

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ PRIMIJENJENA KEMIJA

Ana Marija Damjanović

OBRADA RO/NF RETENTATA
ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

doc. dr. sc. Davor Dolar

izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić – Pavlović

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljujem svom mentoru, profesoru dr. sc. Krešimir Košutiću na pomoći i savjetima te
obitelji i prijateljima na podršci.*

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF):	2
2.1. Reverzna osmoza	2
2.2. Nanofiltracija	4
3. Karakteristike retentata	5
4. Obrada retentata	7
5. Obrada retentata s obzirom na porijeklo:	8
5.1. Obrada retentata iz desalinacijskih postrojenja	8
5.2. Obrada retentata iz postrojenja za obradu otpadnih voda.....	9
5.2.1. Napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced Oxidation Processes, AOP's).....	10
5.3. Obrada retentata iz industrijskih postrojenja	14
6. Tehnologije za obradu RO/NF retentata s ciljem postizanja minimalnog volumena	15
6.1. Membranske tehnologije	15
6.1.1. Tlačne membrane.....	15
6.1.2. Membranska tehnologija na osnovi električnog potencijala.....	19
6.2. Termičke tehnologije	22
6.2.1. Solarno isparavanje	22
6.2.2. Višestruko učinkovita destilacija i kompresija mehaničke pare	23
6.2.3. Koncentratori rasola i kristalizatori	23
6.2.4. Pojačano isparavanje potpomognuto vjetrom	24
6.2.5. Sprej za sušenje.....	24
6.3. Nove tehnologije.....	25
6.3.1. Sustavi s ciljem postizanja minimalnog volumena (Zero Liquid Discharge,ZLD)	25
6.3.2. Nove tehnologije za konverziju soli	27
6.3.3. Napredna osmoza.....	29
6.3.4. Membranska destilacija	31
7. Nova zagađivala	32
7.1. Predložene metode obrade.....	33
7.1.1. Kombinirani MF i RO sustav.....	33
7.1.2. Post AOP obrada nakon RO procesa	33

7.1.3. Obnovljivi izvori energija integriran s elektrodijalizom i adsorpcijom prije RO sustava.....	34
7.1.4. Sustav s pješčanim filtrima ispunjenim otpadnim željezom (Waste-iron-filled sand filter system?) kao post RO proces	34
7.1.5. Integracija solarne energije kao pred- ili kao post- obrada RO procesa	34
8. Zaključak.....	35
9. Literatura	36
10. Životopis.....	37

SAŽETAK

Membranski procesi reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF) imaju široku industrijsku primjenu pri dobivanju pitke vode desalinacijom mora kao i u obradi otpadnih voda. Jedan od problema RO i NF je zbrinjavanje retentata (koncentrata), jedne od izlaznih struja. Membranska tehnologija zahtijeva manje energije u usporedbi s termičkom tehnologijom, ali u slučajevima kada je sastav vode za obradu kompleksniji, primjerice industrijska otpadna voda, korištenje membranskih tehnologija može biti ograničeno. Termičke tehnologije su skupe, koriste značajne količine energije i nisu pogodne za velike protoke. Odabir najbolje dostupne tehnologije za smanjenje volumena retentata ovisi o nekoliko faktora, uključujući sastav vode za obradu, odnosno porijeklo retentata koje može biti iz postrojenja za desalinaciju, iz postrojenja za obradu otpadnih voda te voda iz rudarstva, korištenju energije, troškovima i fazama tehnološkog procesa. Nepravilno zbrinjavanje i obrada koncentrata može rezultirati nepovoljnim učincima na okoliš uslijed visokog saliniteta i prisutnosti fosfora i dušika, organskih zagađivala, uključujući nova zagađivala i tragova anorganske tvari. Strategije za obradu, upravljanje te smanjenje volumena koncentrata koje bi bile ekonomski prihvatljive predmet su intenzivnog istraživanja s ciljem primjene u industrijskom mjerilu. Zagađivala u koncentratu mogu imati utjecaj na ekosustav i kvalitetu vode u blizini mjesta odlaganja koncentrata. S obzirom da svojstva novih organskih zagađivala značajno utječu na učinkovitost metoda za pročišćavanje voda, te s obzirom na veliku toksičnost i postojanost nekih od njih, potrebne su inovativne i ekonomski isplative tehnologije za obradu voda.

Ključne riječi: reverzna osmoza, nanofiltracija, retentat, membranske tehnologije, termičke tehnologije, nove tehnologije

ABSTRACT

Membrane processes reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) have broad industrial application in obtaining fresh water from seawater desalination and waste water treatment. One of the problems of RO and NF processes is the retentate (concentrate) disposal, which is one of the output streams. Membrane technology requires less energy than thermal technology, but in cases where the composition of the water for processing is more complex, for example, industrial waste water, the use of membrane technology is limited. Thermal technologies are expensive, use significant amounts of energy and are not suitable for high flow rates. Choosing the best available technology to reduce the volume of the retentate depends on several factors such as the composition of the water or the source of the retentate which can be a desalination plant, a waste water treatment plant or the water from mining industries. Other factors include energy use, costs and stage of technological development. Improper handling and processing of the concentrate may result in adverse effects on the environment due to high salinity and the presence of phosphorus and nitrogen, organic pollutants, including new contaminants and traces of inorganic substances. Strategies for the treatment, management and reduction of the volume of the concentrate are the subject of intensive research in order to economically apply them on an industrial scale. Contaminants in the concentrate may have an impact on the ecosystem and water quality in the vicinity of the disposal place of the concentrate. Since the properties of new organic pollutants significantly affect the efficiency of the method for purifying water, and given the high toxicity and persistence of some of them, innovative and cost-effective technologies for water treatment are needed.

Key words: reverse osmosis, nanofiltration, retentate, treatment, membrane technologies, thermal technologies, emerging technologies

1. Uvod:

Proizvodnja pitke vode je glavni problem današnjice. Procjenjuje se da je više od jedne milijarde ljudi bez čiste vode za piće i približno 2,3 milijarde ljudi živi u regijama gdje prevladava nestašica vode. Kao rezultat demografske ekspanzije, mnoga područja susreću se s izazovima sve veće potražnje za vodom. Kako bi se nosili s problemom povećane potražnje vode, mnogi opskrbljivači vodom okreću metodi RO desalinacije kojom se postiže maksimalna konverzija od 60%, a NF metodom konverzija od 80% kako bi nadomjestili nestajanje izvora slatkovodne vode. Na globalnoj razini provedba RO tehnologije je znatno porasla u zadnjih 10-tak godina. Osim potrošnje energije, glavni kriterij za provedbu RO tehnologije je odgovarajuća predobrada s ciljem postizanja minimalnog blokiranja membrana, način postizanja minimalne koncentracijske polarizacije radi postizanja veće konverzije, što znači veću količinu permeata (pitke vode) i minimalne količine retentata (koncentrata). Volumen generiranog koncentrata je mnogo veći problem za RO postrojenja u unutrašnjosti, područjima daleko od oceana, mora. Otopljene tvari i nova zagađivala su u većoj koncentraciji u retentatu nego u pojnoj vodi što predstavlja problem kod zbrinjavanja koncentrata. Prije samog zbrinjavanja retentata potrebno je retentat obraditi na najbolji mogući način s obzirom na sastav retentata, kako bi utjecaj na ekosustav bio što manji. Retentat se može obraditi na više načina. Nakon obrade retentata slijedi zbrinjavanje istoga.

2. Reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF)

Procesi nanofiltracije i reverzne osmoze se koriste za desalinaciju vode te se njihov princip rada bazira na membranama. Membrane su najčešće građene od polimernih materijala od kojih se koriste najviše one na bazi poliamida i celuloznih derivata. Površina kontaktnog sloja prijanja uz poroznu strukturu, koja može biti građena od istog materijala kao i kontaktni sloj. Faktori koji utječu na odabir membrane su pH stabilnost, trajanje, mehanička čvrstoća, selektivnost i efikasnost za uklanjanje otopljenih tvari [1]. Nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO) sve se češće koriste u obradi vode, zbog visoke tvrdoće i organski bogate površinske i podzemne vode koju je teško obraditi konvencionalnim metodama. Međutim, jedan od glavnih izazova za NF/RO je zbrinjavanje i obrada retentata.

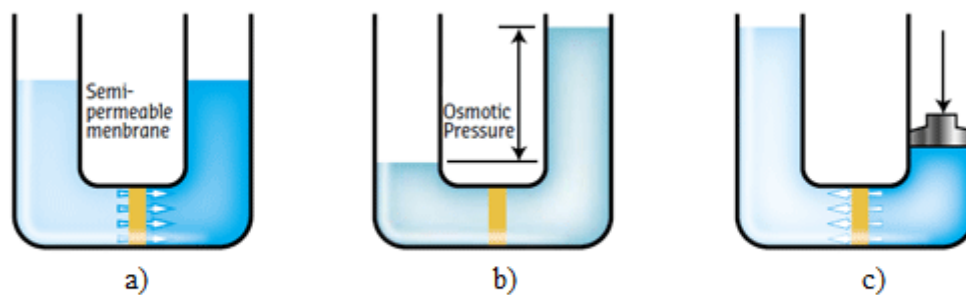
2.1. Reverzna osmoza

Osmoza je proces prolaza fluida kroz polupropusnu membranu pri čemu dolazi do razdvajanja otapala i otopljene tvari. Smjer toka otapala određen je kemijskim potencijalom koji je funkcija tlaka, temperature i koncentracije otopljene tvari. U slučaju da s obje strane polupropusne membrane se nalazi čista voda, neće doći do izmjene tvari kroz membranu jer je kemijski potencijal vode s obje strane jednak. Dodatkom topljive soli s jedne strane membrane dolazi do smanjenja kemijskog potencijala u tom području i voda s druge strane prolazi kroz membranu sve dok se ne postigne jednak kemijski potencijal obje strane. Do ravnoteže dolazi kada se razlika hidrostatskog tlaka, koja je posljedica promjene volumena na obje strane, izjednači s osmotskim tlakom. Primjenom vanjskog tlaka, koji je jednak osmotskom tlaku, na stranu membrane gdje je koncentrirana otopina također dolazi do ravnoteže. Dodatni tlak, odnosno tlak veći od osmotskog, povećati će kemijski potencijal vode u koncentriranoj otopini i uzrokovati prolaz vode iz otopine kroz membranu, na stranu membrane sa čistom vodom koja ima niži kemijski potencijal. Proces prijelaza vode iz

otopine kroz membranu u područje sa čistom vodom zbog djelovanja vanjskog tlaka po iznosu većeg od osmotskog naziva se reverzna osmoza.

