

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ines Šoljić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ines Šoljić

OBRADA PROCJEDNIH VODA TLAČNIM  
MEMBRANSKIM PROCESIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Davor Dolar

dr. sc. Lidija Furač

izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2015.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,  
Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2014./2015.*

*Zahvaljujem se doc. dr. sc. Davoru Dolaru na pruženoj prilici da učim pod njegovim mentorstvom, koji mi je ujedno svojim stručnim savjetima, sugestijama i podrškom pomogao u izradi ovog rada.*

*Najveća hvala mojim roditeljima i bratu, bez njihove bezuvjetne podrške ne bih bila ovdje gdje jesam.*

*Hvala mojim prijateljima i članovima rodbine koji su me pratili kroz godine studiranja molitvama, savjetima i pružili pomoć na bilo koji način.*

## Sažetak

Odnos suvremenog društva prema okolišu sve je odgovorniji. Stoga je obrada procjednih voda zbog kompleksnosti sastava koji uzrokuje višestruke mehanizme toksičnosti na žive organizme i ekosustav, prepoznata kao jedan od najvažnijih okolišnih problema. Izazov današnjice je optimalna obrada procjednih voda kojom bi se u potpunosti smanjio negativan utjecaj na okoliš prije ispuštanja u sustave javne odvodnje i prirodne vodonosnike. Konvencionalne metode se zamjenjuju modernim tehnologijama poput tlačnih membranskih procesa: mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO).

Cilj ovog rada je pregled karakteristika tlačnih membranskih procesa za obradu procjednih voda s odlagališta otpada. Prikazane su procjene navedenih postupaka obrade na temelju kemijske potrošnje kisika (KPK), učinkovitosti uklanjanja amonijaka ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), ukupnih organskih tvari, teških metala i dr.

Reverznom osmozom se ostvaruju najbolji rezultati uklanjanja organskih tvari, KPK, amonijaka i teških metala u vrijednostima između 90 i 99%. Dok su te vrijednosti manje kada je riječ o obradi nanofiltracijom osobito ultrafiltracijom i mikrofiltracijom koje su eliminirane kao primarni načini obrade procjednih voda. Zbog kompleksnosti sastava procjednih voda da bi se postigla propisana kvaliteta izlaznog efluenta potrebna je primjena kombinacije tlačnih membranskih procesa i drugih metoda predobrade.

**Ključne riječi:** procjedna voda, tlačni membranski procesi, mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza

## **Treatment of landfill leachate with pressure membrane processes**

### **Abstract**

Modern society is more and more responsible regarding environment. Therefore, landfill leachates processing is considered as one of the most important environmental problems because of structure complexity, which causes multiple toxic mechanisms upon living organisms and ecosystem. The big challenge for the present day is optimal landfill leachates processing which would reduce negative effect on environment before oozing in sewage disposal systems and natural aquifers. Conventional methods are being substituted with modern technologies like pressure membrane processes: microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO).

The goal of this term paper is an overview on characteristics of pressure membrane processes for processing of landfill leachates from landfills. This term paper shows evaluations of listed processing procedures based on chemical oxygen demand (COD), ammonia removal efficiency (NH<sub>3</sub>-N), organic substances in total, heavy metals etc.

Reverse osmosis gives the best results in removals of organic substances, COD, ammonia and heavy metals valued from 90 to 99%. While those values are lower when nanofiltration, and especially ultrafiltration and microfiltration are being used, and they are eliminated as primary methods of landfill leachates processing. To get prescribed quality of output effluent, it is necessary to use a combination of pressure membrane processes and other preprocessing methods because of the landfill leachates structure complexity.

**Keywords:** landfill leachate, pressure membrane processes, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>2.1. Procjedne vode odlagališta otpada</b> .....	2
<b>2.1.1. Određivani parametri i sastav procjednih voda</b> .....	3
<b>2.1.2. Problemi i obrada procjednih voda</b> .....	5
<b>2.2. Membranski procesi</b> .....	6
<b>2.2.1. Tlačni membranski procesi</b> .....	7
<b>3. PREGLEDNI DIO</b> .....	10
<b>3.1. Obrada procjednih voda mikrofiltracijom</b> .....	10
<b>3.2. Obrada procjednih voda ultrafiltracijom</b> .....	11
<b>3.3. Obrada procjednih voda nanofiltracijom</b> .....	14
<b>3.4. Obrada procjednih voda reverznom osmozom</b> .....	17
<b>3.5. Metode predobrade tlačnim membranskim procesima</b> .....	22
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	24
<b>5. POPIS SIMBOLA</b> .....	25
<b>6. LITERATURA</b> .....	26
<b>7. ŽIVOTOPIS</b> .....	28

## 1. UVOD

Procjedne vode su po svom sastavu vrlo složen medij u kojem se zbog velike heterogenosti okoliša u kojem nastaje, ali i složenosti biokemijskih procesa može naći veliki broj različitih tvari koje mogu imati potencijalno štetan učinak na okoliš i ljudsko zdravlje. Stoga procjedne vode s odlagališta otpada zahtjevaju prikladnu obradu prije ispuštanja u sustav javne odvodnje i prirodne vodonosnike. Zbog složenosti sastava procjednih voda vrlo je teško formulirati opće preporuke za odabir optimalnog procesa obrade. U posljednjem desetljeću tlačni membranski procesi primjenjuju se sve više za procese separacije organskih i anorganskih tvari iz procjednih voda čijim je uvođenjem ostvaren najveći napredak u postizanju kvalitete izlaznog efluenta.

Svrha ovog rada je pregled informacija vezanih uz osnovne karakteristike mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) primijenjenih za obradu procjednih voda. S obzirom da se uklanjanje organskih i anorganskih tvari iz procjednih voda temelji na osnovi kemijske potrošnje kisika (KPK),  $\text{NH}_3\text{-N}$ , teških metala kroz rad se prate vrijednosti navedenih parametara. Drugim riječima postavlja se pitanje učinkovitosti tlačnih membranskih procesa za obradu procjednih voda s odlagališta otpada.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Procjedne vode odlagališta otpada

U području zaštite okoliša upravljanje otpadom i odlagalištima otpada zasigurno je temeljni problem u svijetu uglavnom zbog volumena otpada koji raste brže od svjetske populacije [1]. Prema podacima hrvatske agencije za zaštitu okoliša količina ukupno proizvedenog komunalnog otpada od 2010. do 2013. godine raste, uz prosječnu godišnju proizvodnju otpada od 382,5 kg po stanovniku [2], što odgovara 1 kg otpada po stanovniku dnevno. U većini zemalja, pa tako i u Hrvatskoj, najčešće korištena metoda zbrinjavanja komunalnog krutog otpada jesu sanitarna odlagališta koja imaju velik utjecaj na okoliš [3]. Komunalni čvrsti otpad na odlagalištu prolazi niz hidrodinamičkih, fizikalno-kemijskih i bioloških procesa prilikom kojih dolazi do proizvodnje procjednih voda. Uz problem adekvatnog zbrinjavanja sve veće količine nastalog otpada prisutan je problem ispravnog prikupljanja, odlaganja i obrade nastalih procjednih voda, čija su odlagališta potencijalni izvor onečišćenja podzemnih i površinskih voda, tla i podzemlja [4, 5]. Procjedne vode s odlagališta sadrže kompleks organskih tvari (biorazgradivih i otpornih na biorazgradnju), anorganskih tvari i teških metala koji su otrovni za žive organizme i ekosustav [1].

Procjedne vode su smeđe do crne koloidne otopine koje nastaju cirkulacijom oborinske vode kroz tijelo odlagališta te biokemijskim procesima u otpadu, u toku njegove razgradnje [6]. Procjeđivanjem oborinskih voda kroz slojeve odloženog otpada dolazi do ekstrakcije topljivih koloidnih i suspendiranih tvari iz otpada i pritom voda prima velike količine zagađujućih supstanci, uključujući i proizvode kemijskih i biokemijskih reakcija koje se odvijaju u tijelu odlagališta [3].

Intenzitet produkcije i količina procjednih voda može znatno varirati između različitih odlagališta, a ovisi o sljedećim čimbenicima:

1. karakteristike odloženog otpada, a prvenstveno primarni sadržaj vlage,
2. makroklimatske i mikroklimatske osobine lokacije,
3. lokalni hidrološki i hidrogeološki uvjeti terena i
4. stupanj uređenja odlagališta te tehnologija zbrinjavanja i manipulacije otpadom [6].

