uklanjanje nutrijenata i postizanje niže vrednosti za BPK, nego što se to može postići sekundarnim tretmanom. Kada se planira ponovno vraćanje otpadne vode u proces, standardi mogu da obuhvataju i uklanjanje refraktornih organskih materija, teških metala i rastvorenih neorganskih materija. Uopšteno govoreći, procesi koji služe za uklanjanje ovih supstanci nisu tako precizno ustanovljeni kao procesi koje obuhvataju sekundarni tretman, a pored toga su i skuplji. U većini slučajeva, složenost šeme jednog tretmana zavisi kako od osobina materija koje treba ukloniti, tako i od zahtevanog stepena njihovog uklanjanja.[67]

DO NOT COPY

Tabela 23. Operacije i procesi u tretmanima korišćenim za uklanjanje kontaminirajućih materija nađenih u otpadnoj vodi

Zagađujuće materije	Operacije i procesi ili tretman
Suspendovane materije	Sedimentacija Sejanje i usitnjavanje Filtracija Uklanjanje inertnog materijala – hvatači peska Flotacija Koagulacija/flokulacija/sedimentacija Prečišćavanje otpadnih voda nalivanjem otpadnih voda na zemljište
Biodegradabilne organske materije	Postupak sa aktivnim muljem Biofiltri - kapajući filter Rotirajući biološki kontaktori (biodiskovi) Lagune Prečišćavanjenje otpadnih voda rasprostiranjem na zemljište Biološko uklanjanje fosfora Biološko uklanjnje azota
Patogeni	Hlorisanje Hipohlorisanje Ozonizacija Prećišćavanje prelivanjem zemljišta otpadnom vodom
Azot	Biološka nitrifikacija i denitrifikacija u procesu sa aktivnim muljem Nitrifikacija i denitrifikacija u biofilmu Striping amonijaka Jonska izmena Hlorisanje do tačke prevoja Uklanjanje azota prelivanjem otpadne vode na zemljište
Fosfor	Dodatak soli metala u proces sa aktivnim muljem Koagulacija/sedimentacija krečom Hemijsko-biološko uklanjanje fosfora Uklanjanje fosfora prelivanjem otpadne vode na zemljište
Teško razgradljive organske materije	Adsorpcija na aktivnom uglju Oksidacija ozonom i drugim oksidacionim sredstvima Prečišćavanje na zemljištu
Teški metali	Hemijska precipitacija Jonska izmena
Rastvorne neorganske čvrste materije	Jonska izmena Reversna osmoza Elektrodijaliza

DO NOT COPY

5. FIZIČKE METODE OBRADE I PRIMARNO PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Procesi korišćeni za treman otpadne vode, koji se zasnivaju na primeni fizičkih sila, poznati su kao fizički procesi. Ovo su prvi tretmani koji su bili primenjeni u tretmanu otpadnih voda, a i danas fizički procesi predstavljaju veliki deo većine sistema. Fizički procesi se najčešće primenjuju u preliminarnom i primarnom tretmanu otpadne vode, uključujući jedan ili sve navedene elemente: (1) rešetke, (2) grubo smanjenje čvrstih materija (kominutori, kvašenje-maceracija, mlevenje kroz rešetke), (3) mešanje i flokulacija (4) gravitaciono odvajanje (5) uklanjanje peska (peskolov), (6) primarno taloženje, (7) visoku stopu izbistravanja i (8) flotaciju.

5.1 Rešetke

Prvi uređaj koji se široko primenjuje na postrojenjima za tretman otpadne vode su rešetke. Rešetka je uređaj sa otvorima, uglavnom uniformne veličine, koja se koristi da zadrži krupne čvrste čestice koje se nalaze u otpadnoj vodi influenta koja odlazi dalje na postrojenje ili u kombinovanim kolektorskim sistemima otpadne vode, naročito atmosferskih voda. Glavna uloga rešetki je da ukloni grubi materijal iz toka koji bi (1) oštetio ili zapušio opremu u narednim procesima, (2) smanjio ukupnu pouzdanost i efektivnost procesa ili (3) zagadio vodene puteve. Fine rešetke se ponekad koriste umesto ili nakon grubih rešetki, tamo gde se zahteva bolje uklanjanje suspendovanih čestica kako bi se (1) zaštitila oprema koja može biti osetljivija na čvrstu materiju, kao što su membranski bioreaktori ili (2) eliminisao materijal koji može inhibirati korisnu upotrebu bioostatka.[23, 68]



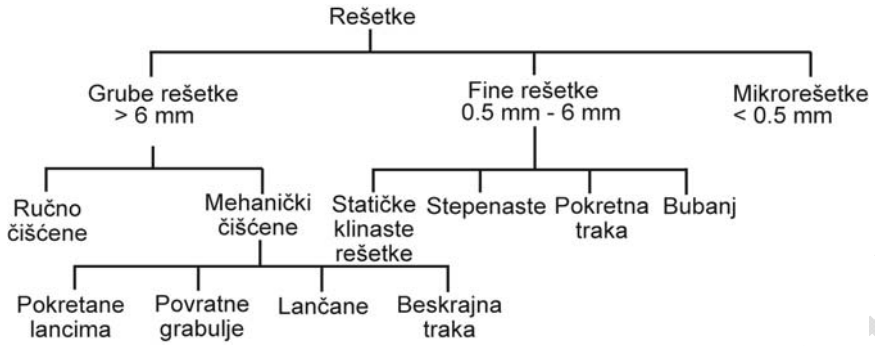
Slika 51. Izgled rešetke u radu

Svi aspekti uklanjanja na rešetkama, transport i odlaganje moraju se uzeti u obzir pri primeni ovih istih uključujući (1) zahtevani stepen uklanjanja na rešetkama zbog potencijalnog efekta na nizvodne procese tretmana, (2) zdravlje i bezbednost operatera, jer rešetke mogu sadržati patogene organizme i privlačiti insekte, (3) potencijal za razvojem mirisa, (4) zahteve za rukovanjem, transportom pre odlaganja (uklanjanje organskih materija pranjem i smanjenje sadržaja vode primenom pritiska) i (5) opcije odlaganja. Prema tome, zahteva se integrisani pristup kako bi se postiglo efikasno upravljanje.

Tipovi obično korišćenih rešetki u tretmanu otpadnih voda prikazani su na slici 52. Dva opšta tipa rešetki, gruba i fina, se koriste u preliminarnom tretmanu. Fine rešetke se takođe mogu koristiti kao alternativni primarni proces ili za uklanjanje dodatne organske materije iz toka mulja a pre obrade muljeva. Mikrorešetke se koriste pre svega za uklanjanje rezidualnih čvrstih materija iz tretiranih efluenata. Delovi rešetki se mogu sastojati od paralelnih poluga, šipki ili žica, žičanih mreža, od perforiranih ploča, a otvori mogu biti bilo kog oblika, ali su obično

DO NOT COPY

kružni ili pravougaoni. Rešetke sastavljene od paralelnih poluga ili šipki su obično nazvane grube rešetke i koriste se za uklanjanje grubog čvrstog ma-terijala. Fine rešetke se sastoje od perforiranih ploča, klinastih žičanih elemenata i žičanih tkanina koje imaju manje otvore.



Slika 52. Opšta klasifikacija tipova rešetki korišćenih u tretmanu otpadnih voda

5.1.1 Grube rešetke

U tretmanu otpadnih voda, grube rešetke se koriste da zaštite pumpe, ventile, cevovode i druge dodatke od oštećenja i zapušavanja krpama ili velikim ostacima. Tipično, grube rešetke prethode finim kako bi ih zaštitile od oštećenja velikim ostacima. Industrijska postrojenja za tretman ne zahtevaju nužno grube rešetke, zavisno od karaktera otpada. Spram metode korišćene za njihovo čišćenje, grube rešetke su dizajnirane da se čiste ili ručno ili mehanički (slika 53).

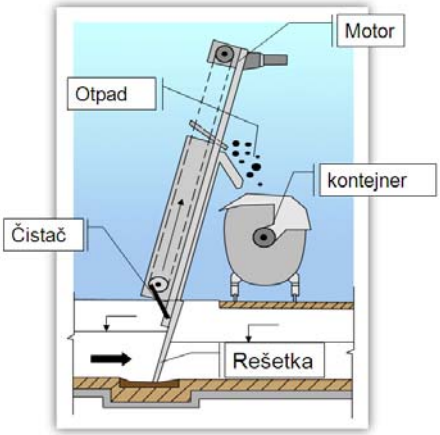


Slika 53. Izgled rešetke. Levo novije rešenje, desno staro rešenje

Kanal za rešetke treba da bude takav da spreči akumuliranje peska i drugih teških materijala u kanalu pre samih rešetki. Pod kanala treba biti u nivou ili treba imati nagib na dole kroz rešetke bez džepova gde bi se materijal mogao zadržavati. Poželjno je da kanal bude postavljen normalno u odnosu na šipke samih rešetki, kako bi se obezbedila uniformna distribucija čvrstih materijala i tok na rešetkama. Dizajn mehanički čišćenih rešetki se razvio u cilju smanjenja problema tokom rada i obrađivanja nakupljenog otpada i kako bi se unapredile mogućnosti uklanjanja materijala. Većina novodizajniranih mehaničkih rešetki u velikoj meri primenjuje materijale otporne na koroziju, uključujući čelik i plastiku. Mehanički čišćene rešetke su podeljene u četiri osnovna tipa: (1) pokretanje lancima (slika 54), (2) povratne grabulje, (3) lančane i (4) grabulje sa kontinualnom trakom.[19]

DO NOT COPY

Faktori koji se moraju razmotriti prilikom instalacije grubih rešetki uključuju: (1) lokaciju; (2) brzinu toka vode kroz rešetke; (3) veličinu otvora između rešetki ili veličinu mreže; (4) gubitak kroz rešetke, (5) rukovanje rešetkama, obradu i odlaganje i (6) kontrolu. Kod ručno čišćenih instalacija veoma je bitno da brzina priticanja bude ograničena na oko 0,45 m/s pri prosečnom protoku kako bi se obezbedila adekvatna zona rešetke za akumulaciju materijala između grabulja. Dodatni prostor za ograničavanje brzine može biti postignut proši-rivanjem kanala ili postavljanjem rešetke pod tupljim uglom kako bi se povećala uronjena površina. Kako se materijal na rešetki nakuplja, delimično se zapušavaju rešetke, što dovodi do podizanja nivoa vode, potapajući nove površine rešetke. Strukturni dizajn rešetki treba da bude adekvatan da speči kolaps ukoliko dođe do potpunog zapušavanja.



Slika 54. Elementi za čišćenje pričvršćeni na lančani pogon; grabulje, četke, plastični brisači

5.1.2 Fine rešetke

Primena finih rešetki obuhvata širok spektar tretmana i uključuje preliminarni tretman, primarni tretman (kao zamena primarnim izbistrivačima), i tretman kombinovanih kanalizacionih preliva. Fine rešetke takođe mogu biti korišćene da uklone čvrste čestice iz primarnog efluenta koji može da izazove zapušavanje u kapajućim filtrima ili membranama kod membranskih bioreaktora. One takođe mogu biti korišćene za uklanjanje čvrstih materija iza toka mulja pre daljeg tretmana mulja (bioostatak).

Rešetke za preliminarni i primarni tretman. Fine rešetke korišćene za preliminaran tretman su (1) statičke žice (fiksirane), (2) rotacioni bubanj, (3) pokretni traka, (4) stepenasta rešetka. Tipično, otvori variraju od 0,2-6 mm. Fine rešetke mogu biti korišćene da zamene primarni tretman na malim postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda, do 0,13 m^3/s. Mreža od nerđajućeg čelika ili klinasto oblikovane šipke su korišćene kao medijum za rešetku. Napravljene su za kontinualno uklanjanje sakupljenih čvrstih materija, dopunjene vodenim mlaznicama kako bi se materijal rešetki održavao čistim. Gubitak kroz rešetke je u opsegu od 0,8-1,4 metra.

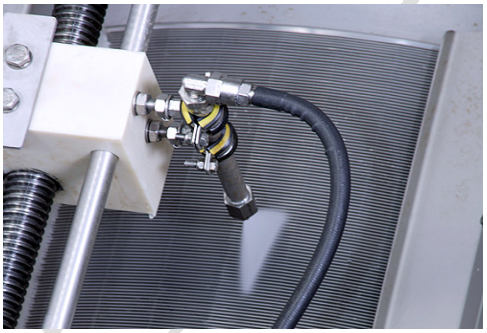
Statičke rešetke sa klinastim žicama obično imaju otvore od 0,2-1,2 mm i dizajnirane su za protoke od 400-1200 $l/min{\cdot}m^2$ površine rešetke. Gubitak je u opsegu od 1,2-2 m. Medijum sa klinastom žicom se sastoji od malih klinasto oblikovanih šipki od nerđajućeg čelika sa ravnim delom šipke koji je postavljen nasuprot toku vode. Znatan deo poda je potreban za instalaciju i rešetke moraju biti očišćene jednom ili dva puta dnevno sa toplom vodom pod pritiskom, parom, ili odmašćene kako bi se uklonila nakupina masti. Statičke rešetke sa klinastim žicama su generalno primenjive na manja postrojenja ili industrijske instalacije.[66]

DO NOT COPY

Bubanjske rešetke sa klinastim žicama – rešetke bubanjskog tipa sa klinastim žicama i rešetkastog medijuma postavljene su na cilindar koji se rotira u kanalu (sl. 55). Konstrukcija varira, prvenstveno sa pravcem toka kroz rešetkasti medijum. Najčešće, otpadna voda teče ili u jedan kraj bubnja (jedinični ulaz) pa prolazi kroz rešetku ili sa obe strane (dupli ulaz) pa kroz rešetke. U oba slučaja materijal se sakuplja na unutrašnjoj površini. Kako bubanj rotira, ostaci sakupljeni sa unutrašnje strane rešetke podižu se iznad operativnog poda, iznad bunkera sa ostacima lociranih unutar strukture rešetke. Ostaci se spiraju serijom mlaznica (slika 56). Sakupljeni ostaci i voda od pranja prelaze u sistem za rukovanje čvrstom materijom. U drugom slučaju, otpadna voda se ispušta u vrh jedinice i prolazi u unutrašnjost sa sakupljanjem čvrste materije na spoljašnjem delu. Međutim, ovako dizajnirane rešetke treba koristiti samo pri niskim protocima.[68]



Slika 55. Fina rešetka od nerđajuće čelične žice



Slika 56. Mlaznica za ispiranje bubnja rešetke

Rešetke sa pokretnom trakom – ove rešetke se koriste kao fine rešetke za otpadne vode koje ulaze na postrojenje ili za sekundarni efluent ispred tercijarnog membranskog sistema. Kod tipične primene, voda koja prolazi kroz rešetke će proći kroz otvore ispred rešetke i onda iz unutrašnjosti rešetke, kroz panele rešetke izvan samog tela rešetke pri čemu dolazi do potpunog odvajanja influenta i efluenta. Kako traka od panela rešetke rotira, ostatak sakupljen u unutrašnjosti rešetke podiže se iznad poda elevatorima, gde se pere od ostataka unutar glavnog dela rešetke. Ostatak pada pod dejstvom gravitacije na opremu koja služi za njihovo dalje rukovanje. Rešetke mogu biti kontrolisane automatski ili ručno.[23]

Stepenaste rešetke se sastoje od dva stepenasta seta tankih vertikalnih ploča, jedne fiksirane i jedne pokretne. Fiksirani i pokretni stepenasti plato se smenjuju preko širine otvorenog kanala i zajedno formiraju jednu rešetku. Pokretni paneli rotiraju vertikalno. Kroz ove pokrete, čvrste materije zarobljene na prednjoj strani rešetki se automatski podižu na sledeći stepenik, i na kraju se transportuju na vrh rešetke gde se ispuštaju u kolekcioni levak. Cirkularni obrazac pokretnih ploča omogućava samočišćenje u svakom koraku. Normalni raspon otvora između ploča rešetke je 3-6 mm, svakako na raspolaganju su i otvori manji od 1 mm. Čvrste materije zahvaćene na rešetki formiraju filtarski sloj, koji unapređuje performanse uklanjanja čvrstih materija iz septičnog otpada, primarnog mulja ili digestiranih bioostataka.



Slika 57. Stepenaste rešetke

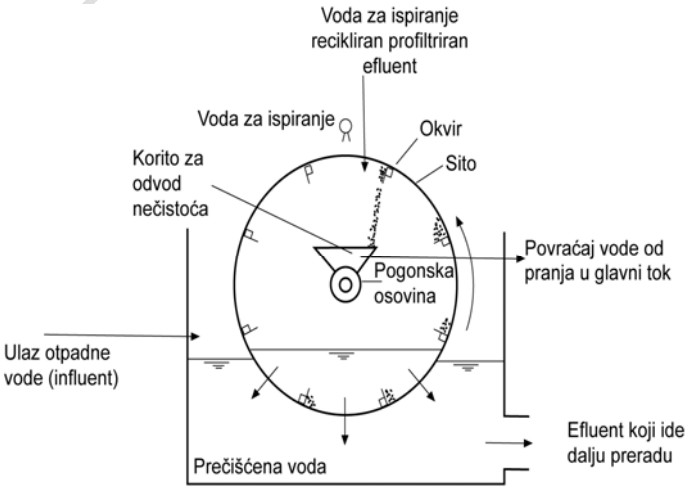
DO NOT

Fine rešetke za kombinovani kanalizacioni preliv. Rešetke su takođe razvijane specifično za uklanjanje flotirajućih i drugih čvrstih materija iz kombinovanih kanalizacionih preliva. Osnovni tip uključuje horizontalne rešetke, rešetke sa tangencijalnim protokom i bubanjske rešetke. Horizontalne rešetke su montirane kao ustava, sastavljene od uskih šipki od nerđajućeg čelika. Čvrste materije su zarobljene na rešetki, i kako nivo otpadnih voda raste u kanalu usled nahvatanih nečistoća na rešetki, grabulje za čišćenje rešetke se automatski pokreću kako bi uklonile nakupljene nečistoće. Nosač grabulja se kreće napred i nazad preko rešetke „češljajući" nakupljenu čvrstu materiju. Zupci grabulja nose čvrste materije na kraj rešetki u deo za odlaganje ili u kanal sa otpadnim vodama prema postrojenju za tretman otpadnih voda ili u jamu za sakupljanje čvrstih materija (vidi sliku 54).

5.1.3 Mikrorešetke

Mikrorešetke uključuju upotrebu varijabilnih sporih, kontinualnih sa protivstrujnim pranjem, rotirajućih bubanjskih rešetki koje rade pod uslovima gravitacionog toka. Filtrirajući materijal ima otvore od 10 do 35 mikrona i smešten je na obode bubnja. Otpadna voda ulazi na otvoreni kraj bubnja i teče napolje kroz materijal bubanjske rotirajuće rešetke. Sakupljene čvrste materije su protivstrujno prane mlaznicama pod visokim pritiskom. Osnovna funkcija mikrorešetki je da uklone suspendovane čestice iz sekundarnog efluenta i iz stabilizacionih jezera. Tipično uklanjanje suspendovanih čestica postignuto sa mikrorešetkama je u opsegu od 10-80%, sa prosekom od 55%. Problemi koji se sreću kod mikrorešetki uključuju nepotpuno uklanjanje čvrstog materijala i nemogućnost da se isprate varijacije u sadržaju čvrstih materija. Smanjenje brzine rotacije bubnja i ređe ispiranje rešetki rezultuje povećanim efikasnostima uklanjanja ali i u smanjenom kapacitetu[20].

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 (sl. 58). Mikrorešetke (sita) su opremljena sa jedinicom za povratno pranje koja služi za uklanjanje nagomilanih suspendovanih materija. Prečišćena voda se sakuplja u levku ili koritu koje je montirano unutar sita i reciklira sa u drugim procesima. Voda koja se koristi za povratno pranje je recikliran profiltriran efluent i predstavlja oko 3-5% od ukupnog protoka.[19, 69]



Slika 58. Rotirajuće mikrosito

DO NOT COPY

Funkcionalan dizajn mikrorešetki uključuje (1) karakterizaciju suspendovanih čestica uzimajući u obzir koncentraciju i stepen flokulacije, (2) odabir parametara dizajna koji neće samo obezbediti dovoljan kapacitet kako bi se postigla maksimalna hidraulička opterećenja sa kritičnim osobinama čvrste materije već i ispunjavanje zahteva za radne performanse preko očekivanog opsega hidrauličkog i opterećenja čvrstim materijama i (3) obezbeđivanje protivstrujnog pranja i čišćenja postrojenja kako bi se održavao kapacitet rešetki. Usled varijabilnih performansi rešetki, preporučuju se pilot studije, posebno ukoliko su jedinice korišćene za uklanjanje čvrstih materija iz efluenta stabilizacionih jezera, a koji mogu sadržati značajne količine algi.

5.2 Gravitaciono taloženje

Uklanjanje suspendovanih i koloidnih materijala iz otpadne vode gravitacijom je jedan od najšire korišćenih fizičkih procesa u tretmanu otpadnih voda. Tipovi gravitacijskih fenomena korišćenih u tretmanu otpadnih voda dati su u tabeli 24. Taloženje (sedimentacija) je termin korišćen za odvajanje suspendovanih čestica koje su teže od vode, gravitacijskim taloženjem. Termin sedimentacija i taloženje su korišćeni kao sinonimi. Sedimentacioni bazen se može nazvati i sedimentacioni tank, izbistrivač, taložni bazen ili taložni tank. Ubrzano gravitacijsko taloženje uključuje uklanjanje čestica u suspenziji gravitacionim taloženjem u polju ubrzanog toka.[70]

Sedimentacija je korišćena za uklanjanje šljunka, ukupnih suspendovanih čestica u primarnom taložnom bazenu, uklanjanje bioloških flokula u taložnom bazenu aktivnog mulja i hemijsko uklanjanje flokula kada se koristi hemijska koagulacija. Sedimentacija je takođe korišćena za koncentracije čvrste materije u ugušćivačima mulja. U većini slučajeva, primarna svrha je proizvodnja izbistrenog efluenta, ali je takođe neophodno proizvesti mulj sa koncentracijom čvrstih materija tako da se njime može lako rukovati i da se može lako tretirati. Na osnovu koncentracije i tendencije čestica da interreaguju, postoje četiri tipa gravitacionog taloženja: (1) diskretne čestice, (2) flokulantno, (3) otežano (takođe zvano zonalno) i (4) kompresiono.

Taloženje diskretnih, neflokulirajućih čestica može biti analizirano sredstvima klasičnih zakona sedimentacije Njutna i Stoksa. Njutnov zakon opisuje terminalnu brzinu čestica izjednačavajući gravitacionu silu čestica frikcionom otporu ili teretu. Gravitaciona sila je data:

$$F_G = (\rho_p - \rho_w) g\, V_p$$

gde su: F_G = gravitaciona sila, kg·m/s^2;
ρ_p = gustina čestice, kg/m^3;
ρ_w = gustina vode, kg/m^3;
g = ubrzanje usled gravitacije, 9,81 m/s^2;
V_p = zapremina čestice, m^3.

Sila trenja zavisi od brzine čestica, gustine fluida, viskoziteta fluida, dijametra čestica i koeficijenta otpora,C_d (bezdimenzione veličine) i data je jednačinom:

$$F_d = \frac{C_d \cdot A_p \cdot \rho_w \cdot v_p^2}{2}$$

DO NOT COPY

gde su: F_d = sila trenja, kg·m/s^2;
C_d = koeficijent otpora, (bezdimenzioni);
A_p = poprečni presek ili projektovana oblast čestice u pravcu toka, m^2;
v_p = brzina taloženja čestica, m/s.

Tabela 24. Tipovi gravitacionih fenomena korišćenih u tretmanu otpadnih voda[19]

Tip separacionog fenomena	Opis	Primena/pojavljivanje
Taloženje diskretnih čestica	Odnosi se na taloženje čestica u suspenziji niske koncentracije čvrste materije gravitacijom u polju konstantnog ubrzanja. Čestice se talože kao individualni entiteti, i nema značajne interakcije sa susednim česticama.	Uklanjanje šljunka i čestica peska iz otpadne vode.
Taloženje flokulisanjem	Odnosi se na razređene suspenzije čestica koje se sjedinjuju ili flokulišu tokom operacije taloženja. Sjedinjavanjem, raste masa čestica i brzina taloženja je veća.	Uklanjanje dela TSS u netretiranoj otpadnoj vodi u primarnim taložnicima i u gornjim delovima sekundarnih taložnika. Takođe uklanja hemijske flokule u taložnicima.
Balastno taloženje flokulanata	Odnosi se na dodavanje inertnog balastnog agensa i polimera u parcijalno flokulisanu suspenziju kako bi se unapredilo brzo taloženje i poboljšala redukcija čvrste materije. Deo povraćenog balastnog agensa je recirkulisan u proces.	Uklanjanje dela TSS u netretiranoj otpadnoj vodi, otpadnoj vodi iz kombinovanih sistema i industrijskoj otpadnoj vodi. Takođe redukuju se BPK i fosfor.
Otežano taloženje (takođe nazvano zonalno taloženje)	Odnosi se na suspenzije srednje koncentracije, u kojima su međučestične sile dovoljne da ometaju taloženje susednih čestica. Čestice teže da se zadrže na fiksiranim pozicijama u odnosu jedna na drugu, i masa čestica se taloži jedinstveno. Granica čvrsto-tečno se razvija na vrhu istaložene mase.	Dešava se u sekundarnim taložnicima korišćenih u kombinaciji sa postrojenjima za biološki tretman.
Kompresiono taloženje	Odnosi se na taloženje kod kog je koncentracija čestica takva da se formira struktura i dalje taloženje se dešava kompresijom te strukture. Kompresija se odigrava od težine čestica, koje su konstantno dodavane strukturi sedimentacijom iz tečnosti supernatanta.	Obično se dešava u nižim slojevima dublje mase čvrstih čestica i bioostatka, kao što je dno dubokih sekundarnih taložnika i u postrojenjima za ugušćivanje.
Ubrzano gravitacijsko taloženje	Uklanjanje čestica u suspenziji gravitacijskim taloženjem u polju ubrzanja.	Uklanjanje šljunka i čestica peska iz otpadne vode.
Flotacija	Uklanjanje čestica u suspenziji koje su lakše od vode flotacijom vazduhom ili gasom.	Uklanjanje masnoća i ulja, lakog materijala koji pluta, ugušćivanje suspenzija čvrste materije.

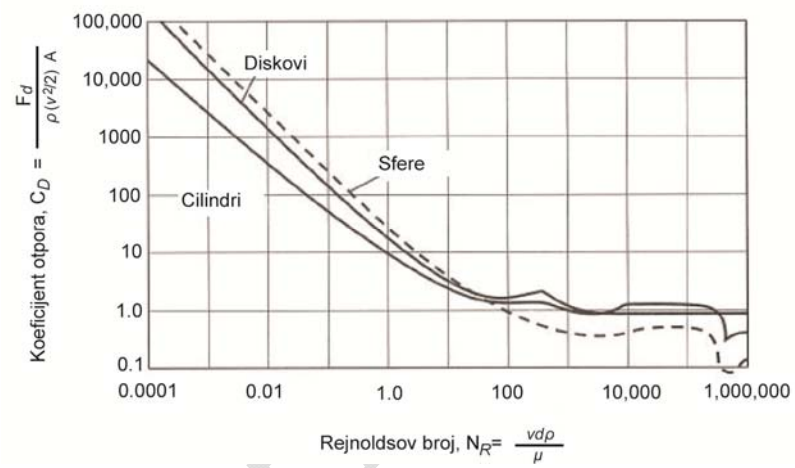
DO NOT COPY

Izjednačavanje gravitacione sile sili trenja za sferne čestice je doprinos Njutnovom zakonu:

$$v_{p(t)} = \sqrt{\frac{4g}{3C_d}\left(\frac{\rho_p - \rho_w}{\rho_w}\right)d_p} \approx \sqrt{\frac{4g}{3C_d}\left(s \cdot g_p - 1\right)d_p}$$

gde su: $v_{p(t)}$ = terminalna brzina čestica, m/s;
d_p = dijametar čestice, m;
sg_p = specifična težina čestice, g/cm^3.

Koeficijent otpora C_d ima različite vrednosti zavisno od toga da li je režim protoka koji okružuje česticu laminaran ili turbulentan. Koeficijent otpora za različite čestice je prikazan na slici 59 kao funkcija Rejnoldsovog broja. Na slici se uočavaju tri više-manje različita regiona, zavisno od Rejnoldsovog broja: laminarni ($N_R < 1$), prelazni ($N_R = 1$ do 2000) i turbulentni ($N_R > 2000$).



Slika 59. Koeficijent otpora kao funkcija Rejnoldsovog broja[19]

Iako oblik čestice utiče na vrednost koeficijenta otpora, za čestice koje su približno sferične kriva na slici je aproksimativno data sledećom jednačinom (gornji limit $N_R = 10^4$):

$$C_d = \frac{24}{N_R} + \frac{3}{\sqrt{N_R}} + 0{,}34$$

Rejnoldsov broj, N_R, za taloženje sferičnih čestica je definisan kao:

$$N_R = \frac{\upsilon_p d_p \rho_w}{\mu} = \frac{\upsilon_p d_p}{\upsilon}$$

gde su: υ = kinetički viskozitet, m^2/s;
μ = dinamički viskozitet, N·s/m^2.

Taloženje diskretnih čestica. Kod dizajna sedimentacionih bazena, uobičajena procedura je da se odaberu čestice sa prelivnom brzinom v_c i da se dizajnira bazen tako da sve čestice koje imaju prelivnu brzinu jednaku ili veću od v_c budu uklonjene. Protok pri kojoj se dobija izbistrena voda jednak je:

$$Q = A\, v_c$$

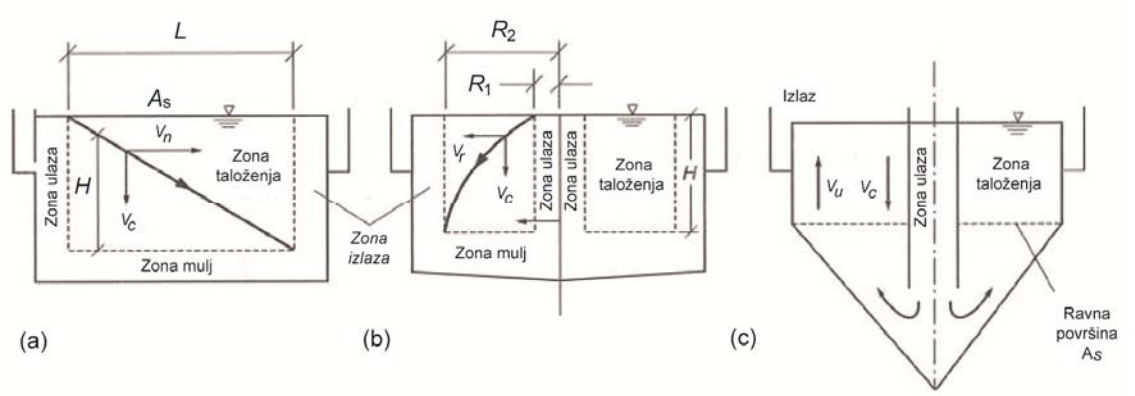
gde su: Q = protok, m^3/s;
A = površina sedimentacionog bazena, m^2;
v_c = brzina taloženja čestica, m/s;

Preuređivanjem prethodne jednačine dobija se: v_c=Q/A= prelivna brzina, $m^3/m^2 \cdot d$. Ovako, kritična brzina je ekvivalentna prelivnoj brzini ili brzini površinskog opterećenja. Dizajn za taloženje diskretnih čestica podrazumeva da je kapacitet toka nezavistan od dubine. Za kontinualnu sedimentaciju, dužina bazena i vreme kada je jedinična zapremina vode u bazenu (vreme zadržavanja) treba biti takvo da se sve čestice sa projektovanom brzinom, v_c, istalože na dnu taložnika.

$$v_c = \frac{\text{dubina}}{\text{vreme zadržavanja}}$$

U realnoj praksi, faktori dizajna moraju biti podešeni da spreče efekte turbulencije ulaza i izlaza, kratke hidraulične spojeve, skladištenje mulja i gradijente brzine usled rada opreme za uklanjanje mulja.

U prethodnoj diskusiji pretpostavljaju se idealni uslovi taloženja. Idealizovano taloženje diskretnih čestica u tri različita tipa taložnih bazena ilustrovano je na slici 60.



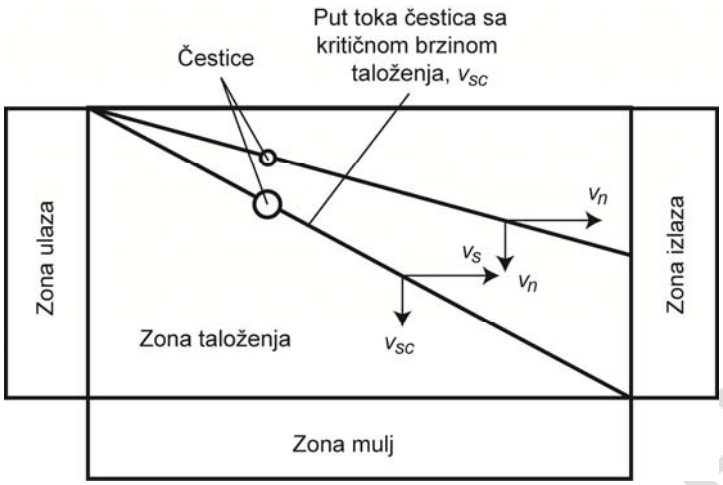
Slika 60. Skice idealog taloženja diskretnih čestica u tri različita tipa taložnika (a) pravugaoni, (b) kružni, (c) sa tokom na gore

Čestice koje imaju brzinu koja je manja od v_c neće biti uklonjene tokom vremena obezbeđenog za taloženje. Pretpostavljajući da su čestice različitih veličina uniformno raspoređene preko cele dubine bazena na ulazu, a analizom putanje čestica (slika 61) može se uočiti da će čestice sa brzinom taloženja manjom od v_c biti uklonjene u odnosu:[19]

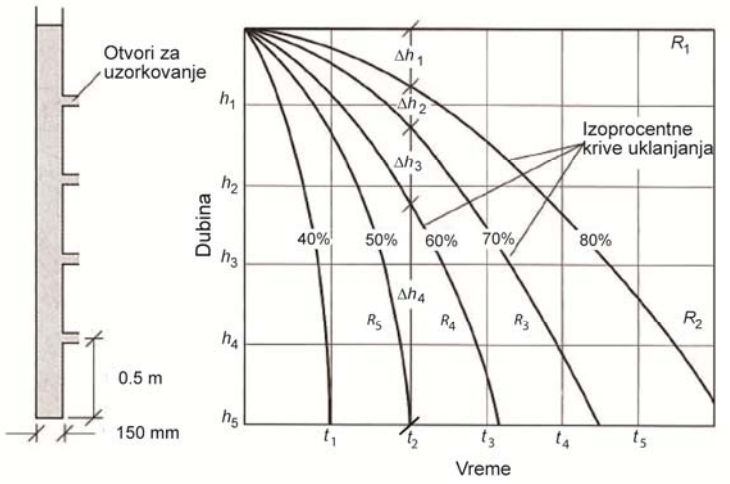
$$X_r = \frac{v_p}{v_c},$$ gde je X_r frakcija uklonjenih čestica sa brzinom taloženja v_p.

U većini suspenzija koje su nađene kod tretmana otpadnih voda, velika gradacija veličina čestica može biti prisutna. Da bi se odredila efikasnost uklanjanja za data vremena taloženja, neophodno je razmotriti ceo opseg brzina taloženja prisutnih u sistemu. Brzine taloženja

čestica mogu biti dobijene upotrebom kolonskih testova taloženja.[20] Podaci o taloženju čestica su korišćeni da se konstruiše kriva brzine taloženja kako je prikazano na slici 62.



Slika 61. Skice analize idealnog taloženja diskretnih čestica



Slika 62. Skice analize flokulantnog taloženja

Za datu brzinu izbistravanja Q gde je Q= v_c·A. Samo one čestice sa brzinom većom od v_c će biti u potpunosti uklonjene. Preostale čestice će biti uklonjene u odnosu v_p/v_c. Ukupna frakcija uklonjenih čestica za kontinualnu distribuciju je data jednačinom:

$$\text{Uklonjena frakcija} = (1 - X_c) + \int_0^{x_c} \frac{v_p}{v_c} dx)$$

gde su: $(1-X_c)$ - frakcija čestica sa brzinom v_p većom od v_c,

$\int_0^{X_c} \frac{v_p}{v_c} dx$ = frakcija uklonjenih čestica sa brzinom v_p manjom od v_c.

Za diskretne čestice unutar datog opsega brzina taloženja, može se koristiti sledeći izraz:

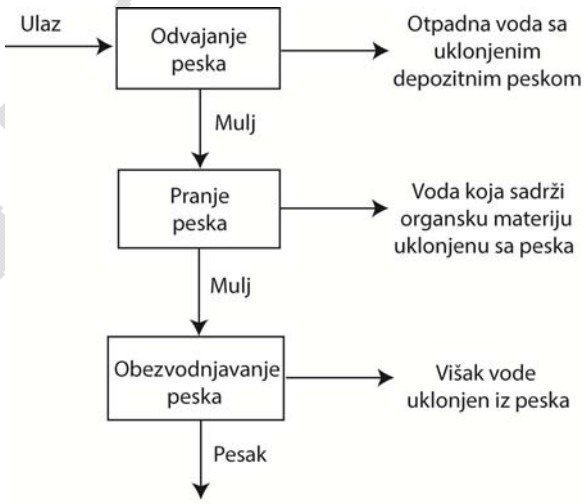
$$\text{Ukupna uklonjena frakcija} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{v_{n_i}}{v_c}(n_i)}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$$

gde je v_{n_i} = srednja brzina čestica u i-tom opsegu brzina

n_i = broj čestica u i-tom opsegu brzina.

5.2.1 Uklanjanje peska iz otpadnih voda

Diskretne čestice u otpadnim vodama se sastoje od peska, šljunka, pepela ili drugih čvrstih materijala koji imaju specifične težine suštinski veće od praškastih organskih čvrstih materija u vodi. Uklanjanje peska i šljunka je neophodno da bi se: (1) redukovalo formiranje teških depozita u aeracionim bazenima, aerobnim digestorima, cevovodima, kanalima; (2) redukovala frekvencija čišćenja digestora uzrokovana prekomernim nagomilavanjem peska i šljunka; i (3) zaštitila pokretna mehanička oprema od abrazije i pratećeg habanja. Uklanjanje peska i šljunka je suštinski važno za opremu sa metalnim površinama, kao što su kominutori, fine rešetke, centrifuge, izmenjivači toplote, i pumpe sa dijafragmom koje rade pod visokim pritiskom. Opšti cilj uklanjanja peska je da se ukloni sav pesak sklon depoziciji tokom normalnog i perioda sa kišnim vremenom kako bi se proizveo krajnji produkt pogodan za odlaganje na deponije. Kako je prikazano na sl. 63 sistem za potpuno uklanjanje peska i šljunka se sastoji od tri zasebna jedinična procesa, svaki sa specifičnim ciljem: (1) odvajanje peska i šljunka; (2) pranje peska i šljunka; i (3) obezvodnjavanje peska i šljunka.[19]



Slika 63. Kompletan sistem uklanjanja peska, uključujući odvajanje, pranje i obezvodnjavanje

Karakteristike otpadnih voda koje sadrže pesak i šljunak će u velikoj meri uticati na odabir i dizajn sistema za uklanjanje peska i šljunka. Separatori peska i šljunka za kombinovane kolektorske sisteme i atmosfersku vodu se takođe razmatraju zajedno sa odvajanjem peska iz primarnog mulja gde uklanjanje peska i šljunka nije korišćeno pre primarne sedimentacije. Odvajanje peska i šljunka iz otpadne vode je obično postignuto u zasebnoj komori za pesak i šljunak dizajniran da fizički odvoji teške čestice peska i šljunka od lakih organskih čvrstih materija. Peskolovi su najčešće locirani nakon rešetki i pre primarnog taložnika kako bi se sprečilo da ostaci sa rešetki utiču na rad i održavanje opreme peskolova. Za ona postrojenja koja koriste kominutore, peskolovi trebaju da budu locirani uzvodno kako bi se smanjilo habanje sečiva. Postoje tri opšta tipa peskolova: peskolov horizontalnog toka, pravugaonog ili kvadratnog oblika, aerisani peskolov ili vrtložni peskolov.

Peskolovi horizontalnog toka. Pravugaoni i kvadratni peskolovi horizontalnog toka se koriste dugo godina. Njihova upotreba je ipak u novim instalacijama ograničena u korist aerisanih ili vrtložnih peskolova.

Pravougaoni peskolovi horizontalnog toka su najstariji tip peskolova sa kontrolom brzine. Podaci dizajna za ovakav peskolov dati su u tabeli 25. Ova postrojenja su dizajnrana da održavaju brzinu blizu 0,3 m/s kao praktičnu i da omoguće dovoljno vremena da se čestice peska i šljunka istalože na dnu bazena. Projektovana brzina će nositi većinu organskih čestica kroz komoru i težiće resuspenziji bilo kojih organskih čestica koje se talože, ali će dozvoliti težim česticama da se istalože. Osnova dizajna pravugaonih peskolova horizontalnog toka je da, pri nepovoljnim uslovima, najlakše čestice taloživog peska i šljunka dostižu gotovo izlaz iz komore. Obično su peskolovi dizajnirani da uklone sve čestice koje će biti zadržane na rešetki za rastojanjem između šipki od 0,21 mm. Dužina kanala je određena dubinom koja je opet u skladu sa brzinom taloženja, poprečni presek je određen protokom i brojem kanala. Dodatna dužina kanala treba biti dodata da dozvoli turbulencije na ulazu i izlazu. Uklanjanje peska i šljunka iz peskolova horizontalnog toka je postignuto obično transportnim trakama sa grebalicama i kanticama. Pužasti transporteri ili elevatori sa kanticama su korišćeni da podignu uklonjeni pesak ili šljunak za pranje i odlaganje. U malim postrojenjima, peskolovi se nekad čiste ručno[20].

Tabela 25. Tipični podaci za dizajn peskolova sa horizontalnim tokom[19]

	SI jedinice		
	Jedinica	**Opseg**	**Tipična vrednost**
Vreme zadržavanja	s	45-90	60
Horizontalna brzina	m/s	0,25-0,4	0,3
Brzina taloženja za uklanjanje:			
0,21 mm materijala	m/min[a]	1,0-1,3	1,15
0,149 mm materijala	m/min[a]	0,6-0,9	0,75
Gubitak u kontrolnom delu kao procenat dubine u kanalu	%	30-40	36[b]
Dodata dužina za turbulenciju za ulaz i izlaz	%	25-50	30

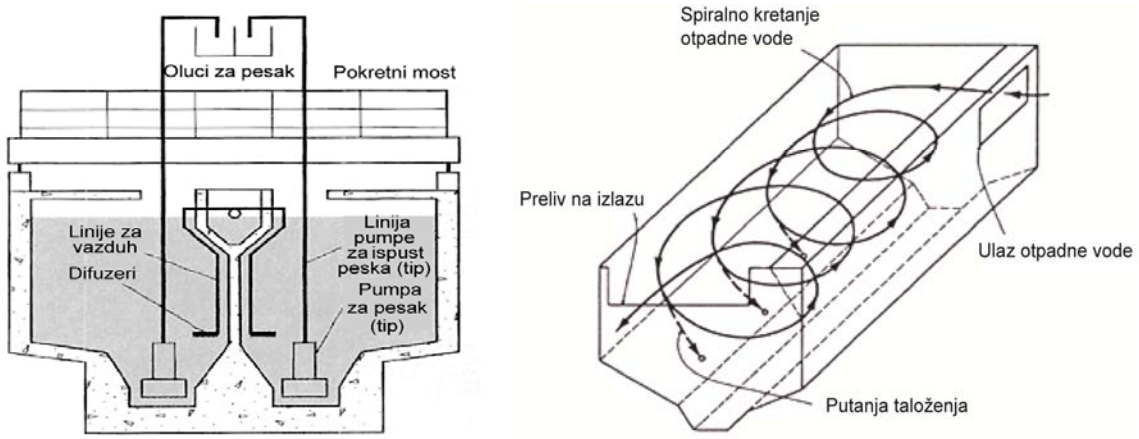
[a]Ukoliko je specifična težina peska i šljunka značajno manja od 2,65, niže brzine trebaju biti primenjene; [b]Za kontrolu Paršalovog suženja.

Kvadratni peskolovi horizontalnog toka se takođe koriste preko 60 godina. Influent je distribuisan preko poprečnog preseka tanka nizom ustava i kapija, i distribuisana otpadna voda teče u pravoj liniji preko tanka i preliva preko ustave u slobodnom padu. Tamo gde se koriste kvadratni peskolovi, generalno je preporučljivo da se koriste najmanje dve jedinice. Ovi tipovi peskolova su dizajnirani na osnovu brzine preliva koje zavise od veličina čestica i temperature otpadne vode. Tipično, ove jedinice su dizajnirane da uklone 95% čestica dijametra 0,15 mm pri najvećem protoku.

Aerisani peskolovi. U aerisanim peskolovima, vazduh se uvodi duž jedne strane pravugaonog bazena kako bi se stvorio spiralni tok normalan na tok kroz bazen. Otpadna voda će se kretati

DO NOT COPY

kroz bazen spiralnom putanjom i napraviće dva ili tri prolaza preko dna bazena pri maksimalnim protocima i više prolaza pri srednjim protocima. Teže čestice peska i šljunka talože se na dnu bazena. Lakše, uglavnom organske čestice ostaju u suspenziji i prolaze kroz bazen. Brzina uvijanja ili mešanja određuje veličinu čestica date specifične težine koje će biti uklonjene. Ukoliko je brzina protoka prevelika, pesak i šljunak će biti izneti iz peskolova, a ukoliko je preniska organski materijal će biti uklonjen sa peskom i šljunkom. Količina vazduha se lako podešava. Sa odgovarajućim podešavanjem, gotovo 100% taloživih čestica će biti uklonjeno i kasnije oprano (sl. 64).



Slika 64. Tip sistema za uklanjanje peska sa aerisanim peskolovom sa pokretnim mostom. Leva slika: pumpe montirane na pokretni most za uklanjanje peska iz levka za pesak (difuzeri prave spiralni obrazac toka); desna slika prikaz kretanja otpadne vode kroz peskolov[19]

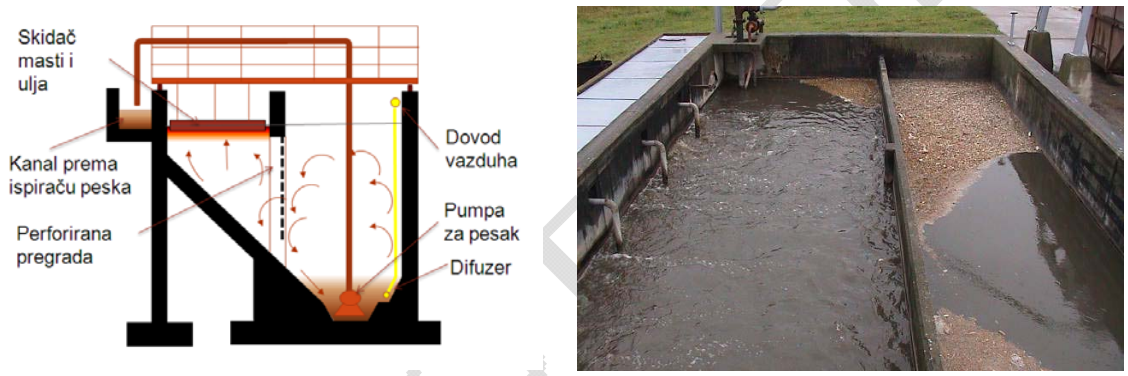
Aerisani peskolovi su dizajnirani da uklone čestice prečnika 0,21 mm ili veće, sa 2-5 min perioda zadržavanja pri maksimalnom protoku. Poprečni presek bazena je sličan onom obezbeđenom za spiralnu cirkulaciju u aeracionim tankovima sa aktivnim muljem, s tim što je levak za sakupljanje oko 0,9 m dubok sa strmim stranama koje se nalaze duž jedne strane bazena ispod difuzera za vazduh. Difuzeri za vazduh su locirani oko 0,45 do 0,6 m iznad nivoa dna. Žljebovi kod influenta i efluenta su često korišćeni za hidrauličku kontrolu i poboljšanu efikasnost uklanjanja peska i šljunka. Kako bi se utvrdio zahtevani gubitak kroz bazen, ekspanzija zapremine mora biti uzeta u obzir.

Uklanjanje peska i šljunka iz aerisanih komora može biti ostvareno korišćenjem kantica za grabljenje koje putuju duž šine koja se nalazi iznad same komore. Druge instalacije su opremljene sa transporterima sa lancima i kanticama, koji se celom dužinom nalaze u jedinici za sakupljanje, i pomeraju pesak i šljunak na kraj korita i podižu ga kontinualno iznad nivoa otpadne vode. Vijačasti transporteri, tubularni transporteri, mlazne pumpe, i vazdušni podizači su takođe korišćeni za uklanjanje peska i šljunka. Oprema za uklanjanje peska i šljunka za aerisane komore je podvrgnuta istom habanju, kao što je to slučaj sa jedinicama sa horizontalnim tokom.

Pumpe za pesak i šljunak su uronjene u komoru i putuju celom dužinom, pumpajući pesak i šljunak u stacionarno korito za sakupljanje peska i šljunka. Pumpe mogu da rade kontinualno ili mogu biti programirane da rade u ciklusima u zavisnosti od vremena i protoka. U drugim

slučajevima, strugači pričvršćeni na pokretni most su korišćeni u kombinaciji sa vazdušnim podizačima kako bi gurali teže akumulacije peska i šljunka u jamu na strani ulaza u peskolov gde se uklanja korišćenjem pumpi. Strugač je instalisan na okretnoj ručici i podignut tokom obrnute putanje mosta. Korita koja zaprimaju ispumpani pesak i šljunak moraju biti dizajnirani da izdrže abraziju.

Aerisani peskolovi mogu biti dizajnirani, ili postojeći modifikovani da omoguće uklanjanje masti/skrame (slika 65). U ovoj primeni, pregradni zid prolazi uzdužno kroz aerisani peskolov. Pregradni zid se nastavlja ispod površine vode i odvaja tank u dva paralelna kanala, kanal za pesak i kanal za mast. Vazduh koji se podiže zahvata i iznosi mast na površinu gde je spiralni hvatač pokreće preko peskolova ka longitudinalnom žljebu. Lakše čestice masnoće se kreću kroz otvore žljeba u kanal za masnoću. Teže čestice peska se talože i kreću nadole, gde se sakupljaju u levak kanala na dnu, slično konvencionalnim aerisanim peskolovima. Masnoća sakupljena u kanalima se kontinualno pokreće vazdušnim/vodenim mlazevima ka ispusnom kraju kanala, gde se sakupljena masnoća uklanja propelerima za uklanjanje masnoća.



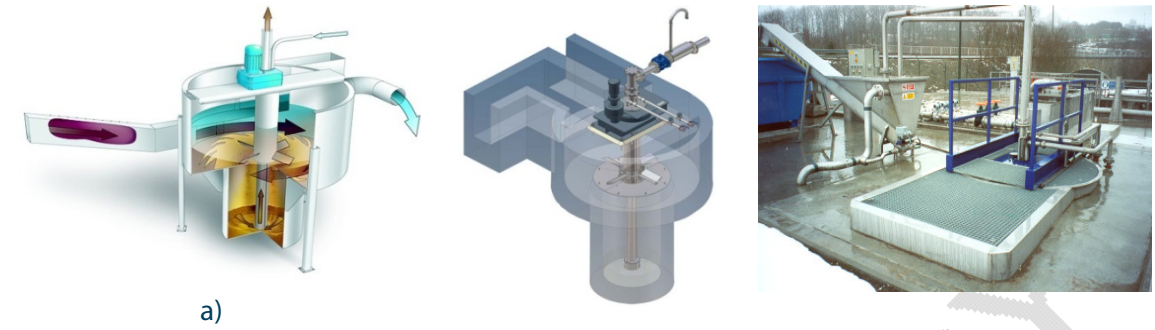
Slika 65. Aerisani peskolov – hvatač masti

Ulazna otpadna voda može sadržati sastojke, koji kada su podvrgnuti mešanju vazduhom mogu biti uklonjeni iz otpadne vode. Tamo gde je otpadna voda zadržana u kanalizacionom sistemu dugo vremena, posebno u toplim klimama, H_2S i drugi gasovi neprijatnog mirisa mogu biti ispušteni iz aerisanih peskolova. U oblastima gde se industrijska otpadna voda ispušta u gradski kanalizacioni sistem, oslobađanje volatilnih organskih komponenti se mora uzeti u obzir jer ove supstance mogu predstavljati zdravstveni rizik za radnike na postrojenju. Gde su emisije velike, mogu se zahtevati pokrovi ili peskolovi koji nemaju aeraciju.

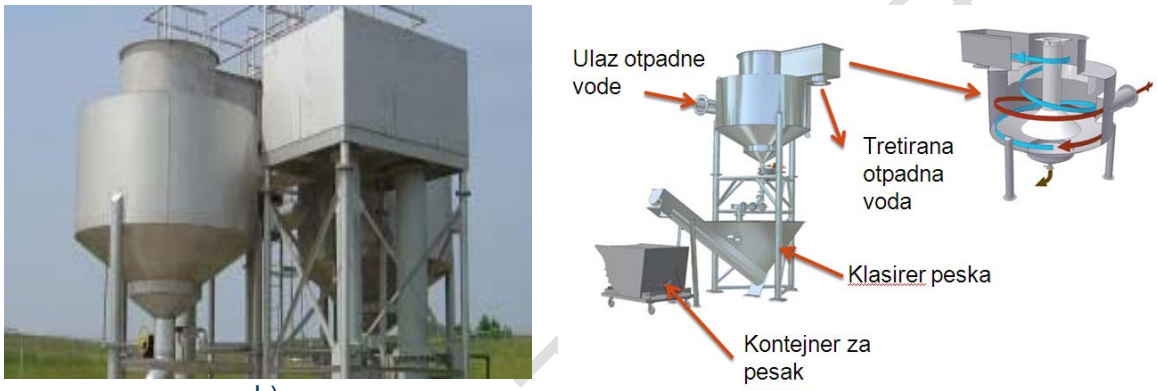
Peskolovi vrtložnog tipa. Pesak i šljunak se takođe uklanjaju u aparatima koji koriste centrifugalnu silu za razdvajanje čvrstih čestica od otpadne vode. Postoje tri tipa aparata (slika 66) koje koriste ovaj način toka.

Mehanički indukovani vrtlog. U jedinici sa mehanički indukovanim vrtlogom (sli. 66a) otpadna voda je usmerena na jedinicu sa vrtlogom sa dugim, pravim ulaznim kanalom koji je dizajniran da vodi tok otpadne vode u jedinicu sa vrtlogom, dok su pesak i šljunak usmereni nadole. Tangencijalni ulaz je poboljšan rotirajućim turbinskim impelerima unutar aparata, što uzrokuje da se pesak i šljunak kreću duž ravnog dna prema centru, gde prolazi ispod separatorne ploče u levak sa peskom i šljunkom u vidu kaše, dok se lakša organska materija održava u suspenziji i izvedena je na površinu gde napušta aparat kroz tangencijalni izlaz. Sadržaj levka za pesak i

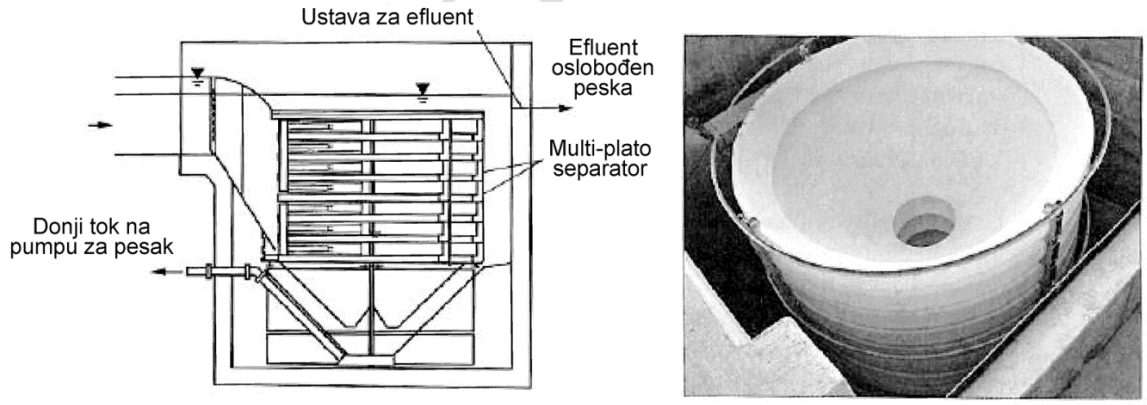
šljunak je održavan ufluidizovanom stanju propelerima aksijalnog toka ili dodatnim vodenim mlaznicama.



a)



b)



c)

Slika 66. Peskolovi kružnog (vorteks) tipa: (a) šematski prikaz mehaničkog peskolova - pogled na tipičnu instalaciju, (b) šematski prikaz hidrauličkog separatora (c) presek kroz Eutek HeadCell® peskolov sa sedam kaseta, i pogled na Eutek HeadCell® peskolov

Hidraulički indukovani vrtlog. Kod hidraulički indukovane vrtložne jedinice, vrtlog je generisan tokom koji ulazi u jedinicu bez ikakve mehaničke rotirajuće naprave (sl. 66b). Otpadna voda je usmerena u jedinicu dugim, pravim ulaznim kanalom i ulazi tangencijalno u cilindričnu jedinicu, uzrokujući da se sadržaj rotira sporo oko vertikalne ose. Tok se kreće spiralno oko obima, omogućavajući česticama peska da se istalože. Interne komponente usmeravaju glavni tok dalje od perimetra i nazad u sredinu gde se efluent oslobođen peska ispušta blizu centra

jedinice u kanal za efluent. Težak pesak i šljunak se kreću niz spiralni put do centra gde prolazi ispod centralnog konusa do levka za pesak i šljunak.

Vrtložni peskolov sa više kaseta se sastoji od više složenih kaseta koje povećavaju površinu i minimizuju taložne razdaljine (sl. 66c). Ovo omogućava veoma kompaktnu instalaciju sa malim gubicima. Tok je direktan u jedinicu sa više kaseta preko distributera influenta koji napaja manifold koji ravnomerno distribuira influent tangencijalno u sistem sa više kaseta. Tangencijalni unos uspostavlja hidraulički izazvan vrtlog gde se pesak taloži gravitacijski duž nagiba u svakoj kaseti i kroz otvor u centru što omogućava sakupljanje peska iz svake kasete u jedno dno koje se nalazi ispod centra jedinice. Efluent oslobođen peska otiče iz prostora između kaseta i u okolni bazen gde potom izlazi preko ustave.

Pranje peska i šljunka. Teže organske materije se obično istalože sa peskom i šljunkom, a uređaji za pranje peska i šljunka se koriste da omoguće drugu fazu separacije volatilnih čvrstih materija. Pesak i šljunak odvojeni iz glavnog toka otpadne vode, su transportovani u vidu mulja na proces pranja kako bi se uklonio organski materijal. Neopran pesak i šljunak može da sadrži 50% ili više praškastog, organskog materijala, izrazito neprijatnog mirisa i može privući insekte i glodare. Cilj procesa pranja peska i šljunka je da se dobije čist pesak i šljunak sa niskim sadržajem volatilnih čvrstih materija. Tipično, može se očekivati da sistem za pranje peska i šljunka rezultuje u čistom pesku sa sadržajem volatilnih čvrstih čestica manjim od 20%, dok se zadržava barem 95% depozitnog peska. Poznata su dva glavna tipa perača peska. Jedan tip se oslanja na nagnute potopljene grabulje koje obezbeđuju potrebno mešanje za separaciju peska i šljunka od organskog materijala, i, u isto vreme, podiže oprani pesak i šljunak do mesta ispusta iznad nivoa vode. Drugi tip koristi navoj pod uglom i pokreće pesak uz strmu ravan. Oba tipa mogu biti opremljena sa vodenim prskalicama kako bi se sprovelo čišćenje. Hidrociklon separatori su često instalisani na ulazu u perače peska kako bi se unapredilo odvajanje peska i uklanjanje organskog materijala.



Slika 67. Uređaj za pranje peska

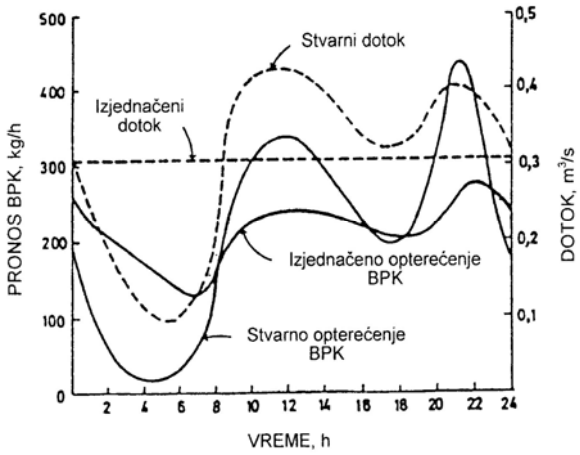
5.3 Egalizacija otpadnih voda

Izjednačavanje protoka se koristi za smanjenje varijabilnosti protoka i sastava otpadnih voda. Poboljšana efikasnost i kontrola postrojenja su moguće kada se sve operacione jedinice izvode pri uniformnim uslovima protoka. Ako postoji širok opseg varijacija u sastavu protoka tokom vremena, može doći do ozbiljne degradacije efikasnosti celokupnog tretmana kao i performansi procesa. Ove varijacije u sastavu otpadnih voda mogu biti zbog mnogih razloga, uključujući cikličnu prirodu industrijskih procesa, iznenadne pojave olujnih događaja i sezonske varijacije. Da bi se smanjile ove varijacije, egalizacioni bazeni su obezbeđeni na početku tretmana otpadnih voda. Influent otpadne vode sa promenljivim sastavom prvo ulazi u ovaj bazen a nakon toga kroz ostatak procesa tretmana.[71] Egalizacioni tankovi služe za mnoge

DO NOT COPY

svrhe. Mnogi procesi koriste ove bazene da akumuliraju i konsoliduju manje količine otpadnih voda (slika 68).

Drugi procesi uključuju egalizacione bazene u kontinualnim sistemima za tretman izjednačavanja toka otpadnih voda, tako da otpadna voda na nizvodnom kraju može da se ispusti pri konstantnom protoku. Neke od najvažnijih prednosti ovih egalizacionih bazena su sledeće:



Slika 68. Efekti ujednačavanja protoka na smanjenje oscilacija opterećenja BPK u uslovima potpunog izravnavanja neravnomernosti dotoka otpadne vode

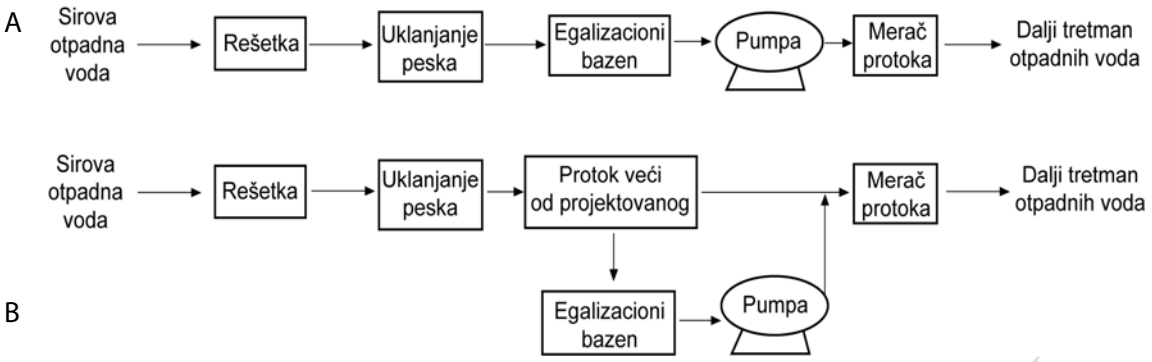
1. izjednačavanje poboljšava efikasnost sedimentacije povećanjem hidrauličkog vremena zadržavanja;
2. efikasnost biološkog procesa može biti povećana zbog jedinstvenih karakteristika protoka i minimiziranja uticaja udarnih opterećenja i toksičnih materija tokom rada;
3. ručna i automatizovana kontrola operacija zavisnih od protoka, kao što su dodavanje hemikalija, dezinfekcija i pumpanje mulja, su pojednostavljene; i
4. tretman otpadnih voda je poboljšan, a smanjenje BPK i mirisa je obezbeđeno ukoliko se za mešanje u egalizacionom bazenu koristi aeracija.

Uređaji za ujednačavanje protoka i opterećenja otpadne vode imaju bazen za ujednačavanje protoka dovoljne zapremine da izravna neravnomernosti protoka u željenom vremenskom periodu, opremu za mešanje (ujednačavanje sastava otpadne vode) i unošenje vazduha u otpadnu vodu (da se ne stvore septični uslovi) i uređaje za evakuaciju otpadne vode iz bazena.

Slika 69 A i B prikazuje tipične rasporede oba tipa prakse egalizacije u odnosu na ostatak operacionih jedinica. U liniji izjednačavanja, 100% influenta (sirove otpadne vode) direktno ulazi u egalizacioni bazen, koji se zatim upumpava direktno na postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda (npr. jedinice primarnog tretmana). Međutim, za bočne linije ili „off line" egalizacije, bazen ne prima direktno dolazne otpadne vode. Umesto toga, prelivanje vode preko prelivne pregrade preusmerava višak dolaznih sirovih otpadnih voda u egalizacioni bazen. Voda se upumpava iz egalizacionog bazena na dalji tretman po potrebi, tj. kada se smanji protok dolazne otpadne vode.[20]

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 otpadne vode 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.[27]

DO NOT COPY



Slika 69. Dve prakse upotrebe egalizacije

5.4 Primarno taloženje

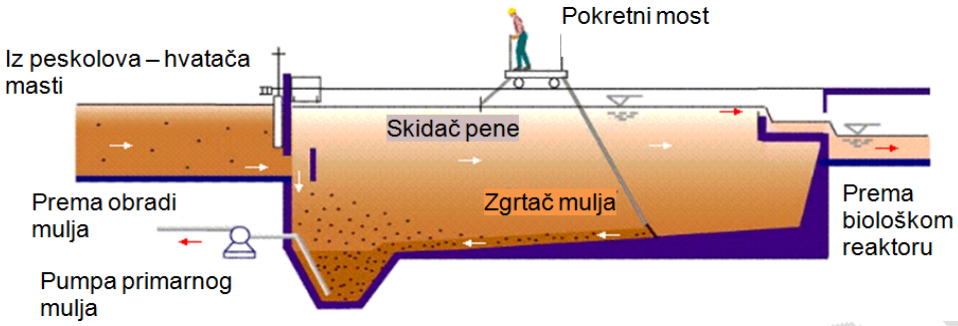
Cilj tretmana taloženjem (sedimentacijom) je da se uklone lako taložive čvrste materije i plivajući materijal nađen u otpadnoj vodi i da se na taj način smanji sadržaj suspendovanih čvrstih čestica. Primarno taloženje je obično prvi korak u daljoj obradi otpadne vode, praćeno uklanjanjem grube čvrste materije i peska. Efikasno dizajniranim i upravljanim primarnim taložnicima može se ukloniti 50-70% suspendovanih čvrstih materija organskog porekla i 25-40% BPK. Taložnici su takođe korišćeni kao retencioni bazeni za atmosferske vode kako bi obezbedio umereni period zadržavanja (10 do 30 min) za prelive iz ili kombinovane kanalizacije ili atmosferske kanalizacije. Svrha taloženja je da ukloni znatne količine organske čvrste materije. Gotovo sva postrojenja za tretman koja imaju primarne taložnike, standardnog kružnog ili pravougaonog dizajna koriste mehaničko čišćenje taložnika od istaloženih suspendovanih materija. Odabir tipa taložne jedinice za date primene je regulisan veličinom instalacije, graničnim vrednostima emisije, lokalnim uslovima, iskustvom i procenama inžinjera. Uvek se postavlja pitanje dva ili više taložnika da bi proces mogao ostati u radu dok je jedan taložnik van upotrebe usled održavanja ili popravke. Kod velikih postrojenja, broj taložnika je određen u velikoj meri samom površinom koju postrojenje zauzima.

Vreme zadržavanja otpadne vode treba da bude dovoljno da omogući gotovo potpuno uklanjanje taloživih čvrstih supstanci. Duže hidrauličko vreme zadržavanja ne poboljšava uklanjanje, može zapravo umanjiti efikasnost uklanjanja suspendovanih materija zbog mogućnosti da otpadna voda postane septična. Opterećenje preliva i vreme zadržavanja varira sa protokom otpadne vode, što rezultuje promenjivu efikasnost uklanjanja suspendovanih materija. Shodno tome, broj jedinica potrebnih za taloženje može da varira ukoliko se protok značajno menja ili se koriste egalizacioni bazeni za ujednačavanje protoka[20].

Pravugaoni taložnici mogu koristiti ili lančane zgrtače mulja ili zgrtače mulja sa pokretnim mostom (slika 70). Veći broj pravugaonih htaložnika zahteva manju površinu zemljišta od većeg broja kružnih taložnika i nalaze primenu tamo gde ima manje prostora. Pravugaoni taložnici se obično nalaze u kombinaciji sa aeracionim egalizacionim bazenima i bioarecionim bazenima u postrojenjima sa aktivnim muljem, omogućavajući zajedničku zidnu konstrukciju i smanjenje konstrukcionih troškova. Takođe, korišćeni su generalno tamo gde se zahtevaju krovovi ili pokrovi. Dok konstrukcioni troškovi mogu biti manji, taložnici sa lancima generalno

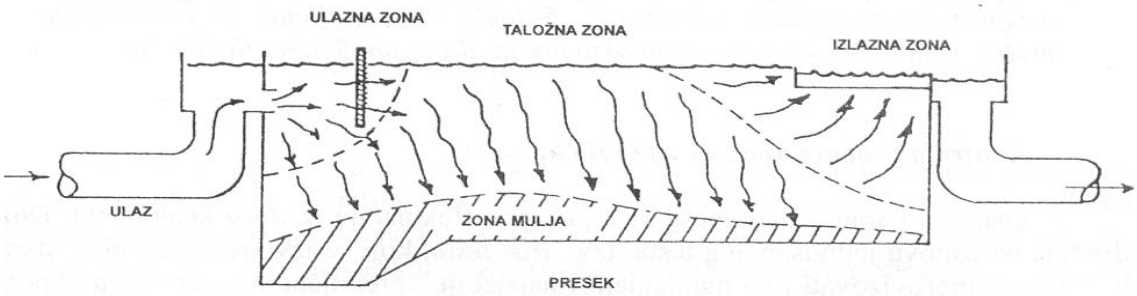
DO NOT COPY

zahtevaju više održavanja od rotirajućih mehanizama za sakupljanje mulja korišćenih kod kružnih taložnika. Važna pitanja sa pravugaonim tankovima uključuju (1) uklanjanje mulja, (2) distribuciju protoka i (3) uklanjanje skrame (pene).[68]



Slika 70. Tipični pravugaoni primarni taložnik

Uklanjanje mulja. Oprema za uklanjanje istaloženih čvrstih materija (mulja) obično se sastoji od beskrajnih transportnih lanaca od legure gvožđa, livenog gvožđa ili termoplastike. Prikačeni na lanac na približno 3 m se montiraju strugači, napravljeni od drveta ili fiberglasa, pokrivajući punu širinu taložnika. Istaložene čvrste materije u taložniku se strugaju u levkove za mulj. Tamo gde je moguće, poželjno je locirati postrojenja za pumpanje mulja blizu komore za sakupljanje mulja. Komore za sakupljanje mulja imaju poteškoća pri radu, jer se mulj akumulira na nagibima i u uglovima i taloži na cevnim odvodima. Otpadna voda može takođe proći kroz komoru za mulj, noseći nešto od akumulirane čvrste materije, što rezultuje u pojavi kanala u istaloženom mulju.

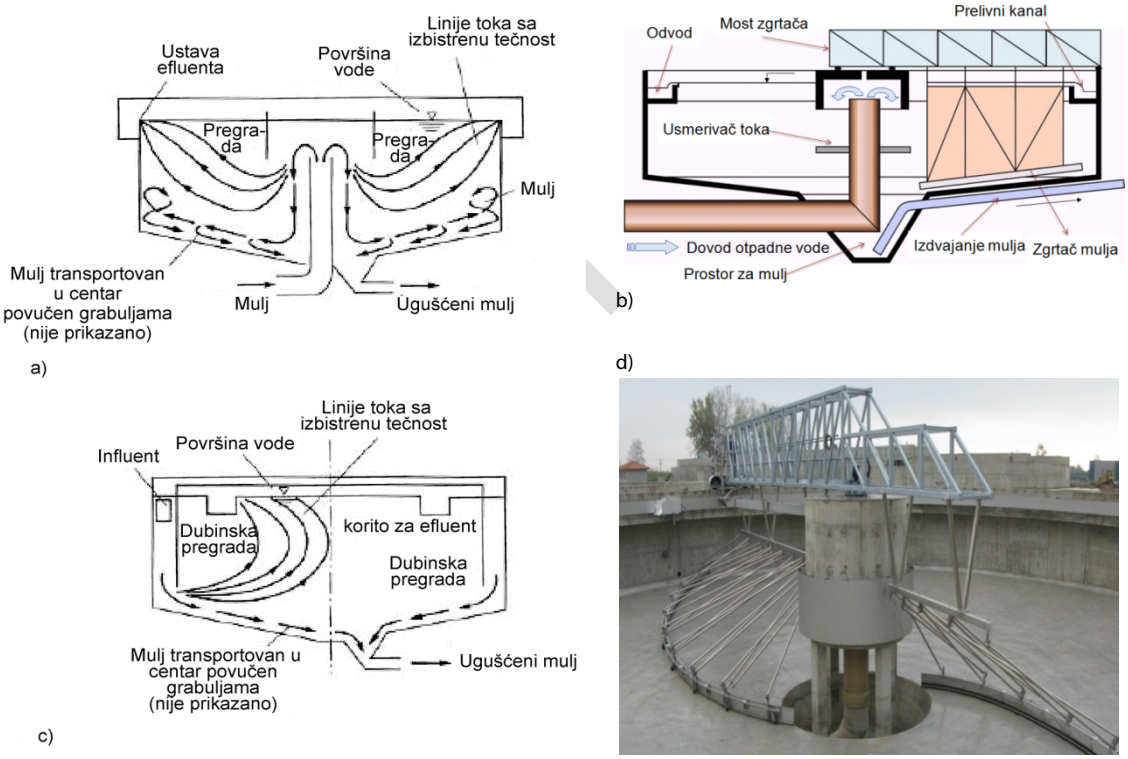


Slika 71. Šematski prikaz rada pravougaonog taložnika[73]

Distribucija protoka. Delovi taložnika koji regulišu ulaz i izlaz otpadne vode, uključujući i odgovarajuće pregrade, igraju važnu ulogu pri taloženju. Ulazni deo smanjuje brzinu otpadne vode i distribuira protok ravnomerno kroz taložnik. Prevelika ulazna brzina može izazvati da istaložene čvrste materije budu isprane iz taložnika. Pravougaoni taložnici koriste odgovarajuće otvore i pregrade. Dobro projektovan ulaz takođe omogućava ravnomernu raspodelu protoka između više taložnika. Pregrade se obično postavljaju ispred izlaznih prelivnika kako bi se sprečio gubitak plutajućih čvrstih materija. Izuzetno je važno da se omogući ujednačen tok prelivanja otpadne vode. Ulazni otvori mogu omogućiti dobru distribuciju duž širine taložnika ukoliko se brzine održavaju u opsegu od 3 do 9 m/min. Ulazna ojačanja su efektivna u smanjenju visokih inicijalnih brzina i dele tok preko najšire moguće površine poprečnog

preseka. Tamo gde su korišćena ojačanja pune širine, ona se moraju produžiti od 150 mm ispod površine do 300 mm ispod ulaznog otvora. Za instalacije višestrukih pravugaonih taložnika, cevovodi ispod nivoa i oprema mogu biti konstruisani integralno sa strukturom taložnika i duž kraja influenta. Takozvane galerije su korišćene da se u njima smeštaju pumpe i cevi za mulj. Takođe, one omogućavaju pristup opremi za rad i održavanje. Mogu biti povezane za servisne tunele za pristup drugim jedinicama postrojenja.

Kružni taložnici su obično raspoređeni u grupe od dva ili četiri. Tok je podeljen između taložnika razdelnom komorom, obično lociranom između taložnika. Mulj se, obično uklanja pumpama za mulj u jedinice za obradu i odlaganje mulja (zgušnjivač za mulj). Važna razmatranja uključuju (1) metod uvođenja toka otpadne vode, (2) rasipanje energije i (3) uklanjanje mulja. U kružnom taložniku obrazac toka je radijalan (nasuprot horizontalnim u pravugaonim taložnicima). Da bi se postigao radijalan tok, voda iz koje treba da se istalože čestice može biti uvedena u centar ili oko periferije taložnika, kao što je prikazano na slici 72.



Slika 72. Tipični kružni taložnik: (a) šema centralnog unosa otpadne vode; (b) pogled na jedinicu sa centralnim unosom otpadne vode; (c) šema taložnika sa perifernim unosom otpadne vode; (d) strugač mulja kod kružnog taložnika

Obe konfiguracije su se pokazale zadovoljavajućim, iako je tip sa uvođenjem u centru više primenjivan, naročito za primarni tretman. U dizajnu sa unosom u centru (sl. 72a), otpadna voda je transportovana do centra taložnika kroz cev sa mosta ili ispod poda taložnika. U centru taložnika, otpadna voda ulazi u kružni bunar dizajniran da distribuiše tok podjednako u svim pravcima (sl. 72b). Centralni bunar ima prečnik obično između 15 i 25% ukupnog prečnika taložnika i u opsegu je od 1 do 2,5 m dubine i treba da ima tangencijalni ulaz sa rasipanjem otpadne vode u sklopu ulaza. Deo za raspodelu otpadne vode funkcioniše tako da sakuplja

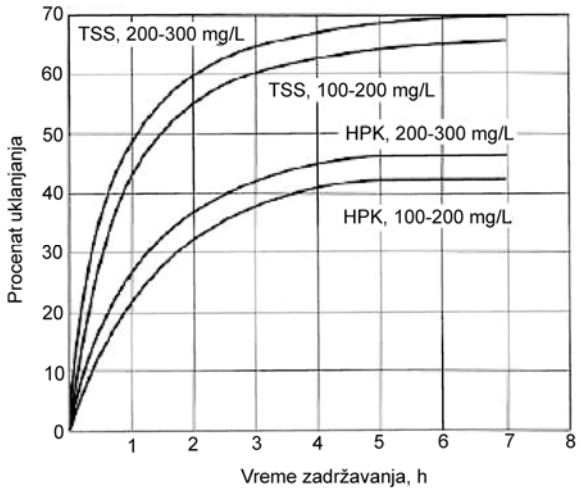
influent iz centra kolone i ispušta ga tangencijalno uvis 0,5 do 0,7 m od izlaza cevi. Otvori za ispust su takve veličine da proizvedu brzinu od 0,75 m/s pri maksimalnom protoku i 0,30 do 0,45 m/s pri prosečnom protoku. Izlaz cevi treba da je takve veličine da maksimalna brzina toka nadole ne prelazi 0,75 m/s. Dubina izlaza cevi trebalo bi da se proširi do oko 1 metar ispod ulaznih otvora za raspodelu otpadne vode. Alternativni pristup raspodele otpadne vode je da se ulazna cev koja se izdiže zašilji tako da bi se prečnik cevi povećao od dna do vrha. Centralna kolona može obezbediti ovu konfiguraciju. Izlaz izdignute cevi trebalo bi da se završava ispod površine vode. Vertikalni podupirači koji se produžavaju nagore od centra kolone su korišćeni da podrže centralni pogon za mehanizam sakupljanja mulja (sl. 72d). Kružni taložnici 3,6 – 9 m prečnika imaju opremu za uklanjanje mulja pričvršćenu na mostu koji premošćuje taložnik. Taložnici prečnika od 10,5 m i više imaju centralni stub koji podržava mehanizam i doseže se do njega mostom. Dno taložnika je pod nagibom od oko 1 na prema 12 (vertikalno/horizontalno) kako bi se formirao obrnuti konus i čvrsta materija je sastrugana u relativno mali levak lociran blizu centra taložnika. Ejektori mogu, takođe biti korišćeni da povuku mulj minimizirajući troškove povezane sa radom i održavanjem pumpi za mulj.[19]

Performanse taložnika. Efikasnost taložnika u pogledu uklanjanja BPK i TSS je redukovana (1) Edijevim strujama formiranih inercijom u ulaznom fluidu; (2) vetrom u nepokrivenim taložnicima; (3) toplotnom konvekcijom; (4) hladnom ili toplom vodom koja uzrokuje formiranje gustih struja koje se kreću duž dna bazena i toplom vodom koja se podiže i teče preko vrha taložnika i (5) termalnom stratifikacijom u toplim, suvim klimama.

Uklanjanje BPK i TSS. Tipični podaci uklanjanja organskih materija (BPK) i TSS u primarnom taložniku, kao funkcija vremena zadržavanja i koncentracije konstituenata su prikazani na slici 73. Krivolinijske veze na slici mogu biti modelovane kao pravougaone hiperbole korišćenjem sledećih veza.[19]

$$R = \frac{t}{a + bt}$$

gde su:
R - očekivana efikasnost uklanjanja;
t - nominalno vreme zadržavanja, h;
a, b - empirijske konstante.



Slika 73. Tipično uklanjanje BPK i TSS u primarnim taložnicima

Tipične vrednosti za empirijske konstante u prethodnoj jednačini na 20 °C su sledeće:

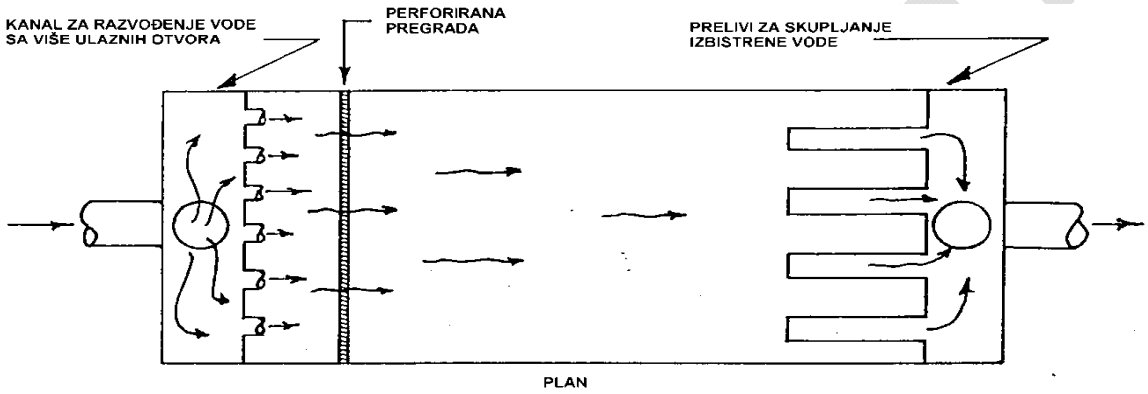
Parametri	b	a
BPK	0,020	0,018
TSS	0,014	0,0075

Činjenica koja se često previđa u performansama taložnika je promena u karakteristikama otpadne vode, što se dešava kroz proces sedimentacije. Veće, sporije biodegradabilne suspendovane čestice se talože prve, ostavljajući volatilniju frakciju u suspenziji

DO NOT COPY

koja ostaje u efluentu primarnog taložnika. Stroga primena krivih uklanjanja, kao što su one date na slici 73, se ne računaju za transformacije u karakteristikama otpadne vode koje se zaista dešavaju. Tamo gde je moguće za otpadnu vodu domaćinstva, influent i efluent iz primarnog taložnika trebaju biti analizirani da bi se utvrdila koncentracija i sastav konstituenata. Takva karakterizacija je važna kada se definiše organsko opterećenje koje se zahteva za prečišćavanje otpadne vode u narednom biološkom tretmanu.

U idealnom taložniku voda se u ulaznoj zoni taložnika raspodeljuje što ravnomernije po celom poprečnom preseku taložnika; protiče sporo i ravnomerno kroz taložnu zonu u kojoj se suspendovane materije uklanjaju iz vode gravitacionim taloženjem na dno; a u izlaznoj zoni izbistrena voda preko preliva otiče iz taložnika (sl. 74).



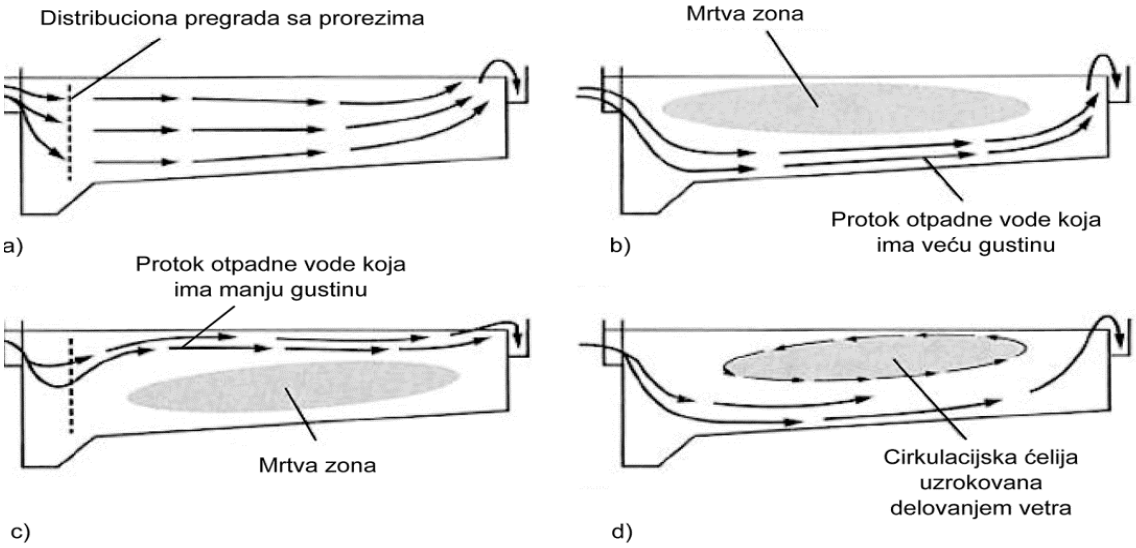
Slika 74. Klipno strujanje otpadne vode kroz pravougaoni taložnik[73]

U realnim taložnicima efikasnost zadržavanja čestica u taložniku može biti manja zbog sledećeg:

1. Pojave struja u taložniku usled vetra, razlike temperatura vode u bazenu i vrtložnih kretanja prouzrokovanih inercijom dolazeće vode (sl. 75).
2. Kompromisa koji su neophodni kod određivanja režima strujanja u taložniku. Sa jedne strane stoji zahtev da strujanje vode u taložniku bude laminarno, da bi se čestice mogle mirno taložiti, odnosno da je zadovoljen uslov $580 < Re < 2000$ ako je: $Re = \frac{v \cdot r \cdot \rho}{\mu}$,

   gde je: v – brzina strujanja vode u taložniku, r – poluprečnik taložnika, ρ – gustina vode, μ - viskozitet vode. Sa druge strane, da bi tok vode bio stabilan, odnosno da ne bi dolazilo do stvaranja mrtvih zona u taložniku, potrebno je da Frud-ov broj ne bude suviše mali: $Fr = \frac{v^2}{g \cdot H} > 10^{-5}$, gde je H visina taložnika.

   Pošto su ovi zahtevi kontradiktorni, u praksi se poštuje zahtev stabilnosti toka, a laminarno strujanje se obezbeđuje pomoću različitih konstrukcija taložnika.
3. Spiranja čestica taloga sa dna taložnika koje se javlja kada voda koja struji preko površine taloga podiže čestice taloga. U kojoj će se to meri dešavati zavisi od prirode tih čestica. Istaložene čestice se obično ne podižu visoko, nego klize po površini taloga, ali je zbog toga ipak preporuka da taložnici imaju dubinu bar 2,5 do 3 m.



Slika 75. Tipičan obrazac toka u pravugaonim taložnicima: (a) idealni protok, (b) efekat različitih gustina otpadne vode ili termalne stratifikacije (voda u taložniku je toplija nego influent), (c) efekat stratifikacije gustine (otpadna voda influenta je toplija od vode u taložniku), (d) formiranje cirkularnih ćelija uzrokovanih vetrom[19]

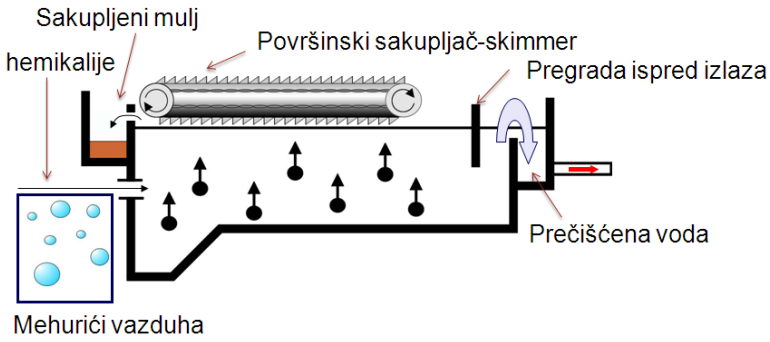
Temperaturni efekti mogu biti značajni u taložnicima. Pokazano je da će razlika temperatura od 1°C između ulazne otpadne vode i otpadne vode u taložniku uzrokovati formiranje različite gustine struje otpadne vode. Uticaj temperaturnih efekata na performanse će zavisiti od suspendovane materije koja se uklanja i njenih karakteristika. Temperaturni efekti mogu biti izraženiji u sekundarnom taložniku gde se mulj manje gustine procesuira.

Efekat vetra. Vetar koji duva preko vrha otvorenog taložnika može uzrokovati formiranje cirkulacionih ćelija. Kada se cirkulaciona ćelija formira, efektivni zapreminski kapacitet taložnog bazena je redukovan. Sa temperaturnim efektima, uticaj redukovane zapremine na performanse će zavisiti od materijala koji se uklanja i njegovih karakteristika.

5.5 Flotacija

Masti, ulja, plastika i druge materije manje specifične težine od vode moraju se uklanjati iz otpadne vode. Plivajuće materije iz preliva primarnog taložnika se uklanjaju najčeće u bioaeracionim bazenima. Flotacija je jedinična operacija koja se koristi za odvajanje čvrstih čestica iz tečne faze. Separacija se izvodi uvođenjem finih mehurića gasa (obično vazduha) u tečnu fazu. Mehurići prikačeni na čestičnu materiju omogućuju podizanje čestica na površinu otpadne vode. Čestice koje imaju veću gustinu od tečnosti na ovaj način će moći da isplivaju na površinu. Podizanje čestica sa manjom gustinom od tečne faze takođe može biti olakšano (npr. suspenzija ulja u vodi i sl.) (sl. 76). U tretmanu otpadnih voda flotacija se koristi obično za uklanjanje suspendovane materije i za koncentrisanje bioostatka. Glavna prednost flotacije nad sedimentacijom je da male ili lake čestice koje se talože sporo mogu biti uklonjene potpunije i za kraće vreme. Jednom kada se čestice isflotiraju na površinu, mogu se ukloniti skidanjem (*eng. skimming*) sa površine.[70, 72]

DO NOT CO



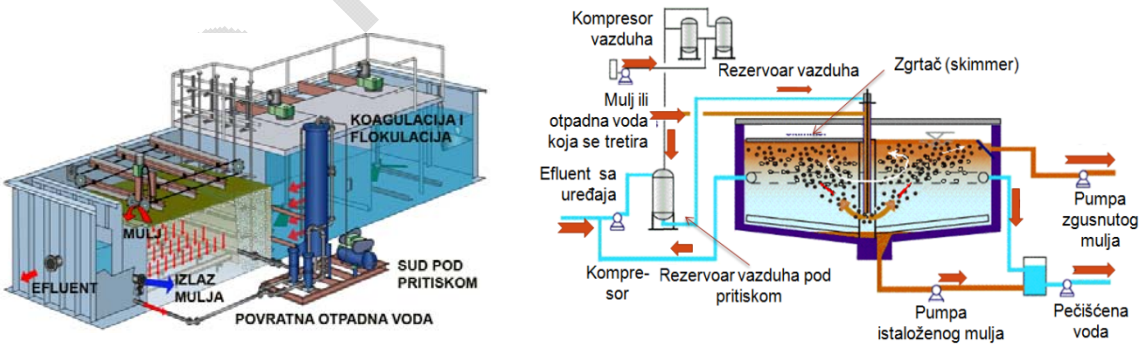
Mehanizam flotacije sa dispergovanim vazduhom:

1. Mehurići vazduha se ubacuju u rezervoar;
2. Mehurići vazduha se vežu za suspendovane materije ili kapljice ulja i nafte;
3. Suspendovane materije ili ulje i nafta isplivaju na površinu;
4. Suspendovane materije ili ulje i nafta se sakupljaju skimerom.

Slika 76. Mehanizam flotacije

Današnja praksa flotacije u tretmanu otpadnih voda je korišćenje vazduha kao flotacionog agensa. Mehurići vazduha se dodaju ili se formiraju: (1) injektiranjem vazduha dok je tečnost pod pritiskom, a što je praćeno oslobađanjem pritiska (flotacija rastvorenim vazduhom) i (2) aeracija pod atmosferskim pritiskom (dispergovana flotacija vazduhom). U ovim sistemima stepen uklanjanja može biti unapređen kroz upotrebu različitih hemijskih aditiva. Kod komunalnih otpadnih voda, flotacija rastvorenim vazduhom se češće koristi, posebno za ugušćivanje otpadnog bioostatka.

Flotacija rastvorenim vazduhom. U sistemima sa rastvorenim vazduhom (*eng. Dissolved Air Flotation, DAF*), vazduh je rastvoren pod pritiskom od nekoliko atmosfera u otpadnoj vodi, što je praćeno oslobađanjem pritiska do atmosferskog nivoa. U sistemima sa malim pritiskom, ceo tok može biti pod pritiskom. Ceo tok se drži u retencionom tanku pod pritiskom, tokom nekoliko minuta, kako bi se obezbedilo rastvaranje vazduha. Zatim se propušta kroz ventil za smanjenje pritiska u flotacioni tank, gde vazduh izlazi iz rastvora u veoma finim mehurićima[20].

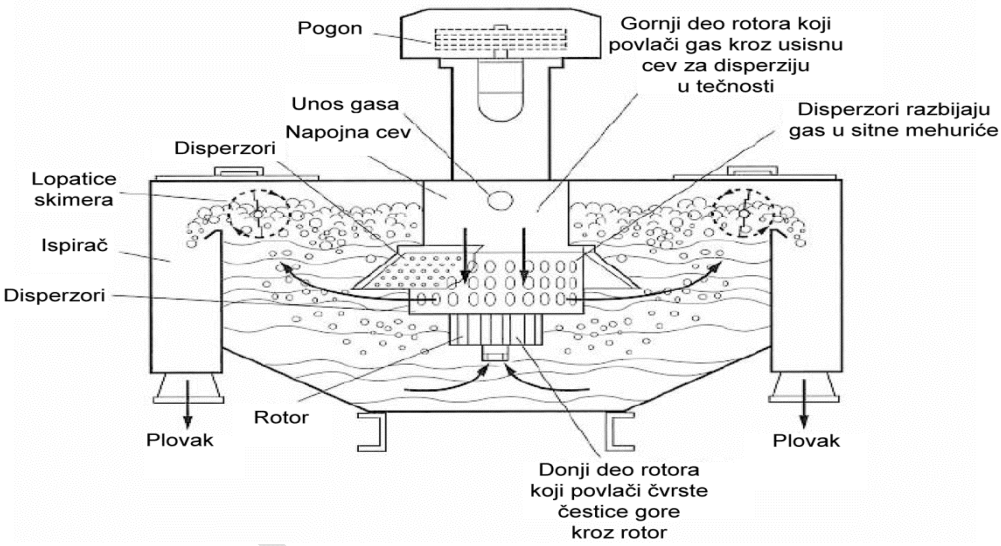


Slika 77. Primer flotacionog uređaja sa rastvorenim vazduhom

Kod većih postrojenja, deo DAF efluenta (15-20%) se reciklira, stavlja pod pritisak i poluzasićuje sa vazduhom. Reciklirani tok se meša sa glavnim tokom koji nije pod pritiskom tik pre ulaska u flotacioni tank, sa rezultatom da vazduh izlazi iz rastvora u kontaktu sa čestičnom materijom na ulasku u tank.

NOT COPY

Flotacija dispergovanim vazduhom. Ovaj vid flotacije se retko koristi kod tretmana komunalnih otpadnih voda, ali se koristi kod industrijskih aplikacija za uklanjanje emulgovanog ulja i suspendovanih čestica iz otpada velike zapremine ili procesne vode. Kod ovog vida flotacije mehurići su formirani uvođenjem gasne faze direktno u tečnu fazu kroz obrtni rotor. Obrtni rotor se ponaša kao pumpa, primoravajući tečnost da se kreće kroz otvore na disperzoru i stvarajući vakuum u napajalici. Vakuum povlači vazduh (ili gas) u napajalicu i temeljno ga meša sa tečnošću. Kako smeša gas/tečnost putuje kroz disperzor, dolazi do pojave sila mešanja što uzrokuje stvaranje veoma finih mehurića. Tečnost se kreće kroz seriju ćelija pre napuštanja jedinice. Čestice ulja i suspendovane čestice kače se na mehuriće kako se podižu ka površini, odakle se uklanjaju lopaticama. Prednosti ovakvih sistema su kompaktna veličina, niži kapitalni troškovi i kapacitet da se ukloni relativno slobodno ulje i suspendovane čestice. Mane su: veći zahtevi za strujom od sistema pod pritiskom, učinak je zavistan od striktne hidrauličke kontrole i manja je flokulaciona fleksibilnost (sl. 78).



Slika 78. Flotaciona jedinica sa dispergovanim vazduhom. Vazduh je indukovan i dispergovan u tečnost pumpanjem induktora[19]

Hemijski aditivi. Hemikalije se obično koriste da potpomognu flotacione procese (sl. 77). Ove hemikalije, u većini slučajeva, funkcionišu tako da stvore površinu ili strukturu koja može lako adsorbovati ili zarobiti vazdušne mehuriće. Neorganske hemikalije, kao što su soli aluminijuma ili gvožđa i aktivirani silikat, mogu biti korišćeni da vežu čestičnu materiju zajedno i, pri tome, stvore strukturu koja lako zarobljava vazdušne mehuriće. Različiti organski polimeri mogu biti korišćeni da izmene prirodu ili interfejs vazduh-tečnost ili čvrsto-tečnost, ili oba. Ove supstance se obično nakupljaju na granici faza kako bi izazvale željene promene.

6. HEMIJSKE I FIZIČKO-HEMIJSKE METODE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Procesi korišćeni za tretman otpadnih voda u kojima se promene uglavnom dešavaju kroz hemijske reakcije zovu se *hemijski procesi*. U praksi pri tretmanu otpadnih voda, hemijski procesi se obično koriste zajedno sa fizičkim operacijama. Prema tome fizičko-hemijskim i hemijskim procesima prečišćavanja nazivamo procese u kojima se prečišćavanje obavlja: pomoću određenih hemijskih reakcija ili određenih fizičko-hemijskih fenomena (adsorpcija, apsorpcija, ekstrakcija, kristalizacija i sušenje). Osnovno polje primene *hemijskog i fizičko-hemijskog* prečišćavanja otpadnih voda je uklanjanje (1) suspendovanih i koloidnih materija koagulacijom i flokulacijom; (2) uklanjanje rastvorenih materija: hemijskim taloženjem, jonskom izmenom, oksidacijom, produvavanjem (stripingom) gasa i adsorpcijom.

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. Osnovni hemijski procesi u tretmanu otpadnih voda uključuju (1) hemijsku koagulaciju; (2) hemijsku precipitaciju; (3) hemijsku oksidaciju; (4) unapređenu oksidaciju; (5) fotolizu i (6) hemijsku neutralizaciju, kontrolu stvaranja naslaga i stabilizaciju. Hemijski procesi u kombinaciji sa različitim fizičkim i fizičko-hemijskim operacijama se koriste u gotovo svim aspektima tretmana otpadnih voda.

Najvažnije primene hemijskih procesa u modernom tretmanu otpadnih voda uključuju: (1) dezinfekciju otpadne vode; (2) uklanjanje fosfora; (3) koagulaciju čestične materije; (4) kontrolu pH; (5) stabilizaciju vode i kontrolu stabilnosti, koja postaje važna za ponovnu upotrebu vode, npr. povraćaj vode iz rashladnih tornjeva. Hemijski procesi su takođe implementirani kako bi se odvojili konstituenti iz otpadne vode od netretirane otpadne vode za povraćaj energije i poljoprivrednih nutrijenata.

Hemijski procesi u konjukciji sa različitim fizičkim i fizičko-hemijskim operacijama, su razvijeni da bi se kompletirao sekundarni tretman netretiranih otpadnih voda, uključujući uklanjanje ili azota ili fosfora, ili oba. Drugi hemijski procesi su takođe razvijeni za uklanjanje fosfora hemijskim taloženjem i dizajnirani su da budu u konjukciji sa biološkim tretmanom. Svrha ovog dela je da identifikuje i razmotri reakcije taloženja koje se javljaju kada su različite hemikalije dodate da bi se poboljšale performanse postrojenja za obradu otpadnih voda, hemijske reakcije uključene u uklanjanje fosfora taloženjem iz otpadnih voda i neke od najvažnijih teorijskih aspekata hemijskog taloženja.

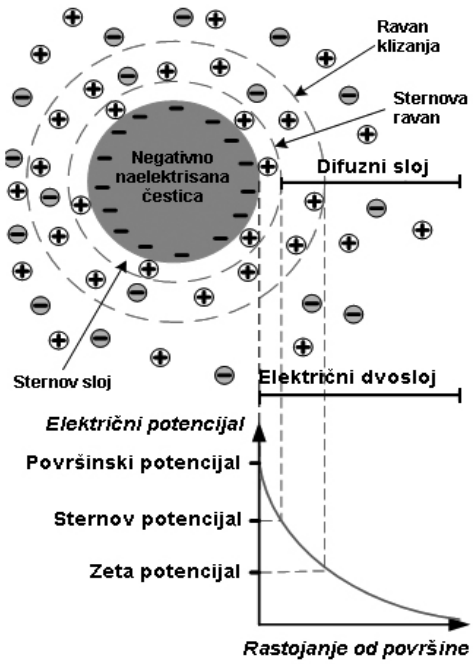
Teorija reakcija hemijskog taloženja je veoma kompleksna. U prošlosti, hemijsko taloženje je korišćeno za povećanje stepena uklanjanja suspendovanih čestica i BPK gde su bile sezonske varijacije u koncentraciji otpadnih voda (kao što je otpadna voda šećerane), gde je potreban intermedijerni stepen tretmana, i kao podrška sedimentacionim procesima. Još od oko 1970. godine, potreba za kompletnijim uklanjanjem organskih jedinjenja i nutrijenata (azota i

DO NOT COPY

fosfora) koji se nalaze u otpadnoj vodi je doneo novi interes za hemijsko taloženje. Tokom godina brojne različite supstance su korišćene kao precipitanti. Najčešće korišćene hemikalije su soli aluminijuma i gvožđa i kreč. Dobijeni stepen bistrenja zavisi od količine korišćenih hemikalija i kontrole procesa. Moguće je da se hemijskim taloženjem dobije čist efluent, uglavnom oslobođen od materija iz suspenzije ili koloidnih četica, pri tome je moguće ukloniti: (1) 80-90% ukupno suspendovanih materija; (2) 40-70% BPK5; (3) 30-60% HPK; i (4) 80-90% bakterija. U poređenju sa procesom kada je korištena samo direktna sedimentacija, samo 50-70% ukupnih suspendovanih materija i 30-40% organskih materija se istaloži. Reakcije hemijskog taloženja su često nekompletne, i brojne druge reakcije sa drugim supstancama mogu da se odvijaju u otpadnoj vodi. Postoje generalno dva tipa koloidnih čvrstih čestica dispergovanih u otpadnoj vodi. One se dele na hidrofobne "mrze-vodu" i hidrofilne "vole-vodu". Ova dva tipa su podeljena na osnovu privlačenja njihove površine i vode. Hidrofobne čestice relativno malo privlače vodu, dok hidrofilne čestice imaju veliko privlačenje vode. Treba zapaziti da voda može reagovati sa nekim sadržajem hidrofobnih čestica. Neki molekuli vode će se generalno adsorbovati na hidrofobnoj površini, ali reakcija vode sa hidrofilnim koloidima se dešava u mnogo većem obimu.

Stabilnost koloidnih sistema uslovljena je naelektrisanjem čestica i solvatacionim (hidratacionim) efektima, pri čemu je uticaj naelektrisanja verovatno mnogo značajniji i bolje objašnjen. Odavno uočena činjenica da se čvrste koloidne čestice u vodenoj disperziji kreću u električnom polju, ukazuje na to da one nose određeno naelektrisanje. Ono može nastati na više načina, a znak mu može biti pozitivan ili negativan. Međutim, za većinu koloida koji se pojavljuju u prirodnim i otpadnim vodama karakteristično je negativno primarno naelektrisanje. Na znak i veličinu ovog primarnog naelektrisanja značajno utiču pH i jonska jačina akvatične faze.

Kako koloidna disperzija (čvrsta, dispergovana faza i tečna, vodena faza, disperziona sredina), kao celina, nije naelektrisana, ovo primarno naelektrisanje čestica mora biti kompenzovano nekim drugim naelektrisanjem u vodenoj fazi. Kao rezultat svega ovoga, na graničnoj površini čvrsto-tečno formira se električni dvojni sloj (sl. 79). Ovaj dvojni električni sloj se sastoji od: primarno naelektrisane čestice (naelektrisanje može biti posledica disocijacije funkcionalnih grupa koje ulaze u strukturu čestice, adsorpcije jona iz disperzione sredine, ili kombinovanog delovanja oba ova fenomena) i ekvivalentnog viška jona suprotnog naelektrisanja (protiv-jona), koji se akumuliraju u vodi, u blizini površine čestice – vezanog sloja.



Slika 79. Struktura koloidne čestice

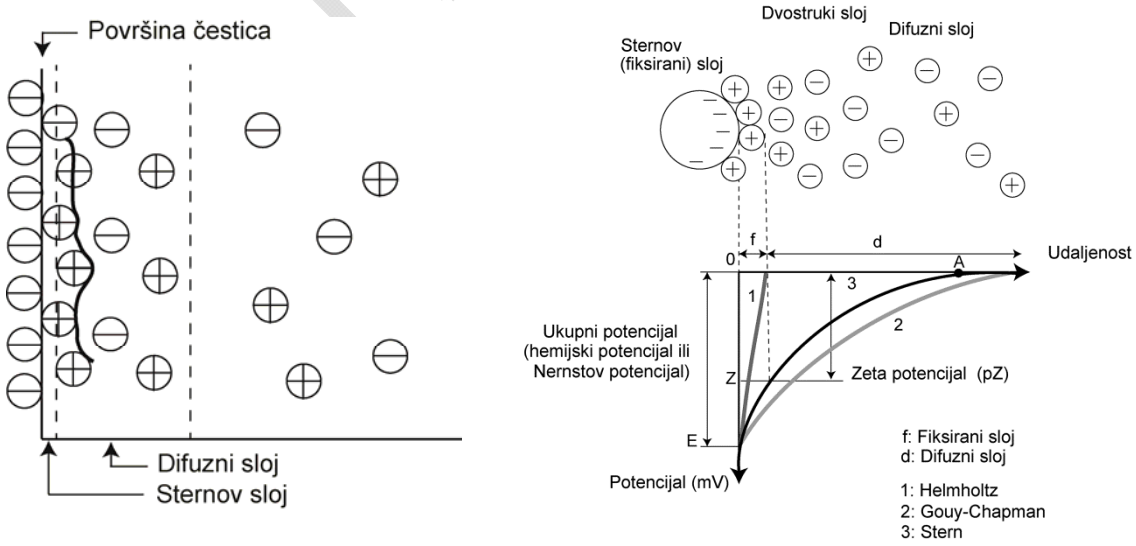
Važan faktor stabilnosti koloida je prisutno opterećenje površine. On je razvijen na mnogo razli-

DO NOT COPY

čitih načina, u zavisnosti od hemijske kompozicije otpadne vode i koloida. S obzirom kako je razvijena ova stabilnost mora biti velika da bi ove čestice gradile agregate (flokulisale se) u veće čestice sa dovoljno velikom masom da se istalože lako. Opterećenje površine se razvija najčešće kroz adsorpciju, jonizaciju i izomernom zamenom. Npr. kapljice ulja, mehurići gasa, ili druge hemijski inertne supstance dispergovane u vodi će imati negativno opterećenje kroz adsorpciju anjona (posebno hidroksilnog jona). U slučaju supstanci kao što su proteini i mikroorganizmi, opterećenje površine se dobija kroz jonizaciju karboksilnih i amino grupa. Ovo može biti predstavljeno kao $R^{COO^-}_{NH_2}$ na visokom pH, $R^{COOH}_{NH_3^+}$ na niskom pH, i $R^{COO^-}_{NH_3^+}$ na izo-električnoj tački, gde R predstavlja ukupnu čvrstu materiju. Razvoj opterećenja kroz izomernu izmenu javlja se u glini i drugim čvrstim česticama, u kojoj se joni u strukturi rešetke zamenjuju sa jonima iz rastvora (npr. zamena Si sa Al).

Kada koloidna ili čestična površina postane opterećena, neki joni iz suprotnog opterećenja (poznati kao kontra joni) postaju vezani za površinu. Oni su ovde vezani elektronskim i Van der Valsovim silama dovoljno jako da izazovu termalnu agitaciju. Fiksirani sloj jona je okružen sa slojem difuzionih jona, koji je prevencija od formiranja dvostrukog sloja termalnom agitacijom. Ovo je šematski ilustrovano na slici 80. Dvostruki sloj se sastoji od kompaktnog sloja (Sternov sloj) u kom potencijal opada za vrednost (f) i difuzionog sloja gde potencijal opada od (f) do 0 u ukupnom rastvoru (rastojanje d). Poznato je nekoliko teorija dvostrukog sloja i to[19, 20]:

- **Helmholtz-ova teorija**: površina koloida je okružena omotačem pozitivnih jona i zbog toga agregat ostaje neutralan
- **Gouy-Champan teorija**: omotač pozitivnih jona je neravnomerno postavljen oko koloida, neutralno naelektrisanje se postiže na većoj udaljenosti.
- **Stern-ova teorija**: kombinuje dve prethodno pomenute teorije i objašnjava formiranje dvostrukog omotača: prvo se formiraju joni iz tečnosti koja direktno okružuje koloid.

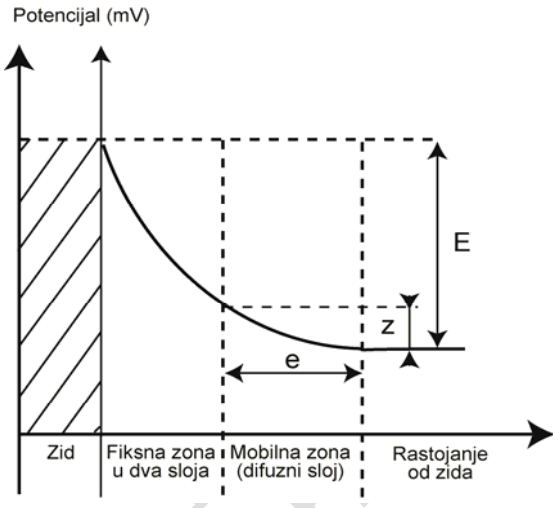


Slika 80. Teorija dvostrukog sloja[20]

NOT COPY

Zahvaljujući postojanju primarnog naelektrisanja na koloidnoj čestici, između njene površine i mase rastvora postoji elektrostatički potencijal - napon. Ovaj potencijal ima maksimalnu vrednost na površini čestice i smanjuje se sa rastojanjem od te površine. Ovo opadanje potencijala sa rastojanjem zavisi od karakteristika difuznog sloja, odnosno od broja i vrste jona u masi rastvora. Pri velikim jonskim jačinama potencijal opada na nulu na relativno kratkom rastojanju. Koloidna čestica ima dva potencijala (sl. 81):

- E, termodinamički potencijal, takođe poznat i kao Nernstov potencijal, koji je prisutan na samoj površini koloida;
- Z, potencijal na površini omotača, elektrokinetički potencijal ili ZETA potencijal.



Slika 81. Zavisnost Z potencijala od E i od debljine dvostrukog omotača[20]

Između površine koja razdvaja fiksne i pokretne delove omotača i same tečnosti, postoji potencijalna razlika Z (ZETA). To je u stvari potencijalna razlika između površinskog dela tečnosti i njenog jezgra. Njegova vrednost određuje intenzitet elektrostatičkih sila odbijanja, tj. njihovu adhezionu verovatnoću. Kada se jedna čestica nađe u električnom polju, ona skoro trenutno dostiže toliku brzinu da se uspostavlja ravnoteža između električne sile privlačenja i sile trenja koje se javljaju usled viskoznosti sredine. Računski se dolazi do sledeće relacije između Z-potencijala i pokretljivosti čestice:

$$Z = \frac{k \cdot \eta \cdot \mu}{D}$$

gde su: η - viskoznost rastvora; D - dielektrična konstanta sredine; μ - pokretljivost čestice u μs/V/cm; Z – izražava se u mV.

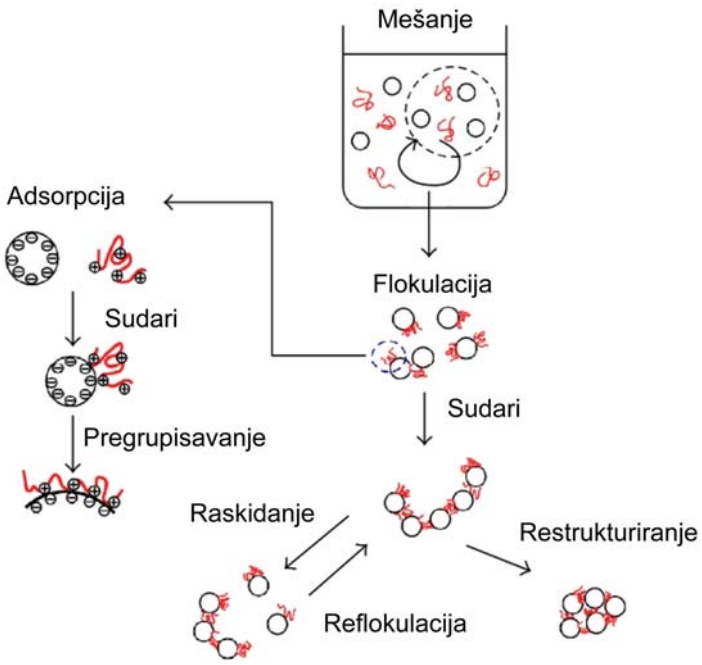
Merena vrednost se često naziva *zeta potencijal*. Teoretski, međutim, zeta potencijal treba da odgovara potencijalu merenom na površini koja obuhvata fiksirani sloj jona koji je vezan za čestice, kao što je prikazano na gornjoj slici. Korišćenje izmerenog zeta potencijala je ograničeno zato što on varira u zavisnosti od prirode komponenata rastvora i zbog toga ovo nije ponovljivo merenje.

6.1 Koagulacija i flokulacija

Koloidne čestice nađene u otpadnoj vodi obično imaju negativno površinsko naelektrisanje. Veličina koloidnih materija (oko 0,001-1μm) je takva da su sile privlačenja između čestica značajno manje od sila odbijanja usled električnog naboja. Pod ovim uslovima, Braunovo kretanje održava čestice u suspenziji. Braunovo kretanje rezultuje u stalnom „bombardovanju" koloidnih čestica relativno malim molekulima vode, pokretanih nasumičnim termalnim pokre-

DO NOT COPY

tima koji ih okružuju. Da bi se postigla agregacija, mora se preduzeti korak redukovanja naelektrisanja čestica ili da se nadjača efekat naelektrisanja (sl. 82), na neki od sledećih načina: (1) dodatkom određujućih jona, koji će se vezati ili reagovati sa koloidnom površinom da bi se smanjilo naelektrisanje površine, ili dodatkom elektrolita, koji ima efekat redukcije debljine difuzionog električnog sloja i zbog toga smanjuje ZETA potencijal; (2) dodatkom organskih molekula sa dugačkim lancem (velikim brojem C atoma) (polimeri), čije su funkcionalne grupe jonizovane i zbog toga se oni nazivaju polielektroliti, čime se postiže uklanjanje čestica preko adsorpcije i neutralizacije jona; i (3) dodatkom hemikalija koje formiraju hidrolizovane metalne jone.[70]



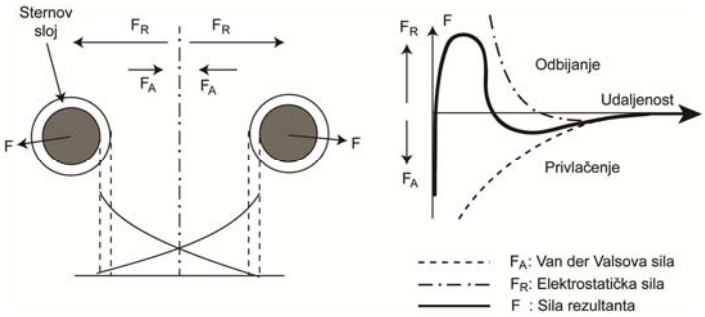
Slika 82. Mehanizam koagulacije i flokulacije

Dodatak određujućih jona da bi se postigla koagulacija se može ostvariti dodatkom jake kiseline ili baze da bi se redukovalo opterećenje naelekrisane površine metalnih oksida ili hidroksida približno do nule, tako da bi se mogla odvijati koagulacija. Elektroliti, takođe, mogu biti dodati da bi se koagulisala koloidna suspenzija. Porast koncentracije datog elektrolita će izazvati opadanje zeta potencijala i odgovarajuće opadanje odbojnih sila. Kada se dve koloidne čestice približe jedna drugoj, one se podvrgavaju dvema osnovnih tipova sila koje deluju u suprotnom smeru:

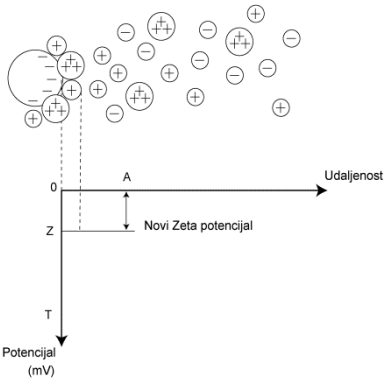
- *Van der Valsove sile* (gravitacione) ($\vec{F}_A$), povezane sa oblašću specifične površine, masom koloida i prirodom samog medijuma;
- *elektrostatičke odbijajuće sile* ($\vec{F}_R$), povezane sa površinskim naelektrisanjem koloida i samim tim sa njihovim Zeta potencijalom.

Rezultat ovih sila $\vec{F} = \vec{F}_A + \vec{F}_R$ je, sa jedne strane, sila mogo veća od gravitacione, koja se samim tim može zanemariti, dok sa druge strane, određuje da li (ili ne) dolazi do agregacije kada je $\vec{F}_A > \vec{F}_R$, ili međusobnog odbijanja $\vec{F}_R > \vec{F}_A$ (apsolutne vrednosti). Drugi slučaj (odbijanje) se pojavljuje u prirodnoj vodi, odakle i potiče stabilnost koloidnih suspenzija. Sa desne strane slike 83 možemo videti da promena u rezultanti sile stvara „energetsku barijeru" u blizini čestica. Stoga, da bi se suspenzija destabilisala, potrebno je smanjiti sile elektrostatičkog odbijanja što podrazumeva neutralizaciju površinskog naelektrisanja koloida: do ovoga dolazi kada se doda tzv. „koagulant" u vodu (slika 84). U teoriji dvostrukog sloja, optimalna koagulacija se definiše dodavanjem reagensa koji omogućava poništenje ZETA potencijala.[20]

DO NOT



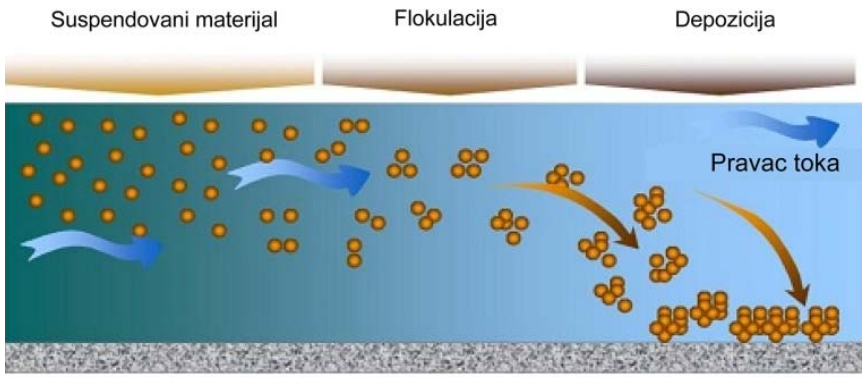
Slika 83. Koloidna stabilnost suspenzije[20]



Slika 84. Sirova voda u koju je dodat koagulant (parcijalna koagulacija)[20]

Ovaj proces kao da je rezultat dveju nezavisnih i različitih reakcija:

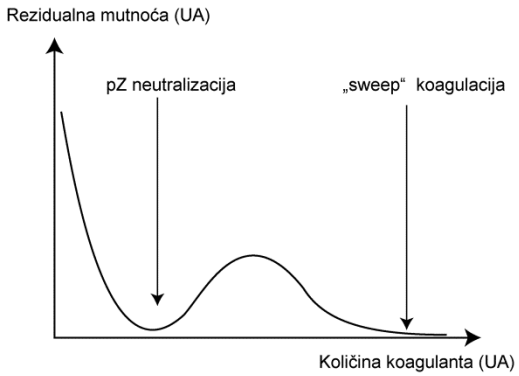
- poremećaja ravnoteže najčešće nastalog dodavanjem hemijskih reagenasa koji poništavaju sile odbijanja ili deluju na hidrofilnost koloidnih čestica agregacionim ili adsorpcionim mehanizmima;
- aglomeracije „ispražnjenih" koloida stvorene nizom sukcesivnih sudara koje pospešuju mehanički procesi (lagano mešanje) (slika 85).