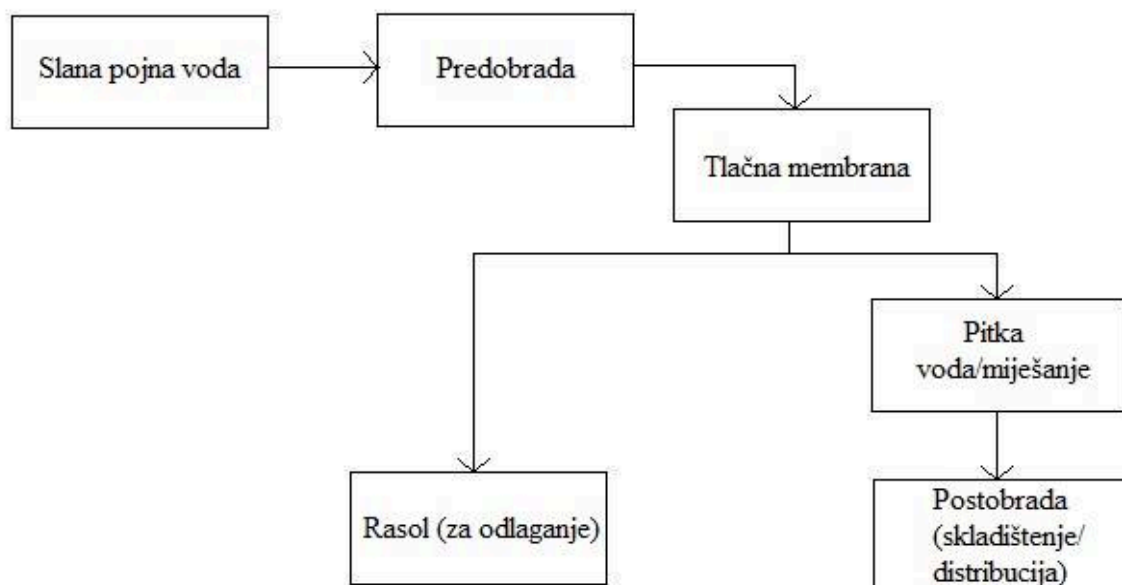
RO ima prednost membranskih procesa kao što je modularna izgradnja i male dimenzije, što omogućuje kombiniranje s drugim procesima obrade. Polupropusne membrane omogućuju razdvajanje otopine u dva toka: permeat, koji sadrži pročišćenu vodu koja prolazi kroz membranu, i retentat, dio koji sadrži soli i zadržane spojeve.

Karakteristike toka vode, sastav retentata i rasola ovise o sastavu pojne vode, sastavu dobivene vode (konverzija varira od 35 % do 95%), metodama predobrade i postupcima čišćenja.



Slika 1. a) osmoza; b) osmotska ravnoteža; c) reverzna osmoza; Legenda: semi-permeable membrane – polupropusna membrana, osmotic pressure – osmotski tlak [2]

Procesom reverzne osmoze na membranama se može zadržati do 99% otopljene tvari i organske molekule u rasponu molekulske mase od 100 – 300 Da. Slika 2 prikazuje osnovne korake RO procesa desalinacije.

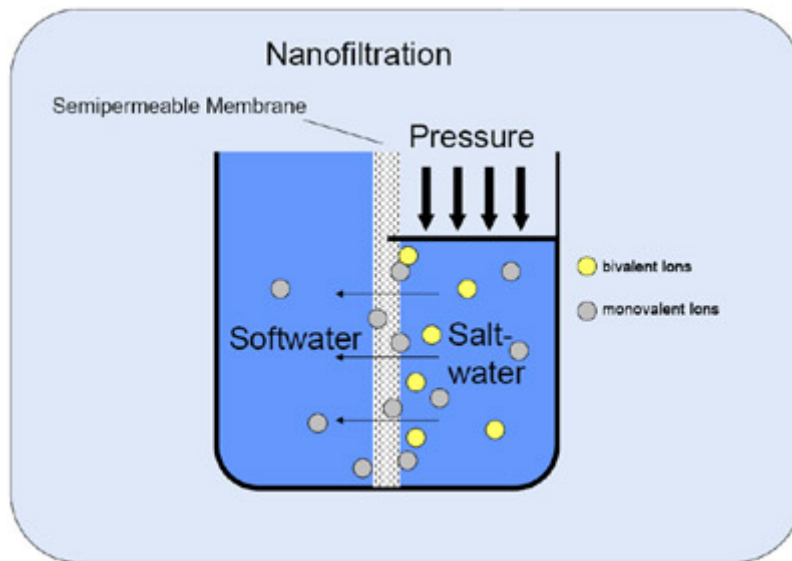


Slika 2. Shematski prikaz RO procesa desalinacije [1]

Povećanjem tlaka raste brzina i količina vode koja prolazi kroz membranu, ali također raste koncentracijska polarizacija na tlačnoj strani membrane. Konačan produkt, čista voda dobivena RO procesom sadrži 10-500 mg/L ukupno otopljenih tvari (eng. Total Dissolved Solid, TDS) [1].

2.2. Nanofiltracija

Specifične karakteristike nanofiltracijskih membrana su veliko izdvajanje viševalentnih iona (99 %) s niskim do srednjim izdvajanjem jednovalentnih iona (50-90 %) te visokim izdvajanjem organskih komponenti (90 %) veće molekulske mase u rasponu 150 – 300 Da. Proces nanofiltracije izvodi se pri tlakovima nešto nižim od onih za procese reverzne osmoze (~340 – 3100 kPa) [1]. Problem u primjeni NF je smanjenje protoka vode (protok pojne vode veći od protoka pročišćene vode). Smanjenje protoka je uzrokovano koncentracijskom polarizacijom te mogućom precipitacijom anorganskih komponenti kao što su CaCO_3 ili CaSO_4 , depozicijom ili adsorpcijom organskih tvari, ili mogućim rastom bakterija na površini membrane (biološko blokiranje).



Slika 3. Shematski prikaz procesa nanofiltracije [3]; Legenda: semipermeable membrane – polupropusna membrana, pressure – tlak, bivalent ions – dvovalentni ioni, monovalent ions – monovalentni ioni, softwater – čista voda, salt water – slana voda

3. Karakteristike retentata

Relativni volumen koncentrata može biti u rasponu 40 – 90 % volumena pojne vode; sastav koncentrata sličan je sastavu pojne vode, ali je koncentracijski faktor (engl. Concentration factor, CF) izdvojenih komponenti viši te se računa prema formuli:

$$CF = \frac{C_{r,i}}{C_{f,i}} = \frac{Q_f}{Q_r} \left[1 - REC \left(\frac{C_{p,i}}{C_{f,i}} \right) \right]$$

gdje je Q volumni protok (L/h) i C je koncentracija (mg/L); indeksi r , f , p te i odnose se na retentat, pojnu vodu (feed water), permeat te upotrijebljene/dodane komponente, odnosno, REC je relativan dio permeata u odnosu na pojnu vodu. Za komponente koje su potpuno izdvojene, ova jednadžba pojednostavljuje se

$$CF = \frac{1}{1 - REC}$$

Kao posljedica ove velike varijacije, daljnja obrada retentata je nepredvidiva; velika varijacija u mogućnosti za ponovnu uporabu, daljnju obradu, odnosno ispuštanje u okoliš [4]. Troškovi i pravni aspekti također imaju veliku ulogu. Sve metode za upravljanje retentatom mogu se svrstati u neku od sljedećih kategorija: 1.) ponovna upotreba, 2.) daljnja obrada uklanjanja onečišćenja, 3.) spaljivanje, 4.) direktno ili indirektno ispuštanje u površinske vode, 5.) direktno ili indirektno ispuštanje u podzemne vode, 6.) odlaganje. Ponovna upotreba je najprivlačnija opcija, ali je primjenjiva samo u nekoliko slučajeva i to kada je koncentrat željeni produkt, kao što je u prehrambenoj industriji.

Analizom retentata nastalih desalinacijom slanih podzemnih i otpadnih voda utvrđeno je da većinski sadrže kalcij, barij, silikate, sulfate, karbonate i fosfate. Svi ovi spojevi, ako prekorače granicu zasićenosti, negativno utječu na konverziju. Posebno fosfati i karbonati u otpadnim vodama koji se moraju posebno obraditi, snižavanjem pH vrijednosti kiselinom i dodavanjem tvari koje sprječavaju taloženje koji ovise o disociranom obliku tih spojeva. Prisutnost silikata u koncentraciji većoj od 100 mg/L u koncentratu rezultat će polimerizacijom silikatne kiseline koja ograničava povrat pojne vode te ih se treba ukloniti. Sastav vode RO retentata industrijskih pogona može se znatno razlikovati od koncentrata iz općinskih pogona u smislu viših koncentracija kalcija (>1000 mg/L), silikata (>200 mg/L) i sulfata (>4500 mg/L). Retentat otpadnih voda iz općinskih postrojenja uz teško topljive soli sadrži visoku koncentraciju ukupnog organskog ugljika (eng. Total organic carbon, TOC) je visoka (>30 mg/L) koji se za daljnju obradu treba ukloniti te nižu koncentraciju soli (klorida i sulfata) u odnosu na koncentrat iz industrijskih pogona.

RO retentat dobiven obradom vode nastale tijekom proizvodnje ulja i benzina također sadrži visoku koncentraciju TOC (>60 mg/L) i silikata (>250 mg/L). Visoka koncentracija TDS u takvoj vrsti koncentrata zahtjeva osmotski tlak koji je teško postići stoga se za daljnju obradu koncentrata koriste termičke metode koncentrata. Kako bi se postigao suhi otpad (eng. Zero-

Liquid Discharge, ZLD) treba se odabrati najbolja dostupna tehnologija (eng. Best Available Technology, BAT) za daljnju obradu RO koncentrata što ovisi o načinu predobrade i vrsti membranske odnosno termičke tehnologije obrade.

Glavni kriterij za odabir membranske tehnologije u usporedbi s termičkom tehnologijom je sadržaj TDS u RO koncentratu [5].

Ostali faktori osim volumena i sastava koji se moraju uzeti u obzir za odabir odgovarajuće metode obrade su: pravni zahtjevi kao što su dozvole i uvjeti; troškovi daljnje obrade; lokalni faktori kao što su blizina i veličina postrojenja za obradu otpadnih voda, prisutnost površinskih voda ili slobodne površine, karakteristike tla i geološka struktura te fleksibilnost metode odlaganja u slučaju proširenja postojeće jedinice i prihvaćanje javnosti.

4. Obrada retentata

Mogućnosti obrade su klasificirane prema porijeklu RO retentata i vrsti tehnologije za obradu retentata s ciljem postizanja minimalnog volumena. Razlikuju se tri izvora RO retentata: 1.) iz desalinacijskih postrojenja, 2.) iz tercijarnog procesa, postrojenja za obradu otpadnih voda (eng. Waterwaste Treatment Plants, WWTP, i 3.) iz industrijskih postrojenja, npr. rudarstva. Tradicionalna tehnologija za obradu RO/NF retentata podrazumijeva smanjenje volumena generiranog retentata prije odlaganja. Smanjenje volumena moguće je postići na više načina: 1.) membranska tehnologija, 2.) termička tehnologija te 3.) nove tehnologije.

