Obrada otpadnih voda tehnologijom membranskog bioreaktora

Martinović, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:013514

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Matea Martinović

Obrada otpadnih voda tehnologijom membranskog bioreaktora

završni rad

Osijek, 2016.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

Nastavni predmet

Tehnologija voda i obrada otpadnih voda

Obrada otpadnih voda tehnologijom membranskog bioreaktora

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić

Studentica: Matea Martinović MB: 3770/13

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić

Predano:

Pregledano:

Ocjena: Potpis mentora:

Obrada otpadnih voda tehnologijom membranskog bioreaktora

Sažetak

Sve veći nedostatak vode za piće i sve stroži zakonski zahtjevi za njenu kakvoću, ali i kakvoćom pročišćenih otpadnih voda uvjetuju brži razvoj i primjenu suvremenih tehnologija za obradu voda. Otpadna voda sadrži različita organska i anorganska onečišćenja koje je prije ispuštanja u vodne resurse potrebno svesti na što manju količinu. U posljednjih desetak godina sve značajniju ulogu u obradi otpadnih voda imaju membranski bioreaktori (MBR) koji predstavljaju kombinaciju biološke obrade s aktivnim muljem i membranske filtracije. Iako biološka obrada otpadne vode može biti aerobna ili anaerobna, u praksi se najčešće koristi aerobni postupak obrade aktivnim muljem. Aerobnom obradom otpadne vode nastaju velike količine aktivnog mulja kojeg je potrebno obraditi i zbrinuti na odgovarajući način. Postupci obrade mulja uključuju kondicioniranje, zgušnjavanje, odvodnjavanje, stabilizaciju, kompostiranje te toplinsku obradu, a za cilj imaju smanjenje volumena mulja radi smanjenja troškova daljnje obrade i prijevoza obrađenog mulja te radi sprječavanja neželjenih utjecaja na okoliš pri konačnom odlaganju. U konačnici, obrađeni mulj je moguće odložiti na zemljište te iskoristiti u poljoprivredi, energetici ili građevinskoj industriji, a u skladu sa zakonskom regulativom.

Ključne riječi: otpadne vode, obrada otpadnih voda, MBR tehnologija, obrada mulja

Wastewater treatment using membrane bioreactor technology

Summary

A growing shortage of drinking water and increasingly strict legal requirements for it's quality, but also the treated wastewater, cause quicker development and deployment of technologies for wastewater treatment. The wastewater contains various organic and inorganic contaminants, and prior to discharge into streams needs to be processed. In the last decade MBR technology, has increasingly important role in the treatment of waste water, which present combination of biological treatment with activated sludge and membrane filtration. Although the biological treatment of wastewater can be aerobic or anaerobic, in practice, the most commonly used aerobic method for wastewater treatment is activated sludge. Aerobic treatment of wastewater produced a high quantity of active sludge which must be processed and disposed of properly. The procedures include sludge conditioning, thickening, dewatering, stabilization, composting and heat treatment, and their aim is reducing the volume of sludge for costs reduction of further processing and transportation of treated sludge and for the prevention of adverse environmental impact in the final disposal. Finally, the treated sludge can be disposed of on land, used in agriculture, energy and construction industry, in accordance with the legislation.

Keywords: wastewater, wastewater treatment, MBR technology, sludge treatment

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1. OTPADNE VODE 4
2.2. OBRADA OTPADNIH VODA 13
2.3. TEHNOLOGIJA MEMBRANSKIH BIOREAKTORA 19
2.3.1. RAZVOJ I PRIMJENA MEMBRANSKIH BIOREAKTORA 21
2.3.2. AEROBNA OBRADA OTPADNE VODE AKTIVNIM MULJEM 13
2.4. MEMBRANSKA FILTRACIJA 16
2.4.1. MEMBRANSKI BIOREATOR 21
2.4.2. MEMBRANE MEMBRANSKOG BIOREAKTORA 21
2.4.3. KLASIFIKACIJA MEMBRANA 22
2.4.4. KONTROLA ZAČEPLJIVANJA MEMBRANA 24
2.4.5. DEFINICIJA I TIPOVI MEMBRANSKIH MODULA 28
2.4.6. PREDNOSTI I NEDOSTACI MEMBRANSKE TEHNOLOGIJE 31
2.5. OTPADNI MULJ 34
2.5.1. POSTUPCI OBRADE MULJA 33
2.5.2. ZBRINJAVANJE MULJA 34
3. ZAKLJUČAK 37
4. LITERATURA 39

1. UVOD

Porastom stanovništva na Zemlji i procesom urbanizacije, povećava se potreba korištenja prirodnih resursa, stvara se onečišćenje koje ugrožava biološku ravnotežu vodenih ekosustava, a ovisno o količini i vrsti onečišćenja mogu dovesti u pitanje i njihov opstanak. Zbog sve veće potrošnje vode u industriji i urbanim sredinama u današnje vrijeme, upotrijebljena voda je opterećena različitim organskim i anorganskim tvarima, odnosno onečišćenjima, koja se potom ispuštaju se u vodotoke, jezera ili mora. Istraživanja pokazuju da se te vrste tvari i onečišćenja ne mogu ukloniti iz voda standardnim metodama obrade voda te se intenzivno radi na uvođenju i primjeni membranskih i drugih modernih postupaka obrade voda radi što učinkovitijeg njihovog uklanjanja. Na taj se način dobiva voda visoke kakvoće te se zadovoljavaju se vrlo strogi zakonski standardi o kvaliteti vode. S druge se strane otpadna voda (procesna, industrijska, komunalna) ponovno vraća u proces, iskorištava za neke druge svrhe (navodnjavanje) ili ispušta u vodeni prijamnik bez posljedica. Sve zbog razvoja svijesti o potrebi očuvanja kvalitete vode u prirodi i poticanja razvoja i financiranja tehnologija obrade otpadnih voda koje će omogućiti zaštitu vodenih ekosustava i održivi razvoj ljudske civilizacije. Jedna od novih tehnologija za obradu komunalnih i industrijskih otpadnih voda je tehnologija membranskog bioreaktora koja koristi kombinaciju biološke obrade aktivnim muljem s membranskim procesom filtracije (ultrafiltracije ili mikrofiltracije). Povijesno gledajući, najbolje rješenje za obradu otpadnih voda je konvencionalni sustav koji se koristi aktivnim muljem, zbog niske cijene i značajne učinkovitosti. Međutim, tehnološki napreci u razvoju membranskih bioreaktora potaknuti sve strožim zakonskim zahtjevima u pogledu kakvoće pitke, ali i obrađene otpadne vode dobivaju sve veći zamah.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. OTPADNE VODE

Otpadne tvari i energija koje nastaju kao posljedica čovjekovih djelatnosti, a za samog korisnika predstavljaju nekoristan i nepoželjan otpad i nalaze se u tekućem stanju, nazivaju se otpadnim vodama. Tvari se u otpadnoj vodi nalaze u različitom stanju s obzirom na veličinu i kemijsku strukturu, a njihova podjela u otpadnim vodama prema načinu njihovog određivanja prikazana je u **Tablici 1** (Matošić, 2015.). Mikroorganizmi koji se nalaze u vodi za rast mogu upotrebljavati samo otopljenu organsku tvar, jer je suspendirana tvar prevelika da uđe u mikrobnu stanicu te se ona biološki razgrađuje hidrolizom, kataliziranom izvanstaničnim enzimima u manje dijelove, koje onda stanice apsorbiraju i razgrađuju kao otopljene tvari. Suspendirana anorganska i organska tvar u procesu obrade završavaju pomiješane s aktivnim muljem i odvode se zajedno s viškom mulja (Matošić, 2015.). Najveći dio otopljene anorganske tvari odlazi s obrađenom vodom, dok se preostali manji dio ugrađuje u mikrobne stanice. Tu se ponajprije misli na spojeve s dušikom i fosforom ,ali i teški metali mogu završiti na izlazu iz postrojenja kao dio aktivnog mulja što može predstavljati problem kod zbrinjavanja mulja u poljoprivredi. Stoga, radi što boljeg provođenja i praćenja procesa obrade otpadne vode potrebno je poznavati sastav otpadne vode koja dolazi na uređaj**.**

U **Tablici 1.** također su prikazane transformacije i tok tvari iz otpadne vode u procesu biološke obrade otpadne vode pri čemu simbol *S* označava otopljene tvari, a *X* suspendirane. U indeksu simbola se prvo označava biorazgradivost tvari (*b* za biorazgradive, i *I* za inertne organske tvari.) Indeks *IO* označava anorganske tvari (od engleskog „inorganic“). Za označavanje koncentracija u ulaznoj vodi (influentu) upotrebljava se indeks *i*, a za označavanje izlazne obrađene vode (efluenta) indeks *e*. Koncentracije tvari u bioreaktoru označene su indeksom *B*. dok su ukupne suspendirane tvari označene kao TSS (engl. *total suspended solids*). Oznakom ISS (engl. *inorganic suspended solids*) označena je ukupna anorganska suspendirana tvar, a oznakom VSS ili žareni ostatak (engl. *volatile suspended solids*) (Matošić,2015.).

Tablica 1. Transformacija i tok tvari iz otpadne vode u procesu biološke obrade otpadne vode

<table>
<tr><th colspan="3">Otpadna voda</th><th colspan="2">Proces</th><th colspan="2">Mulj</th></tr>
<tr><td rowspan="6">Organske tvari</td><td rowspan="3">Otopljene</td><td>Nerazgradive(S_{Ii})</td><td colspan="4">Odlaze u efluent</td></tr>
<tr><td>Biorazgradive(S_{bi})</td><td colspan="2">Prevode se u biomasu</td><td>TSS(MLSS)</td><td rowspan="3">VSS (MLVSS)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Suspendirane</td><td>Biorazgradive(X_{bi})</td><td colspan="2">Prevode se u biomasu</td><td rowspan="4"></td></tr>
<tr><td>Nerazgradive(X_{Ii})</td><td colspan="2">Spajaju se s muljem</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Anorganske tvari</td><td colspan="2">Suspendirane(X_{IOi})</td><td colspan="2">Miješaju se s muljem</td><td rowspan="3">ISS</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Otopljene</td><td>Mogu se istaložiti</td><td colspan="2">Miješaju se s muljem</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Biološki aktivne</td><td rowspan="2">Prevode se u</td><td>Krutine</td></tr>
<tr><td>Plin</td><td colspan="2">Izlazi kao plin</td></tr>
<tr><td>Biološki inertne i ne mogu se istaložiti</td><td colspan="4">Odlaze u efluent</td></tr>
</table>

Tri najzastupljenija elementa organskih tvari koje se nalaze u otpadnim vodama su ugljik, kisik i vodik ,a često su u otpadnim vodama u značajnim količinama zastupljeni spojevi s dušikom i fosforom. Organska tvar u komunalnim otpadnim vodama je najčešće mješavina proteina (40-60%), ugljikohidrata (25-50%), ulja i masti (8-12%) te u manjoj mjeri zastupljenih različitih sintetskih organskih molekula (Matošić,2015). Najčešće metode za određivanje organskih tvari, bez obzira na njihov sastav u vodi jesu:

- **kemijska potrošnja kisika** (KPK) - predstavlja utrošak $K_2Cr_2O_7$ potreban za oksidaciju organske tvari u vodi izražen kao mg O_2/L. Oksidaciji s $K_2Cr_2O_7$ podliježe 95 do 100 % prisutne organske tvari. Oksidaciji ne podliježu samo pirol i piridin derivati, amonijak i neki ugljikovodici poput npr. benzena i njegovih homologa. Oksidaciju organskih spojeva koji teže oksidiraju (npr. octena kiselina, alkohol, aminokiseline) potpomaže Ag_2SO_4 koji se koristi kao katalizator**.** Višak kalijevog bikromata koji zaostaje nakon oksidacije, titrira se s feroamonijevim sulfatom ($FeSO_4x(NH_4)_2SO_4$) ili se mjeri intenzitet obojenja preostalog kalijevog bikromata. KPK se u praksi ne izražava kao utrošak kalijevog bikromata, nego kao teoretski utrošak kisika (O_2) za oksidaciju. Razlog tome je što pri obradi otpadne vode bakterije za oksidaciju troše kisik, a mnogo je lakše i jasnije izražavati KPK kao utrošak kisika (Matošić,2015.).
- **biološka potrošnja kisika (BPK_5)-** predstavlja količinu kisika otopljenog u vodi koju potroše mikroorganizmi prisutni u vodi za 5 dana (120 h +/-1 h) inkubacije pri 20°C +/-0,5°C. BPK_5 se određuje iz razlike koncentracija kisika na početku i na kraju inkubacije. Koncentracija kisika odredi se metodom po Winkleru ili

kisikovom elektrodom. Budući da u većini slučajeva mikroorganizmi za 5 dana potroše sav otopljeni kisik prisutan u otpadnoj vodi, uzorak vode je potrebno razrijediti vodom obogaćenom kisikom u kojoj su otopljeni biogeni elementi. Inkubacija se provodi u mraku da se spriječi rast algi, pri pH 6,5-7,5. Poželjno je da u uzorku nakon 5 dana inkubacije ostane više od 2 mg/L O_2. Biološka potrošnja kisika se onda izračuna prema jednadžbi:

$$BPK_5[mgO_2L^{-1}] = f_R \times \left(\gamma_{O_{2p}} - \gamma_{O_{2k}}\right)$$

- gdje su:
- $\gamma_{O_{2p}}$= koncentracija kisika u uzorku na početku
- $\gamma_{O_{2k}}$= koncentracija kisika u uzorku nakon 5 dana
- f_R= faktor razrjeđenja uzorka V_{boce}/V_{uzorka}.

BPK test ima mnoga ograničenja u točnosti i reproducibilnosti, ali se u praksi uvijek koristi jer:

- ✓ određuje količinu kisika koji je potreban za biološku stabilizaciju organske tvari,
- ✓ daje dobro predviđanje o veličini potrebnog uređaja za obradu,
- ✓ dio je svih zakonskih propisa koji se tiču otpadnih voda i limita za njihovo ispuštanje i
- ✓ dobra je mjera za određivanje učinkovitosti procesa biološke obrade (Matošić, 2015.).

- **ukupni organski ugljik (TOC)** određuje se pomoću uređaja za određivanje koji određeni volumen uzorka spale u peći te na izlazu iz peći mjere koncentraciju nastalog CO_2. Da bi se uklonio anorganski ugljik prisutan u vodi u obliku karbonata, potrebno je uzorak prethodno zakiseliti i prije mjerenja otpliniti nastali CO_2. Mjerenje TOC-a je najbolja metoda jer direktno mjeri količinu organskog ugljika u uzorku, dok KPK i BPK metode mjere količinu organskih tvari indirektno. Glavni problem kod TOC vrijednosti je što se mjeri samo koncentracija organskog ugljika, a ne i oksidacijsko stanje ugljika u organskim spojevima. Oksidacijsko stanje ugljika u organskim spojevima može biti od -4 kao u molekuli metana CH_4 do +3 kao u molekuli oksalne kiseline (COOH)2. Za oksidaciju metana treba više

kisika po molu nego za oksidaciju oksalne kiseline. Budući da je cilj biološke obrade oksidacija organske tvari, važnije je znati koliko je potrebno kisika za njezinu oksidaciju nego koliko ugljika ona sadrži. Iz navedenog razloga se za određivanje organske tvari u otpadnim vodama češće koriste KPK i BPK vrijednosti jer se njihovim određivanjem može se dobiti dovoljno podataka za dobro vođenje procesa obrade otpadne vode. Tipični omjeri KPK, BPK i TOC vrijednosti za komunalne otpadne vode prikazani su u **Tablici 2** (Matošić,2015.).

Tablica 2. Omjeri KPK,BPK i TOC za stupnjeve biološke obrade vode

	BPK/KPK	**BPK/TOC**
Neobrađena voda	0,3-0,8	1,2-2,0
Nakon primarne obrade	0,4-0,6	0,8-1,2
Nakon sekundarnog druženja	0,1-0,3	0,2-0,5

Otpadne vode se s obzirom na podrijetlo mogu podijeliti na: kućanske, industrijske, otpadne vode stočnih uzgajališta te otpadne vode odlagališta otpada.

- **Kućanske otpadne vode** se nazivaju još i komunalne, gradske ili fekalne otpadne vode, jer nastaju u kućanstvima, ugostiteljskim objektima, uslužnim i drugim neproizvodnim djelatnostima. Njihovo temeljno svojstvo je biološka razgradivost, što znači da sadrže visoke udjele organskih tvari koje se počinju u vodi razgrađivati čim u nju dospiju. Sastav otpadne vode iz kućanstva je različit i ovisi načinu života, klimi, vodoopskrbnom sustavu i nizu drugih čimbenika, a ujedno obiluju i brojnim mikroorganizmima - bakterijama i virusima (kolif. bakt. po stanovniku cca 2,5 x 10^{12})**.** Temperatura kućanskih otpadnih voda povišena je u usporedbi s vodom iz vodoopskrbnog sustava (16 - 20°C) zbog uporabe tople vode u kuhinjama i kupaonicama te u kanalizacijskom sustavu zbog procesa biorazgradnje (ubrzavaju se biološki procesi).



Slika 1. Ispust kućanskih otpadnih voda

- **Industrijske otpadne vode** nastaju pri različitim tehnološkim postupcima i proizvodnji energije u industriji, a njihov sastav ovisi o procesu u kojima su nastali**.** Mogu se podijeliti na biološki razgradive i biološki nerazgradive. Biološki razgradive su one otpadne vode koje se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom (npr. iz nekih prehrambenih industrija), dok su biološki nerazgradive one otpadne vode koje se moraju podvrgnuti prethodnom postupku pročišćavanja prije miješanja s gradskom otpadnom vodom (npr. iz kemijske, farmaceutske, metalne industrije).



Slika 2. Ispust industrijske otpadne vode

- **Otpadne vode stočnih uzgajališta**, kao i što im i sam naziv kaže, su vode koje potječu s farmi svinja, goveda, peradi i drugih životinja, a u njima su prisutni sastojci koji su većinom biorazgradivi**.**

- **Otpadne vode odlagališta smeća** se često nazivaju i "procjedne otpadne vode" i sadrže visoke koncentracije različitih biološki teško razgradivih sastojaka. No postoje i vode koje se uvjetno mogu nazvati otpadnim vodama, a one uključuju: oborinske vode (padaline) i rashladne vode. Oborinske vode su vode koje sadrže onečišćenja iz atmosfere i zemljišta. Prolaskom kroz atmosferu iznad industrijskog područja dolazi do otapanja plinovitih sastojaka iz onečišćenog zraka u kapljicama vode i ti plinoviti sastojci daju vodi nisku pH vrijednost. Atmosferska se voda u vidu padalina spušta na tlo, a takve vode se nazivaju "kisele kiše". Rashladne vode su vode koje se upotrebljavaju u industriji za hlađenje postrojenja odnosno za odvodnju viška topline i u njima je prisutno "toplinsko onečišćenje". Industrijske i kućanske otpadne vode sadrže velike količine tvari organskog i anorganskog podrijetla, pa ih je prije ispuštanja u okoliš potrebno obraditi i pročistiti. Za razliku od njih, oborinske i rashladne vode koje ne sadrže značajnu količinu opasnih tvari uglavnom se mogu izravno puštati u vodene tokove .

2.2. OBRADA OTPADNIH VODA

Obrada otpadnih voda predstavlja procese pročišćavanja voda u cilju ponovne upotrebe ili ispuštanja u vodotoke. Pročišćavanje otpadnih voda je usko povezano sa standardima i / ili očekivanja koja su postavljena za kvalitetu efluenta. Procesi pročišćavanja otpadnih voda su dizajnirani za postizanje poboljšanja u kvaliteti otpadnih voda. Različiti postupci pročišćavanja se provode u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda i njihov je zadatak da uklone:

- ✓ **Suspendirane tvari,** čestice koje mogu začepiti kanale kada se talože pod djelovanjem sile teže.
- ✓ **Biorazgradive organske tvari** koje mogu poslužiti kao "hrana" za mikroorganizme. Mikroorganizmi ih mogu kombinirati s kisikom iz vode u cilju dobivanja energije koja im je potrebna za rast i razmnožavanje. No nažalost, taj je kisik također potreban ribama i drugih organizama koji obitavaju u rijekama.
- ✓ **Patogene bakterije** i druge organizme koji uzrokuju različite bolesti.
- ✓ **Hranjive tvari**, odnosno spojeve nitrata i fosfata koje uzrokuju eutrofikaciju vodnih cjelina te mogu dovesti do visoke koncentracije neželjenih algi.

Pod pročišćavanjem otpadnih voda se podrazumijeva odvajanje krutine od tekućina, odvajanje kapljevina od vode, odvajanje plinova iz vode te smanjenje broja mikroorganizama, a provodi se fizikalnim radnjama te kemijskim i biološkim postupcima.

Obrada otpadne vode obuhvaća provedbu postupaka: prethodne (preliminarne) obrade, primarne obrade, sekundarne obrade (biološka obrada) i tercijarne obrade (Glancer-Šoljan i sur., 2001.).

Prethodna obrada otpadne vode uključuje postupke odstranjivanja krupnih tvari (plivajuće i raspršene) iz otpadne vode koje ometaju rad crpki te začepljuju cjevovode. Odstranjivanje se vrši primjenom grubih i finih rešetki. Otpadne vode se tijekom dana mogu mijenjati po sastavu i količini te je prije postupka primarne obrade otpadne vode potrebno izjednačiti sastav vode. Izjednačavanjem sastava otpadne vode smanjuje se mogućnost pojave „protočnog vala“ (povećana količina otpadne vode) koji može uzrokovati ispiranje mikroorganizama iz pahuljica aktivnog mulja i ispiranje pahuljica aktivnog mulja iz sustava obrade otpadne vode (Glancer-Šoljan i sur., 2001.).