Osim navedenog, količina procjednih voda te intenzitet infiltracije u vodonosne slojeve ovisi u najvećoj mjeri o količini oborina. Procjedne vode su pouzdani uzorci za detekciju

onečišćenja prisutnih u otpadu jer omogućavaju izravno određivanje pokretljivog dijela onečišćenja prisutnog u čvrstom otpadu. To je najvažniji element za procjenu ugroženosti podzemnih voda [3].

### 2.1.1. Određivani parametri i sastav procjednih voda

Najčešće određivani parametri u procjednim vodama su kemijska potrošnja kisika (KPK), petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>), odnos BPK<sub>5</sub>/KPK, pH, suspendirana tvar, ukupni dušik i amonijak (NH<sub>3</sub>-N) [1].

Iz dostupnih literaturnih podataka utvrđeno je da KPK varira u rasponu od 100 do 79000 mg/L; BPK<sub>5</sub> od 3 do 25000 mg/L; BPK<sub>5</sub>/KPK od 0,01 do 0,7; pH 5,6-11,5 (najčešći raspon 5,8-8,5); suspendirana tvar od 13 do > 5000 mg/L; ukupni dušik od 5 do 13000 mg/L, od čega najveći postotak otpada na NH<sub>3</sub>-N čije se koncentracije kreću od 0,2 do 13000 mg/L [6]. Navedeni parametri pokazuju široki raspon vrijednosti ovisno u prvom redu o starosti odlagališta [1].

**Tablica 1.** Podjela procjednih voda prema starosti odlagališta [1]

	mlade	srednje	stare
starost odlagališta	< 5	5 - 10	> 10
pH	6,5	6,5 – 7,5	> 7,5
KPK (mg/L)	> 10000	4000 - 10000	< 4000
BPK <sub>5</sub> /KPK	> 0,3	0,1 – 0,3	< 0,1
organske tvari	80% hlapivih masnih kiselina (VFA)	5 - 30% VFA+ humusne i fulvinske kiseline	humusne i fulvinske kiseline
teški metali	niska - srednja		niska
biorazgradljivost	velika	srednja	niska

Koncentracije teških metala u procjednim vodama ovise kako o sastavu otpada tako i o fazi njegove razgradnje. Koncentracije kadmija najčešće se kreću od 0,015 do 0,13 mg/L, bakra od 0,002 do 0,390 mg/L, kroma od 0,012 do 0,748 mg/L, olova od 0,001 do 3,49 mg/L, žive od 0,0012 do 0,012 mg/L, mangana od 0,035 do 0,410 mg/L, cinka od 0,010 do 1,430

mg/L, nikla od 0,023 do 0,590 mg/L i željeza od 0,60 do 8,00 mg/L. Od dušikovih spojeva amonijak je najvažniji i najčešće prisutan u vrlo visokim koncentracijama, iako nitrati i nitriti također mogu biti prisutni u procjednim vodama. Prema dostupnim literaturnim podacima koncentracija nitrita varira u rasponu od 0,16 do 85,7 mg/L, a nitrata od 2 do 64 mg/L. Fosfati se također javljaju u procjednim vodama i to najčešće u rasponu od 0,53 do 75 mg/L. Procjedne vode su karakterizirane vrlo visokom vodljivošću koja najvećim dijelom potječe od visokih koncentracija klorida koje se kreću u rasponu od 490 do 5140 mg/L i sulfata čiji se raspon kreće od 29 do 3056 mg/L [6].

Od ostalih tvari koje se mogu javiti u procjednim vodama svakako treba navesti policikličke aromatske ugljikovodike, halogenirane alifatske ugljikovodike, ostatke pesticida i farmaceutika. Iako su te tvari prisutne u relativno niskim koncentracijama, zbog svoje visoke biološke aktivnosti predstavljaju značajan rizik za okoliš, a posljedično i za ljudsko zdravlje. Policiklički aromatski ugljikovodici se javljaju kao posljedica industrijskog zagađenja. Najčešće se u procjednim vodama nalazi benzen i njegovi supstituenti kao što su fenol, toluen, ksilen, etilbenzen, stiren i benzopiren. Pod skupinom halogeniranih alifatskih ugljikovodika se najčešće podrazumijevaju klorom i/ili bromom supstituirani metan i etan. Nastaju u kontaktu halogenih elemenata i jednostavnih acikličkih ugljikovodika, dok se složeniji klorom supstituirani spojevi javljaju kao posljedica industrijskog onečišćenja. To su vrlo postojani spojevi koji imaju dugo vrijeme poluraspada u okolišu. Rasprostranjeniji i važniji spojevi ove skupine su: poliklorirani benzen i cikloheksan, poliklorirani dibenzodoksini, dibenzofurani i bifenili, klorfenoli i ostatci organoklornih pesticida. Iako je udio bolničkog otpada u ukupnoj količini komunalnog otpada vrlo mali (nekoliko postotaka) on je glavni izvor ostataka farmaceutskih preparata karakteriziranih visokom biološkom aktivnosti u niskim koncentracijama. Tako se u procjednoj vodi mogu naći ostatci lijekova, hormonalnih preparata, kao i drugih farmaceutskih pripravaka [6].

Na slici 1. prikazana je procjedna voda odlagališta [7].



**Slika 1.** Procjedna voda odlagališta [7]

### 2.1.2. Problemi i obrada procjednih voda

Kompleksnost sastava procjedne vode uzrokuje višestruke mehanizme toksičnosti koji su potvrđeni na različitim test sustavima. Toksičnost može biti izravna, uzrokovana prisutnošću tvari poput amonijaka, pesticida i teških metala, kao i neizravna; uzrokovana metaboličkom aktivacijom ksenobiotika koji dovodi do formiranja sekundarnih spojeva poput reaktivnih oksidativnih produkata (slobodnih radikala) koji imaju potencijal da oštete te stanične biomolekule [1].

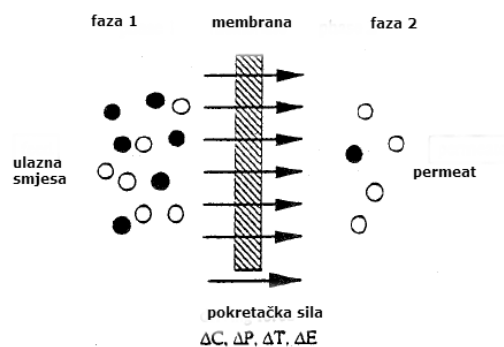
Iz svega navedenog moguće je zaključiti da je procjedna voda po svom sastavu vrlo složen medij u kojem se, zbog velike heterogenosti okoliša u kojem nastaje, ali i složenosti biokemijskih procesa, može naći veliki broj različitih tvari koje mogu imati potencijalno štetni učinak na okoliš i ljudsko zdravlje [6]. Zbog toga ih treba obraditi prije ispuštanja u prirodne vode (površinske i podzemne) kako bi se spriječili mogući uzroci ubrzavanja rasta algi zbog visokog sadržaja hranjivih tvari, iscrpljivanja otopljenog kisika u potocima kao i drugi toksični učinci na okolinu [8].

Uklanjanje organskih tvari i amonijevih iona iz procjednih voda, na osnovi navedenih parametara, preduvjet je za ispuštanje procjednih voda u prirodne vodonosnike i sustav javne odvodnje. Obrada procjednih voda odlagališta danas je prepoznato kao jedan od najvažnijih okolišnih problema [1].

Zbog kompleksnosti sastava procjednih voda da bi se postigla propisana kvaliteta izlaznog efluenta potrebna je primjena kombinacije metoda obrade. Konvencionalne metode podrazumijevaju biološku i fizikalno-kemijsku obradu, adsorpciju i stripiranje [6]. Učinkovitost bioloških procesa s obzirom na KPK,  $\text{NH}_3\text{-N}$  i teške metale značajna je prilikom obrade procjednih voda mladog odlagališta otpada [1]. Biološki procesi ne funkcioniraju pri vrijednostima  $\text{BPK}_5/\text{KPK} < 0,3$  (odgovara uglavnom starijim odlagalištima kako je priloženo u tablici 1). Noviji pristup u pročišćavanju procjednih voda nudi rješenja za obradu stabiliziranih odlagališta procjednih voda te uključuje kemijsku oksidaciju, napredne oksidacijske procese, elektrokemijsku obradu te membranske procese [6]. Osobito učinkoviti tretmani obrade temelje se na tlačnim membranskim procesima, a prethode im konvencionalne metode kao stupanj predobrade [1].