Počevši s tradicionalnom obradom kao što su isparavanje i kristalizacija, druge tehnologije su se razvile u zadnjih desetak godina kako bi se reducirao volumen retentata prije odlaganja s ciljem postizanja suhog otpada (ZLD) te povrat korisnih spojeva iz retentata. Tradicionalno zbrinjavanje retentata uključuje:

a) odlaganje u površinske vode (mora, vode, rijeke, estuarije, uvale i jezera)

- b) odlaganje u kanalizacijske odvođe (odlaganje retentata nastalog obradom vode niskog saliniteta i morske vode u postrojenja za obradu otpadnih voda velikog kapaciteta, jer povećane koncentracije TDS može imati negativan učinak na cijelo postrojenje)
- c) dubinsko injektiranje (retentat se injektira u odgovarajući ograđeni dubok podzemni vodonosnik ispod slatkih voda koristeći sustave otpadnih bunara)
- d) jezera za isparavanje (prirodno solarno isparavanju retentata iz umjetnih jezera ili bazena, o tome više u jednom od sljedećih poglavlja)
- e) navodnjavanje prskanjem (spray irrigation), retentat se koristi za prskanje biljaka koje su tolerantne na veće količine soli ili ukrasno bilje ako što su parkovi, golf tereni, travnjaci
- f) suhi otpad (konvertira retentat u vodu visoke čistoće i kruti suhi produkt koji se dalje koristi ili obrađuje, više o tome u jednom od sljedećih poglavlja) [1].

Parametri koji se uzimaju u obzir za obradu RO/NF retentata su kalcij, sulfati, alkalitet, otopljeni organski ugljik (eng. Dissolved Organic Carbon, DOC) i TDS.

5. Obrada retentata s obzirom na izvor

Tehnologije za obradu retentata moraju se prilagoditi izvoru RO retentata kako bi se eliminirali problemi povezani s njegovim odlaganjem, npr., retentat iz postrojenja za obradu otpadnih voda ima veću količinu organskih zagađivala, ali niži salinitet od koncentrata iz desalinacijskih postrojenja, prema tome napredni oksidacijski procesi (o tome više u jednom od sljedećih poglavlja) se koriste za uklanjanje najpostojanijih zagađivala.

5.1. Obrada retentata iz desalinacijskih postrojenja

Tradicionalna obrada RO koncentrata iz desalinacijskih postrojenja uvjetovana je lokacijom postrojenja. Kod postrojenja u priobalnom području, RO retentat se ispušta direktno u more, dok se u unutrašnjosti retentat najprije obrađuje na tradicionalan način. Tehnika isparavanja je

široko primijenjena kod koncentratnih rasola, jer primjena ove tehnologije omogućava dobivanje krutog otpada kojim je lakše upravljati nego izvornim otpadom. Zbog štetnih učinaka rasolnog otpada, trenutna istraživanja su usredotočena na smanjenje utjecaja RO retentata smanjenjem volumena i/ili smanjenje količine zagađivala u koncentratu. Uz to, ponovna uporaba rasolnih nusproizvoda također se proučava i uključuje te tehnička izvedivost izoliranja soli željene morfologije i čistoće. Povrat komercijalnih nusproizvoda iz RO koncentrata bi bio najbolja mogućnost obrade, jer bi se na taj način riješio problem odlaganja koncentrata po pitanju okoliša te bi se na taj način profitabilnost RO popravila.

Rezultat izravnog odlaganja retentata površinske vode su eutrofikacija, varijacija pH vrijednosti i akumulacija teških metala kao i sterilizacijska svojstva dezinficijensa. Zbog tih negativnih efekata, traži se zamjena za direktno odlaganje RO koncentrata u morsku vodu. Jedan od mehanizama koji se primjenjuje kako bi se smanjili štetni efekti na okoliš retentata je razrjeđenje. Retentat može biti razrijeđen prirodnom morskom vodom ili komunalnom otpadnom vodom kako bi se smanjio salinitet prije odlaganja [6].

5.2. Obrada retentata iz postrojenja za obradu otpadnih voda

RO se primjenjuje za daljnju obradu sekundarnih efluenta iz postrojenja za obradu otpadnih voda. Takav retentat ima manji salinitet od RO retentata iz desalinacijskih postrojenja, ali ima veću količinu organskih tvari, uključujući postojeća mikrozagađivala. Zbog velike količine zagađivala, čak 6 do 7 puta veće koncentracije nego u pojnoj vodi, potrebna je specifična obrada, kao što su napredni oksidacijski procesi kako bi se smanjila količina zagađivala. Većina studija fokusirana je na smanjenje ukupnog parametra koji se odnosi na organska onečišćenja kao što su kemijska potrošnja kisika (eng. Chemical Oxygen Demand, COD) i ukupan organski ugljik (eng. Total Organic Carbon, TOC), iako je uklanjanje ostalih zagađivala također potrebno. Reaktor s fluidiziranim bioaktivnim adsorbensom pokazao se

učinkovit u uklanjanju dušikovih spojeva iz retentata. Iako se dušik smatrao zagađivalom u manjoj količini nedavne karakterizacije retentata WWTP pokazale su da je koncentracija amonijaka čak do 120 mg/L, što povećava zanimanje za navedenom tehnologijom. Za uklanjanje DOC testirane su tradicionalne obrade kao što su koagulacija i adsorpcija aktivnim ugljenom. Eksperimentalni podaci pokazali su da je adsorpcija učinkovitija od koagulacije [6].

5.2.1. Napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced Oxidation Processes, AOP's)

Ovi procesi uključuju ozonizaciju, fentonsku tehnologiju, fotokatalizu, fotooksidaciju te nove primjene sonolize i elektrooksidacije. Tablica 2 sažeto prikazuje metode obrade, reakcije koje se odvijaju tijekom procesa i cilj metode.

Tablica 2. Napredni oksidacijski procesi

Metoda obrade	Reakcija	Cilj obrade
Ozonizacija	$O_3 \rightarrow \text{inicijator (H}_2\text{O}_2, \text{UV) HO}^\cdot$	Uklanjanje DOC Uklanjanje molekula beta blokera Poboljšanje biorazgradivosti RO rasola
Fenton proces	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\cdot + OH^-$	Uklanjanje DOC
Fotokataliza	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$ $h^+ + H_2O \rightarrow HO^\cdot + H^+$	Uklanjanje DOC Uklanjanje DOC s koagulacijom kao proces predobrade
Fotooksidacija	$hv + H_2O_2 \rightarrow 2 HO^\cdot$	Uklanjanje DOC
Sonoliza	$H_2O +))) \rightarrow H^\cdot + HO^\cdot$ $2 HO^\cdot \rightarrow H_2O_2$	Uklanjanje DOC
Elektrokemijska oksidacija	$H_2O + \text{anoda} \rightarrow \text{anoda [HO}^\cdot\text{]ads}$ $+ H^+ + e^-$	Uklanjanje DOC

5.2.1.1. Ozonizacija

Obična obrada ozonom može ukloniti samo mali dio (22 %) DOC s vrlo malim poboljšanjem pri većem utrošku energije. Međutim, bolja je od obrade ultraljubičastim (eng. Ultraviolet, UV) zračenjem ili dodavanjem H_2O_2 . Kombinacija ozonizacije i fotokatalize (UVA/ TiO_2)

poboljšava uklanjanje DOC do 52 %, dok je najveći učinak dobiven kombinacijom UVA/TiO₂/O₃ s koagulacijom kao procesom predobrade.

Samo ozonizacijom maksimalno je uklonjeno 24% TOC, dok je biološki aktivnim ugljenom (eng. Biological Activated Carbon, BAC) postignuto uklanjanje 23% TOC.

5.2.1.2. Fenton proces

Fenton proces nije previše proučavan. Westerhoff i dr. razvili su fenton (Fe²⁺/H₂O₂) i fentonlike (Fe³⁺/H₂O₂) eksperimente u jar-test aparaturi. Fenton procesom (pH 3.3, 10 mM Fe²⁺ i 10 mM H₂O₂) uklonjeno je 50% DOC, a ostatno željezo uklonjeno je precipitacijom povišenjem pH na 7.5-8.0. Veća uklanjanja DOC postignuta su povećanjem koncentracija [6].

5.2.1.3. Fotokataliza i fotooksidacija

U usporedbi s različitim naprednim oksidacijskim procesima, heterogena fotokataliza s TiO₂ kao katalizatorom ima prednost mogućnosti korištenja solarnog zračenja. U nekoliko radova ova metoda se koristila za uklanjanje organskih tvari iz retentata primjenom UV/TiO₂. Kombinacija fotokatalitičke oksidacije s koagulacijom kao procesom predobrade se također pokazala kao učinkovita metoda za uklanjanje DOC.

U jednom od istraživanja nakon jednog sata obrade retentata pomoću UVC/TiO₂ i UVA/TiO₂, uklanjanje COD i DOC se smanjilo. Ovakvo ponašanje sustava pripisalo se prirodni preostalih organski tvari koje su otporne na oba procesa. Međutim, upotrebom koagulacije (koagulant FeCl₃) kao proces predobrade, postignuti su uvjeti za stupnjevito uklanjanje DOC i COD fotokatalizom. Nakon reakcije 95% i 72% DOC uklonjeno je pomoću UVC/TiO₂ i UVA/TiO₂. Umjesto TiO₂ kao oksidacijsko sredstvo može se koristiti H₂O₂.

5.2.1.4. Sonoliza

Organska zagađivala mogu se razgraditi ultrasoničnom (eng. Ultrasonic, US) tehnikom u prisutnosti katalizatora, kiselina i neoksidacijskih plinova. Kemijski učinci ultrazvuka nastaju zbog visokih temperatura i tlakova nastalih tijekom silovitog urušavanja šupljine mjehurića. U vodi, implozija i fragmentacija mjehurića su izvor energije, temperature, tlak i električnog pražnjenja koje povisuje H₂O sonolizu s nastajanjem radikalskih vrsta (OH[•], H[•], HOO[•]) koji direktno razaraju otopljene tvari.

Što se tiče uklanjanja otopljenog organskog ugljika (eng. Dissolved Organic Carbon, DOC), ova metoda se pokazala kao manje učinkovita od ostalih AOP pa su zbog toga provedena istraživanja kombiniranja ove metode s drugim AOP metodama. Učinkovitost uklanjanja DOC raste u nizu: US < US/H₂O₂ < US/O₃ < US/H₂O₂/O₃ postižući najveću učinkovitost (31%-tno uklanjanje DOC) zadnjom kombinacijom.