Primarna obrada otpadne vode uključuje odstranjivanje zrnatih (šljunak, pijesak), plivajućih (masti i ulja) i suspendiranih čestica. Odstranjivanje se temelji na zakonitostima taloženja za

zrnate i pahuljaste čestice te isplivavanja za plivajuće čestice. Za odstranjivanje zrnatih čestica rabi se pjeskolov, plivajuće čestice odstranjuju se na uređaju koji se naziva mastolov, a za uklanjanje suspendiranih čestica primjenjuje se primarni taložnik. Istaložene suspendirane čestice iz primarnog taložnika odstranjuju se kao ugušćeni primarni mulj.

Primarnom obradom smanjuje se organsko onečišćenje otpadne vode 30 – 40% od vrijednosti neobrađene otpadne vode. Ako otpadna voda pokazuje kolebanja pH vrijednosti potrebno je provesti postupak neutralizacije. Neutralizacijom se pH vrijednost podešava na vrijednost povoljnu za odvijanje bioloških procesa razgradnje sastojaka iz vode (Glancer-Šoljan i sur., 2001.).

Sekundarna (biološka) obrada otpadne vode je postupak obrade otpadne vode koji slijedi nakon prethodne i primarne obrade otpadne vode, a uključuje procese za uklanjanje biorazgradivih tvari koji se temelje na biološkim i fizikalno-kemijskim postupcima obrade.

Tercijarna obrada otpadne vode provodi se kada je neophodan visok stupanj pročišćavanja vode te osigurava daljnje uklanjanje organskog opterećenja, suspendiranih, hranjivih ili toksičnih tvari (uklanjanje dušika i fosfora, postojane organske tvari, teških kovina i otopljene anorganske tvari). Tercijarnom obradom uklanjaju se boje, mirisi, okus vode, mikroorganizmi, koloidi i neke otrovne tvari koje mogu biti štetne za žive organizme u vodi. Postupci obrade se baziraju na fizikalnim (cijeđenje, apsorpcija i membranski postupci), kemijskim (kemijsko obaranje, ionska izmjena, oksidacija i redukcija, dezinfekcija) te biološkim postupcima (uklanjanje dušika i fosfora) (Tedeschi, 1997.).

2.3. TEHNOLOGIJA MEMBRANSKIH BIOREAKTORA (MBR)

2.3.1. Razvoj i primjena membranskih bioreaktora

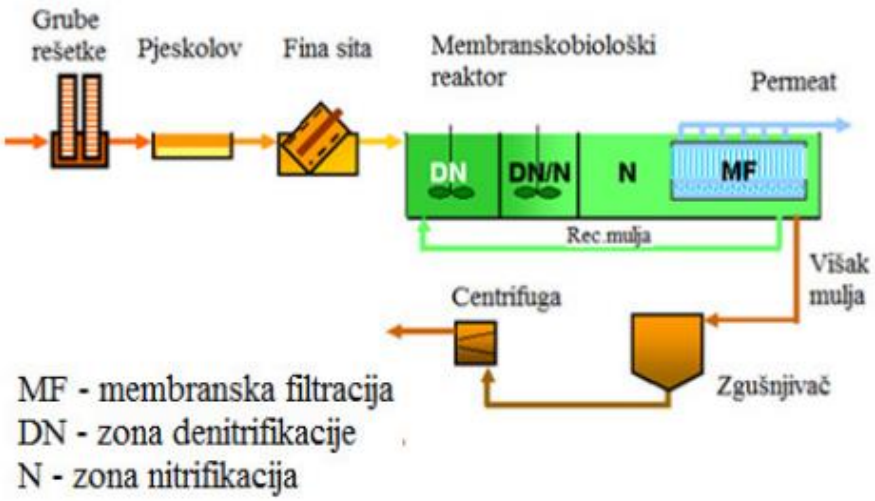
Prvi membranski bioreaktor koji se pojavio na tržištu krajem 60-tih godina proizvela je kompanija Dorr –Oliver Inc. (USA) kao pilot uređaj za tretman komunalnih otpadnih voda (Bemberis i sur., 1971). Uređaj se zasnivao na ultrafiltraciji (UF) kroz membranska platna s visokim radnim tlakovima (3-5 bara) i za manje protoke (fluks do 17 L/m^2h). Uređaj se sastojao od ulazne rešetke, biološkog reaktora i polimernih membranskih platna sa otvorima pora (0,003 - 0,010 μm). Uređaj je bio dimenzioniran na 2,7 m^3/dan i testiranja su trajala

godinu dana. Rezultati su bili zadovoljavajući, ali evidentirani su problemi s protokom kroz membranska platna (Stephenost i sur., 2000). Bez obzira na mane, prvi MBR uređaj je uspio promovirati novu tehnologiju pročišćavanja otpadnih voda kombinirajući tehnologiju pročišćavanja aktivnim muljem s tehnologijom membranske filtracije. Licenca na uređaj i daljnja istraživanja su dana japanskoj tvrtki Sanki Engineering iz Tokia koja je u periodu od 1974. do 1987. godine instalirala prvih 20 MBR uređaja (Stephenson i sur., 2000) na japanskom tržištu. Prvi MBR sustavi su razvijani isključivo kao uređaji kod kojih su membrane bile spojene u toku «sa strane» tzv. „side-stream" konfiguracija, za razliku od današnjeg trenda češće primjene MBR uređaja kod kojih su membrane uronjene u bioreaktore. Krajem 80-tih godina, počinju sve veća istraživanja u primjeni membrana za pročišćavanje otpadnih voda, tj. u sklopu MBR uređaja. Tako se u Japanu izvode testiranja s uronjenim membranskim modulima (Yamamoto i sur., 1989) instaliranim u MBR uređaj sa membranskim šupljim vlaknima koji su bili direktno uronjeni u bioaeracijski bazen. Također, na američkom tržištu, u istom periodu kompanija Thetford System razvija model MBR uređaja po nazivom Cycle-Let sa tokom sa strane (side – stream) u namjenu recikliranja otpadnih voda, dok kompanija Zenon Environmental (Kanada) testira svoje prve membranske uređaje sa šupljim vlaknima uronjenim u bazene („immersed" iMBR). Tako se na tržištu Sjeverne Amerike pojavljuje prvi iMBR uređaj sa uronjenim membranskim šupljim vlaknima pod nazivom ZenoGem (Judd, 2006).

Početkom 90-tih godina, u Japanu, dolazi do tehnološkog i industrijskog napretka MBR procesa, u smislu primjene potopljenih membranskih modula s primjenom ravnih membranskih platna (Flat Sheets, FS). Uređaji su dizajnirani na manje radne tlakove, smanjenom potrošnjom energije, sistemom filtracije izvana – unutra, rastresanjem i propuhivanjem membrana u cilju smanjenja začepljivanja. Modele je počela ispitivati japanska kompanija Kubota i prvi pilot uređaj je instaliran i testiran 1990. u Hirošimi s protokom od 25m^3/dan (Judd, 2006). Prvo MBR Kubota pilot postrojenje, izvan Japana, instalirano je 1996. godine u Engleskoj, Kingston Seymour, s ravnim membranskim platnima (FS), kapaciteta 130 m^3/dan sa površinom membrana od 240 m^2 i sa fluksom od 22 L/m^2·h. Uskoro su izgrađena i prva postrojenja u Njemačkoj (Büchel i Rödingen 1999., za 1000 i 3000 ES) i Perthes-en-Gâtinais MBR postrojenje u Francuskoj (1999. za 4500 ES). Samo nekoliko godina kasnije, u studenom 2002. pušteno je jedno od većih MBR postrojenja u Brescia, Italija, sa početnim protokom od 38 000 m/d, koji je poslije povećan na 42 000 m3/d. Razvoj

i primjena MBR tehnologije su se kretali sve brže i 2004. godine, pušten je u pogon najveći MBR uređaj za tretman komunalnih otpadnih voda u Njemačkoj (Kaarst, Nordkanal) sa maksimalnim dnevnim protokom 45 000 m^3/dan, za 80 000 ES.

Shema jednog od najvećih MBR uređaja dana je na **Slici 3.** Linija prerade vode (slika 3) počinje sa prolaskom otpadnih voda kroz grube rešetke otvora 5 mm, zatim influent prolazi kroz aerirani pjeskolov iza čega su instalirane fina sita otvora 0,5 mm. Potom slijedi anoksična zona (gdje se odvija denitrifikacija), a zatim slijede bioaeracijski bazeni u kojima su uronjeni membranski moduli (ultrafiltracija sa šupljim membranskim vlaknima (HF)) (Judd,2006.).



Slika 3. Shema MBR uređaja Nordkanal Kaarst

2.3.2. Aerobna obrada otpadne vode s aktivnim muljem

Aerobna obrada otpadne vode aktivnim muljem predstavlja biološki postupak u kojem aerobni organizmi združeni u mješovitu mikrobnu zajednicu nazvanu aktivni mulj koriste otopljene organske sastojke iz otpadne vode različitog podrijetla uz kisik unesen prozračivanjem s atmosferskim zrakom. Mikroorganizmi spojeve s ugljikom upotrebljavaju kao izvor ugljika i energije, a sastojke s dušikom i fosforom kao hranjive tvari. Aktivni mulj predstavlja prirodnu mješovitu mikrobnu zajednicu koja na zakonitostima simbiotskog djelovanja može istovremeno razgrađivati sastojke prisutne u otpadnoj vodi, a sastoji se od jednostaničnih organizama; kvasca, algi, protozoe, metazoe, pri čemu su najzastupljenije

bakterije. Provedba samog procesa, brzina provedbe procesa, umnažanje mikroorganizama u aktivnom mulju kao i učinkovitost procesa pročišćavanja ovise o nizu čimbenika, a to jesu:

- kakvoća otpadne vode, koja služi kao hranjivi supstrat,
- temperatura,
- otopljeni kisik,
- pH-vrijednost izvanstaničnog okoliša,
- koncentracija toksičnih sastojaka u otpadnoj vodi,
- održavanje mikrobiološke kakvoće i biokemijske aktivnosti mikroorganizama aktivnog mulja i
- provedba i praćenje procesa.

Vođenjem sustava aerobne obrade otpadne vode s aktivnim muljem određena je minimalna koncentracija sastojaka s ugljikom, dušikom i fosforom u omjeru C:N:P = 100:5:1 potrebna za rast i razmnožavanje mikroorganizama. No taj omjer nije isti za sve vrste otpadnih voda, nego ovisi o njihovom podrijetlu.

Iskorištenje organskih sastojaka u prirast biomase mulja je iskustveno poznato i iznosi:

$$Y = \frac{0{,}45\ kg\ biomase\ aktivnog\ mulja}{1\ kg\ KPK\ vrijednosti}$$

odnosno za 1 kg biomase aktivnog mulja potrebno je 2,2(2,5)-3 kg KPK vrijednosti. Kako se u otpadnoj vodi nalaze sastojci različitog podrijetla, organskog i anorganskog, za čiju razgradnju je potreban veći broj vrsta mikroorganizama, otpadna voda se može smatrati višekomponentnim supstratom.