## 2.2. Membranski procesi

Membranski procesi separacijski su procesi kojima se pomoću, selektivne barijere, membrane, ulazna struja odvaja na retentat (dio ulazne struje koji se zadržao na membrani) i permeat (dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu). Odvajanje je temeljeno na sposobnosti membrane da jednu komponentu iz ulazne smjese lakše transportira, u odnosu na drugu komponentu ili komponente, što proizlazi iz fizikalnih i/ili kemijskih svojstava membrane i komponente koju prožima [9]. Na slici 2. prikazana je shema separacije na membrani između dvije faze.



Slika 2. Shematski prikaz separacije na membrani [9]

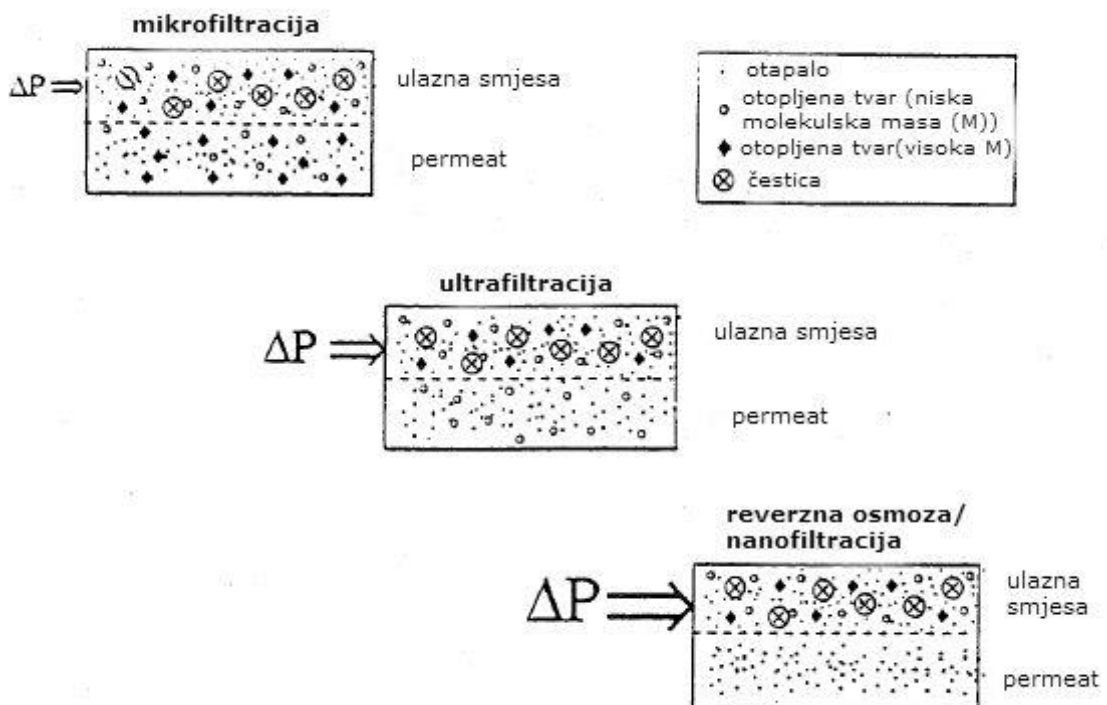
Transport kroz membranu odvija se kao rezultat pokretačke sile koja djeluje na komponente u ulaznoj smjesi. Pokretačka sila može biti gradijent tlaka, koncentracije, električnog potencijala ili temperature [9].

Tablica 2. Klasifikacija membranskih procesa prema pokretačkoj sili [9]

Gradijent tlaka	Gradijent koncentracije	Gradijent temperature	Gradijent električnog potencijala
mikrofiltracija	pervaporacija	termo-osmoza	elektrodijaliza
ultrafiltracija	plinska separacija	membranska destilacija	elektro-osmoza
nanofiltracija	permeacija parom		membranska elektroliza
reverzna osmoza	dijaliza		
piezodijaliza	difuzijska dijaliza separacija posredovana nosačem		

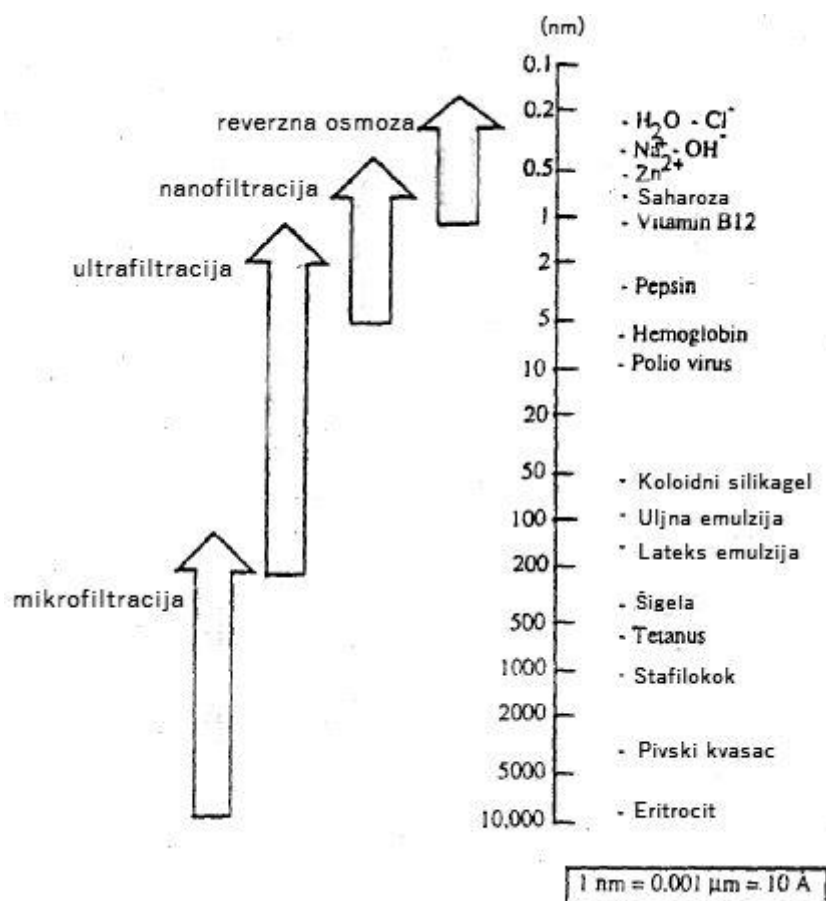
### 2.2.1. Tlačni membranski procesi

Tlačni membranski procesi baziraju se na tome da se otopine pod tlakom, većim od osmotskog tlaka, dovode na membranu, pri čemu otapalo i dio molekula ili iona otopljenih tvari prolaze kroz membranu, a ostale čestice ili molekule ostaju zadržane. Pokretačka sila tlačnog membranskog procesa je tlak, a omjer u kojem čestice ili molekule zaostaju na membrani ovisi o samoj strukturi membrane. Upravo po membranskoj strukturi razlikujemo tlačne membranske procese. Tlačni membranski procesi su: MF, UF, NF i RO. Na slici 3. shematski je prikaz usporedbe tlačnih membranskih procesa [9].



**Slika 3.** Shematski prikaz usporedbe mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije i reverzne osmoze [9]

Iz navedenog prikaza (slika 3.) vidljivo je da smanjenje veličine pora prati smanjenje veličine (molekulske mase) propuštenih čestica ili molekula počevši od mikrofiltracije preko ultrafiltracije, nanofiltracije do reverzne osmoze. Zbog nastalog otpora na membrani koji raste uslijed prijenosa mase potrebno je povećanje primijenjenog tlaka kako bi se održao stalan protok. Osnovna razlika prikazanih procesa je membranska struktura koja određuje raspon razdvajanja pojedinog procesa. Rasponi razdvajanja prikazani su na slici 4. [9].



**Slika 4.** Raspon razdvajanja MF, UF, NF i RO [9]

Kao što je vidljivo iz shematskog prikaza ne može se povući oštra granica između tlačnih membranskih procesa. Razlike navedenih procesa osnivaju se na membranskoj strukturi.

