

Ciljevi:

- Određivanje optimalnih uvjeta pročišćavanja kafilerijske otpadne vode (KOV) pomoću hibridnog postupka koji se sastojao od sekvencijalnog šaržnog reaktora (SBR), koagulacije, pješčanog filtra i ultrafiltracije (UF).
- Procjena potencijala oporabe vode u svrhu navodnjavanja poljoprivrednih površina usporedbom parametara pročišćene vode s граниčnim vrijednostima postojećih zakonskih regulativa vodećih svjetskih organizacija vezanih za zaštitu okoliša (US EPA, FAO, Australija).

Opći dio:

Klimatske promjene te sve češća i intenzivnija sušna razdoblja dovode do velikih problema u poljoprivredi. Potreban je zaokret u smjeru oporabe otpadnih voda, čime se ujedno postiže pravilnije upravljanja vodama, te očuvanju vodnih resursa. Najveći potrošači i onečišćivači vode su prehrambena industrija i djelatnosti primarnog sektora, specifično poljoprivreda i stočarstvo. Tako kafilerija, pogon za termičku obradu nusproizvoda životinjskog porijekla, generira velike količine KOV-a. Pomoću membranskih postupaka moguće je sniziti količine nepoželjnih tvari u KOV-u na vrijednosti koje su propisane zakonskim regulativama za navodnjavanje te na taj način nadomjestiti nesigurne izvore vode.

Eksperimentalni dio:

Na Slici 1 shematski je prikazan hibridni postupak obrade KOV-a iz Agroproteinka d.d., Sesvetski Kraljevec, Hrvatska.

SBR: aeracija (1,5 h), miješanje (0,5 h), precipitacija (1,5 h)

Koagulacija:

– *jar test* u posudama $V = 1$ L

- faza: miješanje 3 min pri 220 o min^{-1}
- faza: 20 min pri 30 o min^{-1}
- faza: sedimentacija 30 min

– optimizacija:

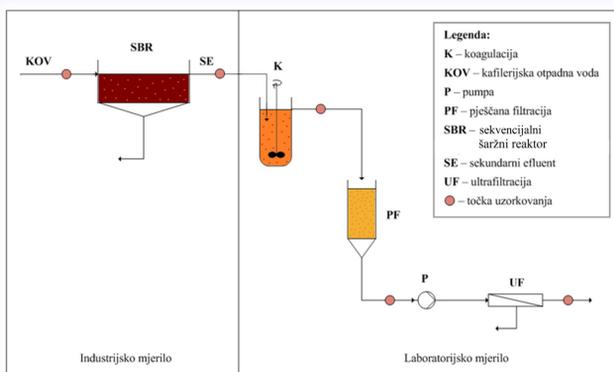
- variranje koncentracija koagulanata (γ (Fe^{3+}) = $10 - 85 \text{ mg L}^{-1}$; γ (Al^{3+}) = $30 - 130 \text{ mg L}^{-1}$) i pH vrijednosti ($4,0$ i $5,5 - 7,46$ i $7,52$)
- metodologija odzivne površine (RSM) u programskom paketu Design Expert 7

Pješčana filtracija:

- kolona (visina 5 cm, promjer 5,5 cm)
- granulacija pijeska polumjera $0,18 - 1,85 \text{ mm}$

Ultrafiltracija:

- laboratorijski membranski uređaj
- UF membrane proizvođača GE Osmonics: GK, PT, GM, PU, PW, MW (MWCO u rasponu $300 - 50\,000 \text{ Da}$, površina 11 cm^2)
- tlak 5 bar
- postupak:
 - tlačna stabilizacija 3 h
 - obrada sekundarnog efluenta (SE) 3,5 h: određivanje fluksa ($J / \text{L m}^2 \text{ h}^{-1}$) te prikupljanje uzoraka za analizu
 - ispiranje i čišćenje



Slika 1. Shema hibridnog postupka obrade KOV-a.