Slika 85. Faze koagulacije, flokulacije i taloženja koloidnih čestica

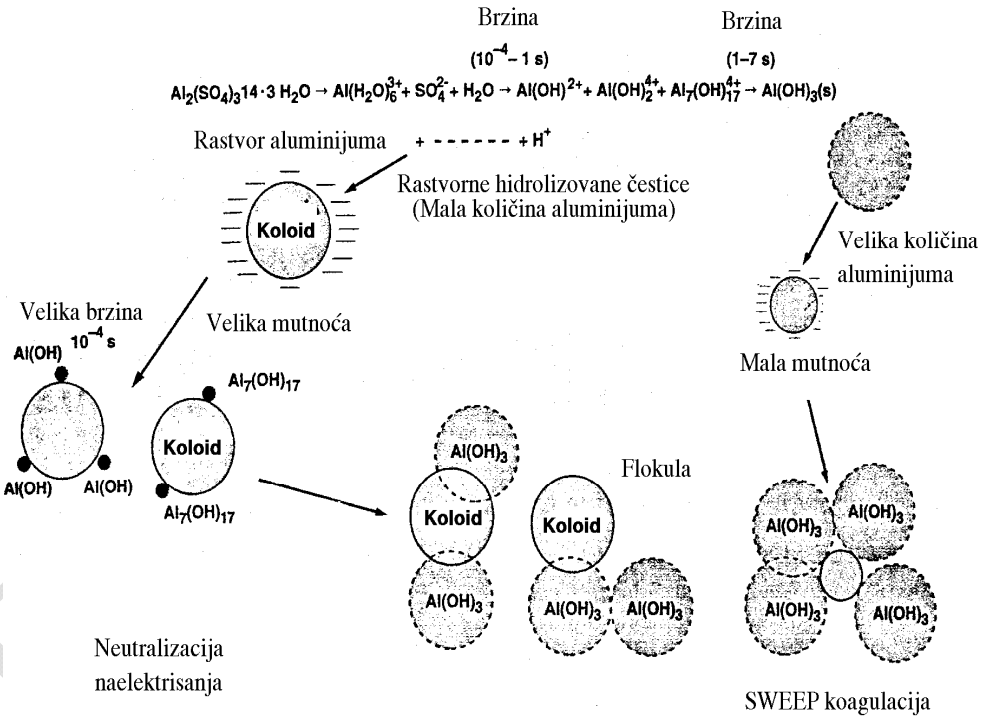
Odgovarajuća efikasnost tretmana se uspostavlja flokulacionim testovima (npr. JAR test). Efekat tretmana se takođe može odrediti ispitivanjem ZETA potencijala. „Idealna" koagulacija se odvija kada je čestica razelektrisana, pri čemu se osigurava optimalno uklanjanje svih čestica (mutnoća od gline, mikro alge i sl.); u tretmanu otpadnih voda, potpuno uklanjanje koloidnih i suspendovanih organskih materija obično zahteva visok stepen tretmana. Količina koagulanta koja je veća od one potrebne za poništenje Zeta potencijala će inicijalno dovesti do pojave rezidualne mutnoće (sl. 86), tako što dolazi do obrta naelekrisanja (trovalentni katjoni izazivaju promenu ZETA potencijala tako da postaje pozitivan) pre uklanjanja ove mutnoće hvatanjem koloida u višku flokula („Sweep" koagulacija, sl. 87); ovaj tip koagulacije se ponekad primenjuje uz istovremenu upotrebu H_2SO_4 za smanjenje pH vrednosti („unapređena" koagulacija, primenjena u cilju potpunog uklanjanja organskih prekursora oksidacijom nusprodukata). Sa druge strane, termin „mikro flokulacija" se koristi za opis kratkog perioda flokulacije za formi-

ranje malih flokula čiji se prečnik kreće u opsegu od 1 do 2 mm, ali dovoljne zapremine za odvajanje flokula u jedinici za flotaciju ili kroz filtere. U procesu direktne filtracije se takođe može koristiti mala količina koagulanta. Prema tome u tretmanu otpadnih voda, procesi koagulacije i flokulacije podrazumevaju dodatak neorganskih hemijskih sredstava, organskih polimera ili njihovu kombinaciju u cilju uklanjanja suspendovanih čestica ili nutrijenata, kao što je fosfor. Reakcija polielekteolita se generalno može podeliti u tri kategorije:



Slika 86. Dve vrste koagulacije

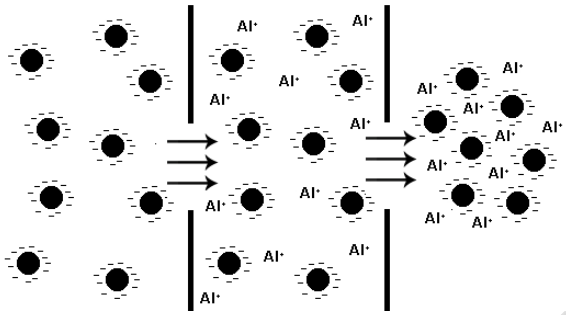
1) U prvoj kategoriji polielektrolit napada koagulant što smanjuje naelektrisanje čestica otpadnih voda.
2) Zbog toga što su čestice otpadnih voda obično nalektrisane negativno, najčešće se koriste katjonski elektroliti u ove svrhe.
3) U ovoj aplikaciji, katjonski polielektroliti su primarni koagulanti.



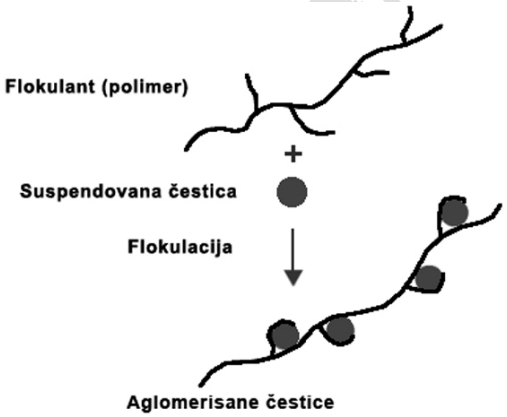
Slika 87. Šematski prikaz pojave pri koagulaciji čestica koje čine mutnoću vode

Koloidne čestice suspendovane u otpadnoj vodi malih su dimenzija i obično male gustine, što im određuje veoma malu brzinu taloženja, tako da se taloženje ne može primeniti za njihovo uklanjanje. Osim toga, ove čestice su nosioci negativnog naelektrisanja i okružene su električnim dvojnim slojem (slika 79, 83 i 84), 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 85).

Osnovni cilj koagulacije je destabilizacija koloidnih čestica dodatkom hemijskih sredstava tj. koagulanata. 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 88). 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 89).



Slika 88. Šematski prikaz procesa koagulacije



Slika 89. Šematski prikaz procesa flokulacije

U zavisnosti od samog cilja tretmana, koagulant destabilizuje naelektrisane čestice, olakšavajući tako njihovo uklanjanje i/ili hemijski reaguje sa jedinjenjima vodeći ka 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. Koagulant se uglavnom dodaje u tercijarnom tretmanu. Međutim, pojedina PPOV primenjuju koagulant u aeracionom tanku sa aktivnim muljem, pri čemu se nastale flokule uklanjaju u sekundarnom taložniku. Drugi pak, dodaju koagulant u sirovu otpadnu vodu uklanjajući čvrste čestice u primarnom taložniku (pri čemu se mora imati u vidu uklanjanje fosfora, s obzirom na njegovu esencijalnu ulogu za biološki rast, u sekundarnom tretmanu).

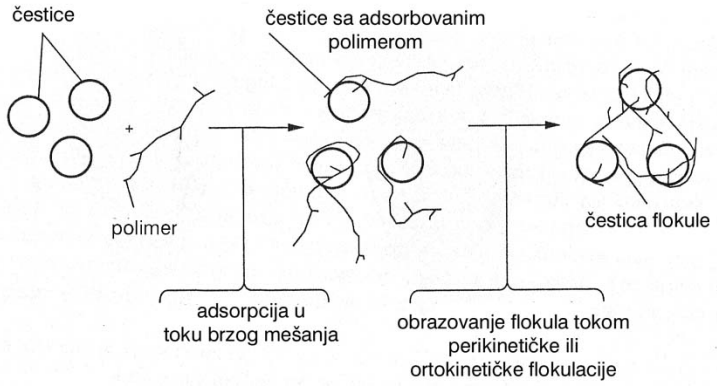
U tretmanu otpadnih voda, kao koagulanti se obično koriste metalne soli (najčešće aluminijuma i gvožđa). Izbor koagulanta zavisi od predviđenih performansi procesa, troškova i rukovanja. Kapitalni troškovi za koagulacione jedinice su slični, dok operativnost i troškovi održavanja zavise od karakteristika otpadnih voda i željenog stepena prečišćavanja, odnosno rezidualne koncentracije zagađujućih materija u efluentu. Karakteristike otpadnih voda koje se podvrgavaju tretmanu definišu i optimalnu dozu koagulanta. Pažljivim doziranjem koagulacionog sredstva izbegava se restabilizacija koloidnog kompleksa do koje može doći ukoliko se primeni prevelika doza koagulanta. Koagulant, osim sa suspendovanim materijama i koloidnim česticama, reaguje i sa u vodi rastvorenim fosforom, rezultujući formiranjem nerastvornog precipitata, koji se dalje može ukloniti sedimentacijom ili filtracijom. Koncentracija soli gvožđa i aluminijuma koja je potrebna za efikasno uklanjanje fosfora proporcionalna je koncentraciji

DO NOT

fosfora i u manjoj meri zavisi od alkaliteta vode, dok u slučaju primene kreča alkalitet otpadne vode je od izuzetnog značaja.

Svaki dodatak koagulanta povećava zapreminu produkovanog mulja kojim se na odgovarajući način mora dalje upravljati. Osim toga, kada se kao koagulanti primenjuju soli aluminijuma i gvožđa dolazi do značajnog porasta i sadržaja rastvorenih materija u efluentu (npr. sulfata, hlorida itd), zbog čega ti efluenti trenutno nisu pogodni za povraćaj (*recovery*) korisnih komponenti i ponovnu upotrebu. Osim toga, ovi koagulanti utiču na smanjenje pH vrednosti i alkaliteta efluenta (oko 0,55 mg $CaCO_3$/l po 1 mg $Al_2(SO_4)_3$/l odnosno, 0,93 mg $CaCO_3$/l po 1 mg $FeCl_3$/l). Za tretman voda sa niskim alkalitetom, kao alternativni koagulanti se mogu primeniti natrijum-aluminat ili aluminijum-hlorid. Ako se u razmatranje uzmu fero umesto feri soli, otpadna voda mora imati pH vrednost oko 8,5 ili veću, ili se uz fero soli mora primenjivati i hlor, kako bi se omogućila oksidacija od $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Koagulacija krečom u izvesnom stepenu obezbeđuje i dezinfekciju vode i precipitaciju pojedinih teških metala. Magnezijum-hidroksid (želatinozni precipitat), koji se često formira pri upotrebi kreča u tretmanu voda sa visokom tvrdoćom, efikasno pomaže u uklanjanju koloidnog materijala, ali sa druge strane, ima negativan uticaj na proces obezvodnjavanja (upravo zbog svoje želatinozne strukture). Uzimajući u obzir sve prednosti, ali i ograničenja primene navedenih koagulanata, ukoliko ne postoje problemi pri rukovanju produkovanim muljem i pri njegovom odlaganju, izbor koagulanta ipak pada na $Al_2(SO_4)_3$. U poređenju sa $FeCl_3$, prednost mu daje niža cena, manja korozivnost, sigurnost i lakše rukovanje.

Pored metalnih soli, u procesu koagulacije i flokulacije primenjuju se i različiti flokulacioni agensi (flokulanti) (sl. 90). Flokulanti su pomoćna koagulaciona sredstva koja se primenjuju u cilju poboljšanja dejstva koagulanata. Oni su makromolekuli koji poseduju veliki broj naelektrisanih mesta (tzv. Polielektroliti). Po svom sastavu polielektroliti mogu biti mineralni i organski, a po poreklu prirodni i sintetski. Veliki broj pririodnih i sintetičkih polimera je komercijalno dostupan (bentonit i druge gline, modifikovani skrobovi, derivati celuloze, alginat, poliakrilamid-PAM, polietilenoksid-PEO, polidialil-dimetil-amonijum hloridpoly-DADMAC, epihlorhidrin-di-metil-amin-epi-DMA, poliakrilna kiselina i njeni derivati, poli(stiren sulfonska kiselina)-PSSA i dr.). U zavisnosti od vrste naelektrisanja polimernog lanca, sintetički polimeri mogu biti[74-76]:



Slika 90. Mehanizam dejstva polielektrolita (flokulanta) u procesu koagulacije i flokulacije[19]

a) katjonski (sa pozitivnim naelektrisanjem) - mogu se koristiti i kao koagulanti i kao flokulanti. To su polimeri sa kvaternernom amino grupom (npr. poly-DADMAC, epi-DMA), a ređe sa sulfonilnom i fosfonilnom grupom,

DO NOT COPY

b) anjonski (sa negativnim naelektrisanjem) - koriste se samo kao flokulanti i u pitanju su polimeri sa karboksilnom (npr. homopoli (akrilna kiselina), poli (akrilna kiselina-ko-akril-amid), hidrolizovani poliakril-amid) ili sulfonskom funkcionalnom grupom (npr. polivinil sulfonska kiselina) - PVSA, PSSA) i
c) nejonski (sa jednakim brojem pozitivno i negativno naelektrisanih grupa) - takođe se koriste samo kao flokulanti (npr. PAM, PEO).

Određeni polimeri se dakle mogu primenjivati sami, ali češće se primenjuju u kombinaciji sa metalnim solima odn., koagulantima. Kao i u slučaju procesa koagulacije, optimizacija doze flokulanta je od krucijalnog značaja kako bi se izbegli problemi pri taloženju, usled prekomernog doziranja. S obzirom da su anjonski polimeri lakši od vode, povećanje njihove koncentracije vodi povećanju tendencije flokula da flotiraju, umesto da se talože. U praksi je primenjena doza polimera obično manja od 5 mg/l, a ne retko manja i od 1 mg/l. Upotrebom optimalne doze i vrste koagulacionog i flokulacionog sredstva, procesom koagulacije i flokulacije je moguće ukloniti 80-90% ukupno suspendovanih materija, 40-70% BPK_5, 30-60% HPK, približno 90% fosfora i 80-90% bakterija iz otpadne vode.

Nakon koagulacije i flokulacije, formirani agregati se najčešće uklanjaju iz vode sedimentacijom (naravno, ukoliko postoji dovoljna razlika u gustini između suspendovanih materija i tečnosti), ali mogu biti uklonjeni ili separatisani filtracijom ili flotacijom. Ukoliko se primenjuje filtracija, dodatak flokulanta može biti suvišan s obzirom da čestice formirane tokom procesa koagulacije mogu biti dovoljno krupne da se na ovakav način uklone iz vode.

Koagulacija se može definisati kao fizičko-hemijski proces prevođenja kvazi jednofaznog sistema u pravi dvofazni sistem, destabilizacijom koloidnih čestica hemijskim sredstvima, čime se ostvaruje preduslov za njihovu agregaciju. Mešanje ima gotovo odlučujući uticaj za odvijanje dobre koagulacije. Proces koagulacije odvija se pri intenzivnom i kratkotrajnom mešanju, kako bi se za što kraće vreme dozirani koagulant dispergovao kroz tretiranu vodu. Uređaj za koaglaciju (koagulator), stoga mora biti male zapremine, tako da se voda kratko zadržava u njemu. Iako je vreme zadržavanja manje kritično u odnosu na intenzitet mešanja i njegovu kontrolu (s obzirom da su hemijske reakcije koagulanata veoma brze), ono takođe treba da bude kontrolisano. Da bi se omogućila disperzija koagulanta, brzo mešanje u bazenu obično traje od 15 do 60 sekundi. Pri radu sa konvencionalnim solima aluminijuma ili gvožđa, u realnim uslovima ovo vreme mešanja treba da bude 3–5 minuta.

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, statičkih miksera 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. 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^3s, kako bi se obezbedila visoka efikasnost dodatog koagulanta. Bazeni opremljeni mešalicama sa promenjivom brzinom, popularni su zbog mogućnosti kontrolisanja snage mešanja. Sa druge

DO NOT COPY

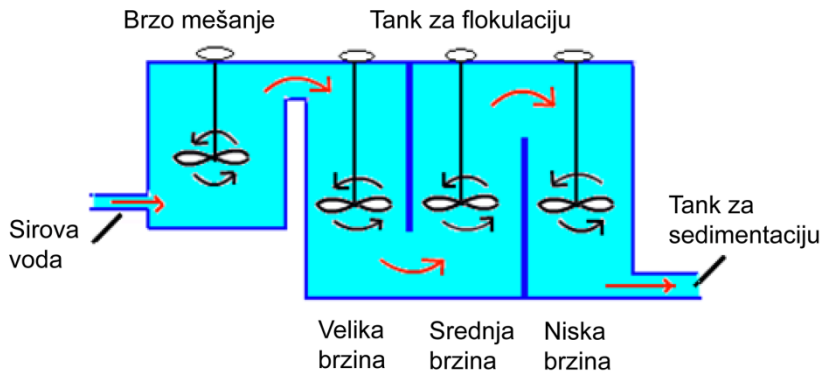
strane, dodavanje koagulanata u otvorene kanale može biti neefikasno, zbog nemogućnosti kontrole turbulentnog protoka, a rešavanje problema je ekonomski neisplativo. Pojedina postrojenja za brzo mešanje koagulanta i stvaranje potrebne turbulencije koriste spiralne pumpe. Ovakav pristup zahteva proveru kompatibilnosti spiralne pumpe sa hemijskim doziranjem, kako bi se izbegla korozija na mestu injektovanja.

Flokulacija je fizički proces formiranja mase krupnih flokula od sitnih, destabilizovanih koloidnih čestica, stvaranjem povećanog gradijenta brzine u masi vode. Nakon procesa koagulacije, flokulaciju je neophodno sprovoditi uz sporo mešanje, kako bi se omogućio što bolji kontakt između malih flokula i njihova aglomeracija u gušće i veće čestice. Blagim mešanjem se uspostavlja gradijent brzine i povećava verovatnoća sudara nastalih flokula, a time i mogućnost daljeg njihovog ukrupnjavanja. Formirani aglomerati čestica veoma su osetljivi i lako mogu biti narušeni silama smicanja tokom mešanja, pa intenzitet mešanja mora biti nizak (gradijent brzine je obično manji od 60 s^{-1}). Tokom flokulacije koagulisani efluent se najčešće meša mehaničkim lopaticama, ali može i komprimovanim vazduhom. Flokulacioni reaktor je obično pregrađen ili su dva i više bazena serijski povezana, kako bi se obezbedilo bolje mešanje, a time i veća efikasnost procesa. Vreme zadržavanja u flokulacionom tanku je obično 10-45 minuta. U procesu flokulacije, kao i kod većine drugih, odvijaju se direktna (agregacija) i povratna reakcija (raskidanje flokula). Ravnoteža se postiže izjednačavanjem njihovih brzina i prvenstveno je u funkciji intenziteta mešanja. Premda sporije mešanje favorizuje direktnu reakciju, ono mora biti dovoljnog intenziteta da omogući sudare između čestica i sledstveno formiranje flokula. Vreme potrebno za flokulaciju, zavisi od karakteristika otpadnih voda i varira od postrojenja do postrojenja, pa je optimalno vreme trajanja flokulacije, neophodno eksperimentalno odrediti (Jar test).

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.

Uređaji za koagulaciju i flokulaciju. Postoje dva tipa uređaja za koagulaciju i flokulaciju:

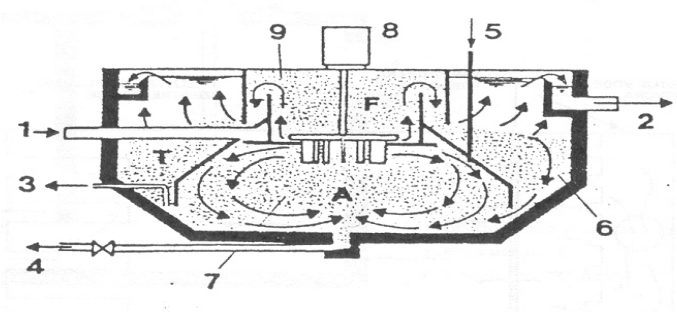
- Uređaji kod kojih se svaka faza procesa odvija u posebnom sudu ili komori (sl. 91),
- Uređaji - akceleratori koji se sastoje od jednog suda koji je pregradama podeljen na više zona (sl. 92).



Slika 91. Uređaj za koagulaciju i flokulaciju ge su odvojene faze koagulacije i flokulacije

DO NOT COPY

Akcelerator je cilindričan ili cilindrokonusan sud, obično betonski bazen, koji je podeljen na više zona u kojima se ostvaruje proces koagulacije i flokulacije. Voda koja se obrađuje dovodi se cevovodom u zonu intenzivnog mešanja gde se dodaje koagulant i obezbeđuje kontakt sa već stvorenim flokulama mulja, koje deluju katalitički na proces koagulacije.



1. Dovod sirove vode,
2. Odvod izbistrene vode,
3. Ispuštanje viška mulja,
4. Ispust za pražnjenje i ispiranje,
5. Dodatak koagulanta,
6. Recirkulacija mulja,
7. Zona koagulacije i kontakta mulja,
8. Pogon,
9. Zona flokulacije.

Slika 92. Akcelerator

6.2 Hemijsko taloženje

Hemijsko taloženje uključuje dodatak hemikalija kako bi se izmenilo fizičko stanje rastvorenih i suspendovanih čvrstih materija i olakšalo njihovo uklanjanje sedimentacijom. Ranije je hemijsko taloženje korišteno za povećanje stepena uklanjanja suspendovanih čestica i BPK u slučajevima: (1) gde su bile sezonske varijacije u koncentraciji otpadnih voda (kao što je otpadna voda šećerane), (2) gde je potreban intermedijerni stepen tretmana i (3) kao podrška sedimentacionim procesima. Još od oko 1970. potreba za kompletnijim uklanjanjem organskih jedinjenja i nutrijenata (azota i fosfora) koji se nalaze u otpadnoj vodi je doneo novi interes za hemijsko taloženje. U današnjoj praksi, hemijsko taloženje se koristi: (1) kao sredstvo za poboljšanje učinka postrojenja za primarno taloženje, (2) kao osnovni korak u nezavisnom fizičko-hemijskom tretmanu otpadnih voda, (3) za uklanjanje fosfora, (4) za uklanjanje teških metala i (5) unapređivanje kvaliteta vode koja će biti ponovno upotrebljena putem omekšavanja.

Pored određivanja zahtevane doze hemikalija i postrojenja za brzo mešanje i flokulaciju, osnovni zahtevi za dizajn uključuju analizu i dizajn neophodnih postrojenja za tretman mulja, odabir i dizajn skladišta za hemikalije, unos hemikalija, cevovode i sistem kontrole. Različite supstance se dodaju kao precipitanti. Stepen izbistravanja zavisi od količine korišćenih hemikalija i načina vođenja procesa. Hemijskim taloženjem je moguće dobiti čist efluent, znatno oslobođen od materije u suspenziji ili u koloidnom stanju. Hemikalije dodate u otpadnu vodu interreaguju sa supstancama koje su ili prisutne u otpadnoj vodi ili su dodate u ovu svrhu. Najčešće hemikalije koje se dodaju prikazane su u tabeli 26.

Stepen izbistravanja koji se postiže kada su dodate hemikalije u netretiranu otpadnu vodu zavisi od tipa i količine korišćenih hemikalija, vremena mešanja i pažnje sa kojom je proces vođen i kontrolisan. Sa hemijskom precipitacijom moguće je ukloniti 80-90% ukupnih suspendovanih čvrstih materija (TSS) uključujući neke koloidne čestice i 50-80% BPK. Uporedive vrednosti za dobro dizajnirane i dobro vođene primarne taložnike bez dodatka hemikalija su 50-70% uklanjanja TSS i 25-40% BPK. Unapređeno uklanjanje čvrstih materija i BPK tokom

DO NOT COPY

primarnog tretmana je krucijalno pitanje u upravljanju energijom na postrojenju za tretman otpadnih voda. Čvrste materije iz primarnog tretmana imaju visoku energetsku vrednost, od koje se nešto može nadoknaditi anaerobnom digestijom ili drugim procesima termalne konverzije. Dodatno, uklanjanje konstituenata u primarnom tretmanu koji troše kiseonik smanjuje količinu energije potrebne za sekundarni tretman. Stoga, primarni tretman je identifikovan kao ključna oblast gde može doći do poboljšanja održivosti procesa tretmana otpadnih voda.

Tabela 26. Neorganske hemikalije koje se najčešće koriste za koagulaciju i precipitaciju u tretmanu otpadne vode[19]

Hemikalija	Formula	Molekulska težina	Ekvivalentna težina	Dostupnost	
				Oblik	Procenat
Stipsa (aluminijum-sulfat)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666,5		tečnost	8.5 (Al_2O_3)
				grumen	17 (Al_2O_3)
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	594,4	114	tečnost	8.5 (Al_2O_3)
				grumen	17 (Al_2O_3)
Aluminijum-hlorid	$AlCl_3$	133.3	44	tečnost	
Kalcijum-hidroksid (kreč)	$Ca(OH)_2$	56,1 kao CaO	40	grumen	63-73 (CaO)
				prah	85-99 (CaO)
				kaša	15-20 ($Ca(OH)_2$)
Gvožđe(III) hlorid	$FeCl_3$	162,2	91	tečnost	20 (Fe)
				grumen	20 (Fe)
Gvožđe(III) sulfat	$Fe_2(SO_4)_3$	400	51,5	granule	18,5 (Fe)
Gvožđe(II)sulfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278,1	139	granule	20 (Fe)
Natrijum aluminat	$Na_2Al_2O_4$	163,9	100	ljuspice	46 (Al_2O_3)

Rukovanje i odlaganje mulja koji zaostaje nakon hemijske precipitacije je jedna od najvećih poteškoća povezana sa hemijskim tretmanom. Mulj se proizvodi u velikim zapreminama u većini operacija hemijske precipitacije.

6.2.1 Uklanjanje fosfora hemijskim putem

Fosfor iz otpadne vode, zajedno sa azotom smatra se glavnim uzročnikom eutrofizacije vodotokova i akumulacija vode, u koje se otpadne vode ispuštaju. Fosfor se mora ukloniti, čak i u slučajevima kada je sadržaj azota u otpadnoj vodi smanjen u značajnoj meri, jer postaje limitirajući faktor rasta. Višak fosfora može da podstakne rast plavo-zelenih algi (cijanobakterija), koje imaju sposobnost usvajanja, fiksiranja azota, direktno iz vazduha, tako da se njihovim uginućem i raspadom oslobađaju i asimilabilne forme azota koje pospešuju eutrofizaciju.

Fosfor može biti inkorporiran u biološke mikroorganizme ili uklonjen dodatkom hemikalija. Kako bi se koncentracija ukupnog fosfora u efluentu smanjila ispod 1 mg/l, pojedina postrojenja kombinuju biološke i hemijske procese. Hemikalije koje se koriste za uklanjanje fosfora

DO NOT COPY

uključuju soli metala i kreča. Najčešće korišćena so metala je aluminijum Al(III), feri jon Fe(III), fero jon Fe(II) i kalcijum Ca(II) u vidu kreča. 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. Polimeri se koriste efikasno u kombinaciji sa solima metala i krečom kao pomagala pri flokulaciji.

Uklanjanje fosfora sa aluminijumom i gvožđem. Uklanjanje fosfata dodatkom metalnih soli se može odvijati na nekoliko načina, uključujući:

1. Formiranje hidratisanih gvožđe ili aluminijum oksida koji služe kao supstrat za adsorpciju fosfata;
2. Inkorporaciju fosfata u strukture hidratisanih oksida;
3. Formiranje mešanih katjonskih fosfata (npr. Fe ili Al fosfati);
4. Formiranje feri- ili aluminijum-fosfata.

Bitno je da se uklanjanje fosfata dešava samo ukoliko nakon formiranja navedenih jedinjenja, ista bivaju uklonjena sedimentacijom (precipitacijom) ili filtracijom. Osnovne reakcije uključene u taloženje fosfora sa gvožđem i aluminijumom su sledeće:

- Fosfat se taloži sa aluminijumom prema sledećoj reakciji: $Al^{3+} + H_nPO_4^{n-3} \rightarrow AlPO_4\downarrow + nH^+$
- Fosfat se taloži sa gvožđem prema sledećoj reakciji: $Fe^{3+} + H_nPO_4^{n-3} \rightarrow FePO_4\downarrow + nH^+$

Na žalost, ove reakcije su opisno jednostavne i generalno ne daju potpunu sliku. Gvožđe(III)-fosfat se taloži blizu pH vrednosti 3,5 i ne taloži se pri pH iznad 5. Takođe može doći do velikog broja kompetitivnih reakcija, efekta alkaliteta, pH vrednosti, elemenata u tragovima i ligandima nađenim u otpadnoj vodi. Na osnovu skorijih studija opšta reakcija može dati bolji opis o tome šta se zaista dešava kada se metalne soli dodaju za uklanjanje fosfora:

$$rMe^{3+} + HPO_4^- + (3r\text{-}1)OH^- \rightarrow Me_r{\cdot}H_2PO_4(OH)_{3r\text{-}1}(s)$$

gde je r = 1,6 za Fe^{3+} ili 0,8 za Al^{3+}.

Ipak, zbog mnogo kompetitivnih reakcija, ni navedena jednačina ne može da bude korišćena za direktnu procenu zahtevane doze hemikalija. Stoga, doze se generalno utvrđuju na bazi testova na manjoj skali, a povremeno na testovima na velikoj skali, posebno ukoliko se koriste polimeri, ili prema podacima sa drugog postrojenja.

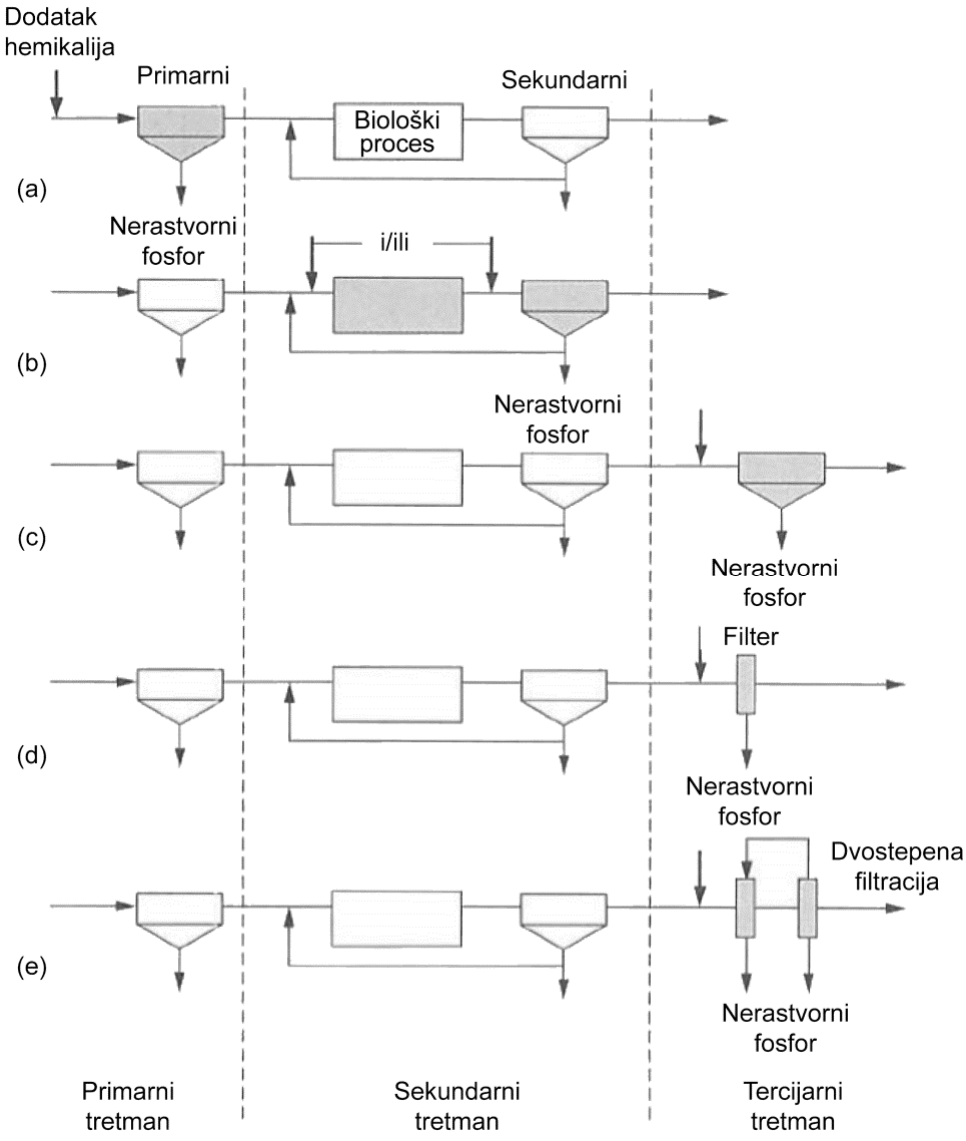
Uklanjanje fosfata sa kalcijumom. Kalcijum se obično dodaje u obliku $Ca(OH)_2$. Kalcijum dodat u vodu reaguje sa prirodnim bikarbonatnim alkalitetom i precipituje kao $CaCO_3$. Kako pH vrednost otpadne vode raste iznad 10, višak jona kalcijuma će zatim reagovati sa fosfatom, kako bi precipitovao kao hidroksiapatit. U praksi, delimično uklanjanje fosfata postignuto je dodatkom kreča uzvodno od primarnih taložnika, na pH vrednosti 9. Zbog reakcije kreča sa alkalitetom u otpadnoj vodi, potrebna količina kreča će, generalno, zavisiti pre svega od alkaliteta otpadne vode. Kreč reaguje sa ortofosfatima prisutnim u otpadnoj vodi i gradi precipitat hidroksiapatit prema sledećoj reakciji:

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \text{ (hidroksiapatit)}$$

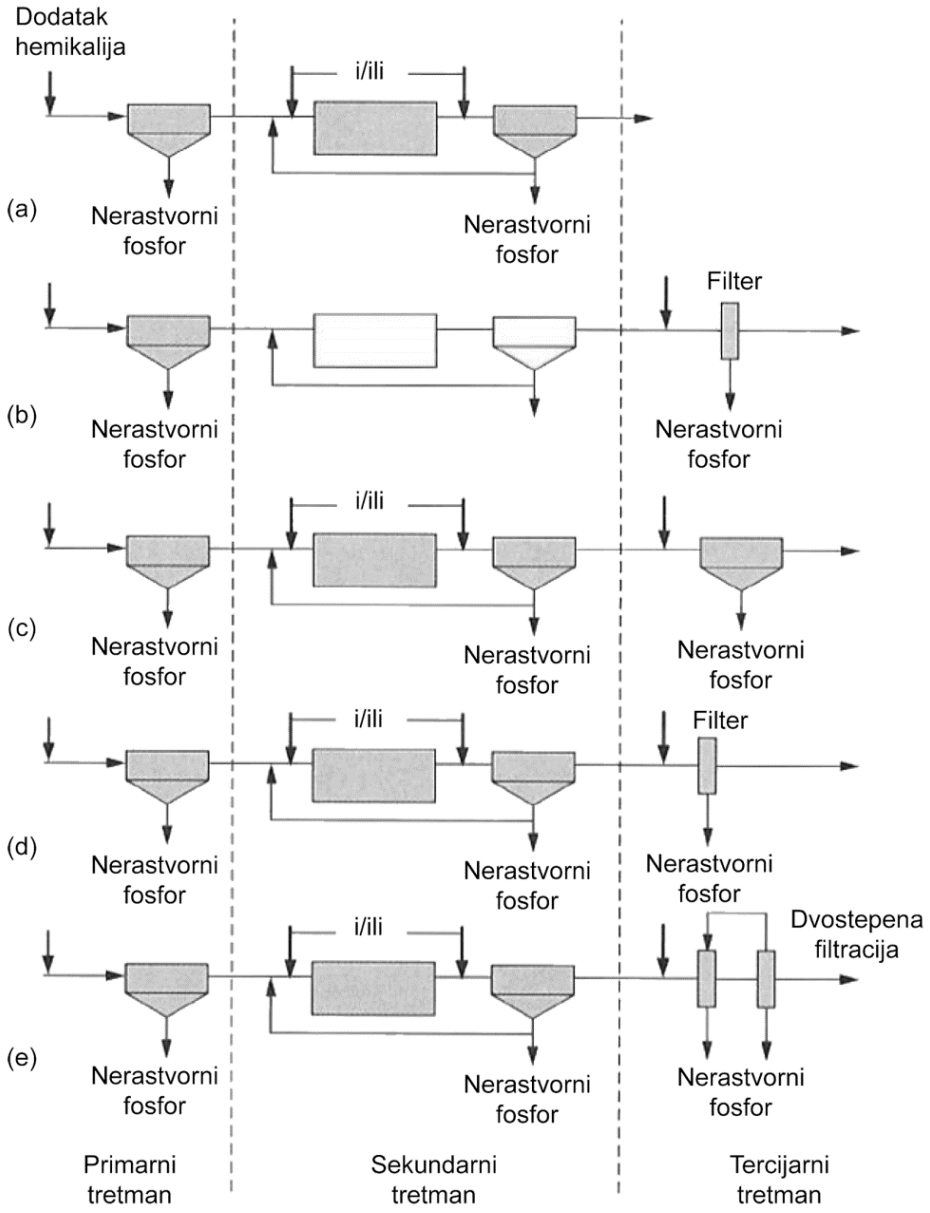
DO NOT COPY

Zbog reakcije kreča sa alkalitetom u otpadnoj vodi, količina zahtevanog kreča će, uopšteno, zavisiti prvenstveno od alkaliteta otpadne vode.

Uklanjanje fosfora iz toka otpadnih voda sa solima metala. Fosfor je uklonjen iz toka otpadnih voda na postrojenju kroz kombinaciju precipitacije, adsorpcije, izmene i aglomeracije praćene sakupljanjem i uklanjanjem sa procesnim muljem. Soli metala, kao što je prikazano na slikama 93 i 94, mogu biti dodate na različitim mestima u procesu tretmana, ali pošto se polifosfati i organski fosfor teže uklanjaju od ortofosfata, dodatak soli aluminijuma ili gvožđa nakon sekundarnog tretmana (gde su polifosfati i organski fosfor transformisani u ortofosfate) može biti neophodan za kompletno uklanjanje rezidualnog fosfora.



Slika 93. Dodavanje hemikalija u jednoj tački doziranja na različitim lokacijama za uklanjanje fosfora: (a) pre primarne sedimentacije, (b) pre i/ili posle biološkog tretmana, (c) posle sekundarnog tretmana, (d) dodavanje hemikalija pre jednostepene filtracije (e) i dodavanje hemikalija pre dvostruke faze filtracije.[19]



Slika 94. Dodavanje hemikalija na više tačaka doziranja u procesu tretmana za uklanjanje fosfora: (a) pre primarnog i pre i/ili biološkog tretmana; (b) pre primarnog i pre tercijarnog tretmana; (c), (d) i (e) na nekoliko lokacija u procesu tretmana (poznat kao split tretman).[19]

Dodatak soli metala u primarni taložnik. Kada su soli aluminijuma i gvožđa dodate u netretiranu otpadnu vodu, one reaguju sa rastvorenim ortofosfatima kako bi se stvorio precipitat. Organski fosfat i polifosfati su takođe delimično uklonjeni kompleksnijim reakcijama i adsorpcijom na česticama flokula. Nerastvorni fosfor, kao i značajne količine BPK i TSS, su uklonjene iz sistema kao primarni mulj. Adekvatno inicijalno mešanje i flokulacija su neophodni pre objekata za primarni tretman, gde su obezbeđeni odvojeni tankovi ili su postojeći objekti modifikovani za odvijanje ovih funkcija. Dodatak polimera može biti neophodan za bolje taloženje. Kod voda sa niskim alkalitetom, dodatak baze je ponekad neophodan da se pH održi u opsegu od 5-7.

Dodatak soli metala u sekundarnom tretmanu. Soli metala mogu biti dodate u influent u proces sa aktivnim muljem, u aeracioni tank sa aktivnim muljem ili u ulazni kanal finalnog taložnika. U sistemu sa kapajućim filtrom, soli su dodate u primarni efluent ili efluent kapajućeg filtra koji će biti recirkulisan. Dodatak na više mesta se takođe koristi. Teorijski, minimalna rastvorljivost $AlPO_4$ se dešava na pH 6,3 a $FePO_4$ na pH 5,3; ipak, praktična primena je pokazala dobro uklanjanje fosfora bilo gde u opsegu pH od 6,5 do 7,0, što je kompatibilno sa većinom bioloških procesa tretmana. Upotreba soli gvožđa (II) je ograničena, jer oni postižu niske koncentracije fosfora samo pri visokim pH vrednostima. U vodama sa niskim alkalitetom, ili natrijum-aluminat i stipsa ili feri soli i kreč, ili oba, se koriste da održe pH iznad 5,5. Poboljšano taloženje i niži BPK efluenta je posledica dodatka hemikalija, posebno ako je polimer takođe dodat u finalnom taložniku.

Dodatak soli metala u sekundarni taložnik. U određenim slučajevima, kao što je kapajući filter i procesi sa produženom aeracijom aktivnog mulja, čvrsta materija može da ne flokuliše i ne istaloži se dovoljno dobro u sekundarnom taložniku. Ovi problemi sa taloženjem mogu postati akutni u postrojenjima koja su preopterećena. Dodatak soli aluminijuma i gvožđa će izazvati taloženje hidroksida metala ili fosfata, ili oba. Soli aluminijuma i gvožđa, zajedno sa određenim organskim polimerima, mogu biti korišćeni za koagulaciju koloidnih čestica i poboljšano uklanjanje na filtrima. Dobijeni koagulisani koloidi i precipitati će se lako istaložiti u sekundarnom taložniku, redukujući TSS u efluentu i utičući na uklanjanje fosfora.

Dodatak soli metala u efluent filtracije. Zavisno od kvaliteta istaloženog sekundarnog efluenta, hemijska adicija je korišćena da poboljša učinak filtera efluenta. Dodatak hemikalija je takođe korišćen da se postignu specifični ciljevi tretmana uključujući uklanjanje specifičnih zagađujućih materija kao što je fosfor, joni metala i huminske supstance. Uklanjanje fosfora dodatkom hemikalija u kontaktnom filtracionom procesu je često korišćen za uklanjanje fosfora iz efluenata tretmana otpadnih voda, koje su ispuštane u osetljiva vodna tela. Dvostepeni proces filtracije se takođe pokazao efikasan u uklanjanju fosfora.

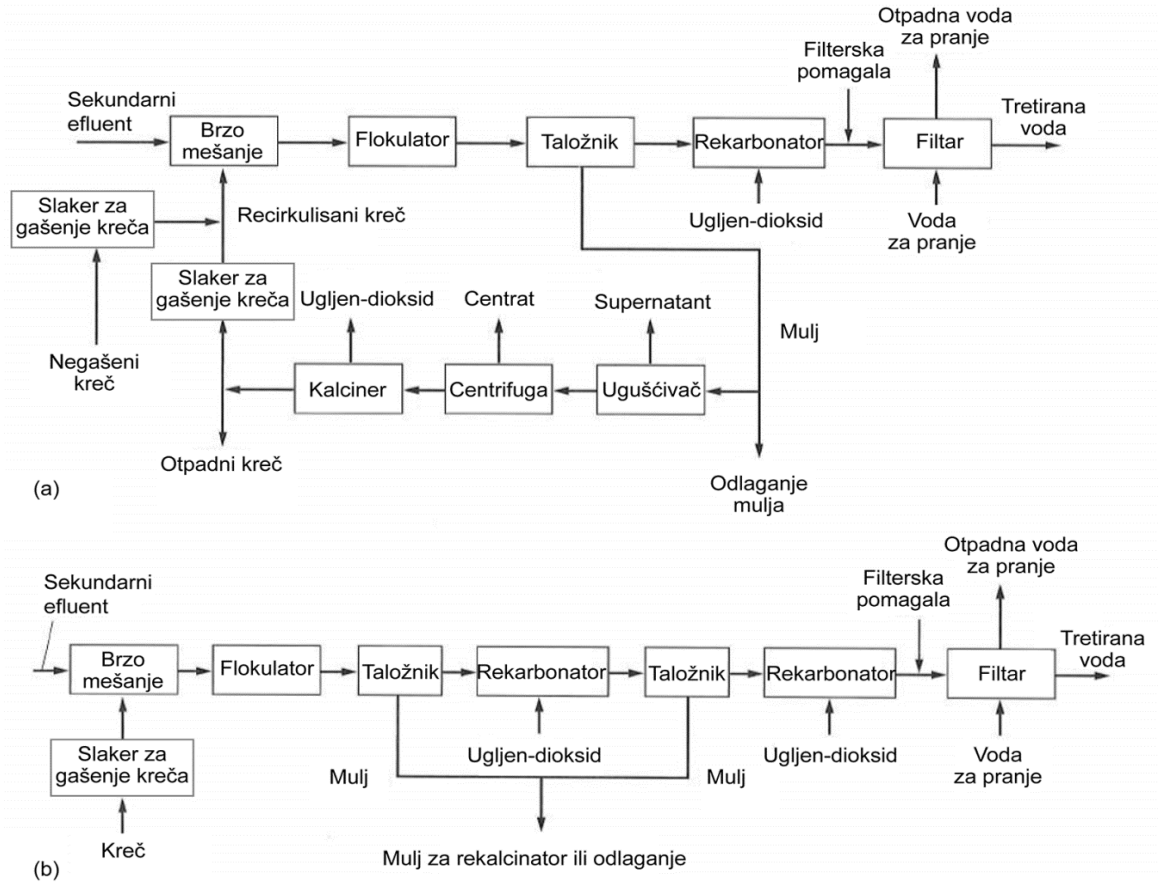
Uklanjanje fosfora iz toka tečnosti sa kalcijumom. Upotreba kalcijuma (kreča) za uklanjanje fosfora opada zbog (1) znatnog povećanja mase mulja kojom se mora rukovati u poređenju sa metalnim solima i (2) problema sa radom i održavanjem koji su u vezi sa rukovanjem, skladištenjem i doziranjem kreča. Kada je kreč korišćen, glavne promenljive koje kontrolišu doziranje su zahtevani stepen uklanjanja i alkalitet otpadne vode. Potrebna doza se često određuje testiranjem na samom mestu primene. Kreč se obično koristi ili kao precipitant u tankovima za primarnu sedimentaciju ili nakon sekundarnog izbistravanja.

Dodatak kreča u primarni taložnik. I nizak i visok tretman krečom može biti korišćen za taloženje dela fosfora (obično oko 65 do 80 procenata). Kada je korišćen kreč, i kalcijum i hidroksid reaguju sa ortofosfatom pri čemu se formira nerastvoran hidroksiapatit $[Ca(OH)(PO_4)_3]$. Rezidualan nivo fosfora od 1 mg/l može biti postignut sa dodatkom objekata za filtraciju efluenta u koje se mogu dodati hemikalije. U „visokim" sistemima sa krečom, dodaje se dovoljno kreča da se pH podigne na oko 11. Nakon precipitacije, efluent mora biti rekarbonisan pre biološkog tretmana. U sistemima sa aktivnim muljem, pH primarnog efluenta ne sme preći 9,5 ili 10; više pH vrednosti mogu rezultovati u poremećaju bioloških procesa. U procesima sa kapajućim filterom, CO_2 formiran tokom tretmana je obično dovoljan da snizi pH bez rekarbo-

DO NOT COPY

nizacije. Doza za „niži" tretman krečom je obično u opsegu od 75 do 250 mg/l kao $Ca(OH)_2$ pri pH vrednostima od 8,5 do 9,5. U nižim sistemima sa krečom, ipak, uslovi zahtevani za precipitaciju su specijalizovaniji; Ca^{2+}/Mg^{2+} molski odnos je ≤ 5/1.

Dodatak kreča nakon sekundarnog tretmana. Kreč može biti dodat u tok otpadne vode nakon biološkog tretmana kako bi se smanjio nivo fosfora i TSS. Dijagrami jednofaznog i dvofaznog procesa za dodatak kreča su prikazani na slici 95. Na slici 95a jednofazni proces taloženja sa krečom je korišćen za tretman sekundarnog efluenta. U taložniku prve faze dvofaznog procesa prikazanog na slici 95b, dodaje se dovoljno kreča da se pH podigne iznad 11 kako bi se istaložio rastvorni fosfor kao osnovni kalcijum-fosfat (apatit). Precipitat $CaCO_3$ formiran u procesu ponaša se kao koagulant za uklanjanje TSS. Višak rastvorenog kalcijuma je uklonjen u taložniku druge faze kao precipitat $CaCO_3$ dodatkom gasa CO_2, kako bi se pH smanjio na oko 10. Generalno, vrši se drugo injektiranje CO_2 u efluent druge faze kako bi se smanjilo stvaranje kamenca. Da bi se uklonile rezidualne koncentracije TSS i fosfora, efluent sekundarnog taložnika prolazi kroz multimedijski filter ili membranski filter. Treba obratiti pažnju da se ograniči višak kalcijuma u ulazu na filtar kako ne bi došlo do cementiranja filtarskog medijuma.



Slika 95. Tipični dijagram procesa za uklanjanje fosfora primenom tretmana krečom: (a) jednofazni sistem i (b) dvofazni sistem[19]

Hemijsko formiranje struvita za uklanjanje amonijaka i fosfora. Kod tretmana otpadne vode, jedan od najozbiljnijih problema u preradi primarnog mulja i otpadnog aktivnog mulja u

anaerobnim digestorima je formiranje $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (magnezijum-amonijum-fosfata-heksahidrata), najčešće poznat kao struvit. Drugi precipitati, koji se dešavaju kod anaerobne digestije su kalcijum-fosfat $[Ca(PO_4)_2 \cdot 6H_2O]$, vivijanit $[Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O]$ i variscit $(AlPO_4 \cdot 2H_2O)$. Formiranje i nakupljanje kristala struvita i vivijanita može uzrokovati probleme u pumpama, cevovodima i postrojenjima za obezvodnjavanje. Tokom anaerobne digestije, magnezijum, amonijum i fosfat su oslobođeni iz digestije primarnog i otpadnog aktivnog mulja. Ukoliko koncentracije rastvorenog magnezijuma, amonijuma i ortofosfata premaše granicu rastvorljivosti za formiranje struvita na datom pH, kristali struvita će početi da se formiraju prema sledećoj jednačini:

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \leftrightarrows MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$

Iako je reakcija struvita naizgled jednostavna, proces je kompleksan u zavisnosti od jonske jačine, pH, alkaliteta i temperature otpadnog toka. Kontrola struvita nije samo bitna sa stanovišta njegove akumulacije u procesnoj opremi, takođe je dobra zbog povoljnih efekata na tretman otpadnih voda jer njegovo nagomilavanje ima za rezultat eliminaciju fosfora i amonijaka u povratnim tokovima procesa tretmana. Formiranje struvita može biti kontrolisano hemijskom adicijom i/ili uklanjanjem. Kako bi se unapredilo uklanjanje amonijaka i fosfora, formiranje struvita se može ubrzati dodatkom veće količine Mg^{2+}, koji je dodat otpadnom toku na povišenoj pH i temperaturi. Optimalni uslovi za uklanjanje fosfora (i amonijaka) dešavaju se kada je molarni odnos Mg^{2+}: PO_4^{3-} između 1,1 i 1,6, pH je između 9 i 10,5, a temperatura oko 25 °C.

6.2.2 Hemijska precipitacija i uklanjanje teških metala i rastvorenih supstanci

Teški metali (olovo, živa, bakar, hrom, nikal, selen, srebro, arsen, barijum, kadmijum) nalaze se u otpadnim vodama rudarstva, proizvodnje čelika i ostalih metala, površinske obrade metala, proizvodnje neorganskih boja, industrije elektromaterijala, itd. Teški metali se uklanjaju prevođenjem u nerastvorna jedinjenja, taloženjem sa pogodnim sredstvom. Najčešće se prevode u hidrokside (OH^-), zatim u sulfide (S^{2-}), a neki metali u karbonate (CO_3^{2-}). U postrojenjima za tretman otpadnih voda, metali najčešće precipituju kao metalni hidroksidi, kroz dodatak kreča na pH vrednosti najmanje rastvorljivosti metala. Metali (M) se prevode u nerastvorne hidrokside sa kalcijum-hidroksidom (krečom) ili natrijum-hidroksidom. Na primer:

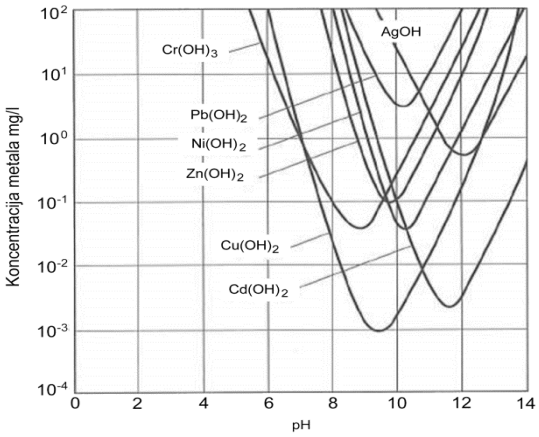
$$M^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow M(OH)_2 + Ca^{2+}$$

Efikasnost prečišćavanja je velika, preostala koncentracija teških metala je obično manja od 1,0 mg/l, u nekim slučajevima manja i od 0,1 mg/l. Efikasnost prečišćavanja zavisi u prvom redu od pH, pošto je većina hidroksida metala amfoterna. pH vrednost minimalne rastvorljivosti varira od metala do metala (slika 96). 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.

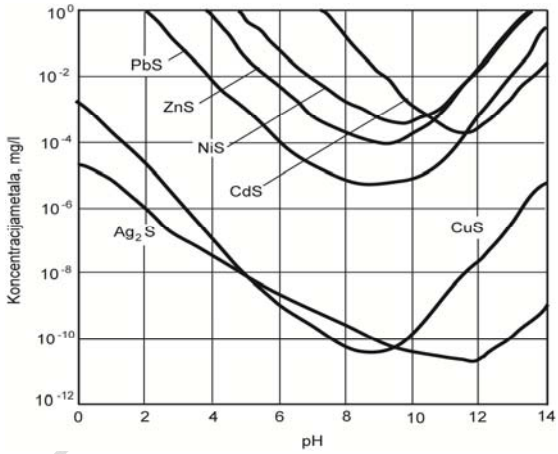
Teški metali se mogu efikasnije istaložiti kao sulfidi, čija je rastvorljivost daleko manja od hidroksida i nisu amfoterni kao hidroksidi (slika 97). Za prevođenje metala u sulfide koriste se ras-

DO NOT COPY

tvori sulfida, obično natrijum-sulfid ili natrijum-bisulfid, ili slabo rastvorni sulfidi, najčešće fero-sulfid: $M^{2+} + FeS \rightarrow MS + Fe^{2+}$. Ozbiljni nedostaci postupka taloženja teških metala sulfidima su nastajanje toksičnog gasovitog H_2S 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 96. Zavisnost rastvorljivosti hidroksida metala od pH vrednosti otpadne vode[19]



Slika 97. Zavisnost rastvorljivosti sulfida metala od pH vrednosti otpadne vode[19]

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). Metali rastvoreni u otpadnoj vodi mogu se istaložiti sa natrijum-bor-hidridom kao elementarni metali:

$$4M^{2+} + NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4\,M + 8H$$
$$4M^{2+} + NaBH_4 + 8OH^- \rightarrow NaBO_2 + 4\,M + 6H_2O$$

Efikasno taloženje se odvija u opsegu pH od 8 do 11, a optimalni pH se određuje eksperimentalno. Ovaj postupak je pogodan za recikliranje metala iz otpadne vode, naročito dragocenih metala: srebra, zlata i platine.

Efikasnost hemijskog taloženja teških metala zavisiće i od toga: da li u otpadnim vodama ima materija koje ometaju taloženje, koje grade komplekse sa metalima, na primer cijanid i amonijak. Takve materije se moraju ukloniti prethodnom obradom otpadne vode.[71]

6.3 Oksidacija

Konvencionalna hemijska oksidacija u tretmanu otpadne vode obično uključuje upotrebu hemijskih oksidanasa kao što su ozon (O_3), vodonik-peroksid (H_2O_2), permanganat (MnO_4), hlor-

DO NOT C

dioksid (ClO_2), hlor (Cl_2 ili HOCl) i kiseonik (O_2), kako bi izazvali promenu u hemijskom sastavu pojedine supstance ili grupe supstanci.[20] Unapređeni procesi oksidacije uključuju upotrebu hidroksil radikala (HO·), koji je korišćen kao jak oksidans da unušti specifične organske konstituente i materije koje ne mogu biti oksidovane lako konvencionalnim oksidansima. Osnovna primena konvencionalne oksidacije u tretmanu otpadnih voda je (1) kontrola mirisa, (2) kontrola H_2S, (3) uklanjanje boje, (4) uklanjanje gvožđa i mangana, (5) dezinfekcija, (6) kontrola rasta biofilma u procesu tretmana i u komponentama distribucionog sistema, (7) oksidacija odabranih organskih konstituenata u tragovima. Neke od najvažnijih primena hemijske oksidacije u upravljanju otpadnim vodama su prikazane u tabeli 27.

Tabela 27. Tipične primene hemijske oksidacije u sakupljanju otpadne vode, tretmanu i distribuciji[19]

Primena	Korišćene hemikalije[a]	Napomene
Sakupljanje		
Kontrola rasta mulja	Cl_2, H_2O_2	Kontrola gljivica i bakterija koje proizvode mulj
Kontrola korozije (H_2S)	Cl_2, H_2O_2, O_3	Kontrola oksidacijom H_2S
Kontrola mirisa	Cl_2, H_2O_2, O_3	Posebno u pumpnim stanicama i dugim ravnim cevima
Tretman		
Uklanjanje masnoće	Cl_2	Dodato pre preaeracije
Redukcija BPK	Cl_2, O_3	Oksidacija organskih supstanci
Oksidacija gvožđe(II)sulfata	Cl_2	Produkcija gvožđe(III)sulfata i gvožđe(III)hlorida
Kontrola sakupljanja efluenta na filtrima	Cl_2	Održavanje reziduala u mlaznicama filtra
Kontrola filterskih muva (štetočina)	Cl_2	Održavanje reziduala u mlaznicama filtra tokom sezone muva
Kontrola nakupljanja mulja	Cl_2, H_2O_2, O_3	Privremene mere kontrole
Kontrola filamentoznih mikroorganizama	Cl_2	Razblaženi rastvor hlora naprskan na penu izazvanu filamentoznim organizmima
Oksidacija supernatanta digestora	Cl_2	
Kontrola penušanja u digestoru	Cl_2	
Oksidacija amonijaka	Cl_2	Konverzija amonijaka u gas azot
Kontrola mirisa	Cl_2, H_2O_2, MnO_4, O_3	
Oksidacija perzistentnih organskih komponenti	O_3	
Ponovna upotreba/rasipanje		
Redukcija bakterija	Cl_2, ClO_2, H_2O_2, O_3	Efluent postrojenja, prelivi i atmosferska voda
Kontrola mirisa	Cl_2, H_2O_2, MnO_4, O_3	
Uklanjanje boje	Cl_2, H_2O_2, MnO_4, O_3	

[a]Cl_2 - hlor, ClO_2 - hlor dioksid, H_2O_2 - vodonik peroksid, O_3 - ozon, MnO_4 - permanganat

Dodatno, hemijska oksidacija se sada često koristi da: (1) poboljša tretman nebiodegradabilnih organskih materija; (2) eliminiše inhibitorne efekte određenih organskih i neorganskih kom-

DO NOT COPY

ponenti na mikrobiološki rast; (3) redukuje ili eliminiše toksičnost određenih organskih i neorganskih komponenti na mikrobiološki rast i akvatičnu floru.

Oksidanti korišćeni u hemijskim oksidacionim procesima. Oksidanti koji se često koriste u tretmanu otpadne vode uključuju hlor, ozon, hlor-dioksid, permanganat i vodonik-peroksid. Oksidacione kinetike kiseonika su obično suviše spore da bi se praktično primenjivale van sekundarnog biološkog tretmana. Hemijski oksidanti su obično dodati na specifičnim mestima tokom tretmana (npr. kontrola mirisa ili začepljenje membrana) ili u finalnoj fazi tretmana pre ispuštanja ili ponovne upotrebe (npr. dezinfekcija). Stopa oksidacije obično prati trend dat ispod; ipak, postoje izuzeci u zavisnosti od karakteristika rastvora (npr. pH) i tipa komponenti koje se oksiduju.

$$HO\cdot > O_3 > H_2O_2 > HOCl > ClO_2 > MnO_4^- > O_2 > OCl^-$$

Od konvencionalnih hemijskih oksidanasa, ozonizacija je efikasna za destrukciju organskih komponenti ili direktnim reakcijama sa O_3 ili indirektnim reakcijama sa HO·.

$$O_3 \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{\text{Direk tan put}} O_3 + R \rightarrow \text{Pr oizvod} & 1 \\ \xrightarrow{\text{Indirek tan put}} HO\cdot + R \rightarrow \text{Pr oizvod} & 2 \end{cases}$$

Hemijska oksidacija organskih konstituenata. Uopštena reakcija oksidacije organskih molekula koji obuhvataju rezidualni HPK, na primer, sa ozonom, može biti prikazana na sledeći način:

Organski molekul (npr. HPK) $\xrightarrow{O_3}$ Intermedijerni oksidsovani molekul $\xrightarrow{O_3}$ Jednostavni krajnji produkti (npr. CO_2, H_2O itd.)

Upotreba oksidanasa kao što su kiseonik, hlor, ozon i vodonik-peroksid su nazvani „jednostavni oksidanti". Generalno, uobičajene brzine reakcija su suviše spore da bi se primenile za uklanjanje teško razgradivog HPK tokom tretmana otpadnih voda. Unapređeni oksidacioni procesi (AOPs), obično uključuju upotrebu hidroksil radikala za oksidaciju kompleksnih organskih molekula. Tipične doze hemikalija za hlor i ozon za oksidaciju organske materije u otpadnoj vodi prikazani su u tabeli 28.

Tabela 28. Tipične doze hemikalija za oksidaciju organske materije u otpadnoj vodi[19]

Hemikalija	Upotreba	Doza, kg/kg uništenog	
		Opseg	Tipično
Hlor	Redukcija BPK		
	Istaložena otpadna voda	0,5-2,5	1,75
	Sekundarni efluent	1,0-3,0	2,0
Ozon	Redukcija HPK		
	Istaložena otpadna voda	2,0-4,0	3,0
	Sekundarni efluent	3,0-8,0	6,0

Doze rastu sa stepenom tretmana, što je i razumljivo, s obzirom da su organske komponente koje ostaju nakon biološkog tretmana, obično sastavljene od niskomolekularnih polarnih

DO NOT COPY

organskih komponenata i kompleksnih organskih komponenti izgrađenih oko struktura benzenovog prstena. Preporučuje se da se sprovedu hemijska ili pilot istraživanja kada se hlor, hlor-dioksid ili ozon upotrebljavaju za oksidaciju organske materije. Pošto ozon može biti pogodno generisan na postrojenju za tretman koji koristi proces sa aktivnim muljem sa kiseonikom visoke čistoće, može se očekivati da će njegova upotreba postati češća na ovakvim lokacijama u budućnosti.

Hemijska oksidacija amonijaka. Hemijski proces u kojem je hlor korišćen za oksidaciju amonijačnog azota u rastvoru do gasovitog azota i drugih stabilnih komponenti je poznat kao hlorisanje preko prevojne tačke.[77] Najvažnija prednost ovog procesa je, sa odgovarajućom kontrolom, to što sav amonijačni azot u otpadnoj vodi može biti oksidovan. Ipak, pošto proces ima brojne mane, uključujući troškove, nastajanje kiseline (HCl) koja će reagovati sa alkalitetom, nastajanje ukupne rastvorene čvrste materije, formiranje neželjenih hloro-organskih komponenti, oksidacija amonijaka je retko korišćena za efluente koji nisu bili podvrgnuti nitrifikaciji. Tamo gde je izvršena nitrifikacija, ipak, hlorisanje preko prevojne tačke može biti efikasan alat za postizanje visokog nivoa dezinfekcije i eliminisanje rezidualnog amonijaka. Stehiometrijski maseni odnos hlora kao Cl_2 prema amonijaku kao N je 7,6:1. U praksi, odnos varira od 8:1 do 10:1.

Hemijska oksidacija cijanida. Karakteristična primena oksidacije je uklanjanje cijanida (nalazi se u otpadnim vodama prerade ruda, proizvodnje sintetskih organskih hemikalija, površinske obrade metala). Cijanid je veoma toksičan za živi svet recipijenta i u koncentracijama manjim od 1 mg/l. Oksidacija cijanida se izvodi obično sa hlorom ili derivatima hlora, u alkalnoj sredini:

$$NaCN + 2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCNO + NaCl + H_2O$$
$$NaCN + NaOCl \rightarrow NaCNO + 2NaCl$$

Nastali cijanat, NaCNO, se oksiduje viškom hlora do netoksičnih produkata, CO_2 i N_2:

$$2\ NaCNO + 3Cl_2 + 4NaOH \rightarrow N_2 + 2\ CO_2 + 6\ NaCl + 2\ H_2O$$

Ograničenja procesa hemijske oksidacije. Pored troškova dodatka hemikalija, primarni problem sa bilo kojim procesom oksidacije je potencijal formiranja toksičnih nusprodukata usled nepotpune oksidacije. Dok su procesi oksidacije sa hidroksil radikalima sposobni da postignu kompletnu mineralizaciju mnogih konstituenata pod optimalnim uslovima, konvencionalna hemijska oksidacija obično nije dovoljno jaka da dostigne krajnju tačku. Stoga, proces tretmana, kao što je adsorpcija, će biti potreban za uklanjanje nusprodukata oksidacije. Dalje, hemijska oksidacija će povećati biodegradabilnost nekih konstituenata, potencijalno iziskivajući upotrebu biološkog procesa za uklanjanje rezidualne biodegradabilne organske materije. Formiranje nus-produkata može biti kontrolisano uklanjanjem prekursora bioprodukata pre primene oksidanata i pažljivom kontrolom doze oksidanata. Stoga, pažljiva kontrola doze oksidanata i upotreba kompatibilnih materijala je važan faktor u prevenciji korozije objekata i opreme.

Oprema za oksidaciju. U osnovi se ne razlikuje od opreme za neutralizaciju, sastoji se od suda (reaktora) sa potpunim mešanjem u kome se izvodi oksidacija, sudova za oksidaciono sredstvo i sredstvo za korekciju pH, pumpi za doziranje i odgovarajuće merne i regulacione tehnike.

DO NOT COPY

Veličina reaktora zavisi od brzine reakcije oksidacije, koja se kreće od nekoliko sekundi, na primer za oksidaciju natrijum-bisulfita sa natrijum-hipohloritom, pa do nekoliko časova prilikom oksidacije nekih organskih supstanci. U tom slučaju pogodnije je postaviti nekoliko serijski vezanih reaktora.

6.3.1 Unapređena oksidacija

Unapređeni procesi oksidacije (eng. *Advanced oxidation processes, AOPs*) mogu biti korišćeni za uništavanje komponenata u tragovima, koji ne mogu biti potpuno oksidovani konvencionalnim oksidantima, uključujući komponente koje su poznate da utiču na endokrini sistem. Tretirana voda obično sadrži veliki broj prirodnih i sintetičkih organskih hemikalija pri niskim koncentracijama koje će morati biti uklonjene ili uništene kako bi se zaštitilo javno zdravlje i životna sredina. Prednost unapređene oksidacije je sposobnost generisanja viših koncentracija hidroksil radikala (HO·), jakog oksidanta sposobnog za kompletnu oksidaciju većine organskih komponenti u CO_2, vodu i mineralne kiseline (npr. HCl). Zbog nesparenog elektrona, hidroksil radikali su reaktivni elektrofili koji reaguju brzo sa gotovo svim elektron-bogatim organskim komponentama. Reakcije sa hidroksil radikalima su drugog reda, jer reakcije zavise od koncentracije konstituenata, koji su oksidovani i koncentracije hidroksil radikala. Konstante brzine hidroksil radikala drugog reda za mnoge rastvorene organske komponente su reda veličine 10^8 do 10^9 l/mol·s, tri do četiri puta veće od konstanti brzine drugog reda za druge oksidante.[78-80]

Primena unapređene oksidacije. Relativna oksidaciona moć hidroksil radikala izražena kao elektrohemijski oksidacioni potencijal, zajedno sa drugim uobičajenim oksidansima je sumarno prikazana u tabeli 29. Kao što je prikazano, sa izuzetkom fluora, hidroksil radikal je jedan od najaktivnijih poznatih oksidanasa. Unapređeni procesi oksidacije razlikuju se od drugih unapređenih procesa tretmana (kao što su adsorpcija, jonska izmena ili striping), jer su organske komponente u vodi degradirane pre nego što se koncentriše i transferuje u drugu fazu. Dalje, komponente koje nisu adsorbabilne ili su samo delimično adsorbabilne mogu biti uništene reakcijom sa hidroksil radikalima. Pošto sekundarni otpadni tok nije generisan, nema dodatnih troškova za odlaganje ili generisanje materijala. Hidroksil radikali su sposobni da oksiduju gotovo sve redukovane prisutne materije bez ograničenja na specifične klase ili grupe komponenti, u poređenju sa drugim oksidantima. Pored toga što su neselektivni, mnogi AOPs oksiduju pri normalnim temperaturama i pritiscima. Drugi procesi koji mogu da generišu hidroksil radikale, ali zahtevaju povišenu temperaturu i/ili pritisak, uključuju katalitičku oksidaciju, sagorevanje u gasnoj fazi, superkritičnu oksidaciju i procese mokre oksidacije.[81]

Stepen degradacije. U zavisnosti od primene, može biti da nije neophodno oksidovati kompletno datu komponentu ili grupu komponenti, kako delimična oksidacija može biti dovoljna da učini date komponente pogodnijim za dalji biološki tretman ili da redukuje njihovu toksičnost. Oksidacija specifične komponente može biti okarakterisana stepenom degradacije finalnog proizvoda oksidacije kao što sledi:

1. *Primarna degradacija*. Strukturne promene u polaznoj komponenti.
2. *Prihvatljiva degradacija (smanjenje)*. Strukturne promene u polaznim komponentama do stepena kada je toksičnost smanjena.

DO NOT COPY

3. *Krajnja degradacija (mineralizacija)*. Konverzija organskog ugljenika u neorganski CO_2.
4. *Neprihvatljiva degradacija (spajanje)*. Strukturna promena u polaznoj komponenti koja rezultuje u povećanoj toksičnosti.

Tabela 29. Oksidanti, oblik i metode primene[19]

Oksidant	Oblici	Pri-mene[a]	Metode primene	El.poten-cijal, V
Fluor	Nije korišćen	/	Nije korišćen	2,87
Hidroksil radikal	Generisan u specijalno dizajniranim reaktorima u momentu primene usled kratkog života	A, B, C, D		2,80
Ozon	Ozon je gas generisan na mestu primene prolaskom suvog kompresovanog vazduha ili čistog kiseonika preko elektrode visokog napona	A, B, C, D	Ozon je primenjen u vodi kao gas. Transfer mase je važan problem i kontaktori ozona obično koriste difuzere sa finim mehurićima i određenu dubinu vode da osiguraju visoku efikasnost transfera	2,08
Persirćetna kiselina	Stabilizovan tečni rastvor	A,D	Koncentrisan rastvor pomešan sa vodom koja se tretira	/
Vodonik-peroksid	Tečni rastvor	A	Koncentrisan rastvor pomešan sa vodom koja se tretira	1,78
Perman-ganat	Dostupan kao granule	A, B	Dodat kao suva hemikalija korišćenjem dozera ili kao koncentrovan rastvor (ne više od 5 težinskih procenata usled ograničene rastvorljivosti)	1,67
Hlor, slobodan	Gas hlor, rastvor NaOCl	A,D	Gasne pumpe i mlaznice	1,36
Hlor, kombino-vani (hloramini)	Dodatak amonijaka: anhidrovani amonijačni gas, amonijum sulfat, vodeni rastvor amonijaka (20-30 procentni rastvor amonijaka)	A,D	Gasne pumpe, dozeri suve hemikalije, mlaznice	/
Hlor dioksid	Hlor-dioksid gas se proizvodi na mestu primene korišćenjem 25% rastvora natrijum-hlorita. Rastvor natrijum-hlorita reaguje sa sledećim konstituentima kako bi se formirao $ClO_{2(g)}$: (1) gasoviti hlor (Cl_2), (2) vodeni rastvor hlora (HOCl) ili kiselina (obično hlorovodonična kiselina, HCl)	A	Gasne pumpe	1,27
Kiseonik	Gas i tečnost	/	Čisti kiseonik ili kiseonik iz vazduha je primenjen kao gas	1,23
[a]A - Oksidacija redukovanih neorganskih vrsta kao što su rastvorljivi metali, kompleksne metalne vrste i destrukcija komponenata koje daju miris.				
B - Oksidacija organskih komponenata kao što su toksične organske komponente, boje, redukcija TOC i POM.				
C - Poboljšana koagulacija.				
D - Korišćenje kao biocida za kontrolu algi u rezervoarima i bazenima, za dezinfekciju, za kontrolu rasta u distribucionom sistemu.				

Hidroksil radikali su najčešće korišćeni za oksidaciju perzistentnih organskim komponenti u tragovima u visoko tretiranim efluentima (npr. nakon reversne osmoze). Hidroksil radikali, jednom

DO NOT COPY

generisani, mogu reagovati sa organskim molekulima: (1) radikalnom adicijom, (2) odvajanjem vodonika, (3) transferom elektrona i (4) radikalskom kombinacijom.

6.4 Dezinfekcija

Dezinfekcija podrazumeva selektivnu destrukciju organizama koji izazivaju bolesti. Ne unište se svi organizmi tokom procesa. Ovo razlikuje dezinfekciju od sterilizacije, pri kojoj se unište svi organizmi. 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[82].

Patogeni od najvećeg značaja su želudačne (crevne) bakterije, virusi i paraziti. Bolesti koje se prenose bakterijskom kontaminacijom obuhvataju salmonelozu (npr. tifusna i paratifusna groznica), koleru, gastroenteritis izazvan enteropatogenom vrstom *Escherichia coli* i šigelozu (bacilarna dizenterija). Prilikom dezinfekcije efluenata prvobitno se razmatraju prirodni procesi za redukciju patogenih organizama, kao što su razblaženje, fizičko uklanjanje i uginuće organizama. Efekat razblaženja na koncentraciju organizama ispuštenih u recipijente, kao što su reke, jezera itd. se procenjuju primenjujući fizičke zakone. Hemijski agensi koji se koriste kao dezinfektanti su: hlor i jegova jedinjenja, brom, jod, ozon, fenol i njegova jedinjenja, alkohol, teški metali i povezana jedinjenja, sapuni i sintetički deterdženti, kvaternerna amonijumova jedinjenja, vodonik-peroksid i različite alkalije i kiseline[20].

Od ovih hemikalija najčešće se koriste oksidujuće hemikalije, a hlor ima najuniverzalniju primenu. Brom i jod se takođe koriste za dezinfekciju otpadnih voda. Ozon je visoko efikasan dezinfektant i njegova upotreba se povećava iako se smatra da on ne daje rezidual. Jako kisele ili bazne vode takođe mogu biti korišćene za uništavanje patogenih bakterija zato što voda sa pH većim od 11 ili manjim od 3 je relativno toksična za većinu bakterija. Danas postoji veliki broj tehnika koje se mogu primeniti za dezinfekciju (tabela 30).

Tabela 30. Tehnike dezinfekcije[71]

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

DO NOT COPY

7. BIOLOŠKO PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

7.1 Pregled bioloških procesa prečišćavanja otpadnih voda

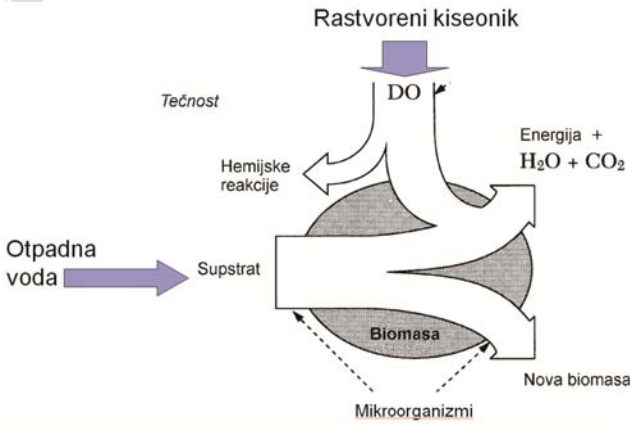
Opšti ciljevi biološkog tretmana otpadnih voda su: (1) transformacija rastvorenih i suspendovanih biodegradabilnih zagađujućih supstanci u prihvatljive krajnje produkte, (2) inkorporiranje suspendovane i netaložive koloidne čvrste materije u biološke flokule ili biofilm, (3) transformacija ili uklanjanje nutrijenata, kao što su azot i fosfor i (4) u nekim slučajevima, uklanjanje specifičnih organskih supstanci. U pogledu industrijskih otpadnih voda, cilj je ukloniti ili smanjiti koncentraciju organskih i neorganskih materija. Pošto su neke materije koje se nalaze u industrijskim otpadnim vodama toksične za mikroorganizme, potreban je predtretman pre nego što otpadne vode budu ispuštene u komunalni kolektorski sistem.

Biološka oksidacija pomoću mikroorganizama, uglavnom bakterija se koristi za uklanjanje rastvorenog i suspendovanog BPK i stabilizaciju organske materije koja se nalazi u otpadnoj vodi. Mikroorganizmi oksiduju (konvertuju) rastvorenu i suspendovanu organsku materiju u jednostavne krajnje produkte i dodatnu biomasu, kao što je prikazano jednačinom za aerobnu biološku oksidaciju organske materije (slika 98):

$$v_1(\text{org.materijal}) + v_2O_2 + v_3NH_3 + v_4PO_4^{3-} \xrightarrow{\text{mikroorganizmi}} v_5(\text{nove ćelije}) + v_5CO_2 + v_7H_2O$$

gde su $v_{1...7}$ stehiometrijski koeficijenti.

U jednačini, kiseonik, amonijak i fosfat su neophodni mikroorganizmima za konverziju organske materije u jednostavne krajnje produkte (npr. CO_2 i H_2O). Termin nove ćelije (biomasa) predstavlja biomasu produkovanu kao rezultat oksidacije organske materije. Mikroorganizmi se takođe koriste da uklone azot i fosfor u procesu tretmana otpadnih voda. Specifične bakterije su sposobne da oksiduju amonijak (nitrifikacija) do nitrita i nitrata, dok druge bakterije mogu da redukuju oksidovani azot do gasovitog azota. Za uklanjanje fosfora, biološki procesi su konfigurisani da pospeše rast bakterija koje imaju sposobnost da usvoje i skladište veliku količinu neorganskog fosfora. Pošto biomasa ima specifičnu težinu nešto veću od vode, ona može biti uklonjena iz tretirane otpadne vode gravitacionim taloženjem. Važno je napomenuti da ukoliko se biomasa produkovana od organske materije ne ukloni iz biorektora, celokupan treman nije završen, s obzirom da će biomasa, koja je sama po sebi organska materija, doprineti povećanju BPK efluenta. Osnovni biološki procesi korišćeni za tretman otpadne vode mogu biti podeljeni u dve glavne kategorije: (1) procesi sa suspendovanim rastom (aktivni mulj); i (2) procesi sa fiksiranim rastom



Slika 98. Šema mikrobiološke oksidacije organskih materija u otpadnoj vodi

DO NOT COPY

(biofilm ili imobilisani mikroorganizmi). Tipični biološki procesi tretmana sa suspendovanim i fiksiranim rastom dati su u tabeli 31 zajedno sa drugim procesima tretmana.

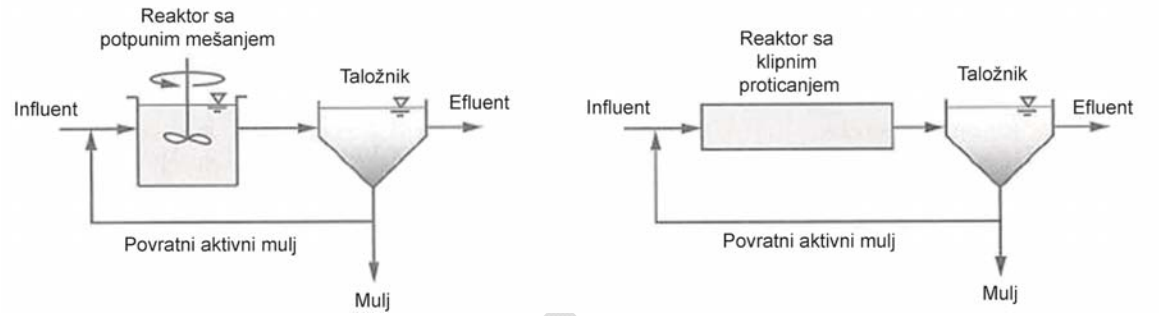
Tabela 31. Glavni biološki procesi korišćeni za tretman otpadnih voda

Tip	Uobičajen naziv	Upotreba
Aerobni procesi:		
Suspendovani rast	Procesi sa aktivnim muljem	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Aerisane lagune	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Aerobna digestija	Stabilizacija, uklanjanje BPK
	Membranski bioreaktori	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Proces nitrifikacije	Oksidacija amonijaka u nitrate
Fiksirani rast	Biološki aerisani filtri	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Bioreaktori sa pokretnom ispunom	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Reaktori sa fiksiranom ispunom	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Rotirajući biološki kontaktori	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Kapajući filtri	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
Hibridni procesi	Kapajući filtri/aktivni mulj	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
	Integrisani fiksirani biofilm aktivnog mulja	Uklanjanje BPK, nitrifikacija
Anoksični procesi:		
Suspendovani rast	Denitrifikacija suspendovanim rastom	Uklanjanje azota
Fiksirani rast	Filter za denitrifikaciju sa fiksiranim rastom	Uklanjanje azota
Anaerobni procesi:		
Suspendovani rast	Anaerobni kontaktni proces	Uklanjanje BPK
	Anaerobna digestija	Stabilizacija, oksidacija čvrste materije, uništavanje patogena
	Anamoks proces	Uklanjanje amonijaka, uklanjanje nitrata
Fiksirani rast	Anaerobna pakovana ili fluidizovana ispuna	Uklanjanje BPK, stabilizacija otpada, uklanjanje azota
Muljna ispuna	Uzvodna anaerobna muljna ispuna	Uklanjanje BPK, posebno otpadne vode sa velikim opterećenjem
Hibridni	Uzvodna muljna ispuna/fiksirani rast	Uklanjanje BPK
Kombinovani aerobni, anoksični i anaerobni procesi:		
Suspendovani rast	Jedno ili višefazni procesi, različiti glavni procesi	Uklanjanje BPK, uklanjanje amonijaka, nitrata i fosfata
Hibridni	Jedno ili višefazni procesi sa suspendovanim rastom sa medijumom sa fiksiranim biofilmom	Uklanjanje BPK, amonijaka nitrata i fosfata
Lagunski procesi:		
Aerobne lagune	Aerobne lagune	Uklanjanje BPK, amonijaka
Lagune za završnu obradu otpadnih voda	Lagune za završno poliranje prečišćenih otpadnih voda (tercijarne)	Uklanjanje BPK, amonijaka
Fakultativne lagune	Fakultativne lagune	Uklanjanje BPK
Anaerobne lagune	Anaerobne lagune	Uklanjanje BPK (stabilizacija otpada)

DO NOT COPY

Adekvatan dizajn i funkcionisanje navedenih procesa u tabeli zahteva poznavanje tipova mikroorganizama, specifičnih reakcija koje oni mogu izvesti, faktora životne sredine koji utiču na njihov rad, potrebe za nutrijentima i njihovu reakcionu kinetiku.

Procesi sa suspendovanom mikroflorom. U procesima sa suspendovanim rastom, mikroorganizmi odgovorni za prečišćavanje otpadnih voda se održavaju u tečnoj suspenziji odgovarajućim metodama mešanja. Mnogi procesi sa suspendovanim rastom koriste se u prečišćavanju komunalnih i industrijskih otpadnih voda za biodegradaciju organskih supstanci u otpadnoj vodi sa aerobnim (rastvorenim kiseonikom) ili u anoksičnim uslovima (bez prisustva kiseonika, najčešće za otpadne vode industrije sa visokim organskim opterećenjem i organske muljeve)[19,20,70]. Najčešće korišćeni proces sa suspendovanim rastom u tretmanu komunalnih otpadnih voda je proces sa aktivnim muljem prikazan na slici 99.



(a-1) (b-1)

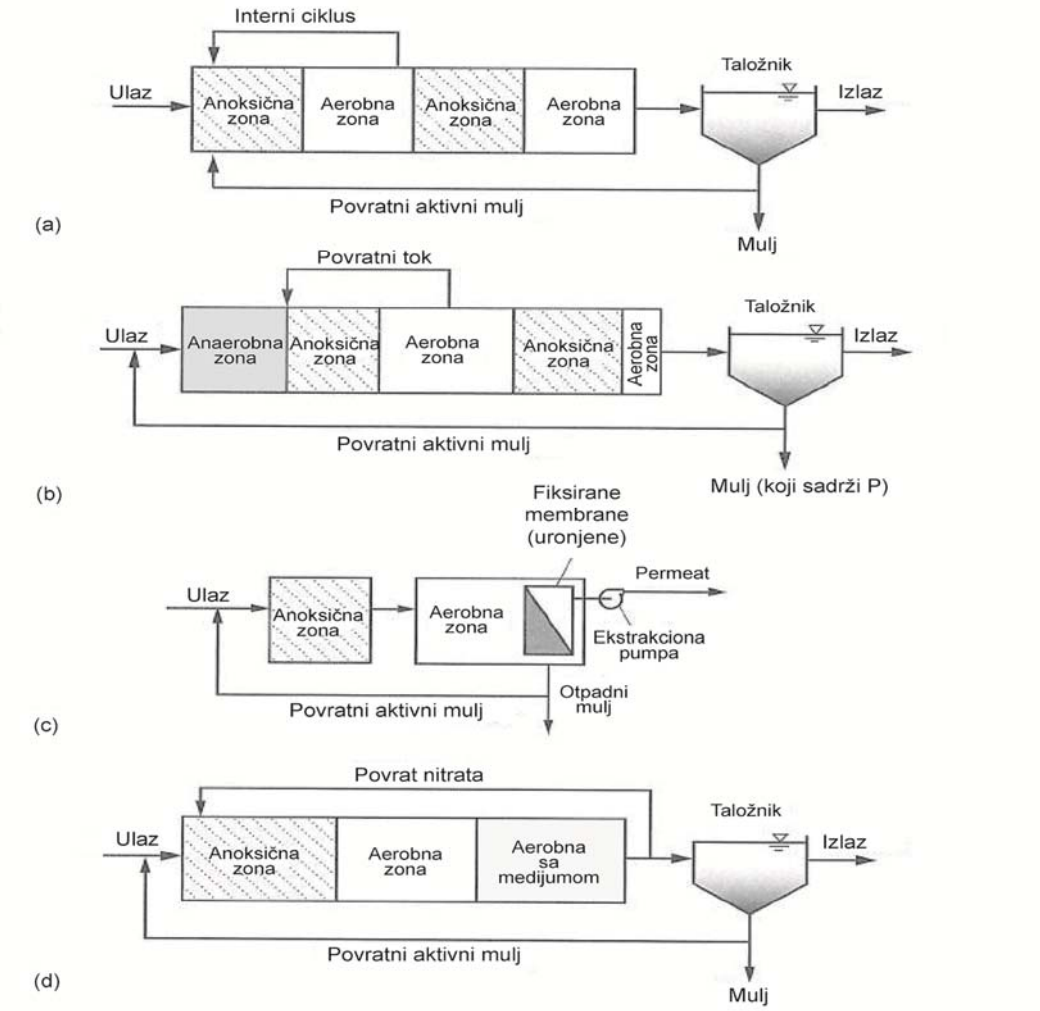


(a-2) (b-2)

Slika 99. Proces biološkog prečišćavanja otpadnih voda sa suspendovanim rastom: (a-1) šema i (a-2) pogled na proces sa aktivnim muljem sa potpunim mešanjem i (b-1) šema i (b-2) pogled na prosec sa aktivnim muljem sa klipnim proticanjem

Procesi tretmana sa aktivnim muljem su razvijeni početkom XX veka, ciljevi i konfiguracija ovog procesa su značajno promenjeni od tada. Godine primene i ispitivanja ovog procesa dovele su do boljeg razumevanja mikrobioloških procesa, poboljšanja karakterizacija individualnih mikroorganizama, poboljšanja tehnologije aeracije i inovacije u pogledu opreme. Kao rezultat ovih otkrića i inovacija, mogućnosti procesa su se proširile i ciljevi prečišćavanja otpadnih voda su postali rigorozniji.

Procesi koji se sastoje od sledećih sekvenci: anoksična-aerobna-anoksična-aerobna zona za biološko uklanjanje azota i dodatak anaerobne kontaktne zone za unapređeno biološko uklanjanje fosfora prikazani su na slici 100 a i b.

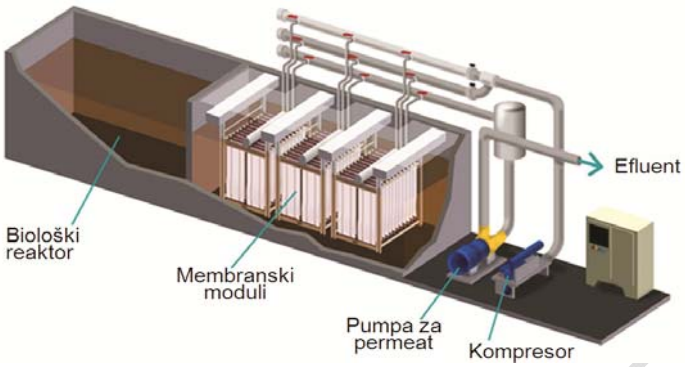


Slika 100. Odvijanje procesa sa aktivnim muljem: (a) aktivni mulj u anoksičnoj-aerobnoj zoni za uklanjanje azota, (b) anaerobni-anoksični-aerobni-anoksični-aerobni proces za uklanjanje azota i fosfora, (c) anoksični-aerobni tretman u procesima sa membranskim bioreaktorom sa uklanjanjem azota i (d) integrisani proces sa aktivnim muljem u vidu fiksiranog filma sa uklanjanjem azota[19]

Značajna promena dizajna procesa sa aktivnim muljem desila se krajem XX veka, sa napretkom razvoja membranskih materijala i tehnologija njihove proizvodnje do nivoa koji je omogućio korišćenje membrana u procesima aktivnog mulja za razdvajanje tečne i čvrste faze u efluentu umesto taložnika. Membranski bioreaktor (MBR) je prikazan na slikama 100c i 101. Membranska jedinica za separaciju je uronjena u aerisani deo sa aktivnim muljem, pri čemu je omogućeno ispuštanje efluenta i permeata, oslobođenog od suspendovanih materija, gravitacijom ili upotrebom pumpe. MBR proces takođe može biti inkorporiran sa biološkim uklanjanjem nutrijenata.[23, 67, 70, 71]

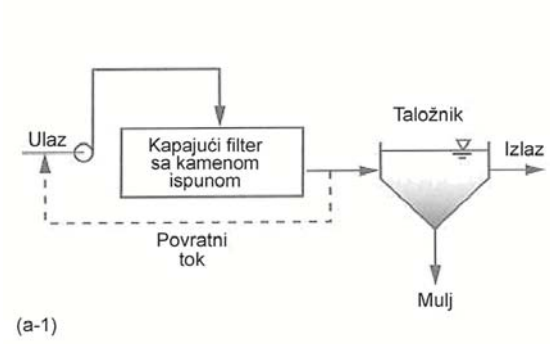
Procesi sa imobilisanom mikroflorom. U procesima sa biofilmom, mikroorganizmi odgovorni za konverziju organske materije ili nutrijenata pričvršćeni su za inertnu ispunu. Organski materijal i nutrijenti se uklanjaju iz otpadne vode prolazeći kroz imobilisanu mikrofloru, poznatu kao biofilm. Materijal ispune, korišćen u procesima sa fiksiranom ispunom, uključuje

kamen, šljunak, šljaku, pesak, drvo i širok spektar plastičnih i drugih sintetičkih materijala. Procesi sa biofilmom mogu biti aerobni ili anaerobni. Ispuna može biti potopljena kompletno ili delimično u tečnost, sa prostorom za vazduh ili gas iznad tečnog sloja biofilma.

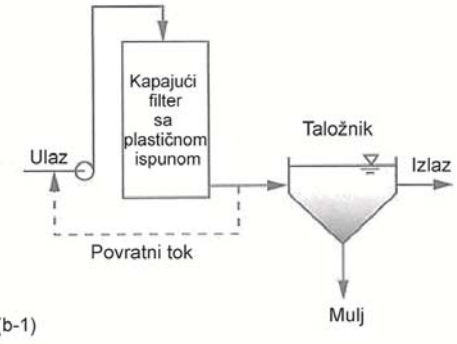


Slika 101. Tipična konfiguracija MBR postupka

Najčešće korišćeni proces sa fiksiranim rastom je kapajući filtar u kojem je otpadna voda raspodeljena preko gornje površine suda koji sadrži nepotopljenu ispunu (slika 102). Vremenom, kamen je najčešće korišćen kao materijal za ispunu za kapajuće filtere (sl. 102a), sa tipičnim dubinama u rasponu od 1,25 do 2 m. Najmoderniji kapajući filtri su visine od 5 do 10 m i ispunjeni su plastičnim materijalom za ispunu za rast biofilma (sl. 102b). Plastični materijal za ispunu je dizajniran tako da oko 90-95 % zapremine u tornju čini prazan prostor.[20]



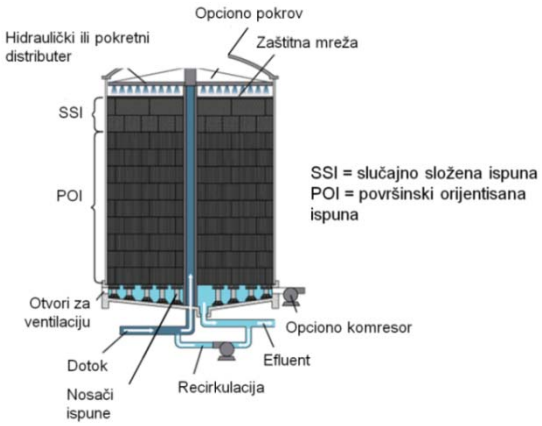
(a-1)



(b-1)



a-2



b-2

Slika 102. Proces biološkog tretmana sa fiksiranim rastom (a-1) šematski i (a-2) pregled kapajućeg filtra sa kamenom ispunom; i (b-1) šematski i (b-2) pregled pokrivenog tornja kapajućeg filtra sa plastičnom ispunom.

COPY

Cirkulacija vazduha u praznom prostoru, prirodnim provetravanjem ili ventilatorima, obezbeđuje kiseonik za rast mikroorganizama u biofilmu. Otpadna voda (influent) je raspoređena preko ispune i protiče kao neuniformni tečni film (sloj) preko fiksiranog biofilma. Višak izumrle biomase se periodično skida sa biofilma, zbog čega je neophodno obezbediti neku vrstu separacije tečnosti i čvrstih materija kako bi se obezbedio efluent sa prihvatljivom koncentracijom suspendovanih čestica. Čvrsta materija sakupljena na dnu taložnika se uklanja i transportuje u postrojenje za preradu otpadnog mulja. Upotreba kapajućih filtera je opala poslednjih godina, ali je njihova primena za biološko uklanjanje nutrijenata porasla. Krajem XX veka je počela primena kombinacije tretmana sa biofilmom i aktivnim muljem, koji je nazvan proces sa integrisanim fiksiranim filmom-aktivnim muljem (IFAS) (sl. 102d). Sve više su u upotrebi procesi koji štede prostor i/ili mogu biti korišćeni sa biološkim uklanjanjem nutrijenata.

7.2 Osnovne osobine mikroorganizama koji se koriste u biološkom procesu prečišćavanja otpadnih voda

Biološki procesi za tretman otpadne vode sastoje se od mešavine mikrobioloških zajednica koje mogu uključiti bakterije, arheje, protozoe, gljive, rotatorije i moguće alge. U nekim slučajevima, ciljevi biološkog tretmana mogu biti postignuti prisustvom specifičnih mikrobioloških vrsta. Da bi se omogućilo osnovno razumevanje prirode mikroorganizama neophodno je razumeti delove ćelije, ćelijski sastav, faktore životne sredine koji utiču na mikrobiološku aktivnost, kao i metode korišćene za identifikaciju i klasifikaciju mikroorganizama. Uglavnom se koriste prokarioti, bakterije i arheje, jer one imaju glavnu ulogu u biološkom prečišćavanju otpadnih voda[82,88,89].

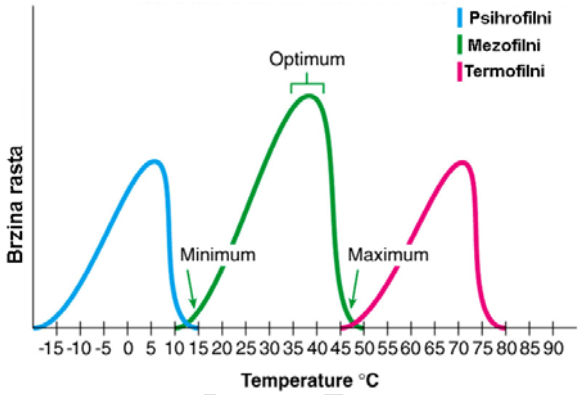
Da bi se podržao mikrobiološki rast u biološkim sistemima, moraju se obezbediti odgovarajući nutrijenti. Razmatranje sastava tipične mikrobiološke ćelije će omogućiti osnovu za razumevanje koji su nutrijenti potrebni za rast. Prokarioti su sastavljeni od 80% vode i 20% suvog materijala, od koga je 90% organskog a 10% neorganskog porekla. Najšire upotrebljavana empirijska formula za organsku frakciju ćelije je $C_5H_7O_2N$. Oko 53 težinska procenta organske frakcije je ugljenik. Formula $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ se može koristiti kada se u obzir uzme i fosfor. Treba imati na umu da su obe formule aproksimacija i mogu varirati sa vremenom i vrstom, ali se koriste iz praktičnih razloga. Azot i fosfor se smatraju makronutrijentima jer su potrebni u uporedivo velikim količinama. Prokarioti takođe zahtevaju metalne jone prisutne u tragovima ili mikro-nutrijente kao što su cink, mangan, bakar, molibden, gvožđe i kobalt. Usled toga što ovi elementi i jedinjenja moraju biti uzeti iz životne sredine, nedostatak bilo koje od ovih supstanci će ograničiti ili u nekim slučajevima, izmeniti rast.

Faktori životne sredine. Da bi ćelija mikroorganizma delovala kao transformator materije sa dovoljnom efikasnošću, moraju biti ostvareni i određeni uslovi u okolnom prostoru. Ti uslovi koji regulišu delovanje ćelije kao biološkog reaktora nazivaju se faktori sredine ili ekološki faktori. Za optimalno delovanje mikroorganizama kao bioloških reaktora potrebno je ostvariti optimalne uslove u okolnom prostoru tj. optimalne vrednosti ekoloških faktora u bioreaktoru kao što su: (1) temperatura; (2) koncentracija i vrsta prisutnog supstrata (u postupcima za biološku obradu otpadnih voda i bioloških muljeva supstrat je u stvari zagađujuća materija koja se

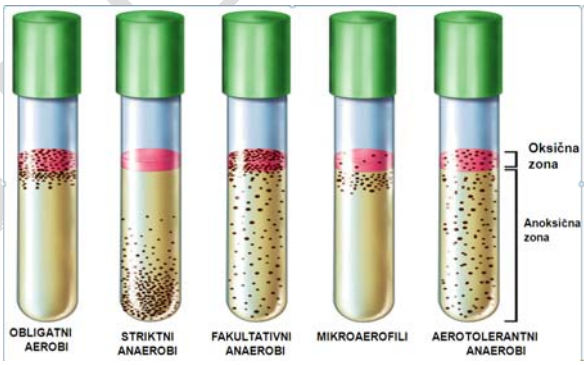
DO NOT COPY

u njima nalazi); (3) pH vrednost; (4) rH vrednost; (5) koncentracija kiseonika; (6) intenzitet svetlosti; (7) mešanje itd.

Uslovi životne sredine kao što su temperatura i pH imaju važan efekat na selekciju, opstanak i rast mikroorganizama. Generalno, optimalan rast za određene mikroorganizme odvija se u uskom opsegu temperature i pH vrednosti, iako većina mikroorganizama može da opstane unutar mnogo šireg opsega. Temperature ispod optimuma, obično imaju značajniji efekat na rast, nego temperature iznad optimuma; opaženo je da se brzina rasta udvostručuje sa približno svakih 10°C porasta temperature, dok se ne dosegne optimum. Prema temperaturnom opsegu u kojem najbolje funkcionišu, prokariote mogu biti klasifikovane kao psihrofili, mezofili ili termofili. Tipičan temperaturni opseg za mikroorganizme u svakoj od ovih kategorija je prikazan na slici 103. pH okruženja je takođe ključni faktor u rastu mikroorganizama. Mnoge bakterije ne mogu tolerisati pH iznad 9,5 ili ispod 4,0. Generalno, optimalni pH za ba-kterijski rast je između 6,5 i 7,5.



Slika 103. Zavisnost brzine rasta mikoorganizamaod temperature



Slika104. Podela mikroorganizama u odnosu na sadržaj kiseonika u otpadnoj vodi

Mikroorganizmi u zavisnoti od primenjenog postupka za njihov rast zahtevaju kiseonik (sl. 104), dok određene grupe mikroorganizama rastu i razmnožavaju se bez prisutva rastvorenog kiseoika ili koriste kiseonik iz hemijskih jedinjenja. Podela mikroorganizama u odnosu na sadržaj kiseonika u otpadnoj vodi je sledeća:

- **striktni aerobi (aerofilni, oksigenofilni, oksibionti)** - zahtevaju kiseonik za rast;
- **striktni anaerobi (aerofobni, oksigenofobni)** - rastu samo u odsustvu kiseonika, on je toksičan za njih;
- **aerotolerantni anaerobi** - rastu u prisustvu kiseonika koji nije toksičan za nih, ali ga ne koriste;
- **fakultativni anaerobi** - rastu i u prisustvu i u odsustvu kiseonika;
- **mikroaerofili** - rastu u sredinama sa smanjenom koncentracijom kiseonika i povećanom koncentracijom ugljen dioksida.

Iskustva u aerobnom procesu obrade otpadne vode pomoću mikroorganizama pokazala su da je koncentracija rastvorenog kiseonika od 2 mgO_2/l dovoljna za odvijanje procesa. Koncentracija rastvorenog kiseonika u otpadnoj vodi zavisi od niza uslova: (1) temperature otpadne

DONOTC

vode; (2) koncentracije rastvorenih sastojaka u otpadnoj vodi; (3) sistema za aeraciju; (4) koncentracije biomase mikroorganizama, njene aktivnosti i mikrobiološkog kvaliteta. Potrebna količina rastvorenog kiseonika za odvijanje aerobnog procesa postiže se unosom vazduha, a definiše se *brzinom respiracije mikroorganizama*. To je brzina utroška kiseonika koji mikroorganizmi koriste za razgradnju rastvorenih sastojaka u otpadnoj vodi. Brzina respiracije označava se kao BUK (brzina utroška kiseonika) ili OCR (en. *Oxygen Consumption Rate*), a izražava u mg $O_2/g_{biomase}$ mikroorganizama na sat. Mikroorganizmi **dobre aktivnosti** imaju vrednost **OCR = 20-40 g O_2/kg** biomase mikroorganizama na sat (visoka vrednost respiracije), dok **mulj niske aktivnosti ima vrednost OCR = 5-10 g O_2/kg** biomase mikroorganizama na sat.[19]

Mikrobiološki metabolizam. Osnova za dizajn biološkog procesa tretmana ili odabir tipa biološkog procesa koji će se koristiti je razumevanje biohemijskih aktivnosti mikroorganizama. Klasifikacija mikroorganizama po izvoru ćelijskog ugljenika, elektron donora, elektron akceptora i krajnjih produkata je sumarno prikazana u tabeli 32. Različiti mikroorganizmi mogu koristiti širok opseg elektron akceptora, uključujući kiseonik, nitrit, nitrat, gvožđe(III)sulfat, organsku materiju i CO_2.

Tabela 32. Klasifikacija mikroorganizama prema elektron donoru, elektron akceptoru, izvoru ćelijskog ugljenika i krajnjim produktima[19]

Tip bakterija	Uobičajeno reakciono ime	Izvor ugljenika	Elektron donor (oksidovani supstrat)	Elektron akceptor	Proizvodi
Aerobni heterotrofi	Aerobna oksidacija	Organska materija	Organska materija	O_2	CO_2, H_2O
Aerobni autotrofi	Nitrifikacija	CO_2	NH_4^+, NO_2^-	O_2	NO_2^-, NO_3^-
	Oksidacija gvožđa	CO_2	Fe (II)	O_2	Fe(II), Fe(III)
	Oksidacija sumpora	CO_2	H_2S, S^0, $S_2O_3^{2-}$	O_2	SO_4^{2-}
Fakultativni heterotrofi	Denitrifikacija anoksične reakcije	Organska materija	Organska materija	NO_2^-, NO_3^-	N_2, CO_2, H_2O
Anaerobni heterotrofi	Kisela fermentacija	Organska materija	Organska materija	Organska materija	Volatilne masne kiseline (acetat, propionat, butirat)
	Redukcija gvožđa	Organska materija	Organska materija	Fe (III)	Fe (II), CO_2, H_2O
	Redukcija sulfata	Organska materija	Organska materija	SO_4^{2-}	H_2S, CO_2, H_2O
	Metanogeneza	Organska materija	Volatilne masne kiseline	CO_2	Metan
Anaerobni autotrofi	Anamoks	CO_2	NH_4^+	NO_2^-	N_2, NO_3^-

DO NOT COPY

Izvori ugljenika i energije za mikrobiološki rast. Da bi nastavio da se razmnožava i funkcioniše kako treba, organizam mora da ima izvor energije, ugljenik za sintezu novog ćelijskog materijala i neorganske elemente (nutrijente) kao što su azot, fosfor, sumpor, kalijum, kalcijum i magnezijum.

Izvori ugljenika. Mikroorganizmi dobijaju ugljenik za rast ćelija ili iz organske materije ili iz CO_2. Organizmi koji koriste organski ugljenik za formiranje nove biomase se nazivaju *heterotrofi*, dok organizmi koji koriste ćelijski ugljenik iz CO_2 se nazivaju *autotrofi*. Konverzija CO_2 u ćelijsku ugljeničnu materiju je anabolički proces, koji zahteva neto ulaz energije. Autotrofni organizmi moraju stoga trošiti više sopstvene energije za sintezu od heterotrofa, rezultujući u generalno nižem prinosu ćelijske mase i stope rasta.

Izvori energije. Energija potrebna za ćelijsku sintezu može biti obezbeđena putem svetlosti ili reakcijom hemijske oksidacije. Organizmi koji su sposobni da koriste svetlost kao izvor energije nazivaju se *fototrofi*. Fototrofni organizmi mogu biti ili heterotrofi (određene sumpor-redukujuće bakterije) ili autotrofi (alge ili fotosintetske bakterije). Organizmi koji dobijaju energiju iz hemijskih reakcija su poznati kao *hemotrofi*. Kao i kod fototrofa, hemotrofi mogu biti ili heterotrofi (protozoe, gljive i većina bakterija) ili autotrofi (npr. nitrifikujuće bakterije). *Hemoautotrofi* dobijaju energiju od oksidacije redukovanih neorganskih supstanci, kao što su amonijak, nitriti, fero gvožđe i sulfid. *Hemoheterotrofi* obično dobijaju svoju energiju od oksidacije organskih supstanci.

Zahtevi za nutrijentima i rastom. Nutrijenti, pre nego izvor ugljenika ili energije, mogu biti u nekim slučajevima limitirajući faktor za sintezu i rast mikrobioloških ćelija. Glavni neorganski nutrijenti potrebni za mikroorganizme su N, S, P, K, Mg, Ca, Fe, Na i Cl. Dok su sporedni nutrijenti Zn, Mn, Mo, Se, Co, Cu i Ni. Neophodni organski nutrijenti, poznati kao faktori rasta, su komponente potrebne organizmu kao prekusori ili konstituenti organskog ćelijskog materijala, koji ne može biti sintetisan iz drugog izvora ugljenika. Iako se zahtevi za faktorima rasta razlikuju od jednog do drugog organizma, glavni faktori rasta spadaju u jednu od sledeće tri grupe: (1) amino kiseline, (2) azotne baze (npr. purini i pirimidini) i (3) vitamini.

Mikroorganizmi mogu da koriste samo one materije koje imaju karakter hranljive materije. U tom pogledu otpadne vode, kako komunalne tako i industrijske, predstavljaju izuzetno defektne rastvore, iz različitih razloga: (1) sadržaj hranljivih sastojaka je relativno mali; (2) sastav je promenljiv sa vremenom; (3) za heterotrofne bakterije idealan odnos sastojaka u razgradljivim jedinjenjima je C:N=12:1, i C:P=30:1 ili HPK:N:P=100:5:1. Pod ovim uslovima količina ugljeničnih jedinjenja je dovoljna da se pri oksidaciji dobije dovoljno energije, tako da se preostali deo ugljeničnih jedinjenja, zajedno sa N i P, potpuno prerade u biomasu organizama. Kod tretmana komunalnih otpadnih voda obično je prisutno dovoljno nutrijenata, dok je kod industrijskih otpadnih voda potrebno dodavati nutrijente za procese biološkog tretmana. Nedostatak dovoljne količine azota i fosfora je čest posebno u tretmanu otpadne vode od prerade hrane ili otpadne vode sa visokim sadržajem organske materije. Koristeći formulu $C_{12}H_{87}O_{23}N_{12}P$ za sastav ćelijske biomase, oko 12,2 g azota i 2,3 g fosfora je potrebno za 100 g ćelijske biomase.

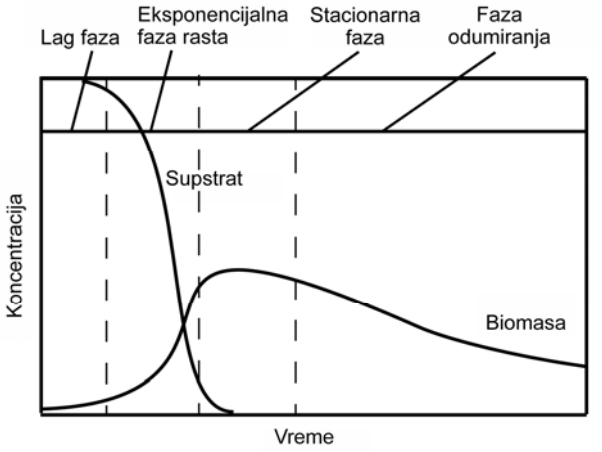
DO NOT COPY

7.2.1 Bakterijski rast, prinos biomase, energija i kinetika rasta

U opisu mikrobiološkog metabolizma konstatovano je da kako mikroorganizmi konzumiraju supstrat i vrše oksido-redukcione reakcije, rast se dešava produkcijom dodatnih ćelija. Stoga, u tretmanu otpadnih voda biomasa je proizvedena kontinualno kako se supstrat u otpadnoj vodi konzumira i biodegradira. Bakterije se mogu razmnožavati binarnom fisijom, aseksualnim načinom ili pupljenjem. Generalno, bakterije se razmnožavaju binarnom fisijom, u kojoj iz prvobitne ćelije nastaju dva nova organizma. Vreme potrebno za svako deljenje, koje je nazvano vremenom generacije, može varirati od nekoliko dana do manje od 20 minuta. Na primer, ukoliko je vreme generacije 30 min, jedna bakterija bi imala prinos 16.777.216 (npr. 2^{24}) bakterija posle perioda od 12 časova. Pretpostavljajući da su to bakterije sferičnog oblika sa dijametrom od 1µm i specifičnom težinom od 1,0, težina jedne ćelije je približno $5{,}0 \times 10^{-13}$g. Za 12 časova bakterijska masa bi iznosila oko $8{,}4 \times 10^{-6}$ g ili 8,4 µg, odnosno broj ćelija je dosta veći u poređenju sa masom. Ova brza promena biomase sa vremenom je hipotetički primer. U sistemu biološkog tretmana bakterije ne bi nastavile da se dele beskonačno usled ograničenja sredine, kao što su dostupnost supstrata i nutrijenata[82].

Bakterijski obrazac rasta u šaržnom reaktoru je okarakterisan prepoznatljivim fazama kao što je ilustrovano na slici 105. Krive prikazane na slici predstavljaju ono što se dešava u šaržnom reaktoru u kojem su, na nultom vremenu, supstrat i nutrijenti prisutni u višku i samo veoma mala populacija biomase postoji. Kako je supstrat konzumiran četiri jasne faze rasta se redom razvijaju.

Lag faza. Po dodatku biomase, lag faza predstavlja vreme potrebno za organizme da se aklimatizuju na svoju novu sredinu pre značajne deobe ćelija i produkcije biomase. Tokom lag faze može se odvijati enzimska indukcija i/ili se ćelije mogu aklimatizovati na promene u salinitetu, pH ili temperaturi. Očigledan obim lag faze može biti pod uticajem sposobnosti merenja niskih koncentracija biomase tokom inicijalne šaržne faze.



Slika 105. Faze rasta biomase u šaržnom procesu sa promenama supstrata i biomase sa vremenom

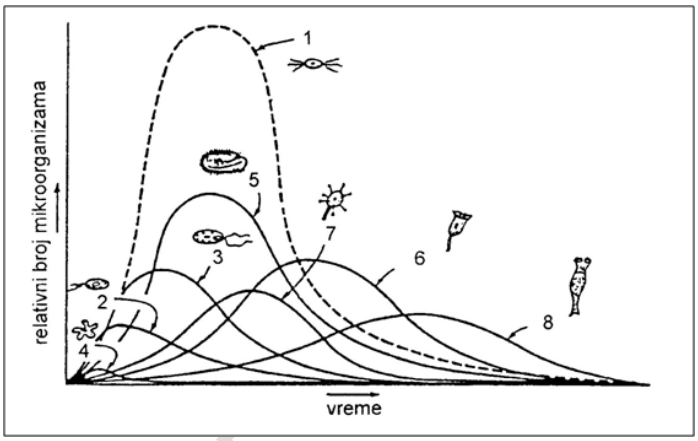
Faza eksponencijalnog rasta. Tokom faze eksponencijalnog rasta, bakterijske ćelije se umnožavaju do maksimalne brzine, pošto nema ograničenja u pogledu supstrata ili nutrijenata. Kriva rasta biomase raste eksponencijalno tokom ovog perioda. Sa neograničenim supstratom i nutrijentima jedini faktor koji utiče na brzinu eksponencijalnog rasta je temperatura.

Stacionarna faza. Tokom ove faze, koncentracija biomase ostaje relativno konstantna tokom vremena. U ovoj fazi, bakterijski rast više nije eksponencijalan i količina rasta je u ravnoteži sa izumrlim ćelijama.

DO NOT COPY

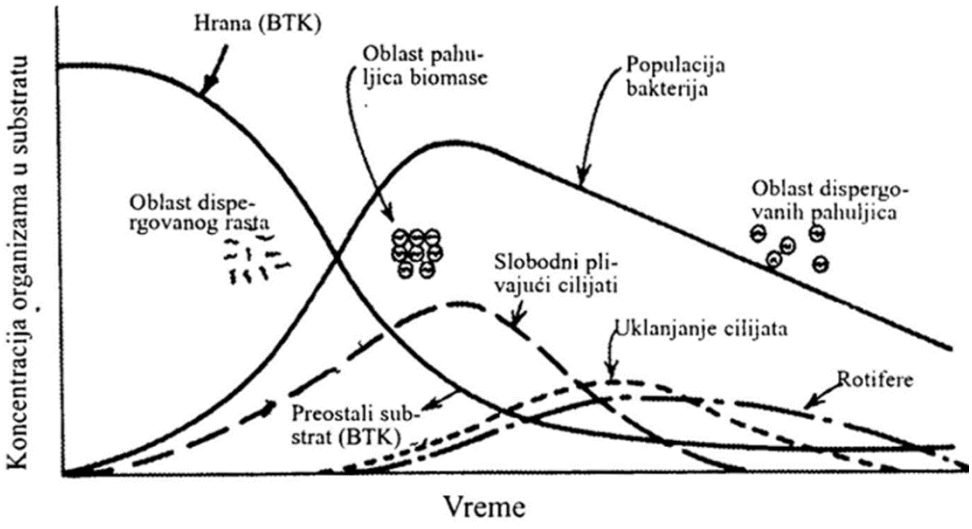
Faza izumiranja. U fazi izumiranja, supstrat je potrošen tako da ne dolazi do rasta i promena u koncentraciji biomase usled smrti ćelija. Eksponencijalni pad u koncentraciji biomase je često posmatran kao približna konstantna frakcija preostale biomase koja se izgubi svakog dana.

U procesu biološkog prečišćavanju otpadnih voda postoji složena biocenoza koja se sastoji od različitih grupa mikroorganizama. U neprotočnoj kulturi tokom vremena menja se sastav biocenoze i broj mikroorganizama u pojedinim grupama. Relativni broj mikroorganizama prilikom prečišćavanja otpadne vode prikazan je na slici 106. Delovanje pojedinačnih mikroorganizama uvek se udružuje kako u prirodi tako i u sistemima za biološku obradu otpadnih voda, a to znači da ogroman broj ćelija (i preko 10^6 ćelija po jednom mililitru) istovetnih ili različitih mikrobioloških vrsta deluju u istom smislu.



Slika 106. Najvažniji organizmi za proces razgradnje organske materije su: bakterije (1), fitoflagelate (2), zooflagelate – hrane se hranljivim materijama i bakterijama (3), amebe (4), slobodne cilijate (5), vezane cilijate (6), suctoria (7). Dejstvo prečišćavanja dopunjuju višećelijski organizmi, od kojih se u postrojenju naročito sreću rotifere (8)

U protočnim kulturama (bioaeracionim bazenima, biofiltrima itd.) mogu se u svakom trenutku, u pojedinim delovima objekta, naći organizmi u različitoj fazi razvoja, zavisno od prisustva i koncentracije hrane, koncentracije i starosti mulja i dr. Faza razvoja mikoroorganizama je prikazana na slici 107.



Slika 107. Faza razvoja mikroorganizama pri različitoj koncentraciji organskih materija u otpadnoj vodi

Pri visokom opterećenju organskim materijama iz otpadne vode mikroorganizmi se nalaze u dispergovanoj fazi. Pri optimalnom opterećenju otpadne vode organskim materijama mikroorganizmi formiraju pahuljice zajedno sa suspendovanim materijama u otpadnoj vodi, a pri niskom opterećenju, tj. niskom sadržaju organskih materija u otpadnoj vodi mikroorganizmi su zajedno sa pahuljicama (suspendovanim materijama) dispergovani u tečnoj fazi.

U procesima biološkog prečišćavanja otpadnih voda, ćelijski rast se dešava istovremeno sa oksidacijom organskih ili neorganskih komponenata. Odnos količine produkovane biomase i količine konzumiranog substrata ($g_{biomase}/g_{substrata}$) je definisan kao prinos novoformirane biomase i obično je definisan u odnosu na korišćeni elektron donor. Prinos biomase je:

$$Y = \frac{g \text{ produkovan a biomasa}}{g \text{ konzumiran i supstrat}}$$

7.2.2 Kinetika mikrobiološkog rasta

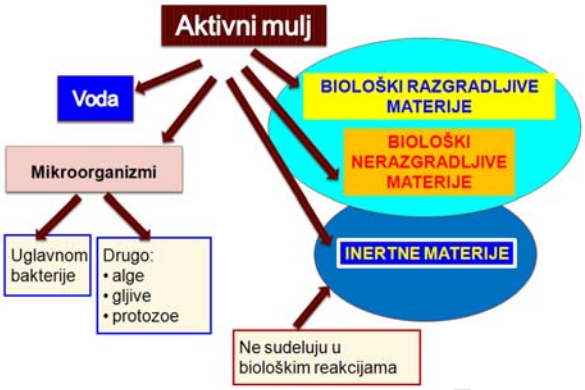
Efikasnost bioloških procesa korišćenih za tretman otpadnih voda zavisi od dinamike korišćenja supstrata i mikrobiološkog rasta. Efikasan dizajn i rad ovakvih sistema zahteva razumevanje bioloških reakcija koje se odvijaju i razumevanje osnovnih principa koji upravljaju rastom mikroorganizama. Dalje, potreba za razumevanjem uslova životne sredine koji utiču na upotrebu supstrata i mikrobiološki rast ne mogu biti prenaglašeni i može biti potrebno kontrolisati uslove kao što su pH, rastvoreni kiseonik i nutrijenti da bi se obezbedio efikasan tretman.

Terminologija kinetike mikrobiološkog rasta. Kinetika mikrobiološkog rasta pokriva oksidaciju (npr. korišćenje) supstrata i produkciju biomase, što doprinosi koncentraciji ukupnih suspendovanih čvrstih materija u biološkom reaktoru. Pošto komunalne i industrijske otpadne vode sadrže brojne supstrate, koncentracija organskih komponenti je definisana, najčešće, biodegradabilnim HPK (bHPK) ili BPK, od kojih su oba sastavljena od rastvorljivih (rastvorenih), koloidnih i čestičnih biodegradabilnih komponenti. Oba bHPK i BPK predstavljaju merljive količine koje se primenjuju na sve komponente. U formulaciji kinetičkog izraza *biodegradabilan rastvorljiv* HPK (brHPK) se koristi da se kvantifikuje sudbina biodegradabilnih organskih komponenti, pošto je povezana sa stehiometrijom oksidovanog supstrata ili supstrata korišćenog za ćelijski rast. Nešto od biodegradabilnog HPK u otpadnoj vodi je u čestičnoj ili koloidnoj formi, a mora biti hidrolizovano prvo do brHPK pre biološke potrošnje. Kinetički izrazi su takođe korišćeni da opišu stopu produkcije brHPK od čestične i koloidne materije.

Čvrsta materija biomase u bioreaktorima (slika 108) gde se koristi samo brHPK se najčešće mere kao **ukupne suspendovane čvrste materije** *(eng. total suspended solids – TSS)* **i volatilne suspendovane čvrste materije** *(eng. volatile suspended solids - VSS)*. Ova merenja nisu jednaka aktivnoj biomasi, pošto čvrsta materija sadrži ostatke ćelijskog materijala od odumiranja bakterija. U sistemima sa aktivnim muljem korišćenim za tretman komunalne i industrijske otpadne vode, mešavina čvrste materije koja je rezultat kombinacije recikliranog mulja sa otpadnom vodom influenta u bioreaktoru naziva se **suspendovana čvrsta materija mešane tečnosti** *(eng. mixed liquor suspended solids - MLSS)* i **volatilna suspendovana čvrsta materija mešane tečnosti** (*eng. mixed liquor volatile su-spended solids - MLVSS)*. Čvrsta materija

DO NOT COPY

je sastavljena od biomase, **nebiodegradabilne volatilne čvrste materije** *(eng. Nonbio-degradable volatile suspended solids - nbVSS*), i **inertne neorganske ukupne čvrste materije** *(eng. inert inorganic total suspended solids – iTSS)*. nbVSS je detektovan u influentu otpadne vode i proizvod je ćelijski ostatak od bakterijskog odumiranja. iTSS potiče iz otpadne vode influenta.



Slika 108. Sastav aktivnog mulja

Brzina korišćenja rastvorljivog supstrata. Jedan od glavnih problema u tretmanu otpadnih voda je uklanjanje supstrata. Drugačije rečeno, cilj biološkog tretmana otpadnih voda je, u većini slučajeva, redukovanje elektron donora (odn. organske komponente u aerobnoj oksidaciji) do minimalnog nivoa. Za heterotrofne bakterije elektron donor je organska supstanca koja se degradira; za autotrofne nitrifikujuće bakterije to je amonijak ili nitrit ili druga redukovana neorganska komponenta. Brzina korišćenja supstrata za rastvorni supstrat u biološkim sistemima može biti modelovana jednačinom 7-1, u kojoj brzina korišćenja supstrata raste sa porastom koncentracije supstrata u reaktoru, za datu koncentraciju biomase.

$$r_{su} = \frac{kXS}{K_s + S} \qquad (7\text{-}1)$$

gde su: r_{su}-brzina korišćenja supstrata po jedinici zapremine reaktora, $g/m^3 \cdot d$;

k – maksimalna brzina korišćenja supstrata, $g_{supstrata}/g_{mikroorganizama} \cdot d$;

X – koncentracija biomase (mikroorganizmi), g/m^3;

S – koncentracija supstrata u rastvoru koja limitira rast – koncentracija ograničavajućeg supstrata, g/m^3;

K_s– polusaturaciona konstanta, koncentracija supstrata na polovini maksimalne brzine specifične potrošnje supstrata (koncentracija supstrata pri kojoj mikroorganizmi dostižu polovinu maksimalne brzine rasta), g/m^3

Iako je jednačina (7-1) empirijski model, na osnovu koeficijenta izvedenog iz podataka za biološki reaktor, često se naziva Mihaelis-Mentenova jednačina, koja je formulisana iz modela enzimatskog podsistema. Jednačina 7-2 (Monodova jednačina) je takođe forma za specifičnu brzinu rasta bakterija u kome je ograničavajući supstrat dostupan mikroorganizmima u rastvorenoj formi.

$$r_g = \frac{\mu_m XS}{(K_s + S)} \qquad (7\text{-}2)$$

gde su: r_g – brzina rasta bakterija od korišćenja supstrata, $g/m^3 \cdot d$;

μ_m – maksimalna specifična brzina rasta bakterija, $g_{biomase}/g_{biomase} \cdot d$ (ili d^{-1}).