U slučaju mikrofiltracije membrana se sastoji od sloja simetrične porozne strukture, debljine od 10 do 150  $\mu\text{m}$  i gornjeg sloja asimetrične strukture, debljine reda veličine 1  $\mu\text{m}$ . Oba sloja pridonose otporu prijenosa odnosno djelotvornoj separaciji. Kada je riječ o membranama za UF, NF i RO porozni sloj simetrične strukture (debljine 50 - 150  $\mu\text{m}$ ) ne pridonosi otporu prijenosa. Porozni sloj ima funkciju podsloja tankom, relativno gustom, gornjem sloju asimetrične strukture (debljine 0,1 – 1,0  $\mu\text{m}$ ) koji predstavlja djelotvorni separacijski sloj. Protok kroz membranu obrnuto je proporcionalan upravo debljini separacijskog sloja. Iz tog razloga membrane za UF, NF i RO od većeg su komercijalnog interesa u odnosu na membrane za mikrofiltraciju [9].

**Tablica 3.** Usporedba tlačnih membranskih procesa [9]

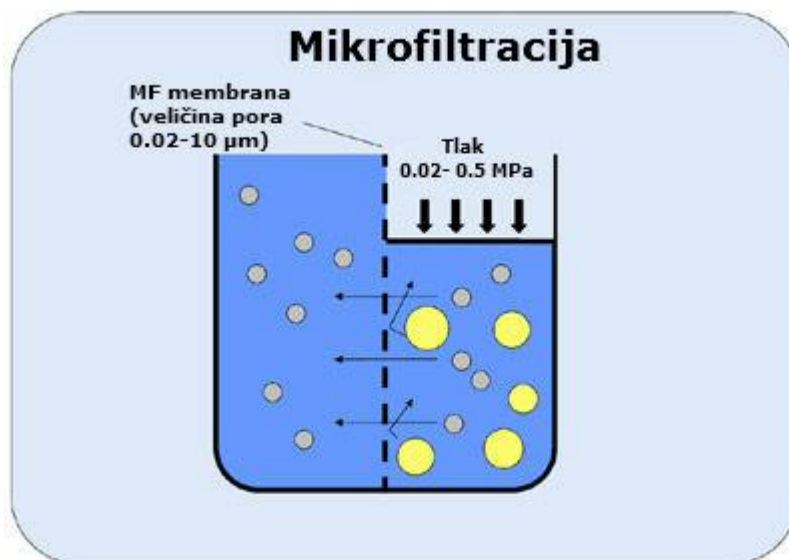
<b>mikrofiltracija</b>	<b>ultrafiltracija</b>	<b>nanofiltracija/ reverzna osmoza</b>
separacija koloida	separacija makromolekula (bakterije, kvasci, koloidi, enzimi, velike organske molekule)	separacija otopljenih tvari niske molarne mase (ioni, soli, vitamini)
zanemarivi osmotski tlak	zanemarivi osmotski tlak	visok osmotski tlak (1 - 25 bar)
nizak primijenjeni tlak (< 2 bar)	nizak primijenjeni tlak (1 - 10 bar)	visok primijenjeni tlak (10 - 60 bar)
simetrična i asimetrična struktura separacijskog sloja	asimetrična struktura separacijskog sloja	asimetrična struktura separacijskog sloja
odvajanje temeljeno na veličini čestica, mehanizam prosijavanja	odvajanje temeljeno na veličini čestica, mehanizam prosijavanja	odvajanje temeljeno na razlikama u topljivosti i difuzivnosti
materijali membrane: polimerni, keramika	materijali membrane: polimerni (polisulfon, poliakrilonitril), keramika (cirkonij oksid, aluminijski oksid)	materijali membrane: NF – poliamidni, RO – celuloza triacetat, poliamidni (aromatski), poli (eter urea)
primjena: analitička, obrada voda, u biotehnologiji, medicini, sterilizacija (hrana, farmaceutici), obrada pića	primjena: obrada otpadnih voda, odvajanje biomase u biotehnologiji, membranski bioreaktori	primjena: NF - obrada otpadnih voda, omekšavanje voda, RO - desalinacija bočate i morske vode, pročišćavanje voda, prehrambena industrija



### 3. PREGLEDNI DIO

#### 3.1. Obrada procjednih voda mikrofiltracijom

Mikrofiltracija, najstarija membranska tehnologija, definira se kao filtracija emulzije i suspenzije na membrani veličine pora od 0,02 do 10  $\mu\text{m}$  uz primjenu relativno niskog tlaka od 0,02 do 0,5 MPa [9, 10]. Na Slici 5. shematski je prikazana mikrofiltracija.



**Slika 5.** Shematski prikaz mikrofiltracije [10]

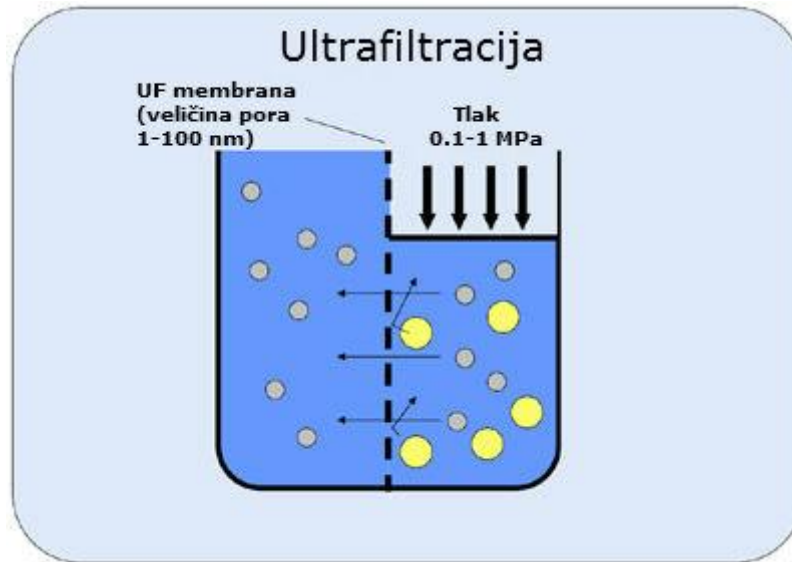
Mikrofiltracija se koristi za predobradu procjedne vode u svrhu izdvajanja suspendirane tvari i koloidnih čestica prije završne obrade nekim drugim membranskim procesom (UF, NF, RO) ili u kombinaciji s kemijskom obradom [6].

U kombinaciji s adsorpcijom na aktivnom ugljenu, mikrofiltracijom se može ostvariti uklanjanje mikrobiološkog onečišćenja, zamućenja i otopljene organske tvari koja se nalazi u procjednoj vodi. Taj hibridni sustav može postići učinkovitost uklanjanja suspendiranih tvari (ukupne vrijednosti dušika i  $\text{NH}_3\text{-N}$ ) do 89,1% što su dobili Ince i sur [12].

Studije pokazuju da se obradom procjedne vode isključivo mikrofiltracijom ostaruju neznčajne stope zadržavanja, a vrijednost KPK smanjuje se za samo 25% do 35% [1]. Iz tih razloga MF se ne koristi samostalno [11].

### 3.2. Obrada procjednih voda ultrafiltracijom

Ultrafiltracija je u osnovi separacijski tlačni membranski proces. Membrane za ultrafiltraciju imaju veličinu pora između 1 - 100 nm, čime se omogućuje zadržavanje spojeva s molekulskom masom od 300 do 500 000 Da uz primjenu tlaka od 0,1 do 1 MPa [10] kao što je prikazano na slici 6.



**Slika 6.** Shematski prikaz ultrafiltracije [10]

Danas se postupak membranske ultrafiltracije obično koristi za obradu otpadnih voda. Ultrafiltracija je eliminirana kao primarni način obrade procjednih voda odlagališta zbog drastičnih postojećih propisa kao i onečišćenje membrane, te velikog ograničenja ovog postupka. Ultrafiltracija se može koristiti za frakcioniranje organske tvari i tako se može odrediti dominantna molekulska masa organskih onečišćujućih tvari u određenoj procjednoj vodi. Najčešće prisutne supstance u organskim frakcijama procjedne vode humusne su tvari koje uzrokuju onečišćenje membrane [1, 13]. Onečišćenje dovodi do velikog pada protoka membrana, zabilježen je pad od 75% na različitim UF membranama u 60 min [13].