Analiza:

- permeata: određivanje pH, mutnoće, električne provodnosti, pojedinih aniona i kationa (GC analizom) te sadržaja ugljika (DOC, TC, IC)
- membrana: hidrofilnost (goniometrom metodom kontaktnog kuta) i potencijal blokiranja (FTIR analizom površine)

Zaključak:

Hibridnim postupkom obrade KOV-a (SBR, koagulacija, pješčani filter i PT ultrafiltracijska membrana) zadovoljeni su zakonski uvjeti što omogućava da se obrađena voda visoke kvalitete iskoristi za navodnjavanje poljoprivrednih površina.

Rezultati:

U Tablici 1 dani su rezultati karakterizacije membrana. Hidrofilnost membrana raste smanjenjem vrijednosti kontaktnih kutova.

Tablica 1. Karakterizacija membrana.

	GK	GM	MW	PT	PW	PU
Permeabilnost, $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	$12,34 \pm 2,41$	$27,03 \pm 4,29$	$31,06 \pm 9,65$	$42,05 \pm 2,92$	$50,26 \pm 9,62$	$70,72 \pm 12,23$
θ , °	$65,5 \pm 1,1$	$71,9 \pm 3,3$	$14,8 \pm 0,6$	$38,1 \pm 1,2$	$33,1 \pm 5,2$	$41,9 \pm 6,5$

Tijekom obrade SE ultrafiltracijom bez predtretmana koagulacijom i pješčanim filtrom došlo je do intenzivnog i ireverzibilnog membranskog blokiranja te pada fluksa za sljedeće postotke: PW 91,96 %; PU 90,02 %; PT 85,94 %; MW 81,77 %; GM 76,82 % i GK 58,69 % (Slika 2). Organski karakter blokirajućeg sloja potvrđen je FTIR analizom (Slika 3).

Jar test-om za koagulaciju s FeCl_3 dobiveni su optimalni uvjeti koncentracije Fe^{3+} iona (10 mg L^{-1}) te pH vrijednosti ($5,85 - 5,88$).

Pri ultrafiltraciji predobrađenog SE došlo je do manjeg i reverzibilnog blokiranja membrana te pada fluksa za sljedeće postotke: PW 43,56%; MW 35,00 %; PU 23,85 %; PT 13,44 %; GM 7,15% i GK 2,57 % (Slika 4).

Koagulacijom su vrijednosti mutnoće, TC-a, DOC-a i KPK smanjenje za 96,26 %; 75,01 %; 86,53 % i 75,86 %, a pješčanim filtrom dodatno su smanjene za 92,31 %; 53,90 %; 47,76 % i 85,62 %.

Sve membrane zadovoljile su parametre zakonskih regulativa. Isti su u Tablici 2 uspoređeni s parametrima KOV-e prije i poslije obrade pri čemu je izdvojena PT membrana zbog najbolje produktivnosti, tj. najmanjeg blokiranja i najvećeg fluksa.

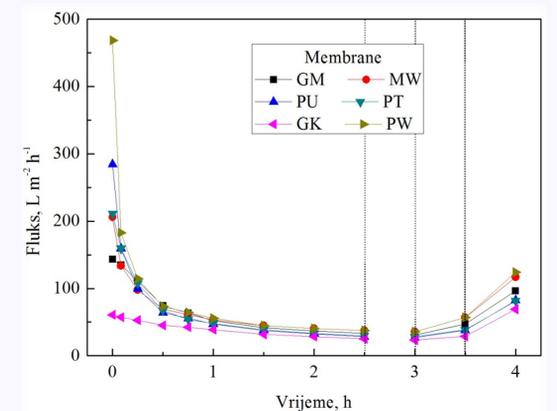
Tablica 2. Usporedba parametara KOV-e, SE i pročišćene vode sa zakonskim regulativama.