DO NOT COPY

Kako bakterija konzumira supstrat (elektron donor), energija produkovana od oksidacije supstrata je korišćena da se metabolizuju ugljenik i nutrijenti, kako bi se proizvela nova biomasa. Novi rast je direktno proporcionalan korišćenom supstratu i označen je kao pravi prinos ili koeficijent prinosa sinteze, kao $g_{\text{produkovane biomase}}/g_{\text{korišćenog supstrata}}$. Brzina rasta bakterija, stoga može biti jednaka brzini korišćenog supstrata kako je navedeno:

$$r_g = Yr_{su} \quad \text{ili} \quad r_{su} = \frac{\mu_m XS}{Y(K_s + S)} \tag{7-3}$$

gde je Y – koeficijent prinosa sinteze (maksimalni koeficijent prinosa), $g_{\text{biomase}}/g_{\text{korišćenog supstrata}}$.

Kada je supstrat korišćen pri svojoj maksimalnoj brzini, bakterije takođe rastu svojom maksimalnom brzinom. Maksimalna specifična brzina rasta bakterija je stoga u vezi sa maksimalnom specifičnom brzinom korišćenja supstrata kako je navedeno:

$$\mu_m = kY \tag{7-4}$$

Drugi izrazi za brzinu za korišćenje rastvorljivog supstrata. U pregledu kinetičkih izraza korišćenih da se opiše korišćenje supstrata i brzine rasta biomase, važno je zapamtiti da su izrazi korišćeni za modelovanje bioloških procesa empirijski, bazirani na vrednostima koeficijenata određenih eksperimentalno. Pored ograničene veze supstrata ranije navedene, drugi izrazi koji su korišćeni da opišu brzine korišćenja rastvorljivog supstrata uključuju sledeće:

$$r_{su} = kS \; ; \quad r_{su} = kXS \; ; \quad r_{su} = kX\frac{S}{S_o} \tag{7-5}$$

Određeni izraz za brzinu korišćen da definiše kinetiku korišćenja supstrata zavisi uglavnom od dostupnih eksperimentalnih podataka kako bi se fitovale kinetičke jednačine i primenili kinetički modeli. U mnogim slučajevima, model pseudoprvog reda dat jednačinom $r_{su}=kHS$, je dovoljan da opiše brzinu korišćenja supstrata kada je proces biološkog tretmana vođen pri relativno niskim koncentracijama supstrata. Osnova korišćenja bilo kog izraza za brzinu je njegova primena u analizi ravnoteže masa. Takođe, s obzirom na modelovanje procesa biološkog tretmana, kinetički modeli ne bi trebali da budu primenjeni van opsega uslova korišćenih da se razviju model koeficijenti.

Brzina proizvodnje rastvorenog supstrata od biodegradabilne suspendovane organske materije. Izrazi za brzinu korišćenja supstrata i rasta biomase predstavljene do sada su bazirane na korišćenju rastvorljivog supstrata. U tretmanu komunalnih otpadnih voda samo oko 20 do 50 % degradabilne organske materije ulazi kao rastvorljiva komponenta, a za pojedine industrijske otpadne vode rastvorljiv organski materijal može biti niska do umerena frakcija ukupnog degradabilnog organskog supstrata. Bakterije ne mogu konzumirati suspendovani supstrat direktno i moraju koristiti ekstracelularne enzime da hidrolizuju čestičnu organsku komponentu do rastvornog supstrata. Brzina konverzije čestičnog supstrata je limitirajući proces koji je zavistan od koncentracije čestičnog supstrata i biomase. Izraz za brzinu konverzije čestičnog supstrata je sledeća:

DO NOT COPY

$$r_{X_s} = -\frac{k_h(X_S / X_H)X_H}{(K_X + X_S / X_H)} \qquad (7\text{-}6)$$

gde su: r_{X_s} - brzina hidrolize čestičnog supstrata do rastvorljivog supstrata, g/m^3·d;

k_h – maksimalna specifična brzina hidrolize, gX_S/gX_H·d;

X_S – koncentracija čestičnog supstrata, g/m^3;

X_H – koncentracija heterotrofne biomase, g/m^3;

K_X – koeficijent polubrzine hidrolize, g/g.

Koncentracija degradacije suspendovanih čestica je izražena u odnosu na koncentraciju biomase, pošto je hidroliza suspendovane čestične materije u vezi sa relativnom kontaktnom površinom između nerastvornog organskog materijala i biomase.

Neto brzina rasta biomase. Neto brzina rasta biomase je brzina rasta biomase umanjena za brzinu endogene respiracije. Brzina rasta biomase je proporcionalna brzini korišćenja supstrata i definisana koeficijentom prinosa biomase, a odumiranje biomase je proporcionalno prisutnoj biomasi. Stoga je sledeća veza između neto brzine rasta biomase i brzine korišćenja supstrata primenjiva i na neprotočne i protočne kulture:

$$r_X = Yr_{su} - bX; \qquad r_X = Y\frac{kXS}{K_s + S} - bX \qquad (7\text{-}7)$$

gde su: r_X – neto brzina rasta biomase po jedinici zapremine reaktora, g VSS/m^3·d;

b – specifičan koeficijent endogenog raspada, g_{VSS}/g_{VSS}·d;

Drugi činioci su definisani u prethodnim jednačinama.

Ukoliko se obe strane jednačine 7-7 podele koncentracijom biomase, neto specifična brzina rasta je definisana na sledeći način:

$$\mu_{net} = \frac{r_X}{X} = Y\frac{kS}{K_s + S} - b \qquad (7\text{-}8)$$

gde je: μ_{net} – neto specifična brzina rasta biomase, g_{VSS}/g_{VSS}·d.

Kako je prikazano, neto specifična brzina rasta odgovara promeni u biomasi po danu u odnosu na količinu prisutne biomase i funkcija je koncentracije supstrata u reaktoru i specifičnog koeficijenta endogenog raspada. Koeficijent endogenog raspada računa se za gubitak u masi ćelije usled oksidacije internih produkata za energiju za održavanje ćelija, smrt ćelija, predaciju od strane organizama viših u lancu ishrane. Ovi faktori su obično sjedinjeni pod endogenim raspadom i pretpostavlja se da je smanjenje u ćelijskoj masi izazvano njima proporcionalno koncentraciji prisutne biomase. U jednačini $r_X = Yr_{su} - bX$, koeficijent *b* je *koeficijent brzine specifičnog endogenog raspada*. Alternativni pristup korišćen da se opiše endogeni raspad poznat je kao model liziranje - ponovni rast. U biološkim procesima tretmana kontrolisane nekim limitirajućim supstratom su i brzina korišćenja supstrata i brzina rasta biomase, kao što je prikazano u jednačinama 7-1 i 7-8. Supstrat koji limitira rast može biti bilo koji od zahteva za

DO NOT COPY

rast ćelija (npr. elektron donor, elektron akceptor ili nutrijenti), ali je često ograničavajući elektron donor, jer su drugi zahtevi obično dostupni u višku. Stoga, kada se termin supstrat koristi da se opiše kinetika rasta, obično se to odnosi na elektron donor.

Za mnoge primene modeliranja korišćenja supstrata, pogodno je koristiti opštu jednačinu koja uključuje faktore osim elektron donor supstrata i brzine potrošnje supstrata. U nekim slučajevima, niske koncentracije rastvorenog kiseonika ili niske koncentracije nutrijenata mogu biti problematične. Za opšte modele primene pogodno je opisati ove efekte kao višestruke izraze za brzinu za svaki važan faktor koji utiče na brzinu korišćenja rastvorenog supstrata. Na primer, jednačina 7-9 je korišćena da označi moguće efekte niskog rastvorenog kiseonika i koncentracije amonijačnog azota, koje ograničavaju brzinu rasta bakterija i samim tim brzinu korišćenja supstrata. Pri veoma niskim koncentracijama amonijačnog azota (manje od 0,05 mg/l), dostupnost azota za ćelijsku sintezu može ograničiti brzinu rasta biomase.

$$r_{su} = \left[\frac{\mu_{H,max} S_s}{Y_H (K_s + S_s)}\right]\left(\frac{S_o}{K_o + S_o}\right)\left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}}\right)X_H \qquad (7\text{-}9)$$

gde su: r_{su} – brzina korišćenja supstrata, g/m^3·d;
$\mu_{H,max}$ – maksimalna specifična brzina rasta heterotrofnih bakterija, g_{VSS}/g_{VSS}·d;
Y_H – koeficijent prinosa nastale biomase heterotrofnih bakterija, $g_{VSS}/g_{HPK\ korišćenog}$;
S_s – koncentracija brHPK, g/m^3;
S_o– koncentracija rastvorenog kiseonika, g/m^3;
S_{NH} – koncentracija amonijačnog azota, g/m^3;
K_s – konstanta polubrzine oksidacije brHPK, g/m^3;
K_o– konstanta polubrzine potrošnje rastvorenog kiseonika, g/m^3;
K_{NH} – konstanta polubrzine usvajanja amonijačnog azota, g/m^3;
X_H – koncentracija heterotrofnih bakterija, g_{VSS}/m^3.

Brzina usvajanja kiseonika. Brzina usvajanja kiseonika je povezana stehiometrijski sa brzinom korišćenja organske materije i brzinom rasta. Stoga, brzina korišćenja kiseonika može biti definisana kao:

$$r_o = r_{su} - 1{,}42 r_X \qquad (7\text{-}10)$$

gde je: r_o – brzina usvajanja kiseonika, gO_2/m^3·d;
r_{su} – brzina korišćenja supstrata po jedinici zapremine reaktora, g brHPK/m^3·d;
1,42 – HPK biomase, g HPK/g VSS;
r_X – brzina rasta biomase, gVSS/m^3·d;

Efekti temperature. Temperaturna zavisnost konstanti brzina bioloških reakcija je veoma važna u proceni sveukupne efikasnosti bioloških procesa tretmana. Temperatura ne samo da utiče na metaboličku aktivnost mikrobiološke populacije već i znatno utiče na faktore, kao što su brzine transfera gasa i taložne karakteristike bioloških čvrstih čestica. Efekat temperature na brzinu reakcije bioloških procesa je izražen jednačinom:

$$k_T = k_{20}\theta^{(T-20)} \qquad (7\text{-}11)$$

DO NOT COPY

gde su: k_T – koeficijent brzine reakcije na temperaturi T;

k_{20} – koeficijent brzine reakcije na 20 °C;

θ – koeficijent temperaturne aktivnosti; vrednosti za θ u biološkim sistemima mogu varirati od 1,02 do 1,25;

T – temperatura, °C.

Ukupna volatilna suspendovana čvrsta materija i aktivna biomasa. Kinetički izrazi korišćeni da opišu biološku kinetiku i rast su u vezi sa koncentracijom aktivne biomase X u bioreaktoru u sistemu prečišćavanja. U stvarnosti VSS u reaktoru je više od aktivne biomase (vidi sliku 108), i frakcija aktivne biomase može varirati zavisno od karakteristika otpadne vode i uslova rada. Druge komponente koje doprinose koncentraciji VSS su ostaci ćelija kao rezultat endogenog raspada i nebiodegradabilni VSS (nbVSS) u influentu otpadne vode, koji je ulaz u biološki reaktor. Tokom ćelijske smrti, ćelijska lizija dešava se uz otpuštanje ćelijskog materijala u vodu za korišćenje od strane drugih bakterija. Deo ćelijske mase (ćelijski zid) nije rastvoren i ostaje kao nebiodegradabilna čestična materija u sistemu. Preostali nebiodegradabilni materijal se odnosi na ostatke ćelije i predstavlja oko 10-15% originalne težine ćelija. Ćelijski ostatak je meren kao VSS i doprinosi ukupnoj koncentraciji VSS merenoj u mešanoj tečnosti reaktora. Brzina produkcije ćelijskog ostatka je direktno proporcionalna stopi endogenog raspada.

$$r_{x,i} = f_d(b)X \qquad (7\text{-}12)$$

gde su: $r_{x,i}$ – brzina nastajanja ćelijskog ostatka, g VSS/m^3·d;

f_d – frakcija biomase koja ostaje kao ćelijski ostatak, 0,10-0,15 g_{VSS}/g_{VSS} biomase potrošene odumiranjem;

Koncentracija inertnog VSS, kao rezultat ćelijskog ostatka, je obično relativno mala frakcija VSS u bioreaktoru korišćenom za tretman komunalne i neke industrijske otpadne vode. Kako je ranije naznačeno, promenljiva količina MLVSS, koja nije biomasa, potiče od nbVSS u otpadnoj vodi influenta. Za tipičnu netretiranu komunalnu otpadnu vodu koncentracija nbVSS može biti u opsegu od 60 do 100 mg/l, i prateći primarni tretman može biti u opsegu od 10 do 40 mg/l.

Ukupna volatilna suspendovana čvrsta materija. Brzina produkcije VSS u aeracionim reaktorima može biti definisana kao suma brzine produkcije biomase (data jednačinom r_{su}=kS), produkcije nbVSS (data jednačinom 7-12) i nbVSS u otpadnoj vodi influenta:

$$r_{X_{T,VSS}} = \underbrace{Yr_{su} - bX}_{\text{Neto biomasa VSS iz rastvorenog bHPK}} + \underbrace{f_d(b)X}_{\text{nbVSS iz ćelija}} + \underbrace{QX_{o,i}/V}_{\text{nbVSS u influentu}} \qquad (7\text{-}13)$$

gde su: $r_{X_{T,VSS}}$ - ukupna brzina proizvodnje VSS, g/m^3·d;

Q – protok influenta, m^3/d;

$X_{o,i}$ – koncentracija nbVSS u influentu, g/m^3;

V – zapremina reaktora, m^3;

Aktivna biomasa. Iz jednačine 7-9, frakcija aktivne biomase u mešanoj tečnosti je odnos neto brzine produkcije aktivne biomase, (r_X u jednačini r_X=Yr_{su}-bX), i ukupne produkcije MLVSS:

DO NOT COPY

$$F_{X,act} = (Yr_{su} - bX)/r_{X_{T,VSS}} \quad (7\text{-}14)$$

gde je $F_{X,act}$– aktivna frakcija biomase u MLVSS, g_{VSS}/g_{VSS}.

Prinos netobiomase i posmatrani prinos. Termin pravi prinos je definisan kao količina biomase produkovane tokom ćelijske sinteze u odnosu na količinu degradiranog supstrata. Pri dizajnu i analizi biološkog procesa tretmana, druga dva pojma prinosa su važna: (1) neto prinos biomase i (2) posmatrani prinos čvrste materije. Prvi je korišćen kao procena količine aktivnih mikroorganizama u sistemu, a drugi kao količina produkovanog mulja.

Neto prinos biomase. Neto prinos biomase je odnos neto brzine rasta biomase (u jednačini $r_X=Yr_{su}-bX$) i brzine korišćenja supstrata:

$$Y_{bio} = r_x/r_{su} \quad (7\text{-}15)$$

gde je Y_{bio} – neto prinos biomase, $g_{biomase}/g_{korišćenog\ supstrata}$.

Posmatrani prinos. Posmatrani prinos se odnosi na stvarnu produkciju čvrste materije koja bi bila izmerena za sistem i prikazana na sledeći način:

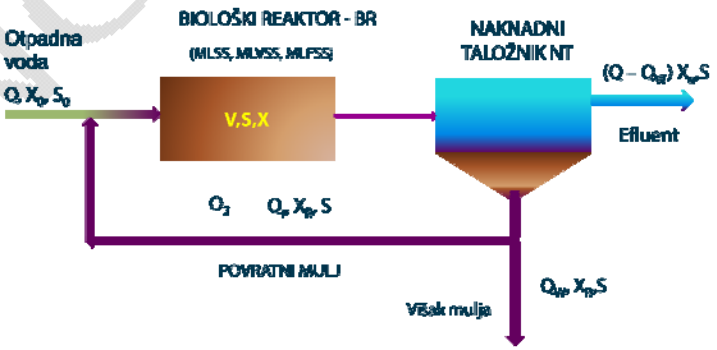
$$Y_{obs} = r_{X_{T,VSS}}/r_{su} \quad (7\text{-}16)$$

gde je Y_{obs} – posmatrani prinos, $g_{VSS\ produkovanog}/g_{uklonjenog\ supstrata}$.

7.3 Modelovanje procesa tretmana sa suspendovanim rastom

Pre razmatranja individualnih bioloških procesa korišćenih za tretman otpadne vode, od pomoći je razmotriti opštu primenu kinetike biološkog rasta i uklanjanja supstrata (sl. 109). Svrha je ilustrovati:

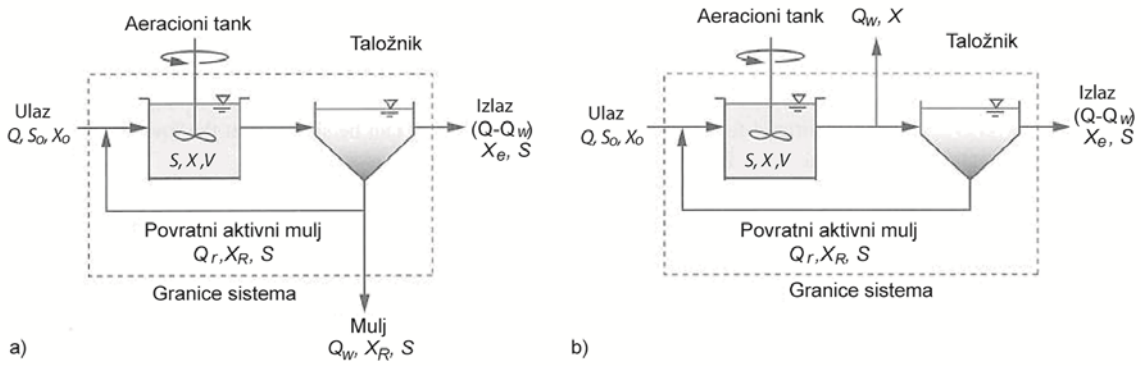
(1) razvoj ravnoteže biomase i supstrata;
(2) predviđanje mase efluenta i koncentracije rastvorenog supstrata;
(3) predviđanje biomase reaktora i MLSS/MLVSS koncentracije i količine otpadnog mulja produkovanog dnevno i
(4) predviđanje zahteva za kiseonikom.



Slika 109. Šematski prikaz postupka sa aktivnim muljem
MLSS - (aktivni mulj) – čvrste materije u aktivnom mulju;
MLVSS - (aktivni mulj = biomasa) – volatilne materije u aktivnom mulju;
MLFSS - inertni deo u aktivnom mulju;
S_0, S – koncentracija zagađujućih materija (supstrata) u influentu i efluentu;
Q, Q_r, Q_w – protok vode, recirkulisanog mulja i viška mulja;
V – zapremina aeracionog bazena (bioreaktora);
X_0, X, X_R, X_e - koncentracije biomase.

DO NOT COPY

Opis procesa prečišćavanja otpadnih voda sa suspendovanim rastom (aktivnim muljem). Reaktori sa kompletnim mešanjem sa recirkulacijom će biti razmatrani kao model procesa sa suspendovanim rastom. Šematski dijagrami prikazani na slici 110 uključuju korišćenu nomenklaturu u narednim jednačinama masenog bilansa.



Slika 110. Šematski dijagram procesa sa aktivnim muljem sa model nomenklaturom: (a) sa otpadom iz povratne linije mulja i (b) sa otpadom iz aeracionog tanka[19]

Svaki dizajn reaktora biološkog tretmana je baziran na korišćenju masenog bilansa preko definisane zapremine za svaki specifičan konstituent od interesa (npr. biomasa, supstrat, itd.). Maseni bilans uključuje protoke za masu konstituenata koji ulaze i/ili napuštaju sistem i odgovarajuće reakcione brzine potrošnje ili produkcije konstituenata unutar sistema. Jedinice za maseni bilans su obično date kao masa po zapremini po vremenu. Za sve masene bilanse provera jedinica je preporučena da bi se osiguralo da su jedinice za maseni bilans tačne[19,20,83,84].

Vreme zadržavanja čvrste materije. Pre masenih bilansa za biomasu i supstrat u procesima sa potpuno izmešanim aktivnim muljem (*eng. completely mixed activated sludge – CMAS*) prikazanim na slikama 109 i 110, važno je prvo odabrati *vreme zadržavanja čvrstih materija u sistemu* (SRT - *eng. Solids Retention Time*) koje će uticati na produkciju čvrste materije i ključni je parametar rada i dizajna za procese sa aktivnim muljem. SRT je prosečno vreme tokom kojeg je čvrsta materija aktivnog mulja u sistemu. Pretpostavljajući da je sadržaj čvrste materije u taložniku (sl. 110a) zanemarljiv u poređenju sa onim u aeracionom reaktoru, SRT je određeno deljenjem mase čvrste materije u aeracionom reaktoru sa čvrstom materijom koja je dnevno uklonjena putem efluenta i time je izgubljena za kontrolu procesa. Za mnoge procese sa aktivnim muljem, gde se odvija dobra flokulacija i taložnik je dobro dizajniran, ako je VSS u efluentu manji od 15 g/m^3. Gde je VSS u efluentu nizak, višak čvrste materije mora biti udaljen iz sistema. Uklanjanje je postignuto najčešće uklanjanjem biomase (mulja) iz donje linije recirkulacije kako je prikazano na slici 110a. Alternativno, uklanjanje se može postići i iz aeracionog bazena slika 110a je dat kao:

$$SRT = \frac{VX}{(Q - Q_w)X_e + Q_w X_R} \qquad (7\text{-}17)$$

gde su: SRT – vreme zadržavanja čvrste materije (aktivnog mulja), d;
V – zapremina reaktora (npr. aeracionog tanka), m^3;
Q – protok influenta, m^3/d;

DRAFT COPY

X – koncentracija biomase u aeracionom tanku, g VSS/m^3;
Q_w – protok otpadnog mulja, m^3/d;
Xe – koncentracija biomase u efluentu, g VSS/m^3;
X_R – koncentracija biomase u povratnoj liniji aktivnog mulja iz taložnika, g VSS/m^3.

Na osnovu jednačine 7-17, SRT može biti kontrolisano brzinom uklanjanja aktivnog mulja. Povećavanje vrednosti za Q_w u jednačini 7-17 rezultuje nižim SRT. Slično, može biti pokazano da uklanjanjem iz aeracionog reaktora, SRT može biti kontrolisano uklanjanjem odgovarajućeg procenta zapremine aktivnog mulja svakog dana. Recipročna vrednost SRT je količina aktivnog mulja uklonjena dnevno podeljena sa prisutnom čvrstom materijom (aktivnim muljem).

$$\frac{1}{SRT} = \frac{(Q - Q_w)X_e + Q_w X_R}{VX} \qquad (7\text{-}18)$$

Pri radu u stabilnom stanju, gde su protok influenta i koncentracija supstrata konstantni, biomasa u reaktoru je konstantna, a neto brzina rasta biomase po danu je jednaka brzini uklanjanja čvrste materije (aktivnog mulja) (deljenik u jednačini 7-18). Ukoliko se proizvod r_x, neto brzine rasta biomase po jedinici zapremine (g/m^3·d) i zapremine V zameni deljenikom u jednačini 7-18, može biti pokazano da je recipročna vrednost SRT je neto specifična brzina rasta biomase.

$$\frac{1}{SRT} = \frac{Vr_X}{VX} = \frac{r_X}{X} = \mu_{net} \qquad (7\text{-}19)$$

Stoga, na osnovu jenačine 7-15, kontrolisanjem SRT uklanjanjem mulja utiče se na neto specifičnu brzinu rasta biomase i koncentraciju supstrata u reaktoru. Za CMAS sistem koncentracija rastvorenog supstrata u efluentu reaktora je jednaka koncentraciji u reaktoru.

Materijalni bilans biomase. Materijalni bilans za masu mikroorganizama u reaktoru sa potpunim mešanjem prikazanom na slici 110a može biti napisan na sledeći način:

1. Generalna tvrdnja:

Brzina akumulacije mikroorganizama unutar granica sistema	=	Brzina priticanja mikroorganizama u granice sistema	-	Brzina oticanja mikroorganizama van granica sistema	+	Neto rast mikroorganizama unutar granica sistema

(7-20)

2. Pojednostavljena tvrdnja:

Akumulacija = ulaz - izlaz + neto rast (7-21)

3. Prikaz simbolima:

$$\frac{dX}{dt}V = QX_o - [(Q-Q_w)X_e] - (Q_w X_R) + r_x V \qquad (7\text{-}22)$$

gde su: dX/dt –brzina promene koncentracije biomase u reaktoru merena kao gVSS/m^3·d;
V – zapremina reaktora (npr. aeracioni tank), m^3;

DO NOT COPY

Q – protok influenta, m^3/d;
X_o – koncentracija biomase u influentu, $gVSS/m^3$;
Q_w – protok otpadnog mulja, m^3/d;
X_e – koncentracija biomase u efluentu, $gVSS/m^3$;
X_R – koncentracija biomase u povratnoj liniji iz taložnika, $gVSS/m^3$;
r_x – neto brzina produkcije biomase, $gVSS/m^3 \cdot d$.

Ukoliko se pretpostavi da koncentracija mikroorganizama u influentu može biti zane-marena i da postoje uslovi stabilnog stanja (dX/dt = 0), jednačina 7-22 može biti pojednostavljena:

$$(Q-Q_w)X_e + Q_wX_R = r_xV \qquad (7\text{-}23)$$

Ukoliko se jednačina 7-23 kombinuje sa jednačinom $r_X=Yr_{su}-bX$ rezultat je:

$$\frac{(Q-Q_w)X_e + Q_wX_R}{VX} = Y\frac{r_{su}}{X} - b \qquad (7\text{-}24)$$

gde je X-koncentracija biomase u reaktoru, g/m^3. Inverzan oblik leve strane jednačine 7-24 je definisan kao prosečno vreme zadržavanja čvrste materije (SRT) kako je dato u jednačini 7-17.

$$\text{Stoga je } \frac{1}{SRT} = Y\frac{r_{su}}{X} - b \qquad (7\text{-}25)$$

Termin r_{su}, definisan kao brzina korišćenja supstrata po jedinici zapremine reaktora (jednačina 7-1) je količina uklonjenog supstrata u reaktoru podeljena zapreminom reaktora:

$$r_{su} = \frac{Q(S_o - S)}{V} \qquad (7\text{-}26)$$

$$\text{Kombinacijom jednačina 7-25 i 7-26 dobija se: } \frac{1}{SRT} = \frac{YQ(S_o - S)}{XV} - b \qquad (7\text{-}27)$$

Ukoliko je jednačina 7-27 preformulisana jednačinom 7-28, koncentracija biomase u reaktoru je funkcija SRT sistema, hidrauličnog vremena zadržavanja u aerobnom aeracionom tanku, τ - (V/Q), koeficijenta prinosa sinteze, količine uklonjenog substrata (S_0-S) i specifičnog koeficijenta endogenog raspada.

$$X = \left(\frac{SRT}{\tau}\right)\left[\frac{Y(S_o - S)}{1 + b(SRT)}\right] \qquad (7\text{-}28)$$

Maseni bilans supstrata je potreban kako bi se utvrdila koncentracija substrata u efluentu kao funkcija ulaza influenta u reaktor i operativnih uslova.

Maseni bilans supstrata. Maseni bilans korišćenja supstrata u aeracionom tanku (slika 110a) je:

Akumulacija = priticanje – oticanje + rast mikroorganizama – oksidovani supstrat

ili

DO NOT COPY

$$\frac{dS}{dt}V = QS_o - Q_S + r_{su}V \qquad (7\text{-}29)$$

gde je S_o – koncentracija rastvorenog supstrata u influentu, g/m^3 .

Zamenom vrednosti za r_{su} (jednačina 7-1) i pretpostavljajući stabilno stanje (dS/dt = 0), jednačina 7-26 može biti napisana kao:

$$S_0 - S = \left(\frac{V}{Q}\right)\left(\frac{kXS}{K_S + S}\right) \qquad (7\text{-}30)$$

Ukoliko se u jednačini 7-30 zameni vrednost X izražena iz jednačine 7-27, dobijeni izraz je:

$$S_0 - S = \left(\frac{V}{Q}\right)\left(\frac{kS}{K_S + S}\right)\left(\frac{SRT}{V}\right)\left[\frac{QY}{1 + b(SRT)}\right]S_0 - S \qquad (7\text{-}31)$$

Rešavanjem jednačine po S dobija se: $S = \dfrac{K_s[1+b(SRT)]}{SRT(Yk-b)-1}$ (7-32)

Treba zapamtiti da u jednačini 7-32, koncentracija rastvorenog supstrata u efluentu za proces sa potpunim mešanjem aktivnog mulja je samo funkcija SRT i kinetičkih koeficijenata za rast i raspad mikroflore aktivnog mulja. Koncentracija supstrata u efluentu nije u vezi sa koncentracijom rastvornog supstrata u influentu, ali kako je ranije prikazano u jednačini 7-28, koncentracija supstrata u influentu utiče na koncentraciju biomase reaktora. Ista jednačina može biti primenjena da opiše proces sa aktivnim muljem bez taložnika i samim tim bez toka povratnog mulja. U slučaju bez povratka mulja, sve produkovane čvrste materije su prisutne u efluentu iz aeracionog tanka, a SRT je jednako τ.

$$SRT = VX/QX = \tau \qquad (7\text{-}33)$$

Značaj sistema SRT u utvrđivanju koncentracije rastvorenog supstrata efluenta i koncentracije biomase u aeracionom tanku je očigledan iz jednačina 7-32 i 7-28.

Koncentracija aktivnog mulja u mešanoj tečnosti i produkcija aktivnog mulja. Produkcija čvrste materije (aktivnog mulja) iz biološkog reaktora predstavlja masu materijala koji mora biti uklonjen svakog dana da bi se održao proces. Od interesa je kvantifikovati produkciju čvrste materije u smislu TSS, VSS i biomase. Po definiciji SRT takođe omogućava pogodan izraz da bi se izračunao ukupni mulj proizveden dnevno iz procesa aktivnog mulja:

$$P_{X_T,VSS} = \frac{X_T V}{SRT} \qquad (7\text{-}34)$$

gde su: $P_{X_T,VSS}$ - ukupne čvrste materije (aktivan mulj) koje su dnevno uklonjene, gVSS/d;

X_T – ukupna koncentracija MLVSS u aeracionom tanku, gVSS/m^3;
V – zapremina reaktora, m^3;
SRT – vreme zadržavanja čvrstih čestica (aktivnog mulja), d.

DO NOT COPY

Pošto 1/SRT u jednačini 7-18 predstavlja frakciju aktivnog mulja uklonjenog po danu i može se pretpostaviti da je mešana tečnost homogena smeša biomase i druge čvrste materije, jednačina 7-34 može biti korišćena da se izračuna količina ukonjene čvrste materije za bilo koju komponentu mešane tečnosti.

Koncentracija aktivnog mulja u mešanoj tečnosti. Ukupan MLVSS u aeracionom bazenu jednak je zbiru koncentracije biomase X i koncentracije nbVSS (X_i):

$$X_T = X + X_i \qquad (7\text{-}35)$$

Maseni bilans je potreban da se izračuna koncentracija nbVSS dodatno na koncentraciju aktivne biomase VSS. MLVSS nbVSS koncentracija je pod uticajem količine nbVSS u influenta, količine nbVSS uklonjene dnevno i količine ćelijskog ostatka produkovanog od odumiranja ćelija. Materijalni bilans inertnog materijala je sledeći:

Akumulacija = ulaz – izlaz + rast mikroorganizama

$$(dX_i/dt)V = QX_{o,i} - X_iV/SRT + r_{X,i}V \qquad (7\text{-}36)$$

gde su: $X_{o,i}$ – nbVSS koncentracija u influentu, g/m^3
X_i – nbVSS koncentracija u aeracionom bazenu, g/m^3
$r_{X,i}$ – brzina produkcije nbVSS od ćelijskog ostatka, g/m^3·d

Pri stabilnom stanju ($dX_i/dt = 0$) i zamenom jednačine 7-12 za $r_{X,i}$ u jednačini 7-36 daje prinos mikroorganizama aktivnog mulja:

$$0 = QX_{o,i} - X_iV/SRT + (f_d)(b)XV \qquad (7\text{-}37)$$

$$X_i = X_{o,i}(SRT)/\tau + (f_d)(b)X(SRT) \qquad (7\text{-}38)$$

Zamenjujući jednačinu 7-28 za vrednost X i jednačinu 7-38 za X_i u jednačinu 7-35 dobija se sledeća jednačina koja može biti korišćena da se utvrdi ukupna koncentracija MLVSS:

$$X_T = \left(\frac{SRT}{\tau}\right)\left[\frac{Y(S_0 - S)}{1 + b(SRT)}\right] + (f_d)(b)(X)(SRT) + \frac{X_{0,i}(SRT)}{\tau} \qquad (7\text{-}39)$$

(A) Biomasa ostatak — (B) Heterotrofne ćelije u influentu — (C) Nebiodegradabilni VSS

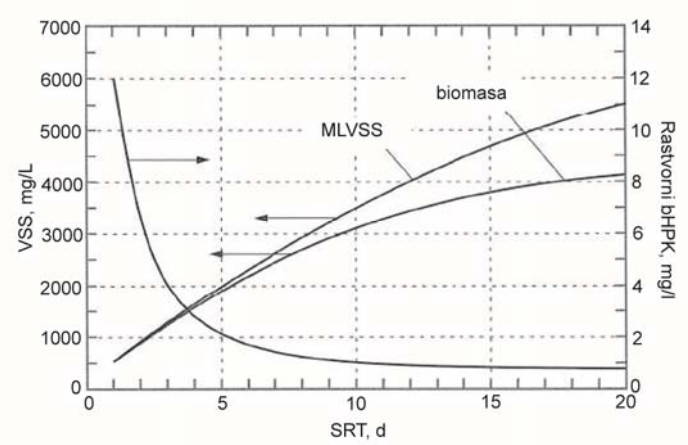
Višak aktivnog mulja. Količina produkovane VSS (aktivnog mulja) i odbačene dnevno može biti procenjena zamenom jednačine 7-39 u jednačinu 7-34, i zamenom τ sa V/Q. Dobijena jednačina je izražena kao funkcija degradiranog supstrata, nbVSS influenta i kinetičkih koeficijenata.

$$P_{X,VSS} = \frac{QY(S_0 - S)}{1 + b(SRT)} + \frac{(f_d)(b)YQ(S_0 - S)SRT}{1 + b(SRT)} + QX_{0,i} \qquad (7\text{-}40)$$

(A) Heterotrofna biomasa — (B) Ćelijska masa — (C) Nebiodegradabilni VSS u influentu

DO NOT COPY

Efekat SRT na učinak sistema sa aktivnim muljem za uklanjanje rastvorenog supstrata je ilustrovano na slici 111. Dodatno koncentracija rastvorenog supstrata, ukupna koncentracija VSS koja uključuje nbVSS je takođe prikazana. Kako SRT raste, više biomase odumire i akumulira se više ćelijskog ostatka, tako da razlika između MLVSS i koncentracije VSS biomase raste sa SRT. Takođe ilustrovana na slici 111 je činjenica da je koncentracija rastvorenog supstrata veoma niska (brHPK<5mg/l) pri SRT iznad dva dana. Niska koncentracija supstrata je tipična za procese aktivnog mulja kada je korišćen za tretman komunalne otpadne vode i ilustruje koliko su efikasno organske komponente razgrađene u procesu sa aktivnim muljem. Degradacija organskog supstrata obično nije najvažniji faktor u odabiru SRT vrednosti.



Slika 111. Biodegradabilni rastvorni HPK, biomasa i MLVSS koncentracija nasuprot SRT za procese sa aktivnim muljem sa kompletnim mešanjem[19]

Ukupna masa suve čvrste materije odbačene po danu (višak aktivnog mulja) je bazirana na TSS, što uključuje VSS i neorgansku čvrstu materiju. Neorganska čvrsta materija je prisutna u otpadnoj vodi influenta (TSS-VSS) i u biomasi, koja sadrži 10 do 15% neorganske čvrste materije po suvoj masi. Neorganska čvrsta materija influenta nije rastvorna i smatra se da je „zarobljena" u čvrstoj materiji mešane tečnosti i uklonjena sa otpadnom čvrstom materijom. Da bi se izračunala produkcija čvrste materije u smislu TSS jednačina 7-40 je modifikovana dodatkom neorganske čvrste materije influenta i računanjem biomase u smislu TSS pretpostavljanjem tipičnog VSS/TSS odnosa biomase od 0,85. Odnos VSS/TSS može varirati od 0,80 do 0,90.

$$P_{X,TSS} = \frac{A}{0,85} + \frac{B}{0,85} + C + Q(TSS_0 - VSS_0) \qquad (7\text{-}41)$$

gde su: $P_{X,TSS}$ - neto otpadni (višak) aktivni mulj produkovan svakog dana, izmeren u smislu ukupne suspendovane čvrste materije, kg/d;

TSS_o – koncentracija TSS-u otpadnoj vodi influenta, g/m^3;

VSS_o – koncentracija VSS-u otpadnoj vodi influenta, g/m^3;

A, B i C se definisani u jednačini 7-40.

Masa MLVSS i MLSS može biti dobijena korišćenjem jednačina 7-40 i 7-41 respektivno, sa jednačinom 7-34 na sledeći način:

$$\text{Masa MLVSS} = (X_{VSS})(V) = (P_{X,VSS})SRT \qquad (7\text{-}42)$$

$$\text{Masa MLSS} = (X_{TSS})(V) = (P_{X,TSS})SRT \qquad (7\text{-}43)$$

DO NOT CO

Odabirom odgovarajuće koncentracije MLSS, zapremina aeracije može biti određena iz jednačine 7-43. Tipične koncentracije MLSS u opsegu od 2 - 4 g/l mogu biti odabrane i moraju biti kompatibilne sa taložnim karakteristikama mulja i dizajnom taložnika.

Posmatrani prinos, Y_{obs}, je baziran na količini produkcije aktivnog mulja izmerene u odnosu na uklanjanje supstrata (zagađenje) i može biti izračunat u vidu gTSS/g brHPK ili g BPK, ili u odnosu na VSS kao gVSS/g brHPK ili g BPK. Izmerena produkcija čvrste materije je suma čvrste materije u efluentu i čvrste materije u višku aktivnog mulja i jednaka je vrednosti P_X definisanom jednačinama 7-40 i 7-41. Posmatrani prinos za VSS može biti izračunat deljenjem jednačine 7-40 brzinom uklanjanja supstrata, što je $Q(S_o\text{-}S)$:

$$Y_{obs} = \frac{Y}{1+b(SRT)} + \frac{(f_d)(b)YQ(Y)(SRT)}{1+b(SRT)} + \frac{X_{0,i}}{S_0 - S} \qquad (7\text{-}44)$$

(A)	(B)	(C)
Heterotrofna biomasa	Ćelijski ostatak	Nebiodegradabilni VSS u influentu

gde je Y_{obs} – gVSS/g uklonjenog supstrata.

Za otpadne vode bez nbVSS u influentu, produkcija čvrste materije se sastoji samo od aktivne biomase i ćelijskog ostatka, a posmatrani prinos za VSS je sledeći:

$$Y_{obs} = \frac{Y}{1+b(SRT)} + \frac{(f_d)(b)(Y)(SRT)}{1+b(SRT)} \qquad (7\text{-}45)$$

Uticaj nebiodegradabilnog VSS influenta u jednačini 7-44 na prinos zavisi od karakteristika otpadne vode i tipa predtretmana. Koncentracija substrata efluenta je generalno veoma niska u poređenju sa S_o, i izraz $X_{o,i}/(S_o\text{-}S)$ može biti aproksimovan sa $X_{o,i}/S_o$ vrednostima u opsegu 0,10 do 0,30g nbVSS/g BPK sa primarnim tretmanom i 0,30 do 0,50g nbVSS/gBPK bez primarnog tretmana.

Zahtevi za kiseonikom. Kiseonik potreban za biodegradaciju ugljeničnog materijala je određen iz masenog bilansa korišćenjem bHPK koncentracije tretirane otpadne vode i količine biomase uklonjene iz sistema dnevno. Ukoliko bi ceo bHPK bio oksidovan do CO_2 i H_2O, potrošnja kiseonika bi bila jednaka bHPK koncentraciji, ali bakterije samo oksiduju deo bHPK da obezbede energiju i koriste deo bHPK za ćelijski rast. Kiseonik se takođe troši za endogenu respiraciju, a količina će zavisiti od SRT sistema. Za dato SRT, maseni bilans sistema može biti urađen gde je uklanjanje bHPK jednako korišćenom kiseoniku plus preostala biomasa VSS (u smislu kiseoničnog efluenta), kao što je dato izrazom: utrošeni kiseonik = $HPK_{korišćeni}$-$HPK_{ćelije}$. Stoga, za proces sa suspendovanim rastom, korišćeni kiseonik je:

$$\text{Korišćeni kiseonik} = \text{bHPK uklonjeni} - \text{HPK otpadnog mulja} \qquad (7\text{-}46)$$

$$R_o = Q(S_o\text{-}S) - 1{,}42P_{X,bio} \qquad (7\text{-}47)$$

gde su: R_o – zahtevani kiseonik, kg/d;
$P_{X,bio}$–biomasa kao odbačeni VSS po danu, kg/d.

DO NOT COPY

Važno je zapamtiti da $P_{X,bio}$ uključuje aktivnu biomasu i ćelijske ostatke izvedene iz ćelijskog rasta i stoga je suma koeficijenata A i B u jednačini 7-40.

Parametri dizajna i rada bioaeracionog reaktora. U masenom bilansu za reaktore sa kompletnim mešanjem prikazanim ranije, SRT je prikazan kao fundamentalni procesni parametar koji utiče na efikasnost tretmana i opštu efikasnost procesa sa aktivnim muljem. Druga dva parametra procesa sa aktivnim muljem korišćena za dizajn i rad procesa sa aktivnim muljem je odnos hrane (zagađenja) i mikroorganizama i zapreminskog opterećenja.

Odnos hrane i mikroorganizama (F/M). Odnos F/M je definisan kao odnos opterećenja (BPK ili HPK) po jedinici mase mikroorganizama u bioreaktoru:

$$F/M = \frac{QS_o}{VX} \quad \text{ili} \quad F/M = \frac{S_o}{\tau X} \tag{7-48}$$

gde su: F/M – odnos hrane i biomase, gBPK ili brHPK/gVSS·d;

Q – protok otpadne vode influenta, m^3/d;

S_o – koncentracija BPK influenta ili brHPK, g/m^3;

V – zapremina aeracionog bazena, m^3;

X – koncentracija biomase u mešanoj tečnosti u aeracionom bazenu, g/m^3;

τ – hidrauličko vreme zadržavanja aeracionog bazena, V/Q, d.

F/M odnos je koristan za razumevanje efekata prolaznih opterećenja na sistemu. Što je viša specifična brzina opterećenja BPK (g BPK/g VSS·d), veća je brzina korišćenja supstrata i na taj način će u reaktoru biti više koncentracije supstrata (zagađenja).

F/M odnos i SRT. Odnos F/M može biti povezan sa SRT efikasnošću uklanjanja supstrata pri datom F/M. Efikasnost uklanjanja procesa, E, izračunava se kao procenat uklonjenog BPK ili brHPK postupkom aktivnog mulja kao:

$$E = \frac{S_o - S}{S_o}(100) \tag{7-49}$$

Tako da je E/100 puta F/M jednako je: $$\frac{E}{100}\left(\frac{F}{M}\right) = \frac{QS_o(S_o - S)}{VX(S_o)} = \frac{Q(S_o - S)}{VX} \tag{7-50}$$

Zamenjujući jednačinu 7-26 u jednačinu 7-50 dobija se: $$\frac{E}{100}\left(\frac{F}{M}\right) = \frac{r_{su}}{X} \tag{7-51}$$

U jednačini 7-51 izraz (r_{su}/X) je poznat kao *specifična brzina korišćenja supstrata,* U. Preuređujući jednačinu 7-25 može biti pokazano da je U povezan sa SRT i sa koeficijentima bakterijskog rasta i odumiranja.

$$U = \frac{r_{su}}{X} = \frac{\left(\frac{1}{SRT} + b\right)}{Y} \tag{7-52}$$

DO NOT COPY

Zamenjujući jednačinu 7-52 u jednačinu 7-51 dobija se $\frac{1}{SRT} = Y(F/M)\frac{E}{100} - b$ (7-53)

Iz jednačine 7-53 može se videti da sistem koji radi sa većim F/M odnosom rezultuje u nižoj vrednosti SRT u stabilnom stanju. Za sisteme dizajnirane za tretman komunalnih otpadnih voda sa aktivnim muljem opseg SRT je 20-30 dana, odgovarajuća F/M vrednost je u opsegu 0,01 do 0,05 gBPK/gVSS·d. Pri SRT u opsegu od 5-7 dana, F/M vrednosti mogu biti u rangu od 0,3 do 0,5 gBPK/gVSS·d.

Zapreminsko organsko opterećenje. Visina zapreminskog organskog opterećenja, definisana kao količina BPK ili HPK primenjena na zapreminu aeracionog bazena po danu, je:

$$L_{org} = \frac{(Q)(S_o)}{(V)(10^3\ g/kg)} \quad (7\text{-}54)$$

gde su: L_{org} - zapreminska stopa organskog opterećenja, kgBPK/m^3·d;

Q –protok otpadne vode influenta, m^3/d;

S_o – koncentracija BPK u influentu, g/m^3;

V – zapremina aeracionog tanka, m^3.

Problemi procesa rada postupka sa aktivnim muljem. Aerobni procesi sa suspendovanim rastom (aktivnim muljem) nisu bez problema u radu. Dva važna problema u radu su bujanje mulja i penušanje.

Bujanje mulja. Glavna briga u procesima sa aktivnim muljem sa taložnicima za odvajanje tečno-čvrsto je održavanje dobrog taloženja mulja. Ipak, zavisno od konfiguracije bioaeracionog bazena sa aktivnim muljem, faktora životne sredine i radnih uslova, može se razviti loše taloženje mulja ili bujanje mulja. Termin bujanje je izveden iz zapažanja da zapremina date mase mulja raste kada dolazi do lošeg taloženja. Iz ovih razloga, indeks zapremine mulja (*eng. sludge volume index* – SVI) je korišćen kao indikator taložnih svojstava mulja. SVI je definisan kao zapremina (ml) zauzeta po gramu istaloženog mulja nakon 30 min taloženja u menzuri ili u Imhoff-ovom levku od 1 litre. Početak nagomilavanja i potencijalnih problema sa taloženjem u gravitacionoj separaciji čvrste materije korelira sa SVI vrednosti veće od 150 ml/g. U krajnoj liniji, bujanje mulja može rezultovati visokom koncentracijom suspendovane čvrste materije u efluentu i lošem učinku tretmana. Mnoge situacije sa bujanjem mulja su dovođene u vezu sa velikim brojem bakterija filamentoznog tipa koje čine niz pričvršćenih pojedinačnih ćelija koji mogu narasti do velikih dužina izvan flokule aktivnog mulja[82].

Penušanje. Druga smetnja u sistemima sa aktivnim muljem je penušanje, koje je povezano sa razvojem bakterija sa hidrofobnom ćelijskom površinom koja se vezuje za mehuriće vazduha. Jedan tip bakterija rezultuje u stvaranju debelog sloja braon viskozne pene na površini aktivnog mulja sa mehurićima koji se raspršuju i naziva se *Nocardia* penušanje, zbog imena datog tipa bakterija, opaženih pod mikroskopom. Ipak, većina organizama koja izaziva penušanje, opažena u aktivnom mulju, je sadržana u razdelu *Actinobacteria* i uključuje nokardija tip *Gordonia amarae* pod *Mycolata morphytes* i *Candidatus Microthrix parvicella*. Organizmi mogu biti nađeni u višim koncentracijama u peni iznad tečnosti aktivnog mulja[20].

DO NOT COPY

7.3.1 Modelovanje reaktora sa klipnim proticanjem

Klipni sistemi sa recikliranjem biomase mogu biti korišćeni da se modeluju određene forme procesa sa aktivnim muljem. Prepoznatljiva odlika ovog sistema je ta da je hidraulički režim reaktora klipne prirode. U idealnom klipnom modelu, sve čestice koje uđu u reaktor ostaju u reaktoru isti vremenski period. Neke čestice mogu više puta proći kroz reaktor zbog primene povratnog toka, ali dok su u reaktoru, sve prolaze u istom vremenskom periodu. Kinetički model klipnog sistema je matematički kompleksan, ali model se može uprostiti pod pretpostavkama koje vode do korisnog kinetičkog modela reaktora sa klipnim proticanjem i to:

1. Koncentracija mikroorganizama u influentu na ulasku u reaktor je približno ista kao ona u efluentu iz reaktora. Ova pretpostavka primenjuje se samo ukoliko je SRT/τ > 5. Rezultujuća prosečna koncentracija mikroorganizama u reaktoru je označena sa $\overline{X}$.
2. Brzina smanjivanja koncentracije supstrata pri prolazku kroz reaktor je definisana sledećim izrazom:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{kS\overline{X}}{K_s + S} \qquad (7\text{-}55)$$

Integraljenjem jednačine 7-55 preko retencionog vremena otpadne vode u aeracionom bazenu, zamenjujući jednačinu 7-28 za $\overline{X}$, i pojednostavljanjem, dobija se sledeći izraz:

$$\frac{1}{SRT} = \frac{Yk(S_o - S)}{(S_o - S) + (1+R)K_s \ln(S_i / S)} - b \qquad (7\text{-}56)$$

gde su: S_o – koncentracija influenta;

S – koncentracija efluenta;

S_i – koncentracija influenta u reaktoru nakon razblaženja sa recirkulacionim tokom $= \frac{S_o + RS}{1+R}$

R – odnos recirkulacije povratnog mulja taložnika.

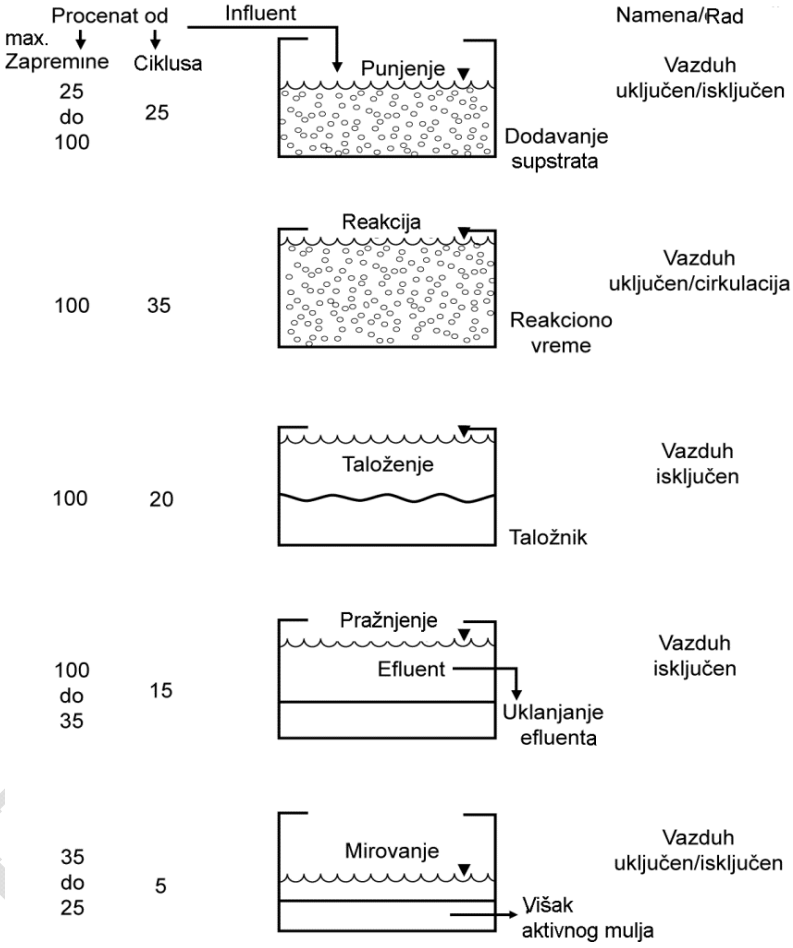
Koncentracija supstrata u efluentu u jednačini 7-56 je funkcija koncentracije supstrata u influentu i SRT, gde je za sisteme sa potpunim mešanjem (jednačina 7-32), koncentracija supstrata u efluentu samo funkcija SRT.

Pravi klipni recirkulacioni sistem je teoretski više efikasan u stabilizaciji najrastvornijeg zagađenja u otpadnoj vodi nego recirkulacioni sistem protočnog bazena sa mešanjem. U stvarnoj praksi, pravi klipni režim je suštinski nemoguće održati zbog longitudinalne disperzije uzrokovane aeracijom i mešanjem. Deljenjem aeracionog bazena u seriju reaktora, proces se približava klipnoj kinetici sa poboljšanom efikasnošću tretmana u poređenju sa procesima sa kompletnim mešanjem. Zbog većeg mešanja sa otpadnom vodom influenta, sistem sa kompletnim mešanjem može da „izdrži" velika iznenadna opterećenja bolje od ugrađenih reaktora u seriji.

DO NOT COPY

7.3.2 Modelovanje sekvencijalnog šaržnog reaktora (SBR)

Sekvencijalni šaržni reaktori (eng. *Sequencing Batch Reactor* - SBR) 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 112).



Slika 112. Tipičan sekvencijalni serijski reaktor za jedan ciklus[19]

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. U tabeli 33 su prikazani ciklusi, tj. radni koraci za sekvencijalni šaržni reaktor. Specifična karakteristika SBR sistema je ta da nema potrebe za povratom aktivnog mulja, jer se aeracija i taloženje dešavaju u istom reaktoru (bazenu). Koraci specifični za SBR proces uključuju: (1) odstranjivanje viška aktivnog mulja, (2) primenu procesne kinetike, (3) odabir ključnih operativnih uslova uključujući frakciju sadržaja reaktora koja se treba ukloniti tokom odlivanja i taloženja i vremena aeracije.

Tabela 33. Opis radnih koraka za sekvencijalni šaržni reaktor (SBR)

Radni korak	Opis
Punjenje	Tokom perioda punjenja, sirova otpadna voda ili primarni efluent je dodat u reaktor. U koraku punjenja, nivo tečnosti u reaktoru obično raste od 75 procenata (na kraju perioda mirovanja) do 100 procenata pri maksimalnoj zapremini. Kada su korišćena dva tanka, period punjenja može trajati 50 procenata od ukupnog vremenskog ciklusa. Tokom punjenja, reaktor može biti samo mešan ili mešan i aerisan kako bi se unapredile biološke reakcije sa otpadnom vodom influenta. Mešanje od najmanje 50 procenata unapređuje kontrolu filamentoznog rasta i poboljšava taloženje i ugušćivanje.
Reakcija	Tokom perioda reakcije, biomasa konzumira supstrat pod kontrolisanim uslovima životne sredine, što može biti samo aeracija ili ciklično aeracija i mešanje kako bi se unapredila biološka nitrifikacija i denitrifikacija radi uklanjanja azota.
Taloženje	Čvrsta materija se odvaja od tečnosti u uslovima mirovanja, rezultujući u dobijanju čistog supernatanta koji može biti ispušten
Pražnjenje (dekantovanje)	Izbistreni efluent se uklanja tokom perioda dekantovanja. Mnogo načina dekantovanja može biti korišćeno, pri čemu se najčešće primenjuje klasično odlivanje ili podesivi prelivi.
Mirovanje	Neaktivan period je korišćen kod sistema sa više reaktora kako bi se obezbedilo vreme da jedan reaktor završi svoju fazu punjenja pre prebacivanja na drugu jedinicu. Takođe obezbeđuje kapacitet za rukovanje pri višim protocima koji se mogu desiti pri vremenskim uslovima sa više padavina i sezonskim većim opterećenjem.

Odstranjivanje viška aktivnog mulja iz SBR-a je drugi važan korak u radu SBR-a koji je potreban za kontrolu SRT i u velikoj meri utiče na efikasnost procesa. Odstranjivanje viška mulja nije uključeno u jedan od pet osnovnih koraka procesa, jer ne postoji određeni vremenski okvir u toku ciklusa posvećen ovoj operaciji. Količina i frekvencija odbacivanja viška aktivnog mulja je određena zahtevima efikasnosti procesa kao u konvencionalnom protočnom sistemu. U SBR sistemu, odbacivanje mulja se obično dešava tokom faze reakcije tako da dolazi do uniformnog ispuštanja aktivnog mulja (uključujući fini materijal i velike čestice flokula). SBR bazeni trebaju biti dizajnirani sa sposobnošću površinskog uklanjanja mešane tečnosti kao efikasno sredstvo kontrole pene suzbijanjem rasta *M. Parvicella* i bakterije koja uzrokuje penušanje od strane *nokardije*.

Ključni radni uslovi. Ključni operativni uslovi koji moraju biti odabrani su periodi radnih koraka reaktora tokom uklanjanja supstrata, tokom dekantovanja i vremena taloženja, dekantovanja i aeracije. Pošto je zapremina punjenja jednaka zapremini dekantovanja, period dekantovane zapremine jednak je periodu SBR zapremine bazena korišćene za punjenje u ciklusu i definisana je kao *period punjenja* ili zapremina punjenja u odnosu na ukupan odnos zapremine (sl. 112). Period punjenja je ključni parametar SBR dizajna koji je korišćen da se utvrdi zahtevana zapremina SBR bazena. Dozvoljeni period pražnjenja je baziran na tome da ima dovoljno bistre tečnosti (supernatanta) iznad istaloženog aktivnog mulja tokom dekantovanja. Period punjenja mora biti niži za rad sa većim koncentracijama MLSS i višim SVI pošto je veća dubina

DO NOT COPY

potrebna da se zadrži istaložena čvrsta materija. Ukupna dubina bazena potrebna da se zadrži istaložena zapremina aktivnog mulja, može biti procenjena na sledeći način:

$$F(V_T) = (MLSS, mg/l)(\frac{SVI, mg/l}{10^6}) \quad (7\text{-}57)$$

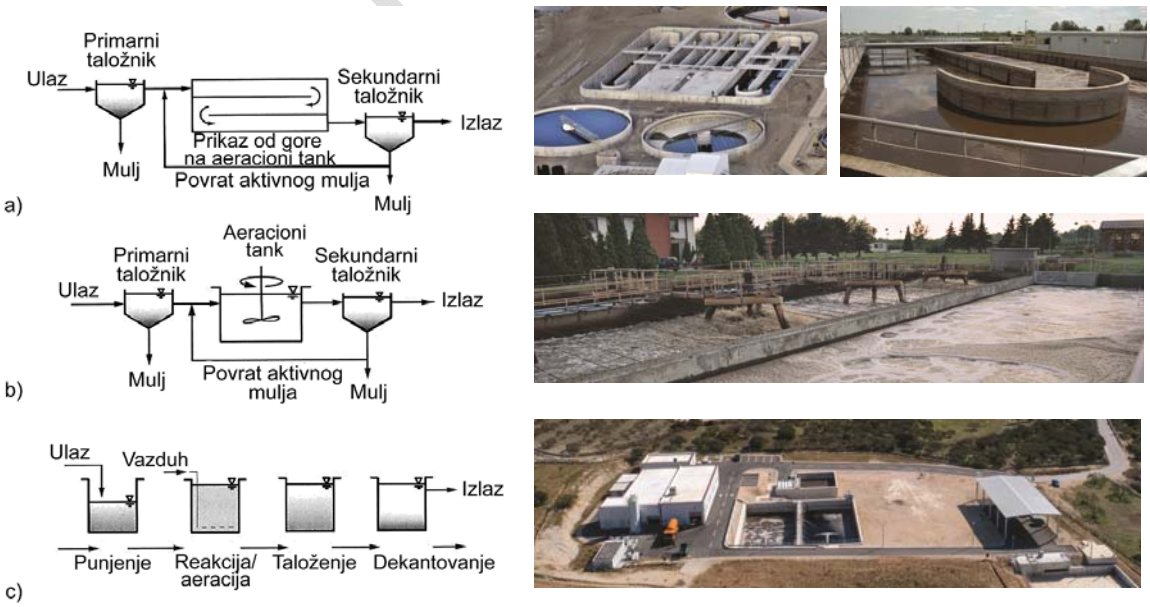
gde je $F(V_T)$ –zapremina SBR bazena zauzeta istaloženim aktivnim muljem.

Dizajn faznog procesa. Važne procesne promenljive za fazni proces sa aktivnim muljem su: (1) zahtevi za kiseonikom, (2) distribucija potreba za kiseonikom i (3) koncentracija NH_4-N.

Potreba za kiseonikom u faznom procesu. Potreba za kiseonikom varira u faznom reaktoru sa kompletnim mešanjem i može biti dovoljno visoka u prvoj fazi da odgovori sposobnosti zapreminskog transfera kiseonika za primenjenu opremu za aeraciju. Sa aeracionim difuzerima sa finim mehurićima visoke gustine, kao što su membranski aeracioni paneli moguće su brzine transfera kiseonika od 100 do 150 mg/l·h. Većina rbHPK je potrošena u prvoj fazi, a brzina usvajanja kiseonika za degradaciju bHPK će se smanjiti od faze do faze u funkciji degradacione kinetike. Brzina nitrifikacije može biti na maksimalnom nivou nultog reda u prvoj i drugoj fazi usled viših koncentracija NH_4-N u ranijim fazama. Potrošnja kiseonika za endogenu respiraciju će biti relativno konstantna iz faze u fazu.

7.3.3 Prečišćavanje otpadnih voda postupkom aktivnog mulja

Po definiciji, osnovni proces tretmana aktivnim muljem (slika 113) sastoji se od tri osnovne komponente: (1) reaktor u kome se mikroorganizmi, odgovorni za tretman, nalaze u suspenziji i aerisani su; (2) jedinica za razdvajanje tečno-čvrsto, obično u vidu taložnika; (3) povratni sistem za vraćanje čvrste materije, iz jedinice za odvajanje tečno-čvrsto, nazad u reaktor.

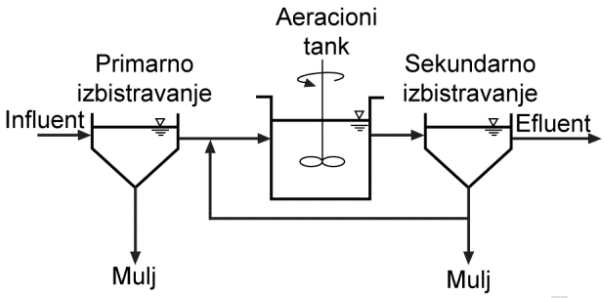
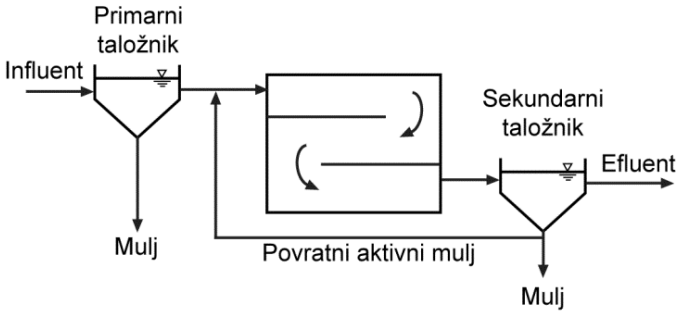
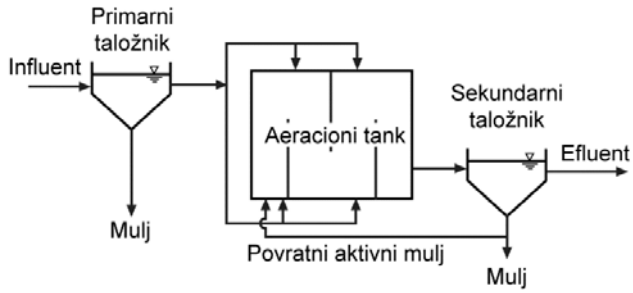
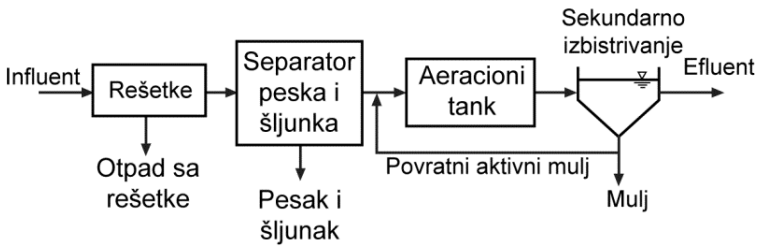


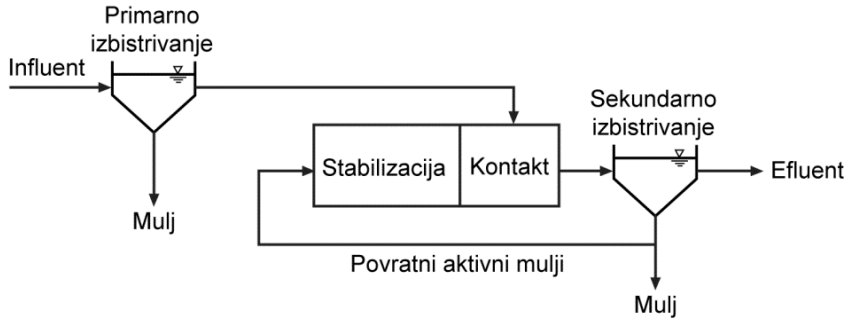
Slika 113. Tipični procesi sa aktivnim muljem sa različitim tipovima reaktora: (a) šematski prikaz klipnog reaktora, (2) šematski prikaz procesa sa kompletnim mešanjem i (3) šematski prikaz sekvencijalnog šaržnog reaktora

IOT COPY

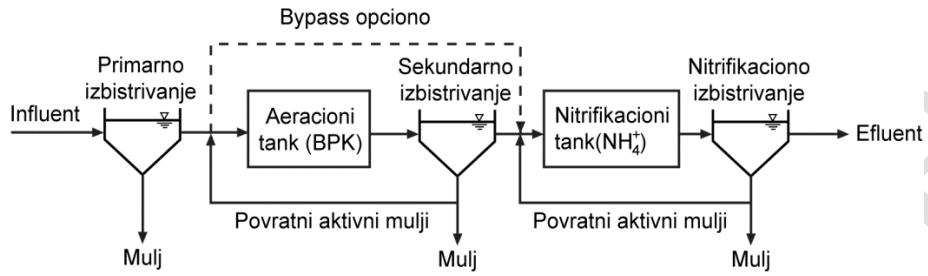
Istorijski, većina postrojenja sa aktivnim muljem tretiraju vodu koja je prethodno tretirana primarnim taloženjem. Primarno taloženje je najefikasnije za uklanjanje taloživih čvrstih materija, dok su biološki procesi esencijalni za uklanjanje rastvorenih, koloidnih i čestičnih (suspendovanih) organskih supstanci; za nitrifikaciju i denitrifikaciju i za biološko uklanjanje fosfora. Za primene kao što je tretman otpadne vode za manja naselja, primarni tretman često nije korišćen pošto je više naglaska stavljeno na jednostavnije i manje operativno-intenzivne metode tretmana. Primarni tretman se često izostavlja u predelima sa toplijom klimom, gde problemi sa neprijatnim mirisom iz primarnog taložnika i od primarnog mulja mogu biti značajni. Za ove primene koriste se različite modifikacije konvencionalnih procesa sa aktivnim muljem, uključujući sekvencijalni šaržni reaktor, sistem oksidacionog jarka i membranski bioreaktor. Tehnološka i tehnička rešenja su prikazana tabeli 34.

Tabela 34. Tehnološka i tehnička rešenja postupka sa aktivnim muljem

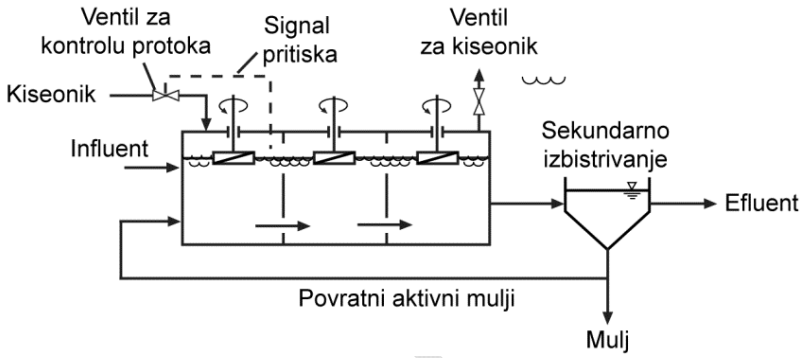
	Šema postupka sa aktivnim muljem sa kompletnim mešanjem (eng. *Complete Mix Aactivated Sludge* – CMAS)
	Šema postupka konvencionalnog klipniog reaktora sa aktivnim muljem
	Šema postupka sa aktivnim muljem sa stepenastim dodavanjem otpadne vode ("Step-feed")
	Šema procesa sa aktivnim muljem sa produženom aeracijom



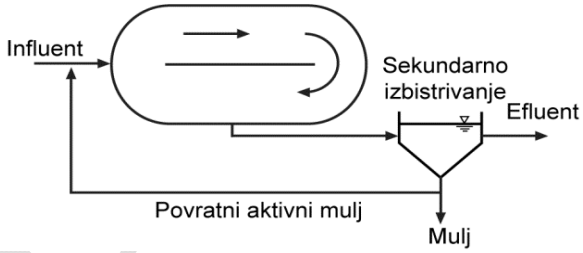
Šema postupka sa aktivnim muljem gde je primenjena kontaktna stabilizacija sa dva odvojena bazena za tretman otpadne vode i stabilizaciju aktivnog mulja



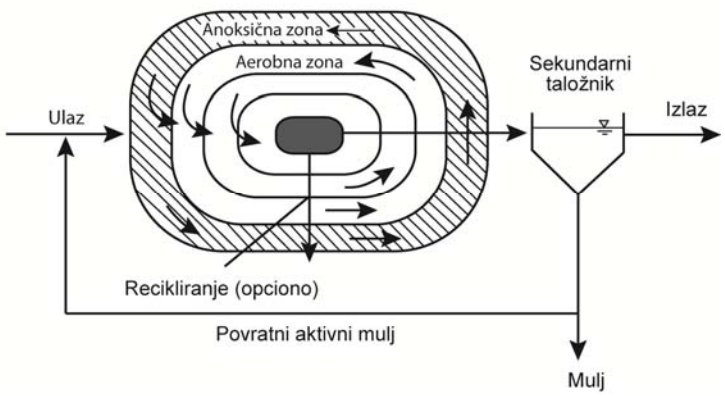
Šema dvofaznog AB procesa. Prva faza uklanjanje BPK. Druga faza - nitrifikacija.



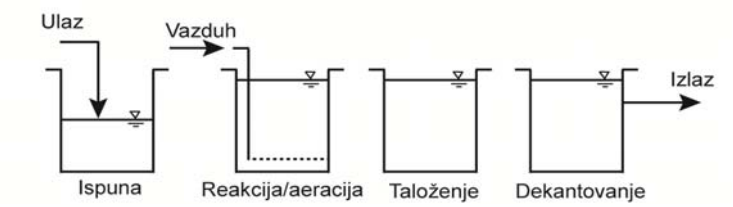
Šema procesa sa aktivnim muljem koji koristi kiseonik visoke čistoće



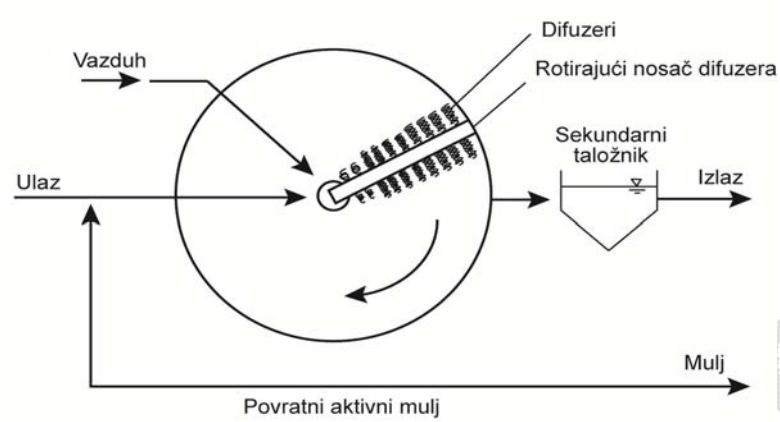
Šema oksidacionog kanala (jarka) koji koristi aktivni mulj



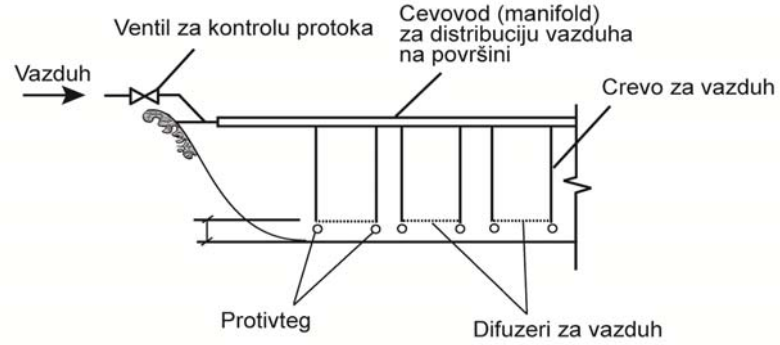
Šema Orbal® procesa koji je varijacija oksidacionog kanala i koristi seriju koncentričnih kanala sa istom strukturom.



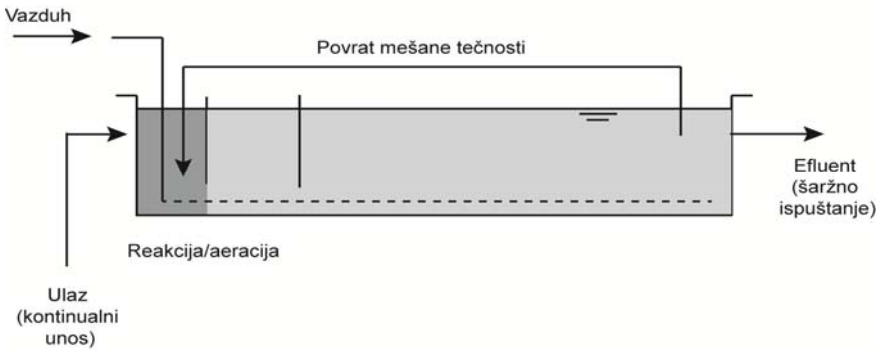
Sekvencijalni šaržni reaktor – SBR postupak sa aktivnim muljem



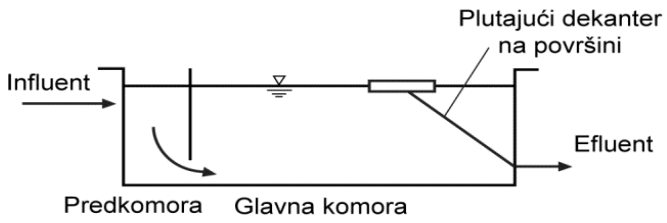
Šema protivstrujnog aeracionog sistema (*eng. Counter Current Aeration Sistem - CCAS*) - jedinstveni aeracioni sistem sa aktivnim muljem u kojem su vazdušni difuzeri postavljeni na dno pokretnog mosta u kružnom aeracionom bazenu



Šema Biolac™ procesa koji kombinuje dugo vreme zadržavanja aktivnog mulja sa podvodnom aeracijom u zemljanim bazenima.



Šema cikličnog sistema sa aktivnim muljem (*eng. cyclic activated slud-ge system – CAAS™*)



Šema sistema sa produženom aeracijom sa naizmeničnim ciklusom (*eng. Intermittent Cycle Aeration System – ICEAS™*)

7.4 Uklanjanje supstrata u procesima tretmana sa imobilisanom mikroflorom

U procesima sa imobilisanom mikroflorom (pričvršćen rast, *eng. fixed-film process*), biofilm, koji se sastoji od mikroorganizama, čestičnog materijala i ekstracelularnih polimera, je fiksiran i pokriva pomoćni materijal, koji može biti plastika, kamen ili drugi materijal. Kinetika rasta i korišćenja supstrata opisana za suspendovane procese rasta se odnosi na koncentraciju rastvorenog supstrata u masi tečnosti. Za procese sa imobilisanom mikroflorom, supstrat se konzumira unutar biofilma. Uklanjanje se dešava primarnom konverzijom rastvorenih i koloidnih materija u biološki film, koji se razvija na ispuni biofiltra. Kapajući filtri, biotornjevi i rotirajući biološki kontaktori – biodiskovi spadaju u procese sa imobilisanom mikroflorom[85-87].

Osnovne postavke procesa. Uklanjanje organskih materija postiže se formiranjem biofilma u reaktoru sa imobilisanom mikroflorom. Ovaj biofilm - viskozni, želatinozan mulj, obično se sastoji od velikih i raznovrsnih populacija živih organizama (npr. bakterija, algi, gljiva, crva, pa čak i larvi insekata). Većina mase ovih populacija su aerobni organizmi, koji zahtevaju kiseonik da bi pravilno funkcionisali. Kako se sluzni omotač zgušnjava, adsorbovana organska materija se hidrolizuje pre nego što stigne do mikroorganizama. Kao rezultat toga, mikroorganizmi blizu ispune, ulaze u endogenu fazu rasta i bivaju slabije pričvršćeni za površinu filtracionog medijuma. Ovo omogućava otpadnim vodama da speru mulj sa ispune filtra i ostavljaju prostora za novi rast biofilma. Proces spiranja biofilma se nastavlja u različitim fazama kretanja otpadne vode kroz filter. Međutim, ovo spiranje se može podsticati povećanjem hidrauličkog opterećenja, dodatnom aeracijom, promenom temperature, drugih indukovanih promena ili pak promena uslova faktora sredine u reaktoru sa imobilisanom mikroflorom. Uklanjanje rastvorenih organskih materija je relativno brz proces. Dobro uklanjanje rastvorenih organskih jedinjenja može se postići pri niskim i umerenim opterećenjima. Međutim, stabilizacija ili raspad bioloških materija dobijenih prilikom rastvorenih organskih jedinjenja je duži proces. Vr-me potrebno za završetak ovih procesa variraće u zavisnosti od tipa ispune, prirode organskih jedinjenja u influentu, temperature i drugih faktora. Faktori koji utiču na efikasnost procesa su:

- *Varijacije opterećenja.* Sezonska i iznenadna opterećenja otpadnom vodom mogu negativno uticati na ove procese (npr. spiranje mulja sa ispune, itd). Filtrirani efluent sa postrojenja se često recirkuliše i koristi za razblaživanje influenta, kao dodatak kiseonika na kapajućim filterima, biotornjevima ili biodiskovima. Korišćenjem tehnika recirkulacije efluenta, omogućen je tretman otpadne vode sa vrednostima BPK_5 iznad 10000 mg/l. Ovo je posebno značajno za tretman otpadnih voda iz prehrambene industrije, gde se kapajući filtri često koriste.
- *pH i alkalitet*. Optimalna pH vrednost za mikroorganizme u procesima sa imobilisanom mikroflorom je između 6,8 i 7,2. Problemi u toku procesa često potiču od brzih promena pH vrednosti. Niska pH vrednost može biti posledica preopterećenja procesa ili umerenih temperatura. Ova pojava može da dovede do nitrifikacije otpadne vode (oksiduje se amonijak, što dovodi do pada pH vrednosti).
- *Toksičnost.* Procesi sa imobilisanom mikroflorom i kombinovani procesi su obično manje podložni toksičnim efektima ili iznenadnim opterećenjima sistema u poređenju sa siste-

DO NOT COPY

mom aktivnog mulja. Međutim, složene organske materije, teški metali, pesticidi ili neorganske čvrste materije mogu značajno da umanje performanse procesa. Toksičnost izaziva ili slabe performanse tretmana ili povećano spiranje biofilma sa ispune filtra. Ukoliko postoji opasnost da je efluent toksičan, potrebno je kroz menadžment procesa uraditi i kontrolu otpadne vode koja se tretira.

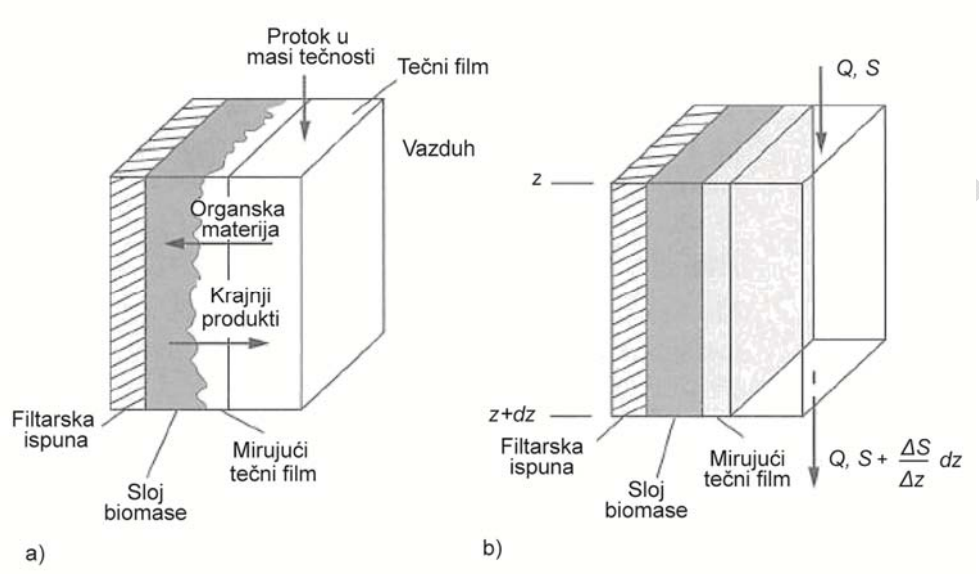
- *Nutrijenti.* Otpadna voda iz domaćinstava, obično ima dovoljno nutrijenata da obezbedi nesmetan rast mikroorganizama. Međutim, otpadna voda iz industrije (naročito prehrambene) nema dovoljno hranljivih materija da se obezbedi normalan rast bakterija. Najčešći deficitarni nutrijenti su azot i fosfor. Da bi bio dostupan za usvajanje od strane bakterija azot mora biti u formi rastvorenog amonijaka, a fosfor u obliku ortofosfata. Empirijski pokazatelji zasnovani na količini nutrijenata potrebnih za normalan rast bakterija pokazali su da je za svakih 45 kg BPK_5 potrebno 2,3 kg azota i 0,5 kg fosfora (100 BPK_5 : 5 N : 1 P).
- *Temperatura.* Biološka aktivnost opada sa smanjenjem temperature. Međutim, imobilisana mikroflora je osetljivija na pad temperature u odnosu na mikrofloru aktivnog mulja. Na primer, pad temperature od 26 na 20^oC u sistemu sa aktivnim muljem će prepoloviti koeficijent efikasnosti procesa. Isti pad temperature u sistemu reaktora sa imobilisanom mikroflorom umanjuje efikasnost za dve trećine.
- *Rastvoreni kiseonik*. Rastvoreni kiseonik je potreban da bi se održali aerobni mikroorganizmi u sistemu sa imobilisanom mikroflorom. Kako voda teče preko ispune, kiseonik se prenosi na vodu.
- *Mikroorganizmi.* Tretman otpadnih voda procesom sa imobilisanom mikroflorom dovodi do stvaranja biološkog mulja koji oblaže površinu reaktora. Kada se reaktori sa imobilisanom mikroflorom koriste za uklanjanje rastvorenih organskih materija, mikrobna populacija se sastoji od različitih vrsta heterotrofnih bakterija, protozoa i gljiva. Ako se ovi reaktori koriste za nitrifikaciju, dominiraju autotrofni nitrificirajući mikroorganizmi sa manjim brojem heterotrofnih bakterija. Pod ulovima nižih koncentracija kiseonika, deficita nutrijenata ili niskih pH vrednosti, u reaktoru dominiraju organizmi koji sporo uklanjaju ove rastvorene organske materije. Ovi organizmi su uglavnom filamentozne bakterije i neke vrste gljiva.

Karakteristike biofilma. U zavisnosti od uslova rasta i hidrodinamike sistema, debljina biofilma može varirati od 100 μm do 10 mm. Granični (nepokretni) tečni sloj (difuzioni sloj) odvaja biofilm od mase tečnosti koja teče peko površine biofilma ili je izmešana izvan fiksiranog filma (slika 114a). Supstrat, kiseonik i nutrijenti difunduju preko graničnog tečnog sloja do biofilma i produkti biodegradacije iz biofilma ulaze u masu tečnosti nakon difuzije preko graničnog filma. Koncentracija supstrata na površini biofilma, S_s, kako je prikazano na slici 115, se smanjuje sa dubinom biofilma kako je supstrat konzumiran i difunduje u slojeve biofilma. Kao rezultat, za proces se kaže da je *ograničen difuzijom*. Koncentracije supstrata i kiseonika unutar filma su niže nego koncentracije u masi tečnosti i menjaju se sa dubinom biofilma i brzinom korišćenja supstrata. Opšta brzina korišćenja supstrata je manja nego što bi bilo predviđeno na osnovu koncentracije supstrata u masi tečnosti[82].

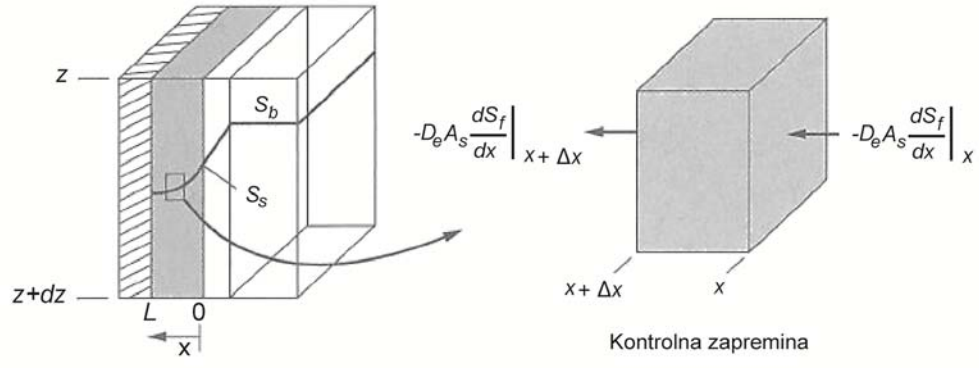
Karakterizacija biomase. Ukupna količina supstrata po jedinici površine poprečnog preseka biofilma mora difundovati preko fiksnog sloja. Ova brzina transfera mase se naziva površinski fluks i izražena je kao masa po jedinici površine po vremenu (g/m^2·d). Sloj biofilma nije jedno-

DO NOT COPY

stavna ravna površina kao što je prikazano na slici 114b. Slojevi biofilma su u stvari veoma kompleksne neuniformne strukture sa nejednakim izbočinama dosta nalik vrhovima i doljama, i veruje se da imaju vertikalne i horizontalne pore kroz koje protiče tečnost. Biomasa može biti veoma gusta u biofilmu i može takođe varirati u gustini i dubini. Koncentracije VSS biofilma mogu biti u opsegu od 40 do 100 g/l. Uniformni rast preko pomoćne ispune takođe se ne dešava usled periodičnog odvajanja biofilma od čvrste podloge, kao i zbog konfiguracije medijuma i hidrodinamike[20].



Slika 114. Šematski prikaz poprečnog preseka biološkog sloja u kapajućem filtru (a) slikoviti prikaz i (b) idealizovani



Slika 115. Šema graničnog sloja za analizu koncentracije supstrata u biofilmu

Fluks supstrata u biofilmu. Fluks supstrata preko mirujućeg (graničnog) sloja do biofilma, funkcija koeficijenta difuzije supstrata i koncentracije, je dat u jednačini 7-58. Negativni predznak je korišćen pošto koncentracija supstrata opada duž graničnog sloja i supstrat se uklanja iz mase tečnosti.

$$r_{sf} = -D_w \frac{dS}{dx} = -D_w \frac{(S_b - S_s)}{L} \qquad (7\text{-}58)$$

gde su: r_{sf} – brzina površinskog fluksa supstrata, g/m^2·d;
D_w – difuzioni koeficijent supstrata u vodi, m^2/d;
dS/dx – gradijent koncentracije supstrata, g/m^3·m;
S_b – koncentracija supstrata u masi tečnosti, g/m^3;
S_s – koncentracija supstrata u spoljnom sloju biofilma, g/m^3;
L – efektivna debljina graničnog filma, m.

Debljina graničnog filma će varirati sa kvalitetom otpadne vode i njenim protokom. Veće brzine rezultuju u tanjem filmu sa većom brzinom fluksa supstrata. Transfer mase unutar biofilma opisan je Fikovim zakonom difuzije u vodenom rastvoru, sa modifikacijom konstante difuzivnosti kako bi se objasnio efekat strukture biofilma na efektivnu difuziju.

$$r_{bf} = -D_e \frac{dS_f}{dx} \qquad (7\text{-}59)$$

gde su: r_{bf} – brzina fluksa supstrata u biofilmu usled transfera mase, g/m^2·d;
D_e – efektivan koeficijent difuzivnosti u biofilmu, m^2/d;
dS_f/dx – gradijent koncentracije supstrata, g/m^3·m.

Brzina korišćenja supstrata unutar biofilma na bilo kojoj tački može biti definisana kao reakcija saturacionog tipa za koncentraciju supstrata (S_f) u toj tački:

$$r_{su} = \frac{kXS_f}{K_s + S_f} \qquad (7\text{-}60)$$

gde su: r_{su} – brzina korišćenja supstrata u biofilmu, g/m^2·d;
S_f–koncentracija supstrata u određenoj tački biofilma, g/m^3.

Maseni bilans supstrata za biofilm. Maseni bilans supstrata u diferencijalnom elementu (*dx*) unutar biofilma je prikazan na slici 115 i iznosi:

Brzina akumulacije supstrata unutar diferencijalnog elementa	=	Brzina toka supstrata u diferencijalni element	-	Brzina toka supstrata iz diferencijalnog elementa	-	Brzina korišćenja supstrata u diferencijalnom elementu

(7-61)

Za uslove stabilnog stanja, maseni bilans je:

Akumulacija = ulaz - izlaz + rast mikroorganizama – razgrađeni suspstrat

$$0 = -D_e A_s \left.\frac{dS_f}{dx}\right|_x + D_e A_s \left.\frac{dS_f}{dx}\right|_{x+\Delta x} - \Delta x A_s \left(\frac{kS_f X}{K_s + S_f}\right) \qquad (7\text{-}62)$$

gde su: A_s – površina biofilma normalna na fluks supstrata, m^2;
Δx – širina diferencijalnog preseka, m.

DO NOT COPY

Deljenjem obe strane sa A_s i dx, i uzimanjem granice kako se Δx približava nuli daje sledeću opštu jednačinu za promenu u koncentraciji supstrata unutar biofilma:

$$D\frac{d^2S_f}{dx^2} - X\left(\frac{kS_f}{K_s + S_f}\right) = 0 \qquad (7\text{-}63)$$

Rešenje prethodne jednačine zahteva dva granična uslova. Prvi granični uslov je da je fluks supstrata na površini biofilma jednak fluksu supstrata kroz stajaći tečni film. Drugi granični uslov je da nema fluksa na površini ispune.

$$\left.\frac{dS_f}{dx}\right|_{x=L} = 0 \qquad (7\text{-}64)$$

Rešenja za jednačinu 7-59 variraju, u zavisnosti (1) da li postoji dubok (debeo) biofilm takav da se koncentracija supstrata biofilma približava nuli prema pomoćnoj površini (površini za koju je pričvršćen biofilm); (2) da li postoji plitki film tako da je S_f ograničena vrednost kroz biofilm; i (3) od relativne koncentracije S_f u poređenju sa K_s.

Ograničenja fluksa supstrata. Važna implikacija procesa sa ograničenom difuzijom je veza između elektron donora u masi tečnosti i koncentracije elektron akceptora. Pretpostavka u korišćenom mehanističkom modelu je da je ili elektron donor ili elektron akceptor (npr. kiseonik ili nitrat) ograničen. Ograničenja supstrata mogu biti zbog reakcionih brzina unutar biofilma ili koncentracija u masi tečnosti i brzina difuzije preko stajaćeg sloja. Postoje situacije gde se ograničenje supstrata može menjati između elektron donora i elektron akceptora sa dubinom biofilma. Za situacije gde se ograničenja supstrata mogu menjati, tehnike numeričke analize moraju biti korišćene za procenu ponašanja biofilma. Postoje jednostavne metode koje mogu biti korišćene da procene da li postoji ograničenje površinskog fluksa. Predložena metoda može takođe biti korišćena za procenu relativne koncentracije elektron akceptora u masi tečnosti supstrata koja je potrebna da održi korišćenje elektron donora unutar biofilma. Efekti ograničenja površinskog fluksa supstrata su sumarno prikazani u naredne dve jednačine:

$$\boldsymbol{v_d + v_a + \text{zahtevi za rastom} \rightarrow \text{krajnji produkti} + \text{ćelije}} \qquad (7\text{-}65)$$

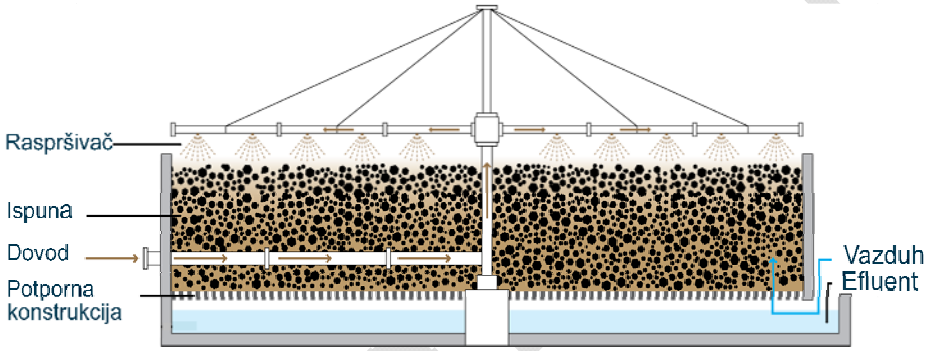
$$S_{ba} < \frac{D_{wd}\, v_a\, mw_a}{D_{wd}\, v_d\, mw_d} S_{bd} \qquad (7\text{-}66)$$

gde su: v_d – molarni stehiometrijski reakcioni koeficijent za elektron donor, mol;
v_a – molarni stehiometrijski reakcioni koeficijent za elektron akceptor, mol;
S_{ba} – koncentracija elektron akceptora supstrata u masi tečnosti, mg/l;
S_{bd} – koncentracija elektron donora supstrata u masi tečnosti, mg/l;
D_{wd} – koeficijent difuzivnosti elektron donora u vodi, cm^2/d;
D_{wa} – koeficijent difuzivnosti elektron akceptora u vodi, cm^2/d;
mw_a – molekularna masa elektron akceptora, g;
mw_d – molekularna masa elektron donora, g.

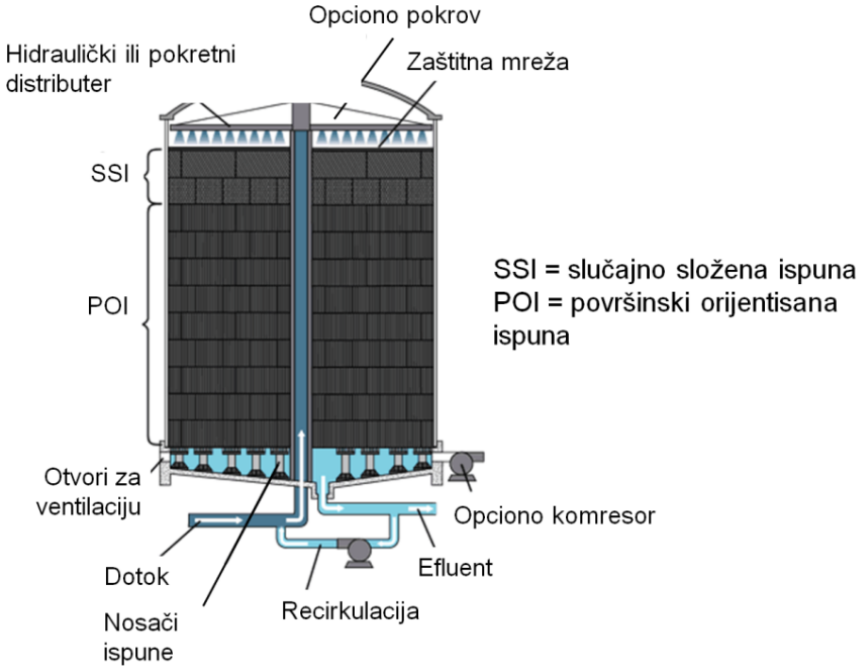
DO NOT COPY

7.4.1 Opis uređaja za proces tretmana otpadnih voda sa imobilisanom mikroflorom

Kapajući filtri i biotornjevi. Kapajućim filtrima se oponaša prirodno prečišćavanje otpadnih voda koje se javlja kada otpadna voda uđe u prijemni tok i teče preko čvrstih stena ili kamenitih rečnih površina. U prirodnom procesu prečišćavanja, bakterije u stenama i kamenju uklanjaju rastvorene organske zagađujuće supstance i prečišćavaju vodu. Princip korišćenja kamene ispune je primenjen za prečišćavanje otpadne vode, sa ispunom u opegu od 0,9 do 2,4 m dubine. Novi brzoprotočni mediji predstavljaju bolji izbor od kamene ispune, zahvaljujući većoj specifičnoj površini za biološki rast i poboljšanje efikasnosti tretmana. Takođe, minimizirani su i drugi problemi (npr. začepljenje, nekontrolisano spiranje, pojava neprijatnih mirisa, itd). Na slikama 116 i 117 prikazan je izgled kapajućeg filtra[19,20,70].



Slika 116. Klasični kapajući filter



Slika 117. Moderni kapajući filter s plastičnom ispunom

Postoje četiri osnovne kategorije dizajna kapajućih filtera, zasnovane na vrsti i količini organskog opterećenja kapajućeg filtra ili biotornja. Kod prve tri kategorije, sporo-, srednje- i brzo-protočnih medija, filtri uklanjaju svu ili gotovo svu rastvorenu organsku materiju (tabela 35). Četvrta kategorija (grubi filtri), obično podrazumeva kombinovane filtere sa biološkim tretmanom (uglavnom aktivni mulj, biodiskove ili dr.), gde se uklanja značajna količina BPK. Klasifikacija kapajućih filtra/biotornjeva obično je zasnovana na količini unetog BPK_5 podeljenoj sa zapreminom ispune filtra i računa se na sledeći način:

$$\text{Organsko opterećenje (kao BPK}_5) = \frac{\text{BPK}_5\ \text{(ulaz)}\left(\frac{\text{kg}}{\text{dan}}\right)}{\text{Zapremina filtracionog medija (m}^3)} \qquad (7\text{-}67)$$

gde je: BPK_5 (ulaz) kg/d.

Tabela 35. Klasifikacija kapajućih filtera

Operativne karakteristike	**Kategorije kapajućih filtera**			
	Sporoprotočni	**Srednje-protočni**	**Brzo-protočni**	**Grubi filtri**
Organsko opterećenje, $kgBPK_5/m^3 \cdot d$	0,08-0,32	0,24-0,48	0,32-1,0	0,8-6,0
Dubina (m)	1,5-3,0	1,25-2,5	1,0-2,0	4,5-12
Potrebna snaga ($kW/10^3\ m^3$)	2-4	2-8	6-10	10-20
Tok vode	diskontinualan	diskontinualan	kontinualan	kontinualan
Intervali doziranja	Manji od 5 min	15-60 s	Manje od 15 s	kontinualno
Filter medija[a]	Kamena ispuna ili brzo protočni	Kamena ispuna ili brzo protočni	Kamena ispuna ili brzo protočni	Brzo protočni
Nitrifikacija[b]	Da	Parcijalna	Malo verovatno	Ne
Potreba za kombinovanim procesima[c]				
- Za sekundarni tretman	Ne	Malo verovatno	Verovatno	Da
- Za terciijarni tretman	Da	Da	Da	Da
Obično korišćeno[d]	TF/SC	TF/SC	TF/SC	TF/AS
	ABF	ABF	TF/RBC	BF/AS
			2-stepeni filtri	RF/AS
				2-stepeni filtri

[a]brzo-protočni – plastika; [b]na 26°C (78°F) i bez druge faze ili kombinovanog procesa; [c]pokazuje da je kombinovani proces uglavnom korišćen; [d]TF/SC - kapajući filtri–kontakt sa čvrstim materijama; TF/AS - kapajući filtri-aktivni mulj; ABF - aktivirani biofiltri; TF/RBC - kapajući filtri-biodiskovi; BF/AS - biofiltri-aktivni mulj; i RF/AS - grubi filtri-aktivni mulj

Sporo-protočni filtri/biotornjevi obično imaju kamenu ispunu kapajućeg filtra. Pri opterećenju manjem od 0,4 kg $BPK_5/m^3 \cdot$dan, manje su izraženi problemi pojave insekata, neprijatnih mirisa ili začepljenja u odnosu na veća opterećenja. Sporo-protočni kapajući filtri sa kamenom ispunom imaju dubinu od 0,9-2,4 m. Većina sporo-protočnih filtara su kružni sa rotacionim distri-

DO NOT COPY

buterima (slika 116). Međutim, brojni pravougaoni kameni filtri i dalje imaju svoju primenu. Sa kamenom ispunom, sporo-protočni filteri uglavnom nisu hidraulički limitirani; a opseg primene im je od 0,01 do 0,04 l/m^2·s. Sa brzo-protočnim plastičnim filter ispunama, obično se održava minimum vlaženja (recirkulacijom ili doziranjem) da bi se sprečilo sušenje ispune i da bi se osigurao dobar kontakt. Optimalno opterećenje je od 0,4 l/m^2·s. Čvrste materije koje se speru sa sporo-protočnih filtera su biodegradirane, pa se korišćenjem ovakvih filtera dobija niži prinos ukupnih suspendovanih materija (oko 0,5 kg USM/kg) u sekundarnom efluentu.

Srednje-protočni filtri. Ovi filtri se mogu opteretiti otpadnom vodom do 0,48 kgBPK$_5$/m^3·d. Biološke čvrste materije iz filtra srednje-protočnog kapajućeg filtra nisu tako dobro metabolisane kao u slučaju sporo-protočnih jedinica. Prinosi ukupnih suspendovanih materija se kreću od 0,6 do 0,8 kg USM/kg u zavisnosti od tipa filter ispune. Bakterije odgovorne za proces nitrifikacije se teško takmiče sa heterotrofnim bakterijama i uklanjanje amonijaka nitrifikacijom uglavnom nije kompletno. Međutim, BPK je gotovo uvek uklonjen.

Brzo-protočni filtri. Maksimalno uklanjanje organskih materija većine filter ispuna se kreće u opsegu od 0,48 do 0,96 kg rastvorenog BPK$_5$/m^3·dan, u zavisnosti od temperature, karakteristika otpadne vode i drugih uslova. Brzo-protočni filtri, opterećeni sa maksimalnom količinom BPK$_5$, primaju influent sa 0,32 do 1,00 kg BPK$_5$/m^3·dan.

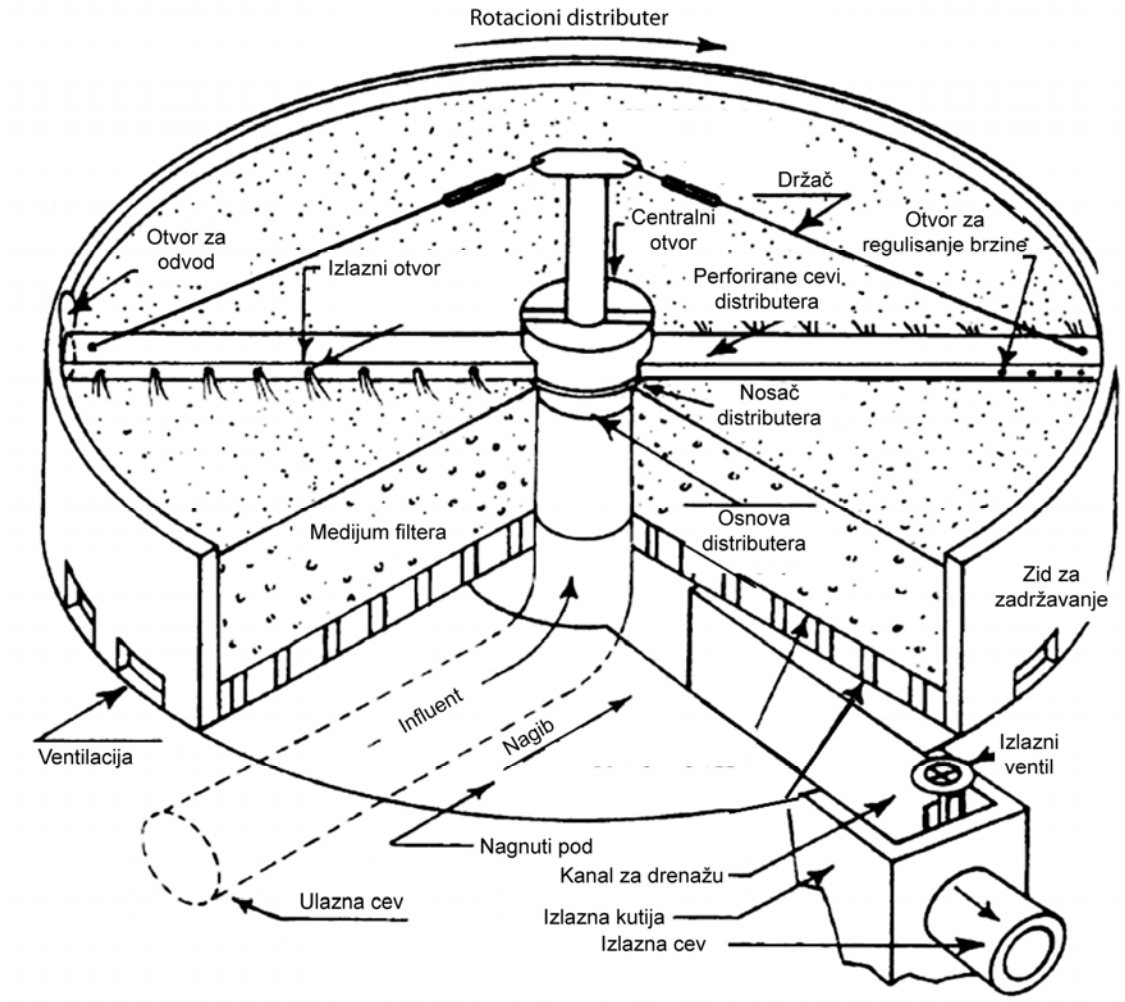
Grubi filtri su obično dizajnirani da omoguće održivu količinu rastvorenog BPK da curi kroz kapajući filter, biodiskove i dr. Proces sa aktivnim muljem koji sledi grubi filter ima za ulogu asimilaciju materija koje su sprane sa filtra i preostalog BPK. Grubi filteri obično mogu da prime opterećenje od 0,8 do 6,0 kg BPK$_5$/m^3·dan.

Opis procesa. Bez obzira na korišćeni tip kapajućeg filtra i/ili biotornja, uklanjanje polutanata se odvija istim mehanizmom. Mikroorganizmi prekrivaju čvrstu ispunu filtra, plastiku ili drugi medijum. Otpadna voda ulazi u filter kontrolisanim protokom, omogućavajući kontakt sa vazduhom, mikroorganizmima i drugim organizmima. Sam termin filter korišćen ovde, može da izazove zabunu jer ukazuje na fizičku separaciju čvrstih materija od tečne faze. Ovde zapravo dolazi do apsorpcije i korišćenja rastvorenih organskih materija za razvoj i rast mikroorganizama. Kompleksnu populaciju mikroorganizama čine uglavnom aerobi. Oni koriste kiseonik koji kruži kroz ispunu. Cirkulacija vazduha može biti pospešena dodatnom aeracijom serijom ventilatora ili sistemom za unos vazduha. Uglavnom se kapajući filtri/biotornjevi oslanjaju na prirodnu ventilaciju i na taj način obezbeđuju dovoljnu količinu kiseonika za aerobni tretman. Biotornjevi sa filtrima sa brzim protokom imaju ispunu koja obezbeđuje veću specifičnu površinu nego kamena ispuna za mikrobiološki razvoj po kubnom metru ispune. Mogućnost kontrolisanja jedinice procesa varira u zavisnosti od postrojenja i opreme koja je obezbeđena. Takođe, operativna strategija koja se koristi za kontrolu procesa može rezultirati promenama procesnih karakteristika i njihovoj efikasnosti za uklanjanje zagađujućih materija iz otpadne vode.

Opis opreme. Termin kapajući filter se obično odnosi na filter koji ima plitku kamenu ispunu (do 3,0 m dubine); dok se procesi koji koriste plastiku sa dubinom većom od 3,0 m, nazivaju biološki tornjevi ili biotornjevi. Sličan termin, biofilter, se povremeno koristi za filter tornjeve kod kojih se biološke materije iz aktivnog mulja recirkulišu kroz ispunu. Sledećih 6 osnovnih

DO NOT COPY

komponenti je zajednička za sve kapajuće filtre i biotornjeve: (1) distributivni sistem; (2) ispuna filtra; (3) sistem za odvod; (4) zid za zadržavanje; (5) pumpa ili dozirni sifon i (6) sekundarni prečistač (za bistrenje).[68] Ove osnovne komponente su ilustrovane na slici 118.



Slika 118. Delovi kapajućeg filtra

Distributivni sistem. Postoje dva osnovna tipa distributivnih sistema; fiksirane mlaznice i rotacioni distributeri. Fiksirane mlaznice često su se koristile do sredine dvadesetog veka, ali primena ovih kapajućih filtera je ograničena. Sastoje se od sistema cevi, fiksiranih na vrh kapajućih filtera, gde ulazi otpadna voda i recirkulisana voda iz sistema pumpi ili dozera. Rotacioni distributeri sastoje se od centralnog bunara montiranog na osnovu distributera. Distributer obično ima dve ili više horizontalnih cevi, grana koje transportuju otpadnu vodu i raspoređuju je kroz različite otvore preko površine ispune. Dizne sa usporivačima protoka (smanjenje dotoka vode do mlaznice suženjem na dolaznom vodu) se često koriste za održavanje željenog protoka kroz filter.

Ispuna filtera. Od velikog broja materijala koji se koriste kao ispuna za podržavanje biološkog rasta, najznačajniji i najčešće korišćeni su prikazani na slici 119. Ispune se obično klasifikuju ili kao brzo-protočne ili kao standardna kamena ispuna.

(a)



(b)



(c)



(d)



Slika 119. Karakteristike ispuna prokapnika: (a), (b) i (c) površinski orijentirana ispuna; (d) složena ispuna

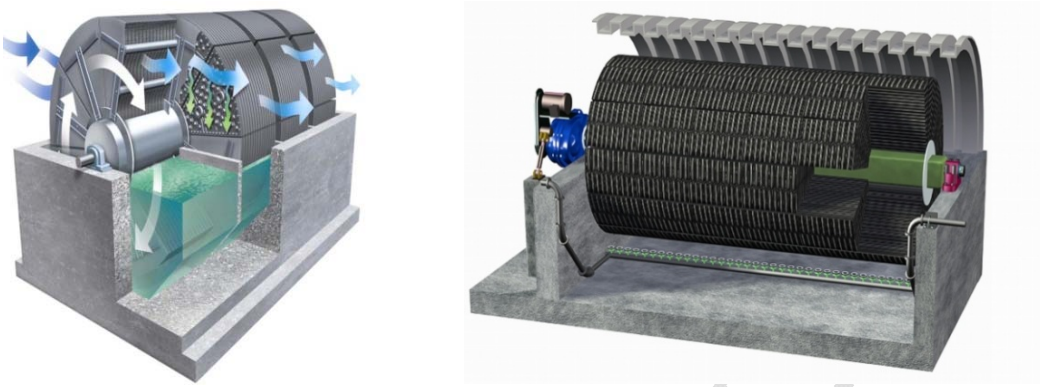
Kontrola procesa. Mnogi operacioni problemi mogu se izbeći promenom jednog ili više parametara procesa: režim protoka, stepena distribucije i/ili operacije bistrenja.

Režim protoka. Iako operateri ne mogu uticati na raspored glavnih procesnih jedinica, mogu pojedine operativne jedinice isključiti, mogu vršiti operacije u fazama (paralelni ili serijski filtri) ili mogu vršiti recirkulaciju biološkog taloga brzom filtracijom.

Stepen distribucije. Kao primarnu kontrolnu meru, operateri mogu da kontrolišu brzinu distribucije otpadnih voda ili drugih efluenata u filtrima. Recirkulacija može da posluži u više svrha: da smanji opterećenje otpadne vode koja se primenjuje na filter; da poveća hidrauličko opterećenje da bi se smanjila pojava mušica, puževa i drugih smetnji; da održi pokretanje distributera tokom nižih dotoka influenata; produkciju hidrauličnog pritiska, da bi se podstaklo uklanjanje čestica i sprečilo nagomilavanje vode na filtrima; da razblaži toksični otpad, ako je prisutan; da zaseje novu mikrobiološku populaciju na filtrima; da obezbedi uniformnu distribuciju toka i da spreči isušivanje filtra.

Rad taložnika (operacaija bistrenja). Način rada sekundarnog taložnika može značajno da utiče na performanse kapajućih filtera. Mulj mora biti uklonjen iz poslednjeg taložnika pre nego što dođe do pojave gasova ili denitrifikacije. Korišćenjem sekundarnog taložnika kao osnovnog sredstva za zgušnjavanje neće dovesti do nastanka kvalitetnog efluenta, naročito tokom letnjih meseci kada je moguća denitrifikacija. Debljina mulja u sekundarnom taložniku trebala bi da bude na 0,3 do 0,6 m.

Rotirajući biološki kontaktori (RBC) - Biodiskovi. Biodiskovi se sastoje od plastičnih diskova montiranih na dugoj, horizontalnoj, rotirajućoj osovini (slika 120). 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[68].



Slika 120. Izgled rotirajućeg biološkog kontaktora

Šema protoka za proces tretmana biodiskovima liči na većinu drugih bioloških sistema, jer preliminarni i primarni tretman su najbitniji za uklanjanje čestica koje bi mogle napraviti problem u performansama samog procesa. Sekundarni taložnik mora obezbediti uklanjanje čestica iz otpadnih voda. Materije koje se istalože u sekundarnom taložniku mogu biti recirkulisane u primarni taložnik za kotaloženje ili može biti direktno ispumpano u sistem za čvrste materije. Termin osovina rotirajućeg biološkog kontaktora podrazumeva i metalnu osnovu i diskove. Diskovi su napravljeni od kružnih plastičnih ploča visoke gustine, obično prečnika 3,6 m (mada postoje i veći poluprečnici na tržištu). Ploče, povezane i stavljene na horizontalnu osovinu, su obično duge 7,6 m. Svaka osovina obično obezbeđuje oko 9300 m^2 površine za razvoj mikroorganizama. Diskovi manje gustine obično se koriste za uklanjanje karbonatnog BPK_5, a diskovi veće gustine za nitrifikaciju amonijaka.

Opis procesa. Biodiskovi imaju plastični medij, uglavnom sastavljen od serije vertikalnih diskova, montiranih na horizontalnu osovinu koja se sporo rotira, okrećući medij u i iz tanka sa otpadnom vodom. Osovine rotirajućih bioloških kontaktora se rotiraju ili mehanički ili kompriMovanim vazduhom, tako da je medij uvek oko 40% svoje površine uronjen u otpadnu vodu. Bakterije i drugi mikroorganizmi koji su prirodno prisutni u otpadnim vodama prijanjaju i rastu na površini rotirajućeg medija. Biofilm, formiran na mediju, spira se u trenutku kada postane previše težak za podržavanje od strane medija. Zaostali biofilm koji se spira sa medija, kao i ostale suspendovane materije, idu dalje u sekundarni izbistrivač (taložnik). Biološki mulj u prvoj fazi procesa, obično ima debljinu od 0,15 do 0,33 cm. Zdrava biomasa u prvoj fazi procesa ima tendenciju da bude svetlo braon, dok biomasa u kasnijim fazama obično bude zlatna ili sa crvenkastim sjajem. Kod slabijih opterećenja, može doći do izostanka nastanka vidljive biomase. Negativan znak pojave bele ili sive boje biomase pokazuje dominantno prisustvo filamentoznih bakterija *(Beggiatoa, Thiothrix ili Lepothrix)*. Opterećenje procesa biodiskova obično se zasniva na unosu količine opterećenja izraženog kao BPK_5 po površini diskova. Organsko opterećenje se računa za sve jedinice u nizu ili samo za prvu fazu procesa, gde je moguća

pojava nedostatka kiseonika. Organsko opterećenje može da bude zasnovano ili na rastvorenom ili na ukupnom BPK[70].

$$\text{Organsko opterećenje } (\text{kg/m}^2\text{dan}) = \frac{\text{ulazni BPK}_5\ (\text{kg/dan})}{\text{površina medija } (\text{m}^2)} \qquad (7\text{-}68)$$

gde su: ulazni BPK_5 = kg BPK_5 primarnog efluenta/dan;
površina diskova, m^2 = površina diskova na osovini (m^2) x broj osovina.

Opis opreme. Rotirajući biološki kontaktori obično imaju sledeće delove: rezervoare za otpadnu vodu, pregrade za razdvajanje osovina, filterski medijum (polietilen visoke gustine, HDPE), poklopac, cev za ulaz i izlaz otpadne vode i mehanizam za okretanje. Filterski medijumi standardne gustine imaju površinu od oko 9300 m^2 po osovini, dok se medijumi visoke gustine (11200-16700 m^2 po osovini) koriste u nekim od narednih faza ili u procesu nitrifikacije.

Kontrola procesa. Najznačajniji element u kontroli procesa, jeste svakodnevna provera osovina. Ono na šta se posebno obraća pažnja je stanje biomase svake faze i nivo rastvorenog kiseonika u svakoj od faza. Zapažanja vezana za biomasu u prvoj fazi su obično najbitnija. Zdrava biomasa prve faze je uniformna, braon boje i distribuirana u tankom, podjednakom sloju. Teška, ispucala biomasa u prvoj fazi pokazuje da postoji opterećenje organskim komponentama, koje može biti prouzrokovano nedovoljnim brojem RBC jedinica, industrijskim otpadom, itd. U zavisnosti od zapažanja vezanih za biomasu i rastvoreni kiseonik, operateri bi trebalo da menjaju neki od sledećih parametara: (1) predtretman - rad rotirajućih bioloških kontaktora u velikoj meri zavisi od predtretmana kojim se iz influenta uklanjaju čestice i BPK (npr. peskolov i rešetke); (2) etape (faze) procesa, sa povećanjem broja faza (etapa) procesa, povećava se efikasnost RBC procesa; (3) dodatna aeracija; (4) stepenasto dodavanje otpadne vode, ili stepenasta aeracija, ili povećana prva faza da se izbegne preopterećenje; (5) recirkulacija efluenta (ne povećava efikasnost značajno, ali može da smanji preopterećenje); (6) brzina rotiranja i (7) sekundarni taložnik.

Kombinovani procesi. Tretman se obično odigrava u sekvencionalnim koracima – preliminarni, primarni, sekundarni i tercijarni. Međutim, većina sekundarnih tretmana obično kombinuju reaktore sa imobilisanom mikroflorom (npr. kapajuće filtre ili biodiskove) u seriji ili u kombinaciji sa drugim oblicima biološkog tretmana (npr. aktivni mulj). Ovi procesi se obično nazivaju raznim imenima kao što su stepenasti dvofazni, serijski, dualni, kuplovani ili kombinovani procesi. Prednosti i nedostaci ovog kombinovanog procesa dati su u tabeli 36. Kombinujući procese dobijaju se jednostavni, procesi otporni na opterećenja i lako održavanje kapajućih filtera sa poboljšanim osobinama efluenta ili povećanom nitrifikacijom druge faze aktivnog mulja. Veliki broj kombinacija procesa je moguć i zavisi od tipa kapajućih filtera koji se koriste, kao i od aktivnog mulja, punjenja u individualnim jedinicama, ali i tački ponovne recirkulacije prečišćenih voda u glavnom šematskom toku. Najčešći kombinovani procesi (i njihovi akronimi) dati su na slici 121.

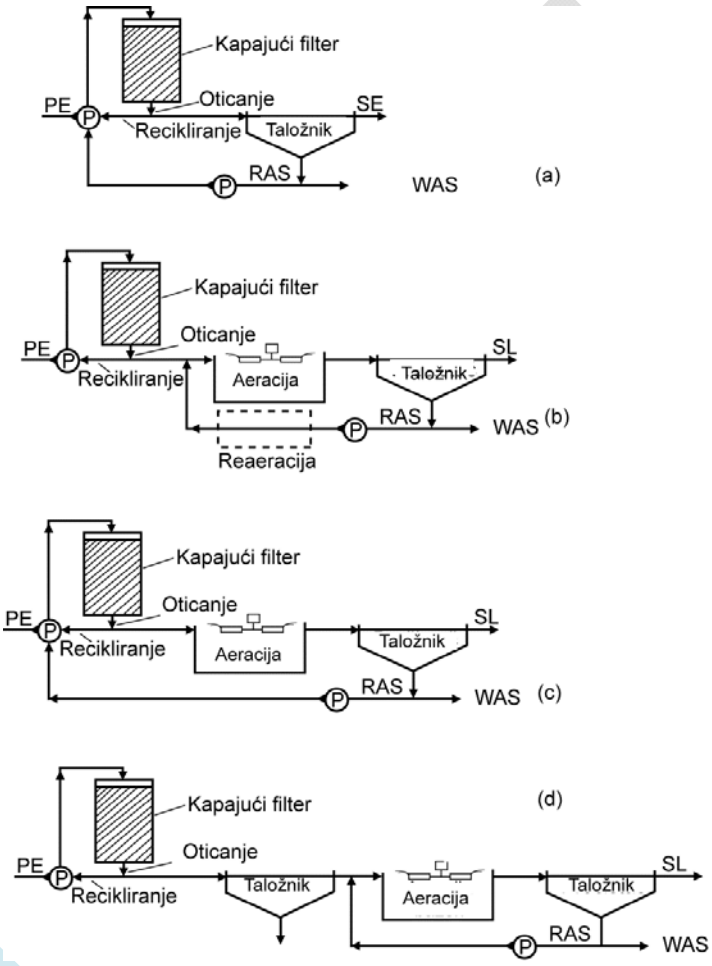
Opis procesa. Kombinovani procesi se sastoje od dvofazne ili dvostepene metode uklanjanja zagađujućih materija. Prva faza je filter sa imobilisanom mikroflorom koji snabdeva proces sa 30-50% potreba za kiseonikom za ukupni biološki tertman RF/AS, BF/AS ili TF/AS. U suštini, sav

DO NOT COPY

kiseonik potreban za biološku reakciju je obezbeđen u filtrima ili sa TF/SC ili ABF procesom. Korišćenjem rastvorene organske materije kao supstrata nastaju biološke čestice koje se kače na ispunu tj. na filterski medijum reaktora sa imobilisanom mikroflorom i ostaju tu do momenta kada se pojavi hidraulički pritisak koji ih spere ili se one same speru pod težinom kada se stvori veća količina biomase[68].