Iz tog razloga predobrada prije UF može minimizirati navedena ograničenja procesa. Tretmanom s vapnom uzvodno od ultrafiltracije, koji je prema studiji Renou i sur. [13] prethodio ultrafiltraciji, uklonjene su organske molekule (velike molekulske mase) odgovorne za onečišćenje membrana. Potom su tri uzorka procjedne vode (Francuska), karakterizirane vrijednostima KPK od 1340 do 1630 mg/L i TOC od 480 do 650 mg/L, obrađena na UF

membranama Kerasep (granična molekulska masa komponente (MWCO) 1 - 15 kDa) i Carbosep (MWCO 10 - 50 kDa) uz ostvareno smanjenje KPK od 38 do 66 %.

Nekoliko hibridnih procesa kao što su aktivni ugljen-UF-kemijska oksidacija i aktivni ugljen-UF-RO pokazuju da stupanj ultrafiltracije može ukloniti do 50% organske tvari [1].

Obradu zrele procjedne vode, odlagališta u Pekingu, proveli su Xu i sur. [14], na ultrafiltracijskoj, poliamidnoj membrani uz primijenjeni tlak 0,3 MPa. U tablici 4. naveden je sastav procjedne vode prije (sirova procjedna voda) i nakon stupnja obrade ultrafiltracijom.

**Tablica 4.** Sastav procjedne vode prije i nakon stupnja obrade ultrafiltracijom

Parametri	Sastav sirove procjedne vode	Sastav procjedne vode nakon stupnja UF
DOC (mg/L)	649	276
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	1610	1580
TDS (g/L)	12,54	11,22
Na (mg/L)	2770	2660
K (mg/L)	1230	1180
Ca (mg/L)	38	21
Mg (mg/L)	520	460
Fe (mg/L)	2,82	0,60
Mn (mg/L)	0,38	0,31
Co (mg/L)	0,04	< 0,01
As (mg/L)	0,06	0,04
Cr (mg/L)	0,10	0,02
Cu (mg/L)	0,05	0,04
Ni (mg/L)	0,16	< 0,01
Pb (mg/L)	0,01	< 0,01
Zn (mg/L)	0,11	0,08
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	1,51	0,28
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	5000	4870
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	98	96

Rezultati pokazuju zanemarivu učinkovitost odvajanja  $\text{NH}_4\text{-N}$  (1,86%), TDS (10,5%),  $\text{SO}_4^{2-}$  (2%), K (4%), Na (3,97%) i visoku učinkovitost uklanjanja Ni (93,75%), Fe (78,7%), Cr (80%) i DOC (57,5%).

**Tablica 5.** Efikasnost obrade procjednih voda ultrafiltracijom [1]

UF membrana	MWCO (kDa)	$p$ (bar)	KPK ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ )	$R$ (%)
celulozna cjevasta (Memtek korp.)	-	20-22	8300-9500	95-98
ravna PVC	20-55	3	1660	50
polisulfonska cjevasta (GmbH/Urea PES)	50-80	-	1700	5-10

Odabir materijala i geometrije imaju vrlo važnu ulogu kada je u pitanju efikasnost obrade procjednih voda ultrafiltracijom. Najveći učinak smanjenja KPK postiže se celuloznom cjevastom UF membranom uz primijenjeni tlak od 20 do 22 bar.

Iako je UF vrlo efikasna u uklanjanju makromolekula, efikasnost ove metode je vezana uz vrstu materijala membrane [6]. Studije daju prednost upotrebi keramičkih membrana kada je u pitanju obrada procjednih voda zbog problematičnog čišćenja organskih membrana [13].

Visoke razine obrade procjednih voda postignute su procesima na bioreaktorskim postrojenjima koja uključuju UF membrane, kao i primjenom ultrafiltracije kao naknadne obrade biološkim procesima [1].

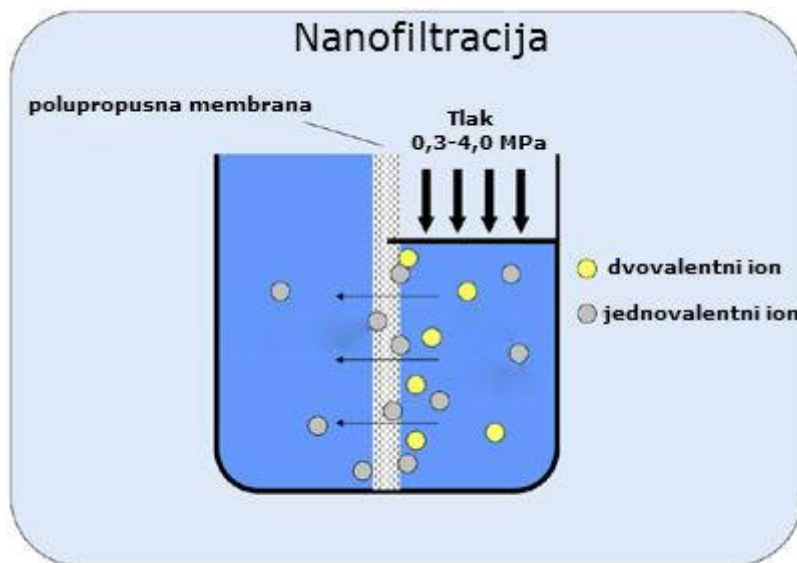
Zbog mogućnosti uklanjanja molekula veće molekulske mase UF se često koristi kao predobrada prije RO i time omogućuje učinkovito eliminiranje organskih molekula velikih molekulskih masa odgovornih za onečišćenje RO membrana. Ultrafiltracijom se ostvaruje sniženje KPK između 10 i 75% [6].

Jednostavnost konstrukcije, kratko vrijeme obrade te niska cijena glavne su prednosti UF pred konvencionalnim postupcima obrade voda [10].

### 3.3. Obrada procjednih voda nanofiltracijom

Nanofiltracija je tlačni membranski proces, s MWCO u rasponu između 200 i 2000 Da, čije karakteristike separacije leže između UF i RO. Uz primijenjeni tlak od 0,3 – 4 MPa s NF se postiže visok stupanj uklanjanja organskog, anorganskog i mikrobiološkog onečišćenja [10].

Slika 7. prikazuje shemu nanofiltracije.



Slika 7. Shematski prikaz nanofiltracije [10]

Nanofiltracija nudi svestrani pristup kako bi se zadovoljili standardi više kvalitete vode. Posljednjih nekoliko godina NF je stekla popularnost za obradu procjednih voda [1, 15].

Nanofiltracijske membrane su obično izrađene od polimernih filmova i pokazuju visoku ionsku selektivnost tipičnu nabijenim membranama, pritom su dvovalentni ioni bolje zadržani od monovalentnih, kao što je prikazano na slici 7 [1, 15]. Trebouet i sur. [15] pokazuju da je zadržavanje monovalentnih iona na NF membranama MPT-20 i MPT-31 od 15,4 do 16%, dok su dvovalentni ioni zadržani na MPT-31 membrani 55,7%, a na MPT-20 membrani 35,7%.

Uspješna primjena nanofiltracije, kao i ostalih membranskih procesa, za obradu procjednih voda, zahtjeva učinkovitu kontrolu onečišćenja membrane, tj. primjenu predtobrade [15]. Zbog toga se vrlo često koriste NF hibridni sustavi. Primjerice hibridni sustav (elektro)koagulacija-NF dobar je kandidat za obradu procjednih voda osobito za mala, decentralizirana odlagališta gdje su potrebne jednostavnost i robusnost. Mariam i sur. [16]

pokazuju da se ovim hibridnim sustavom na membranama NF270 i NF-SR2 postiže uklanjanje ukupnog organskog ugljika (TOC) i mutnoće za 92 – 99%.

Trebouet i sur. [15] zabilježili su smanjenje KPK i BPK<sub>5</sub> u velikoj mjeri, 70% na MPT-20 i 80% na MPT-31 NF membrani čemu su prethodili fizikalno-kemijski postupci (pH modifikacija, prefiltracija i koagulacija) u svrhu uklanjanja potencijalnih onečišćenja NF membrane. Na obje membrane zabilježeno je smanjenje organskih parametara od 99%. Tablicom 6. prikazana je uspješnost navedenog procesa obrade.