Veći broj vrsta mikroorganizama koji obitava u aktivnom mulju predstavlja prirodnu mješovitu mikrobnu zajednicu koja na zakonitostima simbiotskog djelovanja može istovremeno razgrađivati otopljene sastojke prisutne u otpadnoj vodi.

Aerobna biološka razgradnja organskih sastojaka iz otpadne vode provodi se trima reakcijama, reakcijama oksidacije, sinteze i endogene respiracije:

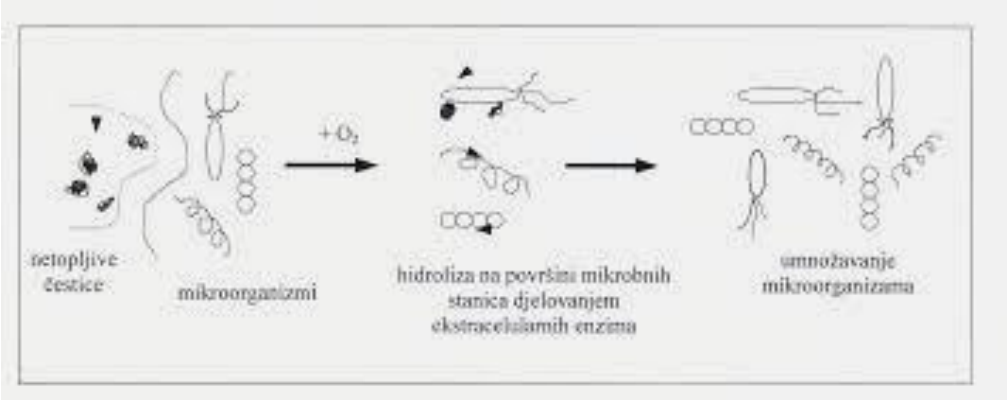
Oksidacija: $C_{18}H_{19}O_9N + 17{,}5O_2 + H^+ \rightarrow 18CO_2 + 8H_2O + NH_4{}^+$

Sinteza: $C_{18}H_{19}O_9N + 0{,}74NH_3 + 8{,}8O_2 \rightarrow 1{,}74C_5H_7NO_2 + 9{,}3CO_2 + 4{,}52H_2O$

Endogena respiracija: $C_5H_7N + 5O_2 + H^+ \rightarrow 5CO_2 + NH_4{}^+ + H_2O$

Istovremeno s razgradnjom jednostavnih organskih sastojaka tijekom biološke razgradnje pomoću aktivnog mulja odvija se i razgradnja složenih sastojaka, primjerice proteina,

procesom hidrolize. Pri tome nastaju sastojci jednostavne kemijske strukture i amonijak, dostupni mikroorganizmima aktivnog mulja kao izvori ugljika i hranjiva za sintezu biomase. Hidrolizom se netopljivi sastojci u otpadnoj vodi (koloidne čestice) prevode u topljive sastojke za što je potrebno dulje vrijeme u odnosu na vrijeme potrebno za biorazgradnju otopljenih sastojaka iz otpadne vode.



Slika 4. Shema odvijanja procesa hidrolize netopljivih čestica u otpadnoj vodi pomoću mikroorganizama aktivnog mulja.

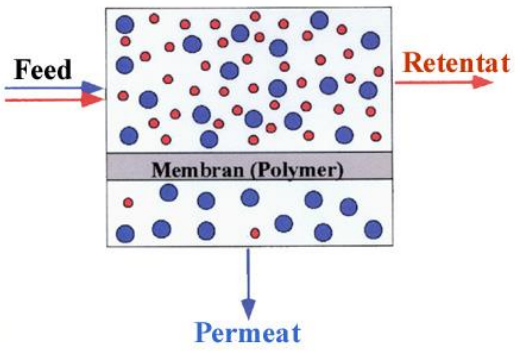
Mikroorganizmi aktivnog mulja pomoću kojih se tijekom aerobne obrade uklanjaju otopljeni sastojci iz otpadne vode održavaju se:

- raspršeni u vodenom okolišu u obliku pahuljica aktivnog mulja,
- na nosačima kao slojevi biomase aktivnog mulja nazvan biofilm.

U pahuljici i biofilmu aktivnog mulja nije ujednačen raspored vrsta mikroorganizama. U površinskom sloju zastupljene su one vrste mikroorganizama koje koriste više kisika za razgradnju sastojaka iz otpadne vode kao supstrata, a središnje (dublje) slojeve pahuljice ili biofilma čine mikroorganizmi koji razgrađuju produkte razgradnje mikroorganizama površinskog sloja ili one sastojke iz otpadne vode za čiju razgradnju je potrebno manje kisika. Mikrobiološka kakvoća aktivnog mulja, odnosno zastupljenost odgovornih vrsta mikroorganizama, njihova aktivnost i sposobnost uvezivanja u zajednicu aktivnog mulja postiže se i održava vođenjem aerobnog procesa po zakonitostima rasta i održavanja biokemijske aktivnosti mikroorganizama aktivnog mulja za aerobni proces uklanjanja otopljenih sastojaka iz otpadne vode. Nakon biološke obrade voda se propušta kroz membrane, koje zadržavaju mikroorganizme i sve zaostale organske i anorganske tvari, a propuštaju vodu visokog stupnja čistoće (Landeka Dragičević, 2016.).

2.4. MEMBRANSKA FILTRACIJA

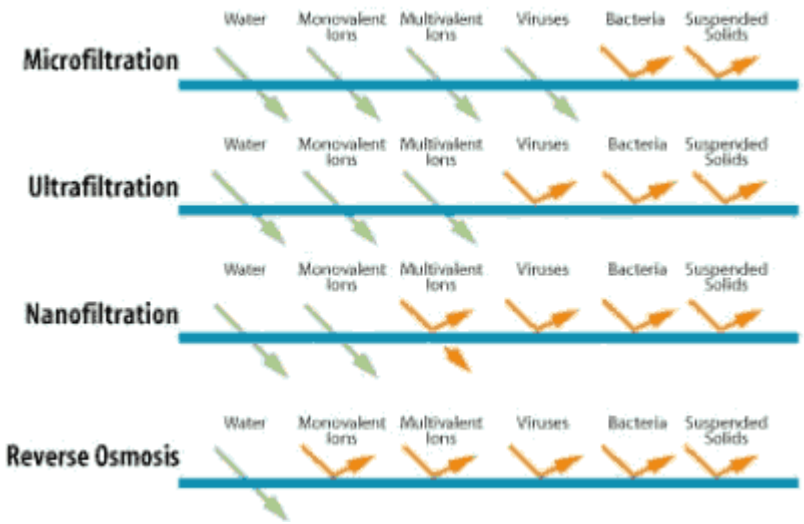
Tisućama godina filtracija se koristi za uklanjanje nečistoća iz vode, kao što je pijesak, zemlja, hrđa i suspendirane tvari. To se postiže propuštanjem onečišćene vode kroz filtarski materijal. Kako voda prolazi kroz ispunu, nečistoće zaostaju na njoj. Iako je primarnu ulogu imala u desalinaciji morske vode, danas predstavlja najznačajniju tehnologiju obrade vode, potiskujući sve do sada primjenjivane tehnologije. Neki od razloga tome su povećana potražnja vode, kakvoća dobivene vode, ne upotrebljavaju kemikalije, na malom prostoru mogu obraditi velike količine vode, zakonska regulativa koja propisuje sve manje maksimalno dopuštene koncentracije, tzv. MDK pojedinih toksičnih spojeva u vodi npr. teški metali, pesticidi itd. Membranski procesi pripadaju grupi separacijskih procesa, čija je osnova primjena polupropusnih membrana u cilju odvajanja sastojaka otopine djelovanjem povišenog tlaka na permeat u kojem se prolazom kroz membranu smanjuje koncentracija otopljenih tvari i retentat ili koncentrat, koji ne prolazi kroz membranu i u kojem se koncentracija otopljenih tvari povećava (**Slika 5**).



Slika 5. Princip djelovanja membranskih procesa

Ovisno o veličini pora membrane i primijenjenom tlaku postoji više tipova membranskih procesa, kako je i prikazano na **Slici 6**:

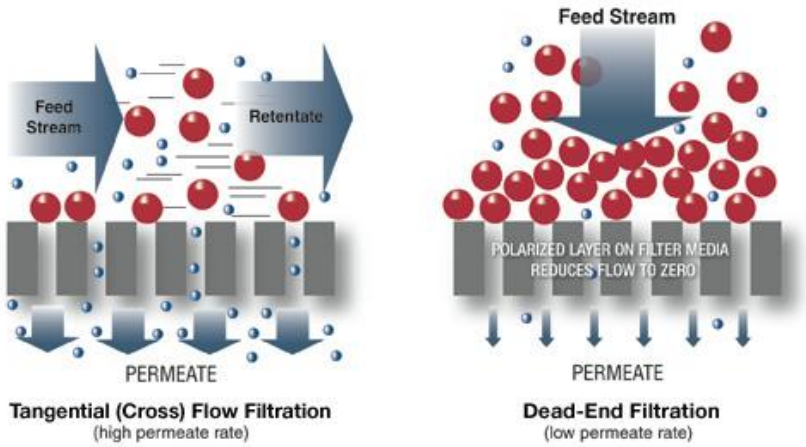
- Mikrofiltracija MF (pore vel. 100-1 000 nm, p= max. 1 bar),
- Ultrafiltracija UF (pore vel. 5-20 nm, p= 1-5 bar),
- Nanofiltracija NF (pore vel. 1-5 nm, p= 5-15 bar),
- Reverzna osmoza RO (pore vel. 0,1-1 nm, p= 15-60 bar) (Matošić,2015.).



Slika 6. Opća podjela membranskih procesa

Kod membranskih procesa filtracija se u načelu može provesti na dva načina (**Slika 7**):

1. **Klasična filtracija (eng. *dead-end filtration*)** je tip filtracije kod kojeg se voda dovodi na membranu pod pravim kutom, sva voda prolazi kroz membranu, pri filtraciji se stvara naslaga filtriranog materijala koja se naziva filtracijski kolač, a začepljena membrana se nakon određenog vremena čisti od nataloženih nečistoća ili baca. Ova filtracija pogodna je kada je filtracijski medij relativno skup, a membrana relativno jeftina, no nedostatak je začepljenje membrane.
2. **Tangencijalna filtracija (eng. *cross-flow filtration*)** je filtracija pri kojoj se dio vode profiltrira kroz membranu, a dio vode zajedno s filtriranom tvari se baca. Dio vode koji prođe kroz membranu naziva se filtrat ili permeat, a dio koji se ne profiltrira koncentrat ili retentat. Odvođenjem koncentrata ili retentata koji sa sobom odnosi filtriranu tvar, značajno se smanjuje stvaranje filtracijskog kolača na membrani, i time produžuje period rada membrane, a ujedno i ukupno vrijeme upotrebe membrane. Tangencijalna filtracija se zato upotrebljava kod procesa gdje je filtracijski medij relativno jeftin, a membrana skupa.