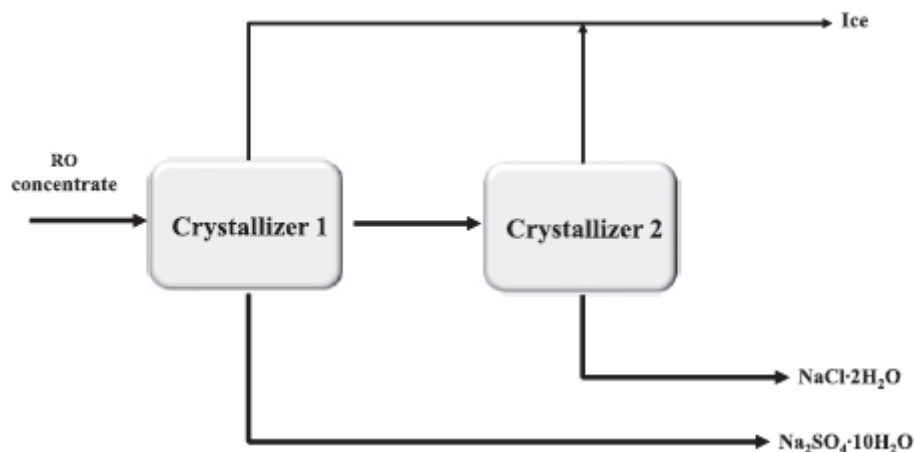
5.2.1.5. Elektrokemijska oksidacija

Elektrokemijska oksidacija je vrlo učinkovito rješenje za obradu otpadnih voda koje sadrže nebiorazgradive organske i amonijeve spojeve. S obzirom na RO retentat, elektrokemijska obrada djeluje kao obećavajuća tehnologija jer visok salinitet RO retentata osigurava odličnu električnu vodljivost koja bi mogla smanjiti potrošnju energije. Štoviše, visoka koncentracija klorida mogla bi olakšati indirektnu masivnu oksidaciju pomoću elektrogeneriranog jakog oksidansa kao što je hipoklorit i oksidaciju ukupnog amonijevog dušika (eng. Total Ammonia Nitrogen, TAN) i organskih tvari istovremeno.

RO retentat iz pilotnih postrojenja je testiran za određivanje karakteristika i učinkovitosti nekoliko anodnih materijala. Usporedbom RuO₂ anode i anode od dijamanta dopirane borom (eng. Boron Doped Diamond, BDD) se pokazala veća učinkovitost za BDD anodu, 35.2 %, dok je učinkovitost RuO₂ 14.5% [6].

5.3. Obrada retentata iz industrijskih postrojenja

Proizvodnja hiperslanog retentata je jedan od najvažnijih problema okoliša u rudarstvu. RO retentat ima vodljivost sličnu RO retentatu iz desalinacijskih postrojenja (22 000 mS/cm), a što se tiče anionskog sastava, koncentracija sulfata je puno viša od koncentracije klorida (16000 mg/L SO_4^{2-} ; 955 mg/LCl⁻). Prema sastavu, ispitane su kristalizacijske tehnike na osnovi eutektičnih dijagrama zamrzavanja. Eutektična kristalizacija zamrzavanja (eng. Eutectic Freeze Crystallization, EFC) se temelji na postizanju eutektične temperature što znači odvojiti čistu vodu i soli iz vodene otopine. Kako je toplina nastajanja leda (6.01 kJ/mol) šest puta manja od topline isparavanja vode (40.65 kJ/mol), energija koja je potrebna kako bi se odvojila voda u obliku leda je znatno niža od energije potrebne za separaciju isparavanjem. Uz to, istovremena proizvodnja čistog leda i čistih soli je glavna prednost. Ekonomska prednost EFC je također analizirana. Uspoređena je EFC u uzastopnim (tandem) kristalizatorima s kristalizacijom isparavanjem (eng. Evaporative Crystallization, EC) za dobivanje $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Testiranje je izvedeno na tipičnim RO retentatima iz rudarskih retentata koji sadrže visoke koncentracije natrija, sulfata i klora. Temperatura u svakom kristalizatoru je određena prema sastavu koncentrata kako bi se dobila maksimalna konverzija soli. Uzimajući u obzir troškove električne struje i proizvodnju soli, usporedbom EFC s EC zaključeno je da je postignuto 80-85 % uštede korištenjem EFC. Uz to, dohodak ostvaren prodajom čistih soli proizvedenih EFC postupkom i troškovi odlaganja mješavine soli proizvedene EC postupkom nisu uključeni u procjenu troškova [6].



Slika 5. Pojednostavljeni prikaz EFC procesa [6]; Legenda: RO concentrate – RO koncentrat, crystallizer – kristalizator

6. Tehnologije za obradu RO/NF retentata s ciljem postizanja minimalnog volumena

6.1. Membranske tehnologije

S obzirom na pokretačku silu procesa separacije, razlikujemo dvije membranske tehnologije:

a) tlačne tehnologije b) tehnologija koja se temelji na razlici električnog potencijala.

6.1.1. Tlačne tehnologije

Najčešći proces za obradu retentata koji kao metodu smanjenja volumena koristi tlačne membrane su dvofazna RO postrojenja koja se sastoje od prve faze RO- primarna RO i druge faze RO-sekundarna RO. U takvom procesu, prekursori taloženja (kalcij, barij, silikati) uklonjeni su iz retentata prve faze RO (primarna RO) pomoću kemikalija nakon čega slijedi druga faza RO sustava (sekundarna RO). Ukupna konverzija vode ovakvog procesa je preko 95%. Retentat generiran nakon druge faze RO (sekundarna RO) dalje se termički obrađuje

kako bi se dobio suhi otpad (eng. Zero Liquid Discharge, ZLD). Postoji više metoda za uklanjanje prekursora taloženja iz retentata primarne RO.

6.1.1.1. Neizravno kemijsko omekšavanje

Kemijsko omekšavanje postiže se pomoću vapnenih omekšivača, peletnih omekšivača te kristalizera fluidiziranim slojem (eng. Fluidized bed crystallizers, FBC). Kalcij se prevodi u CaCO_3 , dok se silikati pomoću magnezijeva hidroksida te metali odvajaju koprecipitacijom. Povećanje RO konverzije može se postići ubrzanom zrnastom precipitacijom (eng. Accelerated seeded precipitation, ASP) kojom se u retentat dodaju taložne zrnate tvari koje uzrokuju precipitaciju teških iona kako bi se mogao dalje retentat obrađivati. Tako se za smanjenje koncentracije kalcijevih iona do 90 % u retentatu koristi fosfat, dok su se CaCO_3 i CaSO_4 pokazali kao neučinkoviti. Nakon ASP, procesom ultrafiltracije retentata potrošeni kalcij vraća se u pojnu smjesu primarne faze RO. Uz vapnene omekšivače dodaje se i NaOH kojim se povećava pH i pomiče granica topljivosti. Odabir kemijskih dodataka ovisi o sastavu retentata. Prednost ove metode je vrlo učinkovito uklanjanje iona koji uzrokuju taloženje. Nedostatci ove metode su zbrinjavanje znatne količine nastalog mulja i teško kontroliranje pH vrijednosti.

6.1.1.2. Peletni/kugličasti reaktori

Peletni reaktori su alternativa za konvencionalno kemijsko omekšavanje obrade RO retentata. Precipitacija kalcijeva karbonata odvija se na kugličastim česticama pijeska koje imaju ulogu kristala (seed crystals) za precipitaciju. Ova metoda može se koristiti za predobradu pojne vode primarne i sekundarne faze RO. U usporedbi s konvencionalnim kemijskim omekšivanjem, peletni reaktori zahtijevaju manja postrojenja, manje količine kemijskih tvari

te je manja količina generiranog otpadnog mulja. Međutim, nedostatak ove metode su veći troškovi u usporedbi s konvencionalnim metodama.

6.1.1.3. Elektrokoagulacija

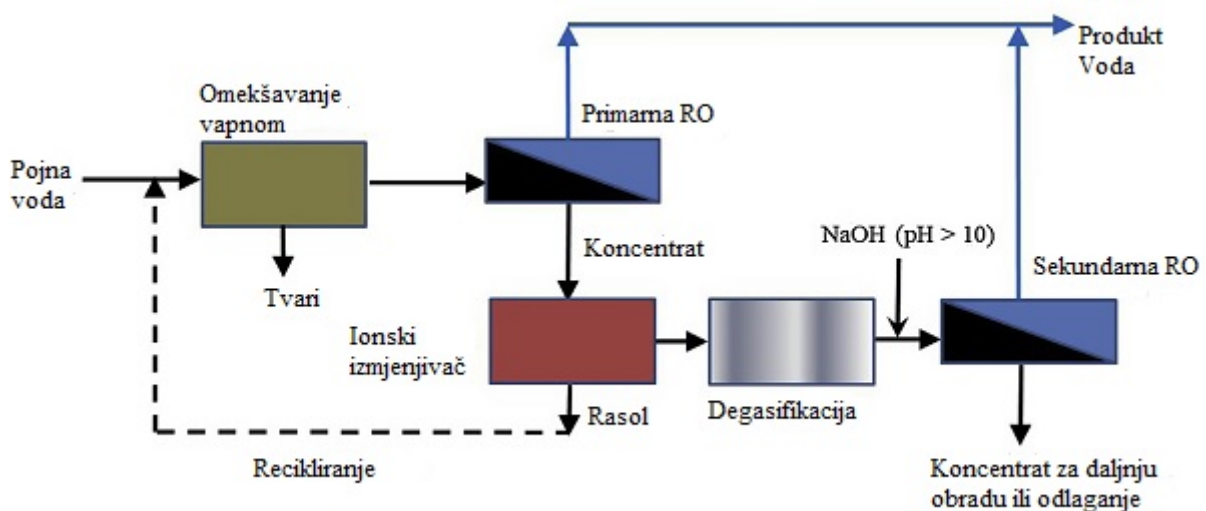
Elektrokoagulacijom se uklanjaju dvovalentni ioni i metali iz RO koncentrata. Proces anodnog otapanja metala popraćeno je formiranjem mjehurića vodika na katodi, što rezultira „zarobljavanjem“ i flotacijom istaloženih tvari, uklanjajući zagađivala. Kod obrade retentata primarne RO, učinkovito se uklonjaju barij, kalcij, magnezij, stroncij i silikati (više od 90 %), čime je postignuta ukupna konverzija vode veća od 93%. Korištenjem elektrokoagulacije kao metode za predobradu, sprječava se akumulacija silikata (uklanjanje silikata do 80 %). Prednost korištenja elektrokoagulacije za obradu RO retentata je manja količina generiranog otpadnog mulja i učinkovito uklanjanje tvari koje uzrokuju taloženje i metale. Nedostatci ove metode su visoki troškovi izvedbe i održavanja koji su usko povezani za zamjenom elektroda, visoka potrošnja energije.

6.1.1.4. Neizravna biološka redukcija

Ovom metodom sulfati se reduciraju u sulfide pomoću bakterija za redukciju sulfata. Prije dodavanja bakterija u pojnu vodu dodaje se elektron-donor (acetat ili etanol). Sulfidi i karbonati zatim se učinkovito uklanjaju aeracijom u kiselim uvjetima. Korištenjem ove metode za obradu pojne vode prije sekundarne RO smanjuje se vjerojatnost precipitacije $BaSO_4$, $SrSO_4$ i $CaSO_4$, povećavajući time ukupnu konverziju vode. Za biološku redukciju sulfata u sulfide potreban je elektron-donor (acetati i glukoza) i izvor ugljikovih atoma (melasa).