**Tablica 6.** Sastav procjedne vode prije i nakon stupnja obrade nanofiltracijom [15]

Parametri	Sastav sirove procjedne vode	MPT-20 membrana		MPT-31 membrana	
		Permeat	R (%)	Permeat	R (%)
KPK (mg O <sub>2</sub> /L)	500	130	74	100	80
BPK <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	7,1	1,1	85	0,11	98
TKN (mg/L)	540	420	22	380	30
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	430	380	12	340	21
Na <sup>+</sup> (mg/L)	520	440	15	435	16
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	140	90	36	61	56
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	700	600	14	620	11
Fe (mg/L)	10	0	> 99	0	> 99
Ni (mg/L)	0,15	0	> 99	0	> 99

Iz tablice 6. vidljiv je vrlo visoki stupanj uklanjanja organskih i anorganskih tvari kao i metalnih iona iz procjedne vode nanofiltracijom.

Tijekom primjene NF membrana za obradu kisele procjedne vode, membrane Desal 5-DK i NF270 (Dow Filmtec) pokazale su visoku ionsku selektivnost i uklanjanje TOCu iznosu od 70 do 89%. Također je zabilježeno, od strane Ortega i sur. [17], uklanjanje metalnih iona između 62 i 100%. Pritom se membrana NF270 pokazala boljim izborom za uklanjanje metalnih iona zbog boljeg ionskog zadržavanja, otpornosti na kiselo i smanjenja dinamičke propusnosti (propusnost kod membrane Desal-5-DK se povećava). Obje membrane pokazale su zadržavanje SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i K<sup>+</sup> veće od 95%.

**Tablica 7.** Efikasnost obrade procjednih voda nanofiltracijom [1].

NF membrana	MWCO (Da)	$p$ (bar)	KPK (mg O <sub>2</sub> /L)	$R$ (%)
organska cjevasta (PCI membranski sustav)	-	15-30	142 TOC	55-60 TOC
poliakrilonitrilna ravna (Koch Weizman)	450	0-15	550 – 2295	60
polisulfonska ravna (Koch Weizman)	450			75
cirkonij- oksid cjevasta (Koch Weizman)	1000			65
poliakrilonitrilna cjevasta (Koch Weizman)	450	20	500	74
polisulfonska cjevasta (Koch Weizman)	450			80
Polimerna ravna (Desal)	200-300	6-8	200-60	52-66

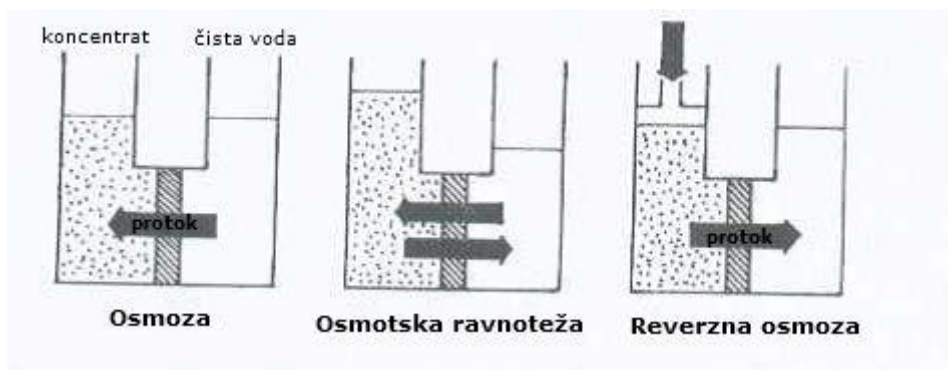
Prema tablici 7. gotovo 60-70% KPK i 50% amonijaka ukloni se s NF, bez obzira na materijal i geometriju (ravna, cjevasta ili spiralna) membrane, s transmembranskim tlakom između 6 i 30 bara [1]. Prvenstvena uloga NF membrana uklanjanje je iona iz procjednih voda pritom, kao što je već spomenuto, razrijeđena otopina monovalentnih iona prolazi kroz nanofiltracijsku membranu nesmetano, dok većina multivalentnih iona (poput sulfata karbonata) ostaje zadržana [17, 10]. Zadržavanja aniona na NF membrani povećava se u redoslijedu: nitrat<klorid<hidroksid<sulfat<karbonat<fosfat, dok se zadržavanje kationa s NF membranom povećava u redoslijedu: protonski<natrijev<kalijev<kalcijev<magnezijev <bakrov<željezov [10]. Prema svemu sudeći nanofiltracijom se u kombinaciji sa fizikalno-kemijskim postupcima ostvaruje zadovoljavajuće smanjenje KPK iz procjednih voda od 70 do 80%. Postotak uklanjanja KPK i ukupnog dušika nanofiltracijom najčešće se kreće između 60 i 80%, a suspendirane tvari i mutnoće iznad 99% [1].

Prednosti NF u odnosu na druge procese filtracije jesu jače strujanje, manji radni tlakovi, niski troškovi održavanja, velika učinkovitost uklanjanja organskih i anorganski komponenti te mogućnost zadržavanja molekula malih molekulskih masa (200 – 300 Da) [17]

### 3.4. Obrada procjernih voda reverznom osmozom

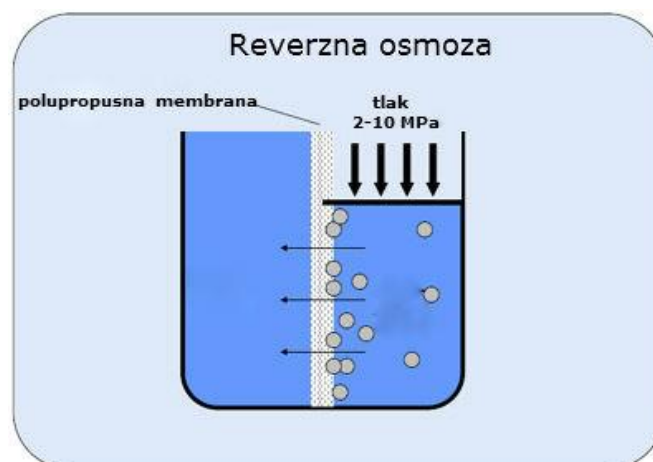
Osmoza je proces difuzije otapala (vode) kroz polupropusnu membranu iz otopine veće koncentracije u otopinu manje koncentracije otopljene tvari uslijed razlike u kemijskom potencijalu do uspostave ravnoteže. Ravnoteža se uspostavlja kada je razlika hidrostatskog tlaka s obje strane membrane jednake osmotskom tlaku [10].

Reverzna osmoza je obrnuta osmoza gdje otapalo prolazi kroz polupropusnu membranu u suprotnom smjeru, iz otopine veće koncentracije u otopinu manje koncentracije, uz primjenu tlaka većeg od osmotskog u svrhu dobivanja čiste vode. Razlika osmoze i reverzne osmoze prikazana je slikom 8 [10].



**Slika 8.** Razlika osmoze i reverzne osmoze [10]

Postupkom reverzne osmoze voda se pod visokim tlakom, od 2 do 10 MPa, usmjeri na polupropusnu membranu, koja selektivno propušta vodu i djelomično ili potpuno zadržava ostale otopljene tvari [10]. Na slici 9. shematski je prikazana reverzna osmoza.



**Slika 9.** Shematski prikaz reverzne osmoze [10].



Membrane za reverznu osmozu definirane su kao zatvoreni, neporozni filmovi koji će u potpunosti zadržati sve molekule koje imaju molekulsku masu višu od 150 Da. Na tankom selektivnom sloju membrane odvija se odvajanje i to na način da se permeat adsorbira na membranski materijal i difundira kroz strukturu membrane. Pokretačka sila za prijenos tvari je razlika tlakova između vanjskog mehaničkog tlaka i osmotskog tlaka otopine. Selektivnost se uglavnom temelji na preferiranoj adsorpciji otapala i otopljenih soli [10].

Reverzna osmoza jedan je od boljih izbora za obradu procjednih voda zbog visoke učinkovitosti odvajanja na ionskoj razini, uz tipične vrijednosti zadržavanja otopljenih tvari (organskih i anorganskih) između 98 i 99,9% [10].

Međutim, kao i za ostale membranske procese, identificirani su problemi provedbe pročišćavanja procjednih voda reverznom osmozom: onečišćenje membrana (koje zahtjeva predobradu ili kemijsko čišćenje membrana što rezultira kratkim vijekom membrana i smanjenjem produktivnosti procesa), stvaranje velike količine koncentrata (problem zbrinjavanja i daljnje obrade) i znatan utrošak energije zbog visokih tlakova (30 – 60 bar) potrebnih u procesu pročišćavanja [1, 6]. Zbog toga se RO najčešće koristi u kombinaciji s ostalim tehnologijama, najčešće uz biološku predobradu ili koagulaciju-flokulaciju, ostale membranske procese itd [18].