Slika 7. Vrste membranskih filtracija

Očito je da se dva tipa filtracije između ostalog, razlikuju po udjelu vode koja se u procesu profiltrira odnosno iskoristi. Udio vode u ukupnoj ulaznoj vodi koji se profiltrira kroz membranu naziva se iskorištenje membranskog procesa (*Y*) i računa se prema jednadžbi :

$$Y = \frac{Q_p}{Q_u}$$

gdje Q_p predstavlja protok permeata, a $Q_u$protok ulazne vode.

Separacijska moć membrane za odijeljivanje čestica, odnosno filtrirane tvari izražava se pomoću faktora separacije. Faktor separacije membrane (*R*) predstavlja udio filtrirane tvari koja se ukloni filtracijom na membrani i računa se prema jednadžbi:

$$R = \frac{c_u - c_p}{c_u} = 1 - \frac{c_p}{c_u}$$

gdje je $c_u$koncentracija tvari u ulaznoj vodi, a $c_p$koncentracija tvari u permeatu.

Budući da se membrane međusobno razlikuju veličinom, odnosno površinom, za usporedbu brzine filtracije i produktivnosti određene membrane upotrebljava se veličina koja se naziva fluks permeata (*J*) koji se ponekad naziva i specifični protok, a računa se prema slijedećoj jednadžbi:

$$J = \frac{Q_p}{S}$$

Fluks permeata definiran je volumnim protokom medija kroz jedinicu površine membrane (*S*) prema jednadžbi. Iako je SI jedinica fluksa $m\ h^{-1}(m^3 h^{-1} m^{-2})$ najčešće se upotrebljava jedinica$L\ m^{-2} h^{-1}$.

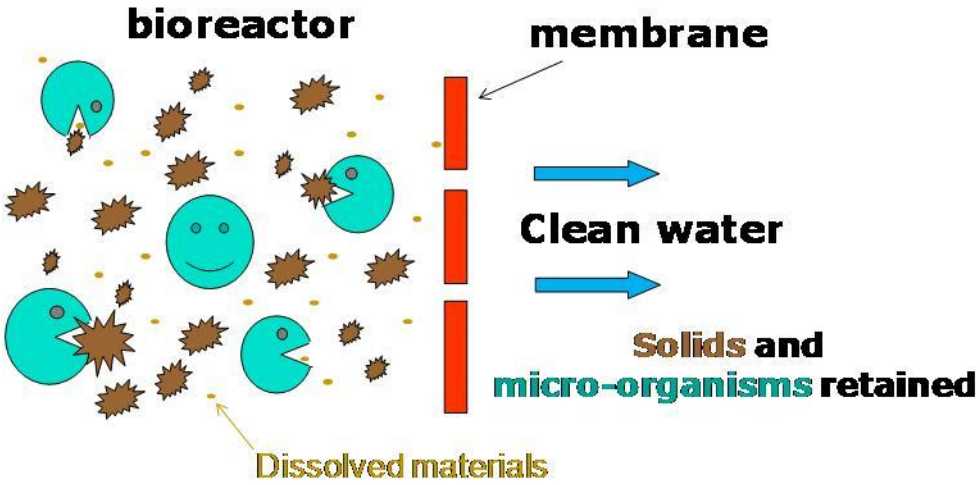
Često se za produktivnost membrane upotrebljava i pojam permeabilnosti membrane (*K*) koja predstavlja fluks permeata po jedinici upotrjebljenog transmembranskog tlaka.

Permeabilnost se najčešće izražava jedinicom $L\,m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$,a prikazuje slijedećom jednadžbom:

$$K = \frac{J}{\Delta p}$$

2.4.1. Membranski bioreaktor

Membranski **B**io **R**eaktor (**MBR**) je sustav koji predstavlja kombinaciju biološke obrade s aktivnim muljem i membranske filtracije u jednom procesu (**Slika 8**). Kod MBR-a se primjenjuju niskotlačne sintetičke membrane (MF ili UF), a vodu koja se dovodi u reaktor potrebno je prethodno pročistiti koristeći rešetke, pjeskolov, mastolov, aerobnu i anaerobna razgradnju. Aeriranjem vode i zadržavanjem optimalne količine aktivnog mulja za rast mikroorganizama u vremenu od 10 do 15 dana u bazenu bioreaktora se razvije dovoljan broj mikroorganizama koji u kratkom vremenu obrade sve organske tvari, koje opterećuju otpadnu vodu. Mehanička predobrada otpadnih voda prilagođena je zahtjevima bioloških procesa koji se odvijaju unutar bioreaktora. Proračuni jedinice za obradu voda izrađeni su za određen broj reaktora uređaja uzevši u obzir karakteristične oscilacije količina i kakvoće dotoka na uređaj, a kako bi karakteristike efluenta na izlazu iz uređaja uvijek bile u granicama zadanih. Nakon biološke obrade voda se propušta kroz membrane, koje zadržavaju mikroorganizme i sve zaostale organske i anorganske tvari, a propuštaju vodu visokog stupnja čistoće. Postignuta kakvoća efluenta bolja je od zakonski propisane, dok se čišćenje separacijskog sustava (MF ili UF membrane) obavlja se povratnim pranjem u kratkim vremenskim intervalima s razrijeđenim hipokloritom.



Slika 8. Shematski opis principa rada MBR-a

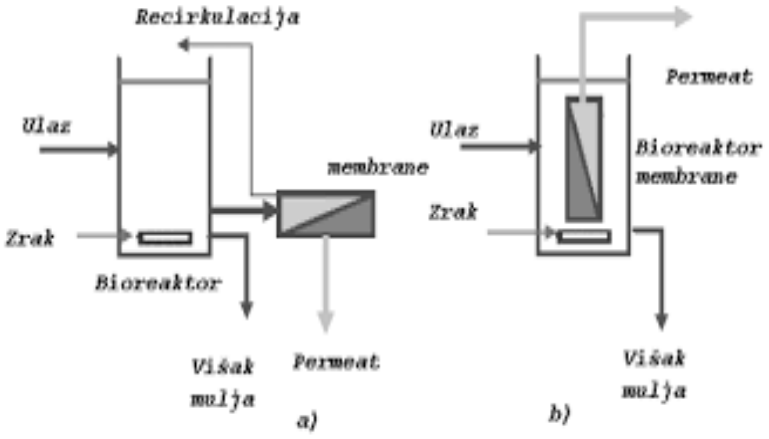
Tablica 3. Zakonski zahtijevana kvaliteta pročišćene vode za ispust u recipijent II kategorije i izlazna kvaliteta pročišćene vode iz MBR uređaja.

Parametar	**Dozvoljena koncentracija za ispuštanje u površinske vode**	**Vrijednosti MBR uređaja**	**Efikasnost MBR uređaja**
BPK_5 (mg O_2/L)	< 25	< 2	95-99%
KPK_{Cr} (mg O_2/L)	< 125	< 20	90-96%
Suspendirana tvar (mg/L)	< 35	< 2	97-99%
Ukupni P (mg/L)	< 1	< 0,5	87-95%
Ukupni N(mg/L)	< 21	< 15	85-96%
Mutnoća (NTU)	< 1	< 1	99,9%
Uklanjanje bakterija (%)			>99,99%

[1] Ovi podaci su samo informativnog karaktera i imaju namjeru prikazati opće sposobnosti membranske tehnologije za obradu voda (http://www.almes-eko.hr/sto-je-mbr).

MBR tehnologija se može uspješno primijeniti kako bi se riješila ograničenja vezana za klasičnu tehnologiju. Klasična biološka obrada aktivnim muljem se provodi u aeracijskom bioreaktoru uz mješovitu mikrobnu kulturu mikroorganizma koji razgrađuju onečišćenja iz otpadne vode. Istaloženi mulj se vraća u bioreaktor dok se višak naraslog mulja koji je nastao tijekom procesa stalno odvodi iz procesa (Matošić,2015.). Konačni produkti procesa su

pročišćena voda i višak mulja, a njihova separacija predstavlja problem. Kako kod klasične obrade nema fizičke prepreke između aktivnog mulja i pročišćene vode kvaliteta izlazne vode je upitna zbog mikrobiološke kontaminacije koja može biti značajna. Za razliku od navedenog, kod MBR-a bakterije u aktivnom mulju razgrađuju i obrađuju organske tvari iz otpadnih voda, a membrana razdvaja bakterije od pročišćene vode te tako zamjenjuje sekundarnu taložnicu koja se koristi kod klasične tehnologije. Za filtraciju i odvajanje biomase od obrađena vode u MBR-u primjenjuju se mikrofiltracijske i ultrafiltracijske membrane čije su veličine pora od otprilike 0,01 µm do 1 µm. Membrane koje se upotrebljavaju postavljaju se na dva osnovna načina i to tako da je membrana ili smještena izvan bioreaktora s kružnim tokom povrata mulja ili uronjena direktno u bioreaktor (**Slika 9**).



Slika 9. Shematski prikaz konfiguracija membranskih bioreaktora: a) membrana smještena izvan biorekatora i b) membrana uronjena direktno u bioreaktor

2.4.2. Membrane membranskog bioreaktora

Membrana je najvažniji dio svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Ova se definicija odnosi na polupropusne membrane i podrazumijeva da postoji razlika kemijskog potencijala između dviju faza. Membrana je

funkcionalan, aktivan, rjeđe pasivan, materijal. Primjenjuje s ciljem odjeljivanja čestica do kojeg dolazi uslijed razlike u njihovoj veličini, obliku ili kemijskoj strukturi. Učinkovitost membrane određena je s dva važna parametra, a to su selektivnost i protok.

2.4.3. Klasifikacija membrana

Membrane možemo klasificirati prema različitim kriterijima, a to jesu:

A. mehanizam separacije,
B. fizikalna morfologija i
C. kemijska priroda.

A) Klasifikacija membrane prema separacijskom mehanizmu

Tri su glavna mehanizma separacije koja ovise o specifičnim svojstvima komponenata koje treba selektivno ukloniti ili zadržati pomoću membrane, a to su:

a) separacija temeljena na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane, tzv. efekt prosijavanja ("sieve " efekt).

Ovdje je riječ o poroznim membranama koje mogu imati makropore čija je veličina >50 nm i nanopore (mezopore) veličine 2-50 nm.

Operacije u kojima dominira ovaj separacijski mehanizam jesu: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i dijaliza (DIA).

b) separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom- tzv. mehanizam otapanja/difuzije. U ovom slučaju govorimo o gustim, tzv. "dense" membranama, a pripadajuće operacije su: permeacija plina, GP, pervaporacija, PV i reverzna osmoza, RO.

c) separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati (elektrokemijski učinak). Pripadajuće membrane su električki nabijene membrane, tzv. ionsko izmjenjivačke membrane (kationske ili anionske), a operacije u kojima dominira ovaj separacijski mehanizam su elektrodijaliza, ED, Donnanova dijaliza, ali i nanofiltracija, NF. Ionsko izmjenjivačke membrane specijalna su vrsta gustih membrana koje su napravljene od gelova jako sklonih bubrenju koji nose fiksan pozitivan ili negativan naboj. Membrane s fiksnim pozitivnim nabojem (npr. –RN3+) nazivaju se anionsko izmjenjivačke membrane i permeabilne su za anione, npr. Cl^-, SO_4^{2-}, a nepermeabilne su za katione. Membrane s

fiksnim negativnim nabojem, (npr. SO_3^-), zovu se kationsko- izmjenjivačke membrane i one su permeabilne za katione, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, a odbijaju anione.