6.1.1.5. Visokoučinkovit RO

Visokoučinkovit RO je proces koji se sastoji od dvije faze obrade retentata generiranog primarnom RO: 1.) uklanjanja tvrdoća i alkaliteta i 2.) procesa otplinjavanja (uklanjanje ugljikova dioksida) i dodavanje kaustične sode kako bi se povećala pH vrijednost. Postrojenje za visokoučinkovitu RO, u usporedbi s klasičnim dvofaznim RO postrojenjima, ima ionski izmjenjivač za uklanjanje dvovalentnih iona i jedinicu za otplinjavanje, odnosno za povećanje pH vrijednosti koja je rezultat uklanjanja ugljikova dioksida.



Slika 6. Shematski prikaz postrojenja za visokoučinkovitu RO obradu retentata [5].

6.1.1.6. Napredna konverzija obrađene vode

U usporedbi s prethodno navedenim metodama, kod metode napredne konverzije obrađene vode, korak kemijske precipitacije slijedi nakon sekundarne RO. Glavna prednost je smanjen volumen generiranog retentata koji treba biti kemijski obrađen što vodi do smanjenja postrojenja. Obađeni retentat nakon kemijske precipitacije se filtrira i vraća se u proces između primarne i sekundarne RO. Konverzija vode veća je od 95 %. Nedostatak procesa je povećanje saliniteta pojne vode nazad u RO ako kemijskom precipitacijom nije uklonjena tvrdoća.

6.1.1.7. Precipitacija i ponovna upotreba zrnatog mulja

U ovom pristupu, zrna kristala (centri kristalizacije) uvode se u cijevnu RO membranu kako bi došlo do precipitacije taložnih sastavnica na zrna. Zrnati mulj kristala cirkulira RO sustavom i pritom dolazi do precipitacije CaSO_4 na zrnima, a ne na površini membrane. Što se tiče ponovne upotrebe, zrnati mulj se miješa s pojnom vodom za obradu te se nakon procesa retentat sa zrnatim muljem odvaja u cikličkom separatoru gdje se obnavljaju kristali. Zbog mogućih oštećenja same membrane i priključivanja cijevne RO membrane, ova metoda koristi se rijetko.

6.1.1.8. Oksidacijska tehnologija

Oksidacijska tehnologija primarno se koristi za smanjenje koncentracije organskih tvari prisutnih u RO retentatu iz postrojenja za obradu otpadnih voda. Metode koje se svrstavaju u oksidacijske tehnologije detaljno su opisane u poglavljima od 5.2.1.1. do 5.2.1.5. [5].

6.1.2. Membranska tehnologija na osnovi električnog potencijala

Električni procesi su elektrodijalize (ED), reverzne elektrodijalize (EDR) i elektrodijalitička memtateza (electrodialysis metathesis, EDM). Ovi procesi koriste električni potencijal kako bi privukli otopljene ione kroz membrane ionskih izmjenjivača koje su vodonepropusne. Desalinacija se odvija prijelazom kationa i aniona, bez molekula vode, kroz membranu.

6.1.2.1. Elektrodijaliza i reverzna elektrodijaliza

U procesu elektrodijalize (ED), stack sadrži ion-selektivnu membranu u kojoj su naizmjenično raspoređeni kationi i anioni. Ion-selektivna membrana nalazi se između katode i anode. Katione privlači negativno nabijena elektroda (katoda) i prolaze kroz membranu za prolaz kationa, dok anione privlači pozitivno nabijena elektroda (anoda) i prolaze kroz

membranu za prolaz aniona. ED se koristi za obradu RO retentata niskog do srednjeg saliniteta. Glavni nedostatak ED metode za obradu RO retentata je mogućnost taloženja teško topivih soli. Zbog toga se prije procesa elektrodijalize koriste tlačne membranske metode za predobradu.

Proces reverzne elektrodijalize sličan je ED. Međutim, potencijal taloženja je reduciran izmjenom istosmjernog napona 3-4 puta u jednom satu. Ovom metodom može se postići ukupna konverzija od 97%. Kao i kod ED metode, predobradom RO retentata, kao što je ozonizacija i biološki aktivni filteri za uklanjanje organskih tvari ili upotrebom ionskog izmjenjivača bi se uklonili ioni koji uzrokuju taloženje (konverzija do 98,9 %), moguće je postići i veću konverziju. EDR metoda može se koristiti za netermičko koncentriranje rasola kojim se postiže 99%-tna konverzija. U slučaju da RO retentat sadrži visoke koncentracije kalcijevih i sulfatnih iona, rasol iz EDR sustava odvodi se u zrnate kristalizatore koji precipitacijom gipsa sprječavaju taloženje u EDR stack.

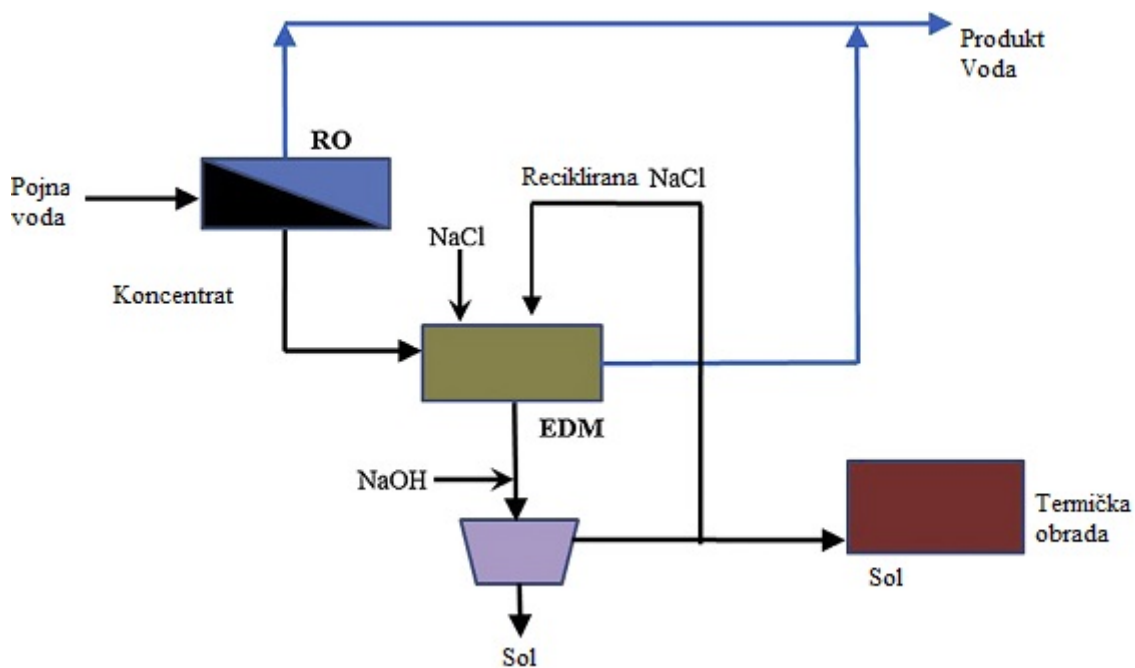
Prednost korištenja ED/EDR za obradu RO retentata je za slučajeve u kojima koncentracija silikata prijeđe granicu zasićenja. Kako su silikati u neutralnim uvjetima neutralno nabijene čestice, membrane ionskih izmjenjivača koje se koriste u ED/EDR sustavima ne uklanjaju silikate te se zadržavaju u protoku. Korištenje ED/EDR za obradu RO retentata je isplativo u slučaju kada je koncentracija TDS <3000 mg/L. Veća vrijednost TDS rezultira većom potrošnjom energije.

6.1.2.2. Modifikacija ED (eng. Electrodialysis Modification, EDM)

Modifikacija ED, EDM, koristi četiri membranska ionska izmjenjivača u ponavljajućim jedinicama. U usporedbi s ED, EDM ima četiri odjeljenja za otopine i četiri membrane. Jedno odjeljenje je za razrijeđenu otopinu, dva odjeljenja za retentat i jedno odjeljenje za otopinu NaCl. Četiri membrane uključuju jednu anionsku membranu, jednu kationsku membranu,

jednu monovalentnu kation-selektivnu membranu i jednu monovalentnu anion-selektivnu membranu. Rezultat ovakve konfiguracije su dva toka, natrij s anionima i klorid s kationima koji su vrlo topljivi.

Primjenom električnog polja i prolaskom otopine kroz ćeliju, kationi prelaze kroz kationsku membranu i anioni prelaze kroz anionsku membranu. Dodavanjem NaCl u adjacenta (?) ćeliju, formiraju se CaCl_2 , NaCl i Na_2SO_4 .



Slika 7. Shematski prikaz postrojenja za obradu RO retentata EDM metodom [5]

Ova metoda se koristi za obradu RO retentata s visokom vjerojatnošću taloženja zbog CaSO_4 i CaCO_3 . Korištenjem ove metode može se postići konverzija do 99%. Koncentrat generiran EDM metodom obrađuje se dalje u kristolizatorima kako bi se postigao ZLD. Konverzija je smanjena u slučaju kada je povećana koncentracija TDS u RO koncentratu što uzrokuje veću potrošnju energije. Predobrada zbog uklanjanja organskih tvari prisutnih u RO koncentratu nužna je prije EDM procesa.

Prednost ove metode u usporedbi s drugim tehnologijama je što se konvertirana voda može koristiti za obradu RO koncentrata. Prema tome, obrada RO retentata dobivenog EDM metodom, isparavanjem u jezerima/bazenima bit će dovoljno za postizanje ZLD [5].

6.2. Termičke tehnologije

Termičke tehnologije koje se koriste za obradu RO koncentrata su isparavanje, mehaničko ili prirodno. Proces mehaničkog isparavanja prevodi koncentrat u kondenziranu vodenu paru i mokru sol. Prirodno isparavanje je proces koji se odvija u jezerima/bazenima za isparavanje. Termičke metode zahtijevaju veliku količinu energije zbog razvitka višestruko učinkovitih sustava i sustava za ponovno tlačenje pare koji su zahtijevali manje energije. Kombinacija membranskih i termičkih metoda rezultira hibridnom konfiguracijom s konverzijom vode do 99%. Daljnja obrada metodom standardnog isparavanja ili kristalizacijom rezultira ZLD [5].

6.2.1. Solarno isparavanje

Solarno isparavanje je jedna od tehnika koja se koristi kao metoda za zbrinjavanje rasola, posebno za desalinacijska postrojenja u unutrašnjosti u sušnim i polumušnim područjima. RO koncentrat je smješten u poravnato jezero koje omogućuje vodi prirodno isparavanja uz pomoć solarne energije; nakon što voda ispari soli ili se ostave u jezeru ili se uklone za odlaganje. Jezera za isparavanje ne koriste se previše jer zahtijevaju veliku površinu, posebno ako je lokacija smještena u području s malom brzinom isparavanja, gdje predstavljaju visoko moguće onečišćenje za podzemne vode zbog mogućnosti istjecanja ispod jezera. Osim zbog zauzimanja velike površine zemlje, jezera za isparavanje ne omogućavaju povrat vode. Uz to, produktivnost procesa je dosta niska. Ovi nedostaci se mogu prevladati korištenjem mokrih površina koje su izložene na vjetru kako bi se povećala površina.