Di Palma i sur. [18] uzorak procjedne vode s visokim sadržajem organske tvari i amonijaka podvrgnuli su predobradi isparavanja u vakuumskim uvjetima kako bi se izbjeglo onečišćenje RO membrana. Visok organski sadržaj i amonijak ispareni su pri temperaturi od 40 °C i tlaku od 45 mm Hg, a odvojeni destilat koji je sadržavao 1% organskih tvari, 20% amonijaka i zanemariv udio teških metala podvrgnut je daljnjoj obradi na RO membranama: AD membrani (tanka dva sloja filma od poliamida) i SC membrani (tanka tri sloja filma od poliamida).

Karakteristike procjedne vode korištene u navedenoj studiji prikazane su u tablici 8. Navedeni rezultati dobiveni su uz primijenjeni tlak od 60 bara pri pH=6,4. Prema podacima, redukcija organskog sadržaja na AD membrani je oko 88%, a na SC membrani 80%. Kada je u pitanju uklanjanje amonijaka nema značajne razlike između navedenih membrana, na obje se ostvaruje uklanjanje amonijaka veće od 97%. Dok za uklanjanje ukupnog organskog ugljika AD membrana pokazuje bolje rezultate od SC membrane [18].

**Tablica 8.** Karakteristike procjedne vode prije (sirova), nakon predobrade isparavanjem i obrade RO [18].

Parametri	Sirova procjedna voda	Destilat (isparavanje )	Membrana AD (RO)	Membrana SC (RO)
KPK (mg O <sub>2</sub> /L)	1990	200,5	18	30,5
TOC (mg/L)	5244	53,1	5,3	10,3
Na <sup>+</sup> (mg/L)	1012	0,18	0,045	0,108
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	217,6	33	0,86	0,71
F <sup>-</sup> (mg/L)	10,07	0,3	0,02	0,024
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	1293	28	0,6	0,76
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	6,05	0,04	0,12	0,21

Odlučujući faktor za zadržavanje otopljenih tvari i vodopropusnost na RO membrani su materijal i struktura membrane, te uvjeti [1].

Jedna od prvih operativnih primjena RO instaliranih za obradu procjedne vode sastojala se od dvostupanjskih jedinica s modulom cjevnih membrana u prvoj fazi i modulom spiralnih membrana u drugoj fazi s ukupnim prinosom 54%. Značajan napredak u ovom području ostvaren je razvojem disk-cijev modula (D-T modul) u kojima su membrane smještene između diskova u cijevi pa se sustavi zahvaljujući otvorenom kanal modulu mogu čistiti s velikom učinkovitošću. U posljednjih 10 godina više od 100 tehnoloških sustava reverzne osmoze instalirano je na odlagalištima Sjeverne Amerike, Europe i na Dalekom istoku [19].

Sustav pročišćavanja procjednih voda opremljen tankim D-T modulom proučavali su Li i sur. [20] u svom radu. U sustavu obrade razlikuju se dvije faze. U 1. fazi procjedna voda prolazi biološku obradu na aktivnom mulju, koagulaciju, flokulaciju, sedimentaciju (navedeni postupci dizajnirani su u svrhu smanjenja KPK, dušika i suspendiranih i koloidnih čestica) i potom slijedi obrada procjedne vode na RO membrani. U 2. fazi sirova procjedna voda direktno se uvodi u sustav obrade RO. Sustav je izgrađen od tankih otvorenih kanala spiralnog modula s Rochem UF-sustavom uz RO kompozitne (FilmTec) membrane.

Rezultati ove studije prikazani su u tablici 9. Fazom 2 prosječna stopa smanjenja otopljenih krutih tvari je 98,2%, stopa smanjenja KPK veća je od 99,5%, dok je klorida uklonjeno više od 99%, a smanjenje NH<sub>4</sub>-N preko 98%.

Slične vrijednosti ostvarene su fazom 1. Prema tome studija pokazuje da je izravna RO u stanju postići zadovoljavajuće rezultate u pogledu pročišćavanja procjedne vode [20].

**Tablica 9.** Smanjenje zagađujućih komponenti iz procjedne vode fazom 1 i 2 [20]

Parametri (mg/L)	Sirova procjedna voda	Nakon biološke obrade (faza 1)	Nakon koagulacije i flokulacije (faza 1)	Permeat nakon RO (faza 1)	Permeat nakon RO (faza 2)	R (%) faza 1	R (%) faza 2
KPK	3100	1160	610	8,5	15	99,7	99,5
NH <sub>4</sub> -N	1000	6,5	6,1	0,4	11,3	99,9	98,9
NO <sub>2</sub> -N	5	6,8	6,5	0,2	0,15	96	97
NO <sub>3</sub> -N	15	115	107	8,3	2,6	44,7	82,7
Cl	2850	2790	2630	20	23,2	99,3	99,2
Al	0,12	0,09	0,35	<0,001	<0,001	>99,2	>99,2
Fe	7,6	2,5	1,7	<0,001	<0,001	>99,9	>99,9
Pb	0,37	0,15	0,12	<0,001	<0,001	>99,7	>99,7
Zn	0,65	0,27	0,23	<0,001	<0,001	99,8	>99,8
Cu	0,26	0,11	0,09	<0,001	<0,001	99,6	99,6

Šir i sur. [19] proveli su obradu procjednih voda (Češka) na mobilnoj membranskoj jedinici opremljenoj spiralnim modulom s FilmTec SW30-4040 membranom. Djelotvornost uklanjanja promatranih onečišćujućih tvari je u rasponu od 94 do 99%. Učinkovitost uklanjanja ukupnog ugljika je 97,3%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 99,5%, Cl<sup>-</sup> 97,3%, Ca 99,8%, Mg 97,7%, Na 99,2%, K 98,7%, Fe 99,6%, As 97,1 %, dok je učinkovitost uklanjanja ukupno otopljenih krutih tvari i amonijaka 99%.

Tablica 10. prikazuje učinkovitost obrade procjedne vode reverznom osmozom.

**Tablica 10.** Učinkovitost obrade procjednih voda reverznom osmozom [1]

Membrana	$p$ (bar)	KPK(mg O <sub>2</sub> /L)	$R$ (%)
kompozitna cjevasta (PCI)	40	335-925	>98
cjevasti spiralni modul	40	1301	99
spiralni modul	20-53	0-1,749	96-98
celuloza acetat ravna (Osmonics)	27,6	846	93
spiralni modul	-	1820	-
poliamidni spiralni modul (Filmtec)	-	211-856	97
poliamidna (Desal)	60	200,5	86-90
poliamidni/DT modul	9-70,5 3-11	-	50-85 80-90
spiralni modul	25 55	1700 300	99 89

Rezultati nekoliko studija objedinjeni tablicom 9. prikazuju smanjenje KPK obradom procjednih voda RO uglavnom od 90 do 99%.

Sudeći prema podacima studija provedenih u svrhu istraživanja izvedbe reverzne osmoze za uklanjanje onečišćujućih tvari iz procjednih voda, kako na laboratorijskoj tako i na industrijskoj razini, reverzna osmoza jedna je od najperspektivnijih i najučinkovitijih metoda među novim procesima obrade procjednih voda [1, 18].

### 3.5. Metode predobrade tlačnim membranskim procesima

Širok spektar sastojaka iz procjednih voda (otopljene organske i anorganske tvari, koloidne i suspendirane čestice) može pridonijeti onečišćenju i začepljenju membrane uslijed onečišćenja membrane. Stvaranje gustog ljepljivog sloja depozita na membrani dovodi do gubitka integriteta membrane i zahtjeva predobradu ili kemijsko čišćenje membrane što dodatno povećava troškove obrade te ujedno predstavlja glavni nedostatak membranske tehnologije [6].

Zbog toga se tlačni membranski procesi koriste u kombinaciji s ostalim tehnologijama za obradu procjednih voda kao što su: koagulacija/flokulacija, adsorpcija, kemijsko taloženje, kemijska oksidacija, stripiranje i biološka obrada.

Koagulacija/flokulacija primjenom željezovih, kalcijevih i aluminijevih soli se često primjenjuje kao predobrada procjednih voda prije adsorpcije, biološke ili membranske obrade, a također i kao završna obrada za uklanjanje organskih tvari koja nije podložna biorazgradnji. Ova tehnika omogućuje uklanjanje suspendiranih i koloidnih čestica, nerazgradivih organskih spojeva i teških metala iz odlagališta procjednih voda. Nedostatak ove metode je visoka produkcija mulja te povećanje koncentracije željeza i aluminija u pročišćenoj vodi [6, 20, 21].