B) Klasifikacija membrana prema morfologiji

S obzirom na poroznost po poprečnom presjeku membrane, razlikuju se anizotropne i izotropne membrane. Anizotropne membrane su membrane karakteristične po različitoj poroznosti po poprečnom presjeku membrane, dakle poroznost aktivnog gornjeg sloja, tzv. „skin" je bitno drugačija od one u podlozi, koja je ujedno znatno poroznija. A mogu biti ili asimetrične membrane (pripravljene od jednog materijala), ili kompozitne, koje su sastavljene najčešće od 3 različita materijala. Izotropne membrane su jednake poroznosti po cijelom presjeku.

C) Klasifikacija membrana prema kemijskoj prirodi

Na membranskom tržištu danas dominiraju organske (polimerne) membrane, za čiju pripravu se koriste različiti polimeri kao što su:

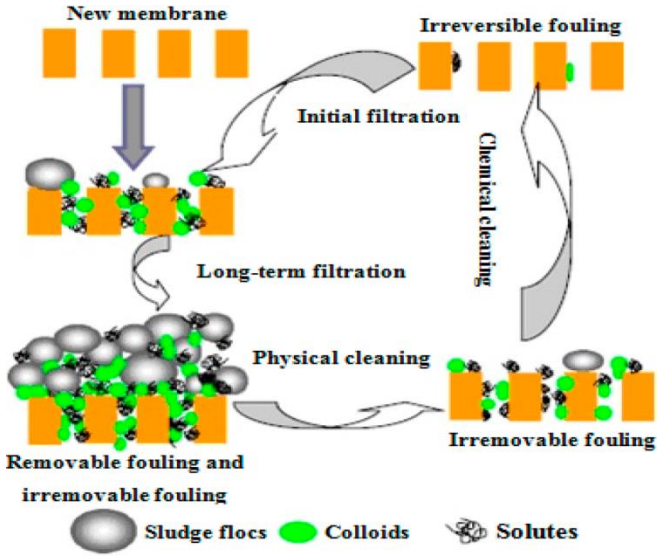
- celuloza i njezini derivati (od njih je počela tehnička primjena 60-tih godina 20. st.)
- aromatski poliamidi (hidrofilni karakter), izvrsnih permselektivnih svojstava, bolja termička i kemijska svojstva i bolja hidrolitička stabilnost od celuloznih estera, ali jako osjetljive na klor i okidativnu degradaciju,
- poliakrilnitril (PAN) (membrane za UF i hemodijaliza),
- polisulfon (PSf) i polietersulfon (PES), hidrofobne UF-membrane sklone adsorpciji, dobrih kemijskih, mehaničkih i termičkih svojstava,
- politetraflouretilen (PTFE), poliviniliden flourid (PVDF), polietilen (PE), polikarbonat (PC), izotaktički polipropilen (PP).

Anorganske membrane su najvećim dijelom keramičke membrane koje se rade najčešće od oksida, nitrida i karbida Al, Zr i Ti. Primjenjuju se za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama jer bi došlo do otapanja polimernog materijala od kojeg je membrana napravljena.

2.4.4. Kontrola začepljivanja membrana

Marin Matošić u svojoj internoj skripti *Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša* (Matošić, 2015.) navodi da je zbog povećanja zahtjeva za kvalitetom obrađene otpadne vode primijećen niz nedostataka membranskih procesa kod obrade onečišćene vode. To se prvenstveno odnosilo na problem začepljenja membrana, dok su problemi s dugotrajnošću upotrebe membrana i s energijom za filtraciju uglavnom uspješno riješeni. Kako začepljivanje membrana i dalje predstavlja značajan problem MBR tehnologije i kao takav posljedično utječe na poskupljenje cijelog procesa, danas se ulažu veliki napori za rješavanje navedenih problema. Zbog toga je vrlo važno poznavati mehanizme začepljenja i njihovu kontrolu kako bi se povećala komercijalna isplativost membranskog bioreaktora. Začepljivanje membrane je kompleksan fenomen koji je određen interakcijama različitih spojeva aktivnog mulja i membrane. Najveći utjecaj na začepljivanje imaju karakteristike komponenti aktivnog mulja, ali i materijal membrane, izvedba modula te način korištenja membrane odnosno samo vođenje procesa. Začepljivanje membrane evidentira se porastom transmembranskog tlaka ili opadanjem količine pročišćene vode na izlazu iz bioreaktora pri konstantnom transmembranskom tlaku. Začepljivanje dolazi najviše do izražaja na početku filtracijskog procesa kada se na membrani stvara prvi sloj neizbježnih nečistoća ili kada su promjene u radnim tlakovima i protocima najveće. Sa stanovišta čišćenja membrane, razlikuju se sljedeće vrste začepljenja membrana (**Slika 10**):

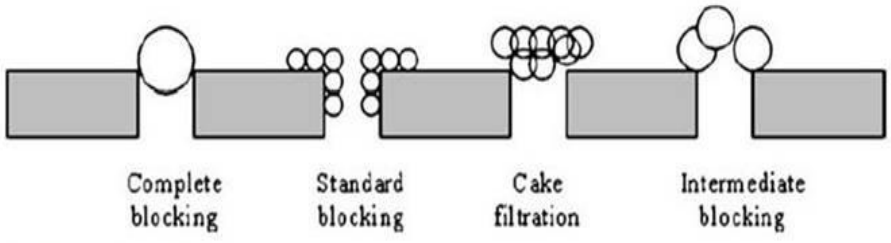
- reverzibilno - uklanja se fizikalnim čišćenjem
- ireverzibilno - uklanjanja se kemijskim čišćenjem
- nepovratno - ne može biti uklonjeno nikakvim čišćenjem.



Slika 10. Prikaz vrsta začepljenja membrana

Fizikalno čišćenje je jednostavna i vrlo kratka metoda koja obično traje do 2 minute, a podrazumijeva proces obustavljanja začepljenja što ne zahtijeva nikakve kemikalije i ne utječe na materijal membrane. Ova metoda čišćenja u MBR sustavima obično se postiže povratnim pranjem vodom ili relaksacijom, što je ustvari zaustavljanje protoka permeata i ostavljanje membrane u aktivnom mulju uz aeraciju. Pri čemu se naslage koje su nastale prilikom filtriranja vode skidaju pod utjecajem aeracije bez protoka koji bi ih privlačio membrani. Ipak fizikalnim pranjem se ne mogu ukloniti sve tvari istaložene na membrani (jače adsorbirane tvari), pa je kemijsko čišćenje puno učinkovitija metoda. Kemijskom čišćenju pristupa se kada materijal na membrani nije moguće ukloniti povratnim pranjem i relaksacijskom metodom. Metoda koja se obično provodi sa natrijevim hipokloritom ili natrijevim hidroksidom za odstranjivanje organskog taloga te upotrebom kiselih otopina za uklanjanje anorganskih taloga. Pranje se provodi uranjanjem membrane u čistu otopinu ili dodavanjem sredstva za pranje u vodu kod povratnog pranja. Talozi koji se ne mogu ukloniti ovim metodama zajedno s promjenama u materijalu membrane (polimerizacija i sl.) stalno polako smanjuju permeabilnost membrane uzrokujući nepovratno začepljivanje, koje raste tijekom godina upotrebe membrane i određuje vijek trajanja membrane. Začepljivanje membrane je uzrokovano interakcijama između membrane i komponenata aktivnog mulja, odnosno adsorpcijom makromolekula i koloida, rastom biofilma na površini membrane, taloženjem anorganskih i organskih otopljenih tvari kao i starenjem membrane**.** Postoji pretpostavka da postoje dva tipa, odnosno procesa začepljivanja, koja se odvijaju zasebno.

Kod prvog tipa začepljivanja dolazi do stvaranja kolača što je posljedica stvaranja taloga suspendiranih čestica na površini membrane, dok je drugi tip povezan s adsorpcijom koloida i topljivih tvari koji su odgovorni za blokiranje pora. Prvo začepljivanje se u teoriji može spriječiti radom pri niskom fluksu i snažnoj aeraciji, a ukoliko do njega dođe može se ukloniti fizikalnim metodama čišćenja. Drugo začepljivanje (adsorpcija koloida i otopljenih tvari) se u principu ne može spriječiti aeracijom pa do adsorpcije dolazi i kada nema protoka vode kroz membranu, dakle samo uranjanjem membrane u suspenziju aktivnog mulja. Takav tip začepljenja se uglavnom može riješiti kemijskim pranjem membrane**.** Najviše pažnje kao mogućem značajnom uzročniku začepljivanja u MBR-u se prepisuje izvanstaničnim polimerima koje izlučuju stanice mikroorganizama (engl. *extracellular polymeric substances*, EPS). EPS su jedna od komponenata aktivnog mulja koja se odnosi na različite tipove makromolekula prisutnih na površini stanica, a najčešće su to ugljikohidrati i proteini**.** Oni su produkti mikroorganizama, potrebni za razvoj mikrobnih nakupina kao što su biofilm i flokule ili kao zaštitni sloj oko same bakterije. Prisutnost EPS poželjno je u klasičnoj obradi aktivnom muljem, jer pomaže pri taloženju, za razliku od MBR sustava gdje sudjeluje u različitim mehanizmima adsorpcije na membranu i povezivanju različitih komponenti aktivnog mulja koje zajedno mogu djelovati kao barijera na protok permeata i uzrokovati značajno začepljivanje.



Slika 11. Mehanizmi začepljivanja membrane

Začepljivanje se očituje kao potpuno blokiranje pora membrane većim česticama, sužavanje pora membrane adsorpcijom manjih molekula te kao stvaranje filtracijskog kolača. Potpuno blokiranje se uglavnom može riješiti fizikalnim metodama čišćenja, a adsorpcija kemijskim pranjem. Stvaranje kolača se može uglavnom sasvim spriječiti izborom odgovarajućih hidrodinamičkih parametara kao što su niski fluks i snažna aeracija. Iako je teško postaviti

generalno pravilo o začepljivanju membrana u MBR-u, može se utvrditi da nivo i priroda začepljenja snažno ovise o tri faktora:

1. karakteristikama biomase
2. karakteristikama membrane
3. uvjetima rada (Matošić, 2015.).