Slijedeći ovaj istraživački pravac, odgovarajuća tehnika isparavanja potpomognuta vjetrom (eng. Wind Aided Intensified Vaporation, WAIV) je razvijena kao alternativa za prirodno isparavanje. Ova metoda zahtjeva manje površine zemlje kako bi se smanjio volumen rasola koristeći se snagom vjetra bez generiranja malih kapljica koje mogu uzrokovati odljev soli (salt drift). Iako WAIV je bolja u nekim segmentima od solarnog isparavanja, ova metoda je testirana samo na laboratorijskoj razini [5].

6.2.2. Višestruko učinkovita destilacija i kompresija mehaničke pare

Kako bi se što više smanjila potrošnja energije u termičkim sustavima za obradu retentata, koriste se konfiguracije s višestrukim učinkom kao što su višestruko učinkovita destilacija (MED), termička kompresija pare (eng thermal vapor compression, TVC) ili mehanička rekompresija pare (eng mechanical vapor recompression, MVC). Što se tiče potrošnje energije, najbolja je MVC metoda. Kombinacijom RO i MED procesa za obradu retentata i predobradom za smanjenje koncentracije silikata kako bi se spriječilo taloženje, postignuta je konverzija veća od 93 %

RO retentat obrađuje se koristeći se MVC isparivačem nakon kojeg slijedi termički isparivač. Tvari za sprječavanje taloženja dodaju se zbog teško topljivih soli u MVC sustavu. MVC sustavi su učinkoviti za koncentriranje otopljenih tvari u RO koncentratu, koriste se zbog niske potrošnje energije i niskih troškova izvedbe.

6.2.3. Koncentratori rasola i kristalizatori

Koncentratori rasola sadrže vertikalne snopove cijevi s rasolom koji isparava iz tankih filmova s unutarnje strane cijevi. Koncentratori rasola su često dizajnirani za izvedbu u muljevitom obliku gdje se CaSO_4 dodaje kako bi se osigurala mjesta za nukleaciju te bi se time spriječilo taloženje na površini za izmjenu topline. Koncentratori rasola su u mogućnosti

koncentrirati RO koncentrat do 40 prema 1 bez problema taloženja, gdje je otpadni tok koncentrata 2-10% pojnog toka vode i može biti korišten za RO koncentrate s ukupnom koncentracijom otopljenih tvari (TDS) do 250 000 mg/L. Koncentratori rasola proizvode vodu visoke kvalitete. Ova metoda zahtijeva veliku količinu energije.

Kristalizatori rasola vertikalne cilindrične posude s dovodom topline iz kompresora pare ili dostupnog izvora pare i koriste se u kombinaciji s drugim procesima obrade za postizanje ZLD. Najčešći model je prisilna cirkulacija (eng. Forced Circulation, FC) s utjecajem temperature izmjene topline, brzinom strujanja vode za hlađenje, dizajnom posuda, brzinom isparavanja i vremenom zadržavanja na veličinu i količinu distribucije kristala. Kristalizatori rasola često se koriste s koncentratorima rasola i koriste značajnu količinu energije. Nedostatak ove metode je veličina i kompleksnost opreme.

6.2.4. Pojačano isparavanje potpomognuto vjetrom

Nekoliko tehnologija u različitim fazama razvoja uspjele su povećati brzinu isparavanja u jezerima za isparavanje. Jedna od tehnologija uključuje primjenu vertikalnih vlažnih tornjeva koji koriste vjetar u procesu sušenja, inače poznato kao pojačano isparavanja potpomognuto vjetrom. U eksperimentima gdje je RO integrirana s WAIV-om i membranskim kristalizatorom ostvarena je ukupna konverzija vode od gotovo 88,9%. U drugoj studijima koristili su WAIV za obradu koncentrata iz EDR sustava i dobivene mineralne nusprodukte kao što su magnezijeve soli. Tehnologiju karakteriziraju niska potrošnja energije, smanjenje onečišćenja i manja površina, u usporedbi s tradicionalnim jezerima za isparavanje.

6.2.5. Sprej za sušenje

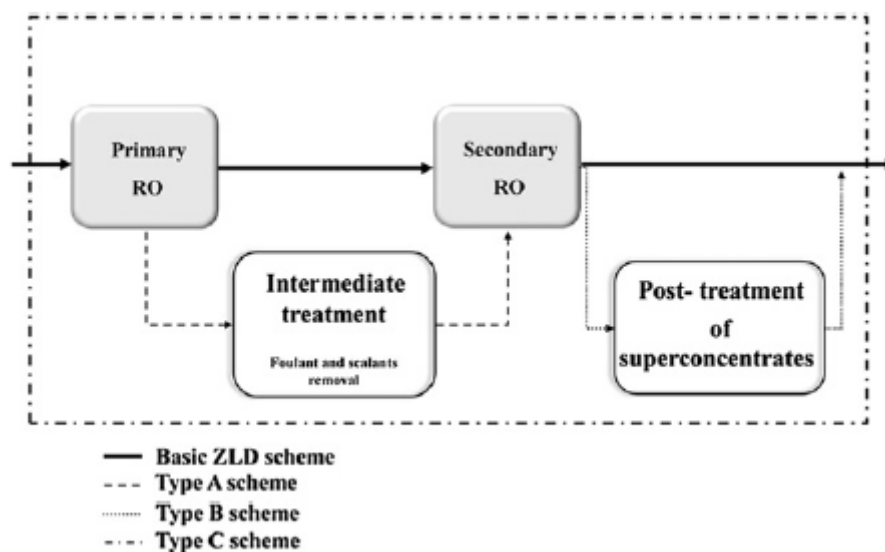
Sprejevi za sušenje sastoje se od vertikalne komore za sušenje i centrifugalnog raspršivača preko kojih se koncentrat raspršuje. Obično se koriste u rudarskim djelatnostima. Prednosti

spreja za sušenje su: koncentriranje do krutog otpada, izvedivost u područjima gdje druge opcije niske cijene nisu dostupne te zagađenje malih razmjera. Nedostatci spreja za sušenje za obradu koncentrata su visoki kapitalni troškovi i velika potrošnja energije ($> 50 \text{ kWh/m}^3$) [5].

6.3. Nove tehnologije

6.3.1. Sustavi s ciljem postizanja Zero Liquid Discharge (ZLD)

Jedna od inovativnijih ideja za maksimalno smanjenje volumena retentata je Zero Liquid Discharge (ZLD), s ciljem ostvarenja maksimalne konverzije vode, kroz nekoliko faza obrade kako bi se izbjeglo odlaganje tekućeg efluenta. Studije povezane sa ZLD klasificiraju se prema shemi obrade na Basic ZLD systems (Osnovni ZLD sustavi), Tip A, Tip B i Tip C.



Slika 9. Shematski prikaz tehnika za postizanje ZLD [6]; Legenda: primary RO – primarna RO, Secondary RO – sekundarna RO, post-treatment of superconcentrates – postobrada superkoncentrata; intermediate treatment – međustupanj obrade

Tablica 3 sažima sheme uz ukupnu konverziju postignutu primjenom kombinacija ovih načina obrade.

Tablica 3. Metode postizanja ZLD

Vrsta obrade za postizanje ZLD	Stupnjevi obrade	Ukupna konverzija
Osnovna metoda	Primarna RO → Sekundarna RO	88-99%
Tip A	Primarna RO → Ionski izmjenjivač (smole za uklanjanje silikata)/ Precipitacija → Sekundarna RO	87-97%
Tip B	RO → WAIV → Membranski kristalizator RO → Sekundarna RO → ED/EDR Primarna RO → Sekundarna RO → Precipitacija Primarna RO → Sekundarna RO → EDR+UF	77-89% 92% >98%
Tip C	Primarna RO → Omekšavanje vapnom → Sekundarna RO → Isparavanje Primarna RO → Međustupanj (više opcija) → Sekundarna RO → Koncentrator rasola + jezera	80-90% ~100%

Osnovna kombinacija je RO tandem (primarna RO i sekundarna RO). U pilotnim postrojenjima ove metode ostvareno je smanjenje potrošnje energije od 37%. Upotrebom RO tandema u drugom istraživanju došlo se do zaključka kako je potreban međustupanj obrade kako bi se povećala konverzija i izbjegla precipitacija. Takvi sustavi postižu visoku konverziju, iako ZLD nije postignut. Akumulacija i precipitacija taložnih sastavnica su dva glavna faktora koja ograničavaju RO konverziju. Tvari koje sprječavaju akumulaciju i precipitaciju obično se dodaju u pojnu vodu kako bi se izbjeglo smanjenje izvedbe membrana. Međutim, dodavanje tih tvari može imati negativan učinak u postobradi RO retentata. U istraživanjima učinka antiskalanta u precipitaciji taložnih soli, kao što je CaCO_3 , kao

međustupanj u kombiniranom RO sustavu pokazalo se kako antiskalanti smanjuju veličinu precipitiranih čestica i mijenjaju njihov oblik. Jedno od rješenja za povećanje ukupne konverzije RO operacije je RO tandem proces kombiniran s međustupanjskom jedinicom kako bi se eliminirale najproblematičnije tvari kao što su tvari koje uzrokuju akumulaciju i taloženje, takvi sustavi spadaju pod Tip A. Sustavi koji sadrže jedan ili više finalnih koraka postobrade koncentrata dobivenog iz druge RO faze spadaju pod Tip B. Kombinacijom WAIV tehnologije s membranskim kristalizatorom (MCR) postignuta je konverzija 88.9% i troškovi za WAIV manji su za 64% u usporedbi s konvencionalnim jezerima. Treći tip ZLD shema temelji se na kombinaciji tipa A i tipa B. Mohammadesmaeili i suradnici predložili su sustav s međustupnjem omekšivanja vapnom i nekoliko stupnjeva isparavanje-kristalizacija nakon sekundarne RO. U sličnom istraživanju potvrđeno je da se može postići smanjenje troškova i potrošnje energije ZLD dodavanjem međustupnja u obradi retentata i sekundarne RO. FBC metodom proizveden je puno manji volumen tvari nego konvencionalnim omekšavanjem. Uz to, usporedba troškova obrade sustava bez međustupnjske obrade sa sustavom s FBC i mikrofiltracijom (ZLD proces) pokazuje smanjenje troškova za 50-70% i smanjenje potrošnje energije za 60-75%.

