

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET VARAŽDIN

MARINO BEBIĆ

**ULTRAFILTRACIJA KAO MOGUĆE RJEŠENJE
ZAMUĆENJA VODE DUBROVAČKOG PODRUČJA**

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET VARAŽDIN

ZAVRŠNI RAD

**ULTRAFILTRACIJA KAO MOGUĆE RJEŠENJE
ZAMUĆENJA VODE DUBROVAČKOG PODRUČJA**

KANDIDAT:

MARINO BEBIĆ

MENTOR:

Doc.dr.sc. MARIO ŠILJEG

VARAŽDIN, 2016

Sažetak i ključne riječi

Autor: Marino Bebić

Naslov rada: Ultrafiltracija kao moguće rješenje zamućenja vode dubrovačkog područja

Ključne riječi: membranske filtracije, ultrafiltracija, zamućenje, krško područje, izvor Omble

Rijeka Ombla jedan je od najvećih krških izvora u Republici Hrvatskoj te se od davnina koristi za vodoopskrbu grada Dubrovnika i okolnog područja. Do problema dolazi nakon velikih oborina koje su česte na dubrovačkom području i uslijed kojih dolazi do zamućenja na izvoru Omble te voda postaje neispravna za piće. Ultrafiltracija se nameće kao najučinkovitije rješenje tog problema.

Membranske tehnologije karakteristične su po tome što za separaciju koriste membrane. Prijenos kroz membranu događa se kao rezultat pokretačke sile koja djeluje na komponente u ulaznoj struji, tako je permeat dio struje koji prolazi kroz membranu, a retentat dio koji je membrana zadržala. Četiri su osnovna membranska procesa, a to su: mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza. Kod procesa mikrofiltracije, na membrani se zadržavaju mikroorganizmi, alge, bakterije itd. Ultrafiltracija je napredniji proces te se njime uklanjaju i virusi i proteini iz onečišćene vode. Nanofiltracija je membranska tehnologija koja služi za omekšavanje vode, dok je reverzna osmoza "najsavršeniji" proces jer ima najviši postotak separacije međutim nakon što voda prođe kroz proces reverzne osmoze potrebno ju je dodatno mineralizirati.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Općenito o membranskim filtracijama	3
3. Teoretske osnove membranskih procesa	6
3.1. Prednost i nedostaci korištenja membranskih procesa.....	7
4. Mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza	8
4.1. Mikrofiltracija (MF).....	8
4.2. Ultrafiltracija (UF)	9
4.3. Nanofiltracija (NF).....	11
4.4. Reverzna osmoza	12
5. Sirova voda na dubrovačkom području	15
5.1. Zamućenje vode na izvorištu Omble.....	18
6. Ultrafiltracija kao rješenje zamućene vode na izvorištu Ombla.....	23
6.1. Tehnički opis postrojenja s uređajem za pročišćavanje vode na crpilištu Ombla.....	25
7. Zaključak	28
8. Literatura	29

1. Uvod

Voda je najrasprostranjenija tekućina na Zemlji, te pokriva 70% njene površine. Od ukupne količine vode na Zemlji 97,5% čini slana voda, a tek 2,5% je slatka voda. Treba uzeti u obzir da je veliki dio te slatke vode nedostupan, pa nam tako ostaje svega 1% slatke vode koji je dostupan za korištenje. Prosječna svjetska potrošnja vode za domaćinstva, poljoprivredu i industriju iznosi oko 250m³ po čovjeku godišnje, a više od 1 milijarde ljudi u 21. stoljeću živi bez pristupa sigurnoj i čistoj vodi.

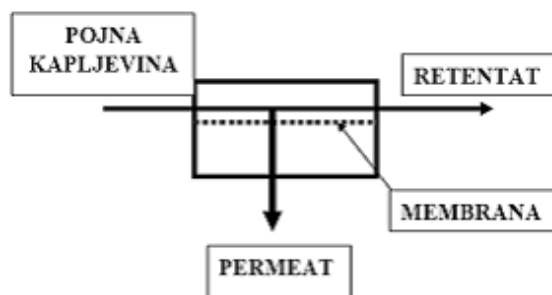
Hrvatska je zemlja koja ima tu sreću da je bogata pitkom vodom. U nizinskom dijelu Hrvatske prevladavaju površinski tokovi, dok južno od Karlovca prevladavaju krški vodonosnici i podzemni tokovi. Također, cijelo dubrovačko područje bogato je vodom. Najveći izvor na Dubrovačkom području je rijeka Ombla koja svojim kapacitetom od skoro 500 l/s za vrijeme maksimalne potrošnje premašuje cjelokupne potrebe Dubrovnika i Dubrovačkog primorja za pitkom vodom. Ombla se zbog blizine dubrovačkog odlagališta otpada "Grabovica", nalazi na popisu od desetak najugroženijih krških fenomena u Hrvatskoj, iako je "Grabovica" koja je sanirana 2001. godine jedino hrvatsko odlagalište za smeće s nepropusnim folijama koje zadovoljava najstrože ekološke standarde i kriterije^[1]. Od ostalih izvora je bitno spomenuti izvor Palata u Zatonu (200 l/s) i izvorište Robinzon u Platu (160 l/s) kao i dva eksploatacijska zdenca u Slanom kapaciteta 60 l/s. S okolnih planinskih masiva na prostoru Bosne i Hercegovine, onih u Crnoj Gori te planinskih lanaca koji okružuju Konavle, voda se podzemnim i nadzemnim tokovima slijeva u podzemna korita, bazene i sifone. Kroz povijest vidimo da je voda bila jedan od ključnih elemenata za razvoj Dubrovačke Republike. Potreba za vodom bila je sve veća s porastom stanovništva Republike pa je tako na sjednici Velikog Vijeća 2. lipnja 1436 godine donosi odluku o gradnji kanala s izvorskom vodom iz Šumeta koji se nalazi na nadmorskoj visini od 109 metara u zaleđu grada. Vodovod je pušten u rad 1438. godine te bio u funkciji sve do 1920. godine kada se prelazi na podzemno ukopavanje cjevovoda^[2].