Tabela 36. Prednosti i nedostaci kombinovanog procesa (kapajući filtri i aktivni mulj)

Prednosti	**Nedostaci**
Sistem kapajućih filtera	
Jednostavnost Gušći sekundarni mulj Niska operaciona cena Rezistentnost na ekscesna (šok) opterećenja Lako održavanje Potrebna mala količina energije	Visoki inicijalni troškovi Potrebna veća površina zemlje Problem mirisa Senzitivnost na promene temperature Slabi odgovori na operativne promene
Sistem aktivnog mulja	
Povećana operativna fleksibilnost Niži inicijalni troškovi Manja površina zemlje potrebna Smanjena pojava mirisa Kontrola nitrifikacije	Kompleksnost Veća zapremina mulja Senzitivnost na preopterećenja (šok) Potrebna veća količina energije Veći operativni troškovi



Slika 121. Šematski prikaz kombinovanih procesa[68]:
(a) aktivirani biofiltri (ABF);
(b) Kapajući filtri-čvrsti kontakt (TF/SC) i filtri za grubu obradu-aktivni mulj;
(c) biofiltri-aktivni mulj (BF/AS);
(d) kapajući filtri-aktivni mulj (TF/AS);
RAS - recirkulacija;
WAS - višak aktivnog mulja;
PE -influent;
SL-efluent,
SE-sekundarni efluent

COPY

Tip ispune filtra, hidrauličko opterećenje i organsko opterećenje rezultuju varijacijama u frekvenciji spiranja, kao i u karakteristikama i masi spranog mulja. Biološka aktivnost u aeracionom bazenu nakon reaktora sa imobilisanom ispunom omogućava dodatno kontaktno vreme za suspendovane bakterije da sintetizuju preostali rBPK. Dodatno, bakterije podležu endogenoj respiraciji. Bazeni sa dužim kontaktnim vremenom (1-3 sata) omogućavaju bolje uslove za stabilizaciju bioloških čestica i uklanjanje dodatnog rBPK, u odnosu na bazene sa kraćim kontaktnim vremenom (npr. kontaktni kanali). Reaeracioni bazen omogućava ponovnu digestiju čestica. Mešavina digestiranih bioloških čestica i tretiranog efluenta podleže separaciji u finalnom taložniku. Smeša iz kombinovanog procesa, slična smeši iz procesa sa aktivnim muljem, zahteva dobru separaciju tretiranog efluenta i čestica u cilju dobijanja visoko kvalitetnog efluenta.

Opis opreme. Osnovni kombinovani procesi koriste nekoliko istih reaktora i opreme, bez obzira na tip procesa. Zajednička oprema je: (i) kapajući filtri ili biotornjevi (reaktor sa imobilisanom mikroflorom); (ii) crpna stanica; (iii) kontaktni kanal ili aeracioni bazen; i (iv) taložnik.

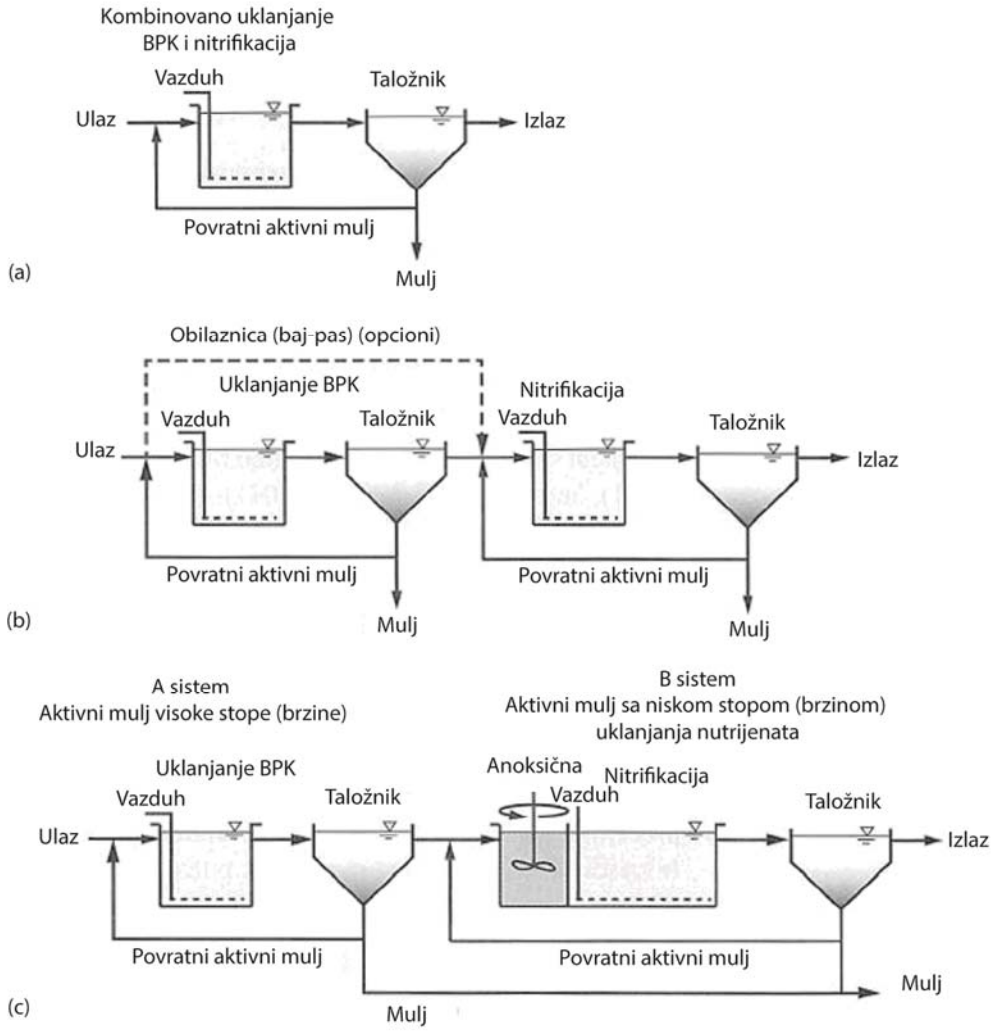
Kontrola procesa. Kombinujući procese sa imobilisanom mikroflorom i procese sa suspendovanom mikroflorom, značajno se povećavaju mogućnosti kontrole procesa. Menjanjem broja bioloških reaktora, kombinovani sistemi često mogu da funkcionišu ili kao proces sa aktivnim muljem ili kao kapajući filtri. U slučaju da se kombinovani proces sastoji od jedinica koje su nejednake veličine (npr. veliki kapajući filtri i mali bazeni ili obrnuto), mogućnost promena procesa je smanjena.

7.5 Biološko uklanjanje azota

Potreba za oksidacijom amonijaka (NH_4-N) i nitrita (NO_2-N) u otpadnim vodama potiče od problema vezanih za kvalitet vode usled: (1) efekta amonijaka na recipijent u odnosu na koncentraciju rastvorenog kiseonika i toksičnosti po ribe; (2) potrebe da se obezbedi uklanjanje azota kako bi se kontrolisala eutrofikacija i (3) potrebe da se omogući kontrola azota za primene ponovne upotrebe vode uključujući dopunu podzemnih voda. Nitrifikacija je termin koji opisuje dvostepeni biološki proces u kojem jedan tip autotrofnih bakterija oksiduje amonijak do nitrita (NO_2-N), a drugi tip autotrofnih bakterija oksiduje nitrit do nitrata (NO_3-N). Nitritacija je termin korišćen da se opiše biološki proces sa oksidacijom NH_4-N samo do NO_2-N. Nitrifikacija se dešava u većini bioloških procesa sa suspendovanim rastom i fiksiranim filmom korišćenih da se postigne uklanjanje amonijaka ili azota, ali takođe se koriste i procesi nitritacije gde je rast autotrofnih bakterija koje oksiduju nitrit do nitrata sprečen ili inhibiran. Nitritacija je ključni faktor u procesima koji redukuju ili eliminišu potrebe za ugljenikom za uklanjanje azota. Nitritacija se takođe može odigrati i u aktivnom mulju „simultana nitrifikacija-denitrifikacija“ ili sistemima sa biološkim fiksiranim filmom koji tretiraju otpadnu vodu influenta pod ograničenim uslovima rastvorenog kiseonika. Mnogo decenija od izolacije *Nitrosomonasa*, smatralo se da su autotrofne aerobne bakterije odgovorne za oksidaciju amonijaka i nitrita. Prva izolovana amonijum-oksidirajuća arheja (AOA) je dobijena iz morskog akvarijumskog bazena i naziva se *Candidatus Nitrosopumilus maritimus*[82].

DO NOT COPY

Opis procesa. Sa uklanjanjem BPK, nitrifikacija može biti ostvarena i u biološkom procesu suspendovanog rasta i u fiksiranom filmu. Za procese sa suspendovanim rastom, uobičajen je pristup postizanja nitrifikacije zajedno sa uklanjanjem BPK u istom procesu sa muljem, koji se sastoji od aeracionog tanka, taložnika i sistema za recirkulaciju mulja (sl. 122a). U slučajevima gde postoji značajan potencijal da otpadna voda sadrži toksične i inhibitorne supstance, sistem sa dva aktivna mulja sa suspendovanim rastom se može uzeti u razmatranje (sl. 122b).



Slika 122. Konfiguracija procesa korišćena za biološku nitrifikaciju (a) jednofazni sistem sa suspendovanim rastom, (b) dvostepeni sistem sa suspendovanim rastom, (c) AB proces (A-sistem sa visoko opterećenim aktivnim muljem, B-sistem sa niskom brzinom uklanjanja nutrijenata u aktivnom mulju)[19]

Sistem sa dva aktivna mulja sastoji se od dva aeraciona bazena i dva taložnika u seriji gde prvi aeracioni bazen/taložnik radi pri kratkom SRT za uklanjanje BPK. BPK i toksične suspstance se uklanjaju u prvoj jedinici, te se nitrifikacija odvija nesmetano u drugoj. Deo otpadne vode influenta se *by-pass* sistemom sprovodi do drugog sistema mulja, da obezbedi dovoljnu količinu čvrstih čestica za efikasnu flokulaciju i taloženje. Dvostepeni sistem sa suspendovanim rastom se takođe koristi u biološkim sistemima uklanjanja azota, kao pristup održivom inženjeringu životne sredine smanjujući potrebe za energijom za aeraciju i povećanje otpadnog mulja za anaerobne digestore, kako bi se povećala produkcija metana (sl. 122c). Prvi sistem

mulja radi pri kraćem SRT i visokom opterećenju BPK. Drugi sistem sa muljem radi pri dužem SRT kako bi se unapredila oksidacija amonijaka. Bakterije odgovorne za nitrifikaciju rastu sporije od heterotrofnih bakterija, tako da sistemi dizajnirani za nitrifikaciju obično imaju mnogo duže hidrauličko vreme zadržavanja od onih sistema dizajniranih samo za uklanjanje BPK. U sistemima sa fiksiranim rastom korišćenim za nitrifikaciju, veći deo BPK mora biti uklonjen da bi se obezbedio rast nitrifikujućih organizama. Heterotrofne bakterije imaju viši prinos biomase i stoga mogu da dominiraju površinom sistema fiksiranog filma preko nitrifikujućih bakterija. Nitrifikacija je postignuta u reaktoru sa suspendovanim rastom nakon uklanjanja BPK ili u zasebnim sistemima sa fiksiranim rastom dizajniranih specifično za nitrifikaciju.

Mikrobiologija. *Amonijum-oksidujuće bakterije* (AOB) i *nitrit-oksidujuće bakterije* (NOB) su aerobni hemoautotrofi jer koriste CO_2 kao svoj izvor ugljenika i zahtevaju rastvoren kiseonik da oksiduju neorganske komponente (NH_4-N ili NO_2-N) kako bi održali energiju ćelije. Filogenetska distribucija AOB i NOB je bazirana na razlikama na 16S ribozomalnim RNA (rRNA) sekvencama i klasifikovane su pod *α-Proteobacteria* i *β-Proteobacteria*. AOB iz *α-Proteobacteria* su nađene u morskoj sredini i stoga nisu važne za primene u tretmanu otpadnih voda. AOB iz *β-Proteobacteria su podeljene u dva roda: Nitrosomonas* i *Nitrosospira* [82, 90].

Stehiometrija biološke nitrifikacije. Dvostepena oksidacija amonijaka do nitrata teče na sledeći način:

$$\text{Nitrozo-bakterija (Nitritacija): } 2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O \quad (7\text{-}69)$$

$$\text{Nitro-bakterija: } 2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- \quad (7\text{-}70)$$

$$\text{Ukupna reakcija oksidacije: } NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \quad (7\text{-}71)$$

Na osnovu ukupne reakcije oksidacije, kiseonik zahtevan za ukupnu oksidaciju amonijaka obuhvata 4,57 g O_2/g NH_4-N oksidovanog, 3,43 g O_2/g NH_4-N za oksidaciju NH_4-N do NO_2-N i 1,14 g O_2/g NO_2-N za oksidaciju NO_2-N do NO_3-N. Zanemarujući ćelijsko tkivo, količina alkaliteta potrebne da se izvrši reakcija 7-69, može biti procenjena pisanjem jednačine na sledeći način:

$$NH_4^+ + 2HCO_3^- + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2CO_2 + 3H_2O \quad (7\text{-}72)$$

U navedenoj jednačini, 2 mola alkaliteta su utrošena po molu oksidovanog NH_4-N, što je jednako 7,14 g alkaliteta kao $CaCO_3$ utrošenog po g NH_4-N oksidovanog [2x(50 g$CaCO_3$/eq)/14]. Stvarna količina kiseonika i alkaliteta utrošena po jedinici uklonjenog amonijaka u nitrifikacionom sistemu je manja od one predviđene stehiometrijskim jednačinama pošto je nešto od uklonjenog amonijaka inkorporirano u biomasu produkovanu tokom nitrifikacije. Procenjeni prinos ćelije od nitrifikacije varira u širokom opsegu. Prinosi rasta biomase za AOB su 0,33 gVSS/gNH_4-N na osnovu energetskih proračuna i od 0,10 do 0,15 iz eksperimentalnih rezultata. Prinos rasta biomase za NOB je 0,08 gVSS/gNH_4-N na osnovu energetskih proračuna i od 0,04 do 0,07 na osnovu eksperimentalnih rezultata. Pretpostavljajući da je prinos sinteze vrednosti 0,12 gVSS/g NH_4-N oksidovanog do NO_2-N i dodatak alkaliteta za oksidaciju NH_4-N, može biti napisana sledeća stehiometrijska jednačina za nitritaciju:

$$NH_4(HCO_3) + 0{,}9852\ Na(HCO_3) + 0{,}07425\ CO_2 + 1{,}4035\ O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 0{,}01485\ C_5H_7NO_2 + 0{,}9852\ NaNO_2 + 2{,}9406\ H_2O + 1{,}985\ 2CO_2 \quad (7\text{-}73)$$

DO NOT COPY

Količina kiseonika potrebna za reakciju nitritacije prikazana u jednačini (7-73) je 3,21 g O_2/gNH_4-N oksidovanog do NO_2-N, što može biti upoređeno sa vrednošću od 3,43 (jednačina 7-69) za nitritaciju bez uzimanja u obzir azota korišćenog za sintezu ćelija. Za kompletiranje nitrifikacije i pretpostavljajući koeficijent prinosa sinteze od 0,04 gVSS/gNO_2-N, opšta reakcija nitrifikacije može biti napisana na sledeći način:

$$NH_4(HCO_3) + 0{,}9852\ Na(HCO_3) + 0{,}0991\ CO_2 + 1{,}8675\ O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 0{,}01982\ C_5H_7NO_2 + 0{,}9852\ NaNO_3 + 2{,}9232\ H_2O + 1{,}9852\ CO_2 \qquad (7\text{-}74)$$

Iz prethodne jednačine, za svaki g NH_4-N konvertovan u NO_3-N, 4,25 g O_2 je iskorišćeno, 0,16 g biomase je formirano i 7,09 g alkaliteta kao $CaCO_3$ je utrošeno. Kiseonik potreban za oksidaciju 1,0 g NH_4-N do NO_3-N (4,27 g) je manji od teorijske vrednosti od 4,57g izračunato prema jednačini (7-69), koja ne uzima u obzir deo amonijaka korišćenog za sintezu ćelija. Slično tome, alkalitet potreban za nitrifikaciju u jednačini (7-74) (7,09 g/g) je manji od vrednosti 7,14 g/g. Treba napomenuti da su vrednosti koeficijenata u jednačini (7-74) zavisni od pretpostavljenih vrednosti prinosa biomase. Niži neto prinos nitrifikacije biomase će rezultovati u vrednosti višoj od 4,25 g O_2 po g NH_4-N konvertovanog u NO_3-N. Ukupna potrošnja kiseonika za nitrifikaciju je od 4,33 gO_2/gN, od toga 3,22 gO_2/gN korišćenog zaoksidaciju NH_4-N i 1,11 gO_2/gN korišćenog za oksidaciju NO_2-N. Ove vrednosti se porede sa 3,21 gO_2/gN korišćenog za oksidaciju NH_4-N i 1,06 gO_2/gN korišćenog za oksidaciju NO_2-N za navedene pretpostavke sinteze biomase i prikazane stehiometrijske jednačine.

Koncentracija azota u otpadnoj vodi, koncentracija BPK, alkalitet, temperatura i potencijal za toksične komponente su glavni problemi u dizajnu procesa biološke nitrifikacije. Nitrifikujuće bakterije zahtevaju CO_2 i fosfor za rast ćelija, kao i elemente u tragovima. Sa tako malim prinosom ćelija, CO_2 iz vazduha je adekvatan, a fosfor je retko problematičan osim ako su metalne soli dodate u primarni tretman ili drugi uzvodni (predhodni korak) u proces za uklanjanje fosfora. Koncentracije elemenata u tragovima za koje se smatra da stimulišu rast nitrifikujućih bakterija u čistim kulturama su: Ca = 0,50; Cu = 0,01; Mg = 0,03; Mo = 0,001; Ni = 0,10 i Zn = 1,0 mg/l.

Kinetika nitrifikacije. Specifična brzina rasta AOB i NOB je funkcija koncentracije odgvarajuće vrste azota koja se oksiduje, koncentracije rastvorenog kiseonika i brzine endogenog raspada kako je prikazano u jednačinama (7-75) i (7-76). Za sisteme sa kompletno izmešanim aktivnim muljem na temperaturama ispod 25°C, proces je modelovan uzimajući u obzir samo AOB, kako je NOB sposoban da koristi nitrit mnogo brže, stoga je prisutna minimalna količina NO_2-N. Ipak, na temperaturama iznad 28°C ili pri niskim koncentracijama rastvorenog kiseonika (ispod 5 mg/l), kinetike obe grupe moraju se uzeti u obzir kako efekat više temperature i niskog DO favorizuje AOB pre NOB tako da koncentracije NH_4-N mogu biti niže od koncentracije NO_2-N. Modelovanje obe vrste je takođe korisno za predviđanje prelaznih radnih uslova. Tokom početka nitrifikacije, NO_2-N koncentracija će biti veća od koncentracije NH_4-N, jer se rast NOB ne može desiti dok AOB generiše nitrite. Tokom prelaznih uslova, moguće su koncentracije NO_2-N od 5-20 mg/l. Monodovi modeli računaju se za efekte azota u reaktoru i koncentracije rastvorenog kiseonika i endogeni raspad za specifičnu brzinu rasta AOB ili NOB[91].

DO NOT COPY

$$\mu_{AOB} = \mu_{max,AOB}\left(\frac{S_{NH}}{S_{NH}+K_{NH}}\right)\left(\frac{S_0}{S_0+K_{0,AOB}}\right) - b_{AOB} \quad (7\text{-}75)$$

$$\mu_{NOB} = \mu_{max,NOB}\left(\frac{S_{NO}}{S_{NO}+K_{NO}}\right)\left(\frac{S_0}{S_0+K_{0,NOB}}\right) - b_{NOB} \quad (7\text{-}76)$$

gde su:: μ_{AOB} – specifična brzina rasta amonijak-oksidujućih bakterija, gVSS/g VSS·d;
μ_{NOB} – specifična brzina rasta nitrit-oksidujućih bakterija, gVSS/g VSS·d;
$\mu_{max,\ AOB}$ – maksimalna specifična brzina rasta amonijak-oksidujućih bakterija, gVSS/g VSS·d:
$\mu_{max,\ NOB}$ – maksimalna specifična brzina rasta nitrit-oksidujućih bakterija, gVSS/g VSS·d;
b_{AOB} – specifična brzina endogenog raspada amonijak-oksidujućih bakterija, $gVSS_{izgubljenog}$/g VSS·d;
b_{NOB} – specifična brzina endogenog raspada nitrit-oksidujućih bakterija, $gVSS_{izgubljenog}$/g VSS·d;
S_{NH} - koncentracija NH_4-N, mg/l;
K_{NH} – koeficijent polubrzine za NH_4-N, mg/l;
S_0 – koncentracija rastvorenog kiseonika, mg/l;
$K_{0,\ AOB}$ – koeficijent polubrzine za rastvoreni kiseonik za AOB, mg/l;
S_{NO} – koncentracija NO_2-N, mg/l;
K_{NO} – koeficijent polubrzine za NO_2-N, mg/l;
$K_{0,\ NOB}$ – koeficijent polubrzine za rastvoreni kiseonik za NOB, mg/l.

Maksimalna specifična brzina rasta i specifična brzina endogenog raspada su funkcije temperature i modelovane su prema jednačini:

$$\frac{k_2}{k_1} = \theta^{(T_2 - T_1)} \quad (7\text{-}77)$$

u kojoj je vrednost za bilo koju temperaturu u vezi sa vrednošću za 20°C i temperaturnim korekcionim koeficijentom, θ.

$$\mu_{max,T} = \mu_{max,20}(\theta^{T-20}) \quad (7\text{-}78)$$

gde su: $\mu_{max,\ T}$ – koeficijent maksimalne specifične brzine rasta na temperaturi T, °C;
$\mu_{max,\ 20}$ – koeficijent maksimalne specifične brzine rasta na 20°C;
θ – temperaturni koeficijent;

$$b_T = b_{20}(\theta^{T-20}) \quad (7\text{-}79)$$

gde su: b_T – koeficijent endogenog raspada na temperaturi T, °C;
b_{20} – koeficijent endogenog raspada na 20°C.

Za sistem sa kompletno izmešanim aktivnim muljem, koji radi u uslovima stabilnog stanja, specifična brzina rasta je recipročna vrednost SRT.

DO NOT COPY

$$\mu_{AOB} = \frac{1}{SRT} \tag{7-80}$$

Kombinovanjem jednačina $s = \frac{K_S\,[1+b(SRT)]}{SRT(Y_k - b) - 1}$ i $\mu_{AOB} = \frac{1}{SRT}$, koncentracija NH_4-N u efluentu može biti određena korišćenjem jednačina $S_{NH} = \frac{K_{NH}[1+b_{AOB}(SRT)]}{SRT(\mu_{max,AOB,DO}) - 1{,}0}$ i $\mu_{max,AOB,DO} = \frac{(\mu_{mav,AOB})(S_0)}{(S_0 + K_{0,AOB})}$ u uslovima stabilnog stanja za sistem sa kompletno izmešanim aktivnim muljem kao funkcije SRT i koncentracije rastvorenog kiseonika i kinetičkih koeficijenata:

$$S_{NH} = \frac{K_{NH}[1+b_{AOB}(SRT)]}{SRT(\mu_{max,AOB,DO} - b_{AOB}) - 1{,}0} \tag{7-81}$$

gde je SRT – vreme zadržavanja čvrste materije, d;

$\mu_{max,\,AOB}$ - $\mu_{max,\,AOB}$ korigovan za koncentraciju rastvorenog kiseonika, g/g·d.

$$\mu_{max,AOB,DO} = \frac{(\mu_{max,AOB})(S_0)}{(S_0 + K_{0,AOB})} \tag{7-82}$$

Sličan set jednačina može se koristiti da se opiše koncentracija NO_2-N za reaktor sistema sa kompletno izmešanim aktivnim muljem pri stabilnim uslovima.

Brzina oksidacije amonijaka (r_{NH}, g/m^3·d) je funkcija kinetike nitrifikacije i NH_4-N reaktora, rastvorenog kiseonika i koncentracije AOB kako je opisano u opštem izrazu u jednačini (7-83). Za uslove rada stabilnog stanja, AOB koncentracija (X_{AOB}) je određena korišćenjem jednačine $X = \left(\frac{SRT}{\tau}\right)\left[\frac{Y(S_0 - S)}{1+b(SRT)}\right]$ za oksidaciju substrata kao NH_4-N.

$$r_{NH} = \left(\frac{\mu_{max,AOB}}{Y_{AOB}}\right)\left(\frac{S_{NH}}{S_{NH} + K_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{S_O + K_{O,AOB}}\right)X_{AOB} \tag{7-83}$$

$$X_{AOB} = \frac{Q(Y_{AOB})(N_{OX})SRT}{V[1+b_{AOB}(STRT)]} \tag{7-84}$$

gde su: X_{AOB} – koncentracija AOB, g/m^3;

Q – prosečan dnevni protok influenta, m^3/d;

N_{OX} - NH_4-N oksidovan od strane AOB iz influenta, g/m$_3$;

V – zapremina reaktora koji sadrži AOB, m^3.

Brzina oksidacije NH_4-N za AOB kao funkcija uslova rasta biomase (SRT sistema, prosečna količina NH_4-N oksidovanog dnevno (Q_{NOX}), i zapremine reaktora], koncentracije NH_4-N i rastvorenog kiseonika reaktora su dobijene kombinovanjem jednačina (7-83) i (7-84).

DO NOT COPY

$$r_{NH} = \mu_{max,AOB}\left(\frac{S_{NH}}{S_{NH}+K_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{S_O+K_{O,AOB}}\right)\left\langle\frac{Q(N_{OX})SRT}{V[1+b_{AOB}(STRT)]}\right\rangle \quad (7\text{-}85)$$

Jednačine (7-81) i (7-85) mogu biti korišćene za dva različita tipa testova kako bi se dobila nitrifikaciona kinetika. U prvom slučaju, koncentracija NH_4-N efluenta je merena pri različitim vrednostima SRT za stabilna stanja koji bi odgovarali jednačini (7-81), kako bi se održale maksimalne specifične brzine rasta, $\mu_{max,AOB}$ na datim temperaturama. Jednačina (7-85) je korišćena sa podacima za šaržne testove kako bi se dobile vrednosti kinetičkih parametara. Dovoljno radnih podataka o protoku ulaza i NH_4-N oksidovanog na konstantnom SRT su potrebni pre sakupljanja test podataka da bi se kvantifikovali uslovi rasta biomase. Tokom šaržnih testova r_{NH} nasuprot S_{NH} je mereno sa vremenom i korišćeno u modelovanju kako bi se dobili $\mu_{max,\ AOB}$, K_{NH}, $K_{O,\ AOB}$ ili b_{AOB}. Treba napomenuti da u oba slučaja vrednost korišćena za brzinu endogenog raspada, b_{AOB}, utiče na izračunatu $\mu_{max,\ AOB}$ vrednost.

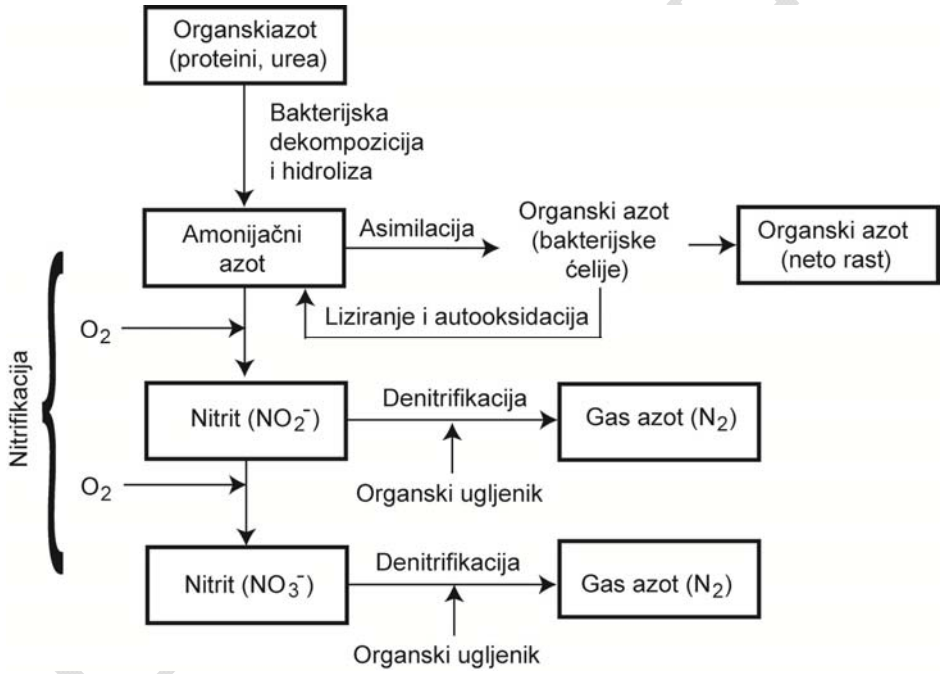
Kinetika AOB. Vrednosti zapažene za $\mu_{max,\ AOB}$ variraju u širokom opsegu od 0,33 do 1,0 g/g·d na 20°C. Ove vrednosti za koeficijent specifične brzine raspada (b_{AOB}) u nitrifikacionim kinetičkim studijama imaju veliki uticaj na vrednost $\mu_{max,\ AOB}$. Izbor nižih vrednosti koeficijenata specifične brzine raspada rezultuje u višim vrednostima $\mu_{max,\ AOB}$ i obrnuto. Stoga, teško je porediti kinetičke vrednosti nitrifikacije između studija bez tačne vrednosti za b_{AOB}. Kada se razmatra vrednost koeficijenta endogenog raspada na 20°C od 0,17 g/g·d, određenih u odvojenoj test metodi, $\mu_{max,.AOB}$ vrednost od 0,90 g/g·d je preporučena od strane studije *Water Environment Research Foundation* (WERF). Vrednosti temperaturnog koeficijenta, θ, ovih nalaza bili su 1,072 i 1,029 za $\mu_{max,\ AOB}$ i b, respektivno.

Kinetika NOB. U mnogo primena nitrifikacioni process je bio adekvatno dizajniran uzimajući u obzir samo kinetiku AOB. Za potpuno aklimatizovane nitrifikacione sisteme sa aktivnim muljem sa potpunim mešanjem, na temperaturama ispod 25°C sa dovoljno prisutnog rastvorenog kiseonika, koncentracije NO_2-N mogu biti manje od 0,10 mg/l u poređenju sa koncentracijama NH_4-N u opsegu od 0,50–1,0 mg/l. Ipak, postoje slučajevi gde je važno primeniti dvostepeni kinetički model za oksidaciju NH_4-N do NO_2-N od strane AOB i oksidaciju NO_2-N do NO_3-N od strane NOB. Tokom otpočinjanja nitrifikacije, koncentracije NO_2-N će biti veće od koncentracije NH_4-N, kako se rast NOB ne može desiti dok AOB generiše nitrite. Pod prelaznim uslovima, koncentracije NO_2-N od 5 do 20 mg/l su moguće pri nižim koncentracijama NH_4-N. U radu pri niskoj koncentraciji rastvoenog kiseonika, koncentracije NO_2-N mogu biti više od koncentracija NH_4-N, što može biti predviđeno samo dvostepenim kinetičkim modelom. Kinetika NOB je takođe važna u šaržnim i faznim procesima sa aktivnim muljem, u kojima koncentracija NO_2-N može biti povišena tokom početnog reakcionog vremena ili početne faze. Pri temperaturama iznad 27°C kinetika NOB postaje manje pogodna u poređenju sa AOB, i upotreba dvostepenog kinetičkog modela vodi do kontrolisane nitritacije korišćene u sporednim tokovima tretmana centrata ili filtrata anaerobnih digestora. Brzine nitrifikacije i nitritacije su pod uticajem većeg broja faktora životne sredine uključujući koncentraciju rastvorenog kiseonika, pH, toksičnost, koncentracije metala i nejonizovanog amonijaka.

DO NOT COPY

7.5.1 Denitrifikacija

Biološka redukcija nitrata ili nitrita do gasovitog azota se naziva *denitrifikacija*. Biološka denitrifikacija je integralni deo procesa nitrifikacije i denitrifikacije za biološko uklanjanje azota, koje je uz par izuzetaka metod koji je izabran za uklanjanje azota u tretmanima komunalne i industrijske otpadne vode. Biološko uklanjanje azota je važno u tretmanu otpadne vode gde postoji zabrinutost od eutrofikacije i gde podzemna voda mora biti zaštićena od povišenih koncentracija NO_3-N kada efluent prečišćavanja otpadne vode služi kao dopuna podzemnoj vodi i druge primene povraćaja vode. Bez biološke denitrifikacije 10-30% uklanjanja azota može da se dešava kod prečišćavanja komunalne otpadne vode usled sinteze biomase od uklanjanja BPK. Količina je funkcija odnosa BPK:N u influentu, SRT i količine azota u recirkulisanom toku od obezvodnavanja aktivnog mulja nakon anaerobne ili aerobne digestije. Dva modela uklanjanja nitrata se mogu odigrati u biološkim procesima i nazivaju se asimilatorna i disimilatorna redukcija nitrata (slika 123).

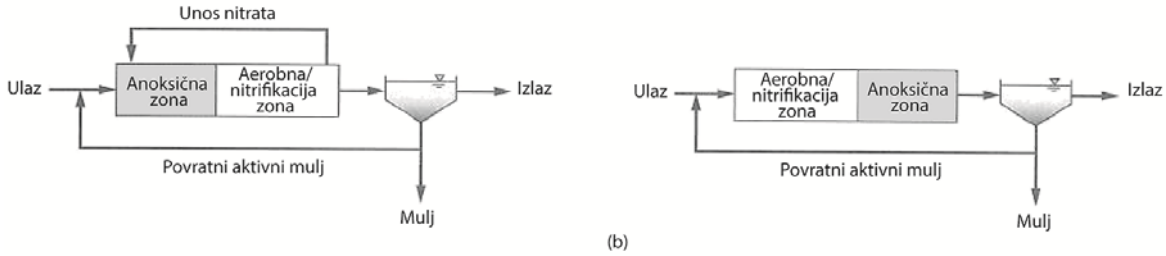


Slika 123. Transformacije azota u biološkim procesima tretmana[19]

Disimilatorna denitrifikacija je odgovorna za biološku denitrifikaciju za unapređeno uklanjanje azota i uključuje nitrat/nitrit koji služi kao krajnji elektron akceptor umesto kiseonika u respiratornom elektron transportu bakterijskih ćelija za oksidaciju različitih organskih i neorganskih supstanci. Asimilatorna redukcija nitrata je nezavisna od koncentracije rastvorenog kiseonika i uključuje redukciju nitrata do NH_4-N za upotrebu u ćelijskoj sintezi kada NH_4-N nije dostupan. U disimilatornoj biološkoj denitrifikaciji heterotrofnim bakterijama, redukcija nitrata se odvija kroz seriju intermedijarnih produkata, nitrita (NO_2^-), azot-monoksida (NO) i azot-suboksida (N_2O) do gasovitog azota (N_2) kako je prikazano u jednačini (7-86), NO i NO_2 su azotni gasovi, a emisija N_2O predstavlja veliki problem, jer je jedan od najmoćnijih gasova staklene bašte.

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \qquad (7\text{-}86)$$

Opis procesa. Dva osnovna dijagrama toka za denitrifikaciju aktivnog mulja i uslovi koje definišu brzine reakcije denitrifikacije su prikazani na slici 124. Slika 124a predstavlja najučestaliji proces korišćen za biološko uklanjanje azota u tretmanima komunalne otpadne vode. Proces se sastoji od anoksičnog bazena praćenog aeracionim bazenom gde se odvija nitrifikacija. Nitrat proizveden u aeracionom bazenu se recirkuliše nazad u anoksični bazen. Pošto organski supstrat u influentu (otpadnoj vodi) obezbeđuje elektron donore za oksido-redukcione reakcije korišćenjem nitrata, proces je nazvan *denitrifikacija supstratom*. Nadalje, pošto anoksični proces prethodi aeracionom bazenu, proces je poznat kao *preanoksična denitrifikacija*[70].



Slika 124. Tipovi denitrifikacionih procesa i reaktori korišćeni za njihovu implementaciju: (a) supstrat vođeni proces (preanoksična denitrifikacija) i (b) endogeno vođeni proces (postanoksična denitrifikacija)[19]

U drugom procesu prikazanom na slici 124b, denitrifikacija se odvija nakon nitrifikacije i izvor elektron donora potiče od endogenog raspada. Proces prikazan na slici 124b je generalno nazvan *postanoksična denitrifikacija,* kako se uklanjanje BPK otpadne vode odigralo prvo i nije dostupan da učestvuje u reakciji redukcije nitrata. Kada proces postanoksične denitrifikacije zavisi isključivo od endogene respiracije za potrebnu energiju denitrifikacionog procesa, ima mnogo sporiju brzinu reakcije u odnosu na preanoksične procese koristeći BPK otpadne vode. Često je egzogeni izvor ugljenika, kao što je metanol ili acetat, dodat u postanoksičan proces da obezbedi dovoljno BPK za redukciju nitrata i porast brzine denitrifikacije. Postanoksičan proces uključuje i suspendovani i fiksirani sistem rasta. U jednom fiksiranom filtracionom procesu rasta sa granularnim medijumom, redukcija nitrata i uklanjanje suspendovanih čvrstih čestica efluenta dešavaju se u istom reaktoru. Opisani procesi preanoksične i postanoksične denitrifikacije koriste heterotrofne bakterije za redukciju nitrata, ali postoje i drugi putevi biološkog uklanjanja azota. Denitrifikacija može biti postignuta heterotrofnim i autotrofnim nitrifikujućim bakterijama. Autotrofne bakterije mogu takođe postići denitrifikaciju u anaerobnim uslovima, uključujući autotrofni AOB i „Anamoks" bakterije.

Mikrobilogija. Bakterije sposobne za denitrifikaciju su i heterotrofne i autotrofne. Denitrifikacija se može izvršiti širokim opsegom heterotrofnih organizama uključujući sledeće rodove: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Fla-vobacterium*, *Halobacterium*, *Hypomicrobium*, *Methanomonas*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propioni-bacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum* and *Vibrio*. Većina ovih bakterija su fakultativni aerobni organizmi sa sposobnošću da koriste kiseonik kao i nitrat ili nitrit, a neki mogu izvršiti i fermentaciju u odsustvu nitrata ili kiseonika[82].

DO NOT COPY

Upotreba dodatnog ugljenika. Metanol (CH_3OH) i druge komponente kao što je otpadni glicerin i drugi komercijalno dostupni produkti dodatnog ugljenika se dodaju u mnoge denitrifikacione sisteme kao dodatni ugljenik da se poveća količina uklonjenog nitrata i nitrita (NO_x) i/ili ubrza denitrifikacija. Kao pojedinačna ugljenična komponenta, degradacija metanola je izvršena specijalizovanim bakterijama, koje nisu iste kao one koje rastu na organskom supstratu otpadne vode influenta. Najčešće sretane bakterije koje koriste metanol su iz roda *Hyphomicrobium* i moguće *Paracoccus denitrificans*.

Denitrifikacija heterotrofnim bakterijama. Denitrifikacija se može odvijati pod aerobnim uslovima heterotrofnim nitrifikujućim bakterijama, tako da simultana nitrifikacija i denitrifikacija postoje sa konverzijom amonijaka u gasoviti azot kao produkt. Heterotrofne bakterije *Paracoccus pantotropha*, su dosta izučavane za simultanu oksidaciju amonijaka i redukciju nitrata. Oksidacija amonijaka heterotrofnim bakterijama zahteva energiju, koja može biti dobijena redukcijom nitrata ili nitrita korišćenjem acetata od strane *P.pantotropha* pod aerobnim uslovima. Uslovi zahtevani za ovaj oblik denitrifikacije se ne smatraju praktičnim u biološkim nitrifikacionim sistemima[82].

Autotrofna denitrifikacija. Veći broj autotrofnih bakterija je sposoban da redukuje nitrit ili nitrat i oksiduje veći broj elektron donora uključujući nano nula valentno gvožđe i Fe(II) od strane *Paracoccus ferroxidans*, *Paracoccus denitrificans*, *P. pantotrophus* i *P. versutus*, redukovanje sumpornih komponenata od strane *Thiobacillus denitrificans* i amonijaka od strane *Nitrosomonaseutropha*, *Nitrosomonaseuropaea* i *Nitrosolobusmultiformis*. Oksidacija amonijaka od strane *Nitrosomonas* pod anoksičnim uslovima se pokazala sporom i od malog praktičnog značaja u tretmanu aktivnim muljem.

Stehiometrija biološke denitrifikacije i denitritacije. Biološka denitrifikacija uključuje biološku oksidaciju rastvorenih organskih supstrata u tretmanu otpadnih voda korišćenjem nitrata i/ili nitrita kao elektron akceptora umesto kiseonika. U odsustvu rastvorenog kiseonika ili pri ograničenim koncentracijama rastvorenog kiseonika, enzimi nitrit i nitrat reduktaze su indukovani u elektron transport respiratornom lancu, što rezultuje u transferu vodonika i elektrona do nitrita ili nitrata kao krajnjih elektron akceptora. Stehiometrija oksidoredukcionih reakcija za tri različita elektron donora za redukciju nitrata su prikazani dalje. Termin $C_{10}H_{19}O_3N$ je često kori-šćen da predstavlja biodegradabilnu organsku materiju u otpadnoj vodi.

Otpadna voda: $C_{10}H_{19}O_3N + 10NO_3^- \rightarrow 5N_2 + 10CO_2 + 3H_2O + NH_3 + 10OH^-$ (7-87)

Metanol: $5CH_3OH + 6NO_3^- \rightarrow 3N_2 + 5CO_2 + 7H_2O + 6OH^-$ (7-88)

Sirćetna kiselina: $5CH_3COOH + 8NO_3^- \rightarrow 4N_2 + 10CO_2 + 6H_2O + 8OH^-$ (7-89)

Treba napomenuti da se sirćetna kiselina ili acetat ne koriste često zbog troškova. U svim navedenim reakcijama heterotrofne denitrifikacije, jedan ekvivalent alkaliteta je proizveden po ekvivalentu redukovanog NO_3-N, što odgovara 3,57 g produkovanog alkaliteta (kao $CaCO_3$) po gramu redukovanog nitratnog azota. Ista količina alkaliteta je produkovana za redukciju NO_2-N. Podsetimo se da je 7,14 g alkaliteta (kao $CaCO_3$) konzumirano po g oksidovanog NH_4-N, tako da denitrifikacijom oko jedne polovine količine uništene nitrifikacijom može biti povraćeno.

Denitritacija se odnosi i na biološku redukciju nitrita. Korišćenjem sirćetne kiseline kao primera, oksido-redukciona reakcija za nitrite kao elektron akceptore je sledeća:

DO NOT COPY

$$3CH_3COOH + 8NO_2^- \rightarrow 4N_2 + 6CO_2 + 2H_2O + 8OH^- \quad (7\text{-}90)$$

Poredeći jednačine (7-89) i (7-90), denitritacija zahteva 60% acetata potrebnog za denitrifikaciju. Ipak, kada se primenjuje bioenergetska analiza da bi se uračunao HPK korišćen za sintezu biomase sa oksidacionim reakcijama koje daju energiju, HPK ili acetat korišćen sa nitritnom redukcijom je oko 67% od onog korišćenog za nitratnu redukciju, usled činjenice da je teoretski više energije produkovano kod nitritne nego kod nitratne redukcije. Naredna stehiometrijska jednačina razvijena iz bioenergetike može biti korišćena da se uporede efekti nitratnih i nitritnih elektron akceptora zajedno sa amonijakom kao izvorom azota u rastu biomase:

Redukcija nitrata sa acetatom: $NO_3^- + H^+ + 0{,}33\ NH_4^+ + 1{,}45\ CH_3COO^- \rightarrow$

$$\rightarrow 0{,}5\ N_2 + 0{,}33\ C_5H_7O_2N + 1{,}60\ H_2O + 1{,}12\ HCO_3^- + 0{,}12\ CO_2 \quad (7\text{-}91)$$

Redukcija nitrita sa acetatom: $NO_2^- + H^+ + 0{,}24NH_4^+ + 0{,}98CH_3COO^- \rightarrow$

$$\rightarrow 0{,}5\ N_2 + 0{,}24\ C_5H_7O_2N + 1{,}24\ H_2O + 0{,}74\ HCO_3^- + 0{,}008\ CO_2 \quad (7\text{-}92)$$

Zahtevi za organskim supstratom za denitrifikaciju i denitritaciju. Dovoljna količina organskog supstrata mora biti na raspolaganju za redukciju nitrita/nitrata (NO_x) koji se nalaze u ulazu u anoksičnu zonu recirkulisanim i uzvodnim bazenima. Stoga, važan parametar dizajna za uklanjanje azota je količina brHPK ili BPK potrebna da obezbedi dovoljnu količinu elektron donora za redukciju NO_x. U procesima biološkog uklanjanja azota, elektron donor je obično jedan ili više od naredna četiri izvora: (1) brHPK u otpadnoj vodi influenta; (2) brHPK proizveden tokom biološke hidrolize čestičnih materija i koloida; (3) brHPK proizveden tokom endogenog raspada; (4) egzogeni izvor kao što je metanol ili acetat. Spoljni izvori se dodaju u odvojenim jedinicama tretmana, kao što su filteri za poliranje, nakon nitrifikacije gde gotovo ne ostaje ništa od brHPK. Procenjeno je da je za komunalne otpadne vode u preanoksičnom aerobnom procesu potrebno 4 g BPK po g redukovanog NO_3-N. Ipak, stvarna vrednost će zavisiti od radnih uslova i tipa elektron donora korišćenih za denitrifikaciju. Kada se koristi egzogeni izvor ugljenika važno je proceniti dozu supstrata kao funkciju NO_x koji se treba ukloniti. Doza se može kvantifikovati u smislu g HPK dodatog po g uklonjenog NO_x i označava se kao HPK/N odnos. HPK/N odnos je određen ravnotežom HPK. Ekvivalent kiseonika nitrata i nitrita mora biti poznat da bi se izvršila ravnoteža HPK za supstrat i uklanjanje NO_x u reaktoru za denitrifikaciju.

Iz oksidaciono-redukcionih polureakcija, može se odrediti ekvivalent kiseonika koristeći nitrat ili nitrit kao elektron akceptore. Polureakcije po molu transferovanog e^- su sledeće.

$$\text{Za kiseonik: } 0{,}25O_2 + H^+ + e^- \rightarrow 0{,}5H_2O \quad (7\text{-}93)$$

$$\text{Za nitrat: } 0{,}20NO_3 + 1{,}2H^+ + e^- \rightarrow 0{,}1N_2 + 0{,}6H_2O \quad (7\text{-}94)$$

$$\text{Za nitrit: } 0{,}333NO_2^- + 1{,}333H^+ + e^- \rightarrow 0{,}1667N_2 + 0{,}6667H_2O \quad (7\text{-}95)$$

Poredeći navedene jednačine za kiseonik (7-93 i 7-94), 0,25 mol kiseonika je ekvivalentno 0,2 mola nitrata za jedan elektron transfer u oksidaciji-redukciji. Stoga, kiseonični ekvivalent nitrata je (0,25 x 32 g O_2/mol) podeljen sa gram ekvivalentom nitrata (0,20 x 14 gN/mol) i jednak je 2,86 gO_2/g NO_3-N. Kiseonični ekvivalent je koristan faktor dizajna kada se računa ukupan kiseonik potreban za nitrifikacione-denitrifikacione biološke sisteme tretmana. Slično tome, za nitrit kao elektron akceptor, kiseonični ekvivalent nitrita je 1,71 gO_2/g NO_2-N.

DO NOT COPY

Kao što je ranije pominjano, uklonjeni HPK je ili oksidovan ili inkorporiran u ćelije. Sličan izraz može biti primenjen na biološko uklanjanje rastvornog HPK.

$$brHPK = brHPK_{ćelija} + brHPK_{oks} \quad (7\text{-}96)$$

Za ćelijsku sintezu brHPK je računat iz neto prinosa biomase i odnosa 1,42 gO_2/gVSS.

$$brHPK_{ćelija} = 1{,}42 Y_n brHPK_r \quad (7\text{-}97)$$

gde je Y_n – neto prinos biomase, gVSS/g $brHPK_r$ i $Y_n = \frac{Y}{1 + b(SRT)}$ (7-98)

$$\text{Stoga: } brHPK_r = brHPK_{oks} + 1{,}42 Y_n brHPK_r \quad (7\text{-}99)$$

$$\text{Preuređivanjem prinosa: } brHPK_{oks} = (1\text{-}1{,}42 Y_n) brHPK_r \quad (7\text{-}100)$$

U jednačini (7-100), $brHPK_{oks}$ je HPK oksidovan i jednak je kiseoničnom ekvivalentu NO_3-N korišćenom za oksidaciju brHPK. Stoga:

$$brHPK_{oks} = 2{,}86\ NO_x \quad (7\text{-}101)$$

gde je 2,86 = O_2 ekvivalent NO_3-N, gO_2/gNO_3-N;
NO_x = NO_3-N redukovano, g/d.

Zamenjujući jednačinu (7-101) u jednačini 7-100) daje:

$$2{,}86\ NO_3 = (1\text{-}1{,}42 Y_n)\ brHPK_r \quad (7\text{-}102)$$

$$\text{ili } \frac{brHPK}{NO_3 - N} = \frac{2{,}86}{1 - 1{,}24\, Y_N} \quad (7\text{-}103)$$

$$\text{Stoga, g HPK/g } NO_3\text{-N} = \frac{2{,}86}{1 - 1{,}42\, Y_N} \quad (7\text{-}104)$$

$$\text{i g HPK/g } NO_2\text{-N} = \frac{1{,}71}{1 - 1{,}42 Y_N} \quad (7\text{-}105)$$

Kiseonik ulazi u anoksičnu zonu kroz recirkulacione sisteme, elektron donor će takođe biti korišćen za potrošnju kiseonika sa sledećim odnosom:

$$\text{g HPK/g } O_2 = \frac{1{,}0}{1 - 1{,}42\, Y_N} \quad (7\text{-}106)$$

$gHPK/gNO_3$-N u jednačini 7-104 je isti kao "odnos potrošnje" za korišćenje egzogenog izvora ugljenika za denitrifikaciju. Dokazano je da egzogeni supstrati sa nižim prinosima sinteze biomase imaju manje odnose potrošnje i stoga zahtevaju manji dodatak supstrata za uklanjanje date količine NO_3-N. Odnos potrošnje za metanol je oko 70% od onog za glukozu, pošto metanol ima niži prinos sinteze, omogućavajući da veća frakcija dodatog HPK bude iskorišćena

DO NOT COPY

za redukciju nitrata. Zahtevani odnosi potrošnje za metanol su 4,0 do 5,0 g HPK/gNO_3-N, na osnovu zabeleženog prinosa biomase koji je u opsegu od 0,2 do 0,3 g VSS/g HPK korišćenog. Metanol ima HPK od 1,5 g HPK/g CH_3OH, tako da je potreba bazirana na metanolu 2,7 do 3,3 gCH_3OH/gNO_3-N. Terenske aplikacije u opsegu od 3,5 do 3,8 su uobičajene i računaju se za prinos, rastvoreni kiseonik koji ulazi u anoksičnu zonu i metanol u efluentu anoksične zone.

Kinetika denitrifikacije. Brzine denitrifikacije su često izražene u smislu specifičnih denitrifikacionih brzina (*eng. specific denitrification rates* – SDNR). Bazirano na gNO_3-N/g MLVSS·d, za koje je pokazano da varira kao funkcija tipa i količine biodegradabilnog dostupnog HPK i temperature u anoksičnom reaktoru. Za preanoksične zone koje tretiraju komunalnu otpadnu vodu SDNR može biti u opsegu od 0,04 do 0,25 gNO_3-N/g MLVSS·d. SDNR u postanoksičnim bazenima, gde je supstrat za denitrifikaciju obezbeđen od endogenog raspada, je u opsegu od 0,01 do 0,03 gNO_3-N/g MLVSS·d ili može biti 5 do 10 puta više ukoliko je dopunski supstrat dodat u postanoksični bazen. Dopunski supstrati korišćeni da unaprede denitrifikaciju uključuju metanol, acetat, etanol, glicerin, kukuruzni sirup, ostatak iz pivara, destilerija i otpad iz prerade hrane. U svim slučajevima brzina korišćenja rastvorljivog organskog supstrata od strane denitrifikacionih bakterija određuje brzine redukcije nitrata i nitrita.

Brzina korišćenja rastvorljivog supstrata. Bilo da li su u pitanju preanoksični ili postanoksični reaktori, brzina iskorišćenja rastvorljivog supstrata može biti opisana modifikacijom jednačine $r_{X_s} = -\frac{(X_S / X_H)X_H}{(K_X + X_S / X_H)}$ da bi se uzelo u obzir postojanje nulte koncentracije rastvorenog kiseonika u anoksičnoj zoni i efekat koncentracije nitrata na kinetiku korišćenja supstrata. Treba zapamtiti da se efekat koncentracije nitrata na brzinu korišćenja supstrata dešava samo pri koncentracijama ispod 0,10 do 0,20 g/m^3.

$$r_{su} = \left[\frac{\mu_{H,max} \cdot S_S}{Y_H(K_S + S_S)}\right]\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}}\right)(\eta)X_H \qquad (7\text{-}107)$$

gde su: r_{su} – brzina korišćenja supstrata u reaktoru, g/m^3·d;

Y_H – prinos sinteze heterotrofnih bakterija, g VSS/g $HPK_{korćenog}$;

$\mu_{H,max}$ – maksimalna specifična brzina rasta denitrifikujućih heterotrofa, g VSS/g VSS·d;

S_s– rastvorljiva degradabilna koncentracija supstrata u reaktoru, g HPK/m^3;

K_s– koeficijent polu-brzine korišćenja supstrata, g HPK/m^3;

S_{NO} - NO_3-N koncentracija, g/m^3;

K_{NO} - koeficijent polu-brzine nitrata, g/m^3;

η –frakcija brzine korišćenja substrata sa nitratom kao elektron akceptorom nasuprot kiseoniku;

X_H – koncentracija heterotrofnih bakterija, g/m^3.

Dodatne jednačine i maseni bilansi se zahtevaju da se utvrdi rastvorljiva degradabilna koncentracija HPK u reaktoru kao funkcija rastvorljivog supstrata u influentu reaktora, rastvorljivog supstrata produkovanog iz hidrolize čestične i koloidne materije i iz endogenog raspada.

Brzina utroška nitrata. Brzina utroška nitrata u reaktoru (r_{NO}) može biti određena kao funkcija korišćenja supstrata primenom jednačine 7-104.

DO NOT COPY

$$\text{gHPK/g } NO_3\text{-N} = \frac{r_{su}}{r_{NO}} = \frac{2,86}{1-1,42Y_N}$$

Zamenjujući r_{su} iz jednačine (7-107) dobija se brzina korišćenja nitrata u reaktoru:

$$r_{NO} = \left(\frac{1-1,42Y_H}{2,86}\right)\left[\frac{\mu_{H,max}S_S}{Y_H(K_S+S_S)}\right]\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}}\right)(\eta)X_H \qquad (7\text{-}108)$$

gde je: r_{NO} – brzina utroška nitrata, g/m^3·d.

Termin η u jednačinama 7-107 i 7-108 je primenjen kako bi se uzela u obzir činjenica da se niži ekvivalent brzine utroška kiseonika dešava kada je elektron akceptor nitrat ili nitrit umesto kiseonika. Termin je takođe korišćen da bi se u obzir uzele moguće promene u kinetičkim brzinama korišćenjem NO_x elektron akceptora i činjenica da ne mogu sve heterotrofne bakterije da koriste nitrat/nitrit. Vrednosti η variraju od 0,20 do 0,80 za preanoksične denitrifikacione reaktore sa ulazom koji čine komunalne otpadne vode. Konfiguracija sa aktivnim muljem, SRT sistema i frakcija BPK influenta uklonjena sa nitratom utiču na vrednost η. Za anoksične/aerobne procese sa značajnim korišćenjem supstrata i nitrata u preanoksičnoj zoni vrednost η od 0,80 je najčešće odgovarajuća. Brzina utroška nitrata u jednačini 7-108 može biti primenjena za anoksične reaktore u kojima je korišćeni supstrat dobijen iz otpadne vode influenta, endogenog raspada ili od dodatka dopunskog ugljenika. Kada je korišćen dopunski ugljenik, koncentracija heterotrofnih bakterija (X_H) može biti bazirana na rastu korišćenjem samo dopunskog supstrata a ne od rasta dopunskog supstrata i BPK uklonjenog iz otpadne vode influenta. Ovakva situacija sa rastom se dešava kada je dodat metanol kao dopunski ugljenik, što rezultuje u rastu samo specijalizovanih metilotrofnih bakterija od korišćenja metanola. Takođe, kada se primenjuje kinetički model korišćenja supstrata na sistem i sa ugljenikom iz influenta i dopunskim ugljenikom, jedačina 7-108 mora biti primenjena odvojeno i kumulativno kako bi se uzela u obzir oba tipa supstrata. Odgovarajući koeficijenti moraju biti korišćeni za $\mu_{H,max}$, Y_H, K_s i η za različite supstrate i populacije bakterija.

Za odvojene postanoksične procese sa suspendovanim ili fiksiranim rastom nakon uklanjanja BPK aktivnog mulja i procesa nitrifikacije, biomasa je razvijena pod uglavnom anoksičnim procesima i sa jednim odabranim organskim supstratom. U ovom slučaju, termin η u jednačini (7-108) nije neophodan jer se biomasa sastoji od uglavnom denitrifikujućih bakterija. Biokinetička jednačina prikazana prethodno može onda biti korišćena sa odgovarajućim vrednostima kinetičkih koeficijenata kako bi se dizajnirao postanoksični proces sa suspendovanim rastom uz kompletno mešanje. Vrednosti kinetičkih koeficijenata za rast koristeći metanol u laboratorijskim studijama su razvijeni na 10 i 20°C. Kinetike za korišćenje metanola su takve da su SRT vrednosti zahtevane za procese denitrifikacije sa suspendovanim rastom u istom opsegu kao SRT vrednosti za aerobne sisteme dizajnirane samo za korišćenje BPK, oko 3 do 6 dana.

Efekti koncentracije rastvorenog kiseonika. Rastvoreni kiseonik može inhibirati redukciju nitrata suzbijanjem nitrat redukujućih enzima. U flokulama aktivnog mulja i biofilmu, denitrifikacija se može odvijati u prisustvu niske koncentracije rastvorenog kiseonika u masi tečnosti. Zapaženo je da koncentracija rastvorenog kiseonika od 0,2 mg/l i više inhibira denitrifikaciju za *Pseudomonas* kulture za aktivni mulj pri tretmanu komunalnih otpadnih voda. Denitrifikacija se prekida u visoko dispergovanom rastu pri koncentraciji rastvorenog kiseonika

DO NOT COPY

od 0,13 mg/l. Efekat koncentracije rastvorenog kiseonika na brzinu korišćenja nitrata koriguje se dodavanjem korekcionog faktora u jednačini 7-108, kako bi se uzela u obzir inhibicija rastvorenim kiseonikom:

$$r_{NO} = \left(\frac{1-1{,}42Y_H}{2{,}86}\right)\left[\frac{\mu_{H,max}S_S}{Y_H(K_S+S_S)}\right]\left(\frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}}\right)\left(\frac{S_o}{K_o^{`}+S_o}\right)(\eta)X_H \qquad (7\text{-}109)$$

gde je $K_o^{'}$ – inhibicioni koeficijent rastvorenog kiseonika za redukciju nitrata, g/m^3.

Vrednost $K_o^{'}$ je specifična za sistem. Vrednosti u opsegu od 0,1 do 0,2 mg/l su predložene za $K_o^{'}$. Pretpostavljajući vrednost K_o od 0,1 mg/l brzina korišćenja supstrata sa nitratom kao elektron akceptorom pri koncentracijama rastvorenog kiseonika od 0,10, 0,20 i 0,50 mg/l bi bile 50, 33 i 17 procenata od maksimalne brzine, respektivno.

Efekat simultane nitrifikacije-denitrifikacije. U sistemima sa aktivnim muljem, problem koncentracije rastvorenog kiseonika je doveden u pitanje činjenicom da izmerena koncentracija rastvorenog kiseonika u masi tečnosti ne predstavlja stvarnu koncentraciju rastvorenog kiseonika u flokulama aktivnog mulja. U uslovima niske koncentracije rastvorenog kiseonika, denitrifikacija se može odvijati unutar flokula, dok se nitrifikacija odvija u spoljašnosti flokula. Takođe, u bazenima sa aktivnim muljem, koji rade pri niskim koncentracijama rastvorenog kiseonika, postoje i aerobne i anaerobne zone u zavisnosti od uslova mešanja i udaljenosti od mesta aeracije, tako da se nitrifikacija i denitrifikacija odigravaju u istom bazenu. Pod ovim uslovima, korišćenje azotnih jedinjenja koje se dešava u jednom aeracionom bazenu se naziva simultana nitrifikacija i denitrifikacija. lako se i nitrifikacija i denitrifikacija dešavaju pri smanjenim brzinama kako je naznačeno efektom rastvorenog kiseonika opisanog za oba procesa, ukoliko postoji dovoljno SRT i τ, ukupno uklanjanje azota može biti značajno. Zabeležena su uklanjanja azota viša od 90% nitrifikacijom i denitrifikacijom u sistemima sa aktivnim muljem korišćenim za tretman komunalne otpadne vode pri koncentracijama rastvorenog kiseonika nižim od 0,50 mg/l i sa vrednostima τ većim od 25.

Faktori životne sredine. Alkalitet je proizveden u reakcijama denitrifikacije i pH je generalno povišen umesto da bude smanjen, kao u reakcijama nitrifikacije. Nasuprot nitrifikujućim organizmima, manja je zabrinutost oko uticaja pH na brzinu denitrifikacije. Nema značajnog efekta na brzinu denitrifikacije zabeleženog za pH između 7,0 i 8,0, dok je zabeleženo smanjenje u brzini denitrifikacije kada je pH smanjen sa 7,0 na 6,0 u testovima neaklimatizovanih biorektora. Aklimatizacija biomase na spoljne izvore ugljenika se takođe mora uzeti u obzir.

7.5.2 Pregled tipova procesa biološkog uklanjanja azota

Svi biološki procesi uklanjanja azota uključuju aerobnu zonu u kojoj biološka nitrifikacija konvertuje NH_4-N do NO_3-N. Anoksična zapremina ili vreme takođe moraju biti uključeni da omoguće biološku denitrifikaciju, kako bi se postigao cilj potpunog uklanjanja azota kako NH_4-N oksidacijom do NO_3-N tako i NO_2-N redukcijom do gasovitog azota. Nitrat/nitrit redukcija zahteva elektron donor koji je obezbeđen u formi BPK ulazne otpadne vode, endogenom respiracijom ili spoljnim izvorom ugljenika. Tip procesa biološkog uklanjanja azota se može

DO NOT COPY

klasifikovati prema lokaciji anoksičnog reaktora u odnosu na korak nitrifikacije na sledeći način[92]:

1. preanoksični proces denitrifikacije;
2. postanoksični proces denitrifikacije; i
3. proces sa niskim sadržajem rastvorenog kiseonika i ciklični nitrifikaciono/denitrifikacioni proces.

Pored razlike u konfiguraciji reaktora za svaki od tipova procesa, izvor primarnog supstrata i kinetika redukcije NO_3-N i NO_2-N variraju. Dizajn i radni uslovi SBR sistema mogu biti odabrani da omoguće bilo koji način denitrifikacionih procesa ili u različite kombinacije uključujući: (1) preanoksične i postanoksične procese; (2) preanoksične i procese sa niskim sadržajem rastvorenog kiseonika; ili (3) preanoksične i ciklične nitrifikaciono/denitrifikacione procese.

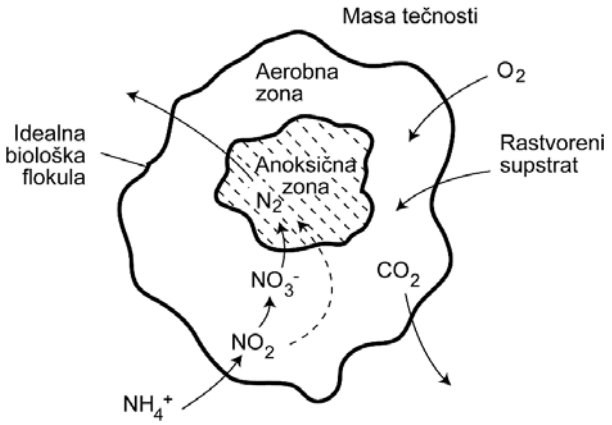
Preanoksični denitrifikacioni procesi. U preanoksičnoj konfiguraciji, nitrat produkovan u aerobnoj zoni je recirkulisan u mešanu preanoksičnu zonu. Denitrifikujuće bakterije u preanoksičnoj zoni troše BPK influenta kako bi redukovale nitrat do gasovitog azota. Brzina denitrifikacije u preanoksičnoj zoni je pod uticajem rbHPK koncentracije u ulaznoj otpadnoj vodi, koncentracije MLSS i temperature. Postoji mnogo prednosti korišćenja preanoksične zone uzvodno od nitrifikacione zone. To uključuje (1) relativnu lakoću naknadne dogradnje na postojeće postrojenje; (2) benefite anoksičnog rada na kontrolu filamentoznog mulja; (3) proizvodnju alkaliteta pre nitrifikacionog koraka; (4) uštede u energiji usled upotrebe nitrata za oksidaciju BPK influenta i (5) sposobnosti da se konvertuje postojeći sistem biološkog tretmana u uklanjanje azota sa relativno kratkim do umerenim vremenom zadržavanja u bazenu. Usled ovih prednosti, preanoksična zona treba biti korišćena sa sistemom aktivnog mulja koji je dizajniran za nitrifikaciju, čak iako se ne zaheva uklanjanje azota. Dodatno, upotreba nitrifikaciono/denitrifikacionog procesa se pokazala ekonomičnijim izborom u poređenju sa samom nitrifikacijom. Iako duže SRT vrednosti koje su u vezi sa nitrifikacionim i denitrifikacionim procesima zahtevaju povećanu zapreminu bazena u poređenju sa sistemom dizajniranim samo za uklanjanje BPK, postoji samo malo povećanje u energetskim zahtevima PPOV-a na osnovu bolje efikasnosti aeracije i smanjenja količine otpadnog mulja kojim se mora rukovati.

Postanoksični denitrifikacioni procesi. Postanoksični dizajn se obično upotrebljava radi „poliranja" denitrifikacionog koraka kako bi se uklonio nitrat na minimalnu koncentraciju u efluentu. Na primer, u Bardenpho procesu više od 75% nitrata je obično uklonjeno u preanoksičnoj zoni sa ostatkom uklonjenim u postanoksičnoj zoni. Postanoksična zona može raditi sa ili bez spoljnog izvora ugljenika. Bez spoljnog izvora, postanoksični procesi zavise od endogene respiracije aktivnog mulja kako bi se obezbedio elektron donor za potrošnju azota umesto kiseonika. Brzina denitrifikacije je mnogo sporija, za faktor od 3 do 6 u poređenju sa primenom preanoksičnog procesa koji koristi BPK ulazne otpadne vode kao elektron donor. Postanoksična denitrifikacija je takođe izvođena u sistemu sa dva mulja u kojoj se uklanjanje BPK i nitrifikacija dešavaju u prvom sistemu mulja. Usled troškova dodatka hemikalija za sveukupno uklanjanje azota i potrebe za sekundarnim taložnikom, sistem sa jednim muljem sa preanoksičnom zonom se preferira pre alternative sa suspendovanim rastom za uklanjanje azota. Tamo gde se koristio dvostepeni proces sada se uobičajeno koristi proces denitrifikacije sa fiksiranim filmom sa spoljnim izvorom ugljenika za uklanjanje nitrata.

DO NOT COPY

Procesi sa niskim sadržajem ratvorenog kiseonika i ciklični nitrifikaciono/denitrifikacioni procesi. Denitrifikacija se može postići u jednom reaktoru u sistemu s aktivnim muljem bez stalne i različite nitrifikacje i anoksične zone dvema metodama: (1) simultana nitrifikacija-denitrifikacija (SNdN) i (2) ciklična nitrifikacija-denitrifikacija (Ciklična NdN). Ovi procesi nitrifikacije/denitrifikacije sa jednim bazenom se oslanjaju na radne metode za aeraciju i mešanje kako bi se postiglo uklanjanje azota, umesto posedovanja zasebnih aerobnih i anoksičnih zona kao u preanoksičnim i postanoksičnim procesima[68].

Simultani NdN procesi. SNdN proces je postignut pri radu sa niskim sadržajem rastvorenog kiseonika, tako da flokule aktivnog mulja sadrže i aerobnu i anoksičnu zonu (slika 125). Rastvoreni kiseonik i rastvoreni supstrat van flokule difunduju u aerobnu zonu i u zavisnosti od koncentracije rastvorenog kiseonika i koncentracije amonijaka i bHPK, kiseonik može biti trošen značajnom brzinom unutar flokula, tako da rastvoreni kiseonik ne može da penetrira u celokupnu dubinu flokule i anoksična zona stvara u unutrašnjoj zapremini flokule. Nitrit i nitrat produkovani nitrifikacijom u aerobnoj zoni mogu difundovati u unutrašnju anoksičnu zonu zajedno sa supstratom tako da se denitrifikacija odigrava unutar dubine flokule. Glavni put za uklanjanje azota može biti NH_4-N do NO_2-N do N_2 umesto putem NO_3-N do N_2 na osnovu posmatranja amonijak oksidujućih mikroorganizama u aerisanim sistemima sa ograničenim sardžajem rastvorenog kiseonika. Brzine nitrifikacije i denitrifikacije su na manje nego u optimalnim nivoima u procesima sa simultanom nitrifikacijom/denitrifikacijom (SNdN). Samo deo biomase je korišćen za svaku od ovih reakcija. Dodatno, brzina nitrifikacije je niža usled niže koncentracije rastvorenog kiseonika i brzina denitrifikacije je niža usled potrošnje supstrata u aerobnom delu flokule. Pri višim koncentracijama rastvorenog BPK, dolazi do većih brzina usvajanja kiseonika i manje brzine nitrifikacije su primećene pri istoj koncentraciji rastvorenog kiseonika u masi tečnosti, najverovatnije usled činjenice da je aerobna zona flokule aktivnog mulja smanjena.



Slika 125. Flokula aktivnog mulja sa prikazom aerobne i anoksične zone[19]

Ciklični NdN procesi. Ciklični NdN procesi uključuju aeraciju i neaerisani korak mešanja, ili prostorno ili vremenski. Aeracioni korak sa povišenom koncentracijom rastvorenog kiseonika za nitrifikaciju je praćen neaerisanim mešanjem za denitrifikaciju. Metode kontrole procesa moraju biti obezbeđene i primenjene za uspešno uklanjanje azota u cikličnim NdN procesima. Ciklični NdN procesi su primenjeni u: (1) oksidacionim kanalima; (2) serijskim bazenima sa naizmeničnim aerobnim/anoksičnim radom; i (3) faznim radom sa bazenima u seriji. Dobijeni učinci NO_3-N efluenta za ciklični NdN proces su u opsegu od 3,0 do 4,8 mg/l, sa koncentracijom ukupnog azota (TN) u efluentu ispod 8,0 mg/l. Dovoljno dugo SRT je potrebno da se obezbedi dovoljni nitrifikacioni kapacitet i da se omogući da aeracioni sistem radi sa prekidima.

DO NOT C

Procesi oksidacionog kanala (jarka). Da bi se postigao ciklični NdN u oksidacionom kanalu, aerobna i anoksična zona su stvorene duž kanala sa recirkulacijom mešane tečnosti. U aeracionoj zoni dolazi do viših koncentracija rastvorenog kiseonika kao i u delu zapremine nizvodno od aeracione zone tako da dolazi do nitrifikacije. Rastvoreni kiseonik se kontinualno troši kako se tok pomera duž kanala dok nije na ili blizu nule i tada preovlađuju anoksični uslovi za denitrifikaciju. Kanalski tok cirkuliše u kanal sa vremenom cirkulacije obično u opsegu od 5 do 15 minuta sa mešanom tečnosti aktivnog mulja koja cirkuliše kroz aerobne i anoksične uslove. Dubina i brzina motora aeratora u oksidacionom kanalu može varirati kako bi kontrolisala veličinu aerobne i anoksične zone za nitrifikaciju i denitrifikaciju. Oksidacioni kanali mogu takođe imati aeraciju sa prekidima posedovanjem direkcionog miksera instaliranog da održi tok u kanalu kada je aerator isključen. Tokom perioda bez aeracije, aeracioni tank radi suštinski kao anoksični reaktor kako je nitrat korišćen umesto rastvorenog kiseonika za uklanjanje BPK.

Naizmenični aerobni/anoksični procesi. Naizmenični aerobni/anoksični rad uključuje upotrebu dva odeljka u seriji sa influentom koji ide u prvi odeljak. Pri odabranim vremenima prvi odeljak je aerisan a drugi je mešan, a onda dolazi do izmene, gde se prvi odeljak meša a drugi aeriše. Generalno, dolazi do radnih ciklusa između preanoksične i postanoksične denitrifikacije.

Procesi sa faznim radom. Za fazni rad, (vidi kasnije BioDenitro proces) dva bazena se takođe koriste, ali infuent uvek ulazi u anoksičnu zonu koja se meša, u jednoj fazi bazen A prima influent i dolazi do mešanja, potom efluent teče u bazen B koji se aeriše. Tok mešane tečnosti ide iz bazena B u sekundarni taložnik. Na odabranim vremenima tok i aeracija/mešanje je povratno između bazena A i B. Bazen B prima influent i predstavlja mešani anoksični bazen usled produkovanog nitrata u prethodnoj aerobnoj fazi. U ovoj fazi tok mešane tečnosti iz bazena B ide u bazen A koji je sada aerisan i efluent teče iz bazena A u sekundarni taložnik. U faznom radu denitrifikacija je izvršena u preanoksičnom denitrifikacionom procesu.

7.5.3 Dizajn procesa biološkog uklanjanja azota

Glavni cilj dizajna denitrifikacije je da se utvrdi zapremina ili vreme potrebno za određeni tip anoksične zone. Svaki od procesa dizajna ima jedinstvena razmatranja dizajna i brzine denitrifikacije specifične za taj tip denitrifikacionog procesa. Zajednička pitanja u vezi sa sva tri tipa denitrifikacionog procesa su: (1) SRT sistem; (2) specifična brzina denitrifikacije (SDNR); (3) koncentracija MLSS; (4) temperatura; (5) karakteristike otpadne vode influenta; (6) alkalitet; i (7) zahtevi za mešanjem anoksičnog bazena.

SRT sistema. Polazna tačka svakog dizajna uklanjanja azota je obezbeđivanje adekvatnog aerobnog SRT za nitrifikaciju. Zahtevano aerobno SRT za nitrifikaciju će zavisiti od brojnih faktora, uključujući željenu koncentraciju NH_4-N u efluentu, protok i varijacije u opterećenju, koncentraciju rastvorenog kiseonika i temperaturu. Zahtevano aerobno SRT se koristi za izračunavanje aerobne zapremine i ukupno SRT sistema. Duža SRT rezultuju u nižoj specifičnoj brzini denitrifikacije za postanoksičnu denitrifikaciju i ciklične NdN procese.

Specifična brzina denitrifikacije (SDNR). Vrednosti SDNR se koriste za karakterizaciju brzina denitrifikacije u različitim anoksičnim sistemima kao i da proceni efekat različitih spoljnih

DO NOT COPY

izvora ugljenika. SDNR u anoksičnom tanku je u vezi sa količinom nitrata uklonjenog po jedinici vremena, normalizovanog na koncentraciju MLVSS:

$$SDNR = NO_r/(MLVSS)(V_{nox}) \quad (7\text{-}110)$$

gde su: SDNR – specifična brzina denitrifikacije, gNO_3-N/g MLVSS·d;
NO_r – brzina uklanjanja nitratnog azota, g/d;
V_{nox} – zapremina anoksičnog tanka, m^3;
MLVSS – koncentracija volatilnih suspendovanih čestica aktivnog mulja, mg/l.

Radni pristup dizajnu je baziran na korišćenju specifične brzine denitrifikacije (SDNR) kako bi se odredila brzina uklanjanja NO_3-N u zapremini anoksičnog bazena.

$$NO_r = (V_{nox})(SDNR)(MLVSS) \quad (7\text{-}111)$$

Vrednosti za SDNR za preanoksični tank na instalacijama na punoj skali su obično u opsegu od 0,04 do 0,42 gNO_3-N/gMLVSS·d. Za postanoksičnu denitrifikaciju bez spoljnog izvora ugljenika, dobijena SDNR su u opsegu od 0,01 do 0,03 gNO_3-N/gMLVSS·d.

Koncentracija MLSS. Potrebna zapremina anoksične zone je manja za više koncentracije MLSS. Koncentracija MLSS koja može biti korišćena je u vezi sa taložnim karakteristikama i ugušćivanjem aktivnog mulja.

Temperatura. Kao i za nitrifikaciju, brzina denitrifikacije će takođe biti niža za rad na nižim temperaturama. Najniža postignuta temperatura je obično odabrana kao „najgori scenario" za dizajn anoksične zone. Za neke naknadne primene za biološko uklanjanje azota, moguće je da dostupna zapremina tanka neće biti dovoljna i za nitrifikaciju i za denitrifikaciju. U tom slučaju zapremina potrebna za nitrifikaciju je obezbeđena, i spoljni izvor ugljenika može biti dodat u denitrifikacionu zonu da obezbedi bržu redukciju nitrata u ograničenoj anoksičnoj zapremini pri nižim temperaturama.

Karakteristike otpadne vode influenta. Karakteristike otpadne vode influenta su važne u uticaju na brzine biološke denitrifikacije u preanoksičnom, SNdN i cikličnim NdN procesima. Redukcija nitrata je zavisna od posedovanja dovoljno elektron donora tako da mora postojati dovoljna količina BPK influenta u odnosu na količinu azota koja se mora ukloniti. Odnos BPK prema TKN od 4:1 je potreban da obezbedi dovoljnu količinu elektron donora.

Alkalitet. Denitrifikujuće bakterije imaju širi opseg tolerancije pH od nitrifikujućih bakterija tako da alkalitet influenta nije kritičan za dizajn denitrifikacije. Ipak, korisno je utvrditi količinu uklonjenog azota i povezane proizvodnje alkaliteta kako bi se utvrdilo da li to može pomoći da se održi zadovoljavajuća koncentracija alkaliteta i pH u aerobnoj nitrifikacionoj zoni.

Mešanje anoksičnog bazena. Za preanoksične, postanoksične ili ciklične NdN sisteme, anoksične zone su dizajnirane kao jednofazni ili serija tankova sa potpunim mešanjem. Tipični zahtevi za snagom za mehaničko mešanje u anoksičnoj zoni zavise od dizajna miksera i geometrije tanka i mogu biti minimalne vrednosti od 3 $kW/10^3m^3$ za miksere sa malom brzinom do 8 $kW/10^3m^3$ za miksere veće brzine.

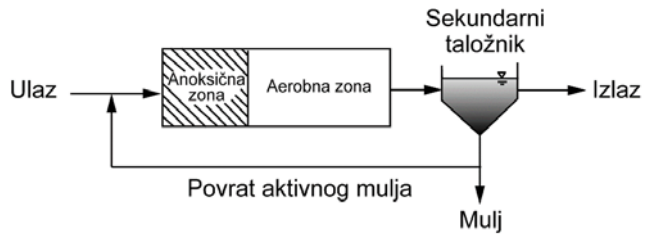
DO NOT COPY

7.5.4 Opis procesa aktivnog mulja za uklanjanje azota

U daljem tekstu su prikaze osnovne šeme procesa za uklanjanje azotnih materija iz otpadnih voda.

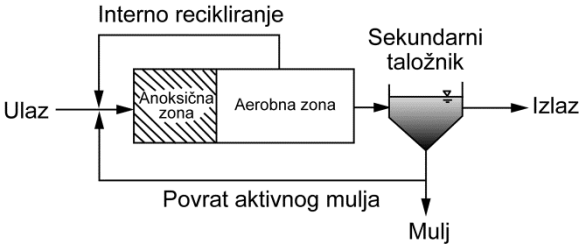
Šema Ludzak-Ettinger procesa. Otpadna voda influenta ulazi u anoksičnu zonu, koja je praćena aerobnom zonom. Proces se oslanja na formirani nitrat u aerobnoj zoni koji se vraća putem sistema povraćaja aktivnog mulja u anoksičnu zonu.

a) Ludzak-Ettinger



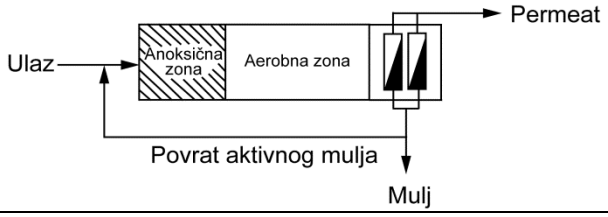
Šema modifikovanog Ludzak-Ettinger procesa (MLE). Barnard (1973) je poboljšao originalni Ludzak-Ettingerov dizajn obezbeđujući interno recikliranje kako bi više nitrata dospevalo u anoksičnu zonu direktno iz aerobne zone.

b) Modifikovani Ludzak-Ettinger (MLE)



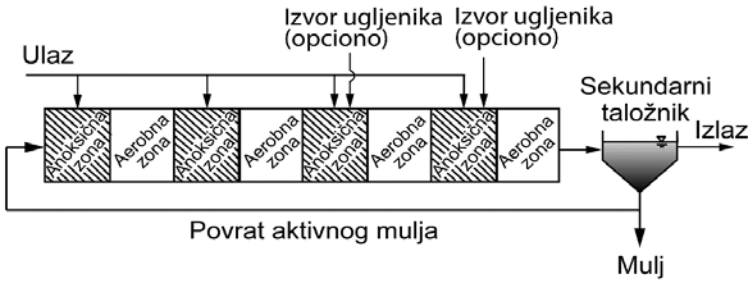
Šema MLE Membranskog bioreaktora. Preanoksični dizajn je obično korišćen kod MBR sistema, koji obično rade pri SRT koji rezultuju u potpunoj nitrifikaciji.

c) MLE Membranski bioreaktor



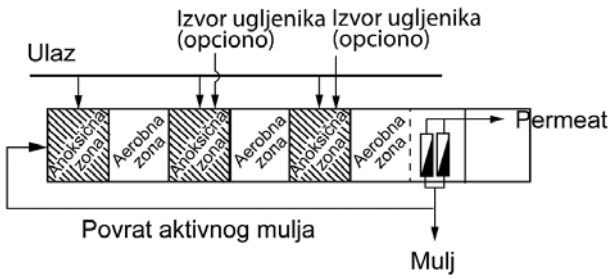
Šema biološkog uklanjanja azota sa prihranjivanjem u koracima. Pošto su ovi procesi obično adaptirani na postojeće bazene sa više prolaza u punoj skali, obično su korišćene simetrične anoksične/aerobne faze.

d) Biološko uklanjanje azota sa prihranjivanjem u koracima



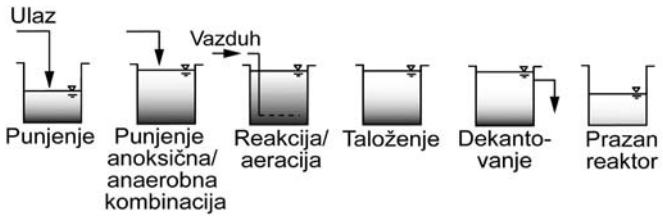
Šema MBR sa prihranjivanjem u koracima. Preanoksični dizajn za prihranjivanjem u koracima može biti korišćen sa MBR procesom da bi se dobile niže koncentracije NO_3-N u efluentu u odnosu na MLE-MBR sistem.

e) MBR sa prihranjivanjem u koracima



Šema sekvencijalnog šaržnog reaktora (SBR). Odvojeno mešanje obezbeđuje radnu fleksibilnost i korisno je pri anoksičnim operacijama tokom aeracionog perioda, kao i aeroban i anoksičan kontakt tokom perioda punjenja.

f) Sekvencijalni šaržni reaktor (SBR)



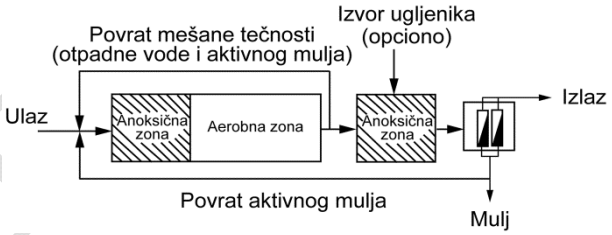
Šema Bardenfo procesa (4-faze). I preanoksična i postanoksična denitrifikacija su inkorporirane u Bardenfo proces. Vreme zadržavanja u postanoksičnoj fazi je jednako ili duže od onog korišćenog u preanoksičnoj zoni.

h) Bardenfo proces (4-faze)



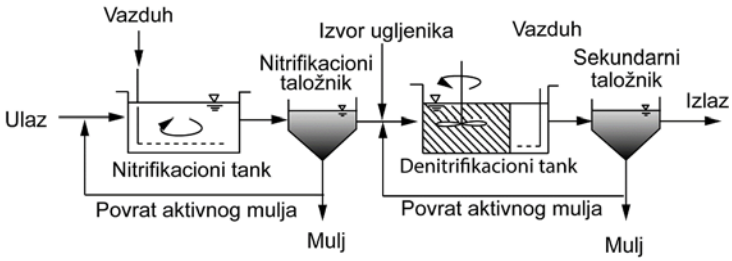
Šema Bardenfo processa (4-faze) MBR. Bardenfo proces sa 4 faze može biti inkorporiran u MBR sistem. Dodatak ugljenika je opcion u postanoksičnoj zoni, ali je neophodan kada se zahteva veoma niska koncentracija ukupnog azota u efluentu.

i) Bardenfo proces (4-faze) MBR



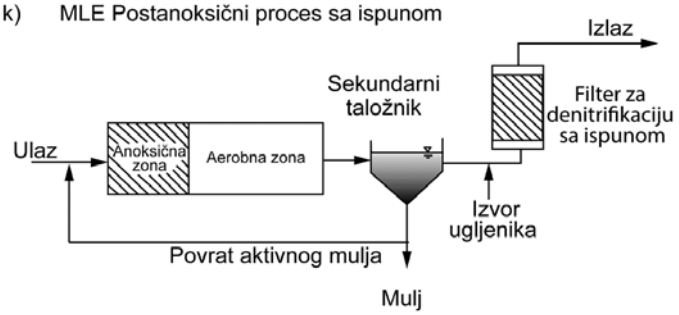
Šema dvostepenog sistema sa muljem sa spoljnim izvorom ugljenika.

j) Dvostepeni sistem sa muljem sa spoljnim izvorom ugljenika



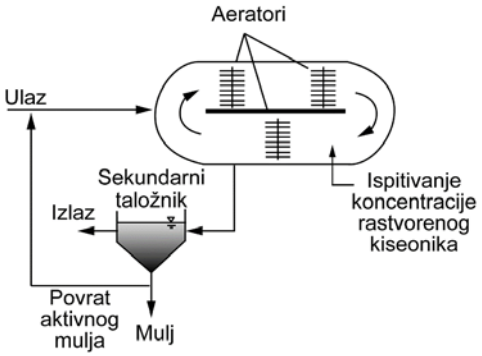
Šema procesa MLE postanoksični proces sa ispunom. Uobičajeniji pristup danas za postanoksični tretman je upotreba denitrifikacionih filtera sa dodatkom ugljenika nakon procesa nitrifikacije

k) MLE Postanoksični proces sa ispunom



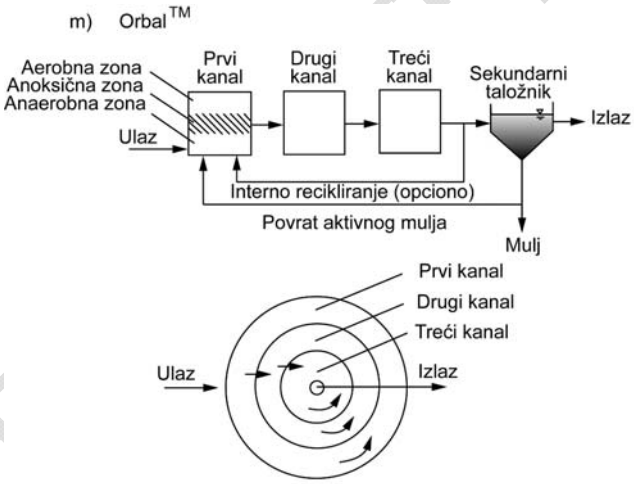
Šema oksidacionih kanala (jarka) sa niskim sadržajem rastvorenog kiseonika. Oksidacioni kanali koji imaju dovoljno dostupne zapremine su sposobni da izvrše i nitrifikaciju i denitrifikaciju pri nižim brzinama pod uslovima niže koncentracije rastvorenog kiseonika.

l) Oksidacioni jarak sa niskim sadržajem rastvorenog kiseonika



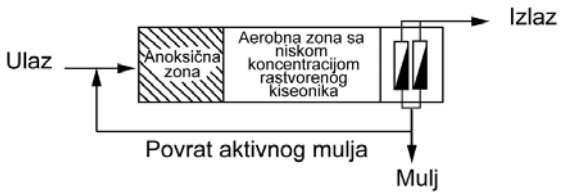
Šema Orbal™ procesa. Kanali u Orbal procesu rade u seriji sa nultim do niskim sadržajem rastvorenog kiseonika (<0,3 mg/l) u prvom kanalu, 0,5 do 1,5 mg/l u drugom kanalu i višom koncentracijom rastvorenog kiseonika (2 do 3 mg/l) u trećem kanalu. Varijacije procesa uključuju rad sa ili bez internog recikliranja (recirkulacije) – (Bionutre™ proces) iz trećeg kanala u prvi kanal.

m) Orbal™



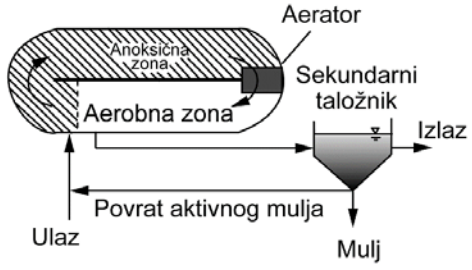
Šema MBR sa niskim sadržajem rastvorenog kiseonika. MBR sistem radi pri niskom sadržaju rastvorenog kiseonika u aerobnoj zoni pre aerobne zone membranske separacije.

n) MBR sa niskim sadržajem rastvorenog kiseonika



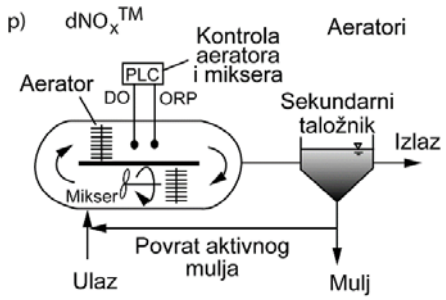
Šema oksidacionih kanala (jarka). U zavisnosti od aeracionog dizajna i dužine oksidacionog kanala, anoksične denitrifikacione zone mogu biti uspostavljene u oksidacionim kanalima da omoguće biološko uklanjanje azota u jednom tanku.

o) Oksidacioni jarak

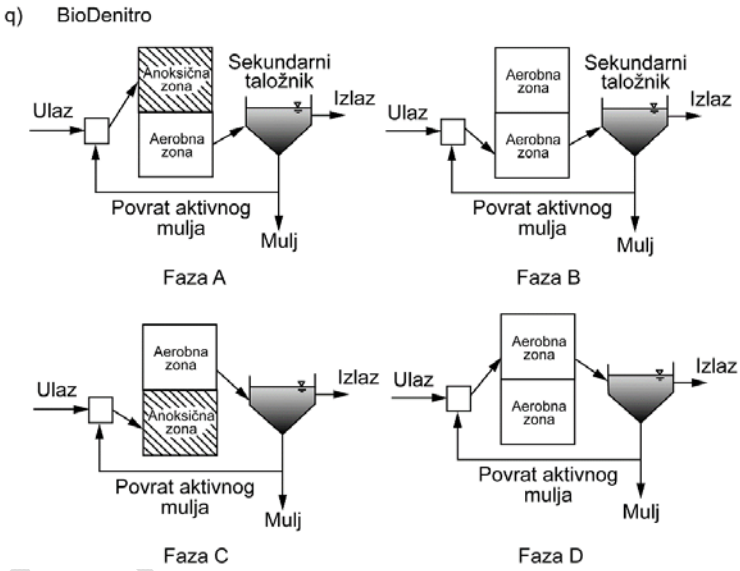


PONIŠTENO

U dNO_x^{TM} procesu, rad oksidacionog kanala je promenjen iz aerobnog u anoksične radne uslove isključivanjem aeracije i uvođenjem potopljenog miksera da bi se održala brzina u kanalu. Na odabranim vremenima, aeratori se isključuju i mikser se uključuje. Kada je nitrat potrošen tokom perioda isključenja aeratora oksidaciono-redukcioni potencijala opada. Ovaj signal uključuje aeratore.



BioDenitro proces se takođe pominje kao fazno-odvojena tehnologija oksidacionog kanala. Tehnologija koristi najmanje dva oksidaciona jarka u seriji u kojoj je radna sekvenca kanala i rad aeracione i anoksične zone variran. Tipično trajanje faza A, B, C i D su 1,5; 0,5; 1,5 i 0,5 časova respektivno.



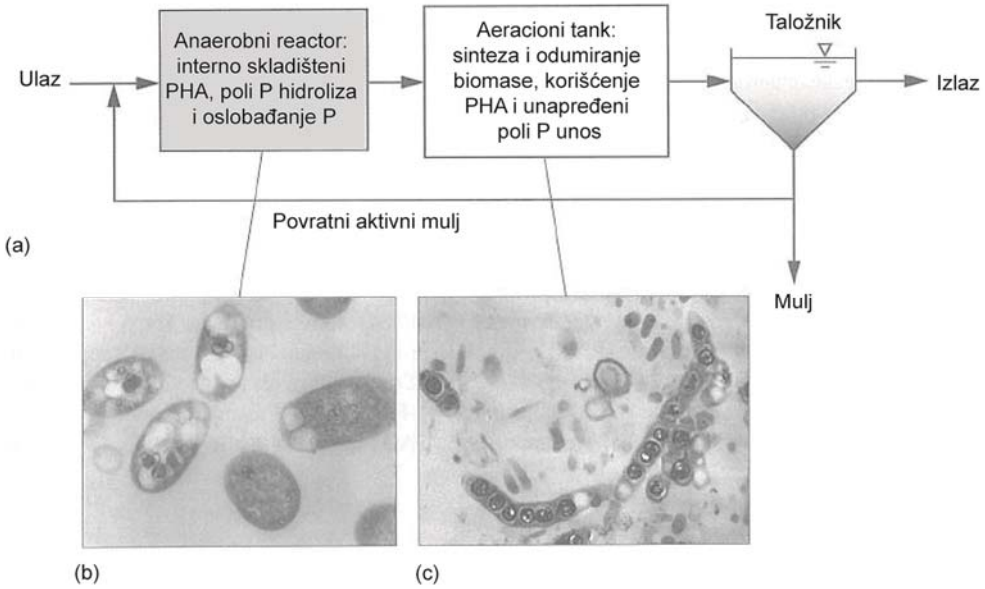
7.6 Biološko uklanjanje fosfora

Uklanjanje fosfora iz tretiranog efluenta otpadne vode se izvršava kako bi se kontrolisala eutrofikacija jer je fosfor limitirajući nutrijent u većini vodnih sistema. Granične vrednosti efluenta, koji se ispušta iz postrojenja za tretman, za uklanjanje fosfora su u opsegu od 0,10 do 1,0 mg/l fosfora, a negde čak ispod 0,05 mg/l, u zavisnosti od lokacije postrojenja i potencijalnog uticaja na vodoprijemnik. Fosfor može biti uklonjen hemijskim tretmanom, biološkim uklanjanjem fosfora ili kombinacijom oba. Hemijski tretman korišćenjem soli aluminijuma ili gvožđa, praćenih tercijarnom filtracijom ili membranskom separacijom, je tehnologija koja se najčešće primenjuje za postizanje niskih koncentracija fosfora u efluentu.

Unapređeno biološko uklanjanje fosfora uključuje inkorporaciju fosfora u biomasu produkovanu u sistemu tretmana i njeno naknadno uklanjanje kroz otpadni mulj. Biomasa produkovana ćelijskim rastom običnim heterotrofnim bakterijama, od uklanjanja BPK, može sadržati 0,015 gP/gVSS, tako da samo 10-20% fosfora se može ukloniti ovim putem u tretmanu komunalnih otpadnih voda. Ipak, od kasnih 1970-ih dizajn postrojenja u punoj skali, koji koristi bakterije za nakupljanje fosfora obično zvane fosfor akumulirajući organizmi (*eng. phosphorus accumulating organisms* – PAOs) korišćeni su da postignu 80% biološkog uklanjanja fosfora[82]. Ovi procesi su nazvani unapređeno biološko uklanjanje fosfora (*eng. enhanced biological*

phosphorus removal – EBPR). Glavne prednosti unapređenog biološkog uklanjanja fosfora su smanjeni troškovi hemikalija i manja produkcija mulja u poređenju sa hemijskom precipitacijom. Dodatno EBPR zarobljava fosfor u influentu u formi koja je pogodna za povraćaj fosfora u tretmanu otpadnih voda.

Opis procesa. Fosfor akumulirajući organizmi su „podstaknuti" da rastu i konzumiraju fosfor u sistemima koji koriste konfiguraciju reaktora koja omogućava PAOs konkurentnu prednost u odnosu na druge bakterije. Konfiguracija reaktora korišćena za uklanjanje fosfora je sačinjena od anaerobnog bazena koji ima hidrauličko vreme zadržavanja, τ, od 0,50 do 1,0 h koji je smešten ispred aeracionog bazena sa aktivnim muljem (slika 126). Sadržaj anaerobnog tanka je mešan kako bi se omogućio kontakt sa povratnim aktivnim muljem i ulaznom otpadnom vodom. Anaerobni kontaktni tank je pozicioniran ispred mnogo različitih tipova procesa sa suspendovanim rastom sa aerobnim SRT vrednostima u opsegu od 3-40 dana.



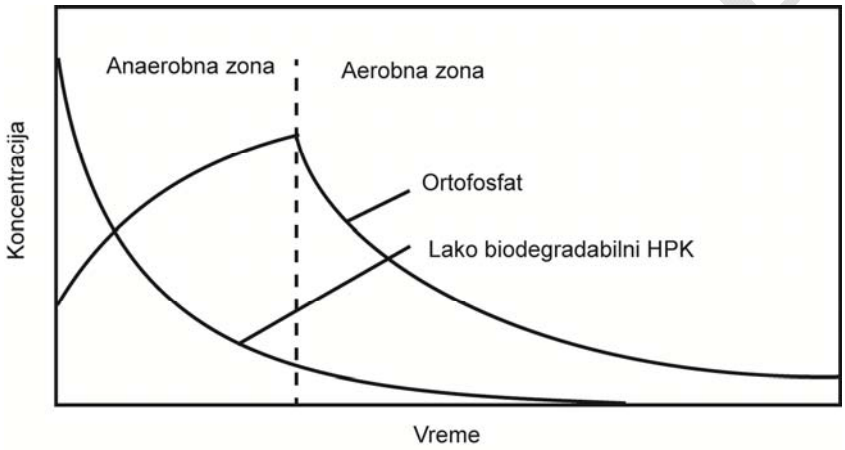
Slika 126. Unapređeno biološko uklanjanje fosfora: (a) tipična konfiguracija reaktora, (b) slika transmisione elektronske mikroskopije skladištenja polihidroksibutirata i (c) skladišne granule polifosfata[19]

Ključ kompetitivne prednosti PAOs u anaerobnoj kontaktnoj zoni leži u tome što su oni sposobni da transportuju i troše lako biodegradabilni HPK (rbHPK) u formi volatilnih masnih kiselina (npr. sirćetne i propionske kiseline) korišćenjem energije koja je postala dostupna od njihovog uskladištenog fosfora i polifosfata. Takođe, oni su sposobni da koriste tu energiju zajedno sa ćelijskim glikogenom kako bi usmerili usvajanje supstrata do unutrašnjih ugljovodoničnih skladištenih produkata za kasniju oksidaciju u aerobnoj zoni. Druge heterotrofne bakterije u anaerobnoj zoni nisu sposobne da konzumiraju rbHPK pošto trebaju elektron akceptor, kao što je kiseonik, nitrat ili nitrit, za oksido-redukcione reakcije kako bi se obezbedila energija za korišćenje supstrata.

Anaerobna zona u anaerobno/aerobnom procesu tretmana se naziva „zona odabira", jer obezbeđuje uslove koji favorizuju usvajanje rbHPK i proliferaciju PAOs nad heterotrofnim bakterijama. Pošto PAOs preferiraju supstrat kao produkt fermentacije sa nižom molekulskom

masom, preferisani izvor hrane neće biti dostupan bez anaerobne zone koja obezbeđuje fermentaciju rbHPK influenta do acetata. Druge aerobne heterotrofne bakterije nemaju takve mehanizme za usvajanje acetata, i one gladuju dok PAOs asimiluju HPK u anaerobnoj zoni. Treba napomenuti da PAOs formiraju veoma guste flokule koje se dobro talože, što je dodatna korist. U nekim postrojenjima, anaerobna/aerobna sekvenca procesa je korišćena kao „zona odabira" kako bi se proizveo mulj koji se dobro taloži, iako EBPR nije zahtevan.

Primer promene u koncentracijama ortofosfata i rbHPK u šaržnim anaerobnim/aerobnim operacijama nakon ulaska sveže otpadne vode je dat na slici 127. Koncentracija rastvornih ortofosfata u anaerobnoj zoni je obično dva do tri puta veća nego koncentracija rastvornih ortofosfata u influentu i dobar je indikator aktivnog EBPR sistema. Brzina oslobađanja fosfora je obično brža od dalje brzine usvajanja fosfora.



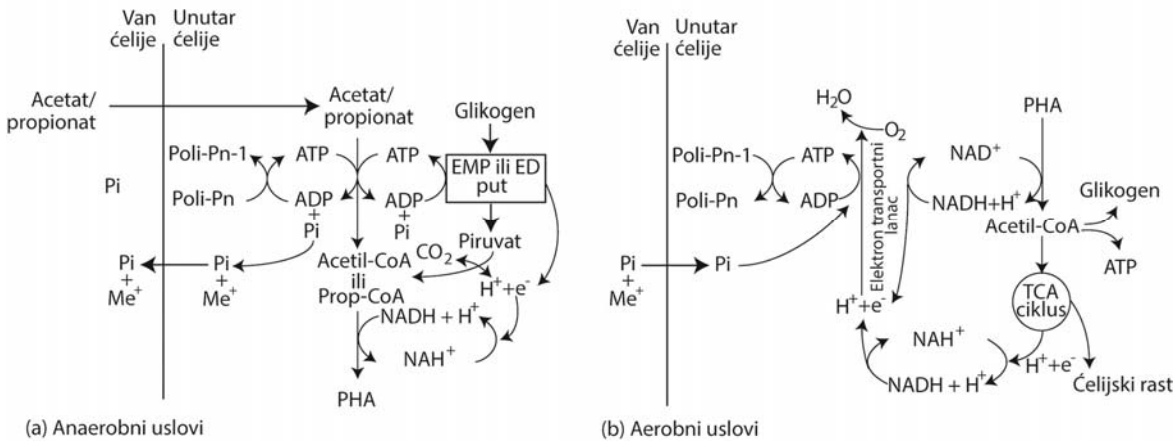
Slika 127. Sudbina rbHPK i fosfora u reaktoru za unapređeno biološko uklanjanje fosfora

Procesi koji se dešavaju u anaerobnoj zoni. Sirćetna i propionska kiselina su konzumirane od strane PAOs u anaerobnoj zoni. Ove VFA mogu ući u anaerobnu zonu sa otpadnom vodom influenta, a takođe su i produkovane od strane drugih fakultativnih bakterija kroz fermentaciju rbHPK influenta koji, kako je definisano ranije, predstavlja rastvorenu degradabilnu organsku materiju koja može biti lako asimilovana od strane biomase. Većina dostupnih volatilnih masnih kiselina su u formi acetata. U zavisnosti od hidrauličkog vremena zadržavanja anaerobne zone, neki koloidni i čestični HPK je takođe hidrolizovan i konvertovan do sirćetne/propionske kiseline, ali je količina mnogo manja od one koja potiče od rbHPK. Korišćenjem energije od skladištenih polifosfata, PAOs asimiluju acetat i produkuju intracelularni poli-β-hidroksialkanoat (PHA) kao skladištene produkte. Tipični PHA su poli-β-hidroksibutirat (PHB) i poli-hidroksivalerat (PHV). Nešto glikogena sadržanog u ćeliji se takođe koristi za skladištenje PHA. Istovremeno sa usvajanjem sirćetne/propionske kiseline odvija se oslobađanje ortofosfata ($O\text{-}PO_4$), kao i jona magnezijuma, kalijuma i kalcijuma. Sadržaj PHA u PAO raste dok sadržaj polifosfata opada.

Procesi koji se dešavaju u nizvodnoj aerobnoj ili anoksičnoj zoni. Glavni procesi koji se dešavaju nizvodno su:

1. Skladišteni PHA je metabolisan, obezbeđujući energiju iz procesa oksidacije i ugljenika za novi ćelijski rast.
2. Nešto glikogena je produkovano u metabolizmu PHA.
3. Energija oslobođena iz oksidacije PHA je korišćena da formira polifosfatne veze u skladištenju ćelija tako da je rastvoreni ortofosfat (O-PO_4) uklonjen iz rastvora i inkorporiran u polifosfate unutar bakterijske ćelije. Ćelijski rast se takođe dešava usled korišćenja PHA i nova biomasa sa visokom količinom skladištenog polifosfata se takođe računa za uklanjanje fosfora.
4. Kako se deo biomase odbacuje, skladišteni fosfor je uklonjen iz reaktora biotretmana na finalno odlaganje sa otpadnim muljem.
5. Ovi procesi se takođe mogu odvijati u nizvodnim anoksičnim zonama pre anaerobne zone, ako postoje PAO vrste koje mogu koristiti nitrat i nitrit kao elektron akceptore za oksidaciju supstrata.

Biohemijski modeli su korišćeni da se opiše interakcija između usvajanja acetata, polifosfata i skladištenja PHA u anaerobnim i aerobnim zonama i njihov prikaz je dat na slici 128. U anaerobnoj zoni, energija je zahtevana za transport acetata preko ćelije i konverzije do acetil-koenzima A (acetil-CoA). Kako ćelija koristi energiju, adenozin trifosfat (ATP) je konvertovan u adenozin di-fosfat (ADP). ADP je regenerisan do ATP uz pomoć hidrolize skladištenog polifosfata sa oslobađanjem katjona metala radi ravnoteže naelektrisanja, obično kalijuma i magnezijuma. PHA je produkovan iz acetil-CoA i redukcione sposobnosti omogućene degra-dacijom glikogena kroz Embden-Mejerhofov ili Entner-Doudorofov proces. Glikoliza takođe obezbeđuje nešto ATPa za produkciju acetil-CoA. U aerobnoj zoni PAOs koriste skladišteni PHA kao izvor energije i ugljenika za ćelijski rast. Metabolizam PHA rezultuje ćelijskim rastom, produkcijom glikogena glukoneogenezom i proizvodnjom energije kroz transport elektrona fosforilacijom sa kiseonikom ili nitrat/nitritom kao krajnjim elektron akceptorom. Sa proizvedenom energijom, sinteza polifosfata se dešava sa usvajanjem ortofosfata i katjona metala iz rastvora.



Slika 128. Biohemijski model oslobađanja i uklanjanje fosfora od strane PAOs: (a) u anaerobnim uslovima i (b) u aerobnim uslovima.

Mikrobiologija. Izolacija PAOs nije bila uspešna, ali kroz upotrebu molekularnih tehnika identifikovani su PAOs u grupi *Rhodocyclus* u *Betaproteobacteria* i nazvane su „*Candidatus Accumulibacter Phosphatis*“, koje su naknadno podeljene u *Accumulibacter* Tip I i Tip II. Tip I

NOT COPY

može da koristi nitrat ili nitrit kao elektron akceptor i naziva se denitrifikujući PAOs (DPAOs). Kompletan genom *A. Phosphatis* je sekvencionisan kako bi se obezbedile vredne informacije o osobinama gena i metabolizmu. *Tetrasphaera* povezani PAO unutar *Actinobacteria* je nađen na postrojenjima za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda, sa većom zastupljenošću na postrojenju za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda[82]. *Tetrasphaera* ne skladišti PHA, preferišući amino kiseline i može koristiti nitrat, ali ne i nitrit uz kiseonik kao elektron akceptor.

Kompetitivni organizam PAOs za usvajanje volatilnih masnih kiselina (VFA) pod anaerobnim uslovima se označavaju kao glikogen akumulirajući organizmi (GAOs). Termin GAOs je baziran na skladištenju glikogena pod aerobnim uslovima i potrošnji glikogena pod anaerobnim uslovima kako bi se obezbedila energija za usvajanje VFA i produkciju PHA u anaerobnoj zoni EBPR sistema. GAOs ne skladište polifosfate za energiju tokom usvajanja VFA i ne obezbeđuju EBPR. Jedan indikator da postoji kompetitivna GAOs populacija u EBPR sistemu je smanjen odnos oslobađanja fosfata i usvajanja acetata u anaerobnoj zoni do ispod tipične vrednosti od 0,50 g P/g acetata za PAOs.

GAOs su identifikovani kao fenotip koji pripada *Gammaproteobacteria* i nazvani su „*Candidatus Competibacter Phosphatis*“. Ovi i mnogi GAOs formiraju tetrade, što su krupne ćelije u grupacijama od po četiri. *Defluviicoccus vanus* je druga tetrada-formirajuća GAOs nađena u okviru *Alphaproteobacteria*, ali one se ne smatraju uobičajenim u EBPR postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda, kao što je to *Competibacter*. Svi GAOs identifikovani do sada su pokazali da su sposobni da koriste nitrat kao elektron akceptor uz kiseonik, ali samo *Competibacter* Tipa I može da koristi i nitrit.

Faktori koji utiču na kompeticiju između PAOs i GAOs uključuju sastav acetata i propionata u ulazu, pH, temperaturu i SRT. *Accumulibacter* su sposobne da koriste acetat i propionat pri sličnim brzinama i prevaziđu *Competibacter* sa samo prisutnim propionatom usled u velikoj meri smanjenog usvajanja propionata u odnosu na acetat od strane *Competibacter*. Ipak, *Alphaproteobacteria* GAOs konzumira propionat brže nego acetat i stoga se može meriti sa PAOs. Strategija naizmeničnog unosa VFA između acetata i propionata gotovo u potpunosti eliminiše GAOs, kako *Accumulibacter* može da se nadmeće sa *Competibacter* pri unosu propionata i sa *Alphaproteobacter* pri unosu acetata. pH vrednosti iznad 7 favorizuju rast PAOs u odnosu na GAOs, sa pH vrednosti iznad 7,5 koje je najoptimalnije za PAOs. Kritična vrednost pH od 7,25 je vrednost ispod koje je favorizovan rast GAO usled bržeg anaerobnog usvajanja VFA pri niskim pH. Efikasnost EBPR opada u velikoj meri kada se pH snizi od 7,0 na 6,5. Dobra efikasnost EBPR je zapažena pri temperaturi od 5°C. Na temperaturama od 10°C i niže, PAOs su u velikoj meri favorizovani u odnosu na GAOs, nezavisno od pH. Na osnovu metaboličkog modela za PAOs i GAOs, nađeno je da na temperaturama između 20 i 30°C, GAOs dominiraju u odnosu na PAOs, osim ako je pH ≥ 7,5 ili se koristi povoljan odnos acetata i propionata u ulazu (75:25 ili 50:50, respektivno). Na temperaturama ispod 15°C i iznad 30°C, GAOs imaju mnogo niže brzine rasta i zahtevaju duže SRT aerobnog tanka u odnosu na PAO. Dominantna GAOs populacija prelazi u dominantnu PAOs populaciju na 30°C smanjenjem aerobnog SRT od 6 do 1,8 dana.

DO NOT COPY

Druga razmatranja procesa za EBPR. Ukoliko značajna količina rastvorenog kiseonika ili nitrata uđe u anaerobnu zonu, VFAs mogu biti potrošene pre nego što su usvojene od strane PAOs, i efikasnost tretmana će biti ometena usled nižeg rasta PAOs. Biološko uklanjanje fosfora nije korišćeno u sistemima koji su dizajnirani sa nitrifikacijom bez uključivanja načina za denitrifikaciju kako bi se minimizovala količina nitrata u toku povratnog mulja ka anaerobnoj zoni. Oslobađanje fosfora od strane PAOs u sistemu EBPR ili u rukovanju otpadnim muljem može imati negativan uticaj na efikasnost uklanjanja fosfora na postrojenju za tretman otpadnih voda. Kada je mešana tečnost koja sadrži PAOs, ili u EBPR procesu ili u preradi otpadnog mulja, držana pod anaerobnim uslovima, doći će do oslobađanja fosfora. Oslobađanje ortofosfata ($O\text{-}PO_4$) je moguće čak i bez dodatka acetata kako bakterija koristi skladišteni polifosfat kao izvor energije. Oslobađanje $O\text{-}PO_4$ se takođe može dogoditi nakon produženog kontaktnog vremena u anaerobnoj ili anoksičnoj zoni EBPR sistema u odsustvu VFA. Ipak, pošto otpuštanje nije u vezi sa usvajanjem acetata ili propionata sa skladištenjem PHA za kasniju oksidaciju, fosfor može biti usvojen u aerobnoj zoni. Oslobađanje $O\text{-}PO_4$ pod ovim uslovima se naziva sekundarnim oslobađanjem, koje može voditi nižoj efikasnosti uklanjanja fosfora u biološkom procesu. Povratni tok od procesa rukovanja otpadnim muljem korišćenim u EBPR sistemima može sadržati visoke nivoe fosfora ukoliko rukovanje muljem uključuje anaerobna vremena zadržavanja, kao što su ona u gravitacijskim ugušćivačima i obezvodnjavanju nakon anaerobne digestije. Dodatno, fosfor se oslobađa destrukcijom biomase u aerobnoj digestiji. Nekontrolisana precipitacija struvita u sporednom sistemu cevi je takođe čest problem u EBPR postrojenjima koje koriste digestore.

Stehiometrija unapređenog biološkog uklanjanja fosfora. Na osnovu opisa mehanizma uklanjanja fosfora, PAOs uklanjaju druge dve komponente iz ulaza otpadne vode kako bi podržale svoj rast i uklanjanje fosfora putem otpadnog mulja iz EBPR sistema: (1) katjone metala i (2) VFA kao acetat ili propionat. Preporučeni molarni odnos P/Mg/K je dat kao 1,0/0,33/0,33 respektivno. Sa uzimanjem u obzir usvajanja kalcijuma, preporučeni molarni odnos P/Mg/K/Ca od 1/0,28/0,26/0,09, respektivno. Na osnovu molarnih odnosa, 0,63 g drugih neorganskih komponenti je dodato u masu otpadnog mulja po gramu fosfora, kao P, uklonjenog od strane PAOs. Povećanje u zapremini mulja je minimalno usled gustih flokula formiranih od strane PAOs. VSS/TSS odnos za obogaćene PAO sisteme može biti nizak u nivou 60 do 65% u poređenju do 85% za obične heterotrofe. Većina komunalnih otpadnih voda ima dovoljnu količinu metalnih katjona potrebnu od strane PAOs, ali se mora voditi računa sa se obezbedi dovoljna količina u primenama u industriji. Usvajanje acetata ili propionata u anaerobnoj zoni je kritično u određivanju količine PAOs koja može biti produkovana i, samim tim, količine fosfora koja može biti uklonjena ovim putem. Količina uklonjenog fosfora biološkim skladištenjem može biti procenjena iz količine brHPK koja je dostupna u influentu otpadne vode pretpostavljajući frakciju rbHPK koja može biti konvertovana do acetata u kratkom anaerobnom hidrauličnom retencionom vremenu τ. Sledeće pretpostavke su korišćene da se proceni stehiometrija biološkog uklanjanja fosfora: (1) približno 1,0 g acetata HPK/g rbHPK fermentisanog će biti proizvedeno kako je većina fermentovanog HPK konvertovano u VFA usled niskog ćelijskog prinosa fermentacionog procesa, (2) ćelijski prinos od 0,45 gVSS/g acetat HPK konzumirane od strane PAOs, i (3) ćelijski sadržaj fosfora 0,20 do 0,30 gP/g VSS na 20°C. Korišćenjem ovih pretpostavki oko 7 do 11 g rbHPK će biti zahtevano za uklanjanje 1 g fosfora EBPR mehanizmom. Stvarne vrednosti u EBPR sistemima mogu biti u opsegu od 8 do 20 gP/g rbHPK, u zavisnosti od relativnih GAOs i PAOs populacija i frakcije acetata u rbHPK

DO NOT COPY

influenta. Drugo uklanjanje bHPK u sistemima sa aktivnim muljem će rezultovati u dodatnom uklanjanju fosfora normalnom ćelijskom sintezom. Bolji učinak za sisteme biološkog uklanjanja fosfora je postignut kada je rbHPK ili acetat dostupan u stabilnom tempu. Periodi „gladovanja" ili niske rbHPK koncentracije rezultuju u promenama u intracelularnim skladišnim rezervama glikogena, PHA i polifosfata i brzo vode do smanjene efikasnosti uklanjanja fosfora.

Kinetika rasta. Kinetika rasta biološkog fosfora je u istom redu veličine kao i druge heterotrofne bakterije. Unapređeno biološko uklanjanje fosfora može biti održano u anaerobnim/aerobnim sistemima na aerobnim SRT većim od 2,5 dana na 20°C. Maksimalna specifična brzina rasta na 20°C je data kao 0,95 g/g·d.

Faktori životne sredine. Efikasnost sistema ne zavisi od rastvorenog kiseonika sve dok je koncentracija rastvorenog kiseonika u aerobnoj zoni iznad 1,0 mg/l. Efekat pH koji se primarno odnosi na PAO u odnosu na GAOs distribuciju populacije je dat u predašnjem tekstu. Denitrifikujući PAOs mogu da koriste nitrit kao elektron akceptor zajedno sa nitratom u anoksičnoj zoni za oksidaciju intracelularnog PHA. Ipak, koncentracije nitrita veće od 2,0 g/m^3 su inhibirajuće za usvajanje fosfata i pod aerobnim i anaerobnim uslovima, sa većim efektom pod aerobnim uslovima. Na 6,0 g/m^3, aerobni unos fosfata od strane PAOs je značajno ograničen.

7.6.1 Opšta razmatranja procesa dizajna

Većina procesa u glavnom toku opisana za unapređeno biološko uklanjanje fosfora inkorporira neophodan anaerobni kontakt između otpadne vode influenta i aktivnog mulja praćen anoksičnom ili aerobnom zonom za biooksidaciju uskladištenih intracelularnih poli-β-hidroksialkanoata (PHA) i usvajanjem fosfora od strane PAOs. U svetlu ovih osnovnih zahteva, razmatranja dizajna procesa za EBPR procese uključuju (1) potrebe sistema za prečišćavanje otpadnih voda; (2) karakteristike otpadne vode influenta; (3) anaerobno vreme kontakta; (4) dodatni izvor VFAs; (5) SRT; i (6) aerobnu zonu i aeracioni dizajn. Radni faktori koji uključuju (a) efekat dodatka nitrata i kiseonika u anaerobnu kontaktnu zonu; (b) obradu otpadnog mulja; i (c) alkalitet i pH, su razmatrani posebno. Tipični parametri korišćeni pri dizajnu EBPR procesa su prikazani u tabeli 37.

Potrebe procesa prečišćavanja otpadnih voda. Specifični detalji dizajna procesa su pod uticajem zahteva u pogledu koncentracija azota i fosfora u efluentu. Pored odabira konfiguracije procesa, potrebe tretmana utiču na dizajn SRT, faze reaktora i koncentraciju rastvorenog kiseonika, potrebu za dodatkom ugljenika i metode rukovanja otpadnim muljem.

Karakteristike otpadne vode. Pošto je EBPR pod uticajem karakteristika otpadne vode influenta, uključujući rbHPK i VFAs, merenje ovih konstituenata je esencijalno da se utvrde performanse dizajna EBPR sistema. Količina unapređenog biološki uklonjenog fosfora je direktno vezana za količinu acetata i propionata usvojenh od strane PAOs u anaerobnoj kontaktnoj zoni i konvertovanih u skladišne ugljenične produkte koji obezbeđuju energiju i rast u naknadnim anoksičnim i aerobnim zonama. Minimalni odnosi otpadne vode influenta za postizanje koncentracije rastvorljivog fosfora u efluentu manje od 0,50 mg/l u EBPR sistemu su: VFA:P – 8; rbHPK:P – 18; BPK:P – 30 i HPK:P – 60. Pošto su acetat i propionat supstrati konzumirani od

DO NOT COPY

strane PAOs u anaerobnoj kontaktnoj zoni, odnos VFA prema P pruža dobro predviđanje o količini P koja može biti uklonjena. Količina VFA dostupna PAOs-ima u anaerobnoj kontaktnoj zoni je veća od koncentracije VFA u otpadnoj vodi influenta usled fermentacije i drugog rbHPK u otpadnoj vodi.

Tabela 37. Tipični parametri dizajna uobičajeno korišćeni u procesima biološkog uklanjanja fosfora

Parametri dizajna/ proces	SRT, d	MLSS, mg/l	τ, h			RAS u % od influ-enta	Interna recirkulacija, % od influenta
			Anaerob-na zona	Anoksič-na zona	Aerobna zona		
A/O	2-5	3000-4000	0,5-1,5	-	1-3	25-100	
A^2/O	5-25	3000-4000	0,5-1,5	1-3	4-8	25-100	100-400
Modifikovani Bardenpho	10-20	3000-4000	0,5-1,5	1-3	4-12	50-100	200-400
				(1. faza)	(1. faza)		
				2-4	0,5-1		
				(2. faza)	(2. faza)		
UCT	10-25	3000-4000	1-2	2-4	4-12	80-100	200-400
							(anoksični)
							100-300
							(aerobni)
VIP	5-10	2000-4000	1-2	1-2	4-6	80-100	100-200
							(anoksični)
							100-300
							(aerobni)
SBR	20-40	3000-4000	1,5-3	1-3	2-4		
Phostrip	5-20	1000-3000	10-12		4-10	50-100	10-20

Anaerobno vreme kontakta. Anaerobni kontakt od strane PAOs i dostupnost VFA su najkritičniji elementi dizajna EBPR procesa. Acetat i propionat se brzo usvajaju sa vremenom zadržavanja od 0,25 do 1,0 časa za adekvatnu fermentaciju rbHPK. Kako bi se uzela u obzir koncentracija MLVSS u anaerobnoj kontaktnoj zoni, 1 dan SRT je preporučeno za dizajn anaerobne kontaktne zone. Ukoliko je anaerobno vreme kontakta suviše dugo, može doći do *sekundarnog oslobađanja* fosfora, što nije u vezi sa usvajanjem acetata. Kada dođe do sekundarnog oslobađanja fosfora, PAOs nisu akumulisali polihidroksilalkanoate (PHA) za naknadnu oksidaciju u aerobnoj zoni. Polihidroksibutirat obezbeđuje energiju za usvajanje i skladištenje fosfora.

Dodatne volatilne masne kiseline. Učinak EBPR sistema je veoma lokal-specifično i zavisi od karakteristika otpadne vode i dizajna i rada postrojenja. Za otpadne vode sa relativno niskim odnosom koncentracija rbHPK/P u influentu, koncentracija rastvorenog fosfora u efluentu može premašiti 1,0 do 2,0 mg/l, pri čemu se koncentracije od 0,5 ili 1,0 mg/l u efluentu postižu sa otpadnim vodama većeg opterećenja. Dodatak VFA u anaerobnu kontaktnu zonu može rezultovati u koncentracijama rastvorenog fosfora u efluentu od 0,1 do 0,2 mg/l.

Dodatni izvor VFA. Dodatne VFA mogu biti obezbeđene uvođenjem prihvatljivog spoljnog izvora ugljenika ili proizvodnje *on-site* fermentacijom otpadnog mulja primarnog taložnika.

DO NOT COPY

Procesi fermentacije primarnog mulja produkuju VFA sa oko 50% acetata i 30% propionata. Prisustvo propionata pogoduje izboru PAOs pre glikogen-akumulirajućih organizama (GAOs). Ovakve procesne konfiguracije se koriste da se postigne koncentracija P u efluentu od 0,1 do 0,2 mg/l.