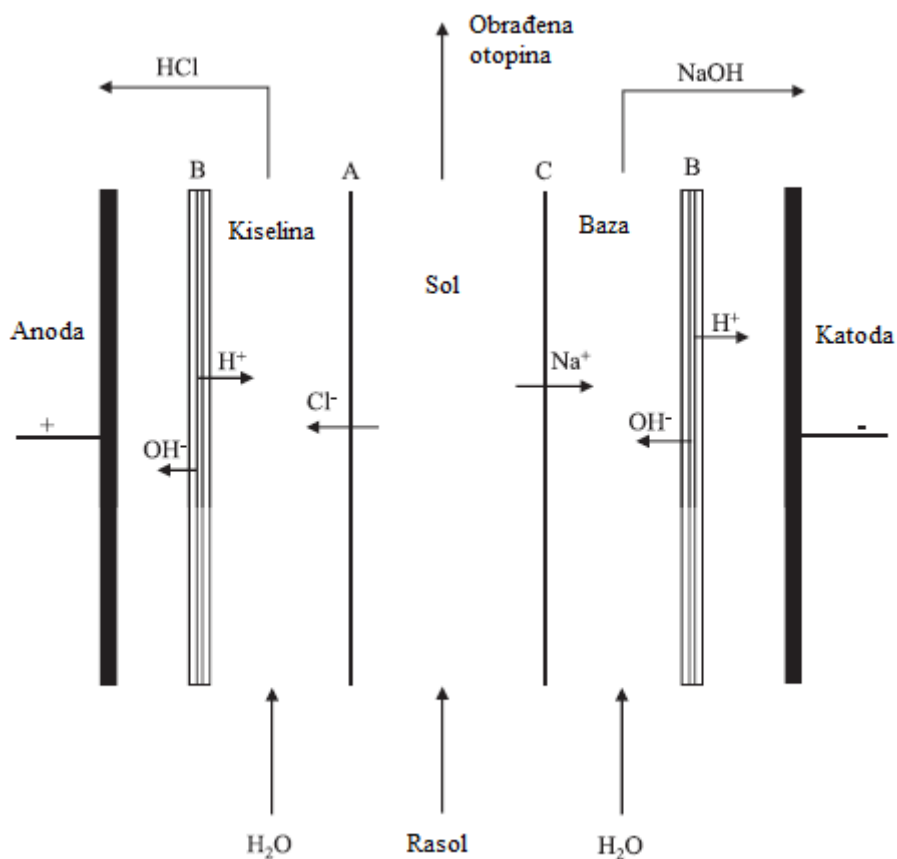
Početna procjena troškova obrade pokazuje da su ovi sustavi izvodljivi, ali je potreban skok sa pilotnih postrojenja na industrijsku razinu kako bi se sigurno procijenila primjenjivost ovih sustava [6].

6.3.2. Nove tehnologije za konverziju soli

Eutektična kristalizacija zamrzavanjem (eng. Eutectic Freezing Crystalization, EFC) predložena je kao alternativa za kristalizaciju isparavanjem (EC) koje je energetski zahtjevnije i skuplje. Daljnje toplinsko uklanjanje, iznad eutektične temperature, rezultira kristalizacijom soli i vode (led). Kristali leda su isprani i otopljeni i dobivena je na taj način čista voda.

Direktnim zamrzavanjem, sredstvo za zamrzavanje je pomiješano direktno s koncentratom. Indirektnim procesom, sredstvo za smrzavanje je odvojen od koncentrata površinom za izmjenu topline [5]. Iako je kristalizacija zamrzavanjem predložena kao metoda za konverziju soli već duže vrijeme, do danas su provedeni samo pilotna postrojenja i demonstracijski projekti. Konverzija komercijalnih proizvoda za ponovnu uporabu je finalni izazov kako bi se poboljšala obrada RO retentata, bez obzira na njihov izvor. Ako se korisne tvari konvertiraju iz RO koncentrata, postići će se dvostruki cilj: smanjenje utjecaja na okoliš RO koncentrata koji se odlaže te povećanje ekonomičnosti globalnog procesa obrade. Kombinacijom tehnologija isparavanja i kristalizacije mogu se dobiti soli, primjerice gips-magnezijev hidroksid (smjesa), magnezijev hidroksid, natrijev klorid, kalcijev karbonat, natrijev sulfat i kalcijev klorid. Iako ekonomska dobit nije toliko visoka, neosporno je da je konverzija potencijalnih komercijalnih soli odlična mogućnost za poboljšanje isplativosti procesa desalinacije. Što se tiče tržišta anorganskih soli, kvantitativna procjena globalnog tržišta konvertiranih soli još nije dostupna jer su tehnologije u ranoj fazi razvoja, ali postoje naznake zainteresiranosti za dobivene soli.

Proizvodnja kiselina i baza elektrodijalizom s bipolarnim membranama (EDBM) je još jedna izvediva opcija. Mavrov i suradnici [x] su dobili pogodne smjese kiselina i baza za regeneraciju ionskih izmjenjivača preradom RO retentata dobivenog desalinacijom površinske vode.



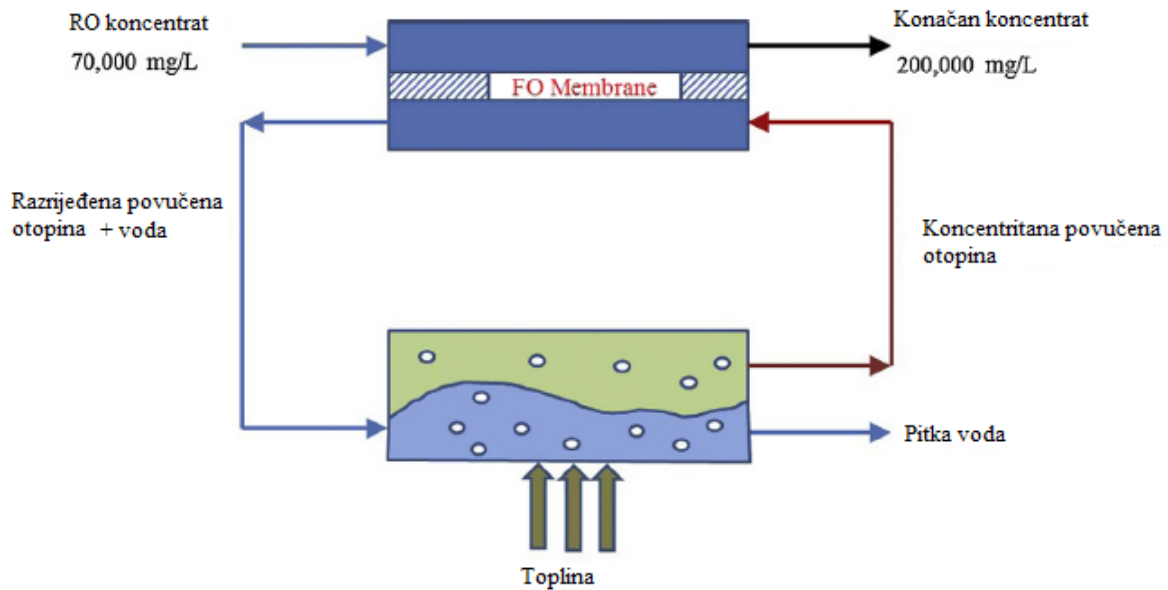
Slika 10. Shematski prikaz bipolarne membrane za dobivanje mješovitih kiselina i baza [5]

Tekućinskom ekstrakcijom može se izvesti konverzija plemenitih metala iz koncentrata. Ipak, ovi separacijski protokoli odvajanja su proučeni na skali izvodljivosti i zahtijevaju konačnu demonstraciju [6].

6.3.3. Napredna osmoza

Napredna osmoza (eng. Forward osmosis (FO)) je inovativna tehnika za smanjenje volumena rasola koja iskorištava visokokonzentrirane otopine koje se nazivaju koncentrirane (pokretačke) otopine (draw solution) kako bi se generirala razlika osmotskog tlaka preko membrane, rezultirajući transportom vode iz područja manje koncentracije pojnog toka prema visoko koncentriranoj suhoj otopini. Velik raspon suhih otopina može se koristiti: sumporov

dioksid, aluminijev sulfat, fruktoza, amonijev hidrogen karbonat [6]. Primarna prednost korištenja FO u obradi koncentrata je niža potrošnja energije jer nema potrebe za vanjskim tlakom. FO se također može koristiti za obradu voda s visokom TDS vrijednosti, čak do 70,000 mg/L, što je čini dobrom metodom za obradu RO koncentrata.

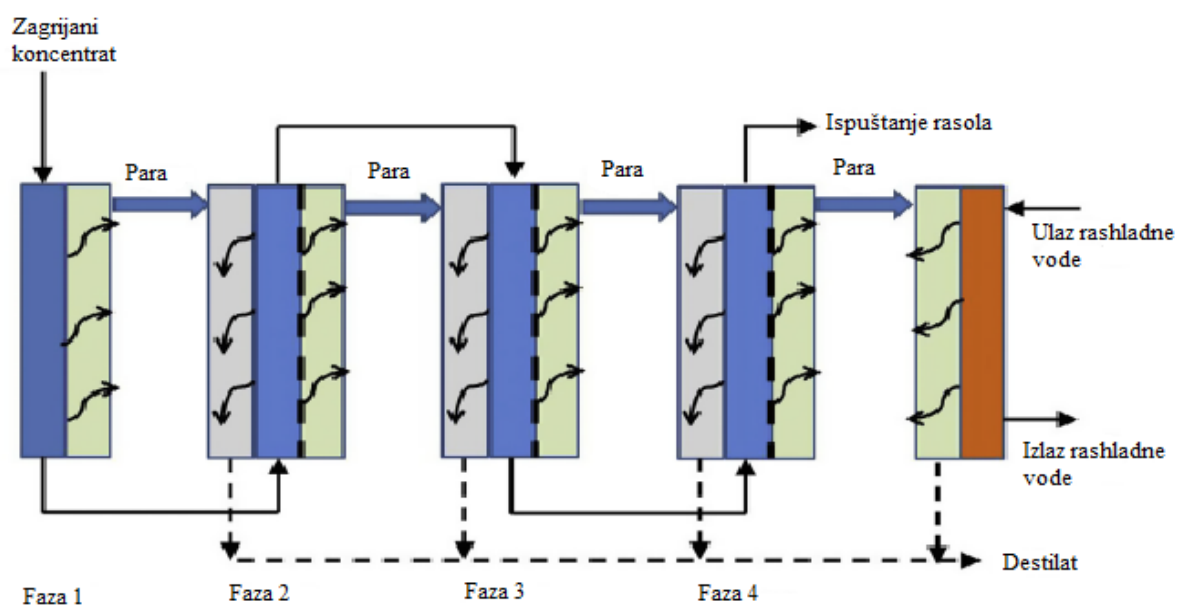


Slika 11. Shematski prikaz obrade retentata pomoću FO [5]

Kod FO procesa se odvija manja akumulacija membrana nego kod membranskih procesa pod tlakom. Primarni izazov ove metode je proizvodnja FO membrana visokog performansa i odabir koncentrirane otopine koja se lako odvaja, a ima visok osmotski tlak. Uz to, protok vode je mnogo niži nego kod običnog RO procesa. Iako je primjena FO pogodna za smanjenje volumena koncentrata, poboljšanja su potrebna u području odabira odgovarajuće metode za povrat suhe otopine [5].