U ranim fazama razvoja membranskog bioreaktora koncentracija aktivnog mulja izražena kao suspendirana tvar (engl. *mixed liquor suspended solids*, MLSS) bila je smatrana glavnim razlogom začepljivanja membrana, međutim kasnija istraživanja pokazuju da je zapravo biomasa uzrok reverzibilnog začepljenja koje se ne mora uklanjati kemijskim čišćenjem. Starost mulja značajno utječe na karakteristike i koncentraciju mulja u bioreaktoru. Održavanje veće starosti mulja dovodi do više koncentracije mulja te sporijeg rasta. Pri većim starostima mulja primijećeno je smanjenje koncentracije izvanstaničnih polimera (EPS), a pri tome i manje začepljivanje membrane**.** Veličina pora, naboj, konfiguracija površine i hidrofobnost membrane također utječu na začepljivanje. Utjecaj veličine pora membrane na začepljivanje značajno ovisi o karakteristikama medija za filtraciju pri čemu glavnu ulogu ima veličina čestica. Više autora pokazalo je da se hidrofobne membrane mnogo lakše začepljuju od hidrofilnih zbog hidrofobne prirode interakcije između membrane i biomase. Potrebno je zato većinu polimernih membranskih materijala (polietilen, polipropilen, polisulfon, poliviniliden fluorid) koji su prirodno hidrofobni, modificirati prikladnim hidrofilnim funkcionalnim grupama. Uvjeti rada reaktora koji mogu utjecati na začepljivanje membrane su brzina tangencijalne filtracije kod membrana s tangencijalnom filtracijom odnosno intenzitet aeracije kod uronjenih membrana, upotrijebljeni fluks vode, prosječno hidrauličko vrijeme zadržavanja i starost mulja (Matošić, 2015.). Uočeno je da na stupanj začepljenja membrane utječu:

- stupanj aeracije-začepljenje se smanjuje pri visokom stupnju aeracije,
- brzina protoka zraka i način strujanja bitno utječu na uklanjanje biofilma koji se stvara na površini membrane,
- turbulentno strujanje zraka unutar membranskog bioreaktora pozitivno utječe na uklanjanje nečistoća koje se nalaze na membrani i sprečava formiranje biofilma i pad protoka odnosno porast tlaka te
- kritične vrijednosti protoka zraka nakon čijeg postizanja svako daljnje povećanje brzine protoka zraka nema pozitivni utjecaj na uklanjanje nečistoća.

2.4.5. Definicija i tipovi membranskih modula

Pod pojmom membranski modul se smatra osnovna jedinica koja sadrži jednu ili više membrana i potpornu građu**.** Pod potpornom građom smatraju se čeone ploče i ostali porozni potporni materijal (slojevi) za skupljanje i izvod permeata, ulazni i izlazni priključci, razdjelnici membrana i ostali potporni materijal potreban za mogućnost rada jedinice nezavisno od ostatka postrojenja (http://www.inovativnaskola.eu/uploads/membranski-procesi.pdf). U svakom modulu razlikujemo:

1. ulaznu ili dobavnu struju,
2. permeat - koji predstavlja produkt, čistu vodu, dio koji je prošao kroz membranu
3. retentat - koji predstavlja koncentriranu vodu, dio koji je membrana zadržala

Konstrukcijom modula nastoji se:

- što bolje iskoristiti aktivna membranska površina,
- postići da ta površina bude što veća u relativno malom volumenu (visoka gustoća slaganja membrana)
- istovremeno postići što veću turbulenciju, dobre hidrauličke uvjete potrebne za smanjenje koncentracijske polarizacije (koncentriranje otopljenih tvari na tlačnoj strani membrane) i smanjenje stvaranja taloga,
- omogućiti lako čišćenje membrana
- postići uvjete pri kojima pad tlaka u modulu ne bude previsok
- da za rad modula nije potrebna ekstenzivna predobradba vode te
- ekonomski prihvatljiva cijena.

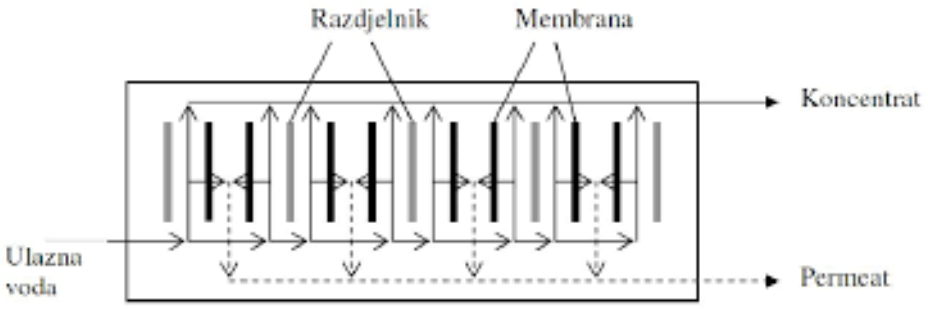
U današnjoj praksi se koriste 4 tipa modula:

a) modul na principu filter preše,
b) spiralni modul,
c) cijevni modul i
d) modul sastavljen od šupljih vlakana.

Svaki od navedenih modula ima svoje prednosti i nedostatke, ali u praksi se najviše upotrebljavaju moduli u obliku spiralnog namotaja i modul sa šupljim vlaknima.

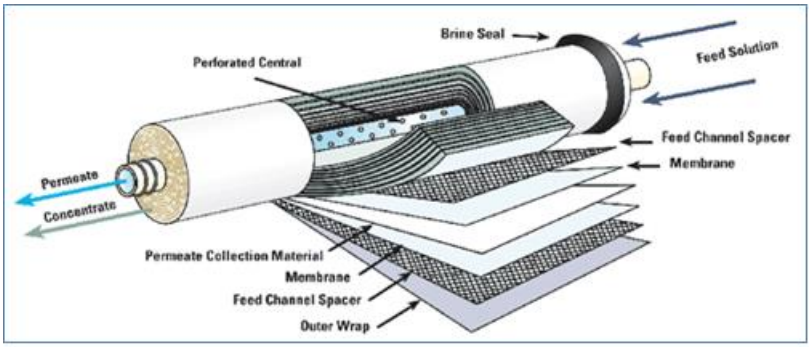
a) **Modul na principu filter preše** (slika 12) sastoji se od niza paralelnih okvira s utorima za odvod permeata. U svakom drugom okviru smještene su plastične ili metalne

podloge i na njih su s obje strane učvršćene membrane, okviri s membranama odijeljeni su dakle, praznim okvirima, kroz koje dolazi napojna voda (*feed*), a čitav snop je smješten u tlačnu posudu. Poznate su izvedbe s okvirima koji sami djeluju kao tlačna posuda.



Slika 12. Shematski prikaz modula na principu filter preše

b) **Modul u obliku spiralnog namotaja** (slika 13) se sastoji od ravnih membrana (*flat*) međusobno odvojenih poroznim nestlačivim potpornim materijalom, gdje ulazna voda (*feed*) struji aksijalno preko membrana, a produkt nakon prolaza kroz membrane i porozni potporni materijal izlazi u cijev za odvod permeata. Obično je po nekoliko parova membrana spiralno namotano oko centralne cijevi (cijevi za odvod permeata).



Slika 13. Modul u obliku spiralnog namotaja

c) **Cijevni modul** (slika 14) može imati dvije varijante: membrana unutar metalne ili ojačane plastične cijevi ili membrana izvan nje. Češći je oblik s membranama unutar perforirane cijevi, kroz koju prolazi dobavna struja pod tlakom, produkt prolazi kroz membranu te izlazi kroz rupice na cijev. Uz dobru mogućnost kontrole

koncentracijske polarizacije velika je prednost cijevnih modula u lakoj izmjeni membrana i jednostavnom čišćenju.



Slika 14. Cijevni modul

d) **Modul sa šupljim vlaknima** (slika 15) sastoji se od šupljih vlakana smještenih u tlačnoj posudi. Krajevi vlakana posebnim su postupkom učvršćeni u čelne ploče od epoksi smole, tako da ulazna struja, koja ulazi u tlačnu posudu, dolazi na snop vlakana izvana, prolazi kroz vlakna, a permeat (čista voda) na čeonim stranama izlazi iz njih ili obratno.



Slika 15. Modul sa šupljim vlaknima

2.4.6. Prednosti i nedostaci membranske tehnologije

Membranska tehnologija predstavlja tehnološko rješenje za obradu otpadnih voda, na temelju slijedećih prednosti:

- kompaktnost i mala tlocrtna veličina uređaja,
- lako vođenje uređaja zbog visoke automatiziranosti i mala ovisnost o ljudskom faktoru,
- mala količina viška mulja i s time povezani troškovi,
- kvaliteta vode je konstantna neovisno o u ulaznim vodama,
- troškovi vođenja uređaja su manji nego kod klasičnih bioloških uređaja,
- potpuno uklanjanje bakterija,
- mogućnost uporabe obrađene vode za potrebe zalijevanja ili kao tehnološka voda,
- nema emisije neugodnih mirisa i buke,
- zbog relativno male veličine uređaja moguća brza izgradnja,
- reducira količinu kemikalija za obaranje fosfora,
- uklanja i sporo razgradivi BPK_5,
- nema rizika gubitka biomase,
- fleksibilan na maksimalne i minimalne dotoke unutar zadanih parametara,
- nije potrebna stalna posada,
- MBR uređaji spadaju u tzv. Green Technology (zelenu tehnologiju),
- mogućnosti izvedbe uređaja podzemno ili nadzemno sa arhitektonskim rješenjima radi uklapanja u okoliš,
- MBR uređaji omogućuju potpuno upravljanje otpadnim vodama (Total Waste Water Management) (http://www.almes-eko.hr/mb-reaktor/prednosti-mbr-tehnologije).

Unatoč svim gore navedenim pozitivnim učincima MBR-a postoje i negativni aspekti MBR-a, a to jesu:

1. Fenomen blokiranja membrana koji uzrokuje pogoršanje i kvantitete i kvalitete obrađene vode, te rezultira većim troškovima obrade. Kada dođe do blokiranja površine membrane, dolazi do pada protoka što dovodi do povećanja operacijskih troškova zbog potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrana i dodatnog rada na održavanju.

2. Fenomen koncentracijske polarizacije koji je nepovoljna, ali i neizbježan. Fenomen koji je vezan naročito uz tlačne membranske operacije pri čemu dolazi do ''koncentriranja'' otopljene tvari neposredno uz membranu, što ima za posljedicu veći osmotski tlak, te potrebu za većim radnim tlakovima.

2.5. OTPADNI MULJ

Tijekom obrade otpadnih voda na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda nalazi se suspenzija sastavljena od tvari različitog sastava i porijekla. Kako je teško analizirati sastav suspenzije, postoje dvije grupe tvari koje su jasno odvojene, a to su otopljene i suspendirane tvari. Otopljene tvari su one koje mogu proći kroz filtar od 0,45 µm, a suspendirane one koje ne mogu. Aktivnim muljem nazivamo sve suspendirane tvari u bioreaktoru bez obzira jesu li žive ili nežive, anorganske ili organske. Suspendirane tvari u bioreaktoru dijelimo na sljedeće grupe:

- žive bakterije,
- ostatke odumrlih bakterija,
- organske razgradive suspendirane tvari koje su došle otpadnom vodom,
- organske nerazgradive suspendirane tvari koje su došle otpadnom vodom i
- anorganske suspendirane tvari koje su došle otpadnom vodom (Matošić, 2015.).

Ako želimo navedene grupe podijeliti na organski i anorganski dio onda ostatke bakterijskih stanica smatramo organskim dijelom, a žive bakterije dijelom organskim (oko 87%) i dijelom anorganskim (oko 13%):

Anorganski dio:

- 13% živih bakterija i
- anorganske suspendirane tvari koje su došle otpadnom vodom.