Procena SRT vrednosti i brzina produkcije VFA. SRT i brzina produkcije VFA može biti procenjena za fermentatore primarnog mulja izvođenjem masenog bilansa otpadnog mulja i povratnih tokova i koncentracije VSS i uzimajući u obzir vreme kontakta u tanku za fermentaciju mulja. Za sisteme sa kombinacijom fermenter/primarni taložnik, ukupno SRT fermentacije mulja je određeno kao:

$$SRT = SRT_{\text{mešani bazen}} + SRT_{\text{sloj mulja}};\quad SRT = r(T_f)t_c + \frac{f_d(d)(T_f)}{SOR} \tag{7-112}$$

$$T_f = \frac{Q}{Q_w} \tag{7-113}$$

gde su: r - odnos recirkulacionog toka primarnog taložnika u odnosu na protok influenta;

Q – protok influenta u primarnom taložniku, m^3/d;

Q_w – donji tok (protok) otpadnog mulja iz primarnog taložnika, m^3/d;

T_f – faktor ugušćivanja VSS influenta, koncentracija čvrste materije u donjem toku primarnog taložnika u odnosu na koncentraciju čvrste materije influenta;

t_c – vreme zadržavanja kontaktnog bazena sa mešanjem na osnovu rQ, d;

f_d – frakcija dubine sloja mulja u primarnom taložniku;

d – dubina primarnog taložnika, m;

SOR – brzina površinskog prelivnog toka primarnog taložnika, $m^3/m^2 \cdot d$.

Problemi neprijatnog mirisa, mešanja i akumulacije otpada u fermenterima se takođe moraju razmotriti pri zahtevima dizajna i rada.

Vreme zadržavanja čvrste materije. Efikasnost EBPR je pod uticajem procesa aktivnog mulja, SRT dizajna i karakteristika otpadne vode. Dovoljno aerobnog SRT je potrebno za usvajanje P za efikasan EBPR sistem. SRT od ≥ 2,5 dana je potreban na 20°C i ≥ 4,0 dana na 10°C. Biološki sistem uklanjanja nutrijenata sa dužim SRT je manje efikasan za EBPR od dizajna sa kraćim SRT. Dva štetna efekta na efikasnost uklanjanja fosfora su u vezi sa lakše opterećenim procesima sa dugim SRT. Prvo, pri dužim SRT vrednostima dolazi do većeg endogenog raspada, a količina produkovane i odbačene biomase PAOs je manja, sa proporcionalnim smanjenjem uklanjanja fosfora. Drugo, pri dugim SRT vrednostima PAOs su u produženijoj endogenoj fazi, što će trošiti više njihovih intracelularnih skladišnih produkata. Ukoliko je intracelularni glikogen potrošen doći će do manje efikasnog usvajanja acetata i sladištenja PHA u anaerobnoj kontaktnoj zoni, čineći sveukupan EBPR proces manje efikasnim. Rad pri SRT koji je tek nešto duži od vremena potrebnog za nitrifikaciju pokazali su se najoptimalnijim za efikasan EBPR učinak.

Dizajn aerobne zone i aeracije. Konfiguracija aeracione zone i koncentracija rastvorenog kiseonika utiču na efikasnost EBPR usvajanja fosfora i koncentraciju rastvorenog fosfora u efluentu. Koncentracija rastvorenog kiseonika ≥ 1,5 mg/l je potrebna u prvoj fazi fazne aerobne

DO NOT COPY

zone ili će efikasnost uklanjanja P biti kompromitovana. Viša efikasnost uklanjanja dešava se u faznoj aerobnoj zoni u poređenju sa jednostrukim aerobnim reaktorom usled kinetike prvog reda u pogledu usvajanja fosfora. Brzina usvajanja fosfora je funkcija uskladištene koncentracije PHA, rastvorenog kiseonika u masi tečnosti i koncentracije O-PO_4 i koncentracije biomase PAOs. Fazni aerobni reaktor ima više koncentracije uskladištenog PHA i O-PO_4 u uzvodnim fazama što će potom imati veće brzine usvajanja fosfora vodeći ka mnogo manjim koncentracijama O-PO_4 u finalnoj fazi. Brzina usvajanja O-PO_4 je tipično modelovana sa sledećim izrazom:

$$R_p = q_{pp}\left(\frac{S_0}{K_{O_2}+S_{O_2}}\right)\left(\frac{S_{PO_4}}{K_{PO_4}+S_{PO_4}}\right)\left[\frac{\frac{X_{PHO}}{X_{PAO}}}{K_{PHA}+\frac{X_{PHA}}{X_{PAO}}}\right]\left[\frac{K_{max}-\frac{X_{pp}}{X_{PAO}}}{K_{ipp}+K_{max}-\frac{X_{pp}}{X_{PAO}}}\right]X_{PAO} \quad (7\text{-}114)$$

gde su: Rp – brzina usvajanja O-PO_4, g/m^3·d;
q_{pp} – maksimalna brzina usvajanja O-PO_4, g/m^3·d;
S_{O2} – koncentracija rastvorenog kiseonika, g/m^3;
K_{O2}, K_{PO4}, K_{PHA} – koeficijenti polu-brzine, g/m^3;
S_{PO4} – koncentracija O-PO_4, g/m^3;
X_{PHA} –koncentracija uskladištenog PHA, g/m^3;
X_{PAO} – koncentracija organizama koji akumuliraju fosfor, g/m^3;
X_{pp} – koncentracija uskladištenog fosfora u PAOs, g/m^3;
K_{max} – maksimalna specifična količina uskladištenof fosfora u PAOs, g/g; i
K_{ipp} – inertan fosfor koji se ne ispušta u PAOs, g/g.

7.6.2 Radni faktori koji utiču na unapređeno biološko uklanjanje fosfora

Pored karakteristika otpadne vode influenta i prethodno pomenutih faktora, postoje brojni radni faktori koji utiču na učinak EBPR procesa uključujući uticaj dodatka nitrata i kiseonika u kontaktnoj zoni, proces obrade otpadnog mulja i alkalitet i pH procesa.

Efekat dodatka nitrata i kiseonika u anaerobnu kontaktnu zonu. Pojava nitrata i rastvorenog kiseonika u uzvodnim i povratnim tokovima u anaerobnu kontaktnu zonu mora biti izbegnuta gde god je moguće. Povratni tok vode za pranje filtra sadrži rastvoreni kiseonik i treba biti usmeren u aerobnu zonu umesto u anaerobnu ili anoksičnu zonu. Povratni tokovi sa značajnom koncentracijom rastvorenog kiseonika i nitrata mogu imati štetan efekat na učinak procesa. Druge heterotrofne bakterije mogu konzumirati rbHPK u anaerobnoj kontaktnoj zoni koristeći rastvoreni kiseonik ili NO_3-N kao elektron akceptore, ostavljajući manje rbHPK za održavanje rasta PAOs za efikasni učinak EBPR. Količina rbHPK konzumiranog od strane NO_3-N i rastvorenog kiseonika koji ulaze u anaerobnu kontaktnu zonu mogu biti određeni iz jednačina 7-115 i 7-116, u kojima je prinos sinteze korišćen umesto neto prinosa. Prinos sinteze je 0,45 gVSS/g HPK sa kiseonikom kao elektron akceptorom. Sa nitratom kao elektron akceptorom, procenjeno je da je prinos 70% od onog sa kiseonikom ili 0,32 gVSS/g HPK. Stoga,

DO NOT COPY

odnos konzumiranog rbHPK u odnosu na nitratni azot ili kiseonik koji su dostupni u anaerobnoj kontaktnoj zoni je prikazan na sledeći način:

$$\text{Nitrat: } \frac{\text{g rbHPK}}{\text{g NO}_3 - \text{N}} = \frac{2{,}86}{1 - 1{,}42\left(0{,}32\ \text{g}\frac{\text{VSS}}{\text{g}}\text{HPK}\right)} = 5{,}2 \qquad (7\text{-}115)$$

$$\text{Kiseonik: } \frac{\text{g rbHPK}}{\text{g O}_2} = \frac{1}{1 - 1{,}42\left(0{,}45\ \text{g}\frac{\text{VSS}}{\text{g}}\text{HPK}\right)} = 2{,}8 \qquad (7\text{-}116)$$

rbHPK u otpadnoj vodi influenta dodat u anaerobnu zonu će najverovatnie biti uklonjen od strane bakterija korišćenjem kiseonika i nitrata pre nego što bude dostupan za biološko uklanjanje fosfora.

Obrada otpadnog mulja. Pošto je fosfor sadržan u otpadnom mulju iz EBPR procesa, u obzir se moraju uzeti metode obrade otpadnog mulja i potencijal recirkulacije viška količine fosfora nazad u EBPR proces. Dalje, primećeno je da bioostatak iz anaerobnih digestora od otpadnog mulja iz EBPR sistema ispoljava slabe karakteristike obezvodnjavanja uključujući niski sadržaj čvrste materije u muljnom kolaču i visoku upotrebu polimera. Uzrok problema pri obezvodnjavanju može biti u vezi sa povećanim odnosom monovalentnih prema dvovalentnim katjonima. U EBPR mulju digestora odnos monovalentnih ka dvovalentnim katjonima može porasti pošto postoje veće proporcije kalijuma, u poređenju sa kalcijumom i magnezijumom, sa oslobađanjem fosfora od strane PAOs pod anaerobnim uslovima.

Alkalitet i pH. pH vrednosti veće od 7,0 mogu favorizovati dominaciju PAOs pri njihovoj kompeticiji sa GAOs za acetat obezbeđen iz otpadne vode influenta i onaj produkovan u anaerobnom kontaktnom tanku. Da bi se osiguralo da je pogodan pH dostupan za efikasan učinak EBPR, treba izračunati ravnotežu alkaliteta, uzimajući u obzir koncentraciju alkaliteta u influentu, alkalitet konzumiran tokom nitrifikacije i alkalitet produkovan denitrifikacijom. Mora se razmotriti i dodatak alkaliteta, posebno za radne temperature između 20 i 30°C, gde su GAOs kompetitivniji.

7.6.3 Procesi za unapređeno biološko uklanjanje fosfora

Veći broj EBPR dizajna procesa je razvijeno i primenjeno na PPOV; odabir dizajna zavisi od procesa tretmana otpadne vode i postojeće opreme pre instalacije EBPR, karakteristika otpadne vode i potreba tretmana. Obično je EBPR izvršen u glavnom toku, ali proces u sporednom toku, kao što je Phostrip, može danas biti interesantniji na PPOV gde su instalisani sistemi za povraćaj struvita. Tri različite EBPR procesne konfiguracije su korišćene, a i primene u kojima:

1. se ne zahteva nitrifikacija;
2. zahteva se nitrifikacija sa visokim odnosom BPK/P u otpadnoj vodi influenta i
3. zahteva se nitrifikacija sa niskim odnosom BPK/P u otpadnoj vodi influenta.

DO NOT COPY

Uklanjanje fosfora bez nitrifikacije. Termin *Phoredox* je korišćen da predstavi bilo koji proces sa anaerobnom/aerobnom sekvencom kako bi se unapredio EBPR. Phoredox proces se takođe označava kao A/O (anaerobni/aerobni) proces. Istaloženi i ugušćeni mulj je vraćen u anaerobni reaktor. Do nitrifikacije ne dolazi u značajnoj meri u A/O procesu, pošto je dizajniran sa niskim aerobnim SRT vrednostima od 2 do 3 dana na 20°C i 4 do 5 dana na 10°C. Ovi relativno niski SRT su adekvatni za rast i odgovarajući učinak PAOs. Iako su EBPR procesi izvođeni u sistemima sa aktivnim muljem bez nitrifikacije, kombinovano biološko uklanjanje azota i fosfora je favorizovano kako bi se smanjio negativni uticaj nitrata na učinak EBPR i redukovali zahtevi za energijom.

Uklanjanje fosfora sa nitrifikacijom i visokim odnosom BPK/P u otpadnoj vodi influenta. Za primene gde je nitrifikacija neophodna za postizanje zahteva pri ispuštanju, nitrat može biti prisutan u povratnom toku aktivnog mulja u anaerobnu kontaktnu zonu EBPR procesa i može biti štetan za učinak EBPR. Druge ne-PAOs heterotrofne bakterije će koristiti nitrat u anaerobnoj zoni za konzumiranje rbHPK za redukciju nitrata, ostavljajući manje rbHPK dostupnog za PAOs. Sa manje dostupnog rbHPK, dolazi do manjeg rasta PAOs i nižeg uklanjanja fosfora EBPR-om. Ukoliko ne dođe do uklanjanja nitrata sa nitrifikacionim sistemom, EBPR nije moguć. Čest proces za uklanjanje nitrata je modifikovani Ludzack-Ettinger (MLE) proces, i kada mu prethodi anaerobna kontaktna zona za EBPR, označava se kao A^2O (anaerobno-anoksični-aerobni) proces. U A^2O procesu, nitrat je uklonjen anoksičnom/aerobnom sekvencom, ali povratni aktivni mulj (RAS) recirkulisan u anaerobnu zonu još uvek sadrži nitrat. Ukoliko otpadna voda ima visok povoljan odnos BPK/P (obično veći od 30/1) najverovatnije će biti dovoljne rbHPK i za uklanjanje nitrata i dovoljno PAOs rasta. Za slabije opterećene otpadne vode i otpadne vode sa niskim odnosom BPK/P, količina rbHPK u influentu konzumirana od strane heterotrofnih denitrifikujućih bakterija je takva da nema dovoljno preostalog rbHPK da podrži količinu rasta PAO neophodnu za uklanjanje željene količine fosfora u influentu.

Uklanjanje fosfora sa nitrifikacijom i niskim odnosom BPK/P u otpadnoj vodi influenta. U nekim primenama neophodno je imati veoma malo ili ništa nitrata u povratu mešane tečnosti u anaerobnu kontaktnu zonu, tako da sav rbHPK može biti korišćen od strane PAOs da bi se dobio željeni stepen EBPR. Odsustvo nitrata u mešanoj tečnosti u povratu u anaerobnu kontaktnu zonu je poželjno za EBPR sa slabo opterećenom otpadnom vodom, niskim odnosom BPK/P i/ili za cilj tretmana za maksimalnim uklanjanjem fosfora bez dodatka hemikalija. Proces Kejptaun Univerziteta (UCT) je čest EBPR proces koji je korišćen u anoksično/aerobnom procesu uklanjanja azota da bi se sprečio dodatak nitrata u anaerobnu kontaktnu zonu. U ovom procesu povratni aktivni mulj je usmeren u anoksičnu zonu umesto u anaerobnu kontaktnu zonu. Povratna mešana tečnost u anaerobnu kontaktnu zonu je uzeta iz anoksične zone ili efluenta gde je koncentracija nitrata obično ispod 0,50 mg/l.

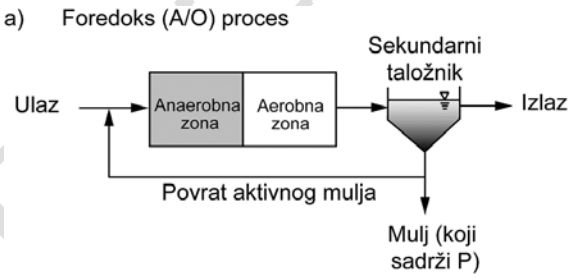
Uklanjanje fosfora u sporednom toku. Phostrip proces je EBPR proces u sporednom toku u kojem je deo povratnog toka aktivnog mulja dodat u anaerobnu kontaktnu zonu. U nekim slučajevima deo glavnog toka otpadne vode influenta je usmeren u anaerobnu kontaktnu zonu sporednog toka da bi se obezbedio dodatni rbHPK. Do rasta PAOs dolazi u anaerobnoj kontaktnoj zoni usled usvajanja acetata iz fermentacije supstrata oslobođenog tokom lizije ćelija biomase povratnog aktivnog mulja i iz rbHPK iz otpadne vode, ukoliko je dodat. Dolazi do odvajanja tečno-čvrsto obično gravitacijskim ugušćivanjem kao dela anaerobne kontaktne

DO NOT COPY

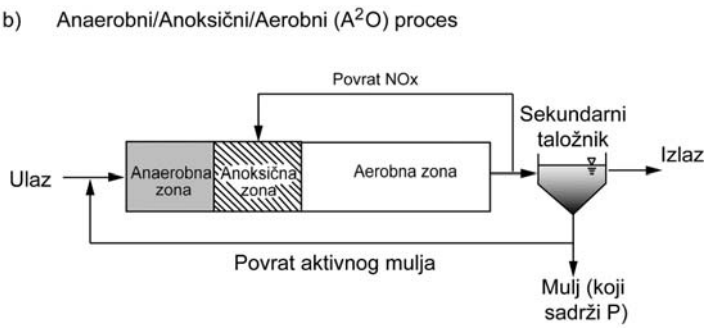
zone, a tečnost koja sadrži oslobođeni stripovani fosfor se tretira zasebno pre povraćaja u glavni tok procesa. Tečnost bogata fosforom je obično tretirana krečom ili solima metala za precipitaciju fosfora, ali može umesto toga biti dodata u proces povraćaja struvita. Rezidualna biomasa je dodata nazad u glavni tok procesa sa povratnim tokom aktivnog mulja gde PAOs usvajaju fosfor iz otpadne vode influenta. PAOs imaju efikasnije usvajanje fosfora iz influenta pošto ne moraju da usvajaju sav fosfor oslobođen u anaerobnoj kontaktnoj zoni, kao što je to slučaj u glavnom toku. U Phostrip procesu, efikasnost uklanjanja fosfora zavisi manje od rbHPK koncentracije influenta nego što je to slučaj u drugim unapređenim procesima za biološko uklanjanje fosfora. Varijante Phostrip procesa u sporednom toku su stekle popularnost za uklanjanje fosfora u formi struvita.

Opis procesa aktivnog mulja za uklanjanje fosfora. Odabir procesa za EBPR je veoma lokal specifično i brojni faktori moraju biti uzeti u obzir uključujući: (1) potrebnu koncentraciju fosfora u efluentu; (2) postojeći proces i opremu; (3) potrebe procesa za nitrifikacijom i uklanjanjem azota; (4) karakteristike otpadne vode; (5) povraćaj fosfora i (6) radne zahteve[19].

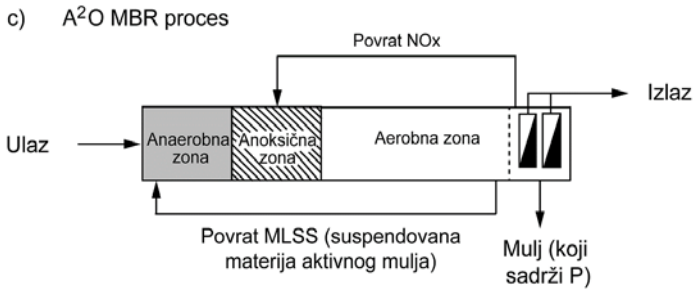
Šema Foredoks (A/O) procesa. Osnovna konfiguracija procesa za biološko uklanjanje fosfora sastoji se od anaerobne zone praćene aerobnom zonom. Barnard ga je identifikovao kao Phoredox (Foredoks) proces a takođe je označen kao anaerobno/oksični (A/O) proces.



Šema anaerobno/anoksični/aerobnog (A^2O) procesa. A^2O proces ima anoksičnu zonu između anaerobne i aerobne zone i korišćen je za EBPR sisteme koji imaju nitrifikaciju. Nitrat je recikliran iz aerobne zone u anoksičnu zonu za denitrifikaciju.



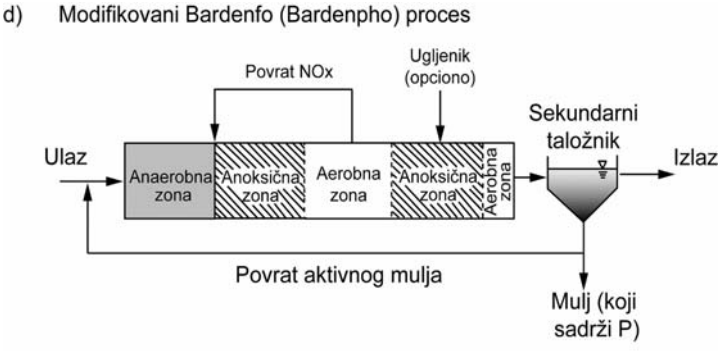
Šema A^2O MBR procesa. Uobičajeni pristup za inkorporiranje A^2O procesa u MBR.



DO NOT COPY

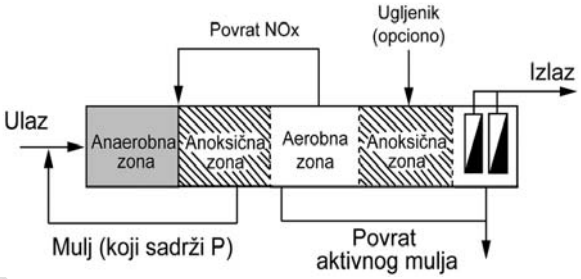
Šema modifikovanog Bardenpho (Bardenfo) procesa. Bardenfo proces može biti modifikovan za kombinovano uklanjanje azota i fosfora. 5-fazni sistem obezbeđuje anaerobnu, anoksičnu i aerobnu fazu za uklanjanje fosfora, azota i ugljenika.

d) Modifikovani Bardenfo (Bardenpho) proces



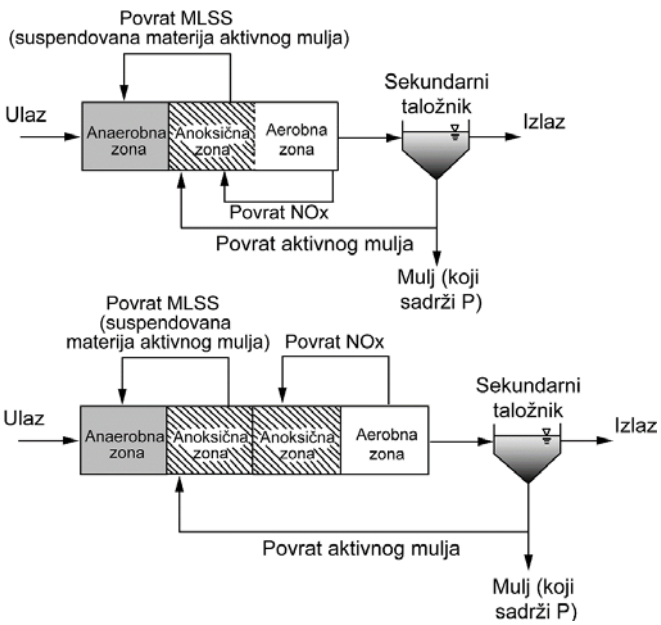
Šema modifikovanog Bardenpho (Bardenfo)-MBR procesa**.** Postanoksična zona je dodata na A^{2}O-MBR proces da bi se stvorio modifikovani Bardenpho-MBR proces. Dodatak ugljenika u sekundarnu anoksičnu zonu je takođe opciono. MBR postrojenje u punoj skali korišćenjem Bardenpho-MBR procesa može sadržati tri sistema recirkulacije.

e) Modifikovani Bardenfo (Bardenpho) – MBR proces



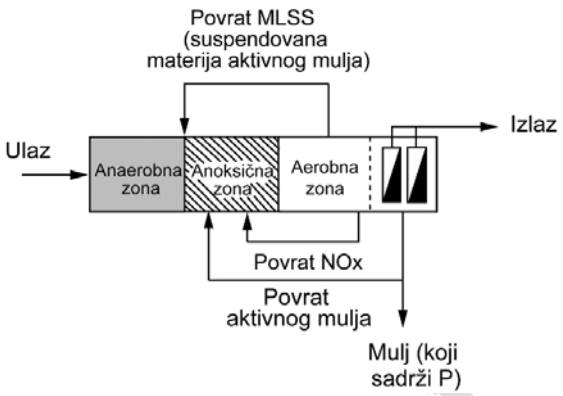
Šema UTC (Univerzitet Kejptaun) procesa. Proces je razvijen na Univerzitetu Kejptaun (Južna Afrika) da bi se minimizirao efekat nitrata koji ulazi u anaerobnu kontaktnu zonu u EBPR procesu koji tretira slabo opterećene otpadne vode. UTC proces ima tri povratna toka umesto dva kao što je to slučaj u A^{2}O procesu. Povratni aktivni mulj iz sekundarnog taložnika je usmeren u anoksičnu zonu umesto u anaerobnu zonu. Slično kao A^{2}O proces, interni povrat NO_x kreće se od aerobne zone u anoksičnu zonu.

f) Univerzitet Kejptaun (UCT) proces – standardni i modifikovani



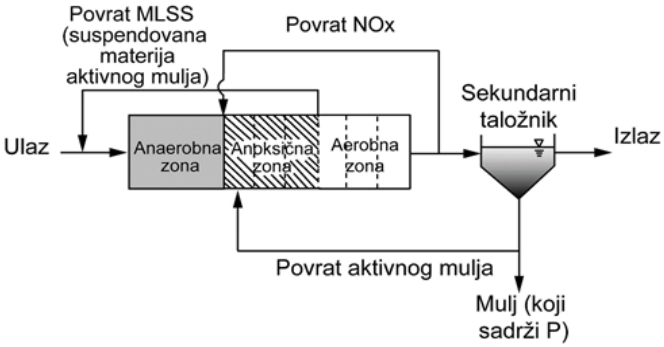
Šema modifikovanog UCT-MBR procesa takođe ima tri povratna toka, koja su primenjena na isti način kao u UCT procesu sa sekundarnim taložnikom. Povrat toka aktivnog mulja iz aerobnog membranskog separacionog tanka je usmeren u preanoksičnu zonu pri protoku od oko 6 puta većem od protoka influenta. NO_x produkovan u aerobnoj zoni je recirkulisan nazad u preanoksičnu zonu pri protoku 3 puta većem u odnosu na protok influenta.

g) Modifikovani UCT – MBR proces



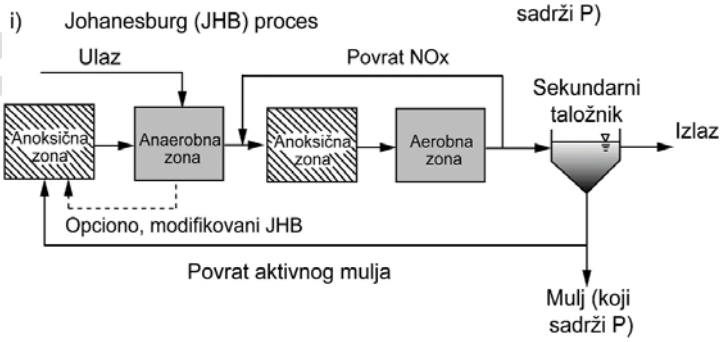
VIP proces je sličan A^2/O i UCT procesu osim povećanja broja faza i metoda korišćenih za povratne sisteme. U VIP procesu, sve zone su u vidu faza sastojeći se od najmanje 2 ćelije sa potpunim mešanjem u seriji. Povratni aktivni mulj je ispušten na ulaz u anoksičnu zonu zajedno sa povratom nitrata iz aerobne zone. Mešana tečnost iz anoksične zone je vraćena na početak anaerobne zone.

h) Virginia Initiative Plant (VIP) proces



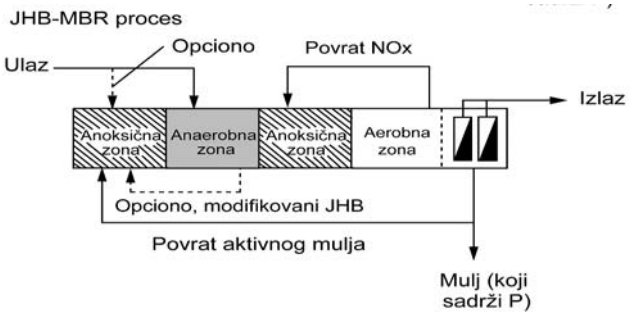
JHB proces vodi poreklo iz Johanesburga, Južna Afrika kao alternativa UCT ili modifikovanom UCT procesu da bi se minimizirao dodatak nitrata u anaerobnu zonu kako bi se maksimizirao EBPR za slabo opterećene otpadne vode. Povratni aktivni mulj je usmeren u anoksičnu zonu.

i) Johanesburg (JHB) proces



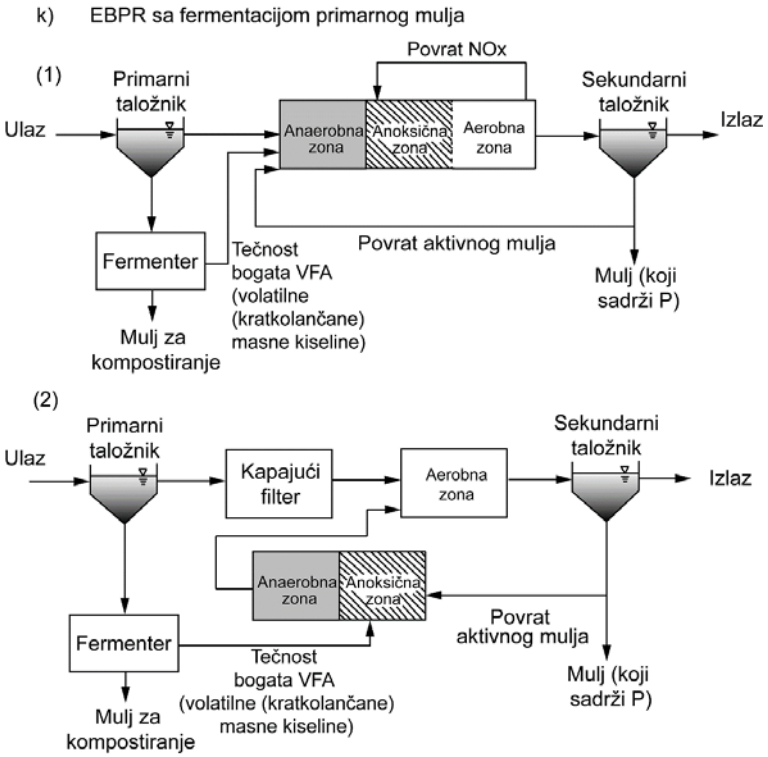
Šema JHB-MBR procesa. JHB proces može takođe biti inkorporiran u MBR sistem, takođe sa upotrebom dva povratna toka. Povratni aktivni mulj iz aerobnog membranskog separacionog tanka je usmeren u anoksičnu zonu u kojoj je nitrat redukovan endogenom respiracijom mešane tečnosti.

j) JHB-MBR proces

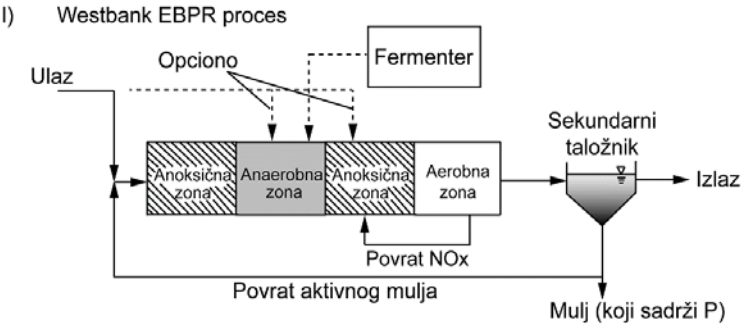


Šema EBPR sa fermentacijom primarnog mulja. Sistem (1) je korišćen na Kelowna PPOV i predstavlja tipičniju primenu. Tečnost od fermentacije je dodata u anaerobnu zonu EBPR procesa, koji takođe prima primarni efluent. Dodatne VFAs u tečnosti iz fermentera obezbeđuju više supstrata za rast PAOs kako bi se poboljšalo uklanjanje fosfora.

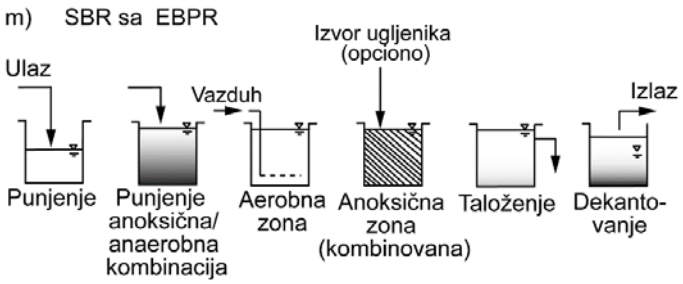
Sistem (2) je korišćen na OWASA postrojenju, koji ima tretman na kapajućem filtru pre aeracionog bazena sa aktivnim muljem. U ovom slučaju anaerobna kontaktna zona neophodna za EBPR prima tok bogat VFA iz fermentera primarnog mulja u povratnom toku aktivnog mulja, a ne nakon efluenta kapajućeg filtra koji ima veoma malo rbHPK.



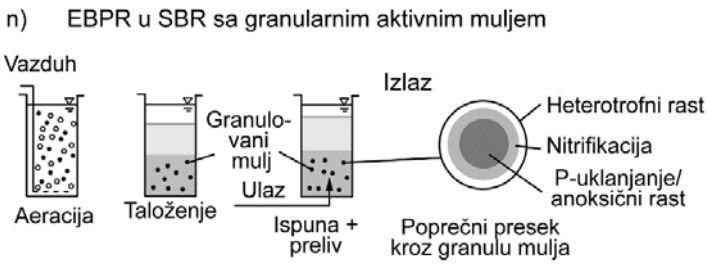
Šema Westbank EBPR procesa je dobio ime usled svoje lokacije u odnosu na druge EBPR procese korišćene u Kelownu, Britanskoj Kolumbiji, Kanadi. Anoksična/anaerobna/anoksična/aerobna sekvenca procesa i lokacije povratnih tokova su slične kao kod onih korišćenih u JHB procesu.



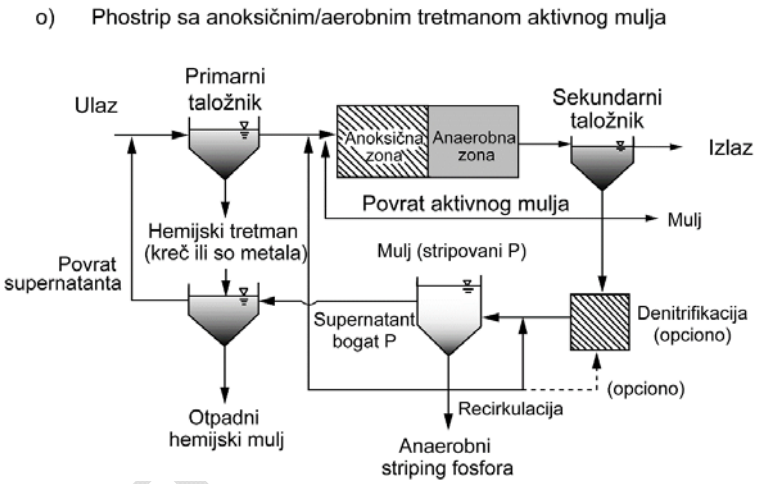
Šema SBR sa EBPR. Ukoliko je dovoljno nitrata uklonjeno tokom rada SBR, anaerobni reakcioni period može biti razvijen tokom perioda punjenja SBR za fermentaciju rbHPK i usvajanje VFA od strane PAOs.



Šema EBPR u SBR sa granulovanim aktivnim muljem. SBR sistem sa granulovanom aktivnim muljem je obećavajuća nova tehnologija. Kao rezultat dizajn i rad EBPR-SBR je različit od konvencionalnog SBR-a.



Šema phostrip-a sa anoksičnim/aerobnim tretmanom aktivnim muljem. Phostrip proces je u suštini anaerobno/aerobni EBPR proces sa stripingom fosfora iz PAOs. Za anoksične/aerobne procese recirkulacija može biti održavana u anoksičnom reaktoru za denitrifikaciju pre njenog dodatka u tank za striping.



7.7 Anaerobna fermentacija i oksidacija

Anaerobne biološke reakcije uključuju specijalizovane bakterije i arheje koje koriste veliki broj elektron akceptora u odsustvu molekulskog kiseonika za proizvodnju energije. Ovo uključuje procese nitrat/nitrit redukcije do gasovitog azota, procese fermentacije da bi se produkovale volatilne masne kiseline za upotrebu u unapređenom biološkom uklanjanju fosfora, anaerobni kontakt za usvajanje acetata i propionata pri unapređenom biološkom uklanjanju fosfora, anaerobnu oksidaciju organske materije u komunalnoj i industrijskoj otpadnoj vodi, anaerobnu digestiju otpadnog mulja i anaerobnu digestiju drugih organskih otpada. Anaerobni procesi tretmana otpadnih voda uključuju suspendovani rast, fiksirani rast sa tokom na gore i na dole, fiksirani rast u fluidizovanom sloju, sloj mulja sa tokom na gore, lagune, suspendovani rast sa membranskom separacijom i mnoge druge procese.

Prednosti anaerobnog procesa prečišćavanja otpadnih voda. Anaerobni tretman je korišćen kao alternativa aerobnom tretmanu za primene koje variraju od niskih do ekstremno visokih opterećenja. U tabeli 38 su navedene prednosti i mane anaerobnog procesa. Glavne prednosti anaerobnih procesa fermentacije i oksidacije su niži prinos biomase i proizvodnja energije u obliku metana iz biološke konverzije organskog supstrata, manja potreba za nutrijentima, veća zapreminska opterećenja i efikasan predtretman. Iako se većina fermentacionih procesa odvija u mezofilnom temperaturnom opsegu (30-35°C), postoji povećan interes za zasebnu termofilnu fermentaciju ili pre same mezofilne fermentacije za preradu komunalnog mulja. Ovakav proces se naziva temperaturno fazna anaerobna digestija (*eng. Temperature*

Phased Anaerobic Digestion - TPAD) i obično je dizajnirana sa SRT mulja od 3 do 7 dana u prvoj termofilnoj fazi na 50 do 60°C i 7 do 15 dana u finalnoj mezofilnoj fazi. Anaerobni tretman za visokoopterećene industrijske otpadne vode može obezbediti veoma isplative alternative aerobnom procesu sa uštedom energije, dodatka nutrijenata i zapremine reaktora. Pošto kvalitet efluenta nije dovoljno dobar u poređenju sa efluentom aerobnog tretmana, anaeroban tretman se obično koristi kao korak predtretmana pre ispuštanja u komunalni kolektorski sistem ili se nakon njega vrši aerobni proces.

Tabela 38. Prednosti i mane anaerobnog procesa u poređenju sa aerobnim

Prednosti	**Mane**
Manja potreba za energijom	Duže vreme početka kako bi se razvila neophodna biomasa
Manja produkcija biološkog mulja	Može se zahtevati dodatak alkaliteta
Manja potreba za nutrijentima	Može se zahtevati dodatni tretman sa aerobnim procesom da bi se postigli zahtevi za ispuštanje
Proizvodnja metana kao potencionalnog izvora energije	Biološko uklanjanje azota i fosfora nije moguće
Potreba za reaktorom manje zapremine	Mnogo veća osetljivost na negativne efekte nižih temperatura na brzinu rekcije
Eliminacija zagađenja vazduha izlaznim gasom	Mogu biti mnogo podložniji poremećaju usled toksičnih supstanci i velikih promena u opterećenju
Sposobnost za brzim "odgovorom" na dodatak supstrata nakon dugog perioda bez unosa	Potencijal za stvaranjem neprijatnog mirisa i korozivnosti gasa
Efikasan proces predtretmana	

Energetska razmatranja. Anaerobni procesi mogu biti proizvođači energije, umesto potrošači kao što je to slučaj sa aerobnim procesima. Potencijal za proizvodnjom energije zavisi od veličine (opterećenja) otpadne vode, radne temperature i od toga da li je povraćaj energije praksa na postrojenju.

Niži prinos biomase. Pošto energetika anaerobnih procesa rezultuje u nižoj produkciji biomase faktorom od 6 do 8 puta, troškovi prerade i odlaganja mulja su smanjeni u velikoj meri.

Manja potreba za nutrijentima. Pošto mnoge industrijske otpadne vode manjkaju u dovoljnoj količini nutrijenata, niži troškovi dodatka nutrijenata usled manje proizvodnje biomase u anaerobnom tretmanu se smatraju benefitom.

Veća zapreminska organska opterećenja. Anaerobni procesi generalno imaju viša zapreminska organska opterećenja u odnosu na aerobne procese tako da su potrebne manje zapremine reaktora i manje prostora za tretman. Stope organskog opterećenja od 3,2 do 32 kgHPK/m^3·d mogu biti korišćene za anaerobne procese u poređenju sa 0,5 do 3,2 kgHPK/m^3·d za aerobne procese.

Efikasan proces predtretmana. Često je anaerobni tretman korišćen u kombinaciji sa aerobnim tretmanom da bi se postigli specifični ciljevi tretmana. Česte primene u polju tretmana otpadne vode je tretman vode visokog opterećenja pre ispuštanja na postrojenje za tretman komu-

DO NOT COPY

nalne otpadne vode. Povratni gas natkrivenog anaerobnog dela velikih anaerobnih laguna je korišćen za proizvodnju elektriciteta.

Mane anaerobnog procesa prečišćavanja otpadnih voda. Potencijalne mane (nedostaci) takođe postoje kod anaerobnih procesa. Razmatranja rada, potreba za dodatkom alkaliteta i potreba za daljim procesom se mogu posebno izdvojiti.

Razmatranja tokom rada. Najveći problem kod anaerobnih procesa je njihovo dugo vreme otpočinjanja rada (meseci za anaerobni u poređenju sa danima za aerobni proces), osetljivost na toksične komponente, radna stabilnost, potencijal za pojavom neprijatnih mirisa i korozivnost gasa digestora. Ipak, uz odgovarajuću karakterizaciju otpadne vode i dizajn procesa ovi problemi mogu biti izbegnuti ili se njima može adekvatno upravljati. Znanje o procesu rada i veština su potrebni da se održi stabilnost anaerobnog procesa odgovarajućom kontrolom unosa, temperature i pH da bi se održala ravnoteža između proizvodnje volatilnih masnih kiselina acidogenezom i kapacitetom metanogenih organizama.

Potreba za dodatkom alkaliteta. Najznačajniji negativan faktor koji može uticati na ekonomiku anaerobnog u poređenju s aerobnim tretmanom je moguća potreba za dodatkom alkaliteta. Koncentracije alkaliteta od najmanje 2000 do 3000 mg/l kao $CaCO_3$ mogu biti potrebne u anaerobnom procesu da se održi prihvatljiva pH vrednost sa karakteristikom gasne faze sa visokom koncentracijom CO_2. Ukoliko ova količina alkaliteta nije prisutna u ulaznoj otpadnoj vodi ili ne može biti produkovana degradacijom proteina i aminokiselina, značajni troškovi mogu nastati radi nabavke alkalija, što utiče na celokupnu ekonomiku procesa.

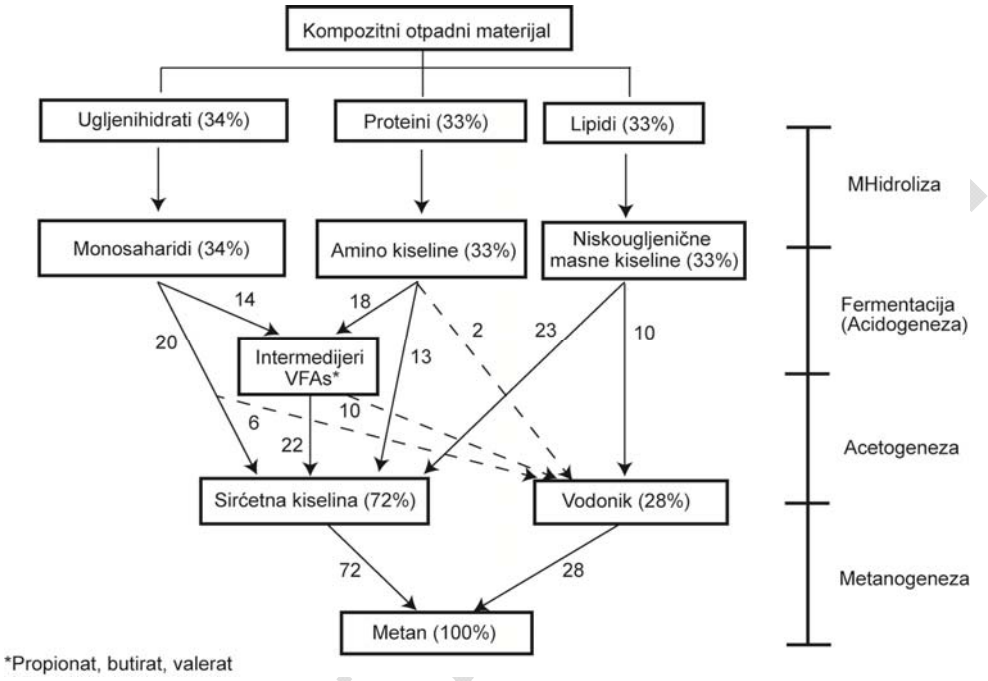
Potreba za daljim tretmanom. Anaerobni procesi tretmana otpadne vode mogu imati ulaznu vodu sa sadržajem BPK u opsegu 50 do 150 mg/l usled prisustva rezidualnih volatilnih masnih kiselina i dispergovane čvrste materije. Proces može biti praćen aerobnim procesom za „poliranje“ efluenta kako bi se iskoristile dobre strane svakog procesa. Serijski reaktori anaerobnih-aerobnih procesa pokazali su se pogodnim za tretman komunalne otpadne vode i u umerenim i u toplijim klimama rezultujući u manjim energetskim zahtevima i manjoj produkciji mulja. U skorije vreme razvijeni su brojni integrisani reaktori sa anaerobno-aerobnim uslovima

Opis procesa. Tri osnovna koraka su uključena u opštu anaerobnu oksidaciju otpada: (1) hidroliza; (2) acidogeneza (takođe poznata kao fermentacija ili anaerobna oksidacija) i (3) metanogeneza. Tri koraka su prikazana šematski na slici 129, koja pokazuje sudbinu čvrste materije kroz hidrolizu, produkciju volatilnih masnih kiselina (*eng. Volatile Fatty Acids* - VFAs) i vodonika do metana. Međukorak, nazvan acetogeneza, odigrava se za neke od VFAs produkovane u acidogenezi. Početna tačka šeme za određenu primenu zavisi od prirode otpada koji se produkuje. Nekada se proces namerno prekida na polovini kao kada se primarna čvrsta materija fermentira u gravitacionim ugušćivačima, a supernatant, bogat u VFAs, je korišćen za unapređeno biološko uklanjanje fosfora.

Hidroliza. Prvi osnovni korak, u kom je čestični materijal konvertovan u rastvorene komponente koje onda mogu biti hidrolizovane dalje u jednostavne monomere koji su korišćeni od strane bakterija koje vrše fermentaciju, naziva se *hidroliza*. Za neke visoko opterećene rastvo-

DO NOT COPY

rne industrijske otpadne vode, fermentacija može biti prvi korak u anaerobnom procesu. Hidroliza se vrši dejstvom ekstracelularnih enzima produkovanih od strane brojnih fakultativnih i obligatornih anaeroba. Lipidi su rastavljeni na masne kiseline dugog niza lipazama produkovanim od strane bakterija koje uključuju *Butyrivibrio* sp., *Clostridium* sp. i *Anaerovibrio lipolytica*. Peptidi i aminokiseline nastaju usled dejstva bakterija koje ispoljavaju ekstracelularnu aktivnost proteaza uključujući *Clostridium proteolyticum*, *Eubacterium* sp. i *Peptococcus anaerobicus*.



Slika 129. Sudbina biodegradabilnog HPK u anaerobom procesu otpadne čvrste materije

Acidogeneza. Drugi osnovni korak, koji se vrši pomoću bakterija, je *acidogeneza* (takođe nazvana fermentacija) i rezultuje u produkciji VFAs, CO_2 i vodonika. U procesu fermentacije, supstrat služi i kao elektron donor i kao elektron akceptor. Glavni fermentacioni produkti šećera i amino kiselina su acetat, propionat, butirat, CO_2 i H_2. Fermentacija masnih kiselina dugog lanca rezultuje u proizvodnji acetata, CO_2 i H_2.

Acetogeneza se odnosi na dalju fermentaciju bakterijama kako bi se konvertovali intermedijerni produkti acidogeneze (propionat i butirat) kako bi se takođe produkovali acetat, CO_2 i H_2. Stoga, finalni produkti fermentacije su acetat, vodonik i CO_2, koji su prekursori formiranja CH_4. Promena slobodne energije koja je u vezi sa konverzijom propionata i butirata u acetat i H_2 zahteva da H_2 bude u niskim koncentracijama u sistemu ($H_2<10^{-4}$ atm), ili se reakcija neće nastaviti. Većina produkovanog H_2 dolazi od oksidacije masnih kiselina dugog lanca i intermedijarnih VFAs u sirćetnu kiselinu i označava se kao anaerobna oksidacija.

Metanogeneza. Treći osnovni korak, *metanogeneza*, je izvršen od strane grupe *Archaea* organizama, poznatih kolektivno kao metanogeni. Dve grupe metanogenih organizama su uključeni u proizvodnju metana. Jedna grupa, nazvana *aceticlastic methanogens*, razdvaja acetat u CH_4 i CO_2. Druga grupa, nazvana vodonik-koristeći metanogeni ili *hydrogenotrophic methanogens*, koriste H_2 kao elektron donor i CO_2 kao elektron akceptor kako bi proizveli metan.

Bakterije unutar anaerobnih procesa, nazvane *acetogens*, su takođe sposobne da koriste CO_2 da oksiduju H_2 i formiraju sirćetnu kiselinu. Ipak, sirćetna kiselina će biti konvertovana u CH_4, tako da je uticaj ove reakcije minoran. Oko 72% produkovanog CH_4 u anaerobnoj digestiji je od formiranja acetata. Sastav gasa, produkovanog u stabilnoj fermentaciji i operaciji metanogeneze, obično je sastavljen od oko 65% CH_4 i 35% CO_2. Viša frakcija lipida u otpadu rezultuje u višoj frakciji metana u gasu digestora.

Mikrobiologija. Grupa nemetanogenih mikroorganizama odgovorna za hidrolizu i fermentaciju sastoji se od raznolike grupe fakultativnih i obligatornih anaerobnih bakterija. Organizmi izolovani iz anaerobnih digestora uključuju *Clostridium* spp., *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium* spp., *Desulphovibrio* spp., *Corynebacterium* spp., *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* i *Escherichia coli*[93]. Druge prisutne fiziološke grupe uključuju one koje proizvode proteolitičke, lipolitičke, ureolitičke ili celulitičke enzime. Mikroorganizmi odgovorni za produkciju CH_4, klasifikovani kao arheje su striktni obligatorni anaerobi. Mnogi od metanogenih organizama identifikovanih u anaerobnim digestorima su slični onima nađenim u stomacima preživara i organskim sedimentima uzetim iz jezera i reka. Hidrogenotrofni metanogeni su nađeni u četiri reda arheja: *Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methano-microbiales* i *Methanopyrales*. Oni dobijaju svoju energiju oksidacijom vodonika i takođe koriste CO_2 kao izvor ugljenika, rezultujući u niskom prinosu sinteze biomase[82].

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (7\text{-}117)$$

Arheje koje proizvode metan iz acetata se označavaju kao acetoklastični metanogeni i nalaze se u redu *Methanosarcinales*. Acetat se cepa i metil-ugljenik završava u metanu a karboksilni ugljenik u CO_2.

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \qquad (7\text{-}118)$$

Samo dve vrste unutar reda *Methanosarcinales* su sposobne da koriste acetat kako bi proizvele CH_4 i CO_2: *Methanosarcina* i *Methanosaeta* (ranije nazvana *Methanothrix*). Ovi organizmi se razlikuju i u morfologiji i u kinetičkim karakteristikama. *Methanosarcina* ima kokoidni oblik i pojavljuju se u grupama nalik grozdu, dok *Methanosaeta* ima oblik dužeg štapića do filamentoznih oblika. *Methanosarcina* ima visoku maksimalnu brzinu rasta (μ_{max}) i visok koeficijent polusaturacije (K_s) a *Methanosaeta* ima niske μ_{max} i $K_{s\ vrednosti}$. *Methanosaeta* su dominantnije u anaerobnim digestorima usled dužeg SRT i niskih koncentracija acetata. *Methanosarcina* efikasnije izdržava porast acetata i stoga proizvodi stabilniju digestiju. Neke vrste *Methanosarcina* su inhibirane temperaturama od 65°C, dok druge nisu, ali nije pokazana inhibicija *Methanosaeta*. Za metanogene koji koriste vodonik na temperaturama iznad 60°C nađen je *Methanobacterium* u velikom broju.

Druge anaerobne reakcije metanogenim arhejama su degradacija formijata (jednačina 7-119) uz pomoć organizama iz redova *Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales* i *Methanococcales*, degradacija metanola (jednačina 7-120) organizmima iz reda *Methanobacteriales* i *Methanosarcinales*, kao i degradacija metilamina (jednačina 7-121) organizmima iz reda *Mathanosarcinales*.

DO NOT COPY

$$4HCOO^- + 4H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2 + 2H_2O \quad (7\text{-}119)$$
$$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O \quad (7\text{-}120)$$
$$4(CH_3)_3N + H_2O \rightarrow 9CH_4 + 3CO_2 + 6H_2O + 4NH_3 \quad (7\text{-}121)$$

Sintropijski odnosi u fermentaciji. Metanogeni i acidogeni formiraju sintropijsku (uzajamno delotvornu) vezu u kojoj metanogeni konvertuju krajnje produkte fermentacije kao što je H_2, formijat i acetat u CH_4 i CO_2. Pošto su metanogeni sposobni da održavaju ekstremno nizak parcijalni pritisak H_2, ravnoteža fermentacijskih reakcija je pomerena u pravcu formiranja oksidovanijih krajnjih produkata (npr. format i acetat). Korišćenje H_2 koji je produkovan dejstvom acidogena i drugih anaeroba od strane metanogena, naziva se *međuvrsni transfer vodonika*. U suštini, metanogeni organizmi služe kao potrošači H_2 koji omogućavaju odigravanje reakcija fermentacije. Ukoliko dođe do poremećaja procesa i metanogeni organizmi ne koriste produkovani H_2 dovoljno brzo, fermentacija propionata i butirata će biti usporena sa akumulacijom volatilnih masnih kiselina u anaerobnom reaktoru i moguće sniženje pH vrenosti.

Smetajući organizmi u anaerobnim operacijama su sulfat redukujuće bakterije, koje mogu biti problem kada otpadna voda sadrži značajne koncentracije sulfata. Ovi organizmi mogu redukovati sulfate do sulfida, što može biti toksično za metanogene bakterije pri dovoljno visokim koncentracijama. Tamo gde dođe do povećanja koncentracije sulfida, jedno rešenje je dodati gvožđe u kontrolisanoj količini kako bi se formirao talog FeS. Sulfatredukujuće bakterije, obligatorni anaerobi iz područja Bakterija, su morfološki raznolike, ali dele zajedničke karakteristike u smislu sposobnosti korišćenja sulfata kao elektron akceptora i podeljene su u jednu od dve grupe, u zavisnosti od toga da li proizvode masne kiseline ili koriste acetat. Grupa I sulfat reducenata može da koristi raznolike organske komponente kao svoje elektron donore, oksidujući ih do acetata i redukujući sulfat do sulfida. Čest rod nađen u anaerobnim biohemijskim operacijama je *Desulfovibrio*.

Stehiometrija anaerobne fermentacije i oksidacije. Ravnoteža HPK može biti korišćena za proračun promene HPK tokom fermentacije i oksidacije. Umesto kiseonika računatog za promene u HPK, gubitak HPK u anaerobnom reaktoru se računa za metansku produkciju. Ekvivalent metana može biti određen stehiometrijom HPK. HPK metana je količina kiseonika potrebna za oksidaciju CH_4 do CO_2 i H_2O.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (7\text{-}122)$$

Iz navedenog, HPK po molu CH_4 je (32g O_2/mol) = 64 g O_2/mol CH_4. Zapremina metana po molu pri standardnim uslovima (0°C i 1atm) je 22,414 l, tako da je CH_4 ekvivalent HPK konvertovan pod anaerobnim uslovima 22,414/64 = 0,35 l CH_4/g HPK.

Procesna kinetika. Zbog relativno niske promene slobodne energije za anaerobne reakcije, koeficijenti prinosa rasta su značajno niži od odgovarajućih vrednosti za aerobnu oksidaciju. Tipičan prinos sinteze i koeficijenti endogenog raspada za fermentaciju i metanogene anaerobne reakcije su Y = 0,06 i 0,03 gVSS/gHPK i b = 0,02 i 0,008 gVSS/g VSS·d, respektivno. U anaerobnim procesima dva koncepta ograničenja brzine su važna: (1) stopa konverzije hidrolize i (2) stopa korišćenja rastvorenog supstrata za fermentaciju i metanogenezu. Tok HPK kroz acidogenezu i produkciju metana počinje sa hidrolizom koloidnih i čvrstih čestica.

DO NOT COPY

Ograničenje konverzije hidrolize. Za procese anaerobne digestije korišćene za komunalne otpadne muljeve, brzina hidrolize i SRT reaktora određuju ukupnu količinu konvertovane čvrste materije. Brzina hidrolize prvog reda od 0,33 d^{-1} može biti primenjena na bioegradabilni deo kombinovanog primarnog mulja i otpadnog aktivnog mulja od tetmana komunalnih otpadnih voda kako bi se procenila efikasnost destrukcije čvrste materije mezofilnih digestora (35°C) kao funkciju SRT. Oko 25% primarne otpadne čvrste materije i čvrste materije otpadnog aktivnog mulja za tretman komunalnih otpadnih voda su procenjene kao nebiodegradabilne. SRT veće od 30 dana je potrebno da bi se približilo potpunoj konverziji degradabilne čvrste materije. Kinetika potrošnje rastvorenog supstrata od strane bakterija odgovornih za fermentaciju i metanogenezu su od velike važnosti za održavanje stabilnih anaerobnih procesa.

Produkcija naspram korišćenja. Proizvodna kinetika VFA je brža nego odgovarajuće korišćenje i kinetika produkcije CH_4 za metanogene, ali pri radu pri stabilnom stanju dovoljno metanogene populacije je ustanovljeno da održi stabilan rad digestora sa niskom koncentracijom VFA (< 200 mg/m^3) i pH ≥ 7,0. Nestabilan rad digestora se može razviti pod prelaznim uslovima opterećenja u kojima brzina produkcije VFA premašuje brzinu metanogenog korišćenja VFA. Zatim, koncentracija VFA (obično acetat i propionat) raste, što može usloviti opadanje pH, zavisno od količine dostupnog alkaliteta raspoloživog za puferovanje porasta koncentracije organskih kiselina.

Efekat pH. Kinetika korišćenja metanogenih VFA opada na nižim pH, tako da efekat prolaznih opterećenja, koja uzrokuju opadanje pH, se može pogoršati i voditi daljoj akumulaciji VFA i daljem opadanju u metanogenoj aktivnosti. Ukoliko se nastavi ova redukovana upotreba takođe se akumulira buterna kiselina i rad reaktora je u velikoj meri inhibiran. Akumulacija buterne kiseline uzrokuje kiseli miris i vodi do pojma „kiseli" ili zaglavljenog digestora koji opisuje ove ekstremne poremećene uslove u digestorima. Metanogena inhibicija se može desiti kada koncentracija acetata premaši 3000 g/m^3, uprkos tome što ima dovoljno alkaliteta da se održi pH iznad 7,0. Nestabilni uslovi takođe mogu biti uzrokovani poremećajem anaerobnih reaktora usled prelaznih temperaturnih promena i dovoljne koncentracije inhibirajućih supstanci.

Prelazni kapacitet. Anaerobni reaktori imaju inherentan kapacitet za određen konačni porast u HPK ulaza (unosa) bez podleganja nestabilnim uslovima. Višak kapaciteta je u vezi sa maksimalnim kapacitetom korišćenja acetata (V_{max}) za acetoklastične metanogene. V_{max} vrednost varira sa sistemima i funkcija je SRT, prosečne brzine opterećenja HPK i metanogene izabrane acetoklastične populacije. Oko 70% ukonjenog HPK u sistemu je pretpostavljeno da je konvertovano u acetat pre produkcije metana.

$$ACN = \frac{v_{max}}{v_{plt}} \qquad (7\text{-}123)$$

gde su: ACN - broj kapaciteta acetata;

v_{max} – maksimalna brzina korišćenja acetata za čvrstu materiju anaerobnog reaktora, g HPK acetata/m^3·d;

v_{plt} – prosečna dnevna brzina korišćenja acetata za anaerobni reaktor, g HPK acetata/m^3·d.

DO NOT COPY

ACN koncept može biti primenjen na rad anaerobnog reaktora kako bi se utvrdila prihvatljiva prelazna brzina opterećenja koja može biti korišćena bez uzrokovanja nestabilnih uslova digestora kako je prikazano u narednom primeru.

Ograničenja korišćenja rastvorljivog supstrata. Za rastvorne unose ili nakon hidrolize čvrste materije, korak koji ograničava brzinu je konverzija VFA metanogenim organizmima, a ne fermentacija rastvornog supstrata fermentabilnim bakterijama. Stoga, kinetika rasta metanogena je od najvećeg interesa u dizajnu anaerobnog procesa.

Faktori životne sredine. Anaerobni procesi su osetljivi na pH, ograničenje u nutrijentima (pogotovo kod industrijskih otpadnih voda) i inhibitorne supstance. Poželjna je pH vrednost blizu neutralne, a ispod 6,8 inhibirana je metanogena aktivnost. Zbog visokog sadržaja CO_2 u gasovima razvijenim u anaerobnim procesima (30 do 35 procenata CO_2), potrebna je visoka alkalnost da bi se osigurala pH blizu neutralne. Obično se sreće koncentracija alkaliteta u opsegu od 3000 do 5000 mg/l kao $CaCO_3$. Za digestiju mulja dovoljno alkaliteta je produkovano raspadom proteina i aminokiselina kako bi se proizveo NH_3, što u kombinaciji sa CO_2 i H_2O formira alkalitet kao NH_4HCO_3. Za primene u industrijskoj otpadnoj vodi, naročito za otpad koji uglavnom sadrži ugljovodonike, neophodno je dodati alkalitet za kontrolu pH.

7.7.1 Primena anaerobnih tehnologija

Anaerobni postupci se koriste za: (1) tretman visoko opterećenih otpada iz različitih industrija; (2) predtretman visoko opterećenih otpada; (3) tretman komunalne otpadne vode u kombinaciji sa drugim aerobnim procesima; i (4) tretman komunalne otpadne vode.

Primena za visoko opterećene otpade. Da bi se postigli zahtevi za kvalitetom vode za većinu ispusta efluenata, anaerobni proces korišćen za tretman visoko opterećenih otpada može biti rešenje. Veći broj aerobnih procesa je korišćen za posttretman efluenta od anaerobnih industrijskih procesa predtretmana visoke brzine. Ovo uključuje konvencionalno ili biološko uklanjanje nutrijenata aktivnim muljem, sekvencionalne šaržne reaktore, kapajuće filtre, biološke aerisane filtere, rotirajuće biološke kontaktore i mokra polja. Primer anaerobni reaktor sa slojem mulja sa tokom na gore UASB (*eng. upflow anaerobic sludge blanket*), lociran na postrojenju za tretman komunalne otpadne vode, korišćen je da tretira otpadnu vodu od prehrambene industrije. UASB efluent je usmeren na biološko uklanjanje nutrijenata aktivnim muljem koji zaprima komunalnu otpadnu vodu. Od rezidualnih volatilnih masnih kiselina u UASB efluentu se očekuje da pomognu učinku unapređenog biološkog uklanjanja fosfora na komunalnom postrojenju[94].

Primena za komunalnu otpadnu vodu. U mnogim delovima sveta, posebno u manje razvijenim zemljama sa toplom klimom, anaerobni tretman može biti najbolja opcija za tretman komunalne otpadne vode. UASB proces je najčešće korišćeni anaerobni proces korišćen za tretman komunalne otpadne vode. Prateći razvoj za treman visoko opterećenih otpadnih voda, se pokazao uspešnim za tretiranje komunalne otpadne vode na 25°C u tropskoj klimi. UASB proces se primenjuje i za tretman komunalne otpadne vode na temperaturama nižim i do 10°C. Hidraulička vremena zadržavanja u 75% slučajeva su u opsegu od 2 do 10 časova. Anaerobni tretmani procesa visoke brzine mogu biti atraktivna alternativa za tretman komu-

DO NOT COPY

nalne otpadne vode zbog relativno male veličine i niskih troškova izrade, niske proizvodnje viška mulja, niske potrebe za energijom i potencijala za povraćaj biogasa. Ipak, gde se zahteva kvalitet sekundarnog efluenta, anaerobni tretman mora biti praćen aerobnim sistemom za posttretman da se dalje uklone koloidne, suspendovane čvrste materije i rastvorni BPK. Druga potencijalna alternativa je upotreba sintetičke membrane sa anaerobnim procesom sa suspendovanim rastom koji radi sa dugim SRT. Membranska separacija može rezultovati u uklanjanju čvrste materije većem od 99% kako bi se postigli zahtevi za sekundarnim efluentom.

Fundamentalna razmatranja u primeni anaerobnih procesa tretmana. Tip otpadne vode i njene karakteristike su važne u evaluaciji, dizajnu i implementaciji anaerobnih procesa. Karakteristike otpadne vode utiču na ekonomiku izbora anaerobnog procesa u odnosu na aerobni proces tretmana, tip odabranog anaerobnog procesa i troškove rada i interese korišćenja anaerobnog procesa tretmana.

Karakteristike otpadne vode. Usled uštede energije eliminacijom aeracije i minimalnom proizvodnjom mulja, anaerobni procesi su postali atraktivni sa povećanjem koncentracije organskog opterećenja i temperature. Prerada hrane i otpadna voda destilerija mogu imati koncentracije HPK u opsegu 3000 do 30000 g/m^3. Druga razmatranja unutar tipa otpadne vode su potencijalni toksični tokovi, varijacije dnevnog protoka i opterećenja, koncentracije neorganskih konstituenata i sezonske varijacije opterećenja.

Varijacije toka i opterećenja. Široke varijacije u protoku influenta i organskog opterećenja mogu poremetiti ravnotežu između kisele fermentacije i metanogeneze u anaerobnim procesima. Acidogene reakcije mogu biti mnogo brže da eventualno smanje pH i povećaju sadržaj VFA i koncentraciju vodonika do nivoa koji inhibiraju metanogenezu. Konzervativniji dizajn ili izjednačavanje protoka mora biti razmotreno za takve situacije. Tankovi za izjednačavanje protoka mogu da skladište otpadnu vodu od šaržnog ispuštanja otpada u industrijskim procesima i onda omoguće uniformniji protok ulaza i opterećenje ulaza na anaerobni proces. Uniformniji ulaz obezbeđuje stabilniji rad anaerobnog procesa i takođe omogućava veće prosečno organsko opterećenje[71]. Anaerobni procesi su se pokazali sposobnim da brzo odgovore na povećanje ulaza otpadne vode nakon dugog perioda bez dodatka supstrata.

Koncentracija organske materije i temperatura. Opterećenje i temperatura otpadne vode u velikoj meri utiču na ekonomiku i izbor anaerobnog tretmana u odnosu na aerobni tretman. Temperature reaktora od 25 do 35°C se generalno preferiraju da podrže optimalnije brzine bioloških reakcija i obezbede stabilniji tretman. Generalno, koncentracije biodegradabilnog HPK od 1500 do 2000 mg/l su potrebne da obezbede dovoljnu produkciju CH_4 za zagrevanje otpadne vode pretpostavljajući da je ona na sobnoj temperaturi. Anaerobni tretman može biti primenjen na nižim temperaturama i održan na 10 do 20°C u granularnom sloju mulja, suspendovanom rastu i reaktorima sa pričvršćenim rastom. Pri nižim temperaturama dolazi do nižih brzina reakcije i dužih SRT, potrebne su veće zapremine reaktora i niže organsko HPK opterećenje. Kada su potrebni viši SRT, gubitak čvrste materije u anaerobnom reaktoru može postati kritičan ograničavajući faktor. Anaerobni reaktori generalno produkuju disperzniju, manje flokulantnu čvrstu materiju nego aerobni sistemi sa koncentracijom TSS u efluentu za procese suspendovanog rasta u opsegu od 100 mg/l. Za razblažene otpadne vode, koncentracija TSS u

DO NOT COPY

efluentu će ograničiti moguće SRT procesa i potencijal tretmana. Metoda zadržavanja čvrste materije u anaerobnom reaktoru je važna u sveukupnom dizajnu procesa i učinku. Maksimalno moguće SRT je kada je biomasa izgubljena putem efluenta jednaka produkovanoj čvrstoj materiji što je prikazano sledećom jednačinom[94]:

(A) Heterotrofna biomasa

(B) Ostaci ćelija

(c) Nitrifikaciona bakterijska biomasa

$$P_{X,VSS} = \frac{QY_H(S_0 - s)(1kg/10^3 g)}{1 + b_H(SRT)} + \frac{(f_d)(b_H)QY_H(S_0 S)SRT(1kg/10^3)}{1 + b_H(SRT)} + \frac{QY_n(NO_3)(1kg/10^3 g)}{1 + b_n(SRT)} + Q(nbVSS)(1\,kg/10^3 g)$$

Nebiodegradabilan VSS u influentu (D)

$$Q(VSSe) = \frac{QY_H(bHPKr)}{1 + b_H(SRT)} + \frac{(f_d)(b_H)QY_H(bHPKr)SRT}{1 + b_H(SRT)} \quad (7\text{-}124)$$

gde je: VSSe – volatilna suspendovana čvrsta materija u efluentu, g/m^3;
bHPKr – HPK degradirano u anaerobnom reaktoru, g/m^3.

Rešavanjem za SRT kao funkcije koncentracije volatilne suspendovane čvrste materije u efluentu, uklonjeni biodegradabilni HPK i koeficijenti rasta i raspada iznose:

$$SRT = \frac{Y_H(bHPKr) - VSSe}{(b_H)(VSSe) - (f_d)(b_H)(Y_H)(bHPKr)} \quad (7\text{-}125)$$

Da bi se postiglo SRT od 40 dana, što bi bilo poželjno na temperaturi od 30°C, količina HPK koja mora biti degradirana raste od oko 2400 mg/l za koncentraciju VSS u efluentu od 100 mg/l, do oko 7400 mg/l, ukoliko je koncentracija VSS u efluentu 300 mg/l. Za rad na nižim temperaturama potrebne su mnogo više SRT vrednosti, što zahteva veoma niske VSS koncentracije u efluentu za slabije opterećenje otpadne vode ili viši biodegradabilni HPK u influentu[94].

Frakcija nerastvorene organske materije. Sastav otpadne vode u smislu frakcije čestične i rastvorene materije utiče na tip izabranog anaerobnog reaktora i njegov dizajn. Otpadne vode sa visokom koncentracijom čvrste materije se bolje tretiraju u reaktorima sa suspendovanim rastom i UASB reaktorima nego u procesima sa fiksiranim rastom sa tokom na dole i na gore. Tamo gde je potrebna veća konverzija čestične materije, potrebna su duža SRT ukoliko je hidroliza čvrste materije ograničavajući korak u pogledu brzine u poređenju sa kiselom fermentacijom ili metanogenezom u anaerobnom tretmanu. U takvim slučajevima, može biti pogodno koristiti dvofazni anaerobni tretman sa hidrolizom i kiselom fermentacijom u reaktoru sa muljnom ispunom (slojem) ili mešanom reaktoru, praćenim UASB reaktorom ili drugim tipom reaktora za metanogenezu.

DO NOT COPY

Alkalitet otpadne vode. Tokom anaerobnog tretmana mehurići gasa sa visokim sadržajem CO_2 (25 do 35%) su proizvedeni u tečnosti iz reakcija fermentacije, što rezultuje u povećanoj koncentraciji rastvorenog CO_2 u tečnosti. Visoka koncentracija alkaliteta, u opsegu od 2000 do 4000 mg/l kao $CaCO_3$, je obično potrebna da neutrališe rastvorenu ugljenu kiselinu i održi pH vrednost blizu neutralne. Za otpadne vode niskog alkaliteta, proteini ili aminokiseline mogu biti metabolisane i deaminovane tokom anaerobnog tretmana da se proizvede alkalitet kao NH_4HCO_3. Tamo gde je potrebno korigovanje alkaliteta za pH kontrolu je neophodna nabavka alkalnih jedinjenja, što može imati značajan uticaj na ekonomiku anaerobnog tretmana. Veza između pH i alkaliteta je kontrolisana hemijom bikarbonata na sledeći način:

$$\frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = K_{a1} \qquad (7\text{-}126)$$

gde je K_{a1} – prva konstanta disocijacije, koja je funkcija jonske jačine i temperature.

Koncentracija ugljene kiseline (H_2CO_3) je određena Henrijevim zakonom i pacijalnim pritiskom CO_2 u atmosferi iznad vode.

$$x_g = \frac{P_T}{H} P_g \qquad (7\text{-}127)$$

gde su: x_g – molska frakcija gasa u vodi, mol gasa/mol vode - $\frac{\text{mol gasa } (n_g)}{\text{mol gasa } (n_g) + \text{mol vode } (n_w)}$

P_T – ukupan pritisak, obično 1,0 atm

H – Henrijeva konstanta, $\frac{\text{atm (mol gasa / mol vazduha)}}{\text{(mol gasa / mol vode)}}$

P_g – molska frakcija gasa u vazduhu, mol gasa/molu vazduha (molska frakcija gasa je propocionalna zapreminskoj frakciji).

Jednom kada je poznata koncentracija ugljene kiseline, bikarbonatni (HCO_3^-) alkalitet potreban da se održi zahtevana pH vrednost može biti procenjen.

Nutrijenti. Iako anaerobni procesi produkuju manje mulja i stoga zahtevaju manje azota i fosfora za rast biomase, mnoge industrijske otpadne vode mogu manjkati u sadržaju nutrijenata, stoga, dodatak azota i/ili fosfora može biti potreban.

Makronutrijenti. Prisustvo gvožđa, nikla, kobalta i molibdena u koncentraciji u tragovima je potrebno za rast metanogenih bakterija u anaerobnim procesima. Dodatak metala u tragovima je pokazao u većem broju slučajeva da uzrokuje porast efikasnosti uklanjanja HPK u anaerobnim procesima uključujući reaktore sa muljem i procese sa suspendovanim rastom za digestiju otpada od hrane. Studije o radu digestora su dovele do preporuka o odnosu gvožđa, nikla, kobalta i cinka u mg/g uklonjenog HPK respektivno za efikasnu anaerobnu degradaciju: 0,20; 0,0063; 0,017 i 0,049 u mezofilnom sistemu i 0,45; 0,049; 0,054 i 0,24 u termofilnom sistemu.

DO NOT COPY

Neorganske i organske toksične supstance. Odgovarajuća analiza otpada i studije opravdanosti su potrebne da se osigura da hronična ili ozbiljna prolazna toksičnost ne postoji u otpadnoj vodi tretiranoj anaerobnim procesom. U isto vreme, prisustvo toksičnih komponenata ne znači da proces ne može funkcionisati. Neke toksične komponente inhibiraju brzine anaerobnih metanogenih reakcija, ali sa visokom količinom biomase i dovoljno niskim opterećenjem proces može opstati. Privikavanje na toksične koncentracije se uvek odvija, ali može biti neophodno promeniti korake predtretmana da se spreče problemi sa toksičnošću u ana-erobnim procesima degradacije.

7.7.2 Predtretman otpadne vode

Potrebe predtretmana otpadne vode zavise od izvora otpada, tipa anaerobnog procesa tretmana i potrebe da se spreči neuspešan anaerobni proces tretmana ili nestabilan rad. Razmatranja predtretmana uključuju rešetke, kondicioniranje ili smanjenje čvrste materije, podešavanje pH i temperature, dodatak nutrijenata, kontrolu masti, ulja i masnoća (*eng. Fat, Oils and Grease - FOG*) i smanjenje toksičnosti.

Rešetke. Neki vid rešetki se obično koristi za uklanjanje ometajućeg materijala koji može uzrokovati smetnje sa distribucijom toka u reaktoru sa granularnim muljem, probleme sa mešanjem u reaktoru sa suspendovanim rastom ili zapušavanje reaktora sa fiksiranim rastom. Fine rešetke, u opsegu 2-3 mm se trebaju razmotriti za anaerobne membranske reaktore da se spreče problemi sa zapušavanjem membrane.

Kondicioniranje i redukcija čvrste materije. Predtretman kondicioniranja čvrste materije može biti uzet u obzir u preradi otpada koji imaju visok sadržaj čvrste materije i/ili lignina, kao što je otpad iz poljoprivrede ili određeni tokovi iz proizvodnje celuloze i papira. Kako bi se unapredile proizvodnja metana i brzine anaerobnih reakcija, ovo može uključiti hemijske, termalne i biološke procese ili njihovu kombinaciju. Redukcija čvrste materije dvostepenim procesom sa uklanjanjem čvrste materije ili uklanjanjem čvrste materije i hidrolize u prvom koraku pre naknadnih procesa sa granularnim muljem ili fiksiranim rastom može biti pogodna za bolji učinak u uklanjanju HPK i radnu stabilnost. Visoka koncentracija suspendovane čvrste materije u influentu na anaerobnim procesima sa granularnim muljem može uzrokovati zapušavanje i stvaranje kanala u sloju mulja i vodi smanjenju efikasnosti. Dodatno, adsorpcija i inkorporacija suspendovane i koloidne materije mogu pogoršati proces sa granularnim muljem i gustinu granula. Minimalna koncentracija čvrste materije je poželjna u radu procesa sa pakovanom ispunom da bi se sprečilo zapušavanje i stvaranje kanala u toku otpadne vode. Jedna opcija je obezbediti gravitacijsko taloženje za uklanjanje čvrste materije i ugušćivanje sa istaloženim čvrstim materijama u posebnom digestoru za mulj, a druga opcija je obezbediti redukciju čvrste materije anaerobnom hidrolizom u prvom koraku. Dvostepeni proces sa kontaktom čvrste materije i hidrolizom u prvom koraku je korišćen i za tretman industrijske i komunalne otpadne vode sa nizvodnim anaerobnim reaktorom sa slojem mulja sa tokom na gore - UASB, ekspandiranim granularnim slojem mulja - EGSB i anaerobnim procesom sa pakovanom ispunom. Reaktor sa hidrolizovanim slojem mulja sa tokom na gore (HUSB) ili alternativno označen kao reaktor sa anaerobnim uklanjanjem čvrste materije sa tokom na gore (UASR) omogućava zarobljavanje čvrste materije i hidrolizu pre nizvodnog anaerobnog procesa. Korišćen je u primenama kod tretmana komunalne otpadne vode na temperaturama

DO NOT COPY

od 14 do 26°C i hidrauličkim vremenima zadržavanja od 3 do 10 časova. Veća akumulacija čvrste materije se dešava u radu pri nižim temperaturama usled sporije hidrolize, te odbacivanje i dalji tretman čvrste materije može biti potreban.

Podešavanje pH. Sposobnost za vođenjem anaerobnih procesa sa malim varijacijama u pH vrednosti i temperaturi reaktora vodi stabilnijem radu i boljoj efikasnosti procesa. Na osnovu znanja o karakteristikama otpadne vode i radnim uslovima anaerobnog reaktora količina alkaliteta, ukoliko je potrebno, može biti određena i obezbeđena u radnim protokolima. Za razblaženije otpadne vode sa nižom brzinom produkcije gasa u odnosu na protok otpadne vode, procenat CO_2 može biti minimalan u poređenju sa količinom kada se tretiraju otpadne vode sa visokom koncentracijom HPK, takav da su potrebe za alkalitetom nikakve ili umerene. Alkalitet influenta treba biti kontrolisan da se održi radna pH vrednost reaktora između 6,8 i 7,8 pri čemu se odigrava stabilna metanogena aktivnost.

Podešavanje temperature. Rad na konstantnoj temperaturi obezbeđuje stabilniji i efikasniji učinak procesa. Smanjenje u temperaturi reaktora je štetnije nego povećanje. Iznenadni pad temperature od 1 do 2°C rezultuje u sporijem usvajanju acetata od strane metanogenih bakterija i akumulaciji VFA. U zavisnosti od alkaliteta sistema i puferskog kapaciteta, rezultat može biti opadanje pH, što dalje može usporiti metanogenu aktivnost, vodeći ka nestabilnosti digestora i potencijalnom neuspehu procesa ukoliko se ono na vreme ne podesi. Iznenadni pad temperature može takođe uticati na integritet granularnog mulja u UASB, EGSB i IC reaktoru.

Dodatak nutrijenata. Mnoge visoko opterećene otpadne vode, kao one iz prerade hrane, pivare, proizvodnje pića i rada destilerija će zahtevati dodatak azota i fosfora da se podrži rast anaerobnih bakterija. Potrebna količina je veća tokom početka procesa usled bržeg rasta i manje količine prisutnih nutrijenata unutar reaktora endogenim raspadom. Odnos HPK:N:P u influentu od 600:5:1 je preporučen tokom početka i 300:5:1 tokom dugotrajnog rada.

Kontrola masti, ulja i masnoće (FOG). Prisustvo FOG u ulaznoj otpadnoj vodi u anaerobnim procesima može biti od interesa iz dva razloga: (1) inhibicije metanogeneze usled inhibicije zbog masnih kiselina dugog lanca (*eng. Long Chain Fatty Acids - LCFA*) i (2) flotacije mulja usled hidrofobnosti i niže gustine FOG komponenata. Smatra se da do inhibicije dolazi usled sorpcije LCFA na ćelijskom zidu metanogenih organizama i membrana i utiče na funkcije transporta ćelijskog supstrata. Dalje, prisustvo FOG može takođe biti štetno za integritet čestica granularnog mulja u UASB i EGSB reaktorima što može uzrokovati prljanje sintetičkih membrana korišćenih u anaerobnim membranskim reaktorima. Anaerobna biodegradacija FOG se pokazala u tretmanu otpada sa kontinualnim opterećenjem sa FOG manjim od 1,0 kg FOG/m^3·d, ali neprihvatljivi gubitak čvrste materije se dešava usled flotacije pri višem opterećenju. Stoga, trajno ili varijabilno opterećenje FOG može uzrokovati metanogenu inhibiciju i nestabilne uslove za anaerobne procese. Kontrola izvora i predtretman flotacijom rastvorenim vazduhom mora biti razmotren za otpadne vode sa visokom FOG koncentracijom.

Redukcija toksičnosti. Veliki broj neorganskih i organskih supstanci može biti toksičan za anaerobne procese uključujući određene teške metale, visok sadržaj rastvorene čvrste materije, hlorovane organske supstance, visoke koncentracije azota od amonijaka, aminokiselina i/ili

DO NOT COPY

proteina i industrijske hemijske proizvode. Kontrola toksičnosti za anaerobne procese zahteva pažljivu procenu otpadne vode i njenog izvora. Kontrola izvora je prvi korak, i gde je neophodno korak predtretmana za redukciju toksičnosti može uključiti na primer razblaživanje, striping vazduhom i procese hemijske precipitacije. Dvostepeni proces u anaerobnom procesu može biti korišćen da ukloni ili biodegradira toksične supstance pre finalnog koraka metanogenog tretmana. Prvi korak uklanjanje/hidroliza čvrste materije ili anaerobni tretman u kiseloj fazi može ukloniti toksin do zadovoljavajućeg nivoa pre izlaganja osetljivijim metanogenim bakterijama na toksične supstance.

7.7.3 Očekivana produkcija gasa

Više opterećene otpadne vode će proizvesti veće količine metana po zapremini tretirane tečnosti i da obezbede relativno veću količinu energije da podignu temperaturu tečnosti ukoliko je to potrebno.

Sastav gasa. Anaerobna degradacija organskih supstanci rezultuje u produkciji gasnih produkata sa konverzijom ugljenika u CH_4 i CO_2, azota do NH_3, sumpora do H_2S. Energetska vrednost produkovanog gasa je proporcionalna sadržaju metana. Sastav gasovitih proizvoda je funkcija tipa organskih komponenata i sastava. Kasnije je razvijena molarna stehiometrijska veza između ugljenika, vodonika i kiseonika u organskoj supstanci u odnosu na zapreminu CH_4 i CO_2 produkovanih u anaerobnoj degradaciji. Veza je dalje modifikovana da uključi sadržaj azota i sumpora u organskoj supstanci i produkovanu zapreminu amonijaka i vodonik-sulfida.

$$C_vH_wO_xN_yS_z + (v - \frac{w}{4} - \frac{x}{2} + \frac{3y}{4} + \frac{z}{2})H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow (\frac{v}{2} + \frac{w}{8} - \frac{x}{4} - \frac{3y}{8} - \frac{z}{4})CH_4 + (\frac{v}{2} - \frac{w}{8} + \frac{x}{4} + \frac{3y}{8} + \frac{z}{4})CO_2 + yNH_3 + zH_2S \quad (7\text{-}128)$$

Gasoviti amonijak koji je formiran će reagovati sa CO_2 tako da formiraju amonijum jon i bikarbonat prema sledećoj vezi.

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4^+ + HCO_3^- \quad (7\text{-}129)$$

Reakcija data jednačinom (7-129) je reprezentativna za formiranje alkaliteta pod anaerobnim uslovima, usled konverzije organske materije koja sadrži proteine, peptide ili aminokiseline. Očekivane molske frakcije CH_4, CO_2 i H_2S su date u sledeća tri izraza, respektivno. Produkcija gasa amonijaka iz jednačine (7-128) nije uključena, jer će većina amonijaka ostati u rastvoru kao amonijum-bikarbonat. Generalno, molska frakcija H_2S će biti takođe manja usled kompleksiranja/precipitacije metala.

$$f_{CO_2} = \frac{4v - w + 2x + 2z}{8(v + z)} \quad (7\text{-}130)$$

$$f_{CH_4} = \frac{4v + w - 2x - 2z}{8(v + z)} \quad (7\text{-}131)$$

$$f_{H_2S} = \frac{z}{(v + z)} \quad (7\text{-}132)$$

DO NOT COPY

Korišćenjem približnih formula za lipide, ugljene hidrate i proteine $C_{18}H_{33}O_2$, $C_6H_{10}O_5$ i $C_{11}H_{24}O_5N_4$, procenat metana u gasu anaerobnog procesa izračunat iz jednačine (7-131) je 70, 50 i 66% respektivno. Za ugljene hidrate, skrob i otpad FOG, alkalitet će biti problem usled nedostatka produkcije amonijaka.

Zapremina gasa metana. Količina metana produkovana iz anaerobne oksidacije HPK je jednaka 0,35 l CH_4/ g HPK pri standardnim uslovima (0°C na 1 atm). Količina metana pri drugim standardnim uslovima je određena korišćenjem univerzalnog gasnog zakona da se utvrdi zapremina gasa koju zauzima jedan mol CH_4 na datoj temperaturi.

$$V = \frac{nRT}{P} \qquad (7\text{-}133)$$

gde su: V – zapremina zauzeta gasom, l, m^3;
n – molovi gasa, mol;
R – univerzalna gasna konstanta, 0,08205 atm·l/ mol·K;
T – temperatura, °K;
P – apsolutni pritisak, atm.
Stoga, za 35°C zapremina zauzeta jednim molom CH_4 je:

$$V = \frac{(1\text{mol})(0{,}082056\ \text{atm}\cdot\text{l/g mol}\cdot\text{K})(273{,}15+35)\text{K}}{1{,}0\ \text{atm}} = 25{,}29\ \text{l/mol}$$

Pošto je HPK jednog mola CH_4 jednaka 64 g, količina CH_4 produkovana po jedinici HPK konvertovane pod anaerobnim uslovima na 35°C je jednaka 0,40 litara.

$$(25{,}29\,\text{l/mol})/(64\,\text{gHPK/molCH}_4) = 0{,}40\,\text{lCH}_4\,/\,\text{gHPK}$$

Ukupna brzina produkcije gasa je često procenjena izračunavanjem brzine produkcije metana i deljenjem frakcije metana u gasnoj fazi, obično pretpostavljajući vrednost u opsegu od 60 do 65% metana.

7.7.4 Potencijal proizvodnje energije

Nasuprot aerobnom biološkom tretmanu veoma malo električne energije je korišćeno za anaerobni biološki tretman i ograničen je na energiju za pumpanje i mešanje tanka, u zavisnosti od anaerobnih procesa. Metan produkovan u anaerobnim procesima je često korišćen za zagrevanje otpadne vode i mulja tamo gde je to potrebno. U nekim slučajevima za veće instalacije, metan može biti korišćen u motorima sa naizmeničnim okretanjem ili mikroturbinskom opremom da se proizvede elektricitet. Kada je toplota generisana tokom generisanja elektriciteta zadržana i korišćena za zagrevanje, proces proizvodnje energije je nazvan kogeneracija. Za date uslove, aerobni proces zahteva $1{,}9\text{x}10^6$ kJ/d energije. S druge strane, anaerobni proces produkuje ukupno $12{,}5\text{x}10^6$ kJ/d. Od ukupne energije produkovane anaerobno, oko $5{,}3\text{x}10^6$ kJ/d je potrebno da podigne temperaturu otpadne vode od 20 do 30°C, pretpostavljajući da je efikasnosti iskorišćenja energije 80% uzimajući u obzir gubitke u bojleru i izmenjivaču toplote i toplotne gubitke reaktora. Stoga, potencijal za proizvodnjom neto energije, koja može biti postignuta sa anaerobnim tretmanom je reda veličine $7{,}2\text{x}10^6$ kJ/d, ili

DO NOT COPY

oko 3,8 puta veća u odnosu na energiju zahtevanu aerobnim tretmanom. Veliki deo potrebe za energijom za aerobne procese sa aktivnim muljem odlazi na aeraciju za snabdevanje kiseonikom i može biti izračunato na sledeći način:

$$E_{AER}\,(kJ/d) = Q(HPKr)(A_n)(3600\ \ kJ/kWh)/AOTE \qquad (7\text{-}134)$$

gde su: E_{AER} – dnevna potreba za energijom za transfer kiseonika, kJ/d;
Q – protok otpadne vode, m^3/d;
HPKr – HPK uklonjen biodegradacijom, kg/m^3;
A_n – neto potreban kiseonik, kg O_2/kg HPKr; i
AOTE – (*eng. actual oxygen transfer efficiency*) stvarna efikasnost transfera kiseonika, kgO_2/kWh.

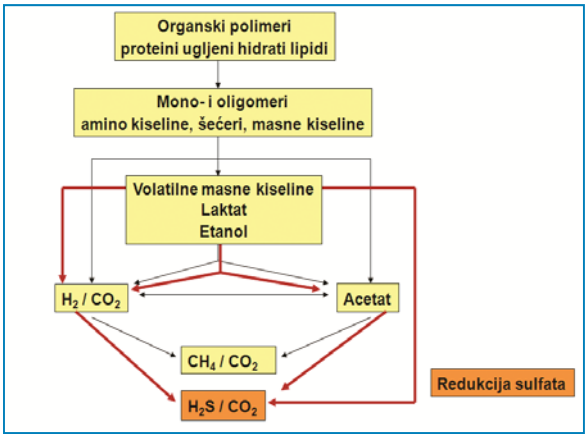
Anaerobni proces produkuje energiju u formi metana ali može koristiti određeni deo metana produkovan da zagreje otpadnu vodu na optimalniju radnu temperaturu, u opsegu 30 do 35°C. Neto proizvodnja energije, računajući energiju od produkcije metana i energiju korišćenu za zagrevanje je sledeća:

$$E_{AER},kJ/d = (Q)(HPKr)\left(\frac{0{,}35\ m^3CH_4}{kg\ HPKr}\right)\left(\frac{35{,}846\ kJ}{m^3\ CH_4}\right) - (Q)(\Delta T)(C_p)\left(\frac{10^3\ kg}{m^3\ H_2O}\right)\left(\frac{1}{Eff_{toplota}}\right) \qquad (7\text{-}135)$$

gde su: E_{ANAER} – neto raspoloživa energija, kJ/d;
ΔT – porast temperature za otpadnu vodu influenta, °C;
C_p – specifična toplota vode, 4,2 kJ/°C·kg;
$Eff_{toplota}$ – frakcija toplote dostupna nakon gubitka iz tanka i izmenjivača toplote.

7.7.5 Proizvodnja sulfida

Oksidovane sumporne komponente, kao što su sulfat, sulfit i tiosulfat mogu biti prisutne u značajnoj koncentraciji u različitim industrijskim otpadnim vodama i u nekom stepenu u komunalnim otpadnim vodama[67]. Ove komponente mogu služiti kao elektron akceptori za sulfat-redukujuće bakterije, što konzumira organsku komponentu u anaerobnom reaktoru i proizvodi H_2S (slika 130). Na primer, koristeći metanol kao elektron donor i f_s vrednost od 0,05, sveukupna reakcija za redukciju sulfata može biti ilustrovana sledećim izrazom:



Slika 130. Anaerobna konverzija organskih materija sa sumporom

$$0{,}119\ SO_4^{2-} + 0{,}167\,CH_3OH + 0{,}010\,CO_2 + 0{,}003\,NH_4^+ + 0{,}003\,HCO_3^- + \\ + 0{,}178\,H^+ = 0{,}003\,C_5H_7NO_2 + 0{,}060\,H_2S + 0{,}060\,HS^- + 0{,}331\,H_2O \qquad (7\text{-}136)$$

DO NOT COPY

Iz jednačine (7-136) količina HPK korišćena za redukciju sulfata je 0,89 gHPK/g sulfata što je više od zabeležene vrednosti od 0,67 gHPK/g redukovanog sulfata i usled nižeg koeficijenta prinosa biomase u vezi sa oksidacijom metanola. Na osnovu sledeće stehiometrije za oksidaciju H_2S, 2 mola kiseonika se zahtevaju po molu H_2S, kao što je slučaj za oksidaciju metana:

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \qquad (7\text{-}137)$$

Stoga, količina H_2S produkovana po jedinici HPK je ista kao i za metan (0,40 l H_2S/g HPK korišćen na 35°C). H_2S ima loš miris i korozivan je za metale. Nasuprot CH_4, H_2S je visoko rastvoran u vodi sa rastvorljivošću od 2650 mg/l na 35°C.

Koncentracija oksidovanih sumpornih komponenti u otpadnoj vodi influenta koja ulazi na proces anaerobnog tretmana je važna kako visoka koncentracija može imati negativan efekat na anaerobni tretman. Sulfat redukujuće bakterije su u kompeticiji sa metanogenim bakterijama za HPK, i stoga, može smanjiti količinu produkovanog metana (sl.130). Niska koncentracija sulfida (manja od 20 mg/l) je potrebna za optimalnu metanogenu aktivnost, dok visoke koncentracije mogu biti toksične. Metanogena aktivnost se smanjuje za 50% ili više pri koncentracijama H_2S u opsegu od 50 do 250 mg/l. Pošto se nejonizovani H_2S smatra toksičnijim nego jonizovani sulfid, pH je važan u utvrđivanju toksičnosti H_2S. Stepen toksičnosti H_2S je takođe pod uticajem tipa prisutne anaerobne biomase (granularane i dispergovane), određene metanogene populacije i odnosa HPK/SO_4 u ulazu. Sa visokim koncentracijama HPK, više CH_4 je produkovano da se razblaži H_2S i transferuje ga više u gasnu fazu. H_2S postoji u vodenom rastvoru ili kao H_2S, jon (HS^-) ili kao sulfidni jon (S^{2-}), u zavisnosti od pH rastvora, u skladu sa sledećim ravnotežnim reakcijama:

$$H_2S \leftrightarrows HS^- + H^+ \qquad (7\text{-}138)$$

$$HS^- \leftrightarrows S^{2-} + H^- \qquad (7\text{-}139)$$

Primenjujući zakon o održanju mase dobija se

$$\frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = K_{a1} \text{ i } \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = K_{a2} \qquad (7\text{-}140)$$

Procenat H_2S kao funkcija pH može biti određena korišćenjem sledećeg odnosa:

$$H_2S,\% = \frac{[H_2S]\,(100)}{[H_2S]+[HS^-]} = \frac{100}{1+[HS^-]/H_2S} = \frac{100}{1+[H^+]/K_{a1}} \qquad (7\text{-}141)$$

Toksičnost amonijaka može biti problematična za anaerobni tretman otpadne vode koja sadrži visoke koncentracije amonijaka ili proteina i/ili aminokiselina, koji mogu biti degradirani da produkuju amonijak. Slobodan amonijak (NH_3), pri dovoljno visokim koncentracijama, smatra se toksičnim za acetoklastične metanogene (anaerobnih araheja), ali hidrogenotrofni organizmi se čine manje osetljivim. Amonijak disosuje u vodi i formira amonijum (NH_4^+) i hidroksilni jon. Količina slobodnog amonijaka je funkcija temperature i pH. Na osnovu konstanti disocijacije, sadržaj slobodnog amonijaka se smanjuje od 1,8 do 1,7 procenata na pH od 7,5 kako temperatura raste od 20 do 35°C. Zabeležene vrednosti za prag toksičnosti NH_3-N je u opsegu od 100 do 250 mg/l.

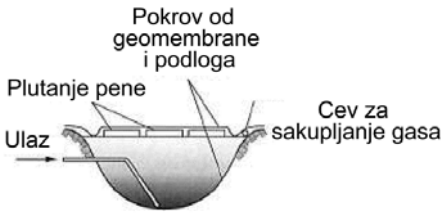
DO NOT COPY

7.7.6 Dostupne anaerobne tehnologije

Glavni tipovi tehnologija tretmana su opisani u daljem tekstu. Na desnom delu strane su prikazane šeme osnovnih tipova komercijalno dostupnih tehnologija anaerobnog tretmana, a na levom kratka objašnjenja tih reaktora.[94]

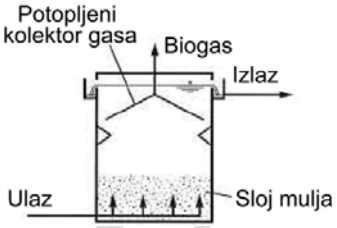
Šema nisko opterećenog anaerobnog lagunskog sistema (*eng. Low Loaded Anaerobic Lagoon System* - ANL). Generalno reaktori bez mešanja koji koriste suspendovanu/flokulirajću anaerobnu biomasu. Sistemi mogu biti pokriveni sa sintetičkim membranama za sakupljanje gasa.

a. Nisko opterećeni anaerobni lagunski sistem (ANL)



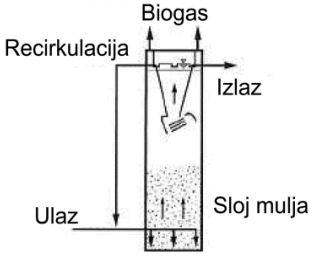
Šema anaerobnog sloja mulja sa tokom na gore (*eng. Upflow Anaerobic Sludge Blanke*t – UASB). Reaktor sa tokom na gore sa slojem mulja na dnu i gustom, granularnom anaerobnom biomasom sa dobrim mešanjem omogućenim usled brzine toka na gore i generisanjem biogasa.

b. Anaerobni sloj mulja sa tokom na gore (eng. upflow anaerobic sludge blanket – UASB)



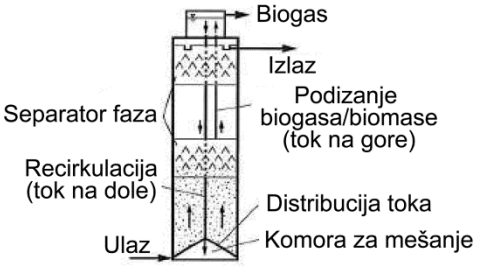
Šema ekspandiranog granularnog sloja mulja (*eng. Expanded Granular Sludge Blanket – EGSB*). EGSB je često korišćena modifikacija UASB korišćenjem veće brzine na gore, većeg odnosa visine i prečnika i recirkulacije efluenta. Nije efikasan kao UASB za koloidnu i česticnu čvrstu materiju.

c. Ekspandirani granularni sloj mulja (eng. expanded granular sludge blanket – EGSB)



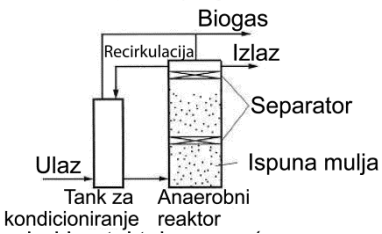
Šema interne cirkulacije UASB (*eng. Internal Circulation UASB– IC*). IC reaktor se sastoji od dva složena UASB reaktora u seriji, svaki sa separatorom gasa na vrhu. Sistem koristi silaznu cev sa vrha komore do izlaza na dnu i uzlaznu cev od prvog separatora za gas da indukuje recirkulaciju i visoke brzine toka na gore u nižem reaktoru sa slojem mulja.

d. Interna cirkulacija UASB (eng. internal circulation UASB– IC)



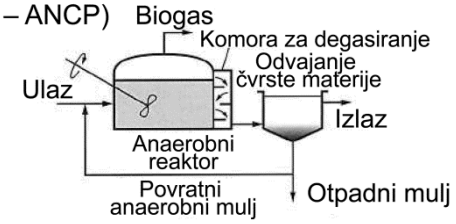
Šema reaktora sa fluidizovanom ispunom (*eng. Fluidized Bed – FB*). Ovi sistemi su bazirani na razvoju guste anaerobne biomase na inertnim česticama male veličine (0,10 do 0,30 mm) peska, bazalta, plovućca ili plastike. Čestice se održavaju u suspenziji i mešaju se visokom brzinom toka na gore.

e. Fluidizovana ispuna (eng. fluidized bed – FB)



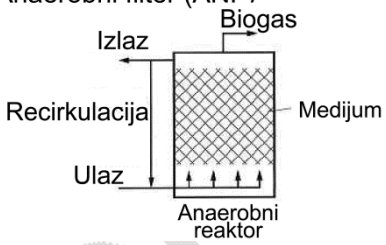
Šema anaerobnog kontaktnog procesa (*eng. Anaerobic Contact Process – ANCP*). Reaktor sa kompletnim mešanjem koristi suspendovanu anaerobnu biomasu, komoru za degasiranje sa mešanjem/flokulatorom, odvajanje tečno-čvrsto i recirkulaciju čvrste materije.

f. Anaerobni kontaktni proces (eng. anaerobic contact process – ANCP)



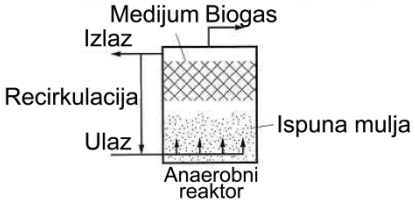
Šema anaerobnog filtera (skraćeno *eng*. ANF). To je sistem bez mešanja koji koristi anaerobnu biomasu u vidu fiksiranog filma pričvršćenu na noseći medijum, tako da velika količina anaerobne biomase i dugi SRT mogu biti održani da omoguće tretman pri hidrauličkim vremenima zadržavanja u opsegu od 1 do 3 dana i dizajn za HPK opterećenje od 5 do 20 kg/m^3·d.

g. Anaerobni filter (ANF)



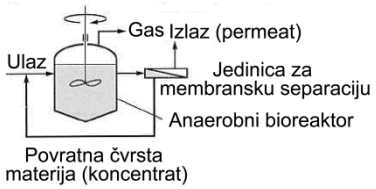
Šema anaerobnog hibridnog procesa (skraćeno *eng.* ANHYB). Kombinacija individualnih anaerobnih tehnologija koja koristi kombinaciju anaerobnog reaktora sa slojem mulja sa tokom na gore i anaerobni filter da se omogući velika koncentracija biomase i velike brzine uklanjanja organske materije u nižem.

h. Anaerobni hibridni proces – ANHYB



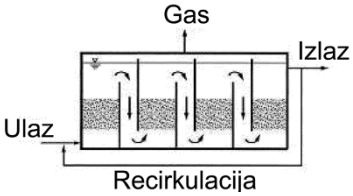
Šema anaerobnog membranskog procesa (skraćeno *eng.* ANMBR). Sistem sa mešanjem koji koristi suspendovanu/flokulisanu anaerobnu biomasu i separaciju čvrsto-tečno sintetičkom membranom sa recirkulacijom čvrste materije da se omogući dugo SRT sa kratkim hidrauličkim vremenom zadržavanja.

i. Anaerobni membranski proces (ANMBR)



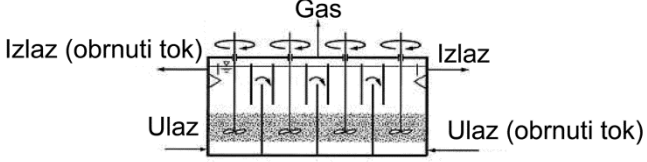
Šema anaerobnog reaktora sa pregradama (*eng. Anaerobic Baffled Reactor – ABR*). Pregrade se koriste da usmere tok otpadne vode u tok na gore kroz seriju anaerobnih reaktora sa slojem mulja sa tokom na gore.

j. Anaerobni reaktor sa pregradama (eng. anaerobic baffled reactor – ABR)



Šema anaerobnog reaktora sa pokretnom ispunom (*eng. Anaerobic Migrating Blanket Reactor – AMBR)*. Proces je sličan ABR sa dodatnom karakteristikom mehaničkog mešanja u svakoj fazi.

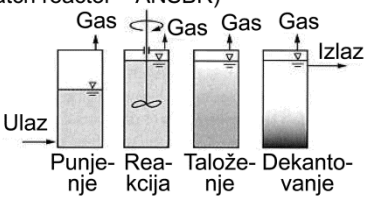
k. Anaerobni reaktor sa pokretnom ispunom (eng. anaerobic migrating blanket reactor – AMBR)



DO NOT

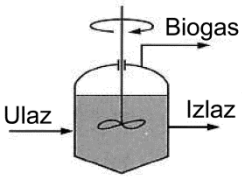
Šema anaerobnog sekvencijalnog šaržnog reaktora (*eng. Anaerobic Sequencing Batch Reactor – ANSBR*). Anaerobni proces sa suspendovanim rastom uz mešanje sa reakcijom i separacijom čvrsto-tečno u istom sudu. Rad SBR se sastoji od četiri koraka: (1) punjenja, (2) reakcije, (3) taloženja i (4) dekantovanja efluenta.

l. Anaerobni sekvencijalni šaržni reaktor (eng. anaerobic sequencing batch reactor – ANSBR)



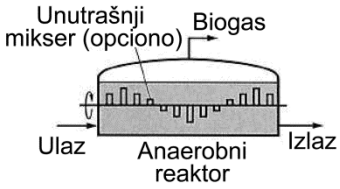
Šema kontinualno mešanih anaerobnih reaktor (*eng. Continuously Stirred Tank Anaerobic Reactor – ANCSTR*). Reaktor sa potpunim mešanjem koji tretira polučvrsti otpad sa suspendovanom anaerobnom biomasom.

m. Kontinualno mešani anaerobni reaktor (eng. continuously stirred tank anaerobic reactor – ANCSTR)



Šema anaerobnog sistema sa klipnim proticanjem (*eng. Plug Flow Anaerobic System – ANPF*). Generalno četvrtast reaktorski sistem bez mešanja koji tretira polučvrsti otpad sa visokom (10 do 18%) koncentracijom ukupne čvrste materije.

n. Anaerobni sistem sa klipnim proticanjem (eng. plug flow anaerobic system – ANPF)



7.8 Unapređeni biološki proces prečišćavanja otpadnih voda

7.8.1 Separacija aktivnog mulja i vode pomoću membrana

Kod membranske separacije, odvajanje tečno-čvrsto je postignuto filtracijom. Voda koja se prečišćava prolazi kroz tanku sintetičku membranu koja zadržava koloidne i suspendovane materije. U MBR sistemima membrane su smeštene (uronjene) u mešanu tečnost aktivnog mulja sa sistemom unosa vazduha koji obezbeđuje tangencijalni tok duž membrane da se spreči stvaranje gel sloja aktivnog mulja na površini membrane.

Parametri dizajna. Ključni radni i parametri dizajna za membransku separaciju su membranski *fluks* i *transmembranski pritisak* (TMP). Fluks je protok po jedinici površine membrane i obično je izražen u $l/m^2 \cdot d$. Što je veći dozvoljeni fluks, manja površina membrane je potrebna za projektovani protok. Prihvatljivi pad pritiska duž membrane ili TMP je poželjan pri datom fluksu. Permeabilnost je parametar korišćen da oslika i fluks i pad membranskog pritiska (TMP), i predstavlja fluks po jedinici sile pritiska [$l/m^2 \cdot h/kPa$]. Pad permeabilnosti u membranskom sistemu je obično usled prljanja membrane.

Membranski fluks. Brzina membranskog fluksa je kritičan parametar dizajna koji je korišćen da se izračuna potrebna površina membrane, potrebe za snabdevanjem vazduhom za čišćenje i zapremina membranskog bazena. Fluks je funkcija MLSS koncentracije u MBR-u, temperature, TMP, i stepena zaprljanosti membrana. TMP je obrnuto srazmeran viskoznosti koja se povećava

DO NOT

na nižim temperaturama i višoj MLSS koncentraciji. Stoga, postoji kompromis između korišćenja više koncentracije MLSS i manje zapremine bazena za dato SRT, i posedovanja veće površine membrane. Iako MBR sistem može da radi pri veoma visokim MLSS koncentracijama (15 do 25 g/l), dizajn koncentracije MLSS u opsegu od 8 do 12 g/l se čini najisplativijom kada se u obzir uzmu svi faktori. Pošto MBR sistemi moraju obrađivati specifične protoke ulaza otpadne vode, vrednost fluksa je postavljena za očekivane kontrolne uslove temperature, MLSS koncentracije i prihvatljivog TMP da se utvrdi dostupna površina membrane. Veći pad pritiska se dešava kod membrana sa manjom efektivnom veličinom pora. Pored prosečnog fluksa, proizvođači određuju maksimalni dozvoljeni fluks za 24 časa ili za neprekidan rad pri maksimalnom fluksu tokom 6 časova. Ove veće vrednosti fluksa mogu biti 1,5 do 2,0 puta veće od prosečnog fluksa.

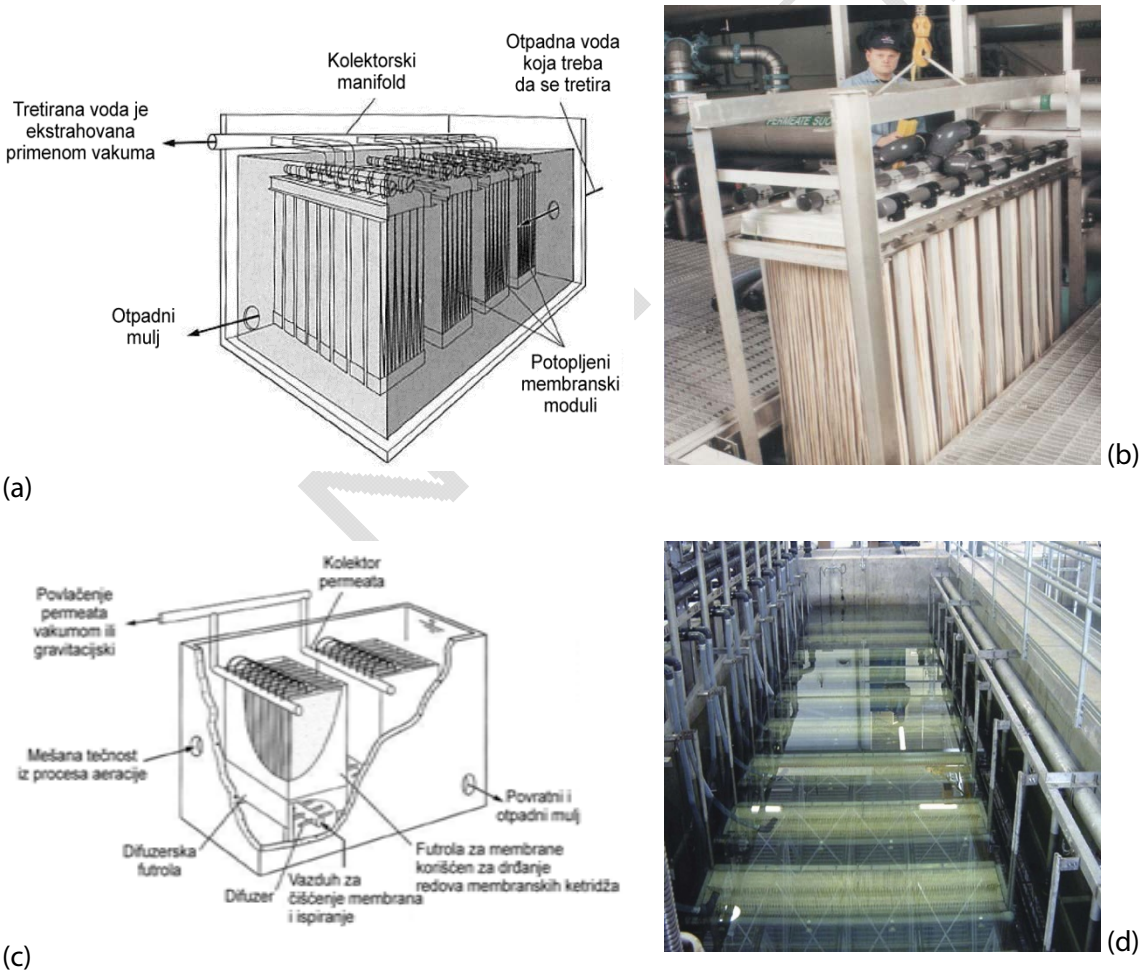
Tipovi membrana i membranskog materijala. Tipovi korišćenih membrana: (1) membrane tipa šupljeg vlakna i (2) membrane u vidu ravne ploče. Membrane se sastoje od tankog površinskog sloja polimerne supstance, sa visokom površinskom poroznosti i izabranog uskog opsega veličine pora, preko deblje makroporozne strukture koja obezbeđuje strukturnu jačinu i mehaničku stabilnost. Polimerni materijali koji se koriste mogu biti poliviniliden difluorid (PVFD), polietilen (PE), polietilsulfon (PES) i polipropilen (PP). Tok kroz membranu se označava spolja/unutra (*outside/in*) sa tokom iz mešane tečnosti na površinu membrane do unutrašnje strukture membrane gde se odvojena voda uklanja kroz seriju cevi. Veličina pora potpada pod opseg ili mikrofiltracije (MF) (0,01 do 0,40 μm) ili ultrafiltracije (UF) (0,01 do 0,10 μm). Mikrofiltracijske membrane mogu zadržati bakterije dok ultrafiltracija može zadržati i bakterije i viruse. Ipak, dezinfekcija permeata se obično koristi u MBR sistemima, jer se tretirana otpadna voda ponovo koristi, a i da se zaštiti kvalitet efluenta u slučaju propadanja i curenja membrana.

Konfiguracija membrana. Individualne membrane se nalaze u vidu *modula* (takođe se naziva i element), tj. veći broj membrana formira modul. Drugi termin da se opiše membranska jedinica je kaseta, koja je montaža membranskih modula u ramu sa konekcijama za odvođenje permeata i sistemom uduvavanja vazduhom sa suprotnog kraja. Kasete su standardizovane jedinice sa postavljenom ukupnom površinom membrane. Udaljenost između individualnih šupljih vlakana ili membranskih ploča je baziran na osnovu potrebnog protoka duž površine membrane za kontrolu prljanja i varira prema proizvođaču. Konfiguracija šupljeg vlakna i ravne ploče je prikazana na slici 131. Membrane tipa šupljeg vlakna imaju veće specifične površine i stoga zahtevaju manje zapremine membranskog razdvajanja, praćene ravnim pločama (MF)-og bazena. Dodatna zapremina potrebna za postavljanje membranskih kaseta varira sa tipom membrana i dizajnom proizvođača, i može biti u opsegu od 3 do 10 m^3 zapremine bazena/m^3 kasete sa većim vrednostima korišćenih za šuplja vlakna[70, 94].

Korišćenje membrane. Trenutno najveći broj instalacija koristi membrane tipa šupljeg vlakna (UF) praćene ravnim pločama (MF). Membrane tipa šupljeg vlakna su oko 2 m duge sa 1,9 mm spoljnjeg prečnika, 0,8 mm unutrašnjeg dijametra, i rastojanjem između membrana od oko 3,0 mm. Neke membrane su oko 10 cm duže od visine kasete, što omogućava savijanje tokom čišćenja vazduhom čime se omogućava dalja agitacija protiv depozicije čvrste materije. Membrane u vidu ravne ploče se sastoje od panela 1,5 m širine sa 0,55 mm visine, debljine 8 mm, i rastojanjem između panela od 7 do 8 mm.

DO NOT COPY

Problemi sa prljanjem membrane. Prljanje membrane je smanjenje ili gubitak performansi membrane usled depozicije čestične ili rastvorene materije na površini membrane ili unutar porne strukture membrane[70]. Efekat prljanja se pokazuje povećanjem TMP i stoga smanjenjem permeabilnosti za dati membranski fluks. TMP je važan parametar monitoringa koji se koristi za ukazivanje na to kada prljanje premaši prihvatljivi nivo u MBR sistemima i signalizira na potrebu za specijalnim procedurama čišćenja da se povrati učinak membrana. TMP vrednosti mogu ostati stabilne i samo se blago povećavati sa vremenom, ali nakon određene kritične tačke prljanja može brzo porasti. Čini se da je posmatrani fenomen dvostepeni proces u kojem se postepena depozicija dešava usled ekstracelularne polimerne supstance (EPS), praćeno formiranjem „pogače" i daljim padom pritiska nakon što zaprljanost dostigne kritičnu tačku. Prljanje membrane treba razlikovati od zapušavanja membrane ili od toga da membrane postaju „zamuljane", što je rezultat pokušaja rada pri visokim MLSS koncentracijama, van hidrodi-namičkog kapaciteta čišćenja vazduhom kojim se uklanja mešana tečnost sa površine membrane kako se permeat kreće kroz nju. Zapušene membrane se moraju zameniti ili ukloniti radi specijalnih procedura čišćenja.

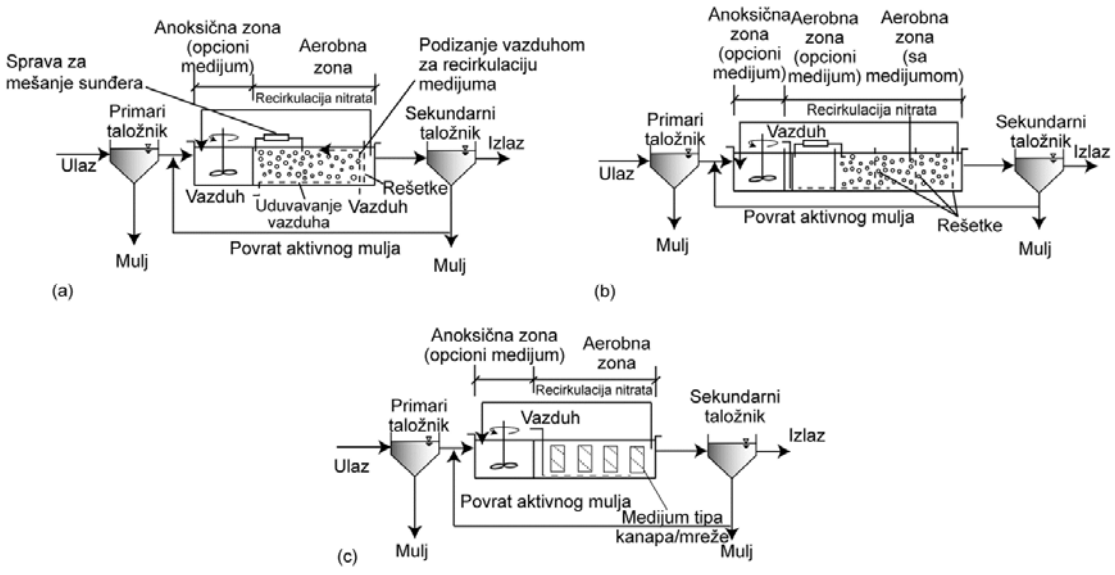


Slika 131. Primer membranskog bioreaktora: (a) šematski prikaz snopa membrana tipa šupljeg vlakna u reaktoru sa aktivnim muljem, (b) fotografija snopa membrana tipa šupljeg vlakna u reaktoru sa aktivnim muljem, (c) šematski prikaz modula membrana u vidu ravne ploče u reaktoru sa aktivnim muljem, (d) fotografija membrana u vidu ravne ploče u reaktoru sa aktivnim muljem

Metode kontrole prljanja membrane. Postoje tri glavne metode korišćene za kontrolu prljanja membrane (1) predtretman sa finim rešetkama, (2) radne procedure kontrole prljanja i (3) metode povraćaja čistoće. Čišćenje se vrši radi održavanja i povraćaja performansi. Dva tipa režima čišćenja su korišćeni: (a) čišćenje radi održavanja i (b) čišćenje radi povraćaja. Čišćenje radi održavanja uključuje povratno ispiranje membrane sa rastvorom natrijum-hipohlorita (200 mg/l) i/ili limunskom kiselinom (2000 mg/l) oko 1 do 2 puta nedeljno. Ovo se vrši u seriji ponavljanja ispiranja sa hemikalijama i permeatom tokom perioda od 60 do 75 min. Kombinacija čišćenja vazduhom, povratnog pranja i čišćenja radi održavanja nije potpuno efikasno u kontroli prljanja membrane, i pad pritiska duž membrane raste sa vremenom. Čišćenje radi povraćaja performansi se radi 2 do 4 puta godišnje, ili u zavisnosti od tipa membrane. Zahteva se kada vrednosti TMP ostaju povećane iznad željenih radnih uslova. Čišćenje radi povraćaja performanse uključuje duži vremenski kontakt u opsegu od 4 do 6 časova i vrši se hlorom (1000 mg/l) i limunskom kiselinom (2000 mg/l) ukoliko je potrebno za neorgansko prljanje.

7.8.2 Procesi aktivnog mulja sa integrisanim fiksiranim filmom

Proces ***aktivnog mulja sa integrisanim fiksiranim filmom*** (*eng. Integrated Fixed Film Activated Sludge – IFAS*) ili hibridni proces, se sastoji od sistema sa aktivnim muljem u kojem je materijal za podržavanje rasta biomase dodat pored suspendovanog rasta biomase u reaktoru sa aktivnim muljem. Veći broj sintetičkih medijuma za fiksirani „zakačeni" rast su razvijeni za primenu u procesima sa aktivnim muljem. Ovi materijali mogu biti suspendovani u aktivnom mulju ili fiksirani u aeracionom tanku kao što je prikazano na slici 132. Dodatak fiksiranog rasta u reaktor sa aktivnim muljem rezultuje u ukupnoj ekvivalentnoj koncentraciji MLSS koja može biti 1,5 do 2,0 puta veća od same MLSS koncentracije aktivnog mulja. Veća količina biomase u aeracionom tanku može rezultovati u povećanju efektivnog SRT da se omogući nitrifikacija ili povećanje kapaciteta tretmana.



Slika 132. Dijagram primera sistema sa integrisanim sistemom aktivnog mulja sa fiksiranim filmom (IFAS): (a) suspendovani sunđerasti nosači biofilma, (b) suspendovani plastični nosači biofilma i (c) fiksirani medijum[19]

IOT COPY

Razvoj procesa. Fiksirani medijum rasta u IFAS procesu može biti stacionaran ili pokretan usled rasprskavanja vazduha ili mešanja. Iako gotovo bilo koji tip medijuma može omogućiti efikasnu površinu za rast biofilma u procesu sa aktivnim muljem, glavna primena IFAS procesa uključuje korišćenje polimernih plastičnih medijuma. Suspendovani ili *flotirajući* medijumi su nazvani nosači biofilma i obično su sunđerasti poliuretan ili polietilenska pena ili specijalno dizajnirana polipropilenska plastika.

Sunđerasti nosači biofilma. Linpor™ i Captor™ su IFAS procesi koji koriste sunđeraste medijume. Sunđerasti nosači biofilma su penaste kocke sa specifičnom težinom od oko 0,95 g/cm^3. Sunđerasti nosači biofilma su smešteni u aeracioni bazen sa aktivnim muljem sa frakcijom punjenja od 15 do 30% zapremine reaktora. Pri 20% ispunjene zapremine, sunđeri će imati specifičnu površinu od oko 800 m^2/m^3, površina biofilma po jedinici zapremine reaktora je oko 160 m^2/m^3. Rešetke su potrebne uzvodno i nizvodno od IFAS reaktora da zadrže nosače. Difuzeri za vazduh sa grubim i finim mehurićima obezbeđuju kiseonik i unapređuju mešanje mehurića. Difuzeri su postavljeni tako da uzrokuju talasasto i kružno mešanje. Tok efluenta teži da sabije sunđere gore uz rešetke gde ostaju da plutaju na površini ukoliko se ne uklone. Pumpa sa podizanjem vazduhom se koristi da vrati sunđere uzvodno i „vazdušni nož" se instalira da kontinualno čisti rešetke. Potopna pumpa je često instalirana da periodično pumpa sunđere da ih meša i uklanja akumulirani višak biomase. Ploča za udaranje na kraju linije za recirkulaciju medijuma je takođe korišćena da uklanja višak rasta sa površine sunđera.