Adsorpcija se, također, često koristi kao predobrada procjednih voda prije membranske i biološke obrade ili oksidacije, pri čemu se aktivni ugljen bilo u praškastom ili granularnom obliku koristi kao najučestaliji adsorbens. Ovom metodom postižu se značajno bolji rezultati u uklanjanju teško razgradljive organske tvari u odnosu na koagulaciju/flokulaciju bez obzira na ulazne koncentracije organske tvari u procjednoj vodi. Potreba česte regeneracije kolone i značajan utrošak aktivnog ugljena, ukoliko se koristi u praškastom obliku, su glavni nedostaci ove metode. Osim aktivnog ugljena zeolit se također pokazao kao odličan adsorbens naročito za uklanjanje visokih koncentracija amonijaka iz procjednih voda [6, 12].

Kemijsko taloženje se najčešće koristi za uklanjanje visokih koncentracija  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  iz procjednih voda. Taloženje se obično postiže dodatkom  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  u omjeru  $\text{Mg} : \text{NH}_4 : \text{PO}_4 = 1 : 1 : 1$  i pH 8,5 – 9 pri čemu nastaje magnezij amonij-fosfat (struvit) koji je jedini slabo topljiv spoj amonija. Taloženje vapnom također je pokazalo mogućnost uklanjanja humusne kiseline koja je odgovorna za nepovratna membranska oštećenja [6, 21].

Kemijskom oksidacijom organske tvari iz procjedne vode do završnih produkata ( $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ) povećava se biorazgradljivost teško razgradljive organske tvari u svrhu predobrade

najčešće prije biološke obrade. Osim ozona u obradi procjednih voda primjenjuje se kombinacija ozona i vodikovog peroksida sa ili bez ozračivanja UV zrakama, ultrazvuk ili snopovi elektrona, a UV ozračivanje često se kombinira s primjenom katalizatora kao što su prelazni metali ili fotokatalizatori [6, 21].

Stripiranje se koristi za uklanjanje amonijaka, a optimalni uvjeti uklanjanja su pH 14 i temperatura oko 400 °C te dugo vrijeme obrade, dok se nastala plinovita faza mora obrađivati sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili HCl [6, 21].

Biološki procesi ne funkcioniraju pri vrijednostima BPK<sub>5</sub>/KPK < 0.3. Učinkovitost uklanjanja onečišćujućih tvari biološkim metodama ovisi o temperaturnim promjenama te je njezina primjena geografski limitirana. Proces je dugotrajan (nekoliko mjeseci), a kvaliteta izlaznog efluenta najčešće ne zadovoljava uvjete za ispust u okoliš. Primjerice pročišćavanje procjedne vode na bazi aktivnog mulja ima brojne nedostatke, a najznačajniji su osjetljivost na visoke koncentracije amonijaka i teških metala te na niske vrijednosti BPK<sub>5</sub>/KPK [6, 21].

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazan je pregled karakteristika tlačnih membranskih procesa primijenjenih za obradu procjednih voda s odlagališta. Iz navedenog se može zaključiti sljedeće:

1. Svi tlačni membranski procesi koriste se u kombinaciji s drugim metodama za obradu procjednih voda zbog kompleksnosti sastava procjednih voda koje dovodi do onečišćenja membrane.
2. Mikrofiltracija se koristi za predobradu procjednih voda u svrhu izdvajanja suspendiranih tvari i koloidnih čestica uz učinkovitost uklanjanja KPK između 25 i 35%.
3. Ultrafiltracijom se iz procjedne vode učinkovito uklanja 50% organskih makromolekula uz smanjenje KPK od 10 do 75%, te se bilježi velika učinkovitost uklanjanja teških metala i zanemarivo odvajanje amonijaka.
4. Nanofiltracijom se učinkovito uklanjaju organske komponente čak do 99%, uz smanjenje KPK od 70 do 80% i učinkovitost odvajanja amonijaka do 50% i znatno smanjenje teških metala (do 99%) kao i metalnih iona.
5. Reverznom osmozom ostvaruju se najbolji rezultati uklanjanja organskih tvari, KPK, amonijaka, teških metala u vrijednostima između 90 i 99%.

## 5. POPIS SIMBOLA

$p$  - tlak (bar)

$R$  - koeficijent zadržavanja (%)

KPK – kemijska potrošnja kisika (mg O<sub>2</sub>/L)

BPK<sub>5</sub> – petodnevna biokemijska potrošnja kisika (mg O<sub>2</sub>/L)

TOC – ukupni organski ugljik (mg/L)

DOC – otopljeni organski ugljik (mg/L)

MWCO – granična molekulska masa komponente (Da)

TKN – ukupna količina dušika po Kjeldahu (mg/L)

TDS – ukupna količina otopljene krute tvari (mg/L)



## 6. LITERATURA:

- [1] Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *J. Hazard. Mater.* **150** (2008) 468-493.
- [2] Hrvatska agencija za zaštitu okoliša, <http://www.azo.hr/Izvjesca25>, (pristup 06. kolovoza 2015.).
- [3] Baračić, D., Ivančić, V., Utjecaj odlagališta otpada Prudinec/Jakuševac na onečišćenje, *Šumarski list* **7-8** (2010) 347-359.
- [4] Amokrane, A., Comel, C., Veron, J., Landfill leachates pretreatment by coagulation–flocculation, *Water Res.* **31** (1997) 2775–2782.
- [5] Li, W., Hua, T., Zhou, Q., Zhang, S., Li, F., Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption, *Desalination* **264** (2010) 56-62.
- [6] Oreščanin V., Procjedne vode odlagališta otpada - kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, *Hrvatske vode* **22** (2014) 1-12.
- [7] Procjedna voda odlagališta, <URL:http://schoolworkhelper.net/landfill-sites-selection-types-technique>, (pristup 16.srpnja 2015.).
- [8] Hasar, H., Unsal, S., Ipek, U., Karatas, S., Cinar, O., Yaman, C., Kinacı, C., Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* **171** (2009) 309–317.
- [9] Mudler, M., Basic principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [10] <http://www.fumatech.com/EN/Membrane-technology/Membraneprocesses> (pristup 20. kolovoza 2015.)
- [11] Peng, Y., Perspectives on technology for landfill leachate treatment, *Arabian Journal of Chemistry* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031>.
- [12] Ince, M., Senturk, E., Onkal Engin, G., Keskinler, B., Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration – PAC hybrid process, *Desalination* **255** (2010) 52-60.
- [13] Renou, S., Poulain, S., Givaudan, J.G., Moulin P., Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: Case of landfill leachate, *Desalination* **249** (2009) 72-82.
- [14] Xu, J., Yue, D., Yi, Z., Nie, Y., Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes, *Chemosphere* **64** (2006) 903-911.

- [15] Trebouet, D., Schlumpf, J.P., Jaouen, P., Quemeneur, F., Stabilized Landfill leachate treatment by combined physicochemical – nanofiltration processes, *Water Res.* **35** (2001) 2935-2942.
- [16] Mariam, T., Nghiem, L.D., Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes, *Desalination* **250** (2010) 677-681.
- [17] Ortega, L.M., Lebrun, R., Blais, J-F., Hausler, R., Removal of metal ions from an acid leachate solution by nanofiltration membranes, *Desalination* **227** (2008) 204-216.
- [18] Di Palma, L., Ferrantelli, P., Merli, C., Petrucci, E., Treatment of industrial – landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis, *Waste Manage.* **22** (2002) 951-955.
- [19] Šri, M., Podhola, M., Potočka, T., Honzajkova, Z., Kocurek, P., Kubal, M., Kuraš, M., The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* **207** (2012) 86-90.
- [20] Li, F., Wichmann, K., Heine, W., Treatment of the methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules, *Waste Manage.* **29** (2009) 960-964.
- [21] Kurniawan, T.A., Lo, W-H., Chan, G.Y., Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* **B129** (2006) 80-100.

## **7. ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 17. srpnja, 1991. u Zagrebu gdje sam započela osnovnoškolsko obrazovanje u OŠ „Retkovec“. Srednjoškolsko obrazovanje završila sam 2010. godine u Gornjogradskoj gimnaziji. Od 2010. pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila sam na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za kemiju ugljikohidrata, peptida i glikopeptida.