6.3.4. Membranska destilacija

Membranska destilacija (eng. Membrane distillation, MD) se proučavala kao alternativa za obradu visoko koncentriranih vodenih otopina. MD je proces isparavanja koji radi na principu ravnoteže para - kapljevina, gdje jedino hlapljive komponente prolaze kroz hidrofobnu membranu. Pokretačka sila procesa je razlika parcijalnog tlaka otopine s jedne strane porozne hidrofobne membrane i parcijalnog tlaka s druge strane membrane. Isparavanje se odvija na površini otopine ako je tlak pare na strani otopine viši od tlaka para na strani kondenzacije.



Slika 12. Shematski prikaz procesa membranske destilacije za obradu retentata [5]

Nedostatak MD je niska vrijednost fluksa permeata u usporedbi s membranskim procesima kao što je RO. Kako bi se povećao fluks MD sustava sastav membrane se može promijeniti polipropilenom (Polypropylene, PP), politetrafluoretilenom (polytetrafluoroethylene, PTFE), poliakrilonitrilom (polyacrylonitrile, PAN) i polyvinylidene fluoride (PVDF)). Sjedinjavanjem RO i MD, ukupan povrat pojne vode može biti povećan do 90% u nekim slučajevima [5].

7. Nova zagađivala

Nova zagađivala mogu se klasificirati kao postojana organska zagađivala (pesticidi), lijekovi za endokrine žlijezde (endocrine-disrupting chemicals, EDCs, npr. sestrogen), farmaceutici i proizvodi za osobnu njegu (lijekovi, kozmetika i sl.) te nanomaterijali (titanij na nano razini). RO se s drugim procesima obrade (aktivni ugljen) pokazao kao djelotvorna metoda smanjenja razine zagađivala u pitkoj vodi (manje od 0.2 mg/L). Međutim, zagađivala u RO koncentratu teško je ukloniti zbog nemogućnosti detektiranja zagađivala u tragovima. Nedavna istraživanja pokazala su kako otpad koji sadrži nova zagađivala u RO koncentratu zahtijevaju spaljivanje [7]. Nova zagađivala detektirana u okolišu obično potječu iz bolnica, farmaceutskih postrojenja, postrojenja za obradu otpadnih voda i poljoprivrednih practices. Uvjeti okoliša (temperatura, pH i ionska jakost) mogu utjecati na razinu novih zagađivala prisutnih u koncentratu. Zbog novih zagađivala koji su otporni na konvencionalne obrade, napredne obrade uključujući membranske tehnologije su često primjenjivane. Izdvajanje novih zagađivala pomoću nekoliko membrana pod tlakom su istraživana prema tipu materijala membrane, kemijskim svojstvima zagađivala, ili mehanizmima uklanjanja s membrane. Različite vrste membrana proizvode različite razine uklanjanja novih zagađivala. Poliamidne membrane, u usporedbi s membranama od celuloznog acetata, bolje uklanjaju određena nova zagađivala, iako su ta uklanjanja djelomična, 57-91%. Ostali faktori uključujući svojstva novih zagađivala također utječu na odvajanje čak i kod istih vrsta membrana. Organska zagađivala male molekulske mase uključujući dezinfekcijske nusprodukte imaju nisku razinu odvajanja, 52-97% za RO i guste NF membrane, i 25-51% za rahle NF membrane [7].

Dok prisutnost akumulacijskih i organskih tvari povećavaju odvajanje disociranih organskih tvari pomoću gustih NF i RO membrana, prisutnost dvovalentnih iona u većoj koncentraciji doprinosi nižem odvajanju EDC, farmaceutika i proizvoda za osobnu njegu.

7.1. Predložene metode obrade

Uklanjanje novih zagađivala upotrebom NF ili RO pokazalo se kao učinkovito rješenje osim za nenabijene tvari male molekulske mase. Neka nova zagađivala, posebno organske tvari male molekulske mase u tragovima obrađuju se RO nakon koje slijedi UV ili kombinacija UV i H₂O₂ u sustavima za ponovnu uporabu vode.

Uzimajući u obzir cijenu, učinkovitost obrade i jednostavnost upotrebe, sljedeći integrirani sustavi su predloženi za uklanjanje novih zagađivala:

7.1.1. Kombinirani MF i RO sustav

Hibridne predobrade (AOP adsorpcija) prije membranskog procesa, s povratom koncentrata u glavnu jedinicu za obradu kako bi se smanjio volumen i povećala razina konverzije. Nekoliko stupnjeva RO procesa također bi mogla biti uvedena u sustav. Prije RO obrade, bitno je odabrati odgovarajuću opciju predobrade koja se temelji na sastavu pojne struje otpadne vode, operacijskim parametrima, odabiru kemikalija za čišćenje membrana i tip membrane kako bi se smanjila količina koncentrata i povećala razina konverzije.

7.1.2. Post AOP obrada nakon RO procesa

Postoje slučajevi gdje je dezinficijens dodan/injektiran prije RO kako bi se spriječila i smanjila toksičnost nusprodukata što može doprinijeti nadogradnji akumulacijskog sloja na RO membrani. Međutim, dezinfekcijski nusprodukti su otporni na RO obradu i obrada je neučinkovita kada se nusprodukti formiraju. Kao alternativa za to, AOP se uvodi post-RO obrada. Generirani koncentrat je pomiješan s ostalim koncentratima iz membranskih procesa i obrađen standardnim AOP procesom. Obrađeni efluenti se zatim vraćaju u glavnu jedinicu za obradu.

7.1.3. Obnovljivi izvori energija integriran s elektrodijalizom i adsorpcijom prije RO sustava

Obnovljivi izvori energije iskorišteni za elektrodijalizu i upotrebu adsorbensa (aktivni ugljen) prije RO mogli bi biti rješenje za visoko troškove zbog velike potrošnje energije i nisku učinkovitost obrade u uklanjanju organskih tvari.

7.1.4. Sustav s pješčanim filtrima ispunjenim otpadnim željezom (Waste-iron-filled sand filter system) kao post RO proces

Modificirani sustav s pješčanim filtrima uklanja zagađivala kombinacijom adsorpcija-oksidacija-nastajanje kompleksa. Kako je koncentrat koncentriraniji od sirove vode, iako je sastav sličan pojnoj vodi, post ro proces treba cirkulirati kroz sustav hibridne obrade prije povratka u glavnu jedinicu za obradu.

7.1.5. Integracija solarne energije kao pred- ili kao post- obrada RO procesa

Nova zagađivala su otporna na degradaciju. Membranski sustavi su posebno neučinkoviti u obradi hidrofilnih zagađivala i zagađivala niske molekulske mase. Primjena solarne energije za induciranje reaktivnih vrsta kisika u prisutnosti metala kao katalizatora mogla bi se integrirati u AOP sama ili kombinirana u AOP i adsorpciju, bilo za pred- ili post- obradu koncentrata.

Bez obzira na korištenu tehnologiju, cilj obrade je povećati konverziju vode i smanjiti količinu zagađivala koji se odlažu u okoliš. To se može postići integriranim sustavima koristeći energetske učinkovite motore i pumpe za izvođenje procesa. Uvođenje solarne energije u RO sustave, i razvoj energetske učinkovitosti i učinkovitost membranske obrade su potrebni u integriranim procesima obrade [7].

8. Zaključak

Membranskim procesima obrade vode RO i NF dobiva se pored struje permeata i izlazna struja retentata čija je obrada i zbrinjavanje predmet intenzivnog istraživanja.

Metode obrade retentata dijele se u dvije grupe: metode s obzirom na porijeklo retentata i metode s obzirom na vrstu tehnologije.

Metoda solarnog isparavanja najčešće se koristi za obradu retentata iz desalinacijskih postrojenja. Solarno isparavanje spada u jednu od tradicionalnih načina obrade retentata te se u kombinaciji s drugim metodama koristi za postizanje ZLD, odnosno maksimalne konverzije vode. Za obradu retentata iz postrojenja za obradu otpadnih voda koriste se napredne oksidacijske metode koje zahtijevaju veliku količinu kemikalija, novčana ulaganja i veliku količinu energije. Navedene metode učinkovito uklanjaju organske tvari iz retentata, ali su potrebna daljnja istraživanja kako bi njihovo korištenje bilo isplativije i efikasnije.

Cilj novih tehnologija je postizanje ZLD čime se postiže maksimalna konverzija vode, konverzija soli za daljnju uporabu, odnosno maksimalno iskorištavanje procesa za što bolju isplativost i učinkovitost.

Nova zagađivala predstavljaju problem u obradi retentata jer njihova prisutnost zahtjeva nadogradnju tradicionalnih metoda i kreiranje novih rješenja za njihovo uklanjanje.

9. Literatura

1. Cotruvo, J., Voutchkov, N., Fawell, J., Payment, P., Cunliffe, D., & Lattemann, S., Desalination technology, Health and environmental impacts, Boca Raton: CRC Press, 2010 (11, 12, 64, 70, 71, 72)
2. Degremont - Water Treatment solutions, (n.d.), preuzeto 20. srpanj 2015 iz Desalination – Reverse osmosis: <http://www.degremont.com/en/know-how/municipal-water-treatment/desalination/reverse-osmosis/processes>
3. fuMA-Tech GmbH. (n.d.), preuzeto 20. srpanj 2015 iz Nanofiltration: <http://www.fumatech.com/EN/Membrane-technology/Membrane-processes/Nanofiltration/>
4. Van der Bruggen, B., & Geens, J. Nanofiltration. U N. N. Li, A. G. Fane, W. W. Ho, & T. Matsuura, Advanced Membrane Technology and Application, 2008. (str. 275).
5. Subramani, A., & Jacangelo, J. G. (2013). Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume: A review. Separation and Purification Technology, Hoboken: John Wiley and Sons, Inc., 2013. (473-474, 476-477, 480-485)
6. Pérez - González, A., Urtiaga, A. M., Ibáñez, R., & Ortiz, I., State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, Water research, 2012. (271-274, 276-277, 280)
7. Joo, H. S., & Tansel, B. (2014). Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. Journal of Environmental Management, 2014. (325, 332)

10. Životopis

Ana Marija Damjanović rođena je 11. 12. 1993. u Zagrebu. U Vinkovcima je pohađala Osnovnu školu „Antun Gustav Matoš“ nakon koje upisuje Prirodoslovno-matematičku gimnaziju „Matija Antun Reljkovića“, također u Vinkovcima. Akademske godine 2012./2013. redovno upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Nakon druge godine studiranja odrađuje stručnu praksu u Agenciji za zaštitu okoliša (AZO), u Zagrebu. Tijekom treće godine studiranja radi kao demonstrator u Zavodu za fizikalnu kemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Iste godine sudjeluje na Festivalu znanosti kao izlagačica. Članica je Akademskog zbora „Ivan Goran Kovačić“.