Plastični nosači biofilma. Plastični nosači biofilma sa specifičnom težinom od 0,96 do 0,98 g/cm^3 su originalno razvijeni od strane norveške kompanije za upotrebu u procesima bioreaktora sa pokretnom ispunom. Prvobitni dizajn je u vidu točka oko 10 mm u dijametru i oko 7 mm visine, ali se sada češće upotrebljava dijametra 25 mm. Plastični nosači biofilma korišćeni u aerobnoj zoni imaju specifičnu površinu od oko 500 do 700 m^2/m^3. Sa plastičnim nosačima, zapremina ispune može biti viša nego kod sunđerastog tipa, jer imaju manju tendenciju da se vezuju za nizvodne rešetke, sa frakcijom punjenja od 30 do 60% zapremine bazena[19].

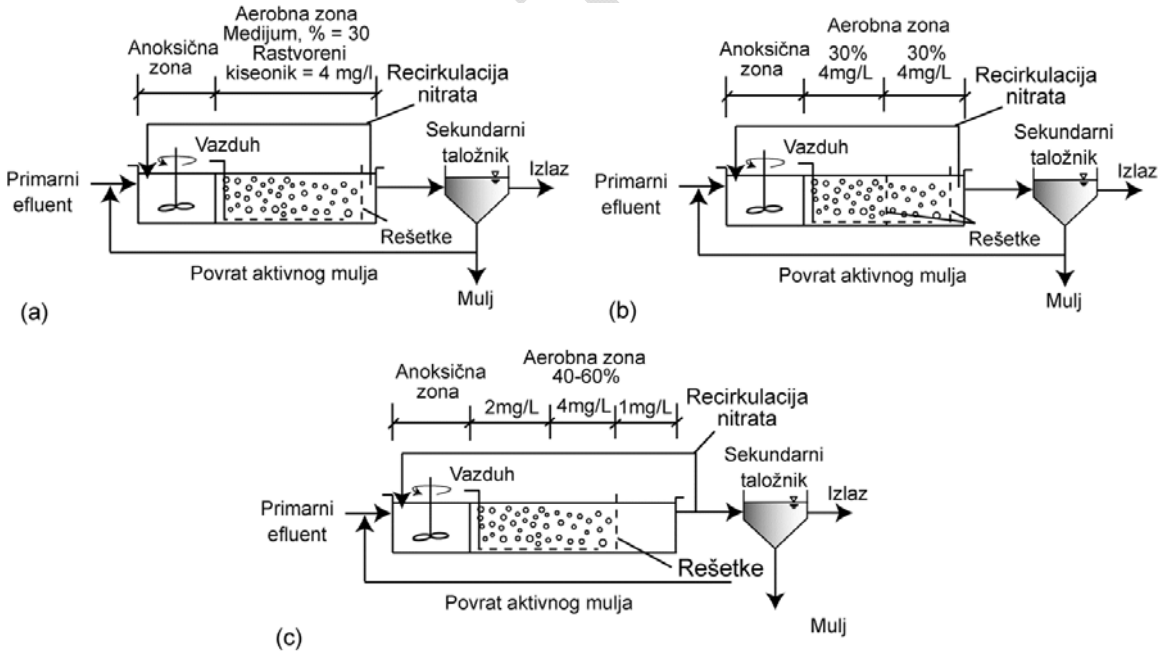
Fiksirani materijal. Neki od ranih IFAS procesa koristili su plastične ili azbestne ploče u bazenima sa aktivnim muljem. Rotacija se vrši aeracijom ili mehanički. Potopljeni rad redukuje opterećenje na oknu ispune. Čest dizajn IFAS procesa sa fiksiranim materijalom koristi medijum u vidu kanapa ili mreže. Primeri materijala sličnog kanapu u IFAS procesima su Ringlace® i BioMatrix® a mrežasti tip uključuje AccuWeb® i BioWeb®. Ringlace i BioMatriks proizvodi se sastoje od približno 5 mm strukova u dijametru polivinil-hloridnog materijala koji su namotani oko ramova od aluminijuma ili nerđajućeg čelika. Mrežasti medijum, nalik tkanoj mreži u heksagonalnom obliku, je takođe postavljen kao ploča medijuma sa vrhom i dnom medijuma podržanom šipkama i ramovima. Upotreba prskanja grubim mehurićima ispod medijuma je često korišćeno da obezbedi dobro mešanje i transfer kiseonika i mešanje medijuma za kontrolu debljine biofilma i minimiziranje potencijala za pojavom crvenih crva.

Primena procesa. Uobičajena primena IFAS procesa je u konverziji konvencionalnog aerobnog tretmana sa aktivnim muljem u biološki nitrifikacioni-denitrifikacioni proces za uklanjanje azota, posebno tamo gde nije moguće povećati zapreminu bazena. Kada konvencionalni proces sa aktivnim muljem mora biti unapređen za viši nivo tretmana za nitrifikaciju, uklanjanje

DO NOT COPY

azota ili fosfora, IFAS proces može biti razmotren kao alternativa da se obezbedi viši nivo tretmana bez potrebe za dodatnim bazenom. Na taj način dodat je kapacitet tretmana bez potrebe za novim bazenom ili povećanjem površine sekundarnog taložnika. IFAS obezbeđuje fleksibilnost u dizajnu u smislu lokacije i količine medijuma biofilma koji se treba dodati u postojeći ili novi sistem.

Nitrifikacija i biološko uklanjanje azota. Upotreba IFAS procesa za nitrifikaciju i biološko uklanjanje azota je od primarnog interesa usled potencijala za poboljšanim uklanjanjem BPK bez dodatka dodatnog bazena tako da se obezbedi duže SRT i hidrauličko vreme zadržavanja. IFAS konfiguracija može uključiti jednu ili višefaznu aerobnu zonu i zahteva više koncentracije rastvorenog kiseonika u aerobnoj zoni, u opsegu od 4 do 6 mg/l, da bi se prevazišla ograničenja difuzije supstrata biofilma tako da biomasa na površini medijuma može biti korišćena u većoj meri za nitrifikaciju. Šeme toka mogućih IFAS konfiguracija za uklanjanje azota su prikazane na slici 133. Ukoliko je dostupna dovoljna koncentracija rastvorenog kiseonika, dvofazna aerobna zona obezbeđuje veću efikasnost nitrifikacije usled većih koncentracija amonijačnog-N i ukla-njanja u prvoj fazi. Postoje dve prednosti za korišćenje procesa sa fiksiranim rastom samo u srednjoj zoni trofazne aerobne zone. Prva je efikasnija upotreba površine nosača biofilma za nitrifikujuće bakterije gde je većina heterotrofnog rasta za uklanjanje BPK u prvoj fazi od strane suspendovane biomase. Druga prednost je da niža koncentracija rastvorenog kiseonika može biti korišćena u manjoj trećoj aeracionoj zoni tako da je manje rastvorenog kiseonika dodato u preanoksičnu zonu u povratnom nitratnom toku.



Slika 133. Primeri lokacije medijuma nosača biofilma u MLE procesu biološkog uklanjanja azota: (a) jednostepeni aeracioni reaktor sa nosačem, (b) dva aeraciona reaktora u seriji sa nosačem i (c) tri aeraciona reaktora u seriji sa nosačem u većem, srednjem reaktoru[19]

Unapređeno biološko uklanjanje fosfora. Unapređeno biološko uklanjanje fosfora (EBPR) je moguće u IFAS sistemima korišćenjem EBPR procesa koji imaju kontaktnu zonu bez medijuma

i samo suspendovani rast. Pri pilot poređenju učinka EBPR između sistema sa aktivnim muljem, IFAS sistema sa fiksiranim BioWeb® medijumom u aerobnoj zoni, i IFAS sistemom sa fiksiranim BioWeb® medijumom u anoksičnoj i aerobnoj zoni, sličan učinak je nađen za aktivni mulj i IFAS sistem sa medijumom u aerobnoj zoni. IFAS sistem sa medijumom u anoksičnoj i aerobnoj zoni ima malo manju EBPR efikasnost, verovatno usled anaerobnih uslova unutar biofilma u anoksičnoj zoni što uzrokuje oslobađanje fosfora. Istraživanjem IFAS sistema sa suspendovanim i fiksiranim rastom autotrofnih nitrifikatora, heterotrofni PAO i denitrifikujuća populacija sa plastičnim nosačima biofilma u aerobnoj zoni, zaključeno je da su sporo rastući nitrifikatori većinom pričvršćeni za nosače i brže rastući heterotrofi su većinom prisutni u suspendovanoj mešanoj tečnosti. Potreba PAO da budu izloženi anaerobnim i aerobnim uslovima je verovatno favorizovano njihovim rastom pri kraćim SRT suspendovanog rasta mešane tečnosti. Zbog ove sposobnosti razdvajanja, prednost rada pri kraćim SRT na osnovu suspendovanog rasta mešane tečnosti u IFAS sistemu, ali duže SRT potrebno za nitrifikaciju je od značaja.

Prednosti i nedostaci IFAS procesa. Nekoliko prednosti može biti ostvareno iz IFAS procesa u poređenju sa procesom sa aktivnim muljem uključujući (1) povećani kapacitet tretmana u manjem prostoru, (2) povećanje efektivne koncentracije aktivnog mulja skoro 4-8 g/l bez značajnog povećanja u opterećenju čvrstom materijom u sekundarnom taložniku, (3) sposobnost faznosti u kapacitetu tretmana ili poboljšanom učinku dodatkom nosača biofilma, (4) stabilnija zajednica nitrifikacije usled visokog fiksiranog rasta i (5) potencijal za simultanom nitrifikacijom i denitrifikacijom kontrolisanjem opterećenja i uslova rastvorenog kiseonika. Nedostaci procesa u poređenju sa procesom tretmana sa aktivnim muljem uključuju: (a) visoku potrebu za energijom usled potrebe za povećanim koncentracijama rastvorenog kiseonika, (b) potrebu za korišćenjem nosača biofilma, (c) problem sa uklanjanjem nosača biofilma za održavanje difuzera, (d) potrebu za poboljšanim tretmanom rešetkama ulazne otpadne vode i (e) dodatni hidraulički pad pritiska usled toka kroz rešetku.

Dizajn fizičke jedinice. Dizajn procesa obuhvata:

(1) Predtretman. Odgovarajući predtretman uključujući rešetke, uklanjanje peska i primarno taloženje je neophodno da se spreči akumulacija inertnog materijala, kao što su krpe, plastika i pesak na medijumu u tanku. Ovi materijali se veoma teško uklanjaju jednom kada dospeju u tank usled prisustva fiksiranog i suspendovanog medijuma. Maksimalno željeni razmak između rešetki ili perforacije su 6 mm sa primarnom sedimentacijom i 3 mm bez primarnog tretmana.

(2) Zadržavanje medijuma (nosača biofilma). Kritični elementi dizajna koji moraju biti razmotreni za sunđeraste i plastične nosače biofilma su rešetke i sita efluenta i brzina toka u bazenu. Sita za efluent od nerđajućeg čelika su locirana na kraju bazena da zadrže medijum. Sito za efluent može biti ili ravna ploča sa otvorima ili horizontalni cilindar sa vrhom cilindra na 35 do 65% od dubine tečnosti. Uobičajeni dijametri cilindra su 0,30 do 0,40 m sa dužinom od 1,5; 3,0 i 3,65 m. Hidraulička brzina primene duž sita je ograničena na 50 do 60 m/h pri uslovima maksimalnog toka uključujući recirkulisane i tokove sekundarnog tretmana. Otvori sita su odabrani da održe pad pritiska ispod 50-150 mm. Brzine toka kroz otvore manje od 0,50 m/s su obično korišćene da kontrolišu pad pritiska. Difuzeri vazduha sa grubim mehurićima lociranim na dnu dužinom sita u vidu ravne ploče obezbeđuju mešanje vazduhom da se spreči akumuliranje ostatka i medijuma što se naziva „*vazdušnim nožem*“. Brzina toka napred u

DO NOT COPY

bazenu je ukupan protok iz bazena, uključujući povratne tokove, podeljene površinom poprečnog preseka bazena. Visoke brzine toka guraju više medijuma na kraj tanka gde izlazi efluent gde može da se nagomila na površini tečnosti. Preporučuje se brzina toka napred manje od 30 do 35 m/h. Fiksirani medijum je instaliran na ramovima koji su smešteni na fiksne lokacije u IFAS aeracionom tanku. Ramovi mogu biti podržani na dnu ili montiranjem struktirnih jedinica na zidove aeracionog bazena. Ramovi moraju biti dovoljno pričvršćeni da podnesu brzinu toka napred i mešanje tečnosti usled aeracije.

(3) Aeracija i mešanje. Za primene sa flotirajućim medijumom, aeracija se koristi da obezbedi kiseonik i da meša medijum. Aeracija grubim mehurićima je najčešća ali se koristi i aeracija finim mehurićima. Upotreba grubih mehurića isključuje potrebu za vađenjem medijuma iz bazena za čišćenje difuzera i održavanje što ne bi bio slučaj sa finim mehurićima, dok je aeracija finim mehurićima energetski efikasnija. Postavka difuzera treba da je takva da obezbedi kružno kretanje medijuma duž bazena. Potpuno prekrivanje dna sa difuzerima sa finim mehurićima se izbegava. IFAS medijum ima veoma ograničen uticaj na efikasnost transfera kiseonika tokom aeracije. Mešanje flotirajućeg medijuma u anoksičnoj zoni je obezbeđeno mehaničkim mikserima male brzine, koji su generalno smešteni blizu vrha (ali potopljeni) tanka sa blagim nagibom da se stvori direkcioni tok duž tanka i vrtloženje. Tipična energija mešanja može biti u opsegu od 15 do 25 W/m^3 zapremine tanka.

(4) Kontrola skrame i pene. Upotreba sita za efluent za IFAS sisteme sa suspendovanim medijumom rezultuje zarobljavanjem pene u aeracionom tanku. Zaustavljanje pene u tanku sa aktivnim muljem obično podstiče rast bakterija koje uzrokuju penušanje i povećava se problem sa penom. Ozbiljni problemi sa penušanjem nisu zabeleženi u ranim IFAS instalacijama osim rada tokom pokretanja. Upotreba hlorovanih sprejeva ili hemikalija protiv penušanja se može razmotriti.

(5) Kontrola biofilma. Agitacija i mešanje uzrokovano aeracionim sistemom su se pokazali sposobnim za kontrolu prekomernog rasta biofilma u fiksiranom medijumu i plastičnim nosačima biofilma. Lakši sunđerasti medijum obično zahteva dodatno mešanje da se kontroliše suvišan rast biofilma, do čega dolazi kada medijum cirkuliše na početak aeracionog tanka putem podizanja vazduhom ili potapajućim pumpama. Ploča za udaranje na izlazu recirkulacione pumpe pomaže da se ukloni pričvršćena čvrsta materija (biofilm).

(6) Separacija tečno-čvrsto. Uprkos višoj ekvivalentnoj koncentraciji biomase u aeracionim bazenu, opterećenje čvrstom materijom u sekundarnom taložniku može ostati unutar normalnih vrednosti za tretman aktivnog mulja. Na osnovu ograničenih studija čini se da mešana tečnost iz IFAS procesa može imati malo viši sadržaj SVI u odnosu na sam proces sa aktivnim muljem. Razlike u SVI se pripisuje uticaj sita za efluent na flokule iz toka i visokim brzinama agitacije u aeracionom bazenu.

Analiza dizajna IFAS procesa. IFAS proces se obično koristi gde su fiksirani medijum i nosači biofilma dodati u sistem sa aktivnim muljem da se omogući nitrifikacija bez konstrukcije dodatnog aeracionog bazena. U takvim sistemima SRT suspendovanog rasta je suviše kratko da podrži adekvatnu populaciju amonijak oksidujućih bakterija (AOB) za nitrifikaciju. Nitrifikujuće bakterije mogu rasti u IFAS medijumu da obezbede nitrifikaciju uprkos ograničenom SRT u

DO NOT COPY

procesu sa suspendovanim rastom. Situacije u kojima su koristi dodatka IFAS za nitrifikaciju su sledeće: (1) kada se zahtevi za tretmanom efluenta promene od uklanjanja samo BPK da dodatno uključe nisku koncentraciju NH_4-N u efluentu, (2) kada sistem mora biti konvertovan u uklanjanje azota tako da deo postojećeg aerobnog tanka mora biti korišćen za preanoksičnu zonu i stoga smanji SRT ispod onog potrebnog za nitrifikaciju i (3) kada su protok i opterećenje u procesu sa aktivnim muljem povećani i povećana produkcija mulja i koncentracija MLSS u aeracionom bazenu ograničava rezultate u SRT koji je suviše nizak za nitrifikaciju. U većini slučajeva medijum je dodat u poslednje dve trećine ili polovinu aeracionog bazena nakon što je većina rastvornog BPK uklonjena bakterijama suspendovanog rasta, tako da je površina medijuma raspoloživa za rast nitrifikujućih bakterija i nije opterećena rastom heterotrofnih bakterija.

Uklanjanje supstrata. Uklanjanje supstrata u IFAS sistemu je kompleksan proces koji uključuje i usvajanje supstrata suspendovanom biomasom i difuziju i konzumiranje supstrata u biofilmu. Skidanje nitrifikujućih bakterija iz pričvršćenog rasta biofilma rezultuje u nitrifikaciji u suspendovanoj mešanoj tečnosti pri niskim SRT za koje nitrifikacija ne bi obično bila održana. Kod fiksiranog rasta i nitrifikacije u kapajućim filtrima, uklanjanje supstrata duž površine biofilma je definisano u smislu uklanjanja fluksa kao g supstrata/m^2·d. Stvarna efektivna površina je manja od čiste površine medijuma usled debljine biofilma. Suvišna debljina rasta biofilma je kontrolisana u IFAS sistemu aeracionim dizajnom, što uzrokuje hidrauličko smicanje i turbulentno pokretanje flotirajućih nosača biofilma ili agitaciju biofilma u fiksiranom medijumu. Zabeležene koncentracije površine biofilma za fiksirani rast na plastičnim nosačima su u opsegu od 13 do 39 gTSS/m^2 površine medijuma za zone uklanjanja BPK i 7 do 13 g TSS/m^2 za zone nitrifikacije.

Fluks uklanjanja supstrata. Fluks uklanjanja supstrata je pod uticajem brzine difuzije u biofilm, debljine biofilma, intenziteta mešanja spoljne tečnosti i debljine mirujućeg sloja biofilma, biokinetike i gustine biomase unutar biofilma i dostupnosti elektron akceptora. Pri koncentraciji rastvorenog kiseonika u masi tečnosti od 2,0 mg/l, fluks uklanjanja BPK nije ometen brzinom difuzije elektron akceptora. Ipak, za nitrifikaciju potrebna je koncentracija rastvorenog kiseonika iznad 2 mg/l da bi se postigle koristi IFAS sistema za nitrifikaciju.

Parametri dizajna IFAS procesa. Tipični uslovi dizajna procesa za različite tipove IFAS medijuma su prikazane u tabeli 39. Ključni parametri dizajna procesa su (1) fluks uklanjanja supstrata, (2) specifična površina medijuma (m^2/m^3), (3) količina dodatog medijuma u bazenu sa aktivnim muljem, što je takođe izraženo u smislu procenta zapremine medijuma u tanku ili procenta zapremine ispune, (4) koncentracija rastvorenog kiseonika u aerobnom tanku i (5) MLSS suspendovanog rasta ili koncentracija biomase. Bazen sa aktivnim muljem je obično podeljen u faze da se spreči kratko kruženje influenta i da se iskoriste biokinetičke prednosti formiranja faza imajući više koncentracije rastvorenog supstrata u uzvodnim fazama nasuprot te potrebe u krajnjem efluentu. Za zahtevanu brzinu uklanjanja i mogući fluks uklanjanja od strane fiksiranog rasta u IFAS zoni tretmana, zahtevana površina medijuma može biti određena kao što je prikazano na sledeći način za nitrifikaciju amonijačnog-N:

$$A_{BF} = \frac{Q(N_o - N_e)}{J_N} \qquad (7\text{-}142)$$

DO NOT COPY

gde su: A_{BF} – površina biofilma, m^2;
N_o – koncentracija NH_4-N u influentu na zoni tretmana, g/m^3;
N_e – koncentracija NH_4-N u efluentu na zoni tretmana, g/m^3;
J_N –NH_4-N fluks uklanjanja, $g/m^2 \cdot d$.

Tabela 39. Reprezentativni uslovi dizajna za IFAS sisteme sa nitrifikacijom[19]

Tip medijuma	Frakcija ispune medijumom, %	Primenjena specifična površina, m^2/m^3 zapremine bazena	Koncen-tracija MLSS, mg/l	Aerobno hidrauličko vreme zadržavanja, h
Fiksirani kanap ili mreža	70-80	50-100	3000	5,0
Sunđerasti nosači	20-30	100-150	2500	4,0
Plastični nosači	30-60	150-300	2500	4,0

Frakcija ispunjena medijumom može biti utvrđena na osnovu specifične površine medijuma i zapremine zone tretmana reaktora.

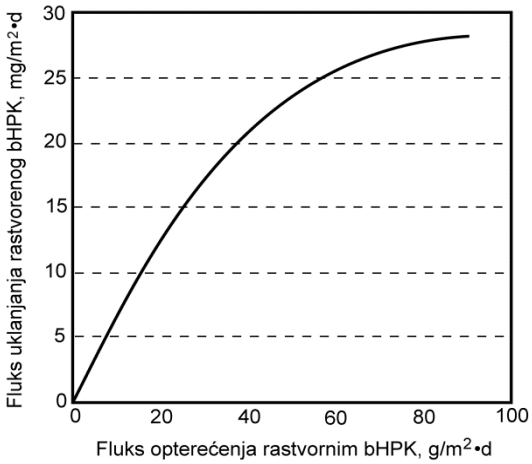
$$\text{Frakcija ispune}, \% = \frac{(100)A_{BF}}{V(SS_A)} \qquad (7\text{-}143)$$

gde su: SS_A – dostupna površina medijuma, m^2/m^3;
V – zapremina tečnosti u reaktoru, m^3.

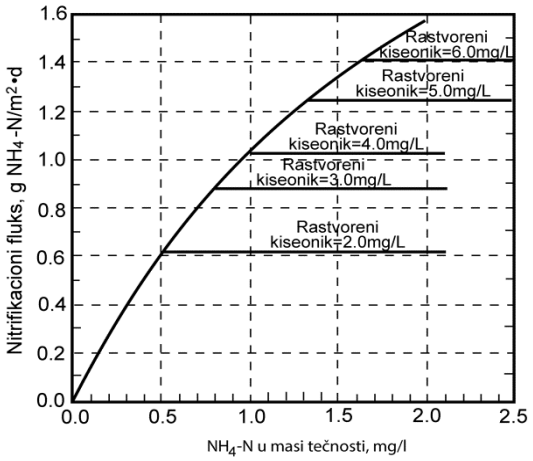
Fluks uklanjanja biofilma. Fluks opterećenja rastvorenim bHPK ne trebaju preći 20 do 25 $g/m^2 \cdot d$ sa medijumom nosača biofilma da se postignu zadate koncentracije BPK u sekundarnom efluentu. Veza između fluksa uklanjanja rastvornog bHPK i fluksa opterećenja je prikazano na slici 134. Pri fluksu opterećenja rastvornim bHPK od 10 $g/m^2 \cdot d$, fluks ukupnog opterećenja BPK će biti približno 10,4 $g/m^2 \cdot d$, pretpostavljajući da je 60% od BPK nakon primarnog tretmana rastvorno. Pretpostavljajući frakciju ispune medijumom od 50% i specifičnoj površini od 500 $m^2/m^3 \cdot d$, zapreminsko opterećenje BPK će biti 2,6 $kgBPK/m^3 \cdot d$. Ova opterećenja mogu biti poređena sa vrednosti opterećenja od 0,30 do 0,70 $kgBPK/m^3 \cdot d$ za sekundarni tretman sa konvencionalnim aktivnim muljem. Nitrifikacioni fluks uklanjanja NH_4-N je mnogo sporiji od onog za rastvoreni bHPK i zavisi od rastvorenog kiseonika u masi tečnosti, NH_4-N i koncentracije rastvorenog BPK. Nitrifikacioni fluks uklanjanja NH_4-N nije pod uticajem koncentracije rastvorenog BPK ukoliko je manje ili jednako 10 mg/l. Koncentracija rastvorenog BPK manja od 10 mg/l može obično biti postignuta u IFAS procesu sa uzvodnom odvojenom fazom uklanjanja BPK ili sa radom u jednofaznom bazenu pri dovoljno niskom opterećenju BPK. Posmatrani fluks uklanjanja NH_4-N kao funkcija rastvorenog kiseonika u masi tečnosti i koncentracije NH_4-N može biti aproksimiran procesnom vezom kao na slici 135. Za datu koncentraciju rastvorenog kiseonika, fluks uklanjanja raste sa povećanom koncentracijom NH_4-N, približno reakciji prvog reda, dok je na određenoj koncentraciji NH_4-N reakcija ograničena rastvorenim kiseonikom a fluks uklanjanja je tada fiksiran koncentracijom rastvorenog kiseonika. Na osnovu ograničenja difuzije i stehiometrijskih potreba za kiseonikom za nitrifikaciju, teoretska prelazna tačka dešava se pri odnosu od 2,8 gO_2/g NH_4-N. Ipak, vrednost za vezu fluksa nasuprot NH_4-N je

DO NOT COPY

približno 3,7 (sl. 135). Viša vrednost je u vezi sa difuzijom supstrata u biofilma i potrebe za kiseonikom od strane mikroorganizama.



Slika 134. Fluks uklanjanja rastvornog bHPK nasuprot fluksa opterećenja za plastične nosače biofilma



Slika 135. Fluks uklanjanja amonijačnog azota nasuprot koncentraciji amonijačnog azota u masi tečnosti

7.8.3 Reaktor sa pokretnom ispunom biofilma (MBBR)

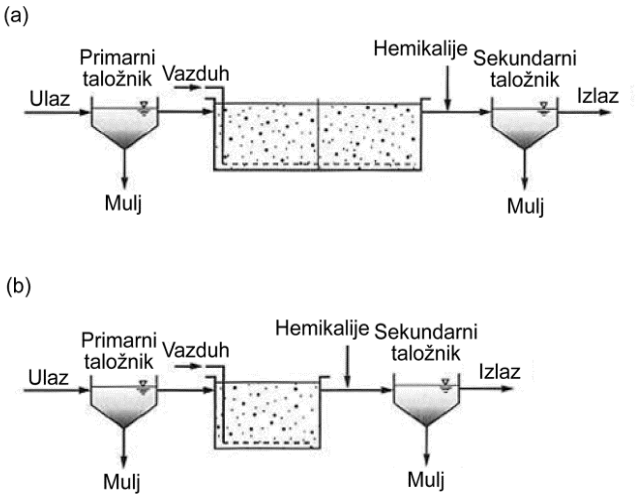
MBBR (*eng. Moving Bed Biofilm Reactor*) proces je sličan IFAS procesu sa mešanim suspendovanim medijumom, sa izuzetkom da nema povrata aktivnog mulja. Frakcija zapremine ispune medijumom je generalno viša (i do 70%) i koncentracija suspendovane čvrste materije u toku u sekundarni taložnik može biti u opsegu od 100 do 250 mg/l nasuprot 2500 do 3500 mg/l. Dizajn procesa za MBBR takođe uključuje suspendovani medijum u anoksičnoj zoni za biološku denitrifikaciju fiksiranog filma.

Primena MBBR procesa. Primeri konfiguracije MBBR procesa koji mogu biti korišćeni za uklanjanje BPK, biološku nitrifikaciju i biološko uklanjanje azota su sledeći[19]:

Uklanjanje BPK

(a) MBBR sistem za uklanjanje BPK i uklanjanje fosfora hemijskom pre-cipitacijom. Aerobni tank može biti jednofazni ili dvofazni.

(b) MBBR sistem za uklanjanje BPK velikom brzinom. Hemikalije su dodate da se obezbedi dovoljno uklanjanje suspendovane čvrste materije i takođe za uklanjanje fosfora ukoliko je to potrebno.

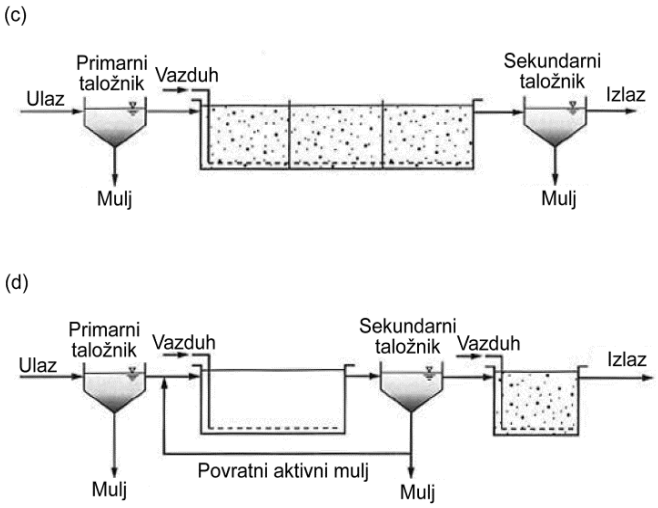


DO NOT CO

Uklanjanje BPK i nitrifikacija

(c) MBBR sistem za uklanjanje BPK i nitrifikaciju. Većina uklanjanja BPK se dešava u prvoj fazi pre narednog jednofaznog ili višefaznog reaktora za nitrifikaciju.

(d) MBBR sistem korišćen kao tercijarni proces nitrifikacije nakon sekundarnog tretmana za uklanjanje BPK.

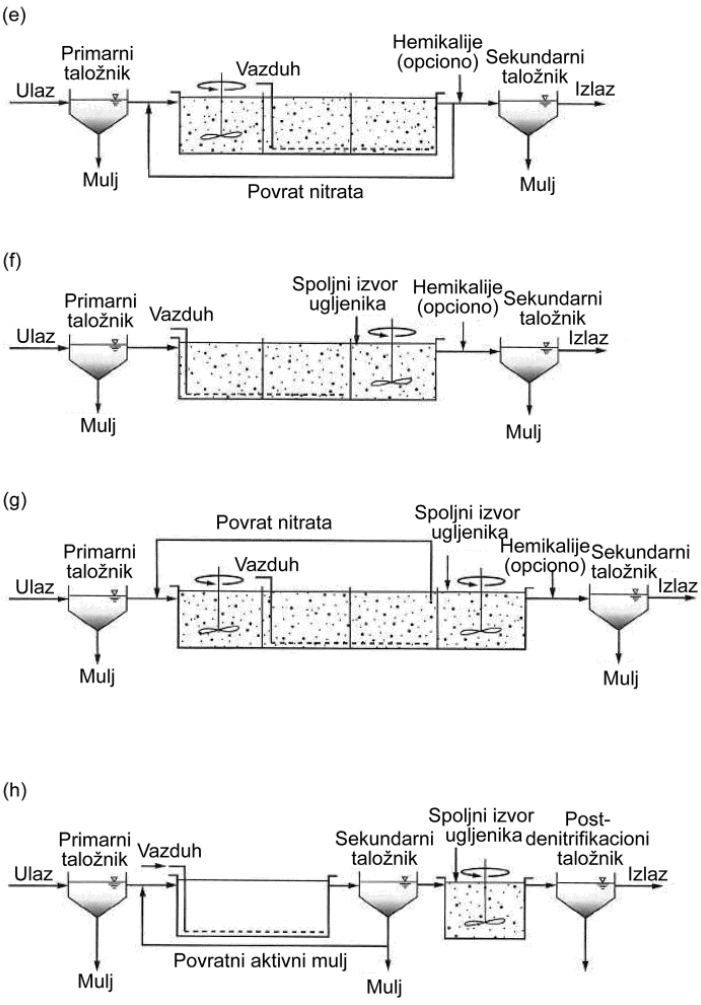


Uklanjanje azota

(e) MBBR sistem korišćen za MLE proces sa preanoksičnom zonom i recirkulacijom nitrata. Dodatak hemikalija pre sekundarnog taložnika može biti korišćen za uklanjanje fosfora (ukupan azot < 10 mg/l).

(f) MBBR sistem korišćen za postanoksičnu biološku denitrifikaciju prateći uklanjanje BPK i nitrifikaciju. Spoljni izvor ugljenika mora biti dodat u postanoksični reaktor (ukupan azot < 3 mg/l).

(g) MBBR Bardenfo sistem za biološko uklanjanje azota sa preanoksičnim i postanoksičnim reaktorima. Spoljni izvor ugljenika mora biti dodat u postanoksični reaktor. Dodatak hemikalija može biti korišćen za uklanjanje fosfora iz efluenta i poboljšano uklanjanje suspendovane čvrste materije (ukupan azot < 3 mg/l).



(h) MBBR sistem za biološku denitrifikaciju nakon aktivnog mulja za uklanjanje BPK i nitrifikaciju i mogući EBPR. Spoljni izvor ugljenika mora biti dodat (ukupan azot < 3 mg/l).

Dodatak hemikalija u korak primarnog taloženja je opcija za korišćenje hemijsko unapređenog primarnog tretmana da bi se redukovalo opterećenje BPK u MBBR procesu ili kao prvi korak za

uklanjanje fosfora. Soli metala i mogući polimeri mogu biti dodati pre MBBR procesa sekundarnog taloženja za uklanjanje fosfora i/ili da se poboljša uklanjanje suspendovane čvrste materije u efluentu.

Uklanjanje BPK i nitrifikacija. Za uklanjanje BPK i procese nitrifikacije, fazni reaktori mogu biti korišćeni sa prvom fazom primarno za uklanjanje većine rastvorenog BPK da se minimizira heterotrofni bakterijski rast koji je u kompeticiji sa nitrifikujućim bakterijama za površinu na nosačima biofilma u nizvodnim nitrifikacionim reaktorima. Upotreba faznih reaktora (proces c) za zonu nitrifikacije poboljšava zapreminsku efikasnost za MBBR procese usled posedovanja više koncentracije NH_4-N što može rezultovati u većem fluksu nitrifikacije u fazama pre finalne faze nitrifikacije, s tim da reakcija nitrifikacije nije ograničena rastvorenim kiseonikom usled nedovoljne koncentracije rastvorenog kiseonika u masi tečnosti. Drugi potencijalni MBBR proces za nitrifikaciju je tercijarna nitrifikacija nakon procesa sa aktivnim muljem za uklanjanje BPK.

Uklanjanje azota sa aktivnim muljem. MBBR proces može biti dizajniran sa sličnim konfiguracijama procesa kao kod procesa sa aktivnim muljem za biološko uklanjanje azota. Konfiguracija MLE procesa (proces e); ima preanoksičnu zonu na početku sistema za biološku denitrifikaciju od strane rasta biomase iz BPK influenta i potrošnje nitrata u povratnom toku nitrata iz poslednjeg aerobnog reaktora. Preanoksična i postanoksična konfiguracija (proces g) je sličan Bardenfo procesu, koji je korišćen preko MLE procesa da se minimizira koncentracija ukupnog azota u efluentu minimizirajući koncentraciju NO_3-N i NO_2-N u efluentu. Spoljni izvor ugljenika mora biti dodat u postanoksičnu zonu da unapredi bakterijski rast i biološku denitrifikaciju. MBBR proces takođe može biti korišćen za tercijarnu denitrifikaciju nakon uklanjanja BPK i nitrifikacije u procesu sa aktivnim muljem (proces h).

Prednosti i mane MBBR procesa:

Prednosti. Glavne prednosti MBBR procesa u poređenju sa aktivnim muljem su (1) potreba za malim prostorom, (2) jednostavnost rada bez potrebe za ručnim odbacivanjem mulja i kontrolom SRT i recirkulacijom mulja, (3) eliminacija problema nagomilavanja mulja u sekundarnom taložniku i njegov efekat na rad i kvalitet efluenta i (4) njegova sposobnost da podnese maksimalne varijacije u protoku tokom vlažnog vremena. MBBR proces je pogodan za nadograđivanje procesa sa aktivnim muljem sa redukovanim vremenom. Pošto je MBBR proces u osnovi proces tretmana sa fiksiranim rastom zaslužuje poređenje sa drugim procesima sa fiksiranim rastom kao što su kapajući filtri, rotirajući biološki kontaktori i biološki aerisani filtri. U poređenju sa ovim procesima, MBR procesi su mnogo različiti i prilagodljivi za biološko uklanjanje azota i predstavljaju kontinualan rad koji ne zahteva specijalnu pažnju ili prekidanje tretmana za kontrolu debljine biofilma ili ispiranje viška čvrste materije.

Mane. Mane procesa u poređenju sa tretmanom aktivnim muljm uključuju (1) viši zahtev za energijom usled potrebe za rad na višim koncentracijama rastvorenog kiseonika, (2) potrebe za korišćenjem medijuma, (3) problemi sa uklanjanjem medijuma za održavanjem difuzera, (4) potreba za poboljšanjem korišćenja rešetki za otpadnu vodu, (5) dodatni pad pritiska usled toka kroz rešetke i (6) ograničenja uklanjanja fosfora samo sa dodatkom hemikalija.

DO NOT COPY

Dizajn fizičke jedinice. Za razmatranje dizajna za fizička postrojenja za IFAS procese sa suspendovanim nosačima biofilma uzima se u obzir (1) predtretman, (2) zadržavanje medijuma i upotreba sita za efluent, (3) aeracija i mešanje i (4) kontrola pene. Grubi mehurići ili aeracija mehurićima srednje veličine se generalno koristi u MBBR aerobnom tanku. Dodata količina plastičnih nosača biofilma je definisana u pogledu frakcije zapremine ispune ili procenta zapremine tanka. Plastični nosači su obično dodati u prazan reaktor za specifični procenat ispune zapremine. Cevi za aeraciju su dizajnirane da podnesu težinu nosača nakon što je tank isušen radi održavanja. Tokom održavanja, plastični nosači mogu biti transferovani u skladište za nosače. Zbog relativno niske koncentracije suspendovane čvrste materije u efluentu iz MBBR procesa (obično u opsegu od 100 do 250 mg/l), recirkulacija čvrste materije nije potrebna kako je to slučaj sa aktivnim muljem i IFAS procesima, i metode separacije tečno-čvrsto osim sekundarnog taloženja mogu biti korišćene. Flokulacija i flotacija, dualni medijumi peščanog filtera, disk filteri sa tkaninom i balastna flokulacija je takođe korišćena na postrojenjima u punoj skali.

Glavna razlika između IFAS i MBBR procesa je da MBBR obično ima višu gustinu nosača biofilma, sa do 70 procenata zapremine ispune medijuma i nema povratni aktivni mulj i značajnu koncentraciju suspendovane mešane tečnosti i biomase. U MBBR procesu, uklanjanje supstrata je primarno putem fiksiranog rasta i nema korist od aktivnog mulja za unapređenje flokulacije i taloženja čvrste materije i uklanjanja sa suspendovanog rasta. Količina uklonjenog supstrata nosačima biofilma je funkcija dostupne površine biofilma i fluksa supstrata. Površina biofilma je u funkciji zapremine reaktora, frakcije zapremine ispune medijumom i specifične površine mase medijuma. Fluks supstrata je ključni parametar dizajna procesa i funkcija je mase supstrata u tečnosti i koncentracije rastvorenog kiseonika, uslova mešanja u reaktoru i karakteristika biofilma. Sposobnost MBBR procesa da izdrži mnogo veća zapreminska opterećenja BPK nego konvencionalni proces sa aktivnim muljem može samo delimično biti objašnjeno razlikom u koncentraciji biomase reaktora. Koncentracije čvrste materije u biofilmu mogu biti u opsegu od 12 gTSS/m^2 za kombinovani rad ugljenika i nitrifikaciju do 28 g TSS/m^2 za operacije uklanjanja visoke stope BPK. Pretpostavljajući specifičnu površinu medijuma od 500 m^2/m^3 i 60 procenata zapremine ispune, odgovarajuća zapreminska koncentracija TSS može varirati od 3870 do 8400 mg/l.

DO NOT COPY

8. TERCIJARNI TRETMAN OTPADNIH VODA

Rezidualne zagađujuće materije u sekundarnom efluentu mogu biti grupisane u četiri kategorije: (1) organska i neorganska suspendovana i koloidna čestična materija; (2) rastvorene organske zagađujuće materije; (3) rastvorene neorganske zagađujuće materije; i (4) biološke zagađujuće materije.

8.1 Pregled tehnologija koje se koriste u tercijarnom tretmanu otpadnih voda

Razvijen je i primenjen veliki broj tehnologija tretmana za uklanjanje rezidualnih zagađujućih materija, koje se mogu naći u sekundarnom i tercijarnom efluentu (tabela 40). Pojedinačni procesi mogu biti podeljeni u dve grupe: (1) separacioni procesi transfera mase i (2) hemijski i biološki transformacioni procesi.

Tabela 40. Uobičajene rezidualne zagađujuće materije u efluentu tretirane otpadne vode i razlozi za potrebama primene dodatnog tretmana[94]

Rezidualne zagađujuće materije	Efekat i/ili potreba za dodatnim tretmanom
Neorganska i organska suspendovana i koloidna čestična materija	
Suspendovana materija	Može uticati na dezinfekciju štiteći organizme Može prouzrokovati depozite mulja ili uticati na bistrinu ulazne vode Može uticati na mutnoću efluenta
Koloidna suspendovana materija	Može uticati na mutnoću efluenta
Organska materija (čestična)	Može štititi bakterije tokom dezinfekcije, može trošiti zalihe kiseonika
Rastvorena organska materija	
Ukupan organski ugljenik	Može trošiti zalihe ugljenika
Refraktujuće organske suspstance	Toksične za ljude, karcinogene
Volatilna organska materija	Toksična za ljude, karcinogena, formira fotohemijske oksidante
Farmaceutici	Utiču na akvatične organizme (e.g., endokrina disrupcija)
Surfaktanti	Uzrokuju penušanje i mogu uticati na koagulaciju
Rastvorena neorganska materija	
Amonijak	Povećava potrebu za hlorom Može biti konvertovan u nitrat i, u procesu, može trošiti rezerve kiseonika Sa fosforom, može voditi razvoju neželjenog akvatičnog rasta Toksičan je za ribe
Nitrat	Može stimulisati rast algi i drugi akvatični rast Može uzrokovati methemoglobinemiju kod male dece sa smrtnim ishodom

DO NOT COPY

Rezidualne zagađujuće materije	Efekat i/ili potreba za dodatnim tretmanom
Fosfor	Može stimulisati rast algi i drugi akvatični rast Povećava hemijske zahteve za obradu vode Utiče na omekšavanje krečom
Kalcijum i magnezijum	Povećava tvrdoću i ukupnu rastvorenu čvrstu materiju Može uticati na brzinu sorpcije natrijuma
Hlorid i sulfat	Može uzrokovati slankast ukus
Ukupna rastvorena čvrsta materija	Uticati na poljoprivredne i industrijske procese Može uticati na koagulaciju
Biološke materije	
Bakterije	Mogu prouzrokovati bolesti
Ciste protozoa i oociste	Mogu prouzrokovati bolesti
Virusi	Mogu prouzrokovati bolesti

Separacioni procesi bazirani na transferu mase. Uklanjanje zagađujućih materija transferom mase iz jedne faze u drugu ili koncentrisanjem mase unutar faze se postiže primenom različitih jediničnih procesa. Glavni procesi transfera mase koji se koriste za odvajanje (uklanjanje) rezidualnih zagađujućih materija su prikazani u tabeli 41. Glavna karakteristika većine separacionih procesa je nastajanje otpadnih tokova koji zahtevaju naknadno upravljanje (npr. prerada, odlaganje, ponovna upotreba).

Tabela 41. Jedinični procesi bazirani na transferu mase korišćene za uklanjanje čestičnih i rastvorenih zagađujućih materija u tretmanu otpadne vode[94]

Jedinični proces	Faza	Primena
Apsorpcija	Gas → Tečno	Aeracija, transfer O_2, SO_2, striping, hlorinacija, dodatak hlor dioksida i amonijaka, ozonizacija.
Adsorpcija	Gas → Čvrsto Tečno → Čvrsto	Uklanjanje neorganskih i organskih komponenata korišćenjem aktivnog uglja, aktivnog aluminijuma, granularnog gvožđe hidroksida, ili drugog adsorbenta.
Destilacija	Tečno → Gas	Demineralizacija vode, koncentracija otpadnih rastvora.
Elektrodijaliza	Tečno → Tečno	Uklanjanje rastvorenih supstanci, uklanjanje soli.
Filtracija, dubinska	Tečno → Čvrsto	Uklanjanje čestične materije.
Filtracija, površinska	Tečno → Čvrsto	Uklanjanje čestične materije.
Flotacija	Tečno → Čvrsto	Uklanjanje čestičnih zagađujućih materija.
Striping gasa	Tečno → Gas	Uklanjanje NH_3 i drugih volatilnih neorganskih i organskih hemikalija.
Jonska izmena	Tečno → Čvrsto	Demineralizacija vode, uklanjanje specifičnih zagađujućih materija, omekšavanje.

DO NOT COPY

Jedinični proces	Faza	Primena
Mikrofiltracija/ultrafiltracija	Tečno → Tečno	Uklanjanje čestičnih i koloidnih materija.
Nanofiltracija	Tečno → Tečno	Uklanjanje rastvorenih i koloidnih materija, omekšavanje.
Precipitacija, hemijska	Tečno → Čvrsto	Uklanjanje čestičnih i rastvorenih materija, omekšavanje.
Reversna osmoza	Tečno → Čvrsto	Uklanjanje rastvorenih zagađujućih materija.
Sedimentacija (taloženje)	Tečno → Čvrsto	Uklanjanje česičnih zagađujućih materija.

Transformacija bazirana na hemijskim i biološkim procesima. Druga grupa procesa koja se koristi za uklanjanje rezidualnih zagađujućih materija, zasniva se na upotrebi hemijskih i bioloških reakcija koje transformišu ili razgrađuju zagađujuće materije koje se nalaze u tragovima u vodi, obično reakcijama oksidacije i redukcije. Konvencionalni hemijski oksidanti koji se koriste za transformaciju zagađujućih materija uključuju vodonik-peroksid, ozon, hlor, hlor-dioksid i kalijum-permanganat. Hemijski procesi oksidacije koji koriste hidroksil radikalske vrste nazivaju se unapređeni oksidacioni procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes – AOPs*).

8.2. Jedinični procesi za uklanjanje rezidualnih čestičnih i rastvorenih zagađujućih materija

Glavni jedinični procesi koji se koriste za uklanjanje rezidualne čestične materije su (1) dubinska filtracija (prolazak tečnosti kroz filtarsku ispunu sastavljenu od granularnog i stišljivog filtarskog medijuma); (2) površinska filtracija (uklanjanje čestičnog materijala suspendovanog u tečnosti mehaničkim prosejavanjem prolaskom tečnosti kroz tanki septum; (3) membranska filtracija (prolazak tečnosti kroz porozni materijal da bi se odbacile čestice u opsegu veličina od 0,005 do 0,2 μm) i (4) flotacija.

Glavni jedinični procesi koji se koriste za uklanjanje rastvorenih zagađujućih materija su (1) reversna osmoza (prolazak tečnosti kroz polupropustljivu membranu kako bi se isključile čestice u opsegu veličina od 0,0001 do 0,001 μm); (2) elektrodijaliza (transport jonskih vrsta kroz jonselektivnu membranu); (3) adsorpcija (akumulacija konstituenata na čvrstoj fazi); (4) striping gasa (transfer konstituenata iz tečnosti u gasnu fazu); (5) jonska izmena (izmena jonskih vrsta); i (6) destilacija (konstituenti su odvojeni evaporacijom (isparavanjem))[20].

(a) **Dubinska filtracija** je prvenstveno razvijena za tretman površinske vode u cilju pripreme vodu za piće, a kasnije je adaptirana za tretman otpadne vode. Dubinska filtracija se koristi za postizanje dodatnog uklanjanja suspendovane čvrste materije (uključujući čestični BPK) iz otpadne vode za sledeće svrhe: (1) da se omogući efikasnija dezinfekcija; (2) kao korak predtretmana za kasnije tretmane

(a) Dubinska filtracija



DO NOT COPY

kao što su adsorpcija na ugljeniku, membranska filtracija ili unapređena oksidacija i (3) da se ukloni hemijski precipitovani fosfor.

(b) **Površinska filtracija** se koristi za uklanjanje rezidualne suspendovane čvrsta materija iz sekundarnog efluenta i efluenta iz stabilizacionih jezera, a koristi se i kao alternativa dubinskoj filtraciji. Površinska filtracija, je relativno nova tehnologija koja uključuje proces prosejavanja.



(c) **Membranska filtracija** sa mikrofiltracijom (MF) i ultrafiltracijom (UF) se sve češće koristi za tretman vode za piće i otpadne vode. MF i UF membranski filtri su uređaji za površinsku filtraciju ali su izdvojene od prethodnih na osnovu veličine pora u filtarskom medijumu; veličina pora može varirati od 0,005 do 2,0 µm. Za primenu kod ponovne upotrebe vode, MF i UF obično prate biološki tretman i koriste se da uklone čestične komponente, uključujući patogene, organske materije i neke nutrijente, koji nisu uklonjeni u sekundarnom taložniku. Dobijena voda nakon MF i UF može se koristiti direktno za različite namene njene ponovne upotrebe (nakon dezinfekcije) ili kao napojna voda za naredni tretman nanofiltracijom (NF) ili reversnom osmozom (RO).



(d) **Flotacija** rastvorenim vazduhom je gravitacioni separacioni proces u kojem su mehurići gasa zakačeni na čvrstu materiju kako bi gustina mehurić-čvrsta materija aglomerata bila lakša od vode. Za ponovnu upotrebu vode, DAFse uglavnom koristi za tretman efluenta iz jezera koji sadrže alge i za čestice niske gustine koje se teško uklanjaju gravitacionim taloženjem, kao zamena konvencionalnom primarnom taloženju i kao korak predtretmana dubinskoj ili površinskoj filtraciji.

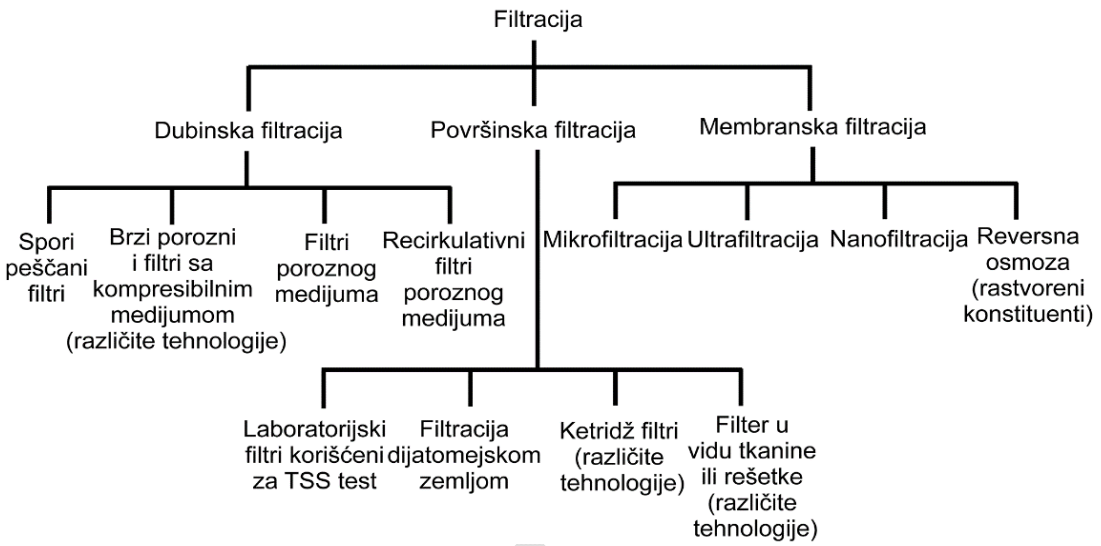


8.2.1 Dubinska filtracija

Dubinska filtracija sa nestišljivim filtarskim medijumom je jedan od najstarijih procesa korišćenih u tretmanu vode za piće i uobičajeno se koristi za filtraciju efluenata iz tretmana otpadnih voda, posebno za uklanjanje nutrijenata pri niskim koncentracijama, kao i za svrhe tretmana vode radi njene ponovne upotrebe. Dubinska filtracija se najčešće koristi za (1) posti-

DO NOT COPY

zanje dodatnog uklanjanja rezidualne suspendovane čvrste materije (uključujući čestični BPK i fosfor); (2) redukovanje ispuštanja čvrste materije; i (3) kondicioniranje koje će obezbediti efikasnu dezinfekciju filtriranog efluenta, posebno sa UV dezinfekcijom. Jednostruka i filtracija u dve faze je korišćena da se ukloni hemijski precipitovani fosfor. Veza između dubinske filtracije i drugih formi filtracije je ilustrovana na slici 136. U prošlosti, za filtraciju efluenta gotovo isključivo je korišćena dubinska filtracija. Ipak, sa razvojem modernih površinskih tehnologija, dubinska filtracija nije više dominantna filtraciona tehnologija.



Slika 136. Klasifikacija filtracionih procesa korišćena u upravljanju otpadnim vodama[94]

Teorijske osnove dubinske filtracije mogu se razumeti uzimajući u obzir (1) fizičke karakteristike konvencionalnog granularnog medijuma dubinske filtracije; (2) karakteristike filtarskog medijuma; (3) proces kojim se suspendovani materijali uklanjaju iz tečnosti; i (4) proces protivstrujnog pranja kojim se materijal zadržan na filtru uklanja. Filtarski medijum (može biti pesak) se nalazi na sloju šljunka, koji formira filtarski podslojni sistem odvoda. Voda koja se filtrira ulazi u filtar iz uvodnog kanala. Filtrirana voda se sakuplja u podslojnom sistemu koji se takođe koristi prilikom protivstrujnog pranja filtra. Filtrirana voda se obično dezinfikuje pre nego što se ispusti u skladišni rezervoar ili u odgovarajući distribucioni sistem vode.

Veličina ispune je glavna karakteristika filtarskog medijuma koja utiče na proces filtracije uključujući uklanjanje suspendovanog i koloidnog materijala, gubitak izbistrene vode, i pad pritiska tokom rada filtra. Ukoliko je veličina filtarskog medijuma suviše mala, veći deo pokretačke sile će biti utrošen za prevazilaženje otpora trenja u filtarskoj ispuni. Ukoliko je veličina medijuma suviše velika, velika količina malih čestica u influentu prolazi direktno kroz filtarsku ispunu. Stoga, izbor veličine medijuma mora biti ravnoteža između potrebe za ciljanim kvalitetom efluenta i prihvatljive brzine razvoja pada pritiska. Distribucija veličine filtarskog materijala se obično utvrđuje analizom primene metode sita. Efektivna veličina filtarskog medijuma, d_{10}, je definisana kao 10 težinskih procenata veličine.

Tokom filtracije u konvencionalnom toku na dole kod dubinskog filtra, otpadna voda koja sadrži suspendovani i koloidni materijal se dodaje na vrh filtarske ispune. Kako voda prolazi kroz filtarsku ispunu, suspendovana materija (merena kao mutnoća) u otpadnoj vodi se uklanja

DO NOT

različitim mehanizmima. Vremenom, materijal se akumulira unutar šupljina granularnog medijuma, pri čemu pad pritiska kroz filter počinje da se povećava. Nakon određenog vremenskog perioda, pritisak filtra opada, raste mutnoća efluenta i filter se mora očistiti od nakupljenih suspendovanih materija u medijumu za filtraciju. Pod idealnim uslovima, vreme potrebno za dostizanje pada pritiska na unapred postavljenu vrednost, treba da odgovara vremenu kada mutnoća ili suspendovane materije u efluentu dostižu predviđenu krajnju vrednost za prihvatljiv kvalitet efluenta. Prodor mutnoće se dešava kada se intersticijalni prostor u filtarskoj ispuni popuni do tačke kada sila smicanja tečnosti koja prolazi kroz filtar prevaziđe jačinu veze formiranu između materijala koji se filtrira i akumuliranog materijala. Pri prodoru, akumulirani materijal se izbacuje samo da bi odmah bio zamenjen novim materijalom tako da se održavaju ravnotežni uslovi. U stvarnoj praksi, jedan ili drugi slučaj upravljaju ciklusom povratnog pranja.

Glavni mehanizmi uklanjanja čestica koji doprinose uklanjanju materijala unutar granularnog filtarskog medijuma, su: proceđivanje, sedimentacija, "hvatanje", adhezija, flokulacija, hemijska adsorpcija, fizička adsorpcija i biološki rast. Proceđivanje se smatra glavnim mehanizmom koji se odvija pri uklanjanju suspendovane čvrste materije tokom filtracije efluenta sekundarnog taložnika iz procesa biološkog tretmana. Drugi mehanizmi uključujući "hvatanje", udar i adheziju, se takođe odvijaju iako su njihovi efekti manji. Uklanjanje manjih čestica koje se nalaze u otpadnoj vodi postiže su u dva koraka uključujući (1) transport čestica ka ili blizu površine gde će biti uklonjene; i (2) uklanjanje čestica jednim ili više navedenih mehanizama uklanjanja. Ovi procesi u dva koraka se nazivaju transport i „pričvršćivanje". Konvencionalni filtri sa tokom na dole, sa dualnim ili multimedijumom i dubinski filtri dubokog monomedijuma su razvijeni da omoguće da suspendovana materija u tečnosti koja se filtrira penetrira dublje u ispunu. Dublja penetracija čvrste materije u filtarsku ispunu takođe obezbeđuje duže trajanje filtra pošto je pad pritiska redukovan. Radi poređenja, u plitkoj monomedijumskoj ispuni uklanjanje suspendovane materije se odvija u nekoliko gornjih milimetara ispune.

Kraj rada filtra (faza filtracije) je dostignut kada sadržaj suspendovane materije u efluentu počne da raste (prodor) preko prihvatljivog nivoa, ili kada dođe do ograničavajućeg pada pritiska preko filtarske ispune. Kada je bilo koji od ovih uslova dostignut, faza filtracije je završena, a filter mora biti očišćen (protivstrujno pran) kako bi se uklonio materijal (suspendovana materija) koja se akumulirala unutar granulovane filtarske ispune. Protivstrujno pranje se postiže obrtanjem toka kroz filtar. Dovoljan protok vode za pranje se primenjuje dok granulovani filtarski medijum ne postane fluidizovan (proširen), uzrokujući da čestice filtarskog medijuma istiru jedna drugu. Zahtevi za protivstrujni protok vode su u vezi sa temperaturom vode i željene ekspanzije ispune tokom pranja visoke brzine. Ukoliko se filtar ne čisti propisno, fini materijal, mast i bakterijski mulj mogu da se akumuliraju unutar ispune, na kraju vodeći ka nastajanju muljnih lopti. Suspendovana materija zadržana unutar filtra se uklanja silom smicanja koja je stvorena vodom protivstrujnog pranja sa njenim pokretanjem uz ekspandovanu ispunu i abrazijom usled interakcije zrnaca filtarskog medijuma. Materijal koji se nakupio unutar ispune se tada ispira. Površinsko pranje sa vodom i vazduhom se često koristi zajedno sa vodom od protivstrujnog pranja kako bi se unapredilo čišćenje filtarske ispune. Čišćenje vazduhom smanjuje frekvenciju protivstrujnog pranja i, stoga, redukuje količinu vode potrebne za pranje. Nakon protivstrujnog pranja, praksa filter-do-otpada je često korišćena da spreči da bilo koja čestica uđe u filtriranu vodu. U običajenim dijagramima toka tretmana otpadnih

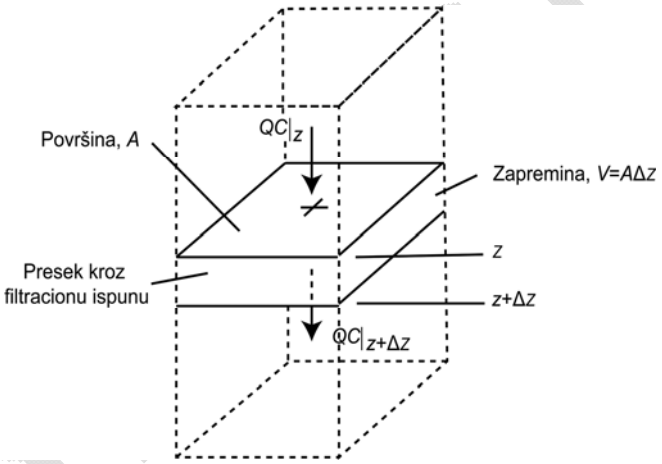
DO NOT COPY

voda, vode od pranja koje sadrže suspendovane materije se vraćaju na jedinicu za primarno taloženje ili na proces biološkog tretmana. Na većim postrojenjima su obezbeđena odvojena postrojenja za tretman za uklanjanje čvrste materije u vodi od protivstrujnog pranja.

Modelovanje filtracionog procesa uključuje razvoj jednačina da se opiše (1) uklanjanje suspendovane materije sa vremenom i udaljenošću unutar filtarske ispune; i (2) pad pritiska kako suspendovane čestice bivaju uklonjene iz tečnosti prolazeći kroz filtar.

Generalno, matematičko modelovanje vremensko-prostornog uklanjanja čestične materije unutar filtra se zasniva na razmatranju jednačine kontinuiteta, zajedno sa jednačinom maksimalne brzine. Jednačina kontinuiteta za operaciju filtracije može biti razvijena uzimajući u obzir masenu ravnotežu suspendovane materije za deo filtra površine poprečnog preseka A, i debljine Δz, merene u pravcu toka kako je ilustrovano na slici 137. Rezultujuća jednačina je:

$$-v\frac{\partial C}{\partial z}=\frac{\partial q}{\partial t}+\alpha(t)\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \qquad (8\text{-}1)$$



Slika 137. Nacrt analize filtracionog procesa

gde su:
v – brzina filtracije, $l/m^2 \cdot min$;
δC/δz – promene u koncentraciji suspendovane materije u toku fluida sa daljinom, $g/m^3 \cdot m$;
α(t) – prosečna poroznost kao funkcija vremena;
δq/δt – promena količine depozita čvrste materije unutar filtra sa vremenom, $g/m^3 \cdot min$;
δĈ/δt – promena prosečne koncentracije čvrste materije u pornom prostoru sa vremenom, $g/m^3 \cdot min$.

U jednačini 8-2, prvi član predstavlja razliku između mase suspendovane materije koja ulazi i napušta posmatrani deo filtra, drugi član predstavlja vremensku promenu u masi suspendovane čvrste materije akumulirane unutar šupljina filtarskog medijuma, dok treći član predstavlja vremenske promene u koncentraciji suspendovane čvrste materije u pornom prostoru unutar filtarske zapremine. Pošto je količina fluida sadržana unutar ispune u procesu toka obično mala u poređenju sa zapreminom tečnosti koja prolazi kroz ispunu, jednačina materijalne ravnoteže može biti napisana kao:

$$-v\frac{\partial C}{\partial z}=\frac{\partial q}{\partial t} \qquad (8\text{-}2)$$

Ova jednačina je jedna od najčešće pominjanih u literaturi, koje su u vezi sa teorijom filtracije. Da bi se rešila jednačina (8-2), zahteva se dodatna nezavisna jednačina. Najdirektniji pristup je

BONO

izvesti zavisnost koja može biti korišćena da opiše promenu u koncentraciji suspendovane materije sa razdaljinom, kao što je:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \phi(V_1, V_2, V_3) \tag{8-3}$$

u kojoj su V_1, V_2 i V_3 promenljive koje upravljaju uklanjanjem suspendovane materije iz vode. Alternativni pristup je razvijanje komplementarne jednačine u kojoj su odgovarajuće procesne promenljive u vezi sa količinom zadržanog materijala (akumuliranog) unutar filtra pri različitim dubinama. U formi jednačine, ovo može biti napisano kao:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \phi(V_1, V_2, V_3) \tag{8-4}$$

Koristeći jednu ili drugu jednačinu, (8-2) ili (8-3), predložena su brojna rešenja za jednačinu kontinuiteta (8-2).

Pad pritiska se izračunava korišćenjem izraza:

$$H_t = H_0 + \sum_{i=i}^{n} (h_i)_t \tag{8-5}$$

gde su: H_t – ukupan pad pritiska na vremenu t, m;
H_0 – ukupan početni pad pritiska čiste vode, m;
$(h_i)_t$ – pad pritiska u *i*-tog sloja filtra na vremenu t, m.

Iz evaluacije inkrementa krive pada pritiska, za uniformni pesak i antracit, dostizanje pada pritiska u individualnim slojevima filtra je u vezi sa količinom materijala sadržanom unutar sloja. Oblik rezultujuće jednačine za pad pritiska u *i*-tom sloju je:

$$(h_i)_t = a(q_i)_t^b \tag{8-6}$$

gde su: $(qi)t$ – količina materijala nataložena u *i*-tom sloju na vremenu t, mg/cm^3;
a, b – konstante.

Povećanje pada pritiska je samo funkcija količine uklonjenog materijala.

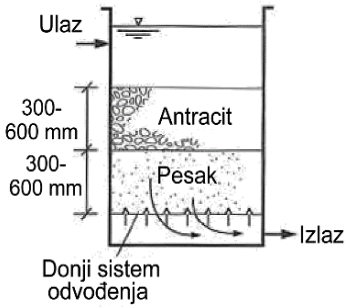
Dubinska filtracija – odabir dizajna[94]. Odabir dizajna tehnologije filtriranja mora biti zasnovan na (i) znanju o tipovima filtera koji su dostupni; (ii) opštem razumevanju karakteristika performansi; i (iii) procesnim promenljivim koje kontrolišu dubinsku filtraciju. Važni faktori koji se moraju razmotriti prilikom odabira dizajna sistema filtracije efluenta uključuju (1) karakteristike otpadne vode koje ulaze na filtar; (2) dizajn i rad biološkog procesa tretmana; (3) tip tehnologije filtracije koji se želi koristiti; (4) dostupne opcije kontrole protoka; (5) sistem protivstrujnog pranja koji se koristi; (6) neophodnu prateću opremu; i (7) sistem kontrole filtra i instrumentacija. Neophodno je takođe, razumevanje problema vezanih za filtraciju efluenta uz dodatak hemikalija, problema sa filterom koji se često sreću na terenu i važnosti studija na pilot postrojenju.

DO NOT COPY

Dostupne tehnologije filtracije. Filteri koji se moraju periodično staviti van upotrebe da bi bili protivstrujno prani se nazivaju semikontinualni. Filteri u kojima se filtracija i protivstrujno pranje dešavaju simultano nazivaju se kontinualni. Unutar svake od ove dve grupe nalaze se brojni tipovi filtra u zavisnosti od dubine ispune (npr. plitki, konvencionalni i duboki), tipa filtarskog medijuma (sa monomedijumom i multimedijumom), u zavisnosti da li je filtarski medijum zasićen ili nezasićen slojevit, tipa rada (sa tokom na dole i tokom na gore) i metodom korišćenom za upravljanje čvrstom materijom (površinsko ili unutrašnje skladištenje). Za monomedijumske i dualmedijumske semikontinualne filtre, dalja klasifikacija može biti napravljena na osnovu glavne pokretačke sile (npr. gravitacioni ili pod pritiskom). Za svrhe prečišćavanja otpadne vode obično se koriste filtri sa gravitacionim tokom. Pet najčešće korišćenih tipova dubinskih filtera u filtraciji otpadne vode na većim postrojenjima za tretman (većih od 1000 m^3/d) su (1) konvencionalni filtar sa tokom na dole (monomedijumski, dualni- i multimedijumski); (2) filteri duboke ispune sa tokom na dole; (3) filter duboke ispune sa tokom na gore sa kontinualnim-protivstrujnim pranjem, (4) filteri sa sintetičkim medijumom; (5) pul-sed-bed filter; i (6) filter sa pokretnim mostom. Takođe se koristi i dvostepeni sistem filtracije sa dubokom ispunom koji služi i za uklanjanje fosfora. Na manjim postrojenjima se koriste filteri pod pritiskom, koji rade na isti način kao gravitacioni filtri. Opis najčešće korišćenih dubinskih filtera za prečišćavanje otpadnih voda su:

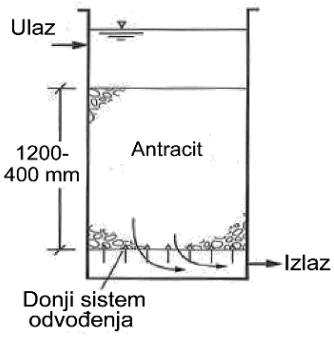
(*a*) *Konvencionalni filtri sa tokom na dole.* Otpadna voda koja sadrži suspendovanu materiju se dodaje na vrh filtarske ispune. Koriste se monomedijumski, dualni- ili multi-medijumski filtarski materijali. Obično se kao filtarski materijal u monomedijalnim filtrima koriste pesak ili antracit. Dualmedijumski filtri se obično sastoje od sloja antracita preko sloja peska. Druge kombinacije uključuju (1) aktivni ugalj i pesak; (2) ispuna od smole i peska; i (3) ispuna od smole i antracita. Multi-medijumski filtri se obično sastoje od sloja antracita preko sloja peska koji se nalazi na drenažnom sloju, najčešće od šljunka ili plastičnih sapnica. Druge kombinacije uključuju (1) aktivni ugalj, antracit i pesak; (2), sferična ispuna od smole, antracit i pesak; i (3) aktivni ugalj, pesak i šljunak.

(a) Konvencionalna filtracija sa tokom na dole



(b) *Filter duboke ispune sa tokom na dole* je sličan konvencionalnom filtru sa tokom na dole sa izuzetkom da su dubina filtarske ispune i veličina filtarskog medijuma (obično antracita) veće nego odgovarajuće vrednosti u konvencionalnom filtru. Zbog veće dubine i veće veličine medijuma (pesak ili antracit), više čvrste materije se skladišti unutar filtarske ispune i dužina ciklusa rada može biti produžena. Maksimalna veličina filterskog medijuma koja

(b) Dubinska filtracija sa tokom na dole

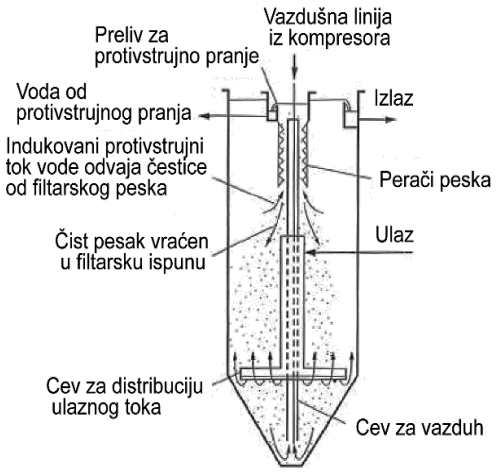


DO NOT COPY

se koristi u ovim filterima zavisi od mogućnosti protivstrujnog pranja filtra. Generalno, filtri duboke ispune nisu potpuno fluidizovani tokom pranja. Da bi se postiglo efikasno čišćenje, u procesu protivstrujnog pranja se koriste vazduh i voda.

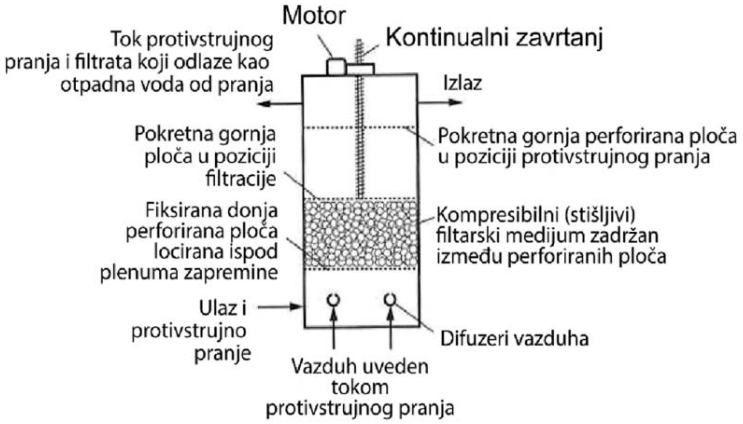
(c) *Dubinska filtracija sa tokom na gore sa kontinualnim protivstrujnim pranjem*. Otpadna voda koja se filtrira se uvodi sa dna filtra gde teče na gore kroz seriju cevi i podjednako se distribuira u pesak kroz otvoreni poklopac na dnu ulaznog distribucionog sistema. Voda zatim teče na gore kroz pesak. Čist filtrat napušta ispunu od peska, teče preko preliva i odvodi se sa filtra. U isto vreme čestice peska, zajedno sa zahvaćenom čvrstom materijom su povučene na dole u usisnu cev od vazdušnog mosta, koja je pozicionirana u centar filtra. Mala zapremina komprimovanog vazduha, uvedena na dno airlifta (cev sa podizanjem vazduhom), povlači pesak, čvrstu materiju i vodu na gore kroz cev. Nečistoće se odvajaju od čestica peska tokom turbulentnog toka na gore. Nakon dostizanja vrha airlifta (cevi za vazduh), prljava muljevita tečnost se presipa u centralni deo za odbacivanje. Stabilni tok čistog filtrata sa tokom na gore se kreće u suprotnm smeru u odnosu na pesak u toku pranja. Pošto pesak ima veću brzinu taloženja od uklonjene čvrste materije, pesak se ne odnosi sa filtra. Pesak se dalje čisti kako se pomera na dole pri pranju. Čist pesak se redistribuira na vrh ispune od peska, omogućavajući kontinualan neprekinuti tok filtrata i odbacivanje vode.

(c) Dubinska filtracija sa tokom na gore sa kontinualnim protivstrujnim pranjem



(d) *Filter sa sintetičkim medijumom (Fuzzy filter),* prvobitno razvijen u Japanu, se koristi za filtraciju povratne vode. Neobične karakteristike filtra su: (1) da poroznost filtarske ispune može biti modifikovana kompresovanjem filtarskog medijuma; (2) gde je veličina filtarske ispune povećana mehanički da bi se omogućilo lakše protivstrujno pranje filtra. Filtarski medijum, visoko porozni sintetički materijal napravljen od plastične mase, omogućava da influent teče kroz medijum a ne oko njega, i u peščanim i u filterima od antracita. Poroznost nestišnjenog kvazisferičnog filtarskog medijuma je pro-

(d) Sintetički medijum (Fuzzy filter)

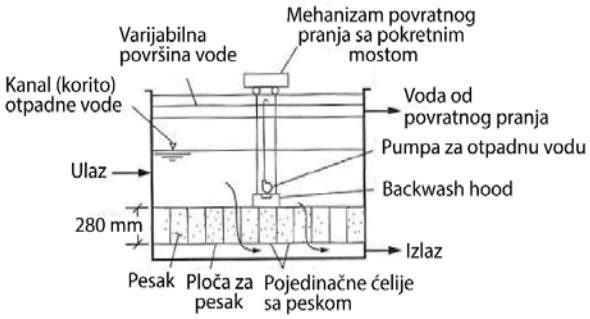


DO NOT C

cenjena na oko 88 do 90%, a poroznost filtarske ispune je približno 94%. Sekundarni efluent se uvodi na dno filtra. Otpadna voda influenta teče na gore kroz filtarski medijum i ispušta sa vrha filtra. Filtarski medijum se zadržava putem dve porozne ploče. Da bi se filter protivstrujno oprao, gornja porozna ploča se podiže mehanički. Dok se tok na filteru nastavlja, vazduh se uvodi sekvencijalno sa leve i desne strane filtra ispod donje porozne ploče uzrokujući da se filtarski medijum kreće kružnim pokretima. Filterski medijum se čisti silom smicanja sa kretanjem vode za protivstrujno pranje kroz filter, i abrazijom kao posledica međusobnog trljanja čestica filterskog medijuma. Voda od protivstrujnog pranja koja sadrži čvrstu materiju uklonjenu sa filtra se usmerava na naknadne procese. Da bi se filter stavio nazad u rad nakon ciklusa protivstrujnog pranja, podignuta porozna ploča se vraća u prvobitnu poziciju. Nakon kratkog ciklusa ispiranja, ventil za filtrirani efluent se otvara i filtrat se ispušta.

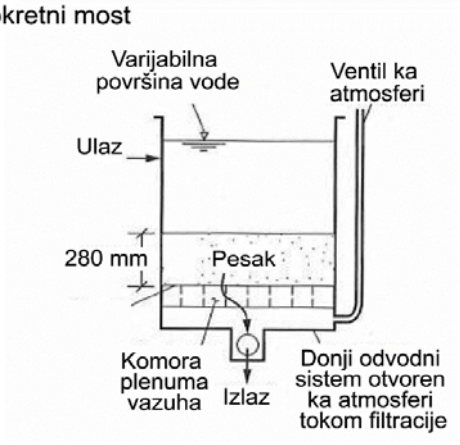
(e) *Pulsed-bed gravitaciioni filtar (PBF)* je filtar sa tokom na dole sa neslojevitim plitkim slojem finog peska kao filtarskim medijumom. Plitka ispuna se koristi za skladištenje čvrste materije, za razliku od drugih filtera sa plitkom ispunom gde je čvrsta materija uglavnom skladištena na površini peska. Neobična karakteristika ovog filtra je što se upotrebom pulsa vazduha uzburka površina peska i na taj način omogući penetracija suspendovane materije u ispunu. Proces pulsiranja vazduha podrazumeva usmeravanje vazduha, zarobljenog u podpovršinskom sistemu odvoda, na gore kroz plitku ispunu kako bi se narušio površinski pokrov čvrste materije i obnovila površina peska. Kada je pokrov čvrstih materija narušen, nešto od zarobljenog materijala se suspenduje ali je većina čvrste materije zarobljena unutar ispune. Naizmenični puls vazduha uzrokuje ukopavanje čvrste materije unutar medijuma i regenerišući površinu filterske ispune. Filter nastavlja da radi sa povremenim pulsiranjem dok se ne dostigne krajnja granica pada pritiska. Filter zatim radi u konvencionalnom ciklusu protivstrujnog pranja da bi se uklonila čvrsta materija iz peska. Tokom normalnog rada podpovršinski sistem filtra nije potopljen, kao što je to slučaj sa konvencionalnim filtrima.

(e) Pulsed-bed (PBF)



(f) *Filter sa pokretnim mostom* je kontinualan duboki filter sa granularnim medijumom sa tokom na dole, sa automatskim pranjem. Ispuna filtera je podeljena horizontalno u duge nezavisne filterske ćelije. Svaka filterska ćelija sadrži približno 280 mm medijuma. Tretirana otpadna voda protiče kroz medijum putem gravitacije i izlazi u komoru za bistri efluent putem porozne ploče i polietilenskog podpovršinskog sistema. Svaka ćelija se pere individualno protivstrujno, dok ostale ćelije ostaju u radu. Voda potrebna za protivstrujno pranje se pumpa na gore kroz medijum direktno iz komore čiste vode i završava u kanalu za protiv-

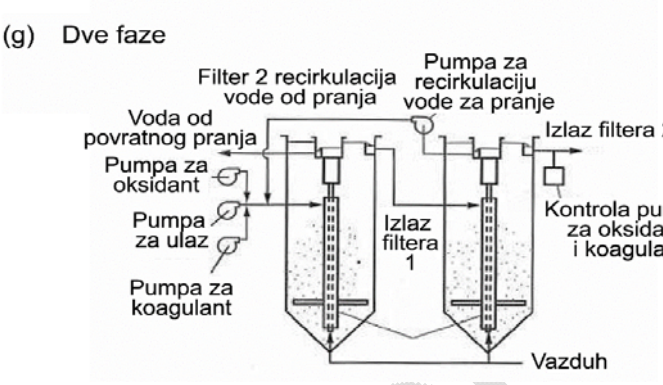
(f) Pokretni most



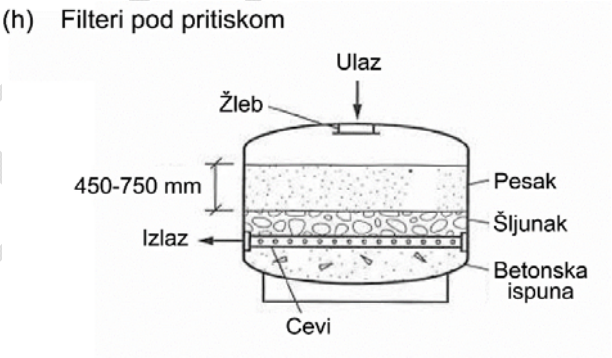
DONOT

strujno pranje. Tokom ciklusa protivstrujnog pranja, otpadna voda se kontinualno filtrira kroz ćelije koje nisu u ciklusu pranja. Za protivstrujno pranje se koriste površinske pumpe za pranje u cilju razbijanja površinskog pokrova i muljnih lopti u medijumu. Pošto se operacija pranja izvodi „po potrebi", ciklus protivstrujnog pranja je semikontinualan

(g) *Dvostepena filtracija* se koristi za uklanjanje mutnoće, ukupne suspendovane čvrste materije i fosfora. Dva kontinualna filtra u seriji sa tokom na gore u dve faze sa protivstrujnim pranjem se koriste u cilju dobijanja efluenta visokog kvaliteta. Zrna peska velikog prečnika se koriste u prvom filtru kako bi se povećalo vreme kontakta i minimiziralo zapušavanje. Zrna peska manjeg prečnika se koriste u drugom filtru koji sadrži male čestice, a rezidualni koagulant se recirkuliše u prvi filter kako bi se poboljšalo formiranje flokula u prvoj fazi filtracije.



(h) *Filteri pod pritiskom* rade na isti način kao gravitacioni filtri i koriste se na manjim postrojenjima. Jedina razlika je ta, da kod filtera pod pritiskom, operacija filtracije je izvršena u zatvorenim tankovima gde se pritisak postiže korišćenjem pumpi. Filteri pod pritiskom obično rade na višem krajnjem padu pritiska, rezultujući u dužim periodima rada filtra i smanjenom potrebom za pranjem. Svakako, ukoliko nisu protivstrujno prani na regularno, može doći do formiranja muljnih lopti.



8.2.2 Površinska filtracija

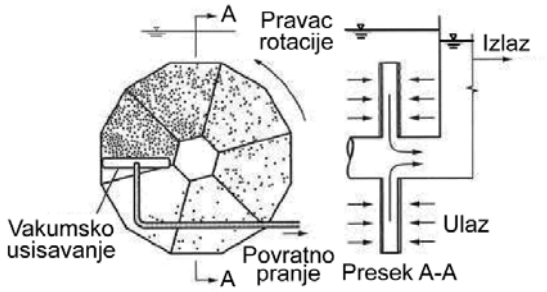
Površinska filtracija podrazumeva uklanjanje čestične materije suspendovane u tečnosti putem mehaničkog prosejavanja prolaskom tečnosti kroz tanki filtarski materijal. Membranski filtri, mikrofiltracija i ultrafiltracija su takođe oprema za površinsku filtraciju ali se razlikuju na osnovu veličine pora u filterskom medijumu. Površinski filterski medijum obično ima otvore veličine u opsegu od 5 do 30 µm ili više. Površinska filtracija se koristi u nekoliko slučajeva:

(1) kao zamena dubinskoj filtraciji za uklanjanje rezidualne suspendovane čvrste materije iz sekundarnog efluenta;
(2) za uklanjanje suspendovane čvrste materije i algi iz efluenta stabilizacionog jezera; i
(3) kao predtretman pre mikrofiltracije ili UV dezinfekcije.

Glavni tipovi uređaja za površinsku filtraciju su[94]:

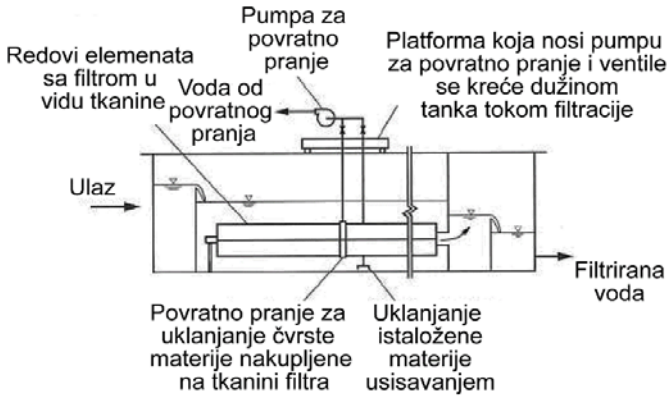
(a) *Filter sa medijumom od tkanine (CMF)* pod markom AquaDisk® se sastoji od nekoliko diskova montiranih vertikalno u tanku. Svaki disk je sastavljen od šest jednakih segmenata. U ovom filtru, voda teče gravitaciono iz spoljašnosti diska kroz filterski medijum do unutrašnjeg kolektorskog sistema. Obično, dva tipa medijuma tkanine se koriste: (1) igličasta poliesterska tkanina ili (2) sintetička fabrička tkanina. Razvodne glave sa vakuumskim sekcijama, locirane na obe strane diska i koriste sa za uklanjanje akumulirane čvrste materije povlačeći vodu filtrata sa zaglavlja filtra nazad kroz tkaninu dok se disk rotira. Čvrsta materija se uklanja kada dođe do unapred utvrđenog povećanog pada pritiska.

(a) Filter sa ispunom od tkanine (CMF)



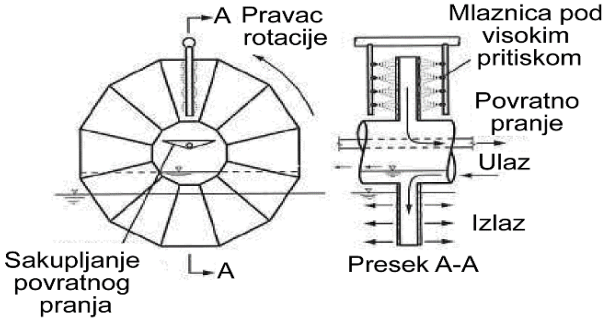
(b) *DCMF* pod markom AquaDisk® se sastoji od elemenata filtra sa tkaninom, koji imaju poprečni presek u obliku dijamanta. Elementi filtra se čiste pomoću vakuma. Čvrsta materija koja je nataložena na dnu reaktora ispod filtarskog elementa se periodično uklanja putem vakuma. Korišćenjem filtera u obliku dijamanta, moguće je povećati površinu filtra po jedinici površine. Pošto se mogu postići više zapremine filtrirane vode po jedinici površine, DCFM se koristi u novim instalacijama i kao zamena za postojeće peščane filtre.

(b) Filter sa ispunom od tkanine u vidu dijamanta (DCMF)



(c) *Diskfilter® (DF)* se sastoji od serije diskova sastavljenih od dva vertikalno namontirana paralelna diska koja se koriste kao osnova za filtarsku tkaninu. Porozni materijal može biti od poliesterske tkanine ili nerđajućeg čelika. Akumulirana čvrsta materija se može ukloniti putem mlaznica pod visokim pritiskom. Mehanizam filtracije može biti opremljen sa sopstvenim tankom ili instalacijom u betonskom tanku. U hladnim klimama ili tamo gde je potrebna kontrola mirisa filtri se mogu zatvoriti.

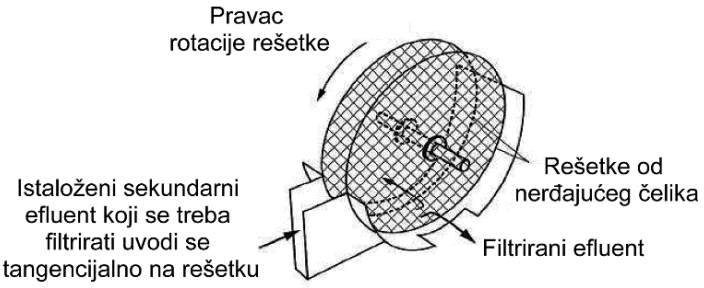
(c) Diskfilter® (DF)



DO NOT COPY

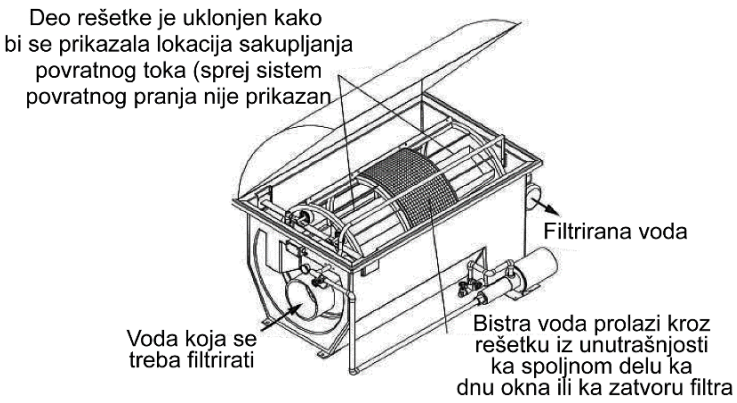
(d) *Ultrascreen*® se sastoji od dve kontinualno rotirajuće cirkularne rešetke od nerđajućeg čelika. Voda koja treba da se filtrira se uvodi između dve rešetke pod pravim uglom. Filtrirani efluent koji teče kroz rešetku ističe i usmeren je u sabirnu komoru ispod rešetke. Za razliku od drugih rešetki tipa diska, ispust iz rešetki se vrši putem gravitacije. Mlaznice pod visokim pritiskom se koriste za čišćenje akumulirane čvrste materije na rešetki

(d) Ultrarešetka®



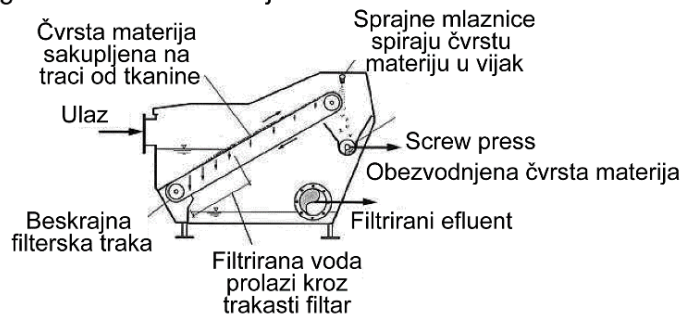
(e) *Filter u obliku bubnja (DF).* Ovaj filter po dizajnu liči na bubanj. Otpadna voda koja se filtrira se uvodi u unutrašnjost bubnja i ističe kroz periferiju bubnja, kroz filtersku tkaninu od poliestera, polipropilena ili nerđajućeg čelika, kako se bubanj rotira polako. Kada se nivo vode unutar bubnja podigne do određenog nivoa, inicira se ciklus protivstrujnog pranja kako bi se očistila akumulirana čvrsta materija. Za pranje se koriste mlaznice pod visokim pritiskom. Čvrsta materija uklonjena sa bubnja se sakuplja u kolektorski kanal u unutrašnjosti bubnja. Opseg otvora pora za filtersku tkaninu je od 10 μm do 1mm u zavisnosti od primene

(e) Bubanjski filtri (DF)

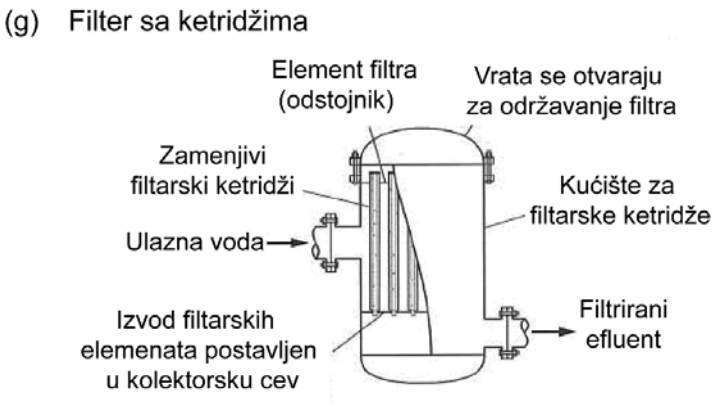


f) *Trakasti filtri*. Rešetka pod nagibom se koristi za filtraciju netretirane otpadne vode. Kako se pokretna rešetka rotira, čvrsta materija se akumulira na rešetki. Kada rešetka napušta bazen sa vodom, akumulirana čvrsta materija se delimično obezvodnjava silom gravitacije. Akumulirana čvrsta materija se uklanja sa rešetke prolaskom preko gornjeg valjka. Mogu se koristiti i mlaznice.

(f) Nagnuta rešetka sa medijumom u vidu tkanine – trakasti filtar

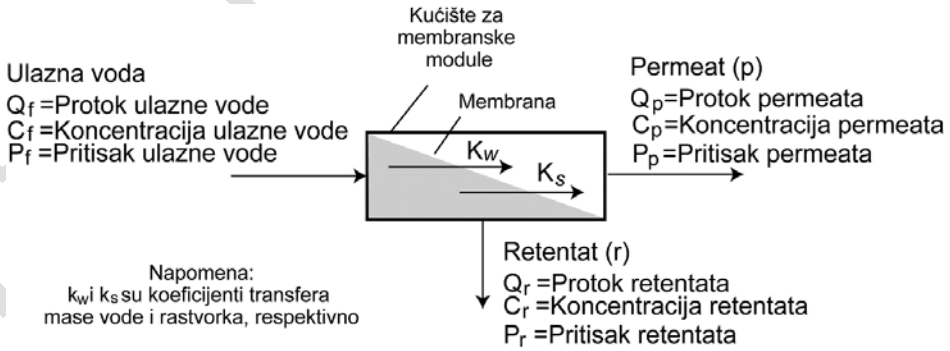


(g) *Filter sa ketridžima*. Većina filtera sa ketridžima je obično od polipropilenske mreže. Kertridži od 800 do 1000 mm dužine smešteni su unutar vertikalnog ili horizontalnog suda od nerđajućeg čelika ili fiberglasa. Koriste se za različite namene, obično da zaštite naredne faze tretmana. U unapređenom tretmanu vode koriste se da uklone zagađujuće materije nađene u hemikalijama dodatim za kontrolu stvaranja naslaga u membranama za reversnu osmozu. Sa izuzetkom filtra sa nagnutom površinom i filtera sa ketridžima, svi drugi površinski filtri se koriste za filtraciju sekundarnog efluenta (efluenta iz sekundarnog taložnika). Neki od površinskih filtera se takođe koriste za filtraciju algi kod lagunskih efluenata.



8.2.3 Membranska filtracija

U membranskoj filtraciji opseg veličina čestica je proširen i uključuje rastvorene zagađujuće materije (obično od 0,0001 do 1,0 μm). Uloga membrane je da služi kao selektivna barijera koja će omogućiti prolaz određenim zagađujućim materijama a zadržaće druge zagađujuće materije koji se nalaze u tečnosti. Termini korišćeni u polju membranske tehnologije uključuju: *napojnu vodu*, *permeat* i *retentat* (slika 138). Voda influenta dopremljena do membranskog sistema za tretman je poznata kao *napojna voda*. Tečnost koja je prošla kroz membranu je poznata kao *permeat*, dok je deo napojne vode koji ne prolazi kroz membranu poznata kao *retentat* (ili koncentrat, otpad, otpadni tok). Fluks, brzina kojom permeat teče kroz membranu izražena kao $l/m^2 \cdot h$ ili $l/m^2 \cdot d$ je glavna mera učinka membrane[70].



Slika 138. Nacrt rada membranskog procesa

Membranski procesi uključuju mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF), reversnu osmozu (RO) i elektrodijalizu (ED). Membranski procesi mogu biti klasifikovani na brojne načine uključujući (1) membransku konfiguraciju; (2) tip materijala od kog je membrana napravljena; (3) prirodu pokretačke sile; (4) mehanizam separacije; i (5) nominalnu veličinu postignutog odvajanja. Procesi „niskog pritiska" uključuju MF i UF, dok su procesi „visokog pritiska" NF i RO.

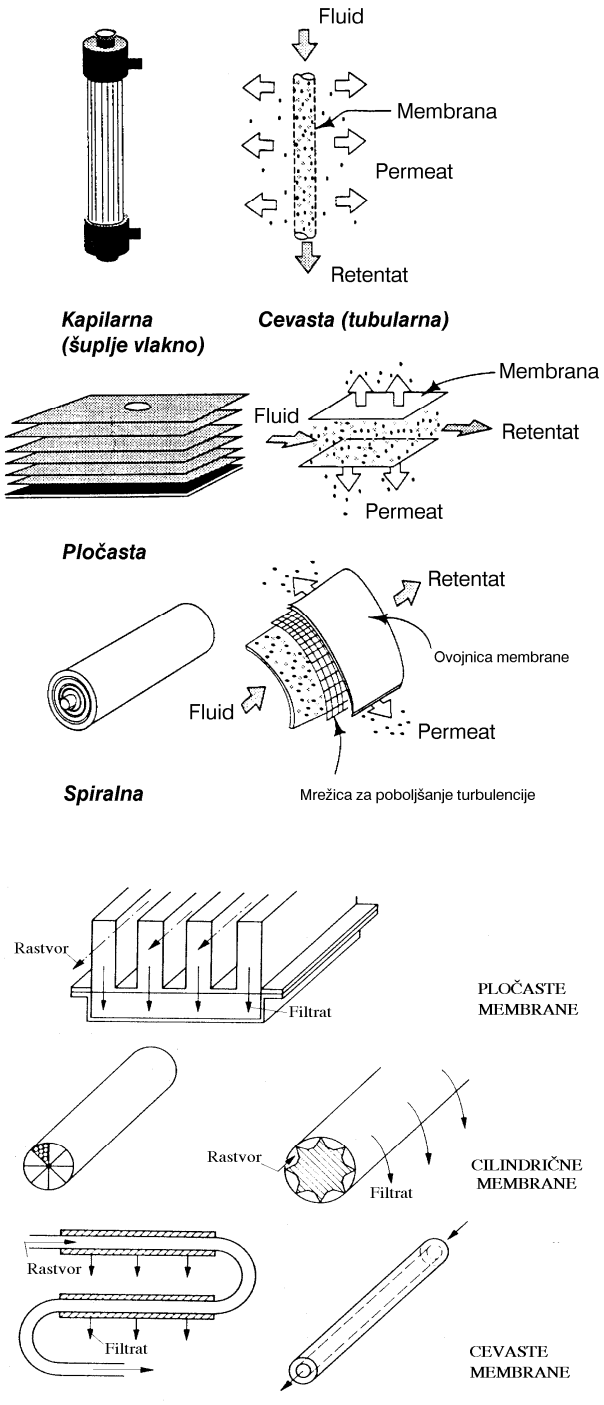
NOT COPY

Membranska konfiguracija. U oblasti membrana, termin *modul* je korišćen da se opiše kompletna jedinica sačinjena od membranskih elemenata (ili modula), noseće strukture za rad pod pritiskom, ulaznih i izlaznih otvora za permeat i retentat, i celokupne strukture. Osnovni tipovi membranskih modula korišćenih u tretmanu otpadnih voda su (1) tubularni, (2) šuplje fino vlakno i (3) spiralni navoj (slika 139). Uobičajeno korišćeni tipovi membrana su:

(a) U *tubularnoj konfiguraciji* membrana se nalazi u unutrašnjosti tube (cevi). Veći broj tuba se zatim stavlja u odgovarajući sud pod pritiskom. Ulazna voda se pumpa kroz ulaznu tubu i dobijena voda se sakuplja van tube. Retentat nastavlja da teče kroz ulaznu tubu. Ove jedinice se obično koriste za vode sa visokim sadržajem suspendovane materije ili sa tendencijom zapušavanja. Tubularne jedinice se najlakše čiste, što se postiže cirkulisanjem hemikalija i pumpanjem „pene" i sunđerastih lopti kroz njih, kako bi se mehanički očistile membrane. Tubularne (cevaste) jedinice su generalno skupe. Unutrašnji dijametar tube će varirati od 6 do 40 mm sa dužinom i do 3,66 m.

(b) *Membrane sa šupljim vlaknom* sastoje se od snopa stotina do hiljada šupljih vlakana. Celokupna struktura je smeštena u sud po pritiskom. Ulaz može biti primenjen na unutrašnjost vlakana (tok unutra ka spolja – *inside-out*) ili sa spoljne strane vlakna (*outside-in*). Membranski moduli sa šupljim vlaknom se često koriste u bioreaktorima (MBR). Tipični unutrašnji i spoljašnji dijametri pojedi-načnog šupljeg vlakna su oko 35 do 45 i 90 do 100 μm respektivno. Tipična dužina snopa vlakana je oko 1,2 m dužine. 100 mm dijametra snopa može sadržati i do 650 000 pojedinačnih vlakana, iako većina sadrži manje po snopu. Snop vlakana može da varira od 100 do 200 mm u dijametru. U zavisnosti od veličine snopa i do sedam snopova može biti smešteno u pojedinačni sud pod pritiskom.

(c) U *spiralno uvijenoj membrani*, fleksibilan razmak za permeat je smešten između dve membranske ploče. Mem-



Slika 139. Tipovi membrana (šematski)

brane su zatvorene na tri strane. Otvorena strana je pričvršćena na perforiranu cev. Fleksibilan razmak za ulaz je dodat i ravne ploče su umotane u čvrstu kružnu konfiguraciju. Tanki kompoziti filma se najčešće koriste u membranskim modulima. Termin spiralan dolazi od činjenice da tok u umotanoj strukturi membrane i pomoćnih ploča teče spiralno. Dijametar spiralnog rešetkastog elementa obično varira od 100 do 200 mm, ipak koriste se i elementi do 300 mm u dijametru. Aktivna dužina membranskih elemenata je obično oko 0,9 m, iako dužina elemenata varira od 150 mm do oko 1,5 m. Tokom rada, od 2 do 6 membranskih elemenata su uključeni u pojedinačni tank pod pritiskom. Šest membranskih elemenata se obično koristi za reversnu osmozu. Kao primer, površina membrane u tanku pod pritiskom koji sadrži četiri membranska elementa od 100 mm dijametra i 0,9 m dužine je oko 8,33 m^2.

(d) *Membranski moduli u vidu ploče i rama* se sastoje od serije ravnih membrana i ploča za podršku. Voda koja se tretira prolazi između membrana dve susedne membranske ploče. Ploče pružaju podršku membrani i formiraju kanal za tok permeata van jedinice. Dimenzije individualne ploče koja se sastoji od filterske ploče i rama su obično oko 20 do 40 mm. Gustina pakovanja jedinice ploče i rama varira između 100 do 400 m^2/m^3.

Karakteristika koja razlikuje prva četiri membranska procesa (MF, UF, NF i RO) (tabela 42) je primena hidrauličkog pritiska ili vakuuma koji će izvršiti željeno odvajanje. Elektrodijaliza uključuje upotrebu elektromotorne sile i jon selektivne membrane da bi se izvršila separacija naelektrisanih jonskih vrsta.

Tabela 42. Opšte karakteristike membranskih procesa[94]

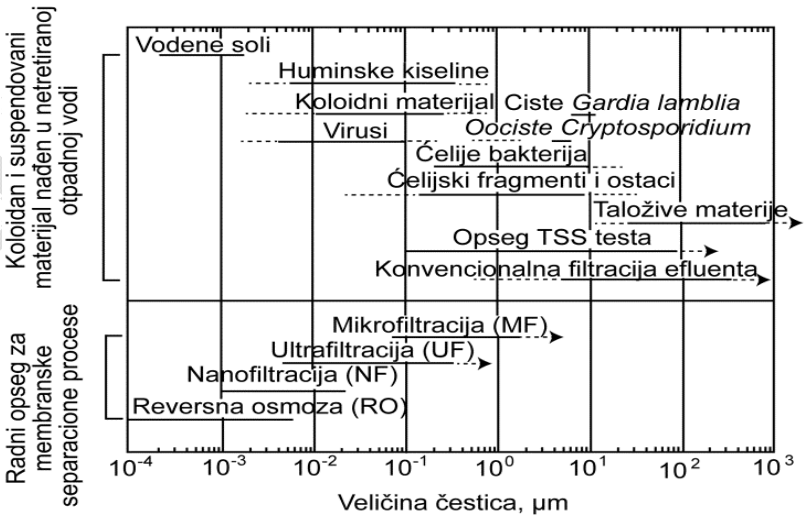
Membranski proces	**Membranska pokretačka sila**	**Uobičajeni mehanizam odvajanja**	**Uobičajena veličina pora, µm**	**Uobičajeni radni opseg, µm**	**Detalji membrane**	
					Materijali (poređani abecedno)	**Konfiguracija**
Mikrofiltracija	Razlika hidrostatičkog pritiska ili vakum u otvorenom sudu	Prosejavanje	Makropore (> 50 nm)	0,07-2,0	Akrilonitril, kerami-ka (različiti mate-rijali), polipropilen (PP), polisulfon (PS), politetrafluoroetilen (PTFE), poliviniliden fluorid (PVFD), najlon	Spiralni navoj, šuplje vlakno, ploče i ramovi
Ultrafiltracija	Razlika hidrostatičkog pritisak ili vakuum u otvorenom sudu	Prosejavanje	Mezopore (2-50 nm)	0,008-0,2	Aromatični poliamidi, keramika (različiti materijali), celulozno acetatni (CA), polipropilen (PP), polisulfon (PS), poliviniliden fluorid (PVDF), teflon	Spiralni navoj, šuplje vlakno, ploče i ramovi
Nanofiltracija	Razlika hidristatičkog pritisak ili vakuum u zatvorenom sudu	Prosejavanje + rastvor/difuzija + isključivanje	Mikropore (<2 nm)	0,0009-0,01	Celuloza, aromatični poliamid, polisulfon (PS), poliviniliden fluorid (PVFD), kompoziti tankog filma (TFC)	Spiralni navoj, šuplje vlakno, kompoziti tankog filma

DO NOT COPY

Membranski proces	Membranska pokretačka sila	Uobičajeni mehanizam odvajanja	Uobičajena veličina pora, µm	Uobičajeni radni opseg, µm	Detalji membrane	
					Materijali (poređani abecedno)	Konfiguracija
Reversna osmoza	Razlika hidrostatičkog pritiska ili vakum u zatvorenom sudu	Rastvor/difuzija + isključivanje	Guste (<2 nm)	0,0001-0,002	Celuloza, aromatični poliamid, polisulfon (PS), kompoziti tankog filma (TFC)	Spiralni navoj, šuplje vlakno, kompoziti tankog filma
Elektrodijaliza	Elektromotorna sila	Jonska izmena	Jonska izmena	0,0003-0,002	Smole za jonsku izmenu napravljene u vidu ploče	Ploča i ram

Odvajanje čestica u MF i UF se postiže prvenstveno zaustavljanjem (prosejavanjem i fizičkim isključivanjem na osnovu veličine). U NF i RO, pored zaustavljanja, male čestice su odbačene vodenim slojem adsorbovanim na površini membrane koja je poznata kao *gusta* membrana. Neke jonske vrste kao što su natrijum (Na^+) i hlorid (Cl^-) mogu biti transportovane kroz membranu difuzijom kroz pore makromolekula od kojih se sastoji membrana. Obično se NF može koristiti da odbaci zagađujuće materije veličine od 0,001 µm gde RO može da odbaci čestice veličine 0,0001 µm.

Veličine pora u membranama su definisane kao makropore (>50 nm), mezopore (2-50 nm) i mikropore (<2 nm). Pošto su veličine pora u RO membranama tako male, membrane su definisane kao guste. Klasifikacija membranskih procesa na osnovu veličine odvajanja je prikazana na slici 140 i tabeli 42. Postoji izvesno preklapanje u veličini uklonjenih čestica, posebno između NF i RO. Nanofiltracija se najčešće koristi u operacijama omekšavanja vode umesto hemijske precipitacije.

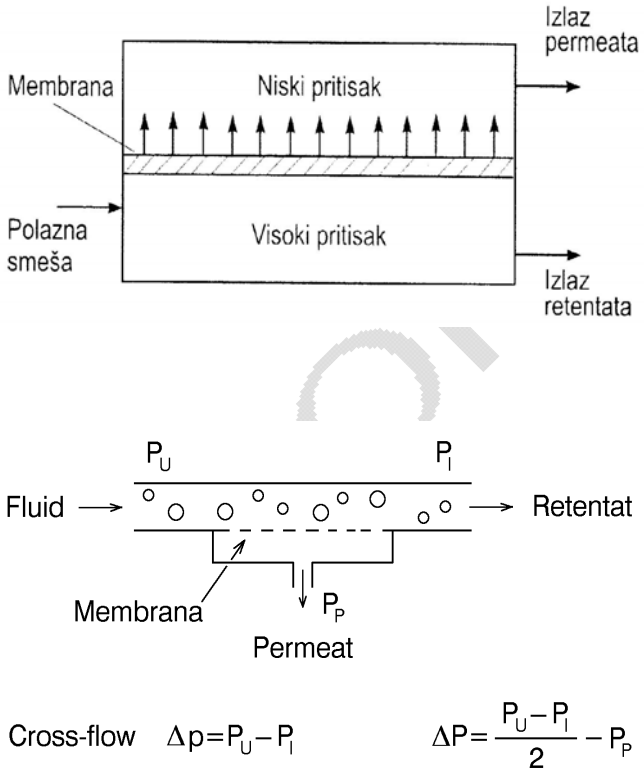


Slika 140. Primeri separacije pojedinih komponenti membranskim procesima[94]

DO NOT COPY

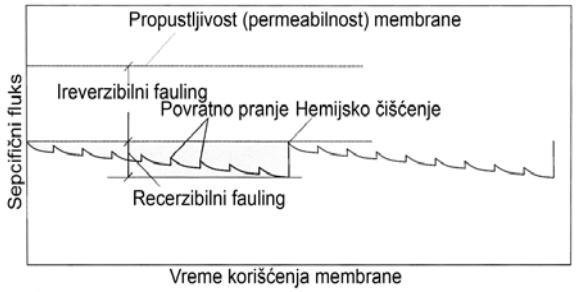
U *cross-flow* modelu ulazna voda je pumpana više-manje tangencijalno na membranu (slika 141). Akumulacija čestične materije na površini membrane može biti kontrolisana samom silom brzine tečnosti. Diferencijalni pritisak duž membrane uzrokuje da deo ulazne vode prolazi kroz membranu. Voda koja ne prođe kroz membranu se recirkuliše nazad na membranu nakon mešanja sa ulaznom vodom ili se recirkuliše u tank za spajanje (ili ujednačavanje). Dodatno, deo vode koji nije prošao kroz membranu se odvaja za dalju preradu ili odlaganje. Treba napomenuti da je cross-flow način toka u membranama spiralnog navoja.

U *dead-end* konfiguraciji (takođe poznata kao direktni unos ili vertikalan unos), nema unakrsnog toka (ili tečnog otpadnog toka) tokom faze produkcije permeata. Sva voda primenjena na membranu prolazi kroz nju. Čestična materija koja ne može da prođe kroz pore membrana je zadržana na površini membrana. *Dead-end* filtracija je najefikasnija kada je koncentracija čestične materije niska ili gde akumulirani materijal ne uzrokuje brz pad pritiska. *Dead-end* filtracija je korišćena i za predtretman i tamo gde je filtrirana voda korišćena direktno.

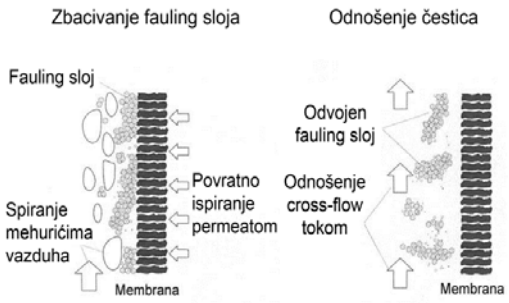


Slika 141. Šematski prikaz cross-flow separacije. P_U – pritisak na ulazu; P_I – pritisak na izlazu; cross-flow Δp – pad pritiska duž membrane; P_P – pritisak permeata; ΔP – transmembranski pritisak (pad pritiska kroz membranu)

Kako se zagađujuće materije u ulaznoj vodi akumuliraju na membranama (često nazvani membranski fouling) pritisak raste na strani ulaza, membranski fluks (protok kroz membranu) počinje da opada i procenat odbacivanja određenih zagađujućih materija vode počinje da raste. Kada fluks opadne do određenog nivoa, membranski moduli se sklanjaju iz upotrebe i protivstrujno peru i periodično hemijski čiste (slika 142). Treba napomenuti da količina otpadne vode produkovane tokom čišćenja membrane je obično manja za sisteme pod pritiskom u odnosu na one pod vakuumom. Određeni nepovratni gubitak membranske permeabilnosti se dešava tokom rada. Stepen nepovratnog gubitka permeabilnosti zavisi od membranskog materijala i radnih uslova, uključujući (1) dugoročno starenje membranskog materijala; (2) mehaničku kompaktaciju i deformaciju usled visokih radnih pritisaka; (3) reakcije hidrolize u vezi sa pH rastvora; i (4) reakcije sa specifičnim konstituentima u ulaznoj vodi. Drugi način čišćenja membrane je mehanički, primenom vode i vazduha (slika 143).



Slika 142. Promene specifičnog fluksa uzrokovane reverzibilnim faulingom, koji se može ukloniti povratnim pranjem i hemijskim čišćenjem membrane, i pad fluksa usled ireverzibilnog faulinga



Slika 143. Čišćenje membrane kombinovanim dejstvom vode i vazduha

Radni pritisak u cros-flow modelu. Za *cros-flow* model rada, transmembranski pritisak je dat sledećim izrazom:

$$P_{tm} = \left(\frac{P_f + P_r}{2}\right) - P_p$$

gde su: P_{tm}– gradijent transmembranskog pritiska, bar;
Pf – ulazni pritisak ulazne vode, bar;
Pr – pritisak retentata, bar;
Pp – pritisak permeata, bar;

Sveukupni pad pritiska duž modula filtera za *cross-flow* model je dat kao: $P = P_f - P_p$,

gde je: P – pad pritiska duž modula, bar.

Radni pritisak dead-end modela. Za *dead-end* modele rada pod pritiskom i potopljene, transmembranski pritisak je dat sledećim izrazom: $P_{tm} = P_f - P_p$

gde je: P_{tm} – gradijent transmembranskog pritiska, bar.

Protok permeata. Ukupan protok permeata iz membranskog sistema je dat kao: $Q_p = F_w A$

gde je: Q_p – protok permeata, m^3/h;
F_w – brzina transmembranskog fluksa vode, m/h ($m^3/m^2 \cdot h$);
A - površina membrane, m^2.

Kako se i očekuje brzina transmembranskog fluksa vode je funkcija kvaliteta i temperature ulazne vode, stepena predtretmana, karakteristika membrane i radnih parametara sistema. Treba napomenuti da površina membrane (A) nije poprečni presek membranskog modula, već aktivna površina membranskog materijala. Na primer, standardni 200 mm dijametar i 1020 mm dužine modul RO sadrži 37 m^2 površine membrane.

Povraćaj, r, izražen kao procenat i definisan kao odnos neto produkcije vode u odnosu na ukupnu primenjenu vodu tokom rada filtra je:

DO NOT COPY

$$r,\% = \frac{V_p}{V_f} \times 100$$

gde su: V_p – neto zapremina permeata, m^3;
V_f– zapremina ulazne vode na membranu, m^3.

Pri računanju neto zapremine permeata, količina vode za protivstrujno pranje takođe mora biti uzeta u obzir.

Odbacivanje, R, izražen kao procenat ili kao bezdimenziona frakcija, je mera količine uklonjenog materijala iz ulazne vode. Treba napomenuti da postoji razlika između povraćaja, r (koji se odnosi na vodu) i odbacivanja, R (koje se odnosi na rastvorne supstance). Odbacivanje, R, je dato sledećim izrazom:

$$R,\% = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right)$$

gde su: C_f – koncentracija ulazne vode, g/m^3, mg/l;
C_p – koncentracija permeata, g/m^3, mg/l.

Maseni bilans materijala. Odgovarajući protok i jednačina masenog bilansa konstituenata za *cross-flow* membranu pod pritiskom je:

Bilans protoka: $Q_f = Q_p - Q_r$

Maseni bilans konstituenata: $Q_f C_f = Q_p C_p - Q_r C_r$

gde su: Q_f – protok ulazne vode, m^3/h, m^3/s;
Q_r – protok retentata, m^3/h, m^3/s;
C_r – koncentracija retentata, g/m^3, mg/l.

Tabela 43. Tipična primena membranskih tehnologija u tretmanu otpadne vode

Primena	Opis
Mikrofiltracija i ultrafiltracija	
Aerobni biološki tretman	Membrane se koriste da odvoje tretiranu otpadnu vodu od aktivne biomase u procesu sa aktivnim muljem. Jedinica za membransku separaciju može biti interna (uronjena u bioreaktor) ili eksterna u odnosu za bioreaktor. Takvi procesi su poznati kao membranski bioreaktor (MBR) procesi.
Anaerobni biološki tretman	Membrana se koristi da odvoji tretiranu otpadnu vodu od aktivne biomase u anaerobnom reaktoru sa kompletnim mešanjem.
Membranski aeracioni biološki tretman	Ploče i ramovi, tubularne i membrane u vidu šupljeg vlakna se koriste za transfer čistog kiseonika u biomasu pričvršćenu na spoljnoj strani membrane. Takav proces je poznat kao membranski aeracioni bioreaktor (MBR).

DO NOT COPY

Primena	Opis
Membranski ekstrakcioni biološki tretman	Membrane se koriste da ekstrahuju organske molekule od neorganskih molekula kao što su kiseline, baze i soli iz toka otpadne vode za naknadni biološki tretman. Takvi procesi su poznati kao ekstraktivni membranski bioreaktori (EMBR).
Predtretman za nanofiltraciju i reversnu osmozu	Mikrofilteri se koriste da uklone rezidualnu koloidnu i suspendovanu čvrstu materiju kao korak predtretmana za dodatnu preradu.
Nanofiltracija	
Ponovna upotreba efluenta	Koristi se za tretiranje prethodno filtriranog efluenta (obično mikrofiltracijom) za indirektnu primenu kao voda za piće odnosno za injektovanje u podzemne vode. Nanofiltracija se koristi i za dezinfekciju.
Omekšavanje otpadne vode	Koristi se da redukuje koncentraciju multivalentnih jona koji doprinose tvrdoći za specifičnu ponovnu upotrebu.
Reversna osmoza	
Ponovna upotreba efluenta	Koristi se za tretman prefiltriranog efluenta (obično sa mikrofiltracijom) za indirektnu primenu kao voda za piće odnosno za injektovanje u podzemne vode. Takođe, se koristi i za dezinsekciju.
Disperzija efluenta	Reversna osmoza se pokazala pogodnom za uklanjanje velike količine odabranih komponenti kao što su NDMA.
Dvofazni tretman za upotrebu u bojlerima	Dvofazna reversna osmoza se koristi da produkuje vodu pogodnu za korišćenje u bojlerima pod visokim pritiskom.

8.3 Adsorpcija

U tretmanu otpadne vode adsorpcija se koristi za uklanjanje supstanci koje su u rastvoru njihovim akumuliranjem na čvrstoj fazi. Adsorpcija se smatra operacijom transfera mase pošto je zagađujuća materija transferovana iz tečne faze na čvrstu fazu. *Adsorbat* je supstanca koja se uklanja iz tečne faze na površini adsorpbenta. *Adsorbent* je čvrsta supstanca, tečnost ili gas na kojoj se akumulira adsorbat. Aktivni ugalj je primarni adsorbent koji se koristi u procesu adsorpcije[70]. Tretman adsorpcije otpadne vode se obično smatra kao proces "poliranja" vode koja je već prošla uobičajen biološki tretman. Adsorpcija se koristi za uklanjanje otpornih organskih zagađujućih supstanci: rezidualnih neorganskih zagađujućih supstanci kao što su azot, sulfidi i teški metali; i suspstance koje daju miris u otpadnoj vodi. Pod optimalnim uslovima, smatra se da se adsorpcija može koristiti za redukciju HPK efluenta na manje od 10 mg/l. Za ponovnu upotrebu vode adsorpcija se koristi za (1) kontinualno uklanjanje organske mateije i (2) kao barijera protiv prodora organskih materija iz drugih jedinica procesa. U nekim slučajevima, adsorpcija se koristi za kontrolu prekursora koji mogu formirati toksične komponente tokom dezinfekcije. Za aktivni ugalj je poznato da ima nizak afinitet adsorpcije za niskomolekularne organske komponente. Ukoliko je biološka aktivnost niska u kontaktoru sa ugljenikom ili u drugoj biološkoj jedinici, niskomolekularne organske komponente se teško uklanjaju sa aktivnim ugljem[20].

DO NOT COPY

Tretman sa materijalom adsorbenta uključuje ili (1) prolazak tečnosti koja se tretira kroz ispunu od materijala adsorbenta koja se nalazi u reaktoru/kontaktoru (fiksiranom ili fluidizovanom) ili (2) spajanje materijala adsorbenta u jedinični proces praćen sedimentacijom ili filtracijom za uklanjanje potrošenog adsorbenta. Osnovni tipovi adsorbenta su aktivni ugalj, granularni ferihlorid i aktivni aluminijum. Adsorbenti bazirani na ugljeniku se najčešće koriste za tretman otpadne vode zbog njihove relativno niske cene. Drugi adsorbenti koji mogu biti efikasni su manganov zeleni pesak, mangan dioksid, hidratisane čestice gvožđe-oksida i pesak obložen gvožđe-oksidom. Bez obzira na izabrani adsorbent za primenu u tretmanu otpadnih voda neophodna su pilot testiranja za utvrđivanje efkasnosti procesa i parametara dizajna.

Adsorpcioni proces čine četiri definisana koraka: (1) transport iz mase rastvora; (2) difuzioni transport kroz film; (3) transport unutar pora i na površini; i (4) adsorpcija (ili sorpcija). Korak adsorpcije uključuje pričvršćivanje materijala koji se treba adsorbovati na adsorbent na dostupnim adsorpcionim mestima. Adsorpcija se može odigravati na spoljašnoj površini adsorbenta i u makroporama, mezporama, mikroporama i submikroporama, ali je specifična površina makro i mezopora mala u poređenju sa specifičnom površinom mikropora i submikropora i količina adsorbovanog materijala na tim mestima se smatra zanemarljivom. Pošto se proces adsorpcije odigrava u seriji koraka, najsporiji korak u seriji je definisan kao korak koji limitira brzinu procesa. Kada je brzina adsorpcije jednaka brzini desorpcije, dostignuta je ravnoteža, i kapacitet adsorbenta je dostignut. Teoretski adsorpcioni kapacitet za dati adsorbent za određenu zagađujuću materiju može biti utvrđen razvijanjem adsorpcione izoterme.

Kvantitet adsorbata koji može biti usvojen od strane adsorbenta je funkcija i karakteristika i koncentracije adsorbata i temperature. Karakteristike adsorbata koje su važne uključuju: rastvorljivost, molekularnu strukturu, molekulsku težinu i polarnost. Generalno, količina adsorbovanog materijala je utvrđena kao funkcija koncentracije na konstantnoj temperaturi, a rezultujuća funkcija se nazva adsorpciona izoterma. Adsorpcione izoterme se dobijaju izlaganjem date količine adsorbata u fiksnoj zapremini tečnosti sa varirajućom količinom aktivnog uglja.

Ukoliko je maseni bilans izračunat za šaržni reaktor u koji je dodata određena količina praškastog aktivnog uglja, rezultujući izraz pri ravnoteži i završetku procesa transfera mase je dat na sledeći način:

1. Opšta postavka: Količina reaktanta adsorbovana unutar granica sistema = Početna količina reaktanta unutar granica sistema – finalna količina reaktanta unutar granica sistema.
2. Uprošćena postavka: Adsorbovana količina = Početna količina prisutnog adsorbata – Finalna količina prisutnog adsorbata
3. Simbolički prikaz pri ravnoteži:

$$q_e M = VC_0 - VC_e \qquad (8\text{-}7)$$

gde su: qe – fazna koncentracija adsorbenta nakon ravnoteže, mg adsorbata/g adsorbenta;
M – masa adsorbenta, g;
V – zapremina tečnosti u reaktoru, *l*;
C_0 – početna koncentracija adsorbata u rastvoru, mg/l;
C_e – finalna ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru nakon adsorpcije, mg/l.