Parametar	KOV	Zakonske regulative			
		US EPA	FAO	SE	PT
pH	8,93	6,5 – 8,4	6 – 8	7,42	8,06
Mutnoća, NTU	709,4	2	-	13,92	< 0,01
κ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	4400	700 (3000)	3000	373	466
TC, mg C L^{-1}	2545,20	-	-	88,73	64,69
IC, mg C L^{-1}	145,25	-	-	55,63	47,83
DOC, mg C L^{-1}	2399,95	-	-	33,10	16,86
KPK, $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	1966,36	-	100	19,3	< 0,01
Anioni, mg L^{-1}					
Cl^-	74,46	142 (355)	1065	200,07	20,00
NO_2^-	26,62	-	-	11,80	1,20
NO_3^-	13,37	5 (30)	140	45,89	4,51
PO_4^{3-}	52,19	5	194	22,44	2,12
SO_4^{2-}	74,25	25	960	289,50	24,47
Kationi, mg L^{-1}					
Na^+	382,68	69 (207)	920	13,59	12,45
Fe^{3+}	9,76	1	-	0,121	0,01
NH_4^+	28,05	75	90	2,01	2,10
K^+	68,66	-	78	4,15	3,66
Mg^{2+}	25,35	50	61	19,03	18,21
Ca^{2+}	30,4	100	400	73,86	68,35

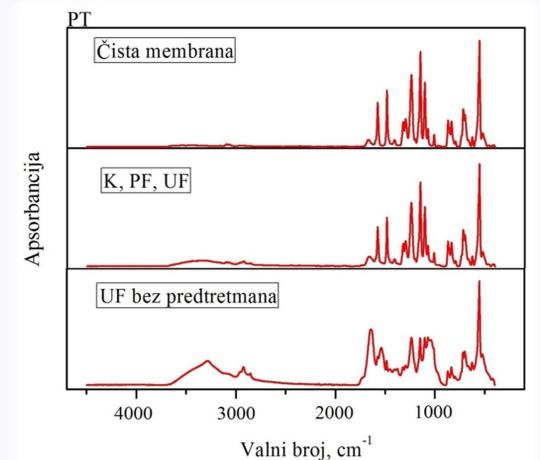
*dozvoljena koncentracija NH_4^+ , NO_2^- i NO_3^- izražena je ukupnom koncentracijom dušika (50 mg L^{-1})

Zahvala:

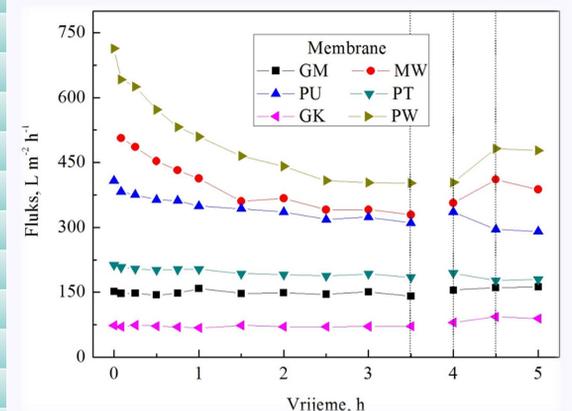
Ovaj rad financiran je (1.492.908,72 HRK) u sklopu Programa Vlade Republike Hrvatske za poticanje istraživačkih i razvojnih aktivnosti u području klimatskih promjena za razdoblje od 2015. do 2016. godine uz podršku Ministarstva znanosti i obrazovanja, Ministarstva zaštite okoliša i energetike, Fonda za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost te Hrvatske zaklade za znanost, u sklopu projekta *Izravna oporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje membranskim tehnologijama* (ReHOHMem) (PKP-2016-06-8522).



Slika 2. Fluks permeata ultrafiltracije SE bez predtretmana.



Slika 3. FTIR spektri PT membrane.



Slika 4. Fluks permeata ultrafiltracije SE s predtretmanom.