Organski dio:

- 87% živih bakterija,
- ostaci odumrlih bakterija,
- organske razgradive suspendirane tvari koje su došle otpadnom vodom i
- organske nerazgradive suspendirane tvari koje su došle otpadnom vodom (Matošić, 2015.).

Postoje različite vrsta mulja čija količina i sastav ovise o mjestu nastajanja u tehnološkom postupku kao i o kakvoći vode koja se pročišćava. Što je stupanj pročišćavanja otpadnih voda veći, to su i količine izdvojena mulja veće (Tušar, 2009.).

Primarni mulj nastaje nakon prvog stupnja pročišćavanja, izdvojen iz primarnog ili prethodnog taložnika. Sadrži anorganske (pijesak, glinu, karbonate) i organske tvari koje mogu biti lako razgradive (masti, bjelančevine, ugljikohidrati) i teško razgradive (vlakna, gume i dr.), te žive organizme (virusi, paraziti, bakterije i dr.) (Tušar, 2009.).

Biološki mulj (aktivni mulj) nastaje tijekom sekundarne obrade izdvojen iz bioreaktora i nakon provedbe procesa aerobne ili anaerobne razgradnje otopljenih organskih tvari. Ovaj mulj razlikuje se od primarnog mulja po svom mikrobiološkom sastavu, budući da sadrži žive mikroorganizme odgovorne za pročišćavanje vode, kao i njihove ostatke. Količina nastalog mulja ovisi o vrsti uređaja, starosti mulja, unosu zraka i dr. (Tušar, 2009.).

Tercijarni mulj nastaje kao nusprodukt nakon trećeg stupnja pročišćavanja, onda kada je tercijarna faza odvojena. Sadrži ostatke reakcija dodanih kemikalija s vodom i njenim sadržajem (pri koagulaciji), zatim adsorbente sa sastojcima adsorbiranim iz otpadnih voda, alge i drugo, ovisno o primijenjenom postupku (Tušar, 2009.).

2.5.1. Postupci obrade mulja

Vrlo važan dio obrade otpadne vode je i proces obrade i odlaganja mulja. Ovisno o tipu otpadne vode u procesima tretmana otpadnih voda nastaju različite vrste otpadnih muljeva. Temeljni ciljevi obrade otpadnog mulja su smanjenje volumena u svakoj fazi obrade kako bi se smanjili troškovi daljnje obrade i prijevoza obrađenog mulja i nadziranje razgradnje otpadne tvari radi sprječavanja neželjenih utjecaja na okoliš pri konačnom odlaganju (Vouk i sur., 2010.). Postupci obrade mulja uključuju:

1. Kondicioniranje (poboljšavanje svojstava) je pripremni postupak za proces zgušnjavanja mulja i odvajanja vode iz njega. Način kondicioniranja ovisi o daljnjim procesima njegove obrade, a razlikuju se: kemijsko kondicioniranje mulja, kondicioniranje mulja zagrijavanjem i kondicioniranje mulja zamrzavanjem.
2. Zgušnjavanje je najjednostavniji fizikalni proces uklanjanja vode iz mulja, postupak se provodi gravitacijski, procesi su isplivavanje i taloženje.

3. Odvodnjavanje je postupak uklanjanja vode iz mulja. Odstranjivanje vode se može postići prirodnim cijeđenjem i ishlapljivanjem na poljima za sušenje mulja, mehaničkim cijeđenjem na vakuumskim ili tlačnim cjediljkama te na centrifugama za mulj (Tušar, 2009.).
4. Stabilizacija je postupak koji ometa, smanjuje ili sprječava daljnje truljenje mulja. Truljenje mulja je aerobna ili anaerobna razgradnja organske tvari uz pomoć mikroorganizama. Stabilizacijom mulja smanjuje se broj patogenih mikroorganizama i neugodan miris (Tedeschi, 1997.). Razlikujemo kemijsku, toplinsku i biološku stabilizaciju.
5. Kompostiranje je najjednostavniji postupak pri kojem se stvaraju naslage mulja na otvorenom koje je potrebno premetati dva do tri puta tjedno da bi vanjski dijelovi došli u sredinu i obrnuto. U srednjim dijelovima događa se anaerobna razgradnja. Kod kompostiranja je potreban kisik, voda i hranjive tvari te mikroorganizmi koji provode razgradnju organske tvari do anorganske tvari (Tedeschi, 1997.).
6. Toplinsku obradu. Toplinskom obradom mulja uklanjaju se organske tvari iz mulja te zaostaje samo anorganski ostatak odnosno pepeo. Osnovni cilj toplinskih procesa obrade mulja je iskoristiti energiju pohranjenu u mulju i minimizirati štetni utjecaj na okoliš, kako bi se zadovoljili sve stroži standardi zaštite okoliša (Dennis i sur., 2005.). Toplinska obrada mulja se može provesti sušenjem mulja, spaljivanjem mulja, mokrim spaljivanjem mulja te pirolizom.

2.5.2. Zbrinjavanje mulja

Dakle, mulj koji nastaje na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda potrebno je zbrinuti na način koji neće predstavljati opasnost za ljudsko zdravlje i okoliš.

Izbor načina i mjesta konačnog odlaganja je složen te ovisi o:

- svojstvima otpadne vode,
- stupnju i tehnologiji čišćenja otpadne vode,
- svojstvima i količini proizvedenog mulja,
- kapacitetu UPOV-a (uređaja za pročišćavanje otpadnih voda),
- zakonskim propisima,

- mjesnim prilikama i
- troškovima izgradnje i održavanja.

Najčešći postupak zbrinjavanja mulja je stabilizacija mulja putem anaerobne digestije (razgradnje). To biološki je proces razgradnje organskih tvari bez prisustva kisika kojim se smanjuje volumen mulja (iako još uvijek sadrži više od 35 % biorazgradive tvari), kao i broj patogenih mikroorganizama. Kao konačni produkt nastaje bioplin, kojeg čine metan i ugljikov dioksid te nastaje i mala količina biomase anaerobnog mulja. A spaljivanjem mulja se proizvodi toplinska energija koja se onda može pretvarati u druge oblike energije.

Još jedan čest način zbrinjavanja mulja je korištenje mulja u poljoprivredne svrhe ,za koje se mulj dehidrira i dodatkom živog vapna djelomično stabilizira. Tako prerađeni otpadni mulj predstavlja izvor hranljivih tvari za biljke, njime postiže se održivi razvoj, suha se tvar vraća na njezino ishodište -poljoprivredne površine gdje se postiže efekt gnojenja, a služi i za kondicioniranje tla. Njegova primjena je i zakonski regulirana.

Tablica 4. Dopušteni sadržaj teških metala u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 178/04 i 111/06).

Teški metali	**Dopušteni sadržaj teških metala izražen u mg/kg suhe tvari reprezentativnog uzorka mulja**
kadmij	5
bakar	600
nikal	80
olovo	500
cink	2000
živa	5
krom	500

Korištenje mulja kao proizvoda termičke obrade mulja, daje mogućnost ponovne upotrebe mulja i nusprodukata njegove obrade – pepela. Prema tome mulj se može koristi u građevinarskoj industriji-betonskoj i opekarskoj industriji, korištenje pepela pri izgradnji prometnica i u funkciji poboljšanja tla. Lebdeći pepeo koji često sadrži i veće koncentracije teških metala, potrebno je odgovarajuće obraditi prije konačnog odlaganja. Moguć je postupak soldifikacije odnosno miješanja sa cementom i vodom, kako bi se postigli dovoljno čvrsti blokovi koji bi osigurali kemijsku stabilnost. Soldificirani lebdeći mulj konačno bi se odlagao u napuštenim rudnicima ili glinokopima, u svemu prema pravilima odlagališta za opasni otpad(https://www.google.hr/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#). Obrađeni mulj se u konačnosti može odlagati na nadziranim odlagalištima tj. sanitarnim deponijama. No, u zemljama Europske unije nije dopušteno odlaganje mulja s većim sadržajem organske tvari. Zato je takav mulj potrebno podvrgnuti dodatnim postupcima obrade (npr. termičkim) kako bi se smanjila količina organske tvari u mulju.

3. ZAKLJUČAK

Voda predstavlja glavni resurs koji ljudskoj civilizaciji stoji na raspolaganju u ograničenim količinama, a pametno gospodarenje vodom trebalo bi postati navika ljudima iz svih slojeva društva. Otpadna voda predstavlja opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje ukoliko se prije ispuštanja u prirodni recipijent ne obradi odgovarajućim postupcima. MBR-tehnologija koja odgovara i pripada grupi periodičke nestacionarne bioobrade, jedan je od najboljih izbora postupka obrade otpadne vode jer ostali fizikalno-kemijski i drugi podsustavi bioobrade otpadnih voda vrlo teško zadovoljavaju zakonske parametre. Iako je primjena membranske tehnologije za obradu otpadnih voda u svijetu u porastu s nizom svojih prednosti, u obzir se moraju uzeti i osjetljivost MBR uređaja u pogledu održavanja membrana (začepljenje membrana), a zatim i pogonski troškovi koji nisu nimalo zanemarivi, a ujedno predstavljaju faktor ograničenja u primjeni ove tehnologije u procesu obrade otpadnih voda.

4. LITERATURA

1.Benac Č. (2013) *Zaštita okoliša*-skripta. Građevinski fakultet,Rijeka

2. Dennis i sur.,2005. *The kinetics of combustion of chars derived from seweage sludge*.

3. Glancer-Šoljan, M., Landeka Dragičević, T., Šoljan, V., Ban, S. (2002) *Biološka obradba otpadnih voda*, Interna skripta, (Ed. Kugler), Zagreb

4. Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.I.C., Arvin, E. (2002) *Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes.* 3th Ed., Springer, Berlin.

5. Judd, S. (2006) *The MBR book*, Elsevier Ltd., Oxford, UK

6.Landeka Dragičević, T. (2013) *Biotehnologija u zaštiti okoliša*, Interna skripta, Zagreb.

7. Matošić, M. (2015) *Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša*, Interna skripta, Zagreb.

8. Metcalf & Eddy Inc. (1991) *Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse*, 2nd ed., Mc Graw-Hill Book Company, New York.

9. Radjenović, J, Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., Barcelo, D. (2008) *Membrane bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

10. Tedeschi S (1997) *Zaštita voda*: Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb

11. Tedeschi S: *Zbrinjavanje mulja otpadnih voda*, prezentacija. Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za hidrotehniku

12.Tušar B (2009) *Pročišćavanje otpadnih voda*. Kigen d.o.o., Zagreb

13.Tušar B (2004) *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*, CROATIA KNJIGA, Zagreb

14. Vouk i sur., 2001. *Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda*. Građevinar 63 (4)

15. http://www.almes-eko.hr/sto-je-mbr

16. http://water.worldbank.org/shw-resource-guide/infrastructure/menu-technical-options/wastewater-treatment

17. http://www.zelenaenergija.org/clanak/biolosko-prociscavanje-otpadnih-voda/410

18. http://cwg.hr/

19. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/338796.html