DO NOT COPY

Jednačina (8-7) može biti napisana na sledeći način: $q_e = -\frac{V}{M}(C_e - C_0)$ (8-8)

Frojndlihova izoterma. Jednačine korišćene da se opiše eksperimentalna izoterma su razvijene od strane Frojndliha (*Freundlich*), Langmira (*Langmuir*) i *Brunaurera, Emmeta i Tellera* (BET izoterma). Od navedenih, Frojndlihova se najčešće koristi za opisivanje adsorpcionih karakteristika aktivnog uglja korišćenog u tretmanu vode i otpadne vode. Frojndlihova izoterma je izvedena empirijski 1912. godine i definisana je na sledeći način:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{/n} \quad (8\text{-}9)$$

gde su: x/m – masa adsorbata adsorbovana po jedinici mase adsorbenta, mg adsorbata/g aktivnog uglja;
K_f – Frojndlihov faktor kapaciteta, (mg adsorbata/g aktivnog uglja) x (l vode/mg adsorbata)$^{1/n}$ - (mg/g)(l/mg)$^{1/n}$;
C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru nakon adsorpcije, mg/l;
1/n – Frojndlihov parametar intenziteta.

Konstante u Frojndlihovoj izotermi mogu biti određene postavljanjem log*(x/m)* prema logC_e i korišćenjem linearnog oblika jednačine (8-9) napisane kao:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \quad (8\text{-}10)$$

Langmirova izo*terma*. Lengmirova adsorpciona izoterma je definisana kao:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (8\text{-}11)$$

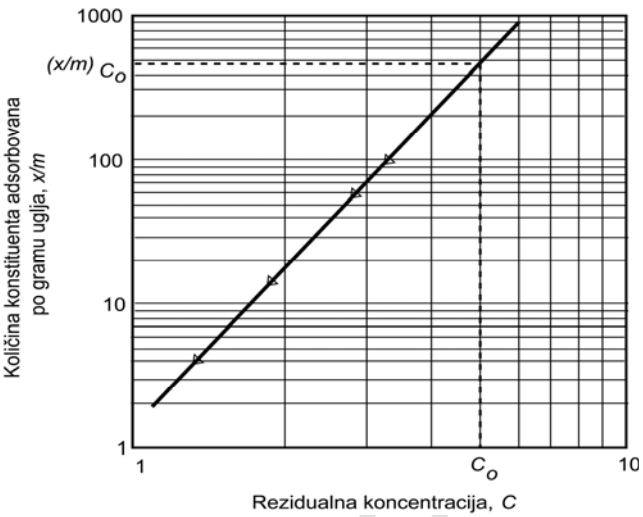
gde su: x/m – masa adsorbata adsorbovana po jedinici mase adsorbenta, mg adsorbata/g aktivnog uglja;
a, b – empirijske konstante;
Ce – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru nakon adsorpcije, mg/l.

Langmirova adsorpciona izoterma je razvijena na osnovu sledećih pretpostavki (1) fiksirani broj pristupnih mesta je dostupan na površini adsorbenta, od kojih sva imaju istu energiju i (2) adsorpcija je reverzibilna. Ravnoteža je dostignuta kada je brzina adsorpcije molekula na površini ista kao i brzina desorpcije. Brzina pri kojoj se adsorpcija odvija je proporcionalna pokretačkoj sili, koja je razlika između adsorbovane količine na određenoj koncentraciji i količine koja može biti adsorbovana pri toj koncentraciji. Pri ravnotežnoj koncentraciji, razlika je nula. Konstante Langmirove izoterme mogu biti određene postavljanjem $C_e/(x/m)$ prema C_e čineći da linearni oblik jednačine (8-11) ima oblik:

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e \quad (8\text{-}12)$$

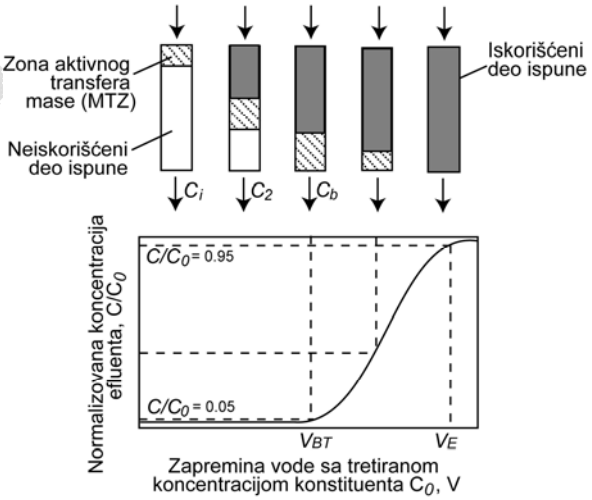
DO NOT COPY

Adsorpcioni kapacitet. Kapacitet adsorpcije datog adsorbenta se procenjuje iz podataka izoterme. Adsorpcioni kapacitet uglja (slika 144) može biti procenjen produžavanjem vertikalne linije iz tačke horizontalne ose koja odgovara koncentraciji C_0 i ekstrapoliranjem izoterme da se ukrsti sa ovom linijom. Vrednost tačke preseka $[(x/m)_{Co}]$ se može očitati sa vertikalne ose. Vrednost predstavlja količinu supstance adsorbovanu po jedinici mase uglja kada je ugalj u ravnoteži sa početnom koncentracijom supstance, C_0. Ravnotežni uslovi generalno postoje u gornjem delu ugljenične ispune tokom kolonskog tretmana, i stoga predstavljaju krajnji kapacitet uglja za određenu vodu. Vrednost adsorpcionog kapaciteta proboja $(x/m)_b$ može biti određena korišćenjem laboratorijskih kolonskih testova. Obično, se smatra da do proboja dolazi kada koncentracija efluenta dostigne 5% vrednosti influenta. Iscrpljivanje adsorpcione ispune se dešava kada je koncentracija efluenta jednaka 95% koncentracije influenta.



Slika 144. Grafik Frojndlihove izoterme korišćene za utvrđivanje proboja adsorpcionog kapaciteta

Zona transfera mase. Oblast GAC ispune u kojoj se dešava sorpcija je nazvana zonom transfera mase (MTZ) i prikazana je na slici 145. Nakon što voda koja sadrži supstancu koji se uklanja prođe kroz prostor ispune čija je dubina jednaka MTZ, koncentracija u vodi će biti smanjena na svoju minimalnu vrednost i neće biti dalje adsorpcije unutar ispune ispod MTZ. Kako gornji slojevi granula ugljenika postanu zasićeni sa organskim materijalom, MTZ će se pomerati na dole u ispuni dok ne dođe do proboja. Zapremina date vode prerađene do proboja i iskorišćavanja je označena kao V_{BT} i V_E respektivno. Dužina MTZ je obično funkcija brzine hidrauličkog opterećenja primenjenog na kolonu i karakteristika aktivnog uglja. U ekstremnim slučajevima, ukoliko je brzina opterećenja suviše velika, dužina MTZ će biti veća od dubine GAC ispune, i adsorbabilne supstance neće biti uklonjene u potpunosti na uglju. Pri kompletnoj istrošenosti, koncentracija efluenta je jednaka koncentraciji influenta.

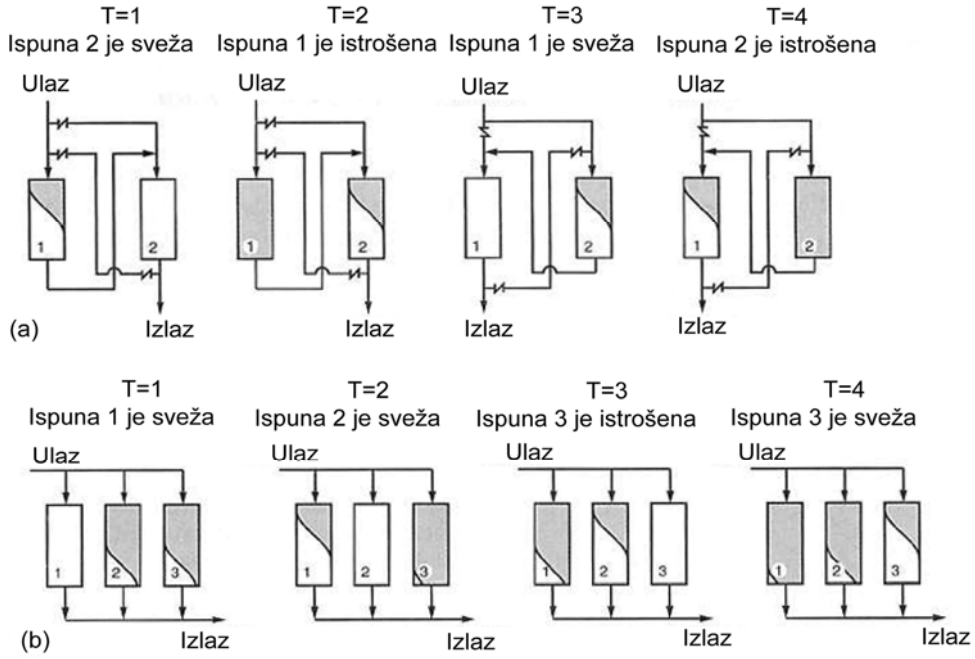


Slika 145. Tipična kriva zasićenja

Kriva proboja. Dodatno na primenjenu brzinu hidrauličkog opterećenja, oblik krive proboja će takođe zavisiti od toga da li primenjena tečnost sadrži neadsorbabilne i biodegradabilne supstance. Ukoliko tečnost sadrži neadsorbabilne supstance, one će se pojaviti u efluentu čim se

DO NOT COPY

kolona uglja stavi u rad (zanemarujući kratak period vremena za hidrauličku provodljivost). Ukoliko su adsorbabilne i biodegradabilne supstance prisutne u primenjenoj tečnosti, kriva proboja neće dostići C/C_0 vrednost od 1,0 već će biti smanjena, i dobijena C/C_0 vrednost će zavisiti od biodegradabilnosti supstance pošto se biološka aktivnost nastavlja iako je adsorpcioni kapacitet iskorišćen. Ukoliko tečnost sadrži neadsorbabilne i biodegradabilne supstance, dobijena kriva proboja neće počinjati u nuli i neće se završavati pri vrednosti 1,0. Takvi efekti se često zapažaju u primeni adsorpcije u otpadnoj vodi, posebno za uklanjanje HPK. U praksi, jedini način da se iskoristi kapacitet na donjem delu adsorpcione kolone sa ugljem je da postoje dve ili više kolona u seriji i da se izmenjuju kako se troše, ili da se koristi više kolona u paraleli tako da proboj u jednoj koloni ne utiče na kvalitet kombinovanog efluenta. Postavka adsorpcionih kolona u seriji i paralelnoj konfiguraciji je prikazana na slici 146 (a) i (b) respektivno. Postavka više jedinica omogućava da jedna ili više jedinica ostanu u radu dok je jedna jedinca uklonjena iz rada za uklanjanje i regeneraciju potrošenog uglja, ili radi održavanja. Optimalan protok i dubina ispune, kao i radni kapacitet aktivnog uglja, mora biti ustanovljen da se utvrde dimenzije i broj kolona neophodnih za kontinualan tretman.



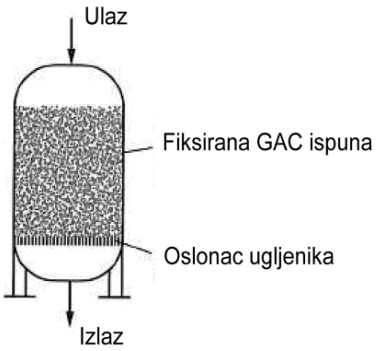
Slika 146. Konfiguracije kontaktora sa aktivnim ugljem: (a) serijski; i (b) paralelni rad[94]

Adsorpcioni kontaktori. Nekoliko tipova kontaktora (filtera) sa aktivnim ugljem se koristi za praćenje uklanjanja zagađujućih supstanci, uključujući fiksirane i fluidizovane ispune, dodatak PAC u procese sa aktivnim muljem i odvojene sisteme sa mešanjem sa naknadnim odvajanjem uglja[94]:

(a) ***Kolone sa fiksiranom ispunom sa tokom nadole*** mogu raditi same ili u seriji ili paralelno vezane. Filteri sa granularnim medijumom se često koriste pre od kontaktora sa akivnim ugljem da uklone organske materije u suspendovanim čvrstim materijama prisutnim u sekundarnom efluentu, svakako adsorpcija organske materije i filtracija suspendovane materije se

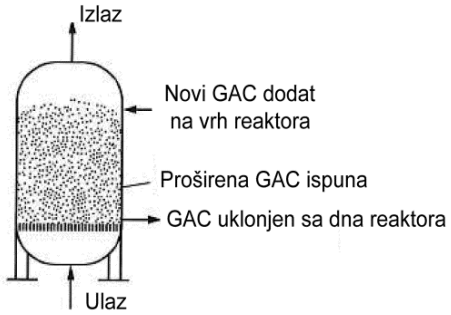
postiže u jednom koraku. U dizajnu sa tokom na dole, voda koja se tretira se uvodi na vrh kolone i skuplja na dnu. Ugalj se drži na mestu sa podpovršinskim odvodnim sistemom na dnu kolone. Protivstrujno pranje i površinsko pranje se koriste da bi se ograničio pad pritiska usled uklanjanja čestične suspendovane materije unutar kolone sa ugljem. Nažalost, protivstrujno pranje ima efekat uništavanja adsorpcionog fronta. Reaktori sa fiksiranom ispunom sa tokom na gore se ređe koriste, od reaktora sa tokom na dole da bi se umanjila šansa za akumuliranje čestične matrije u dnu ispune, gde bi se čestični materijal teško uklanjao protivstrujnim pranjem

(a) GAC kolona sa fiksiranom ispunom (sa tokom na dole)



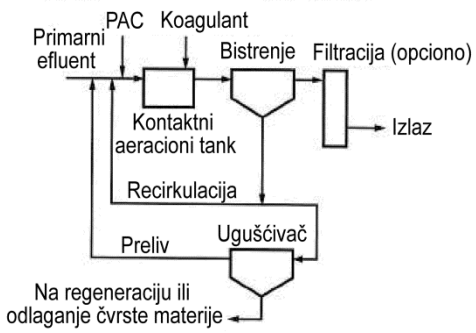
(b) ***U sistemima sa proširenim (ili fluidizovanim) sistemima ispu*****ne**, influent se uvodi u dno kolone i aktivni ugalj se širi, kao što se filterska ispuna širi tokom protivstrujnog pranja. Kada je adsorptivni kapacitet uglja na dnu kolone istrošen, donja frakcija uglja se uklonja, a ekvivalentna količina regenerisanog ili novog uglja se dodaje na vrh kolone. U takvim sistemima, pritisak ne pada sa vremenom nakon što je operativna tačka dostignuta. Generalno, kontaktori sa proširenom ispunom sa tokom na gore mogu imati više finih čestica uglja u efluentu nego kontaktori sa tokom na dole pošto proširivanje vodi stvaranju finih čestica kako se čestice uglja sudaraju, istiru i omogućavaju finim česticama da prođu kroz puteve stvorene u proširenoj ispuni.

(b) Proširena GAC ispuna (tok na gore)



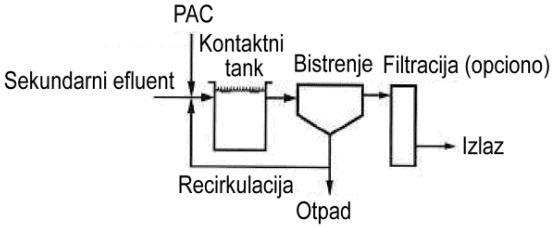
(c) ***Upotreba praškastog aktivnog uglja*** u procesu sa aktivnim muljem, gde se aktivni ugalj dodaje direktno u aeracioni tank, rezultuje u simultanoj biološkoj oksidaciji i fizičkoj adsorpciji. Karakteristika ovog procesa je ta da može biti integrisana u postojeće sisteme sa aktivnim muljem pri nominalnim kapitalnim troškovima[95,96]. Dodatak praškastog aktivnog uglja ima nekoliko procesnih prednosti, uključujući: (1) stabilnost sistema tokom velikih i iznenadnih opterećenja; (2) redukcija otpornih prioritetnih polutanata; (3) uklanjanje boje i amonijaka; i (4) poboljšanu taloživost mulja. U nekim industrijskim aplikacijama gde je nitrifikacija inhibirana toksičnim organskim materijama, primena PAC može smanjiti ili ograničiti inhibiciju.

(c) Aktivni ugalj sa dodatkom PAC



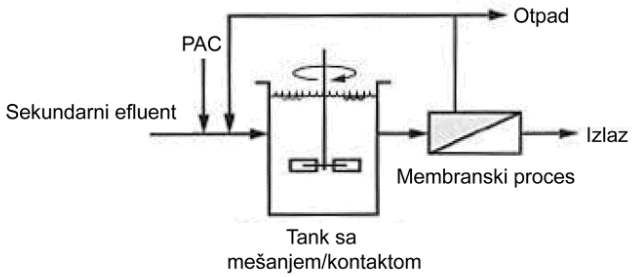
(d) ***Praškasti aktivni ugalj može se primeniti na efluent biološkog tretmana*** u odvojenom kontaktnom bazenu. Kontaktor može raditi u šaržnom ili kontinualnom modelu toka. Pri šaržnom modelu, nakon određenog vremena za kontakt, ugalj se ostavlja da se istaloži na dnu bazena, a tretirana voda se zatim uklanja iz bazena. Rad sa kontinualnim tokom se sastoji od bazena podeljenog za kontakt i taloženje. Istaloženi ugalj može biti recirkulisan u kontaktni bazen. Pošto je ugalj veoma fin može biti potreban koagulant, kao što je polielektrolit, pri uklanjanju čestica uglja, ili se koriste brzi peščani filtri. U nekim procesima tretmana, PAC se koristi zajedno sa hemikalijama korišćenim za precipitaciju specifičnih zagađujućih supstanci[97].

(d) PAC kontaktor sa mešanjem sa gravitacijskim odvajanjem



(e) ***Ukanjanje zagađujućih supstanci u tragovima*** u kontaktoru sa potpunim mešanjem ili klipnim protokom može biti kombinovano sa odvajanjem sa mikro i ultrafiltracionim membranama. PAC se dodaje u sekundarni efluent kontinualno ili diskontinualno, što je praćeno koncentrisanjem PAC na membrani. Kada je pad pritiska duž membrane dostigne zadatu vrednost, inicira se ciklus protivstrujnog pranja. Protivstrujno pranje koje sadrži retentat PAC-a može biti odbačeno ili recirkulisano u kontaktni bazen.

(e) PAC kontaktor sa mešanjem sa membranskom separacijom



Za slučajeve gde je brzina transfera mase brza i gde je zona transfera mase oštar front u vidu talasa, maseni bilans u stabilnom stanju oko kontaktora sa ugljem sa fiksiranom ispunom može biti napisan kao:

Akumulacija = ulaz – izlaz - adsorbovana količina

$$0 = QC_0t - QC_et - m_{GAC}q_e \qquad (8\text{-}13)$$

gde su: Q – protok, l/h;

C_0 – početna koncentracija adsorbata, mg/l;

t – vreme, t;

C_e – krajnja ravnotežna koncentracija adsorbata, mg/l;

m_{GAC} – masa adsorbenta, g;

q_e – koncentracija adsorbenta nakon ravnoteže, mg adsorbata/g adsorbenta.

Iz jednačine (8-13), brzina upotrebe adsorbenta je definisana kao:

$$\frac{m_{GAC}}{Qt} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} \tag{8-14}$$

Ukoliko se pretpostavi da je masa adsorbata u porama manja u poređenju sa adsorbovanom količinom, tada član QC_e u jednačini (8-14) može biti zanemaren bez značajne greške i brzina korišćenja adsorbenta je data kao:

$$\frac{m_{GAC}}{Qt} = \frac{C_0}{q_e} \tag{8-15}$$

Da bi se kvantifikovale radne performanse GAC kontaktora, sledeći termini moraju biti razvijeni koji se često koriste.

1. ***Kontaktno vreme prazne ispune*** (***eng. Empty bed contact time – EBCT***):

$$EBCT = \frac{V_b}{Q} = \frac{A_b D}{\upsilon_f A_b} = \frac{D}{\upsilon_f} \tag{8-16}$$

gde su: EBCT – kontaktno vreme prazne ispune, h;
V_b – zapremina kontaktora zauzeta sa GAC, m^3;
Q – protok otpadne vode, m^3/h;
A_b – površina poprečnog preseka GAC filterske ispune, m^2;
D – dubina (visina ispune) GAC u kontaktoru, m;
v_f – brzina otpadne vode u kontaktoru (filtru), m/h.

2. ***Gustina aktivnog uglja***. Gustina aktivnog uglja je definisana kao:

$$\rho_{GAC} = \frac{m_{GAC}}{V_b} \tag{8-17}$$

gde su: ρ_{GAC} – gustina granularnog aktivnog uglja, g/l;
m_{GAC} – masa granularnog aktivnog uglja, g;
V_b – zapremina kontaktora (filtra) zauzeta sa GAC, m^3.

3. ***Specifična propusnost***, izražena kao m^3 vode tretirane po gramu uglja:

$$\text{Specifi čpe propusnost } ,m^3/g = \frac{Qt}{m_{GAC}} = \frac{V_b t}{EBCT \times m_{GAC}} \tag{8-18}$$

Korišćenjem jednačine (8-17) i (8-18), specifična propusnost može biti napisana kao:

$$\text{Specifi čpe propusnost } ,m^3/g = \frac{V_b t}{EBCT \times (\rho_{GAC} \times V_b)} = \frac{t}{EBCT \times \rho_{GAC}} \tag{8-19}$$

4. ***Brzina korišćenja uglja*** (***eng. carbon usage rate – CUR***) izražena kao gram uglja po m^3 tretirane vode:

DO NOT COPY

$$CUR, g/m^3 = \frac{m_{GAC}}{Qt} = \frac{1}{\text{Specificna propusnost}} \quad . \tag{8-20}$$

Zapremina vode tretirana za dati EBCT, izražena u litrama, l:

$$\text{Zapremina tretirane vode}, m^3 = \frac{\text{Masa GAC za dati EBCT}}{\text{brzina potrošnje GAC}} \tag{8-21}$$

6. *Radni život ispune, izražene u danima*, d:

$$\text{Trajanje ispune}, d = \frac{\text{Zapremina tretirane vode za dati EBCT}}{Q} \tag{8-22}$$

Regeneracija uglja. U mnogo situacija, ekonomska primena aktivnog uglja zavisi od efikasnih sredstava regeneracije i reaktivacije uglja nakon što je njegov adsorptivni kapacitet dostignut. Regeneracija je termin korišćen da se opišu svi procesi povraćaja adsorptivnog kapaciteta potrošenog uglja, izuzimajući reaktivaciju. Obično, deo adsorptivnog kapaciteta uglja (4 do 10%) se izgubi tokom procesa regeneracije, dok je gubitak od 2 do 5% očekivan tokom procesa reaktivacije, i 4 do 8% gubitka se očekuje usled osipanja, otiranja i lošeg rukovanja.

Ograničenja procesa adsorpcije. Proces adsorpcije u procesima ponovne upotrebe vode je ograničen (1) logistikom vezanom za transport velikih zapremina materijala adsorbenta; (2) prostornim zahtevima za kontaktor sa aktivnim ugljem; i (3) produkcijom otpadnog adsorbenta koji može biti težak za regeneraciju i može se zahtevati da bude odložen kao opasan otpad usled prisustva toksičnih zagađujućih supstanci. Regeneracija nekih adsorbenata nije izvodljiva, rezultujući u relativno visokim troškovima zamene medijuma.

8.4 Striping gasom

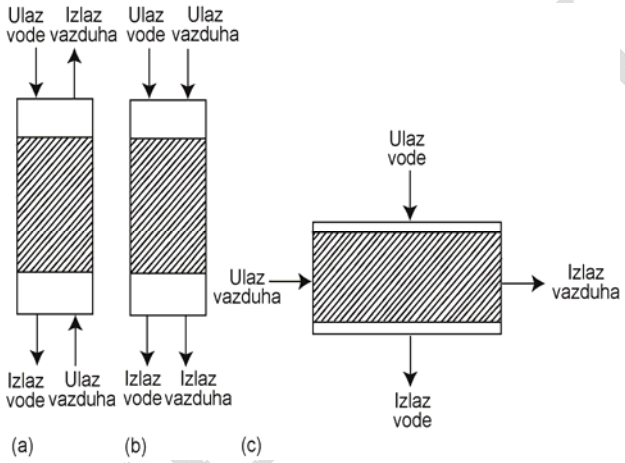
Striping gasa uključuje maseni transfer gasa iz tečne u gasnu fazu. Transfer je postignut dovođenjem u kontakt tečnosti koja sadrži gas koji se stripuje sa gasom (obično vazduhom) koji prvobitno ne sadrži pomenuti gas. Uklanjanje rastvorenih gasova iz otpadne vode stripovanjem gasom (obično vazduhom) je značajno pogotovo za uklanjanje amonijaka i gasova koji daju miris i volatilnih organskih komponenata (VOC). Važni faktori koji moraju biti uzeti u obzir u analizi stripinga gasom uključuje (1) karakteristike komponenti koje se stripuju; (2) tip kontaktora koji se koristi i zahtevani broj faza; (3) analizu masenog bilansa materijala kule za striping; i (4) zahtevane fizičke karakteristike i dimenzije zahtevane kule za striping.

Uklanjanje volatilnih rastvorenih komponenti stripingom uključuje dovođenje u kontakt tečnosti sa gasom koji ne sadrži supstancu koja se uklanja. Komponenta koja se stripuje izlazi iz rastvora i ulazi u gasnu fazu da zadovolji ravnotežu Henrijevog zakona. Komponente kao što su benzen, toluen i vinil-hlorid, koje imaju Henrijevu konstantu veću od 500 atm, su posebno pogodne za striping. Komponente sa Henrijevom konstantom većom od 0,1 atm su klasifikovane kao volatilne i smatraju se pogodnim za striping. Komponente sa vrednostima Henrijeve konstante između 0,001 i 0,1 su klasifikovane kao semivolatilne i marginalno su pogodne za striping. Komponente sa Henrijevom konstantom manjom od 0,001 atm suštinski nisu

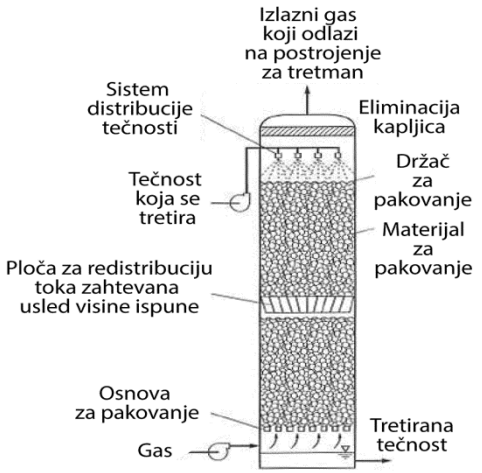
DO NOT COPY

pogodne za striping. Npr. striping amonijaka vazduhom iz otpadne vode zahteva da amonijak bude prisutan u gasu. Joni amonijaka u otpadnoj vodi postoje u ravoteži sa amonijakom u gasu: $NH_4^+ \leftrightarrows NH_3 + H^+$. Kako se pH otpadne vode poveća iznad 7, ravnoteža je pomerena u desno i amonijum joni su konvertovani u amonijak, koji može biti uklonjen stripingom gasom. U praksi, dve metode se koriste da se postigne kontakt između faza tako da može da dođe do transfera mase: (1) kontinualni kontakt; i (2) fazni kontakt. Kako je prikazano na slici 147, tri metode za kontakt se koriste u praksi: (1) istostrujni tok (protok); (2) protivstrujni tok i (3) unakrsni tok (*cross-flow*).

Dodatno, kontaktna ispuna može biti fiksirana ili mobilna. Najčešći način toka je transfer mase u protivstrujnom toku, u kojem je tečnost koja se stripuje pumpana na vrh tornja i prskana preko površine pakovanja. Vazduh se uvodi na dno tornja (u kontra smeru) i uduvava ili usisava kroz materijal ispune. Materijal ispune se koristi za distribuciju primenjene tečnosti u vidu tankog filma da bi se unapredio proces stripovanja. U striperima sa unakrsnim tokom, koji se ne koriste često, vazduh se uvodi sa strane. Jedno od najkritičnijih pitanja dizajna i rada tornja za striping je održavanje uniformnog protoka vazduha duž površine ispune. Da bi se postigla uniformnija distribucija i vazduha i vode kroz toranj, ispuna je smeštena u individualne faze na pločama za redistribuciju toka unutar tornja. Veći broj materijala ispune se koristi u tornjevima uključujući *Raschig* prstenove (cilindre), *Berl* prevoji (sedla) i druge plastične ispune. Šematski prikaz tipičnog tornja za striping gasom je prikazan na slici 148.



Slika 147. Tipični obrasci protoka vode i vazduha za kule za uklanjanje gasa (a) suprotni tok; (b) paralelni tok; i (c) unakrsni tok (cross-flow)



Slika 148. Šema tornja sa pakovanom ispunom korišćenog za uklanjanje volatilnih gasova iz otpadne vode

Analiza masenog bilansa za toranj sa kontinualnim stripingom. Maseni bilans u stabilnom stanju za niži deo tornja sa protivstrujnim kontinualnim stripingom korišćenim za uklanjanje rastvorenog gasa iz otpadne vode je dat kao:

1. ***Opšta postavka***

Molovi rastvorka koji ulaze u tok tečnosti	+	Molovi raszvorka koji ulaze u tok gasa	=	Molovi rastvorka koji napuštaju tok tečnosti	+	Molovi rastvorka koji napuštaju tok gasa	(8-23)

2. ***Uprošćena postavka***

$$\text{Ulaz} = \text{Izlaz} \tag{8-24}$$

3. ***Simbolički prikaz***:

$$LC + Gy_0 = LC_e + Gy \tag{8-25}$$

gde su: L – protok tečnosti, molovi po jedinici vremena;
C – koncentracija rastvorka u tečnosti u tački unutar tornja, molovi rastvorka po molu tečnosti;
G – protok gasa, molovi po jedinici vremena;
y_0 – koncentracija rastvorka u gasu koji ulazi na dno tornja, molovi rastvorka po molu gasa osobođenog rastvorka;
C_e – koncentracija rastvorka u tečnosti koja napušta dno tornja, molovi rastvorka po molu tečnosti;
y – koncentracija rastvorka u tački unutar tornja, molovi rastvorka po molu gasa osobođenog rastvorka.

Kombinacijom termina jednačina (8-25) može biti napisana kao:

$$(y_0 - y) = L/G(C_e - C) \tag{8-26}$$

Ukoliko je u obzir uzet celokupan toranj, jednačina (8-25) može biti napisana kao:

$$LC_0 + Gy_0 = LC_e + Gy_e \tag{8-27}$$

Kombinacijom članova, jednačina (8-27) može biti napisana kao:

$$(y_0 - y_e) = L/G(C_e - C_0) \tag{8-28}$$

gde su: C_0 – koncentracija rastvorka u tečnosti koja ulazi na vrh tornja, molovi rastvorka po molu tečnosti;
y_e – koncentracija rastvorka u gasu koji napušta vrh tornja, molovi rastvorka po molu gasa.

Pošto je jednačina (8-28) izvedena potpuno iz razmatranja jednakosti ulaza i izlaza važi bez obzira na unutrašnju ravnotežu koja može kontrolisati transfer mase. Jednačina (8-28) predstavlja jednačinu prave linije sa nagibom L/G koji prolazi kroz tačku (C_0, y_e). Linija koja prolazi kroz ove dve tačke je poznata kao *radna linija* i predstavlja uslove na bilo kojoj tački u koloni. Linija ravnoteže je bazirana na Henrijevom zakonu. Treba napomenuti da kada se gas stripuje iz rastvora, radna linija će ležati ispod linije ravnoteže. Ukoliko se gas adsorbuje u rastvor, radna linija će ležati iznad linije ravnoteže. Ukoliko se pretpostavi da vazduh koji ulazi na dno tornja ne sadrži rastvorak ($y_0 = 0$) onda jednačina (8-28) može biti data kao:

$$y_e = L/G(C_0 - C_e) \tag{8-29}$$

Korišćenjem Henrijevog zakona, y_e je definisano na sledeći način:

DO NOT COPY

$$y_e = \frac{H}{P_T} C'_0 \qquad (8\text{-}30)$$

gde su: y_e – koncentracija rastvorka u gasu koji napušta vrh tornja, molovi rastvorka po molu gasa;
H – Henrijeva konstanta, atm;
P_T – ukupan pritisak, obično 1,0 atm;
C_0 – koncentracija rastvorka u tečnosti koja je u ravnoteži sa gasom koji napušta toranj, molovi rastvorka po molu tečnosti.

Korišćenjem jednačine (8-30) i (8-29) mogu biti napisane na sledei način:

$$C'_0 = \frac{P_T}{H} \times \frac{L}{G}(C_0 - C_e) \qquad (8\text{-}31)$$

Ukoliko se pretpostavi da je koncentracija rastvorka u tečnosti koja ulazi u toranj u ravnoteži sa gasom koji napušta toranj, jednačina (8-31) može biti napisana kao:

$$\frac{G}{L} = \frac{P_T}{H} \times \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \qquad (8\text{-}32)$$

Vrednost G/L (odnos vazduh prema tečnost) definisan jednačinom (8-32) predstavlja minimalnu količinu vazduha koja može biti korišćena za striping za date uslove ($y_0 = 0$ i $y_e = HC_0/Pt$). U praksi, od jedan i po do tri puta teoretski minimum odnosa vazduha prema tečnosti je korišćen da se postigne efikasni striping većine konstituenata. Ukoliko se dalje pretpostavi da tečnost koja napušta i vazduh koji ulazi na dno tornja i ne sadrži rastvorak, tada jednačina (8-32) može biti napisana kao:

$$\frac{G}{L} = \frac{P_T \times C_0}{H \times C_0} = \frac{P_T}{H} \qquad (8\text{-}33)$$

Vrednost G/L za ove uslove odgovara liniji ravnoteže definisane Henrijevim zakonom, i predstavlja teoretski minimalnu količinu vazduha koja može biti korišćena za striping za date uslove ($y_0 = 0$, $C_e = 0$ i $y_e = HC_0/Pt$).

8.5 Jonska izmena

Jonska izmena je jedinični proces u kojem su joni određene vrste izmešteni sa nerastvornog razmenjivog materijala, jonima druge vrste u rasvoru. Jonska izmena se koristi u tretmanu otpadne vode za uklanjanje azota, teških metala i ukupnih rastvorenih čvrstih materija. Procesi jonske izmene mogu se vršiti u šaržnom i kontinualnom režimu rada. U šaržnim procesima, jonoizmenjivač se meša sa vodom koja se tretira u reaktoru dok se reakcija ne završi. Potrošeni jonoizmenjivač se uklanja taloženjem i naknadno se regeneriše i ponovo koristi. U kontinualnim procesima, materijal jonske izmene je smešten u ispunu ili pakovanu kolonu, i voda koja se tretira se propušta kroz njih. Kontinualna jonska izmena je sa tokom na dole, u vidu kolone sa pakovanom ispunom. Otpadna voda ulazi na vrh kolone pod pritiskom, prolazi nadole kroz ispunu od smole i uklanja se na dnu. Kada se istroši kapacitet smole, kolona se protivstrujno pere da se ukloni nahvatana čvrsta materija, a zatim se onda regeneriše.

DO NOT COPY

Prirodni materijali za jonsku izmenu, poznati kao zeoliti, se koriste za omekšavanje vode i uklanjanje amonijum jona. Izmena amonijum jona se postiže korišćenjem prirodnog zeolita, klinoptilolita. Sintetički alumosilikati su većinom smole ili fenolni polimeri. Pet tipova sintetičkih smola za jonsku izmenu su u upotrebi: (1) jako-kisele katjonske; (2) slabo-kisele katjonske; (3) jako-bazne anjonske; (4) slabo-bazne anjonske; i (5) selektivne helatne smole za teške metale (tabela 44).

Tabela 44. Klasifikacija jonoizmenjivačkih smola

Tip smole	Karakteristike
Jako-kisele katjonske smole	Jako-kisele smole se ponašaju na način sličan jakoj kiselini, i jako su jonizovane i u vidu kiseline ($R\text{-}SO_3H$) i soli ($R\text{-}SO_3Na$), preko celog pH opsega.
Slabo-kisele katjonske smole	Slabo-kisele smole imaju slabo-kisele funkcionalne grupe (-COOH), obično karboksilnu grupu. Ove smole se ponašaju kao slabe organske kiseline koje su slabo disosovane.
Jako-bazne anjonske	Jako-bazne smole su visoko jonizovane imajući jako-baznu funkcionalnu grupu kao što je (OH-); koja može biti korišćena preko celog pH opsega. Ove smole su korišćene u hidroksidnom (OH-) obliku za dejonizaciju vode.
Slabo-bazne anjonske smole	Slabo-bazne smole imaju slabo-bazne funkcionalne grupe u kojima je stepen jonizacije zavistan od pH.
Selektivne helatne smole za teške metale	Helatne smole se ponašaju kao slabo-kisele katjonske smole, ali ispoljavaju visok stepen selektivnosti za katjone teških metala. Funkcionalna grupa u većini ovih smola je EDTA, i struktura smole u natrijumovoj formi je R-EDTA-Na.

Većina sintetičkih jonoizmenjivačkih smola se proizvode procesom u kome su stiren i divinilbenzen kopolimerizovani. Stiren služi kao osnovni matriks smole i divinilbenzen se koristi da poveže polimere i proizvede u nerastvornu čvrstu smolu. Važne karakteristike jonoizmenjivačkih smola su kapacitet izmene, veličina čestica i stabilnost. Kapacitet izmene smole je definisan kao količina izmenjivih jona koja može biti usvojena. Kapacitet izmene smole je izražen kao eq/l ili eq/kg (meq/l ili meq/g). Veličina čestice smole je važna u odnosu na hidrauliku kolone za jonsku izmenu i kinetiku jonske izmene. Generalno, brzina izmene je proporcionalna inverznom kvadratu dijametra čestice. Stabilnost smole je važna za dugoročni učinak smole. Suvišno osmotsko oticanje i smanjivanje, hemijska degradacija i strukturne promene u smoli uzrokovane fizičkim stresom su važni faktori koji mogu ograničiti koristan vek trajanja smole.

Tipične jonoizmenjivačke reakcije. Za prirodne zeolite korišćene za omekšavanje vode (Z) tipična reakcija je:

$$ZNa_2 + \begin{bmatrix} Ca^{2+} \\ Mg^{2+} \\ Fe^{2+} \end{bmatrix} \leftrightarrows Z \begin{bmatrix} Ca^{2+} \\ Mg^{2+} \\ Fe^{2+} \end{bmatrix} + 2Na^{+} \qquad (8\text{-}34)$$

Za sintetičke smole (R):

DO NOT COPY

Jako-kisela katjonska izmena: $RSO_3H + Na^+ \leftrightarrows RSO_3Na + H^+$

$2RSO_3Na + Ca^{2+} \leftrightarrows (RSO_3)_2Ca + 2Na^+$

Slabo-kisela katjonska izmena: $RCOOH + Na^+ \leftrightarrows RCOONa + H^+$

$2RCOONa + Ca^{2+} \leftrightarrows (RCOO)_2Ca + 2Na^+$

Jako-bazna anjonska izmena: $RR_3NOH + Cl^- \leftrightarrows RR_3NCl + OH^-$

Slabo-bazna anjonska izmena: $RNH_3OH + Cl^- \leftrightarrows RNH_3Cl + OH^-$

$2RNH_3OCl + SO_4^{2-} \leftrightarrows 2(RNH_3)_2SO_4 + 2Cl^-$

Kapacitet izmene jonoizmenjivačke smole. Kapaciteti izmene variraju sa tipom i koncentracijom regeneranta korišćenog da se povrati smola. Tipični kapaciteti izmene sintetičkih smola su u opsegu od 2 do 10 eq/kg smole. Izmenjivači na bazi zeolita korišćeni za omekšavanje vode imaju kapacitete izmene od 0,05 do 0,1 eq/kg. Kapacitet izmene se meri smeštanjem smole u poznatu formu. Katjonske smole se peru sa jakom kiselinom da se izmene sva izmenjiva mesta na smoli u H^+ oblik ili se peru sa jakim rastvorom NaCl da se sva izmenjiva mesta stave u Na^+ oblik. Rastvor poznate koncentracije izmenjivog jona (npr. Ca^{2+}) se dodaje dok se izmena ne završi, nakon čega kapacitet izmene može biti izmeren, ili u slučaju kiseline, smola se tretira sa jakom bazom. Kapaciteti izmene za smole su često izraženi u vidu grama $CaCO_3$ po kubnom metru smole (g/m^3) ili gram ekvivalentima po kubnom metru ($g\text{-}eq/m^3$). Konverzija između ove dve jedinice se postiže korišćenjem sledećeg izraza:

$$\frac{1\,g-eq}{m^3} = \frac{(1\,g-eq)\left(\frac{100\,g\,CaCO_3}{2\,g-eq}\right)}{m^3} = 50\,g\,CaCO_3/m^3 \qquad (8\text{-}35)$$

Kontrola azota. Za kontrolu azota joni koji se obično uklanjaju iz otpadnog toka su amonjak, NH_4^+, i nitrat, NO_3^-. Jon koji zamenjuje amonijak varira od prirode rastvora korišćenog za regeneraciju ispune. Iako su dostupne i prirodne i sintetičke jonoizmenjivačke smole, sintetičke smole se šire koriste zbog svoje trajnosti. Neke prirodne smole (zeoliti) su našli primenu u uklanjanju amonijaka iz otpadne vode. Klinoptilolit, prirodni zeolit, se pokazao kao jedna od najboljih prirodnih jonoizmenjivačkih smola. Pored toga što ima veliki afinitet za amonijum jone, za razliku od drugih materijala, relativno je jeftin kada se poredi sa sintetičkim medijumom. Jedna od novijih karakteristika ovog zeolita je sistem regeneracije koji se koristi. Nakon iskorišćenja, zeolit se regeneriše sa krečom [$Ca(OH)_2$] i amonijum-jon uklonjen sa zeolita se konvertuje u amonijak usled visokog pH. Problem koji se mora rešiti je formiranje precipitata kalcijum-karbonata unutar ispune zeolita kao i u tornjevima za striping i cevovodima. Ispuna zeolita se podvrgava protivstrujnom pranju da bi se uklonili depoziti karbonata koji se formiraju unutar filtra. Kada se koristie konvencionalne sintetičke jonoizmenjivačke smole za uklanjanje nitrata, dolazi do dva problema. Prvo, dok većina smola ima veći afinitet za nitrat u odnosu na hlorid ili bikarbonat, one imaju značajno niži afinitet za nitrat u odnosu na sulfat, što ograničava koristan kapacitet smole za uklanjanje nitrata. Drugo, usled nižeg afiniteta za nitrat u odnosu na sulfat, fenomen poznat kao *odbacivanje nitrata* se može desiti. Odbacivanje nitrata se dešava kada smola radi nakon proboja nitrata, pri čemu će sulfat u ulaznoj vodi zameniti nitrat na smoli uzrokujući oslobađanje nitrata.

DO NOT COPY

Uklanjanje teških metala. Uklanjanje metala može biti potrebno kao predtretman pre ispuštanja u komunalni kanalizacioni sistem. Usled potencijala za akumuliranjem i toksičnosti ovih metala, poželjno je ukloniti ih iz otpadne vode pre ispuštanja u životnu sredinu. Jonska izmena je jedna od najčešće primenjenih formi tretmana korišćenih za uklanjanje metala. Postrojenja i aktivnosti koje mogu ispustiti otpadnu vodu koja sadrži visoke koncentracije metala uključuju preradu metala, elektronsku industriju (poluprovodnike i sl.), oplata i fina dorada metala, proizvodnja farmaceutika i laboratorije i automehaničarske radnje. Visoka koncentracija metala takođe može biti prisutna u ocednim vodama sa deponija i atmosferskoj vodi. Tamo gde industrije produkuju efluente sa koncentracijama metala koje jako variraju, ujednačavanje protoka može biti zahtevano za uspešniju jonsku izmenu. Ekonomska isplativost korišćenja jonske izmene za uklanjanje metala je u velikoj meri povećana kada se proces koristi za uklanjanje i povraćaj vrednih metala. Pošto je sada moguće proizvesti smole za specifične namene, upotreba smola koje imaju veliku selektivnost za željeni metal(e) takođe poboljšava isplativost jonske izmene. Materijali korišćeni za izmenu metala uključuju zeolite, jake i slabe anjonske i katjonske smole, helatne smole i mikrobiološku i biljnu biomasu. Materijali biomase su generalno dostupniji, i stoga, manje skupi kada se porede sa komercijalno dostupnim smolama. Prirodni zeolit, klinoptilolit (selektivan za Cs), kabazit (smeša metala Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) se koriste za tretman otpadne vode sa smešom metala. Helatne smole, kao što je aminofosforna i iminodiacetatna smola, su proizvedene da imaju visoku selektivnost za specifične metale kao što su Cu, Ni, Cd i Zn. Procesi jonske izmene su jako pH zavisni. pH vrednost rastvora ima značajan uticaj na prisutne vrste metala i interakcije između izmene jona i smola. Većina metala se bolje vezuju pri višim pH usled manje kompeticije sa protonima za mesta vezivanja. Radni uslovi i uslovi u otpadnoj vodi određuju selektivnost smole, pH, temperatura, druge jonske vrste i hemijska pozadina. Prisustvo oksidanata, čestica, rastvarača i polimera može uticati na učinak jonoizmenjivačke smole. Kvantitet i kvalitet dobijenog regenerata i zahtevano upravljanje takođe moraju biti razmotreni.

Uklanjanje ukupne rastvorene čvrste materije. Za redukciju ukupne rastvorene čvrste materije, i anjonske i katjonske jonoizmenjivačke smole se moraju koristiti. Otpadna voda prvo prolazi kroz katjonski jonoizmenjivač gde su pozitivno naelektrisani joni zamenjeni sa jonima vodonika. Efluent iz katjonskig jonoizmenjivača je onda propušten kroz anjonski jonoizmenjivač gde su anjoni zamenjeni hidroksidnim jonima. Stoga, rastvorena čvrsta materija je zamenjena hidronijum i hidroksidnim jonima koji reaguju formirajući molekule vode. Ukupno uklanjanje rastvorene čvrste materije se može dešavati u odvojenim kolonama za jonsku izmenu postavljenim u seriju, ili obe smole mogu biti kombinovane u jednom reaktoru. Brzina primene otpadne vode je u opsegu od 0,20 do 0,40 $m^3/m^2 \cdot min$. Uobičajene dubine ispune su 0,75-2,0 m. U primenama ponovne upotrebe, tretman dela otpadne vode jonskom izmenom, praćen spajanjem sa otpadnom vodom koja nije tretirana jonskom izmenom, će verovatno smanjiti sadržaj rastvorene čvrste materije na prihvatljivi nivo.

8.6 Procesi dezinfekcije

Četiri kategorije ljudskih enteričkih organizama koji se mogu naći u otpadnoj vodi i koji su posledica pojave oboljenja su (1) bakterije; (2) oociste i ciste protozoa; (3) virusi; i (4) parazitski crvi. Dezinfekcija je proces korišćen da se postigne zadati nivo destrukcije ili inaktivacije pato-

DO NOT COPY

genih organizama. Pošto se svi prisutni organizmi ne uništavaju tokom procesa, termin *dezinfekcija* je različit od termina *sterilizacija*, što predstavlja uništavanje svih organizama. Da bi se dobila perspektiva dezinfekcije otpadne vode treba razmotriti karakteristike idealnog dezinfektanta. Idealni deznfektant bi trebalo da poseduje širok opseg karakteristika kao što su bezbednost pri rukovanju i primeni, stabilnost prilikom skladištenja, toksičnost za mikroorganizme, netoksičnost za više oblike života i rastvorljivost u vodi ili ćelijskom tkivu. Takođe je važno da se koncentracija i jačina dezinfektanta može izmeriti. Dalja razmatranja su pitanja u vezi sa upotrebom ozona, gde je malo ili gotovo ništa reziduala ostalo nakon dezinfekcije, i UV dezinfekcijom i pasterizacijom gde se rezidual ne može meriti.

Hemijski agensi. Hlor i njegove komponente i ozon su glavne hemijske komponente korišćene za dezinfekciju otpadne vode. Drugi hemijski agensi koji su korišćeni za dezinfekciju u različitim aplikacijama uključuju (1) brom; (2) jod; (3) fenol i fenolne komponente; (4) alkohole; (5) teške metale i slične komponente; (6) boje; (7) sapune i sintetičke deterdžente; (8) kvartenarne amonijačne komponente; (9) vodonik-peroksid; (10) persirćetna kiselina; (11) različite alkalije; i (12) različite kiseline. Visoko kisele ili alkalne vode će uništiti patogene bakterije, pošto voda sa visokim pH, većim od 11 ili manjim od 3 je relativno toksična za većinu mikroorganizama.

Ne-jonizujuće zračenje. Generalno, energija u formi elektromagnetnih talasa, toplota i akustični talasi koji mogu biti transmitovani preko velike udaljenosti bez provodnika ili specijalnih cevi se naziva *zračenje (radijacija)*. Elektromagnetni talasi uključuju vidljivu svetlost, infracrveno zračenje, mikrotalase i radio talase. Ultraviolentno zračenje (UV) je najčešći oblik elektromagnetnog zračenja korišćenog za dezinfekciju tretirane otpadne vode. Zagrevanje vode do tačke ključanja, na primer, će uništiti većinu bakterija koje ne proizvode spore i veliki su izazivači bolesti. Često korišćena u indutriji prerade hrane, pasterizacija u polju otpadne vode je dobila više pažnje usled dostupnosti nove opreme, mogućnosti da se koristi otpadna toplota, i razmatranja za energijom sa drugim dezinfektantima. Pasterizacija mulja je naširoko korišćena u Evropi.

Uklanjanje mehaničkim sredstvima. Indirektno uklanjanje bakterija i drugih organizama se takođe odigrava primenom mehaničkih sredstava tokom tretmana otpadne vode. Postignuto uklanjanje predstavlja uklanjanje sporednih proizvoda primarnih funkcija procesa tretmana (npr. rešetke, sedimentacija, filtracija, itd.). Upotreba membranske filtracije (npr. mikrofiltracija i ultrafiltracija) je prepoznata kao sredstvo za redukciju patogenih organizama za ponovnu upotrebu vode.

Pet osnovnih mehanizama koji su predloženi da objasne delovanje dezinfektanata su (1) oštećenje ćelijskog zida; (2) izmena ćelijske permeabilnosti; (3) izmena koloidne prirode protoplazme unutar ćelije; (4) izmena DNA ili RNA organizama; i (5) inhibicija enzimatske aktivnosti unutar protoplazme. Poređenje mehanizama dezinfekcije korišćenjem hlora, ozona, UV zračenja i pasterizacije je prikazana u tabeli 45. Posmatrani učinci za različite dezinfektante mogu biti objašnjeni na osnovu radnog mehanizma inaktivacije.

Oštećenje, destrukcija ili izmena ćelijskog zida oksidujućim hemikalijama, kao što su hlor i ozon, rezultuje u ćelijskoj liziji i smrti. Oksidujuće hemikalije mogu takođe izmeniti hemijsku

DO NOT COPY

strukturu enzima i inaktivirati enzim. Neki oksidanti mogu inhibirati sintezu bakterijskog ćelijskog zida.

Tabela 45. Mehanizam dezinfekcije korišćenjem hlora, ozona, UV zračenja i pasterizacije[94]

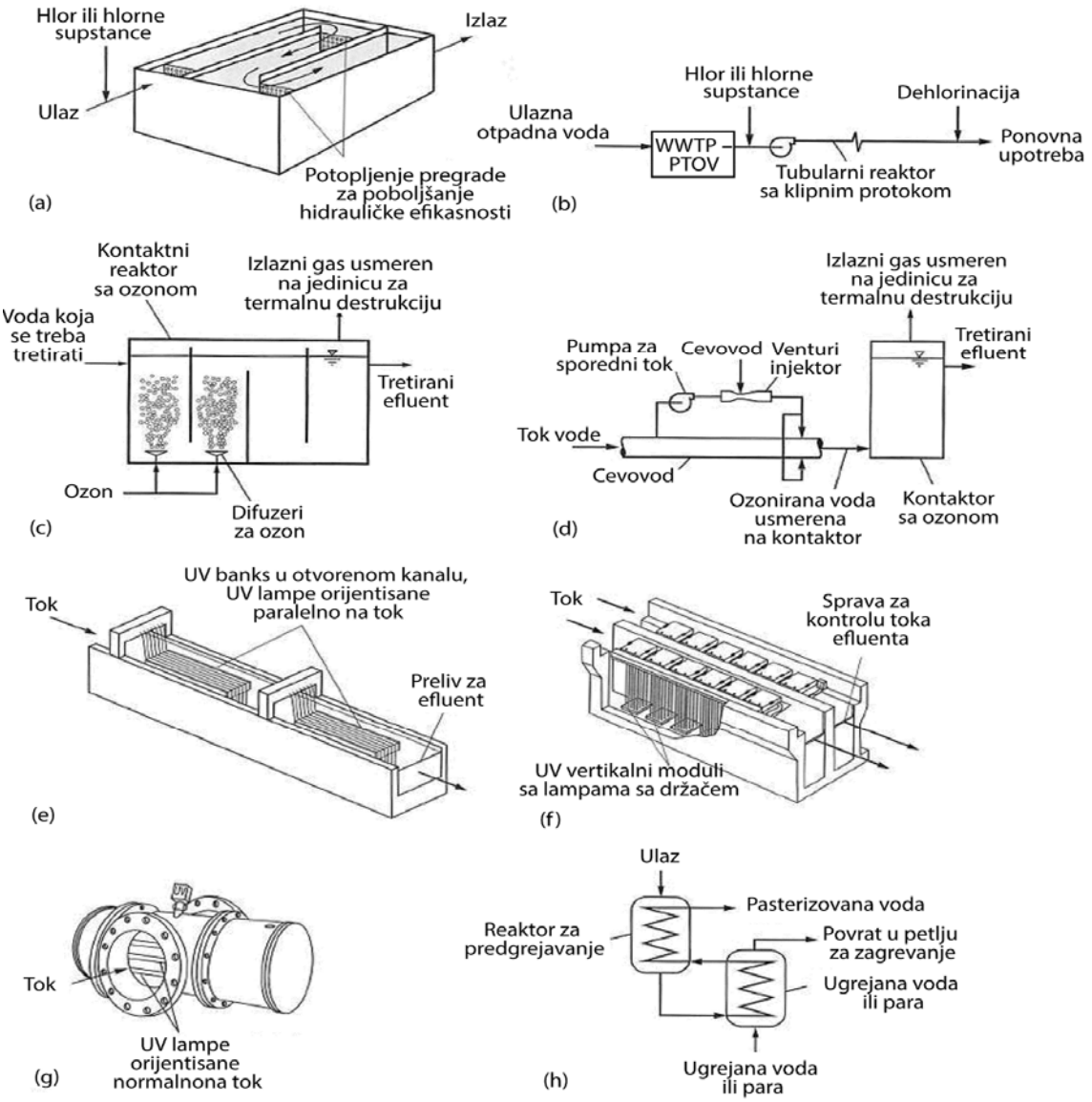
Hlor	Ozon	UV zračenje	Pasterizacija
1. Direktna oksidacija ćelijskog zida omogućavajući da sadržaj ćelije isteče iz same ćelije	1. Direktna oksidacija ćelijskog zida omogućavajući da sadržaj ćelije isteče iz same ćelije	1. Fotohemijsko oštećenje RNA i DNA (npr. Formiranje dvostrukih veza) unutar ćelija organizma	1. struktura enzima unutar ćelije je izmenjena toplotom (npr. denaturacija) čineći ih neaktivnim
2. Modifikacija permeabilnosti ćelijskog zida	2. Reakcije sa radikalskim sporednim proizvodima dekompozicije ozona	2. Nukleinske kiseline u mikroorganizmima su najvažniji adsorbenti energije svetlosti u opsegu talasne dužine od 240-280 nm	2. Struktura proteina i masnih kiselina koje čine ćelijski zid su oštećene toplotom, omogućavajući da ćelijski sadržaj isteče
3. Alternacija ćelijske protoplazme	3. Oštećenje konstituenata nukleinske kiseline (purina i pirimidina)	3. Pošto DNA i RNA nose genetsku informaciju za reprodukciju, oštećenje ovih supstanci može efikasno inaktivirati ćeliju	3. tečnost u ćeliji se može raširiti i raspuknuti ćelijski zid, oslobađajući sadržaj ćelije
4. Inhibicija enzimatske aktivnosti	4. Raskidanje ugljenik-azot veze vodeći ka depolimerizaciji		
5. Oštećenje ćelijskog DNA i RNA			

Generalno, dezinfekcija je postignuta kao zaseban jedinični proces u specijalno dizajniranim reaktorima. Svrha reaktora je maksimizirati kontakt između dezinfektanta i tečnosti koja se dezinfikuje. Specifičan dizajn reaktora zavisi od prirode i delovanja dezinfektanta. Tipovi reaktora su predstavljeni na slici 149.

Jonizujuće zračenje. Zračenje sa dovoljnom energijom da se jonizuju atomi se naziva jonizujuće zračenje. Alfa čestice, beta čestice, gama zraci, zračenje X-zracima i neutroni su generalno smatrani oblicima jonizujućeg zračenja. Na primer, gama zraci emitovani od strane radioizotopa, kao što su kobalt 60, su korišćeni kao dezinfektanti i za vodu i za otpadnu vodu. Iako je upotreba sprava za upotrebu visoko-energetskog elektronskog talasa za zračenje otpadne vode ili muljeva dosta izučavano, ne postoje komercijalne sprave ili instalacije u punoj skali za ovakav rad.

Faktori koji utiču na efikasnost procesa. Pri primeni agenasa za dezinfekciju ili fizičkih procesa, sledeći faktori moraju biti uzeti u obzir: (1) vreme kontakta i hidraulička efikasnost kontaktne komore; (2) koncentracija dezinfektanta; (3) intenzitet i priroda fizičkih agenasa ili sredstava; (4) temperatura; (5) tip organizama; (6) priroda tečnosti (npr. nefiltrirani ili filtrirani sekundarni efluent); i (7) uzvodni procesi tretmana.

DO NOT COPY



Slika 149. Tipovi reaktora korišćenih da se postigne dezinfekcija: (a) reaktor sa klipnim protokom, (b) tok koji služi kao tubularni reaktor sa klipnim proticanjem, (c) in-line kontaktor sa ozonom sa više komora, (d) sistem injektiranja ozona u sporednom toku, (e) UV zračenje u otvorenom kanalu sa dva UV nagiba sa tokom paralelnim UV lampama, (g) UV zračenje u zatvorenim reaktorima i (h) reaktori za pasterizaciju[94]

Vreme kontakta. Verovatno jedan od najvažnijih faktora u procesu dezinfekcije je vreme kontakta. Jednom kada se doda dezinfektant, vreme kontakta pre nego što se efluent ispusti ili ponovo upotrebi je od najveće važnosti. Reaktori za dezinfekciju su dizajnirani da osiguraju da je adekvatno vreme kontakta obezbeđeno. Harriet Chick je zapazila da za datu koncentraciju dezinfektanta, što je duže vreme kontakta veće je i uklanjanje mikroorganizama. U diferencijalnoj formi Chick-ov zakon je[77]:

$$\frac{dN_t}{dt} = -KN_t \qquad (8\text{-}36)$$

gde su: dNt/dt – brzina promene u broju (koncentraciji) organizama sa vremenom;

K – brzina inaktivacije, T^{-1};
N_t – broj organizama u vremenu, t;
t - vreme dezinfekcije.

Ukoliko je N_0 broj organizama kada je t jednako 0, jednačina (7-44) može biti integrisana do:

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = -Kt \qquad (8\text{-}37)$$

Vrednost konstante brzine inaktivacije, K, u jednačini (8-37) može biti postavljena sa $-\ln(N_t/N_0)$ nasuprot vremenu kontakta t, gde je K nagib rezultujuće linije.

Koncentracija hemijskog dezinfektanta. Herbert Watson je prijavio da je konstanta brzine inaktivacije u vezi sa koncentracijom na sledeći način[77]:

$$K = \Lambda C^n \qquad (8\text{-}38)$$

gde su: K - konstanta brzine inaktivacije, T^{-1}, osnove *e;*
Λ – koeficijent specifične letalnosti, jedinice variraju sa vrednosti n;
C – koncentracija dezinfektanta, mg/l;
n – empirijska konstanta u odnosu na razblaživanje, bezdimenziona.
Sledeća razjašnjenja koja su ponuđena za raličite vrednosti konstante razblaživanja n:
n=1, i koncentracija i vreme su jednako važni;
n>1, koncentracija je važnija nego vreme;
n<1, vreme je važnije od koncentracije.

Vrednost *n* može biti dobijena postavljanjem *C* prema *t* na log-log bazi za dati nivo inaktivacije. Kada je *n* jednako jedinici, vrednosti su postavljene na log-aritmetički način.

Kombinacijom izraza predloženih od strane Chick-a i Watsona u različitim formama iznosi:

$$\frac{dN_t}{dt} = -\Lambda C^n N_t \qquad (8\text{-}39)$$

Integrisana forma je:

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = -\Lambda_{\text{osnove e}} C^n t \text{ ili } \log\frac{N_t}{N_0} = -\Lambda_{\text{osnove 10}} C^n t \qquad (8\text{-}40)$$

Ukoliko je *n* jednako jedan, razumna pretpostavka bazirana na iskustvu može biti napisana na sledeći način:

$$\log\frac{N_t}{N_0} = -\Lambda_{\text{osnove 10}}(CT) = -\Lambda_{\text{osnove 10}}(D) \qquad (8\text{-}41)$$

gde su: C – rezidualna koncentracija dezinfektanta, mg/l;
T – vreme kontakta u reaktoru, min;
D – *germicidna doza* za dati stepen inaktivacije, mg·min/l;

DO NOT COPY

Temperatura. Efekat temperature na brzinu uništavanja hemijskim dezinfektantima može biti predstavljen formom van't Hoff-Arrhenius veze. Povećanje temperature rezultuje u bržem uništavanju. U smislu koeficijenta specifične letalnosti, A, efekat temperature je dat sledećom vezom:

$$\ln \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \qquad (8\text{-}42)$$

gde su: Λ_1, Λ_2 – koeficijenti specifične letalnosti na temperaturama T_1 i T_2, respektivno;
E – aktivaciona energija, J/mol;
R – univerzalna gasna konstanta, 8,3144 J/mol·K.

Intenzitet i priroda ne-jonizujućeg zračenja. Smatra se da je efikasnost UV dezinfekcije funkcija prosečnog UV intenziteta, izražena kao milivati po kvadratnom centimetru (mW/cm^2). Kada se razmatra vreme ekspozicije, doza UV kojoj su mikroorganizmi u tečnosti izloženi je data sledećim izrazom:

$$D = I_{sred} \times t \qquad (8\text{-}43)$$

gde je: D – UV doza, mJ/cm^2 ($mW \cdot s/cm^2$);
I_{sred} – srednji UV intenzitet, mW/cm^2;
t – vreme, s.

Stoga, koncept doze takođe može biti korišćen da definiše efikasnost UV zračenja na način analogan onom korišćenom hemijskim dezinfektantima, kao i toplota korišćena u pasterizaciji.

Tipovi organizama. Efikasnost različitih dezinfektanata je pod uticajem tipa, prirode i stanja mikroorganizama. Na primer, bakterijskih ćelija koje rastu (vegetativne) su često uništene ili inaktivirane lakše od starijih ćelija koje su razvile sluzavi (polimerni) omotač. Bakterije koje su sposobne da formiraju spore ulaze u zaštitničko stanje kada su primenjeni faktori stresa, kao što je povećana temperatura ili toksični agensi. Bakterijske pore su veoma otporne, i mnogi od hemijskih dezinfektanata obično imaju mali ili nikakav efekat na njih. Slično, mnogi od virusa i protozoa koji izazivaju zabrinutost različito reaguju na svaki od hemijskih dezinfektanata. U nekim slučajevima, drugi dezinfekcini agensi, kao što su toplota, UV i radijacija, mogu biti korišćeni za efikasnu dezinfekciju.

Priroda suspendovane tečnosti. U praksi, priroda suspendovane tečnosti mora biti pažljivo procenjena. Tri konstituenta nađena u otpadnoj vodi su značajna (1) neorganski konstituenti koji mogu reagovati sa dezinfektantom; (2) organska materija uključuje i prirodnu organsku materiju (POM) i druge organske komponente; i (3) suspendovana materija. POM nađena u tretiranoj otpadnoj vodi će reagovati sa većinom oksidujućih dezinfektanata i smanjiti njihovu efikasnost ili rezultovati u većim dozama za efikasnu dezinfekciju. POM je dobijena iz tri izvora (i) zemljišna sredina (terestrijalna), većinom huminski materijal; (ii) vodena sredina (alge i druge akvatične vrste i njihovi bioprodukti); i (iii) mikroorganizmi u procesu biološkog tretmana. Izvor drugih organskih komponenata je iz drugih konstituenata ispuštenih u kolektorski sistem. Prisustvo suspendovane materije će takođe redukovati efikasnost dezinfektanta adsorpcijom dezinfektanta i štićenjem zarobljenih bakterija.

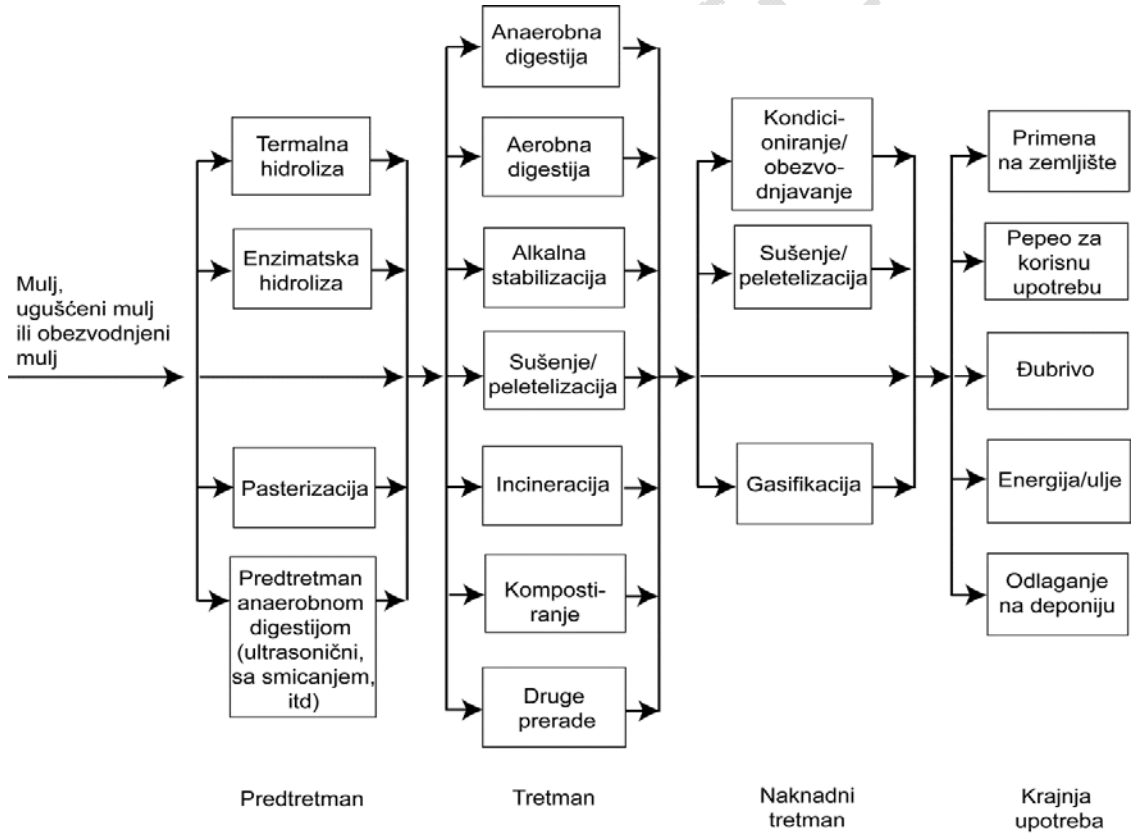
DO NOT COPY

Efekat uzvodnog procesa tretmana. Stepen do kog uzvodni procesi uklanjaju POM, drugu organsku materiju i suspendovanu materiju će u velikoj meri uticati na proces dezinfekcije. Sporedno uklanjanje bakterija i drugih organizama su takođe postignuti mehaničkim i biološkim sredstvima tokom tretmana otpadne vode. Drugi faktor koji utiče na učinak dezinfekcije hlorom i UV zračenjem za nefiltrirani efluent (posebno kada su koliformne bakterije korišćene kao regulatorni indikatori) je broj čestica sa povezanim koliformnim bakterijama. Primećeno je da je kod postrojenja sa aktivnim muljem broj čestica sa povezanim koliformnim organizmima funkcija vremena zadržavanja čvrste materije (SRT). Generalno, bez nekog oblika filtracije, teško je postići ekstremno niske koncentracije koliforma u istaloženom efluentu iz postrojenja sa aktivnim muljem koje rade pri niskim SRT vrednostima (npr. 1 do 2 dana).

DO NOT COPY

9. OBRADA MULJEVA NASTALIH U PROCESU PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Kao posledica prečišćavanja otpadnih voda nastaje mulj, koji sadrži zagađenja iz vode i koja se putem odlaganja mulja ponovo vraćaju u okolinu. Zbog toga je neophodno da se razradi strategija rukovanja takvim otpadom. U tom cilju muljevi se obrađuju, pre konačnog odlaganja, različitim postupcima. U procesu prečišćavanja muljevi nastaju na sledećim pozicijama: (i) muljevi nastali uklanjanjem suspendovanih čestica iz otpadne vode taloženjem ili flotacijom; (ii) muljevi od uklanjanja suspendovanih i koloidno rastvorenih materija koagulacijom i flokulacijom; (iii) talozi nastali u procesu hemijskog prečišćavanja; (iv) višak aktivnog mulja iz procesa biološkog prečišćavanja. Slika 150 ilustruje glavne faze koje se mogu naći u procesu tretmana mulja. U svakom slučaju, dva glavna cilja moraju biti ispunjena: (1) smanjenje sposobnosti fermentacije (biološkog raspadanja mulja); i (2) smanjenje zapremine (uklanjanje vode koja je manje ili više vezana sa suspendovanim čvrstim česticama).

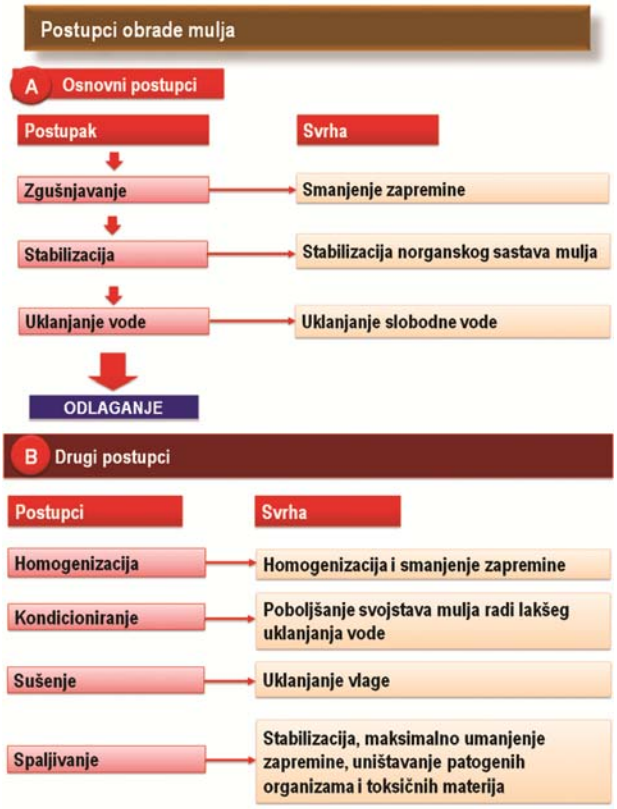


Slika 150. Opšti tretman mulja i finalno odlaganje[94]

Smanjenje sposobnosti fermentacije mulja se može postići (slika 151): (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 izvršen na muljnoj pogači kada se zahteva produženi efekat stabilizacije); (iv) procesom suše-

nja (65-75% suve čvrste materije je ponekad dovoljno u zavisnosti od mulja; ipak preferira se viši sadržaj suve materije od 90%); i (v) insineracija ili koinsineracija, kao finalna faza.

9.1 Karakterizacija i upravljanje muljevima



Slika 151. Pregled postupaka obrade muljeva nastalih u procesu prečišćavanja otpadnih voda

Zagađenje otpadne vode, uklonjeno procesom prečišćavanja, najčešće je u obliku vodenih suspenzija koje se nazivaju muljevi. Izdvojeni mulj predstavlja veliki problem, jer se sastoji od supstanci koje daju sirovim otpadnim vodama loš kvalitet (suspendovane organske i neorganske materije, supstance koje daju neprijatne mirise, bakterije i sl.). Organske materije koje se nalaze u sirovom mulju podložne su truljenju. U slučaju spontanog i nekontrolisanog truljenja u prirodi, došlo bi do razvijanja nepoželjnih gasova, kao što su CH_4, H_2S, NH_3 i dr. U mulju se mogu naći i patogene bakterije, koje bi bez njihove eliminacije u procesu obrade mulja mogle da izazovu zarazne bolesti. On zahteva dehidrataciju i stabilizaciju.

Poseban problem u obradi mulja predstavlja veliki sadržaj vode u izdvojenom mulju, što zahteva relativno velike objekte za obradu mulja. Otpadni mulj može da se tretira na tri načina, a to su deponovanje, korišćenje u poljoprivredne svrhe i spaljivanje. Upotreba mulja u poljoprivredi (rasipanje na zemljište) bazira se na dozvoljenim nivoima zagađujućih materija i patogena u muljevima. Sa druge strane, upotreba muljeva u poljoprivredi u neposrednoj blizini, je ograničena samom konzistencijom mulja, kao i mirisom koji se prostire okolinom. Fizičke, hemijske i biološke karakteristike muljeva utiču na njihovu upotrebu kao i na percepciju javnosti o tome. Da bi tretirali i odložili čvrste materije i muljeve, koji nastaju u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda na najbolji mogući način, moramo znati kakve će karakteristike imati otpadne materije nakon sprovedenog prečišćavanja otpadnih voda. Karakteristike zavise od porekla samih čvrstih materija i muljeva, starosti aktivnog mulja, procesa kojem su čvrste materije i mulj bili podvrgnuti (tabela 46). Uobičajeni hemijski sastav netretiranog i tretiranog mulja, kao i biološki aktivnog mulja, dat je u tabeli 47. Mnogi hemijski konstituenti, uključujući nutrijente, utiču na konačno odlaganje tretiranog otpada i mulja iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, kao i na uklanjanje vode tokom samog tretmana. Merenja pH, alkaliteta i sadržaja organskih kiselina su veoma važna za kontrolu anaerobne digestije. Sadržaj teških

DO NOT

metala, pesticida i hidrogen-karbonata mora biti određivan kada se razmišlja o metodama spaljivanja i odlaganju na zemljište. Sastav i priroda čvrste materije je važan podatak kada je reč o termičkim redukujućim procesima, kakva je insineracija.

Tabela 46. Karakteristika čvrstih materija i muljeva nastalih u procesu prečišćavanja otpadnih voda.

Čvrste materije ili mulj	Opis
Vidljive materije	Organske i neorganske materije dovoljne veličine da se mogu ukloniti na sitima i rešetkama. Organski sastav je varijabilan, zavisi od prirode sistema, kao i od doba godine.
Pesak	Pesak je obično sačinjen od težih neorganskih jedinjenja koja se talože relativno velikom brzinom. U zavisnosti od operativnih uslova uklanjanja, pesak može sadržati značajnu sumu organske materije, naročito masnoće.
Plutajuće materije (masnoće)	Plutajuće materije koje su uklonjene iz primarnog i sekundarnog taložnika, peskovitih komora i hlornih kontaktnih reaktora. Plutajuće materije mogu sadržati maziva, mineralna i biljna ulja, životinjske masti, voskove, sapune, ostatke hrane, povrća i voćne ljuske, kosu, papir i pamuk, opuške, plastične materijale, prezervative, čestice šljunka i manje materije. Specifična gravitacija plutajućih materija je manja od 1, obično oko 0,95 g/cm^3.
Mulj od hemijske precipitacije	Obično sadrži metalne soli i tamnog je obojenja, dok površina može biti crvena, ukoliko je prisutan visok sadržaj gvožđa. Krečni mulj je sivkasto-braon boje. Miris hemijskog mulja može biti neprijatan, ali ne tako kao miris primarnog mulja. Dok je hemijski mulj donekle sluzav, hidrati gvožđa ili aluminijuma ga čine želatinoznim. Ako mulj ostane u tanku, reč je o neopasnoj dekompoziciji, kao i kod primarnog mulja, ali sporijom stopom. Znatne količine gasa mogu se ukloniti i gustina mulja povećati dugim stajanjem mulja u skladištu mulja.
Primarni mulj	Mulj iz primarnog taložnika je obično siv, sluzav i ima prilično jak neprijatan miris. Primarni mulj se može relativno lako obraditi digestijom pod odgovarajućim operativnim uslovima.
Aktivan mulj	Generalno je u obliku flokula braon boje. Ako je tamne boje, mulj može imati toksičan sastav. Pak, ako je boja svetlija nego inače, to je znak da nema aeracije i da će se čvrste materije sporije taložiti. Mulj dobrog sastava ima miris zemlje. Mulj ima tendenciju truljenja i brzo postaje patogen, tada ima neprijatan miris truljenja. Aktivan mulj će se digestirati najčešće sam ili pomešan sa primarnim muljem.
Suspendovani mulj sa filtera	Humusni mulj sa filtera je smeđe boje, flokulast i nema neprijatan miris kada je svež. Generalno, podložan je sporijoj dekompoziciji u odnosu na druge nedigestirane muljeve. Digestija ovog mulja ide lako i jednostavna je.
Aerobni digestirani biološki mulj	Boja ide od braon do tamno braon, izgled je flokulast. Nema neprijatan miris, često se definiše kao ustajao. Dobro digestiran aeroban mulj se lako obezvodnjava prilikom jednostavnog sušenja.
Anaerobni digestirani biološki mulj	Boja mu je od tamno braon do crne i sadrži izuzetno visoke količine gasa. Kada je potpuno digestiran, miris nije intenzivan i neprijatan, dosta je neprimetan, a nalik je na miris vrućeg katrana, zapaljene gume ili tečnog voska. Primarni mulj proizvodi dva puta više metana od aktivnog kada je podvrgnut anaerobnoj digestiji. Kada je mulj smešten na ocednom platou, površina čvrste faze je prvo pokrivena izlaznim

DO NOT COPY

Čvrste materije ili mulj	Opis
	gasovima, a potom se izdvaja i relativno čista voda. Voda se brzo odliva i dozvoljava čvrstom delu mulja da se još više slaže i zbija na površini za odležavanje mulja, tj. materija se sleže. Kako se mulj suši, gasovi se oslobađaju, ostaju pukotine na površini koje oslobađaju mirise, nalik na miris baštenske ilovače.
Kompost	Kompostirani mulj je obično od tamno braon boje do crne, mada boja može da varira ukoliko se kao punilac u procesu kompostiranja koristi reciklirani kompost ili piljevina. Dobro kompostirana materija nema intenzivan miris i nalik je na miris komercijalnih baštenskih kondicionera zemljišta.

Tabela 47. Tipičan hemijski sastav netretiranog mulja i digestiranog biološkog mulja[94]

Stavka	Netretiran primarni mulj		Tretiran primarni mulj		Netretiran aktivan mulj
	opseg	tipično	opseg	tipično	opseg
Ukupne suve materije (TS), %	5-9	6	2-5	4	0,8-1,2
Volatilne (isparljive) materije (% od TS)	60-80	65	30-60	40	59-88
Masti i ulja (% od TS):					
Rastvorljive materije u etru (%)	6-30	-	5-20	18	-
Ekstrahovane materije u etru (%)	7-35	-	-	-	5-12
Proteini (% od TS)	20-30	25	15-20	18	32-41
Ukupan azot (N, % od TS)	1,5-4	2.5	1,6-3,0	3,0	2,4-5,0
Ortofosfati (P_2O_5, % od TS)	0,8-2,8	1,6	1,5-4,0	2,5	2,8-11
Soda (K_2O, % od TS)	0-1	0,4	0-3,0	1,0	0,5-0,7
Kalorije (% od TS)	8-15	10	8-15	10	-
Gvožđe (osim u obliku sulfida)	2,0-4,0	2 ,5	3 ,0-8,0	4,0	-
Silikati (SiO, % od TS)	15-20	-	10-20	-	-
pH	5,0-8,0	6,0	6,5-7,5	7,0	6,5-8,0
Alkalitet (mg/l kao $CaCO_3$)	500-1500	600	2500-3500	3000	580-1100
Organske kiseline (mg/l kao HAc)	200-2000	500	100-600	200	1100-1700
Energetski sastav, kJ/kg TSS	23000-29000	25000	9000-14000	12000	19000-23000

Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda treba da ima aktivan program predtretmana za minimiziranje neželjenih sastojaka u influentu. Na taj način, smanjuje se mogućnost da se analizom mulja utvrdi prisustvo zagađujućih materija u koncentracijama većim od dozvoljenih za njihovu potencijalnu primenu na zemljište. Pre primene mulja na zemljište, rezultati analize mulja moraju biti dostupni, tako da osoblje postrojenja i nadležni organi mogu biti sigurni da materijal neće naškoditi ljudima i životnoj sredini. Oni treba da imaju poverenja u karakteristike mulja na osnovu istorijskih podataka i uspešnog programa predtretmana.

DO NOT COPY

Upravljanje muljevima koji nastaju u postrojenju za tretman otpadnih voda zasniva se na najboljoj praksi upravljanja. Sistem tretmana tečnog mulja sa postrojenja za prečišćavanje otpa-dnih voda može biti pravilno dizajniran samo ako znamo odgovore na sledeća tri pitanja: (i) kakav je kvalitet mulja koji ide na tretman; (ii) koja količina suspendovanih čvrstih čestica mora biti procesuirana; (iii) koji je ciljani potencijal i upotreba ovog mulja? Kvalitet mulja zavisi od koncentracije zagađujućih materija u otpadnoj vodi koja ulazi u postrojenje za prečišćava-nje otpadnih voda kao i od izvršenih tretmana i imaće veliki uticaj na predviđeni učinak različitih procesa: na sadržaj suve materije, tip i količinu upotrebljenih reagenasa i na izbor opreme. Na primer, ako je mulj hidrofilan (prisustvo biološkog mulja, hidroksidnog mulja, organske materije, itd.), imaće nepovoljan uticaj na obezvodnjavanje (relativno nizak krajnji sadržaj suve materije). S druge strane, ako je mulj hidrofoban (prisustvo kristalastog mulja, mulja sa visokim sadržajem mineralnih materija, primarno istaloženog mulja itd.) sadržaj suve materije će biti dosta dobar. Finalno odlaganje mulja ima značajan uticaj na odabir opreme: (i) bez obzira da li mulj mora biti stabilisan; (ii) bez obzira da li mulj mora biti sanitarizovan; (iii) bez obzira na mogućnost korišćenja određenog reagensa; (iv) bez obzira da li se mora postići minimalan sadržaj suve materije; (v) bez obzira da li se mora proizvesti finalni čvrsti proizvod; (vi) bez obzira da li se zahteva alternativni sistem.

Muljevi se, najčešće, moraju obraditi pre odlaganja. U tabeli 48 navedeni su najvažniji procesi obrade muljeva. Koji će se od procesa primeniti, i kojim redosledom, zavisi od čitavog niza faktora: fizičkih, hemijskih i bioloških karakteristika mulja; raspoloživosti i karakteristika mesta za odlaganje mulja; mogućnosti recirkulacije pojedinih muljeva; cene i prihvatljivosti pojedinih procesa; itd.

Tabela 48. Procesi obrade i odlaganja muljeva

Proces		**Svrha procesa**
Ugušćivanje	– gravitaciono – flotaciono	Povećanje koncentracije suspendovanih čestica u mulju i smanjenje zapremine mulja
Stabilizacija	– anaerobna – aerobna	Razgradnja mulja (smanjenje koncentracije organske suve mase mulja)
Kondicio-niranje	– dodatak hemikalija – termička obrada	Promene u konzistenciji mulja, u cilju poboljšanog obezvodnjavanja mulja
Obezvodnja-vanje	– polja za sušenje mulja – mehanički postupci	Smanjenje zapremine mulja i formiranje vlažne muljne pogače
Sušenje i oksidacija	– sušenje – spaljivanje – oksidacija vlažnim vazduhom	Sušenje i oksidacija muljne pogače
Odlaganje	– deponija – razbacivanje po obradivom zemljištu – lagune	Odlaganje ili korišćenje stabilizovanog mulja

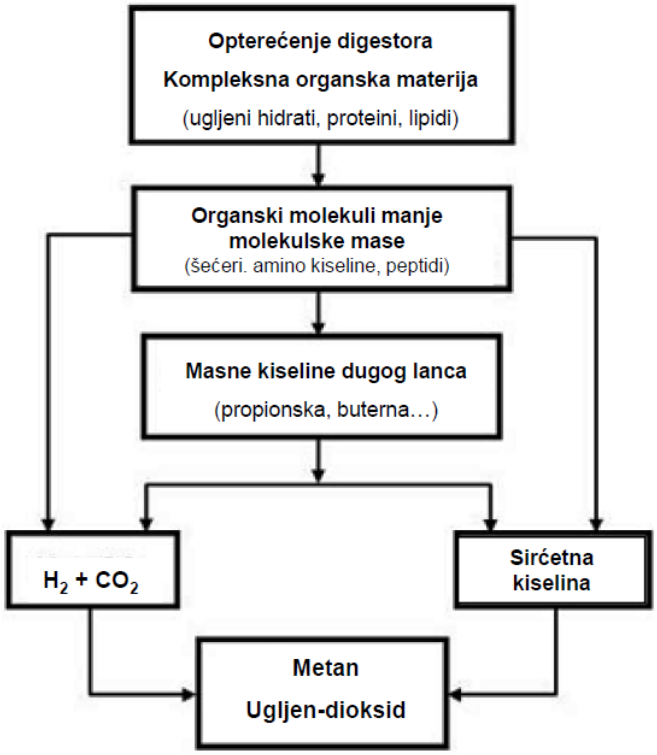
Najvažniji faktor u izboru opcija za upravljanje muljevima su važeći zakoni, propisi, uredbe. Ako je primena na zemljište tehnički dozvoljena, dobijanje dozvola i odobrenja za lokaciju može biti težak i dugotrajan proces. Ostali faktori koji utiču na izbor opcije upravljanja muljevima uključuju: (i) lokaciju postrojenja za tretman; (ii) lokalne vremenske uslove; (iii) prošlost upra-vljanja muljevima; (iv) udaljenost od raspoloživih upotrebljivih lokacija; (v) podrška zvaničnika

DO NOT COPY

na lokalnom nivou; (vi) procenjeni troškovi; (vii) dostupno finansiranje; (viii) raspoloživost deponija na lokalu i cena.

9.2 Anaerobna digestija muljeva

Anaerobna digestija je višestepeni biohemijski proces kojim se mogu stabilizovati različite organske materije. Digestija se odvija kroz tri osnovne faze. U prvoj fazi ekstracelularni enzimi (enzimi koji deluju van ćelije) razaraju velika, nerastvorna kompleksna organska jedinjenja, celulozu, proteine, lignine i lipide u rastvorljive organske masne kiseline, alkohole, CO_2 i NH_3. Kompleksne organske materije koje se koriste u digestiji kao izvor hrane sastoje se od primarne materije, mikroorganizama iz prethodne aerobne faze tret-mana otpadnih voda i koloidnih materijala. U drugoj fazi, mikroorganizmi, često nazivani acetogene bakterije ili proizvođači kiselina, konvertuju proizvode prve faze u sirćetnu kiselinu, propionsku kiselinu, H_2, CO_2 i druge organske kiseline nižih molekulskih masa. U trećoj fazi, deluju dve grupe metanoformirajućih bakterija, jedna grupa konvertuje H_2 i CO_2 u CH_4, a druga grupa konvertuje acetat u CH_4 i HCO_3^- (rastvoren CO_2). Pošto su obe grupe bakterija anaerobne, reaktori su zatvorenog tipa kako bi se kiseonik isključio iz procesa. Tri faze procesa su šematski prikazane na slici 152.



Slika 152. Biohemijski procesi kod anaerobne digestije

U većini slučajeva, metano-formirajuće bakterije su te koje kontrolišu proces[82]. Metano-formirajuće bakterije su veoma osetljive na uslove okoline (visoke koncentracije amonijaka, niske koncentracija fosfora, nizak pH, temperatura i prisustvo toksičnih supstanci) i reprodukuju se veoma sporo. Zbog ovih faktora, metano-formirajuće bakterije su potrebne za uzgajanje i lako se inhibiraju. Stoga su dizajn procesa i operativnost konvencionalne anaerobne digestije prilagođeni da zadovolje potrebe metano-formirajućih bakterija.

Većina anaerobnih sistema za digestiju koji su trenutno u upotrebi su konfigurisani kao konvencionalni mezofilni digestori (slika 153a). U ovim sistemima, sve faze biohemijskih procesa se javljaju u istom sudu i digestija se izvodi na mezofilnim temperaturama (32 do 38°C). Konvencionalni sistemi mogu biti kategorizovani kao procesi male brzine (bez mešanja) ili procesi velike brzine, koji uključuju mešanje i grejanje. Grejanje i mešanje, koji se koriste u

procesima velike brzine, služe za obezbeđivanje jedinstvenih, uniformnih uslova u celom reaktoru, što rezultira kraćim reakcionim vremenom i stabilnijim uslovima u odnosu na procese male brzine. Anaerobnom digestijom se obično postiže smanjenje organske materije (VSS), za oko 40 do 60%. Redukcija organske materije (VSR) može da se izračuna na osnovu mase organskih jedinjenja u izvornom mulju i u digestiranom mulju korišćenjem jednačine 9.1:

$$VSR\ (\%) = \left(\frac{VS_{\text{inf luenta}} - VS_{\text{digestiran o}}}{VS_{\text{inf luenta}}} \right) \cdot 100 \qquad (9\text{-}1)$$

gde su: VSR - % redukcije organske materije;
$VS_{influenta}$ - sadržaj organske materije u ulaznom mulju;
$VS_{digestirano}$ - sadržaj organske materije nakon digestije.

Postoji nekoliko načina izračunavanja VSR ali se najčešće koristi metoda približnog masenog bilansa (AMB) i Van Klekova jednačina. AMB metoda pretpostavlja da je dnevni protok kroz digestor stabilan i uniforman u sastavu i može se izračunati korišćenjem jednačine 9.2:

$$VSR\,(\%) = \left[\frac{(Q_{influenta} \cdot VS_{influenta}) - (Q_{digestirano} \cdot VS_{digestirano})}{Q_{influenta} \cdot VS_{influenta}} \right] \cdot 100 \qquad (9\text{-}2)$$

gde su: VSR - % redukcije organske materije;
$Q_{influenta}$ - zapreminski protok ulaznog mulja;
$Q_{digestirano}$ - zapreminski protok izdigestiranog mulja;
$VS_{influenta}$ - sadržaj organske materije u ulaznom mulju;
$VS_{digestirano}$ - sadržaj organske materije nakon digestije.

Van Klekova metoda može da se koristi kada u digestorima nema značajne akumulacije peska. Može se izračunati korišćenjem jednačine 9-3. Sa izuzetkom izračunatog VSR, sve vrednosti u jednačini 9-3 predstavljaju frakciju organske materije:

$$VSR\ (\%) = \left[\frac{VS_{\text{inf luenta}} - VS_{\text{digestiran o}}}{VS_{\text{inf luenta}} - \left(VS_{\text{inf luenta}} \cdot VS_{\text{digestiran o}}\right)} \right] \cdot 100 \qquad (9\text{-}3)$$

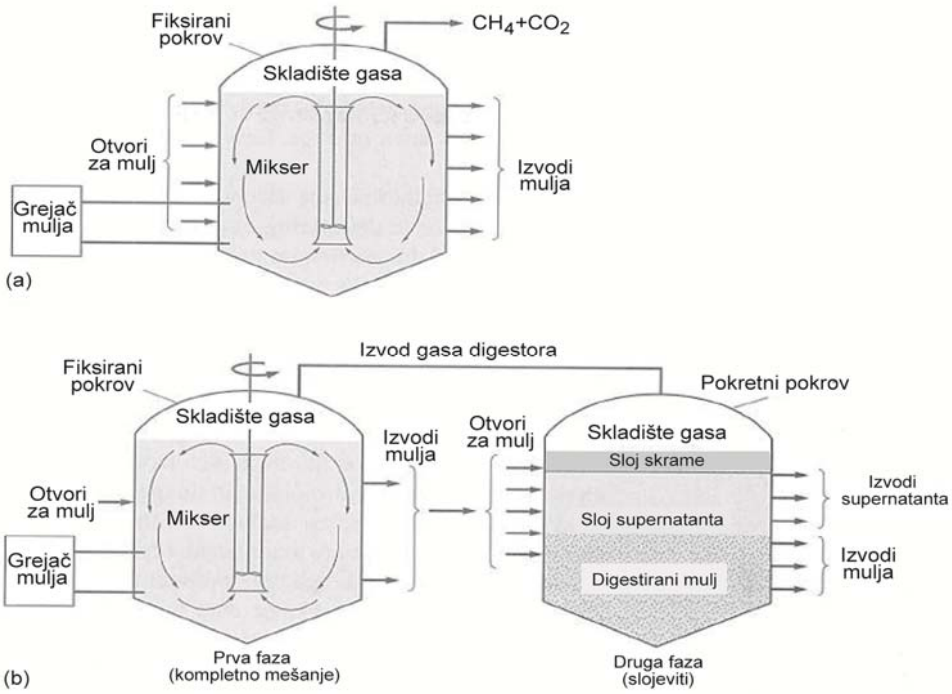
gde su: VSR - % redukcije organske materije;
$VS_{influenta}$ - sadržaj organske materije u ulaznom mulju;
$VS_{digestirano}$ - sadržaj organske materije nakon digestije.

Veličina digestora je takva da obezbeđuje dovoljno vreme zadržavanja kako bi se omogućila stabilizacija. Digestori visoke efikasnosti su obično dimenzionirani za prosečno zadržavanje mulja (SRT) od 15 do 20 dana. Retenciono vreme zadržavanja za mulj se izračunava na osnovu mase suve materije u digestoru i mase digestiranog mulja koji se uklanja dnevno. Hidrauličko retenciono vreme (HRT) se izračunava na osnovu zapremine digestora i dnevne količine uklonjenog digestiranog mulja. Za sisteme koji ne praktikuju dekantovanja, SRT i HRT su isti.

Napredni procesi digestije podrazumevaju modifikaciju konvencionalnih konfiguracija u cilju postizanja potpunije digestije, većeg smanjenja patogena i poboljšanog rada digestije. Skoro

kod svih naprednih procesa digestije su primećeni bolji rezultati za VSR u odnosu na konvencionalne procese mezofilne digestije, u smislu povećanja sadržaja rastvorljivih nutrijenata (amonijaka i fosfora) u vodi nakon obezvodnjavanja mulja, što dovodi do povećanja opterećenja sistema za prečišćavanje otpadnih voda hranljivim materijama.

Kiselo/gasna digestija ili dvofazna digestija se izvodi u sistemu dva reaktora radi obezbeđivanja odvojenih uslova za kiselo-formirajuće i metano-formirajuće bakterije tako da svaka može biti optimizovana za određen proces. U prvoj fazi, hranljiva podloga se hidrolizuje i produkuju se isparljive masne kiseline (VFA), koje se konvertuju u CH_4 i CO_2 u drugoj fazi (slika 153b). Faza nastajanja kiselina je obično ograničena na SRT od 1,5 do 2 dana. Gasna faza (faza nastajanja metana) zahteva minimalni SRT od 10 do 15 dana. Sistemi za kiselo/gasnu digestiju se koriste za tretman teško razgradive organske materije, kao što su na primer sve vrste otpadnog aktivnog mulja.



Slika 153. Šematski prikaz tipične anaerobne digestije mulja (a) jednostepenog; (b) dvostepenog digestora (kiselo/gasna digestija)

Termofilna digestija podrazumeva jednu ili više faza koje se odvijaju na termofilnim temperaturama (55°C ili višim). Osnovni cilj termofilnog tretmana je da postigne veće uklanjanje patogena. Međutim, tretman takođe može da poveća uklanjanje organskih materija i smanji potrebno vreme reakcije. Termofilna digestija može da utiče na povećano nastajanje neprijatnih mirisa digestiranog mulja. Termofilna digestija takođe može da utiče na karakteristike obezvodnjavanja digestiranog mulja. Zbog postizanja potrebne temperature za termofilnu digestiju, potrošnja energije je znatno veća nego za mezofilnu digestiju. Važan korak kod termofilne digestije je povraćaj toplotne energije. Uz pomoć izmenjivača toplote, toplota otpuštena iz termofilnog digestora može da se koristi za zagrevanje ulaznog mulja u digestor.

Rad digestora. Puštanje digestora u rad obično zahteva 45 dana. Upotreba inokuluma mulja može skratiti ovo vreme za 7 do 10 dana. Odnos primarnog mulja i viška mulja iz biološkog procesa u inokulumu treba da je što sličniji vrednostima ulaznog mulja u digestor. Sadržaj digestora treba da se meša i zagreva do radne temperature tokom početna 3 dana od puštanja u rad. Na kraju pripremnog perioda, digestor treba da funkcioniše na željenoj temperaturi. U ovom trenutku, digestor može biti napunjen: (1) *primarnim efluentom* (poželjni izvor); (2) *sekundarnim efluentom* (nehlorisanim); (3) *nezgusnutim aktivnim muljem* (pre dodatka polimera); (4) *kombinacijom sirovog mulja i otpadnog aktivnog mulja*. Organsko opterećenje digestora treba da bude u početku oko 0,16 kg organske materije/m^3 na dan i trebalo bi da se povećava na svaka 3 dana, pod uslovom da su kontrolni parametri procesa digestije u željenim granicama. Glavni faktor za pokretanje procesa anaerobne digestije je kontrola brzine opterećenja organskim materijama. Sastav ulaznog mulja ili njegova brzina dodavanja nisu važni. Dodavanje mulja u digestor treba da se uradi u roku od 24 sata, ako je moguće, kako bi se smanjilo trenutno opterećenje na digestor, kao i zbog smanjivanja penušavosti mulja u digestoru. Radni parametri koji su navedeni u tabeli 49 treba da se prate svakodnevno tokom pokretanja, a dobijeni rezultati se analiziraju korišćenjem grafikona radi identifikacije pozitivnih i negativnih trendova i predviđanja mogućeg neadekvatnog funkcionisanja digestora. U okviru ciljanog opsega, brzina promene pojedinačnog parametra je značajnija od njegove apsolutne vrednosti.

Tabela 49. Radni parametri digestora[68]

Parametar	Jedinica	Ciljana vrednost	Frekfencija	Lokacija uzorka	
				Ulazni mulj	Recirkulacioni mulj ili digestirani mulj
Temperatura	°C	32-38°C	Dnevno	-	X
Isparljive kiseline	mg/l	50-330	Dnevno	-	X
Alkalitet	mg/l	1500-5000	Dnevno	X	X
Odnos volatilne kiseline/alkalitet VA/ALK	-	0,1 do 0,2	Dnevno	N/A	N/A
pH	-	6,8-7,2	Dnevno	X	X
Ukupna suva materija	%	Evidentirati	Dnevno	X	X
Organska materija kao gubitak žarenjem	%	Evidentirati	Dnevno	X	X
Protok	l	Evidentirati	Dnevno	X	X
Produkcija gasa	m^3/d	8,06 do 10,75 m^3/kg digestiranog mulja	Dnevno	Gasni sistem	
Sastav gasa (CO_2)	%	Manje od 35% CO_2	Dnevno	Gasni sistem	

Kada operativni parametri ukazuju da digestor radi u stabilnim uslovima, ulazna količina mulja (organske materije) treba da bude povećana na svaka 3 dana sa inkrementima od 0,16 kg OM/m^3 po danu dok se ne dostigne željeni sadržaj organske materije u digestoru.

Uniformnost i konzistencija su esencijalne za pravilan rad digestora. Nagle promene u ulaznoj količini mulja ili njegovoj koncentraciji, temperaturi, sastavu, naglo pražnjenje mulja koje za posledicu ima nagli pad nivoa u digestoru, dovode do inhibiranja rada digestora a takođe mogu dovesti do penušanja. Idealni postupak dodavanja influenta je kontinualno 24-časovno dodavanje smeše različitih vrsta mulja (primarnih i aktivnih muljeva). Kada je kontinualno dodavanje mulja nemoguće, koristi se ciklusno dodavanje od 5-10 min/h. Ciklusno dodavanje se koristi najčešće na manjim postrojenjima za preradu otpadnih voda, koje imaju jednu 8-časovnu smenu, pri čemu se mulj u digestor dodaje najmanje tri puta, na početku, sredini i na kraju smene. Dva kriterijuma mogu odrediti kapacitet digestora: (1) hidrauličko vreme zadržavanja mulja (SRT) i (2) opterećenje organskim materijama. Ovi kriterijumi određuju količinu organske materije koju mikroorganizmi moraju stabilizovati i vreme potrebno za njihovu stabilizaciju. U koncentracijama suspendovanih materija ispod 3% kapacitet prerade je obično ograničen sa SRT. U koncentracijama višim od 3% kapacitet prerade može biti pod uticajem brzine razgradnje organske materije.

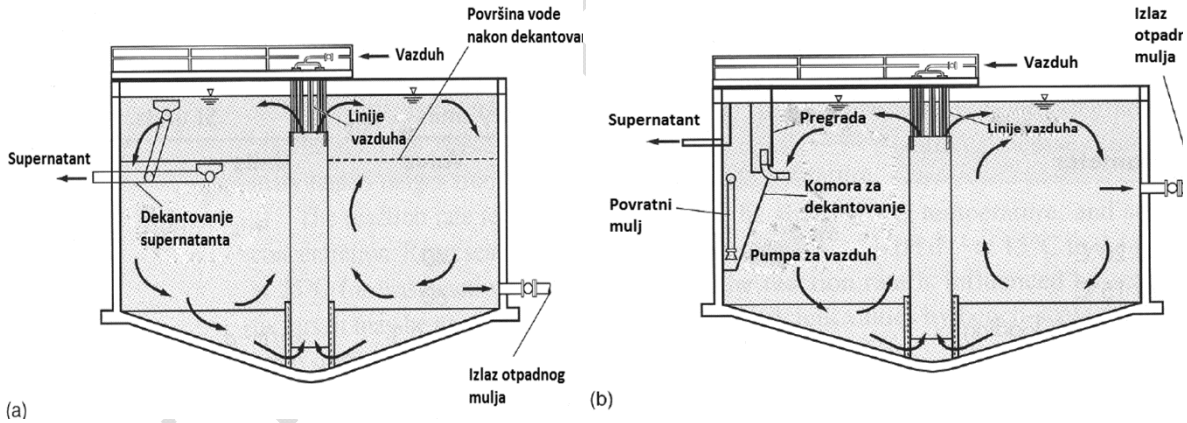
Mulj treba da se ispumpa iz primarnog digestora neposredno pre punjenja sirovim muljem da bi se sprečilo otkazivanje sistema. U digestorima sa površinskim prelivom, nivo i vreme za izvlačenje mulja i dodavanje svežeg se javljaju istovremeno. Mulj treba uklanjati najmanje jednom dnevno da se izbegne nagli pad aktivne populacije mikroorganizama, kao i narušavanje odnosa VA/ALK (eng. *Volatile Acid*, Volatilne (organske) kiseline / eng. *Alkalinity*, Alkalitet) digestora, koji će uticati na puferski kapacitet. Primarni digestor se može regulisati da jednostavno preliva na sekundarni digestor ili da digestira mulj u rezervoaru za skladištenje mulja kad se doda sirovi mulj. Mulj se može povlačiti sa sledećih lokacija: (i) donji deo digestora; (ii) prelivna struktura i (iii) bilo koja tačka unutar digestora sa dobrim mešanjem. Prednost uklanjanja mulja sa dna digestora je da se takođe mogu ukloniti pesak i drugi materijal koji se sakupljaju na dnu. Ako je moguće, uklanjanje mulja treba vršiti periodično. Važno je napomenuti da će zbog degradacije organske materije vrenjem, koncentracija mulja uklonjenog iz digestora biti niža od koncentracije ulaznog mulja, osim ako se digestor dekantuje.

9.3 Aerobna digestija muljeva

Aerobna digestija je biološki tretman koji primenjuje aeraciju u cilju stabilizacije i redukcije organskog otpada uz pomoć biološke razgradnje organskih materija. Ovaj proces produžava dekompoziciju čvrstih materija i ponovno stvaranje mikroorganizama do momenta kada je dostupna energija u aktivnim ćelijama dovoljno niska da omogući da se otpadni mulj smatra stabilnim za odlaganje na tlo. Aerobna digestija se upotrebljava za tretiranje otpadnog aktivnog mulja, smešu otpadnog aktivnog mulja ili mulja iz kapajućih filtera sa primarnim muljem, primarnog mulja, otpadnog mulja iz postrojenja za aeraciju ili mulja iz membranskih bioreaktora. Aerobnom digestijom tretiraju se materije koje su uglavnom rezultat rasta biološke mase u toku procesa tretmana. Proces se široko upotrebljava za stabilizaciju otpadnih muljeva iz komunalnih i industrijskih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV), zbog svog relativno jednostavnog načina rada, niskih troškova, kao i iz bezbednosnih razloga. U prošlosti, primena ovog tretmana imala je brojne nedostatke koji su se odnosili na visoke troškove za energiju, na smanjenu toplotu koja se dobija biološkim reakcijama u hladnijem vremenskom

periodu, na potrošnju alkaliteta, slabo smanjenje patogena, slabu redukciju volatilnih materija (VOC) i neadekvatnu specifičnu brzinu usvajanja kiseonika (SOUR). Kao rezultat ovih problema u procesu, rani pokušaji upotrebe aerobne digestije kao rešenja za dekompoziciju organskih materija doveli su do relativno dugog vremena zadržavanja mulja (SRT), što je činilo i kapitalne i operativne troškove veoma neprihvatljivim. Međutim, dalja istraživanja su rezultirala razvojem tehnika koje su poboljšale proces izvođenja aerobne digestije. Tehnike koje se koriste za unapređenje aerobne stabilizacije muljeva mogu se grupisati u sledeće kategorije: (1) prethodno ugušćivanje; (2) višefazna aeracija; (3) aerobno – anoksičan rad i (4) kontrola temperature.

Aerobna digestija je slična procesu aktivnog mulja. U toku aerobne digestije, aerobni i fakultativni mikroorganizmi koriste kiseonik i dobijaju energiju iz odgovarajućih biorazgradivih organskih materija prisutnih u otpadnom mulju. Krajnji produkti aerobne digestije su CO_2, H_2O i nerazgradive materije (na primer polisaharidi, hemiceluloza i celuloza). Kada, dostupna hrana za mikroorganizme iz otpada postane neadekvatna, mikroorganizmi počinju da konzumiraju svoju protoplazmu da bi dobili energiju za održavanje svojih ćelija. Na kraju dolazi do lezije ćelije, kojom se oslobađaju razgradive organske materije koje drugi mikroorganizmi mogu da koriste. U slučajevima gde se aktivni mulj ili mulj sa kapajućih filtera meša sa primarnim muljem i ova smeša tretira aerobno, odvijaće se direktna oksidacija organske materije u primarnom mulju i oksidacija ćelijskog tkiva. Aerobni digestori mogu da rade kao kontinualni ili šaržni reaktori (slika 154).



Slika 154. Primer aerobnih digestora (a) šaržni tip sa dodatkom vazduha, (b) kontinualni tip sa mehaničkim površinskim aeratorom

Postoji nekoliko varijacija procesa aerobne digestije: (1) mezofilna konvencionalna digestija; (2) digestija kiseonikom visoke čistoće; (3) termofilna digestija; i (4) kriofilna aerobna digestija. Mezofilna konvencionalna digestija je najtipičniji proces koji se koristi[98].

Konvencionalna (mezofilna) aerobna digestija. Prednosti ove vrste aerobne digestije podrazumevaju jednostavan dizajn i rad, umerene troškove i obezbeđivanje dovoljnog kapaciteta za skladištenje čvrstih materija. Nedostaci ove vrste tretmana podrazumevaju visoke troškove za energiju, redukovanu produkciju energije iz bioloških reakcija za vreme hladnih vremenskih uslova, redukciju alkaliteta i slabu redukciju patogena. Ukoliko je period zadržavanja mulja u jednom ili dva reaktora dovoljno dug, većina biorazgradive materije u digestoru može biti stabilizovana. Međutim, zbog različite prirode okruženja reaktora, neke

biorazgradive materije ostaju nestabilizovane. Važno je spomenuti da primena reaktora sa potpunim mešanjem ima za posledicu ispuštanje patogena u efluent. Nitrifikacija ispuštenog amonijačnog azota rezultuje potrošnjom alkaliteta i niskom pH vrednošću koje inhibiraju digestiju. Kao rezultat ovih poteškoća, pri izvođenju su potrebna relativno duga vremena zadržavanja mulja. Zbog svega gore navedenog, interesovanje za konvencionalnu aerobnu digestiju je opalo. Tehnike konvencionalne aerobne digestije se mogu grupisati u sledeće tri kategorije: (1) prethodno ugušćivanje primenom mehaničkih uređaja, kao što su gravitacioni ugušćivači i gravitacioni mehanizovani ugušćivači; (2) stepenasta aerobna digestija, kod koje se koristi ili konfiguracija reaktora u serijama ili sekvencijalni šaržni reaktori (SBR); (3) aerobno anoksična digestija, kod koje se kiseonik ciklično ubacuje kako bi se mogla obaviti denitrifikacija.

Aerobna digestija kiseonikom visoke čistoće. Kiseonik visoke čistoće se u ovom procesu koristi umesto vazduha. Povratni tokovi i dobijeni mulj su veoma slični onima koji se dobijaju putem uobičajenih procesa aerobne digestije. Tipične koncentracije ulaznog mulja mogu varirati od 2 do 4%. Aerobna digestija kiseonikom visoke čistoće je primenjiva u hladnim klimatskim uslovima zbog svoje relativne neosetljivosti na promenu temperature ambijentalnog vazduha, zahvaljujući povećanom nivou biološke aktivnosti i egzotermnoj prirodi procesa. Proces sa kiseonikom visoke čistoće se izvodi i u otvorenim i u zatvorenim reaktorima. Pošto je proces digestije po svojoj prirodi egzoterman, upotreba zatvorenih reaktora će imati za rezultat višu temperaturu procesa, što značajno povećava nivo redukcije organskih materija. Atmosfera kiseonika visoke čistoće se u zatvorenim tankovima održava iznad površine tečnosti, a kiseonik se prenosi do mulja kroz mehaničke aeratore. U otvorenim tankovima, kiseonik se uvodi u mulj uz pomoć jednog specijalnog difuzera koji proizvodi mehuriće kiseonika. Mehurići se rastvaraju pre nego što stignu do među površine gas-tečnost. Proces aerobne digestije kiseonikom visoke čistoće prate visoki troškovi rada, zbog potrebe za proizvodnjom velike količine kiseonika. Ovakva vrsta digestije je isplativa samo ako se koristi u kombinaciji sa sistemom aktivnog mulja sa kiseonikom visoke čistoće. U nekim slučajevima može biti potrebna neutralizacija kako bi se redukovani puferski kapacitet sistema podesio na optimalne uslove.

Autotermalna termofilna aerobna digestija. Autotermalna termofilna aerobna digestija (ATAD), predstavlja varijaciju između konvencionalne aerobne digestije i aerobne digestije kiseonikom visoke čistoće. U ovom procesu ulazni mulj ide na prethodno ugušćivanje kako bi se dobio mulj koji sadrži više od 4% suve materije. Reaktori su izolovani kako bi sačuvali toplotu dobijenu biološkom razgradnjom organskih materija termofilinim bakterijama. Termofilne radne temperature u izolovanim reaktorima kreću se od 45 do 70°C, bez dodatnog spoljašnjeg zagrevanja, zbog čega se i ovaj proces naziva autotermalnim.

Kriofilna aerobna digestija. Aerobna digestija koja se odvija na niskim temperaturama (manjim od 20°C) je poznata pod nazivom kriofilna aerobna digestija. Ovaj način aerobne digestije nije dovoljno istražen. Generalno, za ovaj tip digestije potrebno je duže vreme zadržavanja mulja u digestoru, kako bi se postigao prihvatljiv nivo redukcije suspendovanih materija.

DO NOT COPY

9.4 Dodatne metode stabilizacije muljeva

Osim aerobne i anaerobne digestije, obrada muljeva se može vršiti i sledećim postupcima: (i) kompostiranje; (ii) stabilizacija krečom, (iii) termička obrada; (iv) sušenje toplotom i (v) spaljivanje.

Kompostiranje je kontrolisani metod biološkog razlaganja organskih materija. To je jedan od tipičnih procesa stabilizacije i najčešće se koristi za stabilizaciju sirovog mulja. Dugi niz godina, kompostiranje se koristilo za prevođenje nestabilnog mulja iz otpadnih voda u stabilan proizvod, humus bez mirisa. Primena kompostiranja je u velikoj meri porasla zbog porasta troškova tretmana i porasta ograničenja za alternativna rešenja, kao što su deponovanje i spaljivanje. Glavni ciljevi kompostiranja su: (1) biološka konverzija biorazgradljivih organskih materija do stabilne forme; (2) redukcija patogena (toplota koja se generiše prilikom kompostiranja (50-70°C) vrši dezinfekciju, ali ne steriliše krajnji proizvod); (3) smanjenje mase vlažnog mulja uklanjanjem vlage i organskih materija (mada, ako se sredstva za zgušnjavanje dodaju kako bi olakšali proces kompostiranja, ukupna zapremina se može povećati) i (4) proizvodnja korisnog krajnjeg proizvoda[99].

Potrebno je da početna smeša za kompost sadrži 40-50% suve materije. Često je potrebno povećati C:N odnos, kao i poboljšati strukturne karaketristike materijala u smislu omogućavanja bolje aeracije, tako da se često dodaje punilac. Kvalitet kompostiranog materijala tj. sadržaj zagađujućih materija utiče na njegovu mogućnost upotrebe kao dodatka zemljištu. Kompostiranje se može odvijati u aerobnim i anaerobnim uslovima. Većina operacija kompostiranja zahteva održavanje aerobnih uslova u kompostnoj masi. Aerobni uslovi ubrzavaju razgradnju materijala i na određenoj temperaturi dovode do redukcije patogena. Anaerobni uslovi mogu da proizvedu značajnu količinu neprijatnih mirisa koji se ne generišu kada se održavaju aerobni uslovi. Kompostiranje se može vršiti pomoću reaktora ili bez, tj. u otvorenim sistemima. Kompostiranje u otvorenim sistemima zahteva naporan rad u vidu intenzivanog dodavanja punilaca, mešanja, prosejavanja i drugih aktivnosti. Neke od ovih operacija se mogu automatizovati. Mogućnost da dođe do pojave nerijatnih mirisa postoji na svim postrojenjima za kompostiranje, a posebno na onim kojima se loše upravlja i koja su loše dizajnirana. Takođe postoji mogućnost generisanja značajne količine prašine, kojom bi se mogli raširiti patogeni.

Iako se kompostiranje može vršiti pomoću različitih metoda, osnovni tok procesa ostaje nepromenjen. Čak iako se sistemi za kompostiranje razlikuju po izgledu, svi oni obuhvataju sledeće osnovne korake: (i) mešanje mulja i punioca; (ii) kompostiranje ili mikrobiološko razlaganje organske materije; (iii) recikliranje punioca ili proizvoda; (iv) konzervisanje, (v) skladištenje i (vi) finalno odlaganje kompostiranog materijala (koji se može prodavati kao humusni materijal). Homogeno mešanje je izuzetno važan aspekt kompostiranja. Delimično osušen mulj (od 15 do 25% suve materije) se pomeša sa recikliranim kompostom ili drugim puniocima kako bi se obezbedila odgovarajuća poroznost. Kako je mulj ravnomerno raspoređen u većini kompostnih sistema, protok vazduha postaje uniforman, što rezultuje većom mikrobnom aktivnošću, efikasnošću i lakim rukovanjem materijalom. Reciklaža punilaca zavisi od metode kompostiranja koja se koristi kao i sadržaja vlage u mulju. Konzervisanje predstavlja produžetak procesa kompostiranja koji rezultuje daljom stabilizacijom organskih materija i redukcijom nestabilnih čvrstih materija. Dužina konzervisanja zavisi od krajnje upotrebe proizvoda, kao i

DO NOT COPY

efikasnosti u uklanjanju patogena, smanjenja isparljivih organskih jedinjenja i kontrole oslobađanja neprijatnih mirisa.

Stabilizacija krečom. Kreč može da se koristi za stabilizaciju aktivnog primarnog mulja i mulja iz anaerobne digestije. Stabilizacija krečom se može primeniti pre ili nakon procesa obezvodnjavanja. Materijal stabilisan krečom se može odlagati na deponije ili iskoristiti. Standardni proces podrazumeva dodavanje dovoljno kreča u tečni mulj kako bi se podigla pH-vrednost smeše na 12 ili više uz održavanje pH 12 najmanje 2 sata. Ovo obično redukuje ili inhibira patogene mikroorganizme koji učestvuju u razlaganju mulja. Uništavanje patogenih organizama snižava opasnost od bakterija na bezbedan nivo. Pri uobičajenom radu, suspenzija kreča i mulj se kombinuju u rezervoaru za mešanje koji je opremljen ili sa vazdušnim difuzerom ili sistemom za mehaničko mešanje. Nakon početnog mešanja, tretirani materijal se prenosi u kontaktor gde se nastavlja mešanje (oko 30 minuta). Ako je potrebno, u kontaktor se može dodati kreč, kako bi se održala pH 12 (ili veća) najmanje 2 sata posle mešanja. Tretirani mulj se zatim suši i skladišti. Proces stabilizacije krečom nakon obezvodnjavanja ima nekoliko značajnih prednosti u odnosu na proces stabilizacije pre obezvodnjavanja, a to su:

- mogućnost korišćenja ili hidratisanog kreča ili negašenog kreča;
- izbegavanje abrazije, korozije, kamenca usled visokih doza kreča, opreme za mehaničko obezvodnjavanje kada se koristi stabilizacija krečom pre obezvodnjavanja; i
- uništavanje patogena kroz korišćenje toplote generisane tokom gašenja kreča u smeši kreča i mulja.

Odsustvo neprijatnog mirisa u nusproizvodima tretmana otpadnih voda je dobar pokazatelj adekvatne stabilizacije. Samo pažljivo praćenje pH vrednosti će obezbediti da se adekvatna pH vrednost održava u periodu dovoljnom za adekvatnu stabilizaciju.

Termički tretman. Termalnim tretmanom oslobađa se voda koja je vezana za strukturu ćelija, čime se poboljšavaju karakteristike mulja za obezvodnjavanje i zgušnjavanje. Termalni tretman obuhvata procese tretmana toplotom i oksidacije mokrim vazduhom. Termički procesi su atraktivne tehnike redukcije zbog ograničene zapremine dobijenog proizvoda. Mulj se prvo usitni do potrebne veličine čestica i pumpa se pod pritiskom većim od 2100 kPa. Mulj se dovodi do temperature od oko 180°C preko izmenjivača toplote sa tretiranim muljem i direktnim ubrizgavanjem pare. Mulj se zatim "kuva" u reaktoru na željenoj temperaturi i pritisku. Konačno, topla tretirana masa se hladi preko izmenjivača toplote sa novodolazećim muljem. Gasovi oslobođeni u toku separacije prolaze kroz katalitičko postsagorevanje na 340-400°C ili kroz sistem za deodorizaciju. U nekim slučajevima, oslobođeni gasovi se vraćaju u difuzere za vazduh u aeracionim bazenima za deodorizaciju.

Oksidacija vlažnim vazduhom. Ovakav proces oksidacije je sličan toplotnom tretmanu, s tom razlikom da radi na višim temperaturama (230-340°C) i višem pritisku (8,2-11 MPa). Proces oksidacije vlažnim vazduhom se zasniva na principu da svaka supstanca koja je sklona sagorevanju može da se oksiduje u prisustvu vodene pare na temperaturi između 120-370°C. Postignut stepen oksidacije varira u zavisnosti od temperature, pritiska, vremena reakcije kao i vazduha koji se isporučuje u reaktor. Oksidacija vlažnim vazduhom ne zahteva obezvo-

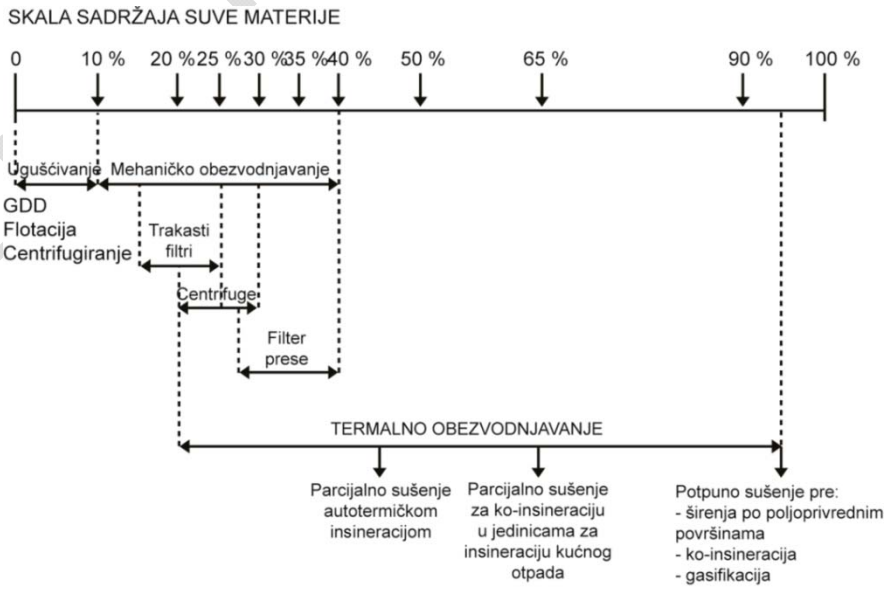
dnjavanje, kao što to zahtevaju procesi koji uključuju i sušenje toplotom i spaljivanje. Međutim, oksidovani pepeo mora biti odvojen od vode vakuum filtracijom, centrifugiranjem ili na neki drugi način separacije. Četiri važne fizičke promenljive koje kontrolišu proces oksidacije vlažnim vazduhom su: (i) temperatura; (ii) snabdevanje vazduhom; (iii) pritisak i (iv) koncentracija suve materije na ulazu.

Sušenje toplotom. Proces sušenja mulja toplotom uklanja vlagu iz mulja do odgovarajućih granica, pri tom smanjujući ukupnu zapreminu mulja, zadržavajući svojstva đubriva, uništavajući patogene organizme i dajući produkte bez mirisa. Tri glavna postupka sušenja toplotom su niskotemperaturno sušenje, brzo sušenje i sušenje u rotacionoj peći.

Spaljivanje (insineracija). Spaljivanje koristi toplotu dobijenu iz zapaljivih materija iz mulja i iz pomoćnog goriva. Spaljivanjem se uklanja vlaga iz mulja čime se smanjuje ukupna zapremina mulja. Ovim procesom degradiraju se sve organske materije potpunim sagorevanjem i patogeni organizmi. Višekomorne peći i spaljivači sa fluidizovanim slojem su najčešće vrste peći za spaljivanje mulja[101].

9.5 Obezvodnjavanje muljeva

Pri tretmanu muljeva sa postrojenja za tretman opadnih voda moraju biti ispunjena dva glavna cilja: (1) smanjenje sposobnosti fermentacije (biološkog raspadanja mulja) i (2) smanjenje zapremine (uklanjanje vode koja je manje ili više vezana sa suspendovanim materijama). Zapremina mulja može biti smanjena (slika 155): (i) *ugušćivanjem*, posebno ako je koncentracija mulja niska na kraju linije vode (2-15 g/l suspendovanih materija), nakon čega će mulj i dalje biti tečan; (ii) *procesom mehaničkog obezvodnjavanja* (filtracija, centrifugiranje), što u većini slučajeva zahteva i predtretman dodatkom reagenasa za koagulaciju/flokulaciju ili pomoću toplote; (iii) *obezvodnjavanjem toplotnim procesima* (solarno sušenje, sušači koji koriste fluide ili gasove za izmenu toplote); i (iv) *totalnim spaljivanjem organske materije* (insineracija, piroliza, koinsineracija, proces mokre oksidacije)[20].

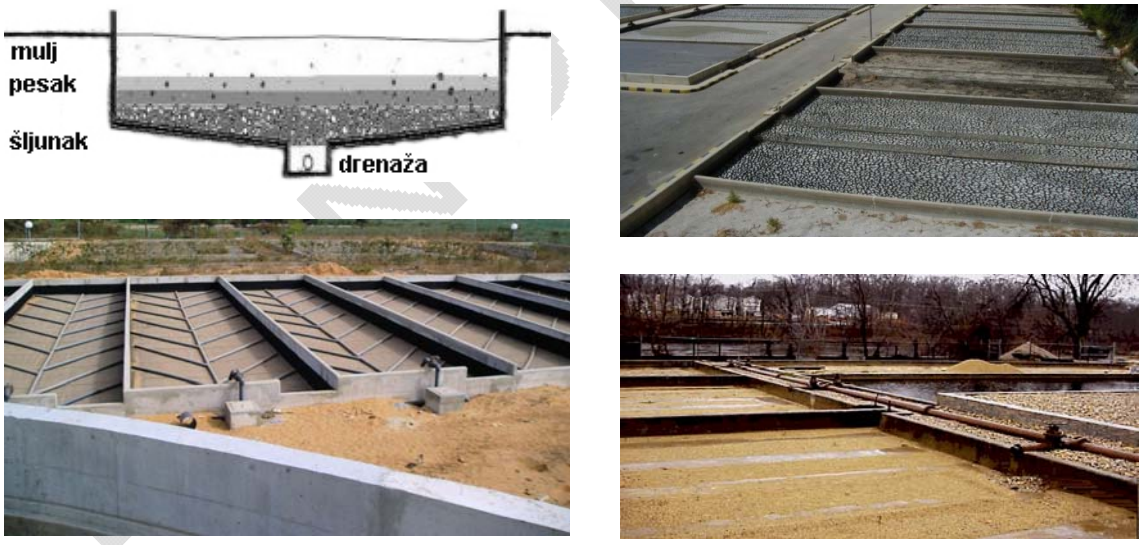


Slika 155. Skala suve materije u mulju zavisno od načina obezvodnjavanja[20]

DRAFT COPY

Smanjenje zapremine mulja pojednostavljuje i pojeftinjuje dalju obradu i/ili odlaganje, a to se u velikoj meri postiže ugušćivanjem, koncentrisanjem muljeva. *Ugušćivanjem* se smanjuje zapremina mulja, obično 2 do 5 puta. Ugušćeni mulj ide na dalju obradu a voda izdvojena iz mulja se, po pravilu, vraća u proces prečišćavanja otpadne vode. *Obezvodnjavanjem* se muljevi (koji su tečljivi ili u vidu paste) prevode u polučvrste materijale, čija je konzistencija sličnija vlažnom čvrstom materijalu. Materijal takve konzistencije se lako dalje prerađuje ili odlaže. Zbog uklanjanja velikog dela vode masa mulja se značajno smanjuje (obično na petinu) što pojeftinjuje dalju obradu, odnosno smanjuje troškove transporta prilikom odlaganja. Sposobnost obezvodnjavanja muljeva zavisi u najvećoj meri od (i) koncentracije i osobina suspendovanih čestica (veličina, oblik, stepen hidratisanosti); (ii) od viskoziteta; (iii) jonske jačine i pH vode u mulju. Sposobnost obezvodnjavanja muljeva se obično ocenjuje empirijski, na osnovu ogledne vakuum filtracije mulja u laboratoriji, pri čemu se meri specifični otpor i stišljivost muljne pogače.

Polja za sušenje mulja. Za obezvodnjavanje manjih količina kondicioniranog i/ili stabilizovanog mulja (sa postrojenja za tretman otpadnih voda kapaciteta do oko 300 m^3/h), naročito aktivnog mulja iz koga se inače teško uklanja voda, koriste se *polja za sušenje mulja* koja u stvari predstavljaju spore peščane filtre: na podlozi od šljunka, sa inkorporiranim drenažnim sistemom, nalazi se sloj peska. Prednosti polja za sušenje mulja su sledeće: niska cena, ne postoji potreba za visoko kvalifikovanim operatorom i visok procenat suvih materija u oceđenom mulju. Najčešće se koriste peščana polja za sušenje mulja (slika 156).



Slika 156. Polje za sušenje mulja

U tipičnom peščanom polju mulj se nanosi u sloju od 20-30 cm, i pušta da se suši. Mulj se nanosi na sloj peska debljine od 23-30 cm, granulacije od 0,3-0,75 mm. Ispod peska nalaze se drenažne cevi, prečnika 150 mm, sa minimalnim nagibom 1% i međusobnim rastojanjem od 2,5-6 m. Obezvodnjavanje (sušenje), se postiže kombinovanim proceđivanjem vode iz mulja kroz sloj peska i isparavanjem. Često se moraju dodavati polimeri. Drenaža može biti potpomognuta sa vakuumom. Pod optimalnim uslovima vreme sušenja iznosi 10 do 15 dana, a sadr-

žaj vlage je 60%. Perodično se mehanizacijom (traktor) mulj meša i aeriše, razbija se pokorica. Osušeni mulj se ručno vadi i utovara u vozilo koje ga odvozi na mesto konačne dispozicije.

Primena filtracije za obezvodnjavanje. Za veće kapacitete koriste se mehanički postupci obezvodnjavanja. Najpopularnija je bila *vakuum filtracija,* kojom se muljevi koncentrišu do 20-30% suve materije. Kapacitet iznosi 15-75 kg suve materije po m^2 površine filtra na sat, a zavisi od tipa mulja i načina prethodne obrade. *Komorne i ramske filter prese* primenjuju se ređe, mada su efikasne u obezvodnjavanju, ali su značajno skuplje za rad. Sve su popularniji *horizontalni trakasti filtri* koji se javljaju kao alternativa vakuum filtrima[100].

Vakum-filteri. Danas se vakuum-filteri ređe primenjuju čemu je doprinela primena polimera u predtretmanu mulja, te su zamenjeni centrifugama i trakastim filter presama. Sastoje se iz horizontalnog cilindričnog bubnja koji rotira potopljen 20-35% u mulju (slike 157 i 158). Bubanj je podeljen na sekcije: zona nastajanja kolača, zona sušenja kolača i zona uklanjanja kolača. Potopljena zona je zona nastajanja kolača.



Slika 157. Vakuum-filter za obezvodnjavanje mulja

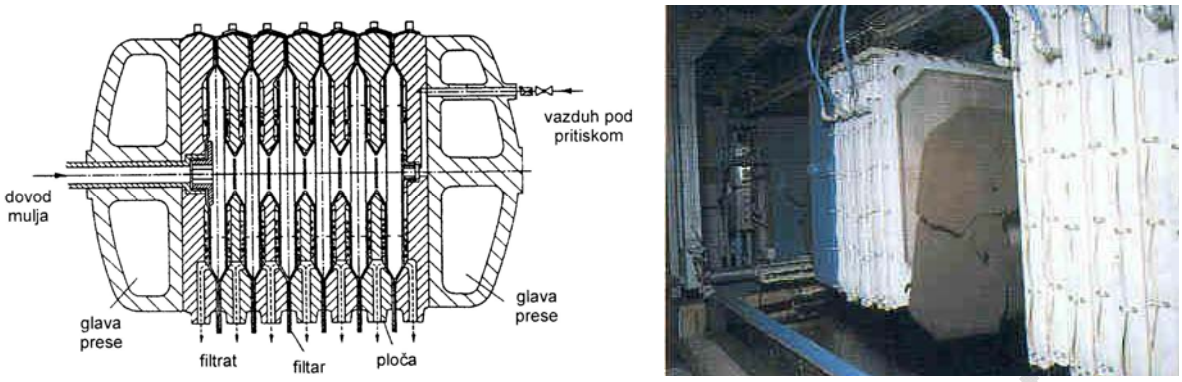


Slika 158. Izgled rotacionih bubnjeva, ALFA LAVAL

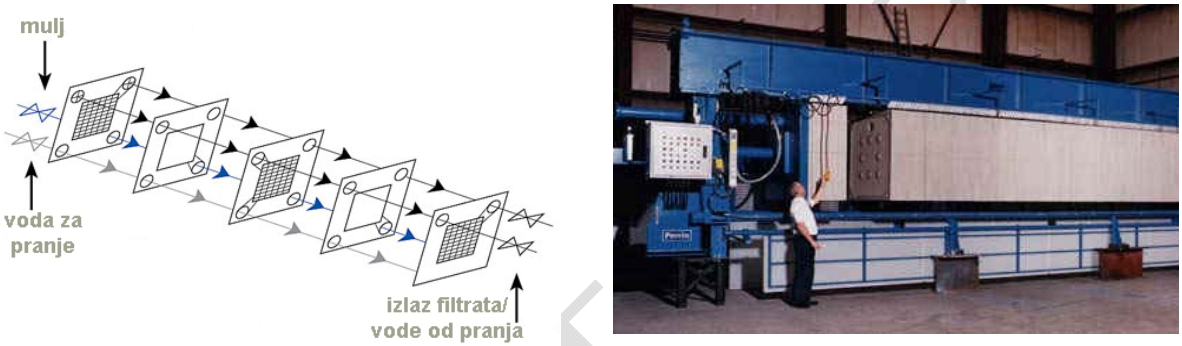
Komorne filter prese. U komornoj filter presi (slika 159) oceđivanje se postiže tako što se mulj ubacuje pod velikim pritiskom u komore iz kojih se voda isceđuje kroz poroznu sredinu (tekstil). Prednosti komorne filter prese su: velika koncentracija suvih materija u kolaču, bistrina filtrata i veliki procenat izdvajanja suvih materija. Pritisak koji se postiže u komorama iznosi od 6,9-15,5 bara. Vreme ceđenja iznosi od 1 do 3 sata. Potom se komore otvaraju i iz njih se izbacuju kolači. Debljina kolača iznosi od 25 mm do 38 mm, a sadržaj vlage varira od 48-70%. Filtracioni ciklus traje od 2 do 5 sati i sastoji se od: punjenja prese, održavanja pritiska u komorama, otvaranja komora, odstranjivanja kolača, pranja komora i zatvaranja komora (presa).

Ramske filter prese. U odnosu na komorne filter prese, ramske filter prese predstavljaju tehničko unapređenje. Sastoje se od ploča i ramova naizmenično naslaganih (slika 160). Svaki ram je presvučen sa filter papirom i filter platnom. Mulj se transportuje do svakog rama i zadržava se na platnu dok filtrat prolazi kroz platno i sakuplja se sistemom cevi. Uobičajeno je da se pre filtracije dodaju neke neorganske hemikalije ili organski polimeri – princip je da se male čestice povežu u veće agregate.

COPY

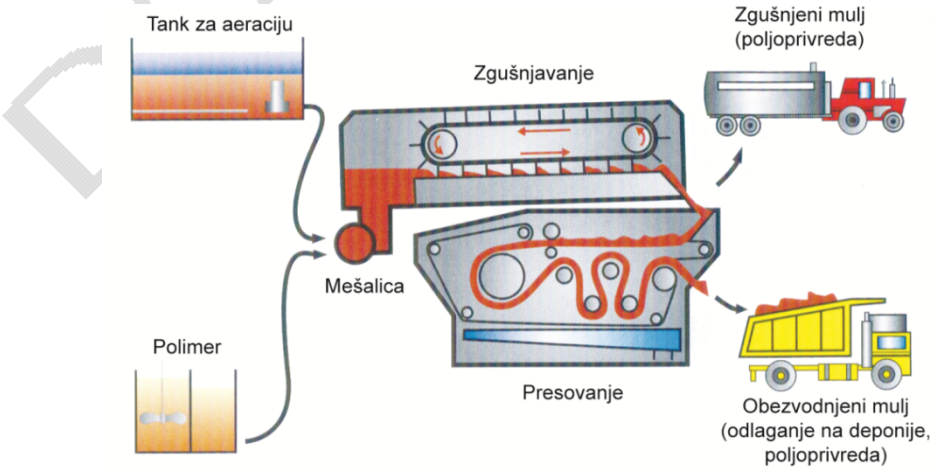


Slika 159. Komorna filter presa



Slika 160. Dijagram toka u ramskoj filter presi

Trakaste filter prese. Kod trakastih filter presa kontinualno se dovodi mulj, pri čemu je oceđivanje pod dejstvom gravitacije i mehanički stvorenog pritiska putem valjaka – prva je gravitaciona zona, potom sledi zona niskog pritiska i na kraju sledi zona visokog pritiska (slika 161). Izgled trakastih filter presa je prikazan na slici 162. 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.

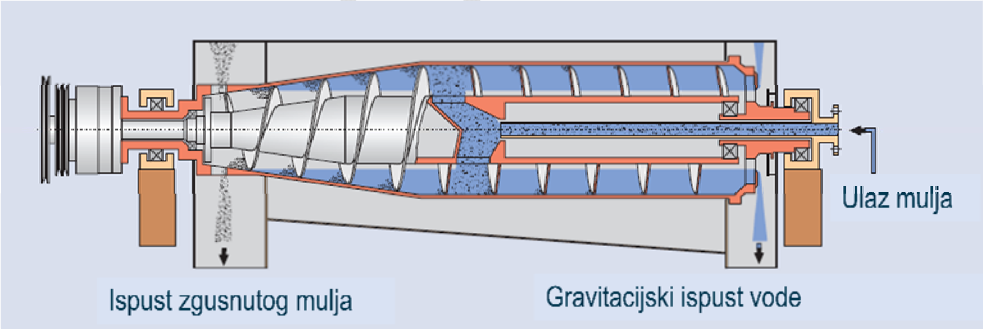


Slika 161. Horizontalni trakasti filter[20]



Slika 162. Izgled trakstih filter presa[20]

Centrifuge. Centrifugiranje se koristi i za ugušćivanje sirovog mulja i za obezvodnjavanje tretiranog mulja. Muljevi se mogu vrlo efikasno obezvodnjavati, ali ovaj način je u principu skuplji. Sadržaj vlage se smanjuje na 75-80% (tabela 50). Koriste se skoro isključivo *kontinualne centrifuge sa obrtnim bubnjem i pužem* za iznošenje obezvodnjenog mulja (slika 163). Centrifuga se sastoji od bubnja koji rotira velikom brzinom i dolazi do taloženja čvrstih čestica pod dejstvom centrifugalne sile. Kako mulj ulazi u bubanj, kreće se ka otvoru na drugoj strani bubnja gde voda ističe, dok se čvrste čestice talože na zidove bubnja. Centrifugalna sila se povećava sa kvadratom brzine bubnja tako da male promene u brzini značajno utiču na efikasnost taloženja. Unutar bubnja nalazi se puž koji skida čvrste čestice sa zida bubnja i iznosi na suprotnu, konusnu stranu u odnosu na vodu. Od brzine puža zavisi debljina sloja čestica na bubnju[20, 102].



Slika 163. Kontinualna centrifuga sa rotirajućim bubnjem i pužem[20]

Tabela 50. Efekat centrifugiranja na dehidrataciju mulja[20]

Vrsta mulja	% suve materije u kolaču	% izdvajanja suve materije	
		bez hemikalija	sa hemikalijama
Netretirani			
primarni	25-35	75-90	>90
primarni i posle biofiltra	20-25	60-80	>90
primarni i aeroban aktivni	12-20	55-65	>90

Vrsta mulja	% suve materije u kolaču	% izdvajanja suve materije	
		bez hemikalija	sa hemikalijama
Višak mulja			
Biofilter	10-20	60-80	>90
aerobno aktivni	5-15	60-80	>90
aktivni aerisan čistim kiseonikom	10-20	60-80	>90
Anaerobno stabilizovan			
primarni	25-35	65-80	>85
primarni i posle biofiltra	18-25	60-75	>85
primarni i aeroban aktivni	15-20	50-65	>85
Aerobno stabilizovan			
višak aktivnog mulja	8-10	60-75	>90
Termički kondicioniran			
primarni i posle biofiltra	30-40	60-70	>90
primarni i višak aktivnog	30-40	75-85	>90

Kao što je već rečeno, tretman mulja predstavlja veoma skup deo postrojenja za tretman otpadnih voda, a naročito je veoma važna ekonomska optimizacija procesa obezvodnjavanja mulja. U tabeli 51 date su tipične koncentracije suspendovanih materija u mulju posle različitih procesa oceđivanja mulja.

Unapređenje procesa obezvodnjavanja:

- povećati taloženje suspendovanih materija u primarnom taložniku – primarni mulj je lakše obezvodniti nego sekundarni i manja količina mulja će biti tretirana u aeratoru te će se produkovati manje biološkog mulja;
- izbegavati zadržavanje mulja na postrojenju – obezvodnjavanje se menja ako mulj postane septičan; problem su gravitacioni ugušćivači kao mesta gde se mulj zadržava danima, međutim, kod anaerobnih digestora duže vreme zadržavanja mulja smanjuje dozu polimera koju je potrebno dodavati;
- sprečiti nekontrolisani rast bakterija – ako dolazi do promene temperature u anaerobnom digestoru, doći će do značajne promene populacije bakterija što može da oteža obezvodnjavanje; kod aerobne digestije preterana aeracija može da smanji zapreminu mulja, ali često je mulj koji ostaje mnogo teže obezvodniti;
- uvođenje dvostepene digestije, prvo termofilne anaerobne digestije, a potom mezofilne, smanjenje zapremine mulja i doziranje polimera;
- izbegavanje upotrebe aluminijuma (soli gvožđa daju suvlji kolač).

DO NOT COPY

Tabela 51. Tipične koncentracije suspendovanih materija u mulju posle različitih procesa oceđivanja mulja[20]

Proces		% suve materije	
		opseg	tipično
Gravitacioni zgušnjivač	samo primarni mulj	4-10	6
	primarni i višak aktivnog mulja	2-6	4
Flotacioni zgušnjivač	sa hemikalijama	3-6	4
	bez hemikalija	3-6	4
Zgušnjivanje centrifugiranjem	sa hemikalijama	4-8	5
	bez hemikalija	3-6	4
Vakuum filtracija	sa hemikalijama	15-30	20
Trakasta filter presa	sa hemikalijama	15-30	22
Filter presa	sa hemikalijama	20-50	36
Centrifugiranje	sa hemikalijama	10-35	22
	bez hemikalija	10-30	18

DO NOT COPY

10. OSNOVNE POSTAVKE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Da bi se ublažila ili u potpunosti eliminisala šteta po životnu sredinu mora se efikasno upravljati zaštitom voda. Prema svom poreklu otpadne vode se mogu podeliti na:

- *Komunalne otpadne vode* – upotrebljene vode iz domaćinstva, ustanova, škola, bolnica, ugostiteljstva itd.;
- *Industrijske otpadne vode* – upotrebljene vode iz industrijskih pogona;
- *Otpadne vode iz objekata za gajenje stoke (farmi)* – najčešće nastaju mokrim izđubrivanjem iz objekata za uzgoj svinja itd.;
- *Atmosferske otpadne vode* – padavine koje se spiraju sa gradskih površina i površina na prostoru industrijskih pogona i odnose različite materije koje se mogu zateći na tim prostorima;
- *Ocedne otpadne vode sa deponija* komunalnog i drugog otpada.

10.1 Prečišćavanje komunalnih otpadnih voda

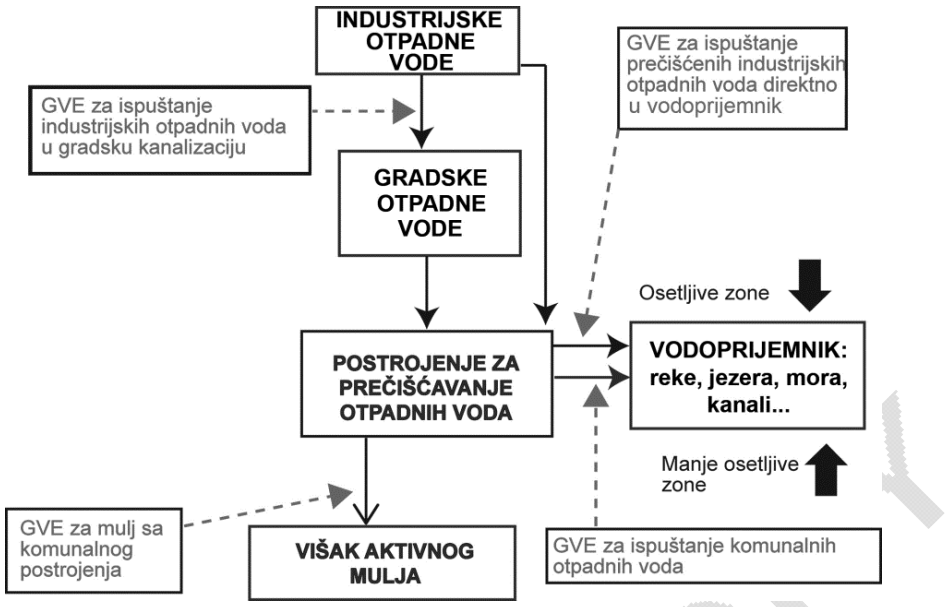
Komunalne otpadne vode pored ostalog su okarakterisane na osnovu porekla (nastale tokom suvog ili vlažnog perioda), pod uticajem industrije koja je uključena u kanalizacioni sistem naselja, a naročito na osnovu:

- 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 164). Prečišćena komunalna otpadna voda se ispušta u prijemnik (reka, kanal, more, zemljište itd.) i zahtevi u pogledu kvaliteta vezani su za:

1. prihvatnu moć prijemnika (njegovu sposobnost i kapacitet samoprečišćavanja);
2. način korišćenja vode prijemnika ukoliko se radi o vodotocima i akumulacijama vode;
3. način korišćenja tla i podzemnih (eventualno i površinskih) voda ukoliko se prečišćena otpadna voda ispušta na zemljište.

DO NOT COPY



Slika 164. Strelicom su označena mesta na gradskoj kanalizaciji i vodoprijemniku gde se moraju ispoštovati granične vrednosti emisije otpadnih voda (GVE)

10.1.1 Opšta šema prečišćavanja komunalnih otpadnih voda

Metode koje se najčešće koriste u jednoj opštoj šemi prečišćavanja komunalnih otpadnih voda prikazana je na slici 165.



Slika 165. Opšta šema prečišćavanja komunalnih otpadnih voda

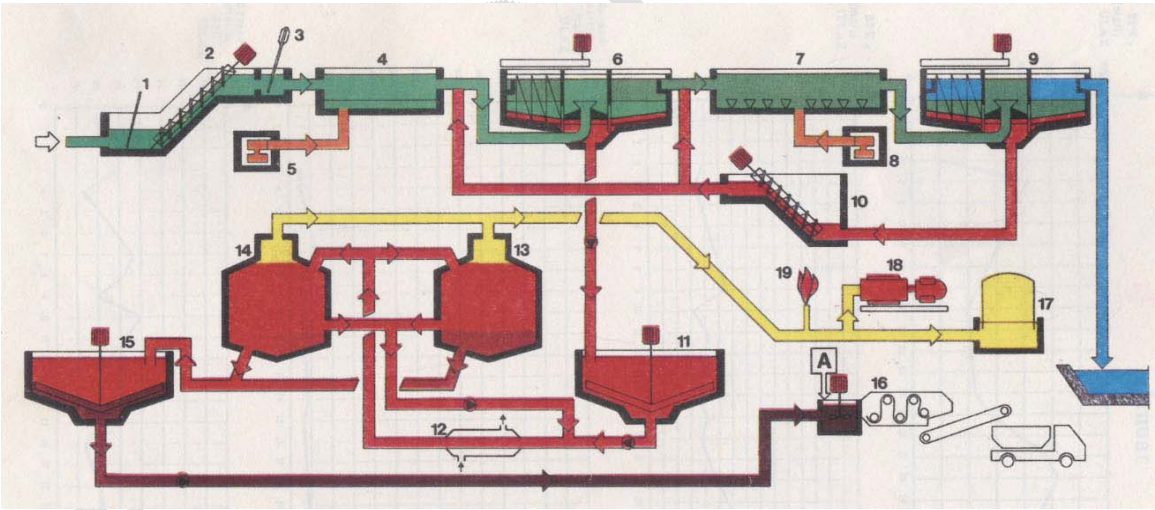
Najčešće primenjivan konvencionalni postupak prečišćavanja sa aktivnim muljem i sa anaerobnom stabilizacijom mulja se sastoji od:

1. **Od linije 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;
- fizičko-hemijsko uklanjanje fosfora;
- dezinfekciju.

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 166.



Slika 166. 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.

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. Savremene tehnologije omogućavaju smanjivanje celokupnih dimenzija postrojenja radi lakšeg inkorporiranja u okruženje (primarno lamelarno taloženje, biofiltracija, membranska filtracija itd.).

10.1.2 Odabir tehnologije za tretman komunalnih otpadnih voda

U tabelama 52 i 53 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. 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.

10.1.3 Tretman otpadnih voda, potrebe i izazovi

Poznato je da veliki deo isporučene vode potrebne za različite svakodnevne aktivnosti čoveka, uključujući i privredne aktivnosti, završi kao otpadna voda, što čini njen tretman veoma važnim. Prečišćavanje otpadnih voda je proces i tehnologija koji se koriste za uklanjanje većine zagađujućih materija u sastavu otpadnih voda pre ponovne upotrebe ili odlaganja u okolinu. Sa tim u vezi, upravljanje otpadnim vodama predstavlja njihovo rukovanje kako bi se zaštitila životna sredina, obezbedio kvalitet javnog zdravlja, postigla ekonomska, socijalna i politička stabilnost.

Efikasnost rada postrojenja za tretman otpadnih voda je pod uticajem mnogih faktora tehnološke, ekonomske prirode i faktora životne sredine. Stoga se procena ukupne efikasnosti postrojenja zasniva na postizanju više ciljeva istovremeno. Osnovni cilj rada i upravljanja postrojenjem je smanjenje operativnih troškova i unapređenje kvaliteta efluenta redukcijom zagađujućih materija do maksimalnog nivoa. Različiti procesi, različitih skala tretmana se koriste, koncentracije zagađujućih materija u otpadnoj vodi na ulasku u postrojenje za tretman su različite, praksa rada i upravljanja se razlikuje od postrojenja do postrojenja, što u pojedinim slučajevima onemogućava međusobno direktno poređenje efikasnosti rada postrojenja na različitim lokacijama, tj. gradovima.

Zadaci upravljanja postali su sve složeniji, posebno imajući u vidu potrebu da se razvijaju strategije menadžmenta koje treba da budu bazirane na promeni prioriteta vođenih na prvom mestu novim razvojnim aktivnostima. Urbanizacija i suburbanizacija, prisustvo ostalih i novih izvora nutrijenata i patogena, razmatranje ponovne upotrebe vode, pooštravanje regulative u oblasti zaštite životne sredine i potreba za upravljanjem na nivou sliva otežava zadatak upravljanja potrojenjima za tretman otpadnih voda.

DO NOT COPY

Tabela 52. 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
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

DO NOT COPY

Tabela 53. 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 (uklanjanje 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 sdaržaja C i N
2. u zavisnosti od redukcije TP (ukupnog fosfora) upotrebom primarnog fizičko-hemijskog tretmana;
3. sa denitrifikacijom u zavisnosti od dimenzija

DO NOT COPY

Do danas je razvijen čitav spektar aerobnih, anaerobnih i fizičko-hemijskih procesa u tretmanu otpadnih voda do zahtevanog kvaliteta, od jednostavnih do membranskih sistema kojima se dobija voda visokog kvaliteta. Oni se razlikuju od najjednostavnijih do veoma složenih i svaki ima svoje karakteristike u smislu efikasnosti, pouzdanosti, troškova, pristupačnosti, potrošnje energije, produkcije mulja, potrebe za zemljištem i tako dalje. Strategije tretmana se kreću duž kontinuiteta od visoke tehnologije, niskoenergetskih, biološki i ekološki fokusiranih pristupa. Sledeće oblasti su od značaja i interesa za postrojenje za tretman gradskih otpadnih voda:

- troškovi energije za rad postrojenja;
- odlaganje tretiranog mulja (*eng. biosolids*) na održiv način;
- performanse i pouzdanost postrojenja u doba digitalizacije;
- prisustvo endokrinih disruptora u otpadnim vodama;
- prisustvo toksičnih materija u otpadnim vodama koje potiču od stanovništva;
- strožiji zahtevi za kvalitetom otpadnih voda usled kontinualne degradacije vodnih tela;
- problem izvora vode za piće;
- potreba za rešavanjem problema starenja infrastrukture i postrojenja za tretman;
- potreba za adekvatnim matematičkim modelima i softverom za analizu i kontrolu procesa.

Na osnovu gore navedenog, inženjering i istraživanje u oblasti upravljanja otpadnim vodama u budućnosti trebalo bi fokusirati na sledeće oblasti:

- **Potrošnja i proizvodnja energije**. Postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda imaju visoke energetske potrebe. Većina postrojenja za tretman otpadnih voda može značajno smanjiti svoje troškove energije, do 30% ili više, kroz mere energetske efikasnosti i modifikacije procesa obrade (npr. optimizovanom aeracijom tj. redovnim čišćenjem i zamenom membrana, inovativnim rešenjima uklanjanja vlage iz mulja nastalog prečišćavanjem otpadne vode, kombinovanim tretmanom mulja za regionalna postrojenja sa anaerobnom digestijom i proizvodnjom energije, optimizovanim radom pumpi, itd.). Generalno posmatrajući, optimizacija energetske efikasnosti može se postići kombinacijom dobijanja energije procesima obrade otpadnih voda i tehnologija koje se odnose na uštedu energije. Potencijal proizvodnje energije je velika s obzirom da je otpadna voda bogata organskim materijama i energijom ugljenika. Velika količina energije se relativno lako može dobiti ukoliko je veliko opterećenje otpadnih voda ovim materijama. Anaerobna digestija je proces bakterijske razgradnje koji stabilizuje organski otpad i produkuje smešu CH_4 i CO_2 (biogasa) koji je značajan izvor energije. Upotreba biogasa za zagrevanje i proizvodnju električne energije je održiv pristup uz dodatan efekat redukcije mulja. Još jedan od primera su mikrobne gorivne ćelije koje hemijsku energiju viška mulja transformišu u električnu energiju. U manjim naseljima, moguća je primena obrade otpadnih voda na bazi algi i proizvodnja biogoriva. Sistemi tretmana na bazi algi koriste prirodne biološke procese obrade otpadnih voda zasnovane na mikroalgama. Nusproizvod tretmana otpadnih voda na bazi algi ima veliki potencijal za proizvodnju biogoriva. Za obradu otpadnih voda na bazi algi obično je potrebna velika površina zemljišta ali sa druge

DO NOT COPY

strane, u poređenju sa konvencionalnim tehnologijama za prečišćavanje otpadnih voda, sistemi tretmana na bazi algi mogu uštedeti preko 50% potrošnje energije usled procesa fotosinteze. Potreba za energijom na postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda se može povećati u skladu sa povećanjem broja stanovnika, strožijim zahtevima za ispuštanje prečišćenih otpadnih voda i starenjem infrastrukture. Mogući budući standardi za uklanjanje trenutno neregulisanih kontaminanata, kao što su farmaceutski proizvodi i proizvodi za ličnu negu, mogu zahtevati značajno povećanje potrošnje energije u postrojenjima za tretman otpadnih voda.

- **Korišćenje otpadne vode kao izvora otpornog na sušu.** Dva glavna tipa upotrebe otpadne vode razvijena su i praktikovana širom sveta: (1) korišćenje prečišćene otpadne vode za piće nakon direktnog visokog nivoa tretmana ili indirektno nakon prolaska kroz prirodnu sredinu, što je retko u praksi i (2) upotreba otpadne vode za ostale potrebe, u poljoprivredi, za navodnjavanje parkova, golf terena, u industriji. Korišćenje otpadnih voda određenog kvaliteta u poljoprivredi može da obezbedi pouzdan izvor vode za navodnjavanje. Gradovi "sunđeri" koriste vode iz drugih oblasti u vreme sušnih oblasti i to preusmeravanjem vode od poljoprivrednika, jer je procenjeno da voda koja se koristi za potrebe u gradovima i industriji imaju tendenciju povećanja ekonomske vrednosti od vode koja se koristi u mnoge poljoprivredne svrhe, uz činjenicu da potrošnja vode za ljudsku upotrebu ima prioritet nad ostalim korisnim svrhama. U razvijenim zemljama se prečišćena otpadna voda često koristi za navodnjavanje nepoljoprivrednog zemljišta. Svakako, otpadne vode se mogu opisati kao "resurs i problem", jer se izazovi u upravljanju njima odnose na maksimiziranje njihovog korišćenja kao resursa uz istovremeno minimiziranje problema ukoliko se koriste. Ovo je posebno izraženo u slučaju kada se otpadne vode koriste u svrhu navodnjavanja. Potencijalni problemi se uglavnom odnose na prisustvo toksičnih hemikalija (iz industrijskih izvora) i prisustvo patogenih mikroorganizama. Navodnjavanje prečišćenom otpadnom vodom može dovesti do unosa viška hranljivih materija, patogena, teških metala i soli. Smernice Svetske zdravstvene organizacije promovišu integrisani pristup procene rizika i upravljanja duž lanca od izvora otpadnih voda do potrošnje proizvoda koji se uzgajaju uz navodnjavanje otpadnim vodama. Ovaj pristup je sličan pristupu sigurnog snabdevanja vodom za piće (od izvora do slavine potrošača). Tamo gde tretman otpadnih voda nije dostupan ili je nedovoljan da se rizici smanje na prihvatljive nivoe, mogu se primeniti dodatne mere za smanjenje rizika, kao što je odgovarajući izbor useva, vrsta navodnjavanja i zaštitna odeća za poljoprivrednike kako bi se zaštitilo javno zdravlje. Smatra se da bi poljoprivrednici efikasnije koristili sadržaj hranljivih materija u otpadnoj vodi ako bi imali više informacija o zahtevima useva i nivoima hranljivih materija u otpadnim vodama i zemljištu. Nedostatak informacija o nivoima hranljivih sastojaka može dovesti do toga da poljoprivrednici istovremeno koriste vodu za navodnjavanje bogatu hranljivim materijama zajedno sa hemijskim đubrivima.

- **Korišćenje ostataka nakon prečišćavanja otpadnih voda kao sredstva za poboljšanje uslova zemljišta.** Kanalizacioni mulj se može definisati kao čvrsti ili polučvrsti ostatak koji nastaje obradom otpadnih voda. U literaturi se, u zavisnosti od konteksta, sreće izraz nusproizvod, međutim, u procesu tretmana otpadnih voda on se posmatra kao otpad. Kanalizacioni mulj podvrgnut tretmanu kojim se postiže dovoljna stabilizacija i redukcija patogena i koji je dovoljno visokog kvaliteta da bi se primenio na poljoprivredno zemljište

DO NOT COPY

se u dokumentima koje publikuje EPA navodi kao *biosolids*. Mulj predstavlja kompleksnu heterogenu smešu mikroorganizama, celuloze, ostatke biljaka, ulja, fekalnih materija, neorganskih materija, peska, i kao takav je izvor organske materije, azota, fosfora, mikronutrijenata, teških metala, biogoriva, vodonika, bioulja, bioplastike, proteina, enzima, biođubriva ili volatilnih kiselina. Danas, jedan od trendova u razvoju održive ljudske zajednice predstavlja ispitivanje najbolje strategije recikliranja datih korisnih supstanci. Na dalje, specifične osobine mulja su u direktnoj vezi sa određenim metodama njegovog tretmana, što je proteklih decenija dovelo i do razvoja testova kojima se date osobine određuju.

U zemljama EU je primena ovako tretiranog mulja u većini slučajeva priznata kao najbolja praktična opcija čijom primenom se obogaćuje tlo dodatkom hranljivih materija za biljke i materijala koji formira humus. Konačno, korišćenje mulja zahteva određen kvalitet. Pored visokog sadržaja vode, mulj može da sadrži potencijalno toksične elemente i tragove mnogih zagađujućih materija koje se koriste ili su posledica korišćenja proizvoda u savremenom društvu kao i patogene bakterije, viruse i protozoe. Karakteristike sirovog mulja u smislu opterećenja zagađujućim materijama zavise od potencijalnih izvora u slivu kanalizacije i u određenoj meri od tretmana gradskih otpadnih voda. Stoga je, u cilju održavanja odgovarajućeg kvaliteta mulja i mogućnosti njegovog tretmana i primene, potrebna saradnja između korisnika kanalizacija i preduzeća koje upravlja kanalizacionim sistemom kao i poštovanje normi za ispuštanje u kanalizacioni sistem.

- **Fundamentalna istraživanja.** U gradovima, tj. regionima u kojima je ustanovljena pojava "starenja populacije", što dovodi do povećanja upotrebe farmaceutskih proizvoda, veliki broj novih zagađujućih materija identifikovan je u otpadnim vodama. Zabrinjavajuća su jedinjenja koja ometaju rad endokrinog sistema. Jedan broj ovih jedinjenja prolazi kroz konvencionalno postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda nepromenjeno i završava u recipijentima. Organske supstance u otpadnim vodama ako su sintetičkog porekla, polarne, biološki aktivne i stabilne zahtevaju odgovarajuće uslove tretmana na budućem uređaju za tretman otpadnih voda a predstavljaju rizik ukoliko dospeju u površinske vode zbog njihove visoke perzistencije ili sposobnosti da izazovu fiziološki odgovor. Potrebna su fundamentalna istraživanja da bi se odredile karakteristike jedinjenja od značaja i razvile metode za njihovo uklanjanje.

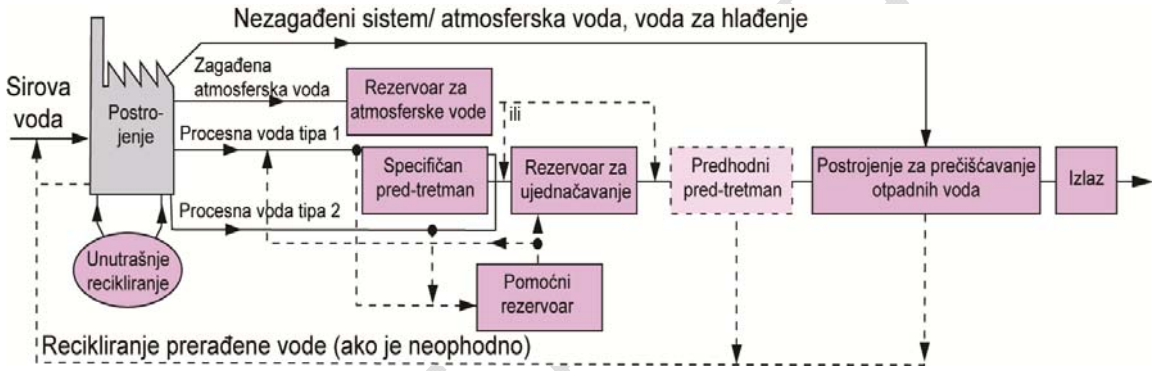
- **Matematičko modelovanje.** Matematički modeli su koristan način konceptualizacije znanja o procesu. Pored toga, njihova uloga je u formulisanju hipoteza i inkorporiranju novih ideja koje se kasnije mogu verifikovati (ili odbaciti) u realnim uslovima. Precizan model procesa omogućava da se predvidi ponašanje procesa za različite uslove i time optimizuje i kontroliše proces za određenu namenu izbora. Modelovanje i simuliranje mogu značajno doprineti razumevanju i dizajnu postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Matematički model koji je u stanju da predvidi kako će postrojenje reagovati pod različitim uslovima rada, dobar je alat za projektovanje, analizu, kontrolu, prognoziranje i optimizaciju postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, čime se osigurava visok kvalitet otpadnih voda. Model postrojenja za tretman otpadnih voda opisuje biohemijske i fizičke procese koji su uključeni u tehničko prečišćavanje otpadnih voda. Kroz biohemijske

DO NOT COPY

procese, organske materije i nutrijenti prisutni u otpadnim vodama pretvaraju se u CO_2, azot i čestičnu frakciju (ćelijski materijal) koje se mogu izdvojiti iz vode procesima separacije. Ovo svakako daje prostor modelovanju aktivnog mulja na postrojenju, pri čemu se isti sastoji od dva podmodela: model aktivnog mulja i model taložnika. S obzirom da razvoj i dostupnost modela procesa za projektovanje i kontrolu operacija tretmana otpadnih voda u inženjeringu otpadnih voda nisu u dovoljnoj meri zastupljeni u odnosu na druge inženjerske discipline, ovo polje otvara mogućnosti za dalji rad i unapređenje.

10.2 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 167, „idealan" scenario generalno obezbeđuje najbolju tehničko-finansijsku optimizaciju.



Slika 167. Prikaz opšteg sistema prečišćavanja industrijskih otpadnih voda

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: (i) zagađena/nezagađena atmosferska voda; (ii) drenažna voda i voda za pranje; i (iii) zagađena/nezagađena voda za hlađenje;
   - kontinualni izlaz: (i) procesna voda koja zahteva specifičan predtretman; i (II) 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;

DO NOT COPY

- 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 reciklaža 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.

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);

DO NOT COPY

- 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);
- 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;
- 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 minimizovana, 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 NOT COPY

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 predhodno razdvajanje i specifičan 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.

10.2.1 Upravljanje industrijskim otpadnim vodama

Ispuštanje/odlaganje industrijskih otpadnih voda se prema sadašnjoj praksi može klasifikovati na sledeći način:

- kontrolisana (dozvoljena) ispuštanja u životnu sredinu (vodna tela) nakon prethodnog tretmana;
- nekontrolisana ispuštanja u životnu sredinu;
- kontrolisana ispuštanja u kanalizacione sisteme pod ugovorom ili dozvolom, nakon predtretmana;
- nezakonita, uglavnom tajna, ispuštanja u kanalizacione sisteme;
- sakupljanje otpadnih voda u tankovima za tretman/odlaganje na drugom mestu.

Pored toga, jedna od često korišćenih podela industrijskih otpadnih voda je njihova podela na osnovu vrste izvora: difuzni industrijski zagađivači (otpadne vode rudarstva i agroindustrije), tačkasti industrijski zagađivači ili ispuštanja "na kraju cevi" i, uglavnom nezakonita, ispuštanja iz septičkih jama i tankova. Prvu grupu otpadnih voda u većini slučajeva karakteriše prisustvo visokog sadržaja organskih materija ali i teško biodegradabilnih zagađujućih materija i teže ih je kontrolisati i tretirati, za razliku od druge dve napomenute grupe otpadnih voda koje je jednostavnije kontrolisati i tretirati ukoliko za to postoji dovoljna politička inicijativa, regulatorna moć i resursi (ekonomski i ljudski kapaciteti). Pored pomenutih, brojni su slučajevi ispuštanja otpadnih voda iz većeg broja malih pogona (npr. postrojenja za završnu obradu metala koja emituju otpadne vode sa značajnim sadržajem metala i niskom pH vrednošću ili

DO NOT COPY

manje mlekare čije su otpadne vode bogate organskim materijama, mastima, sredstvima za pranje) koji imaju sopstvenu kanalizaciju, nezavisnu od kanalizacione mreže u naseljima, kroz koje ispuštaju otpadne vode u prirodna ili veštačka vodna tela. Ispuštanje otpadnih voda na ovaj način može naneti značajnu štetu, posebno osetljivim vodenim ekosistemima, a postoji potencijalna opasnost od direktne (kao i indirektne) izloženosti ljudi i terestričnih organizama.

Politike upravljanja kvalitetom vode na nivou rečnog sliva su od posebnog značaja u cilju sprečavanja i/ili smanjenja zagađenja iz različitih izvora. Industrijske otpadne vode predstavljaju prioritetno pitanje, naročito u sistemu gradskih otpadnih voda, koje pored industrijskih čine i otpadne vode domaćinstva i atmosferske vode. Različite su politike upravljanja u cilju održavanja ili poboljšanja kvaliteta vode na nivou rečnog sliva. Mogu se podeliti na osnovu načina ograničenja ispuštanja otpadnih voda, a primenjuju se pojedinačno ili češće u kombinaciji:

- strategije zasnovane na graničnim vrednostima zagađujućih materija u otpadnim vodama (tj. zasnovane na emisijama) ili na tehnološkim standardima, tj. najboljim dostupnim tehnikama (BAT);
- strategije zasnovane na ciljevima kvaliteta ambijentalnih voda (zasnovane na imisiji) tj. zasnovane na ekosistemskim ciljevima kvaliteta voda;
- strategije zasnovane na primeni ekonomskih instrumenata.

U pojedinim zemljama (npr. zemlje USA), standardi predtretmana otpadnih voda primjenjuju se na sve industrijske korisnike koji ispuštaju otpadne vode u sistem kanalizacije. Na taj način se vrši kontrola zagađujućih materija koje mogu proći nesmetano kroz uređaj za tretman gradskih otpadnih voda ili ometati procese obrade na istom ili pak koje imaju sposobnost akumuliranja u kanalizacionom mulju. Takođe, u pojedinim zemljama se standardi industrijskih otpadnih voda definišu prema prirodi i stanju recipijenta. U zemljama EU, kontrola ispuštanja otpadnih voda vrši se prema tzv. kombinovanom pristupu. Prema ovom pristupu, kontrola i sprečavanje zagađenja se vrši uspostavljanjem graničnih vrednosti emisije (GVE) i standarda kvaliteta životne sredine (*eng. Environmental Quality Standards - EQS*). GVE jeste masa izražena u obliku određenih specifičnih parametara, koncentracije i/ili nivoa pojedinačne emisije koju nije dozvoljeno preći u toku jednog ili više vremenskih perioda. GVE je parametar koji se meri na kraju procesa ("*end of pipe*"), dok EQS određuje koncentraciju specifičnog polutanta ili grupe polutanata u vodi, sedimentu ili bioti, iznad koje se javljaju negativni efekti po ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Aktuelni su i pristupi koji nadopunjuju gore navedene uzimajući u obzir ekonomske instrumente kao što su naknade za otpadne vode ili dozvole kojima se trguje. U Velikoj Britaniji, industrijske otpadne vode ispuštene u javne kanalizacione sisteme, prema ugovorima, podležu naplati prema formuli tj. metodologiji koja procenjuje troškove prikupljanja i obrade. U mnogim slučajevima, ključ uspeha je jasna podela odgovornosti za upravljanje otpadnim vodama podržana efektivnim sistemima kontrole i monitoringa ispuštanja otpadnih voda u vodna tela ili kanalizacijske sisteme. Kao što je opisano u Direktivi EU o prečišćavanju gradskih otpadnih voda[103] (91/271/EEC) i Direktivi o integrisanom sprečavanju i kontroli zagađenja[104] (IPPC) (96/61/EC), „zagađivač plaća" je postao vodeći princip u zemljama EU praćen zakonima i propisima koji se usvajaju kako bi ovaj princip mogao biti sproveden. Takvi pravni sistemi ne samo da definišu obaveze industrije da tretiraju otpadne vode u skladu sa propisima, već generišu ekonomske i finansijske podsticaje, pomažu

DO NOT COPY

internalizaciju troškova tretmana otpadnih voda, podstiču uštedu energije i resursa i uvode čistije proizvodne procese.

Upravljanje industrijskim otpadnim vodama kao jednim od otpadnih tokova podrazumeva hijerarhijski pristup. U osnovi je sprečavanje zagađenja/minimizacija otpadnih voda, što jeste i treba da bude najpoželjniji pristup. U tretmanu otpadnih voda, ovo je uglavnom još uvek mit, dakle, maksimum koji se može postići je težnja i približavanje nultom ispuštanju otpadnih voda.

Svakako, prvi korak u ovom pristupu predstavlja razumevanje tehnološkog procesa što može dovesti do promena ili alternativa kojima se eliminiše ili smanjuje broj, vrsta i koncentracija zagađujućih materija ili bar smanjuje količina otpadnih voda koja se tretira. Sledeći u hijerarhijskom pristupu je tretman otpadnih voda kojim se utvrđuje da li je to voda koja se može regenerisati (otpadna voda se prečišćava i ponovno koristi u drugoj operaciji ili procesu) i koristiti (otpadna voda se koristi direktno za druge operacije, ukoliko kvalitet ne smeta sledećim procesima). To bi podrazumevalo upotrebu otpadne vode u istom industrijskom postrojenju ili u druge svrhe (na primer, ukoliko otpadne vode imaju korisne količine samo amonijačnog azota i fosfata kao hranjivih materija, otpadne vode se mogu direktno koristiti za baštovanske ili poljoprivredne svrhe). Treći korak bi bio regeneracija i korišćenje tretiranih otpadnih voda. Ovo je ponekad izazovno i zahteva pažljivu procenu svih mogućih opcija pre primene. Četvrta i poslednja opcija je odlaganje tj. ispuštanje otpadnih voda u recipijente.

Preporučuje se dijagram toka otpadne vode koji daje podatke za kompletan plan upravljanja otpadnim vodama. Ovaj dijagram uključuje sledeće korake[71]:

- Modifikacija hemijske reakcije/reaktanta/katalizatora za eliminaciju/smanjenje zagađujućih materija: tretman otpadnih voda je poslednji korak u radu postrojenja i stoga ima manji stepen slobode što se tiče kvaliteta i koncentracije zagađujućih materija. Ovaj problem se delimično može rešiti kroz odgovarajuću modifikaciju procesa koja može uključivati zamenu sirovina/rastvarača ili korišćenje nusproizvoda. Cilj modifikacije procesa je pozitivan uticaj na kvalitet otpadnih voda i korišćenje boljih i efikasnijih katalizatora za optimizaciju reakcije i upotrebu sirovina. Ovaj korak zahteva u velikom broju slučajeva dodatne, značajne troškove postojećim industrijskim postrojenjima. Kod novih postrojenja, ova razmatranja svakako treba uzeti u obzir.
- Odvajanje tokova čiste vode: određeni tokovi otpadnih voda koji nastaju pranjem ili ispiranjem ne smeju da sadrže značajne količine zagađujućih materija. Takva voda se može odvojeno tretirati i ponovo koristi za čišćenje/ispiranje opreme postrojenja ili za bilo koju drugu pogodnu svrhu. Na taj način se smanjuju i upotreba i troškovi korišćenja sveže ulazne vode.
- Izbegavanje curenja/prosipanja/rasipanja vode: ovo pripada efikasnom radu/održavanju postrojenja što može dovesti do uštede vode koja se svakodnevno koristi.
- Odvajanje nekompatibilnih tokova otpadnih voda: omogućava recikliranje i upotrebu otpadne vode. Generalno, primarni tretman u kombinaciji sa koagulacijom/taloženjem praćeno biološkim ili metodama hemijske obrade obično daje zadovoljavajući kvalitet otpadne vode da bi se ona mogla ispustiti u recipijent. Ako su prisutne prioritetne

DO NOT COPY

zagađujuće materije, potreban je završni tretman u cilju njihovog uklanjanja pre ispuštanja ili pak u cilju recikliranja vode i ponovne upotrebe u istom postrojenju.

- Odvajanje koncentrovanih i razblaženih tokova otpadne vode: ove tokove otpadne vode je poželjno odvojiti u cilju dobijanja vrednih komponenti koje su u sadržaju otpadnih voda. Ovakvi otpadni tokovi nastaju i nakon regeneracije u okviru procesa adsorpcije i jonske izmene. Izdvajanje vrednih proizvoda iz otpadnih tokova dodaje vrednost postojećem procesu i povećava ekonomsku opravdanost postupaka za prečišćavanje otpadnih voda.
- Mere specifične za postrojenje/procese: mogućnosti smanjenja količine i recikliranja otpadnih voda specifično je za lokaciju i postrojenje. U literaturi je dat niz preporuka koje se odnose na instalaciju sistema zatvorenih petlji, recikliranje na licu mesta za ponovnu upotrebu ili upotrebu van lokacije.

Dve važne aktivnosti upravljanja industrijskim otpadnim vodama su: upravljanje potrošnjom vode i odvajanje tokova industrijskih otpadnih voda.

Termoelektrane, fabrike čelika i industrija celuloze i papira spadaju u klasu industrije koje najintenzivnije koriste svežu vodu i spadaju u najveće producere otpadnih voda. Industrija papira troši 300 m^3 vode po toni proizvoda i produkuje sličnu količinu otpadnih voda; industrija šećera zahteva do 15 m^3 vode po toni šećera. Slično tome, rudarska industrija troši 40 m^3 vode po toni rude, a naftna industrija od 10-300 m^3 po toni proizvoda. Industrija hemijskih đubriva takođe značajno doprinosi potrošnji vode kao resursa, troši se do 270 m^3 vode po toni proizvoda, a industrija gvožđa i čelika od 20-60 m^3 po toni proizvoda. Industrija papira visokog kvaliteta troši maksimalnu količinu vode, do 1000 m^3 po toni proizvoda i jedan je od najvećih industrijskih potrošača vode.

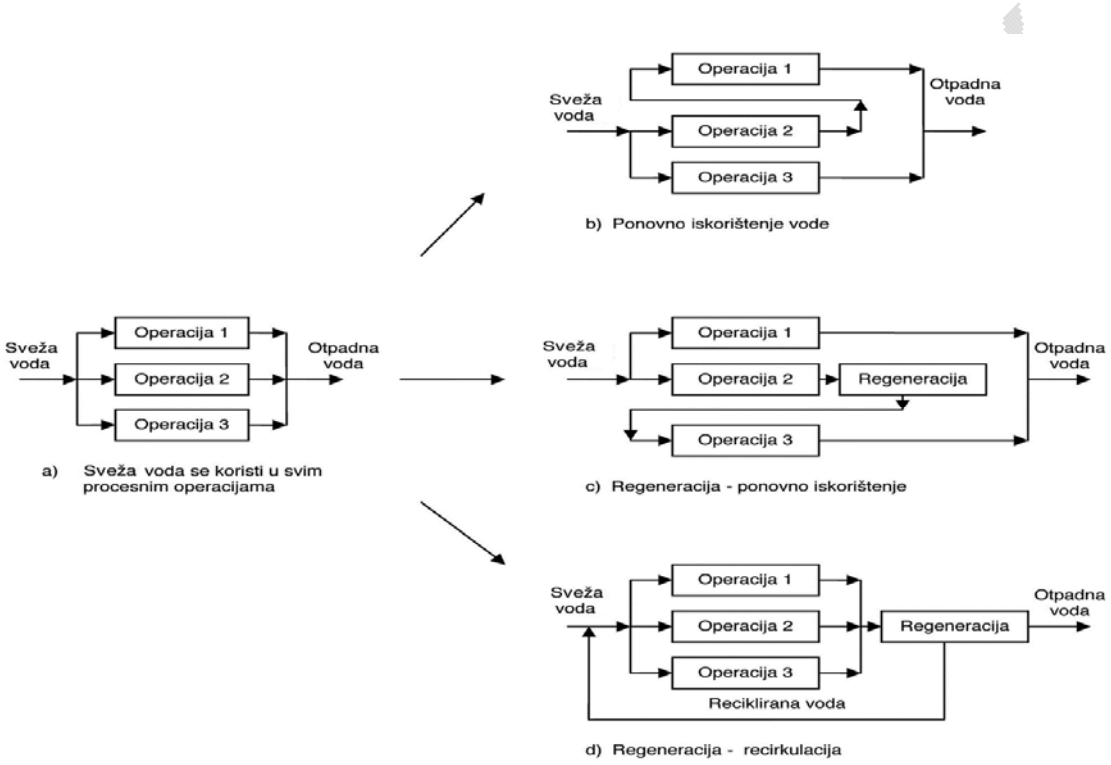
Nedostatak vode je identifikovan kao pokretač uvođenja novih tehnologija za korišćenje vode, kao i mogućnosti upotrebe otpadne vode, recikliranja i regeneracije. Međutim, postoje i drugi pokretači inicijative za uštedu vode i nastanak otpadnih voda, kao što su: nedostatak vode/ograničeni resursi u regionu; regulative i usaglašenosti sa zahtevima u njima; bolje iskorišćenje postojeće opreme i kvaliteta vode, ekonomske analize u smislu uštede potrošnje vode i zadovoljavanja zahteva za ispuštanje otpadnih voda. Četiri generalna načina smanjenja potrošnje vode su[71]:

1. promene u procesima: u slučaju da se jedan izvor sveže vode koristi u različitim procesima. Nakon upotrebe, procesne vode se mešaju i šalju u niz operacija tretmana pre pražnjenja. Zamena tehnologije koja se koristi u procesu može smanjiti inherentnu potražnju za vodom. Ponekad je moguće smanjiti potrošnju vode promenom načina na koji se upravlja postojećom opremom, umesto da se zamenjuje (slika 168a);
2. upotreba otpadne vode: otpadne vode iz pojedinih procesa mogu se koristiti kao sirovina za druge primenjene procese (slika 168b). Otpadne vode iz jedne operacije mogu se direktno koristiti u drugoj operaciji, pod uslovom da nivo opterećenja zagađujućim materijama iz prethodnog procesa ne ometa kasniji proces. Ovo će smanjiti ukupnu količinu sveže vode koja se zahvata i produkciju otpadnih voda, ali neće uticati na opterećenja zagađujućim materijama u ukupnim otpadnim vodama iz sistema. Generalno, ponovna upotreba isključuje vraćanje, bilo direktno ili indirektno, u operacije kroz koje je već prošla, kako

DO NOT COPY

bi se izbeglo povećanje opterećenja zagađujućim materijama koje nisu bile predmet analize vode;

3. regeneracija otpadne vode (slika 168c) za ponovnu upotrebu: delimična obrada otpadnih voda može ukloniti zagađujuće materije koje bi inače sprečile upotrebu otpadne vode. Proces regeneracije može uključivati filtraciju, striping, adsorpciju na uglju ili slične procese. Na ovaj način će se smanjiti i zapremina i opterećenje zagađujućim materijama;
4. regeneracija reciklirane otpadne vode (slika 168d) odnosi se na situaciju u kojoj se voda ponovo koristi u operaciji kroz koju je već prošla. U ovom slučaju, korak regeneracije mora biti u stanju da ukloni sve zagađujuće materije čiji se sadržaj povećava u sistemu.



Slika 168. Pristupi u smanjenju upotrebe vode u industriji

U cilju smanjenja potrošnje vode, a samim tim i produkovane količine otpadne vode, u industrijama se primenjuje tzv. *pinch* analiza. Ovo je sistematska tehnika za analizu i identifikovanje projekata za povećanje efikasne upotrebe vode u industrijskim procesima. Predstavlja tehniku integracije čijom primenom se računaju dostižni ciljevi za dati proces i utvrđuje se kako ih postići. Time se već u preliminarnoj fazi projektovanja novih procesa dobija uvid u energetske, materijalne i investicione troškove. *Pinch* analiza upućuje na optimalno korišćenje i očuvanje prirodnih resursa koji se koriste kao sirovine i doprinosi održivom razvoju. Upravo je to čini atraktivnijom u odnosu na tradicionalne metode projektovanja. Odgovarajući parametar ili parametri, kao što su HPK ili ukupne čvrste materije, mogu se odabrati za analizu, sa ciljem smanjenja potrošnje vode i proizvodnje otpadnih voda. Inženjeringom odgovarajućih modifikacija se mogu značajno smanjiti operativni troškovi. Najvažniji pokretač za primenu ove analize je smanjivanje količine vode koja dospeva u postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda i izbegavanje kapitalnih troškova za nova postrojenja. Može se primeniti na skoro svaki sistem vode u industriji, ukoliko je ona korisnik sveže vode i producer otpadnih voda. Prema

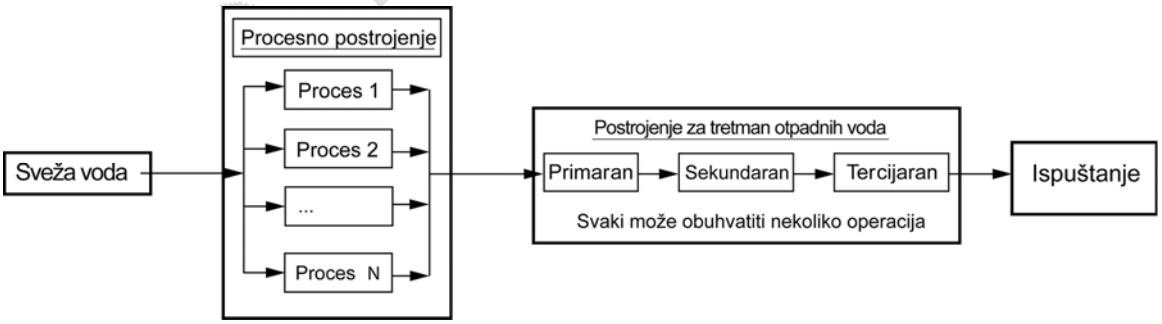
pojedinim studijama slučaja, utvrđeno smanjenje upotrebe vode i otpadnih voda iznosi od 25 - 40%, a postignuto je u sledećim industrijama: prerada nafte, hemijska industrija, industrija celuloze i papira i industrija hrane i pića.

Industrijske otpadne vode većih industrijskih postrojenja se znatno razlikuju od industrije do industrije, od postrojenja do postrojenja, čak i u okviru istog sektora. Današnja obrada industrijskih otpadnih voda uključuje primarne, sekundarne i tercijarne faze tretmana. Kako je napomenuto, često postoji potreba za korišćenjem kombinacije hemijskih i metoda biološkog tretmana kako bi se zadovoljile zakonom propisane norme ispuštanja u recipijente.

Prečišćavanje industrijskih otpadnih voda zahteva određene količine hemikalija, više operacija, prilično visok stepen kontrole procesa i redovno održavanje. Norme za kvalitet otpadne vode pre ispuštanja zahtevaju održavanje složenih sistema i obučene operatere, na prvom mestu za održavanje i rad bioloških tretmana (primer anaerobni sistemi). Inženjering industrijskih otpadnih voda za osnovu ima poznavanje proizvodnog procesa, hemijskog sastava sirovina, proizvoda i nusproizvoda.

Posmatrajući sa aspekta kvaliteta otpadne vode "na kraju cevi", ukoliko se iste ispuštaju u javni kanalizacioni sistem, neophodan je njihov predtretman u sledećim slučajevima: (1) otpadne vode su štetne za biološke procese na gradskom uređaju za tretman otpadnih voda, (2) otpadne vode su štetne za opremu u sistemu odvođenja i tretmana gradskih otpadnih voda, (3) otpadne vode imaju potencijal za ugrožavanjem zdravlja zaposlenih, (4) otpadne vode sadrže materije koje nisu toksične ali je njihov sadržaj iznad graničnih vrednosti emisije.

Posmatrajući sa aspekta kvaliteta vode po pojedinačnim postrojenjima u okviru industrijskog kompleksa, uprkos napretku u tehnološkim rešenjima i matematičkom modelovanju, današnja obrada otpadnih voda još uvek u mnogim slučajevima uključuje skup sekvencijalnih operacija tretmana koje se primjenjuju na jedan tok otpadnih voda a koji se sastoji od otpadnih voda iz svih procesnih operacija (slika 169).

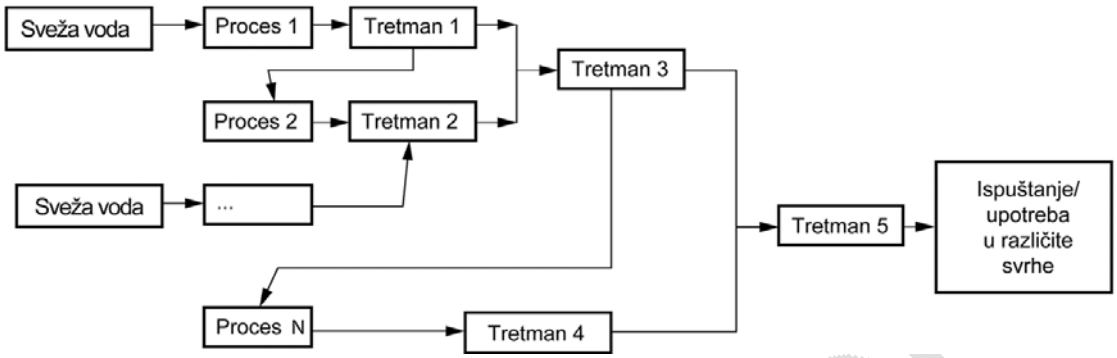


Slika 169. Konvencionalni koncept tretmana industrijskih otpadnih voda

Opisani proces tretmana se može, a i neophodno ga je unaprediti. Decentralizacija tretmana industrijske otpadne vode i njihov tretman što je moguće bliže mestu nastanka je jedan od načina unapređenja (slika 170). Ovaj način omogućava korišćenje otpadne vode iz jednog procesa u drugom delu procesa, bez dodatnog prethodnog tretmana ili nakon tretiranja odmah nakon koraka procesa u kojem se ona generiše. Zagađujuće materije se uklanjaju iz

NOT COPY

toka otpadne vode bliže mestu nastanka, a delimično tretirana voda se može upotrebiti u kasnijim fazama. Na ovaj način se može smanjiti upotreba sveže vode u prozvodnom procesu. Sa druge strane, odvajanje tokova otpadnih voda i tretman na mestu nastanka se zahteva u zakonodavstvu i time ih čini neophodnim.



Slika 170. Decentralizovana obrada industrijskih otpadnih tokova uz njihovu moguću upotrebu

Razmatranje odvajanja otpadnih tokova počinje karakterizacijom sadržaja otpadnih tokova. Naime, karakterizacija otpadnih voda je prvi korak u procesu pronalaženja rešenja za njihov tretman, eventualno recikliranje i upotrebu a polazna tačka u karakterizaciji otpadnih voda je identifikacija njihovog izvora. U vezi sa određivanjem izvora je i korektivna aktivnost vezana za proces (procesna modifikacija ili veća efikasnost) koja se može preduzeti kako bi se redukovao ili eliminisao sadržaj zagađujuće materije na datom nivou, nivou procesa. Ukoliko sprovođenje korektivnih aktivnosti nije moguće, priroda zagađujuće materije može pomoći identifikaciji rizika koji je u vezi sa mešanjem datog toka sa ostalim tokovima otpadnih voda. Ukoliko su to prioritetne zagađujuće materije, tok otpadne vode je potrebno odvojiti od ostalih tokova i kao takvog ga tretirati korišćenjem odgovarajućeg tretmana. Posebno je važno kod ovih tokova odvojiti one otpadne vode koje ne sadrže potencijalno toksične zagađujuće materije i koje se mogu koristiti u određenu svrhu. Pored toga, mešanjem ovih tokova, cela zapremina otpadne vode će se smatrati toksičnom, što će za posledicu imati veće opterećenje tretmana otpadnih voda.

Stepen potencijala za tretman i ponovnu upotrebu varira u različitim industrijama. U istoj industriji, svaka procesna jedinica proizvodi otpadne vode sa različitim karakteristikama i u različitoj količini, tako da je odvajanje tokova važan faktor u projektovanju tehnologija korišćenja otpadnih voda. Takođe, vrlo je bitna adekvatna analiza u smislu količine i kvaliteta otpadnih voda u svrhu određivanja koja vrsta otpadnih voda može biti reciklirana i ispuštena. Velika količina otpadnih voda sa niskom koncentracijom zagađujuće materije ima potencijal za recikliranjem. Prema potencijalu za upotrebom otpadne vode, industrijski sektori se mogu podeliti na:

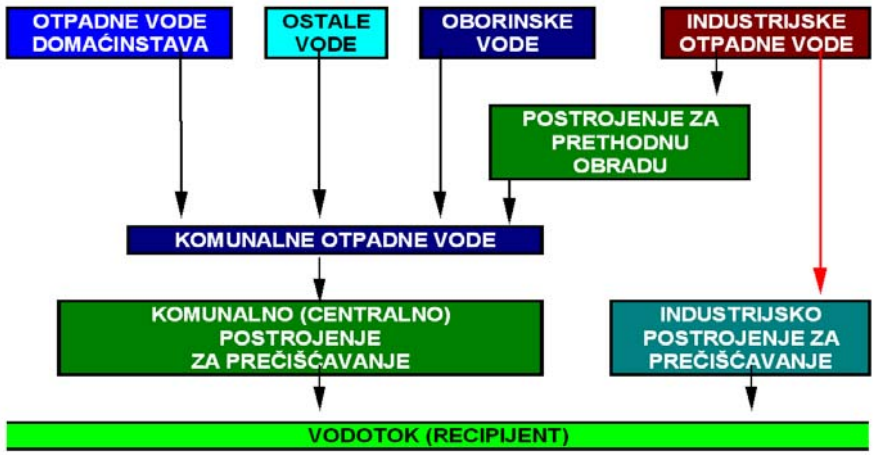
- industrije sa visokim potencijalom: proizvodnja pulpe i kartona, rafinerije nafte i petrohemijska industrija; hemijska industrija, proizvodnja đubriva;

- industrije sa srednjim potencijalom: proizvodnja mleka i prehrambena industrija, destilerije, proizvodnja vune, proizvodnja stakla i čelika, proizvodnja pamuka;
- industrije sa niskim potencijalom: proizvodnja pesticida, proizvodnja gume, proizvodnja boja.

10.3 Zajedničko prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda

Za savremeno prečišćavanje otpadnih voda karakteristična je, i sve prisutnija, zajednička obrada komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Sve češći je slučaj da industrijska preduzeća ispuštaju svoje otpadne vode u gradsku kanalizaciju, pošto ih prethodno delimično prečiste do potrebnog nivoa, gde se one mešaju sa otpadnim vodama iz domaćinstva i potom konačno prečišćavaju u istom postrojenju. Ovakvi zajednički sistemi za odvođenje i prečišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda mogu, u određenim slučajevima, obezbediti vrlo efikasnu kontrolu zagađenja, uz umanjene troškove prečišćavanja. Svakako da je ovde najznačajniji faktor podobnost otpadnih voda za zajedničku obradu, kao i nivo prethodne obrade industrijskih otpadnih voda pre ispuštanja u kanalizaciju. Na taj način njihova zajednička obrada može biti i tehnički i ekonomski povoljnije rešenje.

Na slici 171 su prikazane najvažnije vrste otpadnih voda jednog grada. Izgradnja postrojenja za prethodnu obradu industrijskih otpadnih voda je potrebna kada osobine otpadne vode iz fabrike ne zadovoljavaju uslove za uvođenje u kanalizaciju. Izrada i veličina postrojenja zavisi od raznih faktora. Postrojenje se sastoji od dela za obradu vode i dela za obradu nastalog mulja.



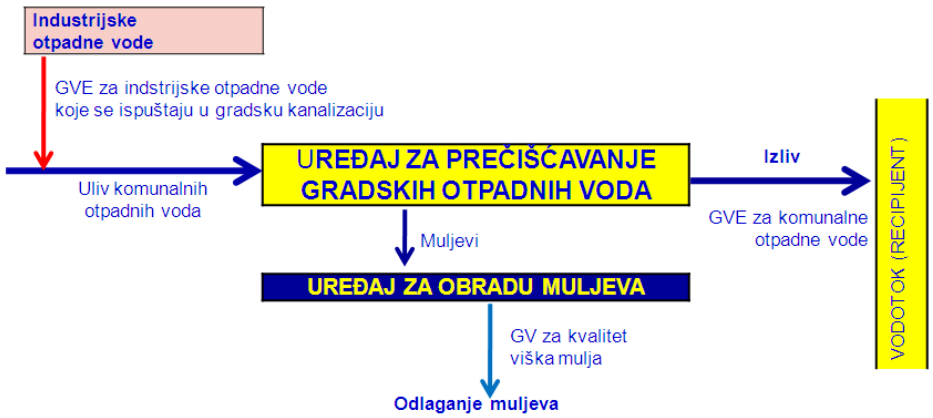
Slika 171. Šematski prikaz kanalizacionog slivnog područja grada sa postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda

Kod prečišćavanja industrijskih otpadnih voda u jednom naselju se u principu razlikuju dva pristupa:

- predtretman otpadnih voda koji se mora sprovesti radi zadovoljavanja kriterijuma koji su propisani pri ispuštanju u javne kanalizacije,

- jedinstveno prečišćavanje otpadnih voda (bez mešanja sa otpadnim vodama domaćinstva) radi zadovoljavanja propisanih kriterijuma za efluent koji se sme ispuštati u određeni vodoprijemnik.

Racionalno rešavanje prečišćavanja gradskih otpadnih voda zahteva poznavanje čitavog niza karakterističnih podataka o otpadnoj vodi i slivnom području kanalizacije. Prikupljanje potrebnih podataka čini veoma važnom fazu projektovanja, a nakon izgradnje postrojenja osnovu za upravljanje procesom prečišćavanja gradskih otpadnih voda. Pored toga, kako je ranije rečeno, bitno je poznavati i granične vrednosti emisije za upuštanje prečišćenih komunalnih otpadnih voda u vodotok i industrijskih voda u gradsku kanalizaciju, kao i standarde (norme) za kvalitet mulja. Na slici 172 šematski je predstavljeno postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, kao i nadzorna mesta za kontrolu ulaznih i izlaznih tokova sa postrojenja. Kao što se sa šeme vidi bitno je kontrolisati kvalitet industrijskih otpadnih voda (granične vrednosti emisije-GVE) koje se ispuštaju u gradsku kanalizaciju u cilju da se spreči njihov negativan uticaj na proces prečišćavanja i kvalitet nastalog mulja. Zatim je potrebno kontrolisati kvalitet izlaznih tokova: prečišćenu komunalnu otpadnu vodu (GVE) i nastali mulj u procesu prečišćavanja. Nastali muljevi se mogu odlagati na zemljište i gradsku deponiju ili spaljivati. Zbog prva dva slučaja bitno je poznavati kvalitet nastalog mulja i u tom slučaju voditi računa o sadržaju toksičnih materija u njemu.



Slika 172. Šematski prikaz kanalizacionog slivnog područja grada sa postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda

Zajedničko odvođenje i prečišćavanje otpadnih voda domaćinstava, industrije i zanatskih radnji, široko se primenjuje u svetskoj praksi. Zajednička ili odvojena obrada navedenih vrsta otpadnih voda, predstavlja pitanje, na koje je teško unapred odgovoriti, bez prethodnih analiza. Naime, na donošenje odluke utiče niz faktora, koje treba ponaosob ocenjivati, u svakom konkretnom slučaju. U principu, u korist jednog ili drugog rešenja, odnosno protiv njih, navode se sledeći argumenti:

Prednosti zajedničke obrade[25]:

- veća postrojenja su ekonomičnija od manjih,
- usled ujednačenog sastava otpadnih voda, postižu se povoljniji uslovi obrade,
- lakše se obezbeđuje stručno vođenje i kontrola prečišćavanja,

- bezbednija zaštita vodoprijemnika od udarnog opterećenja zagađenjem (u odnosu na individualnu obradu po fabrikama i direktnog ispuštanja),
- prenošenje brige o otpadnim vodama u nadležnost komunalne delatnosti,
- konsekventno i ravnopravno sprovođenje propisanih uslova priključivanja na javni sistem kanalizacije i njegovog korišćenja.

Nedostaci zajedničke obrade[25]:

- opasnost poremećaja procesa prečišćavanja na centralnom postrojenju,
- smanjeni interes fabrika o vođenju briga o karakteristikama otpadnih voda unutar proizvodnje,
- nadležni organi ili njihove službe u naselju, preuzimaju zakonsku odgovornost za eventualne posledice, koje nisu one izazvale,
- nedovoljan efekat usvojenog postupka prečišćavanja na centralnom postrojenju, za neke specifične otpadne vode iz industrija,
- opasnost za prekomerno opterećenje zagađenjem centralnog postrojenja za prečišćavanje, i snošenje njenih zakonskih posledica od strane nadležne komunalne organizacije.

Prilikom odlučivanja o zajedničkom ili odvojenom odvođenju i prečišćavanju otpadnih voda domaćinstava, industrije i zanatskih radionica u nekom konkretnom naselju, treba odmeriti svaki od navedenih argumenata, i tako ih odabrati, da usvojeno rešenje bude tehnički racionalno, ekonomski prihvatljivo, i podržano od strane lokalne vlasti. Po pravilu, treba težiti zajedničkom odvođenju i prečišćavanju navedenih otpadnih voda. Ali isti su povezani sa određenim pretpostavkama, koje se mogu svrstati u dve grupe: opšte i specijalne pretpostavke. Otpadne vode industrije i zanatskih radionica, koje se upuštaju u javni sistem kanalizacije, i budu odvođene i prečišćavane zajedno sa otpadnim vodama domaćinstava, moraju udovoljiti sledećim opštim zahtevima:

1. da ne budu opasne za ljude, koji rade na održavanju i eksploataciji kanalizacije i postrojenjima za prečišćavanje,
2. da ne prouzrokuju oštećenje opreme i objekata javnog sistema kanalizacije,
3. da ne utiču negativno na odvijanje procesa prečišćavanja i na kvalitet ispuštene vode,
4. da ne smanje kapacitet postrojenja za prečišćavanje,
5. da ne dovode do širenja neugodnih mirisa, od strane javnog sistema kanalizacije,
6. da ne otežavaju obradu i zbrinjavanje nastalog mulja, na postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda,
7. otpadna voda koja se upušta u javnu kanalizaciju ne sme da sadrži biološki nerazgradljive ili teže razgradljive materije, odnosno one mogu biti prisutne u beznačajnoj količini.

Ova zadnja pretpostavka uglavnom ima za cilj, smanjenje visine troškova, odnosno naknade za ispuštanje, što je obračunato na osnovu HPK vrednosti ispuštene vode posebno visoko u nekim zemljama.

DO NOT COPY

Prvi zahtev se mora obavezno sprovesti: zaštita zdravlja i života ljudi koji rade na javnom sistemu kanalizacije, prvenstveni je i najvažniji zadatak. Zato se ne smeju upuštati u javnu kanalizaciju materije, koje mogu razvijati otrovne ili eksplozivne gasove, kao na primer H_2SO_4, HCl, HNO_3, HF, NaOH, KOH, hlorna lužina od beljenja, i slična jedinjenja, metanol, etanol, razna mineralna ulja i njihovi derivati, kao što su benzol i benzin. Posebno se ističe zabrana upuštanja za:

- materije u usitnjenom stanju, koje se mogu istaložavati ili pak dovesti do začepljenja vodova (na primer građevinski otpad, đubre, kuhinjski otpad, pepeo, tekstilni otpad, klasični otpad, crkotine, sadržaj buraga, džibra, komina, ostaci od vrenja, muljevi, otpaci sirove i prerađene kože),
- materije koje mogu štetno uticati na javni sistem kanalizacije i na ljude koji na njemu rade, prouzrokovati štetu u vodoprijemniku, naročito zapaljive, eksplozivne, otrovne, materije sa sadržajem masnoća i ulja, kiseline, lužine, soli, ostaci sredstava za pranje i tome slične hemikalije, krv, materije sa sadržajem opasnih klica, radioaktivne materije,
- mokraća, tečni stajnjak, otpaci sa stočnih farmi, surutka,
- prelivna voda iz septičkih jama, koncentrati mlečne kiseline ili druge tečnosti, podložne truljenju i preko toga širenju neugodnog mirisa,
- otpadne vode, iz kojih se mogu oslobađati opasni i smrdljivi gasovi,
- otpadne vode temperature veće od 35°C,
- otpadne vode sa pH vrednošću preko 9,5 (alkalne) ili ispod 6,0 (kisele),
- obojene otpadne vode, čija se boja ne gubi, potpuno ili delimično, tokom prečišćavanja,
- otpadne vode, koje nisu prethodno obrađene u skladu sa važećim propisima, i kod kojih nisu obezbeđene zahtevane granične vrednosti kritičnih parametara.

Drugi zahtev je da se spreči da se ošteti oprema i objekti na kanalizacionom slivnom području. Oštećenje opreme i objekata izazivaju:

- materije, koje deluju abrazivno na kanale i cevovode,
- visoka temperatura, koja dovodi do termičkog naprezanja materijala, i omekšava bitumen i ostale zaptivne materijale,
- materije, koje dovode do zamuljavanja, zapečenja, a preko toga do začepljenja (na primer visok udeo grubih taloživih materija, dlake, vlakna, materije sa sadržajem ulja i masnoća, kreč, veštačke mase),
- slobodne kiseline,
- sulfati iznad dozvoljenih granica,
- oslobađanje sagorljivih i eksplozivnih gasova.

Zastoji u pogonu postrojenja za prečišćavanje, nastaju pre svega, usled visokog sadržaja taloživih i plivajućih materija u otpadnoj vodi, koje prouzrokuju začepljavanje kanala, cevovoda, crpki, ulivnih organa, čije uklanjanje zahteva obiman rad, zatim dovodi do istaložavanja u crpnim šahtovima i trulištima, začepljavanje rešetke, sita, armatura i vazdušnih vodovoda, od strane vlaknastih materija.

DO NOT COPY

Smanjenje efekta prečišćavanja nastupa već kod prethodno navedenih problema na postrojenjima, ali posebno u slučajevima poremećaja biohemijskih procesa razgradnje. Među njih se svrstavaju:

- poremećaj procesa taloženja usled visokog sadržaja emulgujućih sredstava (na primer deterdženata) i drugih plivajućih materija,
- smanjenje unosa kiseonika usled prisustva ulja i masnoća,
- poremećaj biološkog procesa toksičnim materijama,
- ekstremne vrednosti pH,
- visok sadržaj biološki teže i sporo razgradljive organske materije,
- jaka varijacija ulaznog opterećenja i koncentracije zagađenja.

Širenje neugodnog mirisa, nastupa prilikom oslobađanja određenih lakoisparljivih materija, intenzivnog mirisa, poreklom iz parcijalnih tokova industrijskih otpadnih voda i zanatskih radionica, na primer sumpor-vodonika, sulfida, merkaptana - materija sa niskom granicom osetljivosti mirisa.

Korišćenje mulja u poljoprivredi, zbog njegovih vrednih sastojaka (tako, među ostalima, njegov sadržaj organske materije iznosi 70% ukupne suve materije), nudi se kao jedno od najpovoljnijih rešenja, za njegovo zbrinjavanje. U prilog njegove primene u poljoprivredi govori visok sadržaj đubrivnih elemenata za biljke u njemu. Ali sadržaj jona teških metala u mulju, iznad određenih granica, isključuje takvu mogućnost. To je jedan od razloga, što se ograničava koncentracija jona teških metala u otpadnoj vodi, prilikom upuštanja u javnu kanalizaciju.

Za sprečavanje navedenih štetnih uticaja, zastoja i poremećaja, u principu, postoje dve mogućnosti: u jednom slučaju, za upuštanje otpadnih voda industrije i zanatskih radionica u javnu kanalizaciju, propisuju se striktno definisani uslovi, na nivou slivnog područja kanalizacije, ili se reguliše posebnim ugovorom sa korisnicima javne kanalizacije; u drugom slučaju ne ograničava se upuštanje u javnu kanalizaciju, nego građevinski i konstrukcioni materijali, kao i primenjeni postupak prečišćavanja na sistemu, odabiraju se u skladu sa datim kvalitetom otpadnih voda industrije i zanatskih radionica. U vezi odvođenja otpadnih voda industrije i zanatskih radionica, opšte uzevši, treba istaći, da se u javni sistem kanalizacije ne sme upuštati rashladna voda, voda izvora, podzemna voda, drenažna voda i atmosferske vode. Navedene vrste voda, po mogućnosti, treba uputiti direktno u vodoprijemnike, drugim sistemima, naravno ako njihov kvalitet odgovara propisanim uslovima za direktno ispuštanje.

Specijalne pretpostavke. Pored opštih pretpostavki, navedenih u prethodnom delu ovog poglavlja, postoje i specijalne pretpostavke, za zajedničko odvođenje i prečišćavanje otpadnih voda domaćinstava, industrije i zanatskih radionica. One se odnose na pojedinačno utvrđivanje normativa za štetne i opasne materije, koje se javljaju u otpadnim vodama. Ovi normativi obično se izražavaju u vidu masene koncentracije, masenog protoka ili pak u vidu zahtevanog stepena prečišćavanja, s tim da kod datog sistema kanalizacije, između navedenih veličina postoji funkcionalna veza. O graničnim vrednostima emisije u gradsku kanalizaciju (ili maksimalno dozvoljenim koncentracijama) bilo je više reči u prvom poglavlju.

DO NOT COPY

10.3.1 Prethodna obrada otpadnih voda iz industrije

Potreba za prethodnom obradom proističe iz kvaliteta otpadne vode iz pogona i performansi centralnog gradskog postrojenja. Prethodnom obradom se sprečava negativan uticaj industrijskih otpadnih voda iz različitih pogona na rad centralnog gradskog postrojenja. U principu prethodna obrada nije potrebna kada je otpadna voda iz proizvodnje znatno više opterećena organskim materijama nego komunalna otpadna voda. Prethodna obrada (predtretman) industrijskih otpadnih voda potrebna je u sledećim slučajevima kada otpadna voda industrije negativno utiče na sistem za odvođenje i prečišćavanje gradskih otpadnih voda kroz:

- Inertne taložive materije koje se talože u kanalizacionoj mreži pri čemu nastaje otpor 2,5 $N/m^2 \leq S \leq 43$ N/m^2 koji sprečava dalji transport. Ovde pripadaju materije koje imaju veću specifičnu masu.
- Previsoke temperature. Po hladnom vremenu to izaziva isparavanje iz šahtova, što dovodi do smetnji u saobraćaju. Visoka temperatura nepovoljno deluje na spojeve cevi. Korozija je veća na višim temperaturama.
- Uticaji koji povećavaju koroziju – niske pH vrednosti u betonskim cevima.
- Visok sadržaj masnoća pospešuje taloženje na zidovima kanalizacionih cevi, na taj način se ubrzavaju biološki procesi razgradnje masnoće, čime se pospešuje korozija.
- Stvaranje gasova, koje ugrožava radnike na održavanju kanalizacione mreže i postrojenja za prečišćavanje, što može dovesti i do nesreće sa smrtnim ishodom. Naročito su problem otrovni gasovi, ali i ostali koji mogu kroz smanjenje sadržaja kiseonika dovesti do nesreće.
- Materije koje mogu izazvati eksploziju, npr. benzin.
- Toksične materije koje su prvenstveno rastvorene u vodi. Ove materije u određenoj koncentraciji smetaju u biološkom procesu prečišćavanja otpadnih voda. Pri većoj koncentraciji toksičnih materija mogu se uništiti mikroorganizmi aktivnog mulja i zaustaviti rad postrojenja.
- Metali koji mogu biti toksični u zavisnosti od vrste i količine. Obično se nalaze u obliku hidroksida i talože se u mulju i u postrojenju za obradu mulja. Metali mogu biti prisutni u aktivnom mulju, a da ne ometaju proces respiracije. Pri stabilizaciji mulja dolazi do povećanja koncentracije metala u mulju pošto je deo organske materije pri stabilizaciji mulja oksidovan. Tako se može dogoditi da se pri upotrebi stabilizovanog mulja u poljoprivredi prekorači granica tolerancije metala.
- Ulazna hidraulična i organska preopterećenja.

U gradskom postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda biološki procesi imaju značajno mesto i treba brinuti da se preduprede štetni uticaji industrijskih otpadnih voda i dobiju optimalni uslovi prečišćavanja imajući u vidu kratak život mikroorganizama u aktivnom mulju. Osnove ubrzavanja aerobnih procesa u komunalnim postrojenjima zavise od:

- Uvođenja dovoljne količine otpadne vode u bioaeracioni bazen.
- Aeraciju treba regulisati tako da uvek u smesi aktivnog mulja i otpadne vode bude najmanje 1 mg/l O_2.

DO NOT COPY

- Dovoljna koncentracija supstrata za mikroorganizme aktivnog mulja. Zagađenost otpadne vode je merilo za količinu supstrata.
- Količine nutrijenata. Tu prvenstveno spadaju azotne i fosforne materije kojih u komunalnim otpadnim vodama ima uvek dovoljno. Treba voditi računa da nutrijenata nema dovoljno za mikrobiološki proces u nekim industrijskim otpadnim vodama.
- Optimalni faktori sredine: pH, temperatura i sadržaj soli. Promene ovih faktora sredine ne smeju se naglo dešavati.
- Sprečavanje uvođenja toksičnih materija u bioaeracioni bazen.

Na osnovu napred navedenog, značaj prethodne obrade industrijskih otpadnih voda je veoma bitan za pravilan rad centralnog komunalnog postrojenja. Formiranjem katastra otpadnih voda na slivnom području gradskog prečistača otpadnih voda utvrđuje se da li postojeće postrojenje zadovoljava, ili je potrebno proširenje, novo postrojenje, ili je dovoljno uvesti prethodnu obradu industrijskih otpadnih voda. Pre odluke o projektovanju postrojenja za prethodnu obradu potrebno je sprovesti istraživanja u više pravaca:

- da li se proizvodnja može korigovati, tako da izlivni produkti budu takvi da smanjuju štetnost otpadne vode.
- prestanak rada nekih pogona u proizvodnji, ako izazivaju smetnje koje se ne mogu prevazići.

Uopšte je prečišćavanje jednostavnije i jeftinije, kada prethodnom obradom uklanjamo samo određene štetne materije, tj. kada na prethodnu obradu idu samo otpadne vode opterećene štetnim materijama. Za svaki pogon u gradu sa velikom industrijom treba istovremeno sa izgradnjom graditi i postrojenje za prečišćavanje. Najčešći postupci prethodne obrade su: egalizacioni bazen, separatori, postrojenje za neutralizaciju, postrojenje za detoksikaciju, postrojenje za odvajanje emulzije itd.

DO NOT COPY

11. "KOMBINOVAN PRISTUP" U KONTROLI ZAŠTITE VODA

Moguća je kontrola zagađenja vode kroz definisanje, primenu i sprovođenje standarda za ispuštanje otpadnih voda. Većina zemalja u razvoju danas primenjuje set standarda za efluente. U mnogim slučajevima, takvi standardi su kopirani od razvijenih zemalja. S obzirom na nepovoljne ekonomske prilike koje preovlađuju u većini zemalja u razvoju, troškovi povezani sa primenom takvih strogih standarda za efluent često prevazilaze nivo dostupnosti. U drugim slučajevima, standardi za efluente nisu strogi, i ne garantuju sigurnu namenu upotrebe vodnih tela. Takođe, institucionalni kapaciteti za sprovođenje i kontrolu standarda otpadnih voda su često neadekvatni. Kao rezultat toga, standardi za efluente nisu primenljivi. Zato je od značaja da se usvoji pristup koji odgovara, u smislu zaštite kvaliteta vode, ekonomski i finansijski i koji uzima u obzir raspoložive institucionalne kapacitete[105].

Okvirna direktiva o vodama definiše nove strategije protiv zagađivanja voda usled ispuštanja zagađenja iz tačkastih ili difuznih izvora[107]. Novi aspekt Evropske politike voda je "kombinovani pristup", odnosno postavljanje ograničenja na izvoru zagađenja proglašenjem graničnih vrednosti emisije, kao i uspostavljanje standarda kvaliteta životne sredine. Ispuštanje zagađujućh materija, naročito iz tačkastih izvora - mora da ispuni oba zahteva. Za većinu zemalja u Evropi ova nova politika predstavlja značajno odstupanje od trenutne prakse menadžmenta kvaliteta vode koja je kontrolisala zagađenja jednim od ova dva mehanizma, ali obično ne i kombinacijom[106].

Postoje dva fundamentalno različita načina za kontrolu zagađenja životne sredine. Oni se zasnivaju na principu sprečavanja zagađenja i nivoa zasićenosti[108]. Princip sprečavanja zagađenja pretpostavlja da su svi ekološki pritisci potencijalno štetni i zato treba da se spreče kad god je moguće. To dovodi do standarda koji su na osnovu onoga što je tehnološki moguće i izvodljivo socioekonomski. Princip nivoa zasićenosti pretpostavlja da okruženje može da se nosi sa određenom količinom zagađenja. Izazov je da se ograniči zagađenje na nivo na kome nema štetnih efekata. Oba principa se ogledaju u dva različita pristupa za postavljanje standarda otpadnih voda:

- Tehnološki pristup fokusira se na prevenciju i smanjenje emisije na izvoru (npr. principi sprečavanja zagađenja), koristeći najbolja, raspoloživa tehnička sredstva. Granične vrednosti emisije (GVE) opisuju neke vrste primene.
- Ciljevi kvaliteta životne sredine (*Environmental Quality Objectives* - EQO) zasnivaju se na uticaju ispuštanja zagađenja na kvalitet vode koja prima zagađenje (tj. princip nivoa zasićenosti). Pristup se svodi na predviđanje budućeg kvaliteta vode, upoređujući ga sa standardima kvaliteta životne sredine (eng. *Environmental Quality Standard* - EQS), i ako se očekuje da će biti premašen, koriste se standardi za efluent.

Pored tehnološkog pristupa, ciljevi kvaliteta životne sredine (EQO) se mogu koristiti za izvođenje graničnih vrednosti emisije (GVE). EQO bazirani na GVE proizilaze iz upravljanja ciljevima neprihvatljivog pogoršanja kvaliteta vode, koji će negativno uticati na ekosistem i

DO NOT COPY

preovlađujući svoje postojeće i buduće funkcije. Za regulisanje ovakvih izveštaja moraju se prevesti na kvantitativni nivo, odnosno numeričke vrednosti, a to su standardi kvaliteta životne sredine (EQS).

Ragas i sar. (1997) su definisali prednosti i nedostatke različitih kontrolnih mehanizama u procesima izdavanja dozvola za ispuštanje polutanata u površinske vode[109]. Granične vrednosti emisije predstavljaju direktan i efikasan metod za smanjivanje zagađivača ograničavanjem koncentracija za ispuštanje specifičnih zagađujućih materija. Posmatrano sa administrativne strane GVE se preferiraju, jer ih je lako propisati i vršiti monitoring. Sa ekološke tačke gledišta, međutim, kontrola kvaliteta koja se zasniva samo na GVE izgleda nelogično i ograničeno, jer ne razmatra direktno kvalitativni odgovor vodnog tela.

Da bi se ovo ilustrovalo uzima se primer više pojedinačnih tačkastih zagađivača koji deluju na jedno vodno telo, čija pojedinačna granična vrednost emisije zadovoljava zakonom propisane vrednosti, ali oni zajedno mogu da izazovu nagomilavanje polutanata u vodenim tokovima na koja deluju. Standardi kvaliteta životne sredine (EQS), postavljeni su kao vrednosti koncentracije polutanata ili grupe polutanata, koje ne mogu biti prekoračene u vodnom telu (WFD, 2000/60/EC[107]) i imaju prednost da se direktno razmotre njihovi fizički, hemijski i biološki odgovori i karakteristike usled ispuštanja zagađenja i zbog toga su stavljeni kao direktno odgovorni za kvalitet otpadnih voda. Ali, praksa za kvalitet vode koja će biti zasnovana isključivo na EQS može da dovede do situacije u kojoj bi ispuštanjem otpadne vode potpuno bio iskorišćen asimilativan kapacitet vodnog tela do koncentracionih vrednosti koje daju EQS. Osim toga, nadležni organi bi se suočili sa dodatnim teretom zbog težeg praćenja u slučaju postojećih ispuštanja ili zbog povećane potrebe za predviđanjem modelovanja u slučaju novih ispuštanja. "Kombinovani pristup" u WFD kombinuje prednosti oba ova mehanizma kontrole kvaliteta vode dok u velikoj meri izbegava njihove nedostatke.

Posebno dva pitanja od ključnog značaja za nadležne organe, moraju biti definisana za ispuštanja prečišćenih otpadnih voda u površinske vode, odnosno:

1) *Gde u vodnom telu u odnosu na tačku zagađenja važe EQS-vrednosti*? Prvo, EQS-vrednosti važe odmah nakon ispuštanja zagađenja sa idejom da će celo vodno telo onda biti u stanju dobrog hemijskog statusa na svakom mestu u svako vreme kao što je u skladu sa EQS-vrednostima. U tom slučaju, međutim, EQS-vrednosti bi bile sinonim za GVE-vrednosti! Drugo, EQS-vrednosti važe u slučaju kompletnog mešanja (za zagađivanje reka) ili na nekom osetljivom mestu, npr. pored plaža (za priobalna zagađenja). Pošto se stvarni fizički procesi mešanja u rekama i u većini drugih vodnih tela odvijaju postepeno dolazi do širenja zagađenja duž toka. Značajne oblasti u vodnim telima će biti pogođene koncentracijama iznad EQS-vrednosti i smatraće se "žrtvenim regionom", u kojima dobar hemijski status više neće biti obezbeđen. Imajući u vidu ova dva ekstremna tumačenja očigledno je neophodan kompromis, u vidu jasne regulacije zone mešanja.
2) *Koje procedure treba koristiti tokom procesa izdavanja dozvola da bi se pokazalo da će zagađenje ispunjavati relevantne EQS-vrednosti pored GVE?* Ne samo za postojeće, već posebno i u budućnosti, neophodno je postojanje prediktivnih modela koji opisuju fizičko mešanje i transport, kao i hemijske i biološke transformacije i procese, a u cilju lakšeg

DO NOT COPY

upravljanja "kombinovanim pristupom". Pored toga neophodno je razmotriti različite hidrološke situacije (trenutni protok) ili fizičke uslove.

11.1 Posledice sprovođenja "kombinovanog pristupa"

Procesi mešanja pri ispuštanju efluenata u vodna tela dešavaju se u skladu sa dobro poznatim fizičkim principima i dovode do prostorne i vremenske konfiguracije povezanosti mase i distribucije koncentracije. Relevantne vrednosti za GVE i EQS za razne zagađivače i grupe zagađujućih materija mogu da se nađu u različitim direktivama. Kao primer za dalju analizu, tabela 54 sadrži vrednosti za dva polutanta (kadmijum i trihloretan). Odnos GVE/EQS je 100 za trihloretan i 500 za kadmijum. Opseg od 5 do 1000 je tipičan za većinu hemijskih kao i fizičkih parametara, kao što su toplota (temperatura). Ovaj odnos opisuje uticaj zagađivača na ekosistem, jer se smatra da se uvođenjem GVE štite organizmi od akutnih (smrtonosnih) efekata, dok bi vrednosti EQS trebalo da spreče hronične uticaje.

Tabela 54. Primer GVE i EQS za kadmijum i trihloretan

Primer polutanta	Granične vrednosti emisije (GVE)	Standardi kvaliteta životne sredine (EQS)	GVE/EQS
Kadmijum	0.5 mg/ l *(83/513/EEC)*[110]	1 µg/ l *(76/464/EEC)*[110]	500
Trihloretan	0.1 mg/ l *(AbwV, Germany, 2000)*[112]	1 µg/ l *(76/464/EEC)*[110]	100

Postoje i drugi načini za propisivanje GVE-vrednosti, uglavnom kroz specifikaciju "Najbolja dostupna tehnologija (eng. *Best Available Techniques*, BAT)".

Neočekivano, i sasvim nelogično iz ugla fizičkih karakteristika u procesu mešanja, Okvirna direktiva o vodama ne daje nikakvu informaciju o prostornoj primeni EQS-vrednosti. Takođe, ne obavezuje nacionalne vlasti da uspostave takvu specifikaciju. Zbog toga, mogu se očekivati značajne neizvesnosti i visoko varijabilna tumačenja ili monitoring metode u praksi, kako u pogledu nastavka odobravanja postojećih ispuštanja, kao i dozvola za nova. "Kombinovani pristup" koji se pojavljuje kao razuman izbor za integrisanu ekološku kontrolu zagađenja voda, je u opasnosti da bude napušten ili zaboravljen u praktičnoj primeni.

Postoje dva ekstremna tumačenja u vezi sa ovim propustom u WFD:

- EQS vrednost se primenjuje, "što je bliže moguće" mestu ispuštanja zagađujućih materija u cilju dobijanja dobrog hemijskog statusa u što većoj oblasti. Ovo veoma restriktivno tumačenje negira činjenicu da se fizički proces mešanja ne može svesti na izuzetno mala područja, ali zahteva određeni prostor - posebno za izrečenim visokim GVE/EQS odnosima. To podriva balansirane ciljeve "Kombinovanog pristupa".
- U slučaju reka, EQS vrednosti se primenjuju posle "potpunog mešanja u vodnom telu".

DO NOT COPY

- U slučaju ispuštanja u primorskoj zoni, EQS vrednost bi trebalo da se primene "nakon završetka početnog mešanja" ili "na plaži" ili "na vodenoj površini".

11.2 Kombinovani pristup za zemlje u razvoju

U praksi, većina zemalja u Zapadnoj Evropi i Sjedinjenim Američkim Državama manje ili više kombinuje pristupe tehnološkim metodama i EQO u njihovoj proceni ispuštanja otpadnih voda u površinske vode. U okviru evropske Okvirne direktive o vodama *(WFD, 2000)*, kombinovani pristup se podržava[105]. Na osnovu teorijskog proučavanja tehničkih, regulatornih i institucionalnih aspekata, kao i iskustava u studijama slučaja, napravljen je rezime mogućnosti i ograničenja oba pristupa, kao i njihove kombinacije (tabela 55). Kriterijumi koji se koriste za poređenje raznih odgovora su (i) zaštita životne sredine, (ii) tehnička izvodljivost, (iii) ekonomska opravdanost i (iv) zahtevi institucionalnih kapaciteta.

Tabela 55. Mogućnosti i ograničenja na osnovu pristupa kvaliteta životne sredine, tehnološkog pristupa i kombinovanog pristupa.

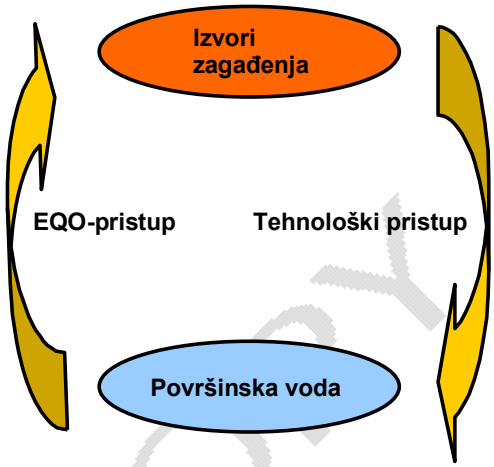
	Mogućnosti	Ograničenja
Pristup na osnovu kvaliteta životne sredine	Direktna veza sa ekološkim ciljevima. Merenja ne strožija nego što je potrebno, finansijska opterećenja i ograničavajući tehnički zahtevi za zagađivača Poboljšana prihvatljivost	Tehnički i institucionalno je složen, i zato je skup za upravljanje Moguće neravnopravnosti zagađivača po zakonu
Tehnološki pristup	Sprečava zagađenja koja se mogu izbeći. Manji zahtevi tehničkih i institucionalnih kapaciteta, dakle jeftinije i lakše se upravlja. Jednakost zagađivača po zakonu	Nema garancija za ispunjenje ciljeva kontrole životne sredine Kontrolne mere zagađivanja mogu biti nepotrebno stroge, izlagajući zagađivača visokim troškovima Obezbeđuje nekoliko argume-nata za prihvatljivost
Kombinovani pristup	Obezbeđuje ispunjavanje ciljeva kvaliteta životne sredine, a sprečavanje zagađenja, smanjuje finansijski teret i tehničke zahteve za zagađivača kroz manje stroge standarde Ograničava tehnička i institucionalna ograničenja kroz pristup zasnovan na kvalitetu vode Poboljšana prihvatljivost	Tehnički i institucionalno složeniji nego tehnološki zasnovan pristup, a samim tim skuplji za upravljanje Moguće neravnopravnosti zagađivača po zakonu

Glavna prednost EQO pristupa je direktna veza sa ekološkim zahtevima i osetljivošću. Propisivanje mera kontrole zagađenja neće biti strožije nego što je potrebno. Glavna prepreka, posebno za zemlje u razvoju, jeste činjenica da je tehnički i institucionalno komplikovaniji za implementaciju i rad, što podrazumeva da je i sistem skuplji. Glavne karakteristike tehnološkog pristupa su manji zahtevi u pogledu tehničkih i institucionalnih kapaciteta, tako da sistem bude manje komplikovan za implementaciju i korišćenje. GVE se zasnivaju na hemijskim

DO NOT COPY

podacima koji se relativno lako pronalaze. Pristup nije uvek garancija da će specifični ekološki ciljevi biti ispunjeni. Potrebni nivoi mera kontrole zagađenja mogu biti visoki, što može dovesti do visokih troškova za zagađivača.

Studija *Ragas et al. (1997)* je zaključila da je moguće definisati kombinovani pristup koji predstavlja kompenzaciju ograničenja oba pristupa, dok su ključne mogućnosti očuvane[109]. Na osnovu ovog, tehnološki pristup je skup, zasnovan na standardima koji odražavaju najbolje raspoložive tehnologije uz male troškove (eng. *Best Available Technique Not Encompassing Excessive Costs* - BATNEEC) kako bi se sprečilo zagađenje. Izuzetak je napravljen za perzistentne supstance za koje bi standardi efluenta trebali biti na osnovu BAT. Pored toga, kvalitet vode treba proveravati u odnosu na skup jasnih i adekvatnih EQSs. Gde su granice premašene, treba propisati strožije standarde za efluent. Za ograničene resurse zemalja u razvoju, BATNEEC-standardi mogu biti blaži od BAT-standarda koji se koriste u razvijenim zemljama, ako je kapacitet vodnog tela u koji se ispuštaju otpadne vode dovoljan. U isto vreme, sa institucionalnim, povećava se tehnički i finansijski kapacitet. BATNEEC standardi mogu biti nadograđeni na BAT i EQO-pristup koji se sprovodi u celoj zemlji. Preporučeni pristup će smanjiti tehničku i institucionalnu kompleksnost usmerenu na kvalitet vode, dok obezbeđuje dovoljnu zaštitu životne sredine. Treba napomenuti da su ovi podaci fokusirani na tačkaste izvore. Međutim, difuzni izvori postaju sve važniji u celokupnom problemu zagađenja u zemljama u razvoju i zahtevaju pristupe koji se razlikuju od konvencionalnih sredstava prakse.



Slika 173. Šematski prikaz odnosa između tehnološkog i EQO pristupa.

"Kombinovani pristup" u novoj Okvirnoj direktivi o vodama izgleda logičan u svojoj nameri prema doslednom poboljšanju kvaliteta vode. Međutim, formulacija u Okvirnoj direktivi o vodama za stvarnu implementaciju "Kombinovanog pristupa" je nejasna i nepotpuna. Iz tog razloga, dalja implementacija u nacionalnom pravu i administrativnoj proceduri je u opasnosti i novi pristup će se izbeći ili samo delimično sprovoditi. Naročito, činjenica da WFD ne navodi precizno gde u vodnom telu je EQS-vrednosti potrebno primenjivati, može doći do proizvoljnih tumačenja. Moguća tumačenja da EQS-vrednosti važe ili direktno na tački ispuštanja ili posle "kompletnog mešanja" su nelogične i protivureče namerama "kombinovanog pristupa".

Buduće izmene Okvirne direktive o vodama ili odgovarajućih nacionalnih procedura moraju da sadrže jasne propise o zonama mešanja za sve tačkaste izvore da bi se ispravili ovi prisutni propusti. EQS-vrednosti treba da se primenjuju izvan i na ivici zone "mešanja", prostorno ograničen region oko tačke izvora. Ova direktiva se bazira na činjenici da je mešanje proces u kojem se tranzicija iz GVE do EQS odvija samo postepeno i zahteva određeni prostor. Stvarne

DO NOT COPY

dimenzije zone mešanja treba da budu ograničene i mogu se navesti u jednostavnim uputstvima vlasti.

Za praktičnu realizaciju "kombinovanog pristupa" nadležni organi moraju da povećaju upotrebu modela za predviđanje kontrole kvaliteta vode. Ovo se odnosi, s jedne strane, na model zone mešanja koji mora da se koristi za validaciju i proširenje izmerenih podataka (van njenih prostornih i vremenskih ograničenja) za postojeće tačkaste izvore, kao i za sankcionisanje svih novih izvora. S druge strane, mora se primeniti model opšteg kvaliteta vode, posebno za slučajeve velikog opterećenja zagađivačima kroz interakciju različitih izvora, kao i dodatnih difuznih izvora.

DO NOT COPY

12. LITERATURA

1. Kölle W. (2001). Wasseranalysen - richting beurteilt, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
2. Csuros, M. (1994) *Environmental Sampling and Analysis for Technicians*, Lewis Publishers, USA.
3. Dalmacija B., Rončević S. (Ed.) (2013) Kvalitet površinskih voda i sedimenta – procena i upravljanje rizikom, UNS, PMF Novi Sad.
4. Dalmacija B., Ugarčina S. Petrović O, Tamaš Z. (2008) „Kvalitet vode i akvatični sistemi" poglavlje u monografiji (ed. Dalmacija B., i Agbaba J.): „Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi", UNS, PMF Novi Sad, str. 9-65.
5. Kolbe, C.M. (2005), A Guide to Freshwater Ecology, *Texas Commission on Environmental Quality*, Austin, Texas.
6. Grginčević, M., Pujin, V. (1998) *Hidrobiologija*, Ekološki pokret grada Novog Sada, Novi Sad.
7. Norlin, J.I., Bayley, S.E., Ross, L.C.M. (2006) Zooplankton Composition and Ecology in Western Boreal Shallow-water Wetlands, *Hydrobiologia*, 560 (1), 197-215.
8. Walker, C.H, Hopkin, S.P., Sibly, R.M., Peakall, D.B. (2006) *Principles of Ecotoxicology*, CRC Press, Taylor & Francis Group, UK.
9. Lozovik, P.A., Morozov, A.K., Zobkov, M.B., Dukhovicheva T. A., Osipova, L.A. (2007) Allochthonous and autochthonous organic matter in surface waters in Karelia, *Water Resources*, 34 (2), 204-216.
10. Kurilenko, V.V., Osmolovskaya, N.G. (2007) Bioindication role of higher plants in the diagnostics of aquatic ecosystems: Case study of small water bodies in St. Petersburg, *Water Resources*, 34 (6) 718-724.
11. Sigee, D.C. (2005) *Freshwater microbiology: Biodiversity and Dynamic Interactions of Microorganisms in the Aquatic Environment,* John Wiley & Sons, Ltd.
12. Friedrich, G., Chapman, D., Beim, A. (1996) Chapter 5: The Use of Biological Material, *In: Water Quality Assessments – A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring* – Second Edition (Ed. Chapman, D.), UNESCO/WHO/UNEP.
13. Petrović, O., Gajin, S., Matavulj, M., Radnović, D., Svirčev, Z. (1998) *Mikrobiološko ispitivanje kvaliteta površinskih voda*, Prirodno-matematički fakultet,, Novi Sad.
14. Gajin, S., Petrović, O. (2004) Biološki i mikrobiološki parametri, U: *Analiza vode - Kontrola kvaliteta, tumačenje rezultata* (ed. Dalmacija B., Ivančev-Tumbas, I.), Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad, 403-408.
15. Meybeck, M., Helmer, R. (1996) Chapter 1: An introduction to water quality, In: Water Quality Assessments – A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in *Environmental Monitoring – Second Edition* (Ed. Chapman, D.), UNESCO/WHO/UNEP.
16. Ostroumov, S.A. (2005) On the Multifunctional Role of the Biota in the Self-Purification of Aquatic Ecosystems. *Russian Journal of Ecology* 36 (6).
17. Veselinović, D., Gržetić, I., Đarmati, Š., Marković, D. (1995) *Stanja i procesi u životnoj sredini*, I knjiga, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.
18. Tomašević-Pilipović D., Dalmacija M., Dalmacija B., Agbaba J., Tričković J., Ugarčina Perović S. (2015) Zagađivanje voda, UNS, PMF Novi Sad.

DO NOT COPY

19. Inc. Metcalf & Eddy, TchobanoglousG., StenselH.D., TsuchihashiR., Burton F. (2014) Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery-Volume 1, McGRAW-HILL INTERNATIONAL EDITION, USA.
20. Degrémont S.A. (2007) Water Treatment Handbook, Volume 1, 7th Ed. Lavoisier, Volume 1 i Volume 2.
21. Jure M. (2007) Oborinske i otpadne vode: teret onečišćenja, mjere zaštite, Sveučilište u Splitu, Građevinsko-arhitektonski fakultet, Split.
22. Tušar B. (2004) Ispuštanje i pročišćavanje otpadnih voda, Croatiaknjiga, Zagreb.
23. Tušar B. (2009) Prečišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o i Geitehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
24. Dalmacija B., Bečelić M., Krčmar D., Pešić V., Maletić S., Agbaba J., Rončević S., Watson M., Ugarčina S., Tričković J., Tubić A., Jovanović D. (2007) Analiza količine i osobina otpadnih voda na izlivima kanalizacije i kod značajnih privrednih i javnih korisnika CPPOV. PMF, Novi Sad.
25. Dalmacija B. (Ed.) (2010) Osnovi upravljanja otpadnim vodama, UNS, PMF u Novom Sadu. Novi Sad.
26. Klašnja, M. (2010) Prečišćavanje komunalnih otpadnih voda, u: „Osnovi upravljanja komunalnim otpadnim vodama" (Urednik: B. Dalmacija). Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Udruženje za unapređenje i zaštitu životne sredine, Novi Sad, 118-181.
27. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector, June 2019.
28. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals- Ammonia, Acids and Fertilizers, August 200.
29. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture on Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry, August 2007.
30. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals, August 2006.
31. Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Surface Treatment Using Organic Solvents including Preservation of Wood and Wood Products with Chemicals, Final Draft, July 2019.
32. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali, December 2013.
33. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals, December 2017.
34. Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers, August 2007.
35. Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Speciality Inorganic Chemicals, August 2007.
36. Reference Document on Best Available Techniques on Surface Treatment using Organic Solvents, August 2007.
37. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas, October 2014.
38. Dalmacija B. (Ed.) (2011) Granične vrednosti emisije za vode, UNS, PMF u Novi Sad, Novi Sad.

DO NOT COPY

39. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Food, Drink and Milk Industries, December 2019.
40. Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems, December 2001.
41. Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animal By-products Industries, May 2005.
42. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board, September 2014.
43. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins, February 2013.
44. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Textiles Industry, Draft 1, December 2019.
45. Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, August 2006.
46. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, March 2012.
47. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Ferrous Metals Processing Industry, Draft 1, March 2019.
48. Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry, May 2005
49. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Intensive Rearing of Poultry or Pigs, February 2017
50. Dalmacija B., Ivančev-Tumbas I., Zejak J., Čukić Z. (2000) Danube pollution caused by the destruction of the oil rafinery in Novi Sad, *European Water Management*, 3, (2), 62-63.
51. Dalmacija B., Ivančev-Tumbas I., Agbaba J., Đurendić M. (2003) Case Study of Petroleum Contaminated Area of Novi Sad After NATO Bombing in Yugoslavia, Soil and Sediment Contamination, Vol. 12, No 4, 591 – 611.
52. 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), pp 27-36.
53. Eisler, R. (1986) Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Fish Wildl. Serv. Biol. Rep.* 85, 1-6.
54. Schwarzbauer, J. (2006) *Organic contaminants in riverine and groundwater systems – Aspects of anthropogenic contribution*, Springer, Netherlands.
55. ATSDR. (1997) Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, Georgia.
56. USEPA 2000. *Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment: status and needs*. EPA-823-R-00-001. Washington, DC: EPA Office of Water and Office of Solid Waste.
57. Crosby, D.G. (1998) *Environmental toxicologz and Chemistry*, Oxford University Press, New York.
58. USEPA (2004) *Human Health and Ecological Risk Assessment Work Plan Appendix E: Fate and Transport of COPECs*. United States Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Washington D.C.

DO NOT COPY

59. ATSDR. (1998) Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo p dioxins. Draft Report. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, Atlanta, Georgia. February.
60. Connell, D.W., Miller, G.J. (1984) *Chemistry and ecotoxicology of pollution*, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
61. DEFRA, (2001) *Minimising Environmental Effects of Cereal Herbicides*. DEFRA, London.
62. Siegal, R.F. (2002) *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*
63. Connell, D.W., Miller, G.J. (1984) *Chemistry and ecotoxicology of pollution*, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
64. Rashid, M.A. (1971). Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and tri-valent metals. *Soil Sci.* 111, 298.
65. Dalmacija B., Bečelić-Tomin M., Maletić S. (Ed.) Monitoring otpadnih voda i njihov uticaj na životnu sredinu, UNS, PMF Novi Sad, Novi Sad, 2016.
66. Young A,R. and Loomis B.J. Determining the Ecobomic Value of Water, Concepts and Methods, RFF PRESS, Resources for the future, New York, 2014
67. Kerkez Đ., Dalmacija B., Bečelić-Tomin M., Maletić S., Pešić V., Krčmar D. (2019) Zaštita voda, UNS, PMF u Novom Sadu, Novi Sad.
68. Dalmacija B., Bečelić-Tomin M., Maletić S. (Ed.) Kontrola prečišćavanja otpadnih voda, UNS, PMF Novi Sad, Novi Sad, 2014.
69. Ljubosavljević D., Đukić A., Babić B. (2004) Prečišćavanje otpadnih voda, Građevinski fakultet, Beograd.
70. Crittenden C.J., Trussell R.R., Hand W.D., Howe J.K., Tchobanoglous G., (2012) Water Treatment MWH's Water Treatment: Principles and Design, Third Edition n, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
71. Dalmacija B., Bečelić-Tomin M., Krčmar D. (2017) Upravljanje otpadnim vodama u industriji, UNS, PMF u Novom Sadu, Novi Sad.
72. Edzwald J.K. Haarhoff (2012) Dissolved Air Flotation For Water Clarification. McGraw-Hill, New York.
73. Morehouse, J. (1990) Small Water Treatment Plants, in Small Water System Operation and Maintenance, 2nd Edition. California State University, Sacramento, 160-223.
74. Kim, C.H., Jung, B.O., Choi, K.S., Kim, J.J. (1996) Synthesis of Water Soluble Chitosan Derivativeswith Quaternary Ammonium Salt and Their Flocculating Behaviour, Kongop Hwahack 7(1), 118.
75. Tripathy, T., De, B.R. (2006) Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water.
76. Brostow, W., Lobland, H.E.H., Pal, S., Singh, R.P. (2009) Polymeric flocculants for wastewater and industrial effluent treatment. Journal of Materials Education 31(3-4), 157 – 166
77. White, C. (1999) Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 4th Ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, Inc.
78. Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Acedo, B., (1994) Advanced oxidation of atrazine in water. Part II: ozonation combined with UV–vis irradiation. *Water Res.* 28(10), 2165.
79. Beltran, F.J., Encinar, J.M., Alonso, M.A. (1998) Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water 2. Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.,* 37, 32.

DO NOT COPY

80. Beltran, J.B., Gonzalez, M., Acedo, B., Rivas, F.J. (2000) Kinetic modelling of aqueous atrazine ozonation processes in a continuous flow bubble contactor. *J. Hazardous Mater*, B80, 189–206.
81. Munter, R. (2001) Advanced oxidation processes – current status and prospects, proc. *Estonian Acad. Sci. Chem*., 50(2), 59-80.
82. Bitton G. (2005) Wastewater microbiology, Third Edition, y John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
83. Spellman R.F. (2004) Mathematics Manual Water and wastewater treatment plant operators, CRC Press LLC, Boca Raton
84. Spellman R.F (2003) Handbook of water & wastewater treatment plant operations, A CRC Press Company, Boca Raton.
85. Bryers J.D. (2000) Biofilms II – Process analysis and applications, Wiley-Liss, Inc.
86. Pearce P., Jarvis S. Operational experiences with structured plastic media filters: 10 years on. Water Environ. J. 25(2): 200-7.
87. McQuarrie J., Boltz J. (2011) Moving Bed Biofilm Reactor Technology: Process Applications, Design, and Performance. Water Environment Research. 83(6):560-75
88. Ramdani A., Dold P., Gadbois A., Déléris S., Houweling D., Comeau Y. (2012) Characterization of the heterotrophic biomass and the endogenous residue of activated sludge. Water Res. 46(3): 653-68.
89. Seviour R.J., Blackall L.L (1999) The Microbiology of Activated Sludge, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, The Netherlands
90. Fang F., Ni B.J., Li X.Y., Sheng G.P., Yu H.Q. (2009) Kinetic analysis on the two-step processes of AOB and NOB in aerobic nitrifying granules. Appl Microbiol Biotechnol. 83(6):1159-69.
91. Blackburne R., Vadivelua M., Yuana Z., Keller J. (2007) Kinetic characterisation of an enriched Nitrospira culture with comparison to Nitrobacter. Water Res. 41: 3033–42.
92. Cervantes F.J. (2009) Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution-Principles and Engineering, Integrated Environmental Technology Series, IWA Publishing, London.
93. Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S. (2014) A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. Renewable and Sustainable Energy Reviews 36, 412–427.
94. 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.
95. Dalmacija B., Karlović E., Tamaš Z., Mišković D. (1996) Purification of High-salinity wastewaters bi activated sludge procedure, *Water Research,* 30, (2), 295-298.
96. Dalmacija B., Tamaš Z., Karlović E., Mišković D. (1996) Application of Biologically Activated Carbon in the Tertiary Treatment of Oil-field Brine, *Water Research*, 30, (5), 1065-1068.
97. Mišković, D., Dalmacija, B., Hain, Z., Karlović, E., Marić, S., Uzelac, N. (1989) Investigation of an innovative technology for oil-field brine treatment, *Water Science and Technology*, 21, 1849-185
98. WEF (2008) Operation of Municipal wastewater Treatment Plants, Vol. I: Management and Support Systems, 6th Ed. McGraw-Hill, New York.

DO NOT COPY

99. Spinosa L., Vesilind P.A. (2001) Sludge into Biosolids-Processing, Disposal and Utilization, IWA Publishing, London.
100. Novak J.T., Abu-Orf M.M., Park C. (2004) Conditioning and dewatering of digested waste activated sludge. J. Resid. Sci. Technol. (1): 45-51
101. USEPA (1986) Heat Treatment/Low Pressure Oxidation Systems: Design and Operational Considerations. Office Municipal Pollut. Control and Office of Water, Washington, D.C.
102. Water Environment Federation (2008) Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice No. 11; Sixth Edition; Volume III. Liquid Solids Processes; McGraw-Hill, New York.
103. Commission Directive 98/15/EC of 27 February 1998 amending Council Directive 91/271/EEC with respect to certain requirements established in Annex I thereof (*OJ L 67, 7.3.1998, P. 29–30)*
104. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control (*OJ L 257 , 10.10.1996 P. 0026 – 0040)*.
105. Konterman, I., Scheren, P., Leuven, R.S.E.W., Ragas, A.M.J., Lubberding, H., Niebeek, G., and Stortelder, P. (2003) Environmental Quality Odjective Approach to Effluent Standards Definition. A useful approach within the Developing Countries context? Royal Hosking, Nijmegen.
106. Jirka, H. G., Bleninger, T., Burrows, R., Larsen, T. (2004) Environmental Quality Standards in the EC-Water Framework Directive: Consequences for Water Pollution Control for Point Sources, Official Publication of the European Water Association (EWA).
107. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (*OJ L 327, 22.12.2000, P. 1–73)*.
108. Ragas, A.M.J., (2000) Uncertainty in Environmental Quality Standards, Doctoral dissertation, University of Nijmegen, The Netherlands.
109. Ragas, A.M.J., Hams, J.L.M., and Leuven, R.S.E.W. (1997) Selecting water quality models for discharge permitting, European Water Pollution Control, 7(5), 59-67.
110. Council Directive 83/513/EEC of 26 September 1983 on limit values and quality objectives for cadmium discharges (OJ L 291, 24.10.1983, P. 1)
111. Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community (OJ L 129, 18.5.1976, p. 23–29).
112. HABAK-WSV (1999) *Directive for Dredged Material Management in Federal Coastal Waterways* (2nd Revised Edition). Commissioned by the Federal Ministry of Transport, Building and Housing. Compiled by the Federal Institute of Hydrology, Koblenz (Germany).

DO NOT COPY

DO NOT COPY

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.