Nekad se voda obrađivala postupcima filtracije i dezinfekcije, a danas postoje različiti fizikalno-kemijski postupci obrade voda koje ću pobliže objasniti u radu. Filtracija vode je postupak propuštanja vode kroz poroznu sredinu, filtarski materijal. Primjenjuje se za uklanjanje čestica i mikroorganizama, prvenstveno bakterija, koji su nakon

procesa taloženja zaostali u vodi. Membranska tehnologija danas ima veliku važnost u pripremi vode za ljudsku potrošnju, odnosno potrošnju vode, prije svega zbog onečišćenja površinskih i podzemnih voda. Obrada ili pročišćavanje vode se može podijeliti na 3 glavne skupine, i to: mehaničko pročišćavanje (taloženje, filtracija, reverzna osmoza), kemijsko pročišćavanje (dezinfekcija, flokulacija) i biološko pročišćavanje (ozračivanje vode, taložnice za organske primjese, taložnice za pijesak, prerada i korištenje mulja).

2. Općenito o membranskim filtracijama

Membranske filtracije temelje se na jednostavnom načelu potiskivanja ulazne vode tlakom koji je veći od osmotskog tlaka kroz specijalnu poroznu pregradu - membranu. Membrane su barijere koje razdvajaju kapljevite ili plinovite faze te omogućuju razmjenu komponenata između tih faza. Membrane moraju biti propusne primjereno zahvatima, a to tehnološko svojstvo se naziva permeabilitetom. Membranski procesi zato se često nazivaju permeacijom, a proizvod permeacije koji je propušten kroz membranu permeatom. Zadržani proizvodi permeacije, onaj koji nije prošao kroz membranu naziva se retentatom ili koncentratom.



Slika 1. Membranski proces

Membrana ima sposobnost propustiti jednu komponentu puno lakše od druge, zbog razlika u kemijskim ili fizikalnim svojstvima između membrane i perimembralnih komponenti. Njen osnovni zadatak je zadržavanje otopljenih soli, virusa i bakterija u svrhu pročišćavanja sirove vode. Ovisno o vrsti vode tj. o njenom sastavu, temperaturi, pH vrijednosti i namjeni pročišćene vode ovisit će koja će se membrana upotrijebiti. Razlika između membrana i klasičnih filtracija je u tome što membrane imaju mogućnost izdvajanja otopljenih tvari, što na klasičnim filtrima nije moguće. Korištenje membrana u obradi vode novijeg je datuma, kao posljedica sve prihvatljivije cijene i sve većih zahtijeva vezanih za kakvoću vode za piće. ^{[3][4]}

Kada govorimo o materijalu od kojeg su izrađene membrane moramo uzeti u obzir da do sada još nije pronađen materijal koji bi membranu učinio fizički i kemijski izdržljivom, biološki ne razgradivom a pri tome jeftinom. Iz tog razloga još uvijek postoji nekoliko različitih materijala za pravljenje membrana za pripremu vode: acetat celuloze, poli-propilen, poli-vinilidenfluorid, poli-sulfon i poli-etersulfon.

Postojanost materijala i strukture membrana prema mehaničkom naprezanju i kemijskim djelovanjima (hidrolizi, plastifikatorima, aktivnom kloru) i temperaturnom opterećenju, važno je svojstvo membrana.

PRINCIP RADA MEMBRANA:

Kao posljedica prolaza kroz membrane ulazna struja vode dijeli se na dvije struje :

- **Permeat** – dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu (čista voda) i
- **Retentat** – dio ulazne struje koji je membrana zadržala (koncentrat).

Membranski sustav sastoji se od sljedećih osnovnih dijelova: odgovarajuća tlačna crpka, crpke i sredstva za čišćenje, membranski modul, vodospremnik i nadzorno-upravljački modul. U načelu, sustav je jednostavan za montažu i rad.

Kapacitet membrana opada tijekom vremena zbog začepljenja, zbog čega se membrane moraju regenerirati. To se radi povratnim tokom vode i zraka uz dodavanje propisanih kemikalija. Ispiranje se kod mikrofiltracije i ultrafiltracije provodi svakih 3-60 minuta, a traje oko 1 minutu. Za ispiranje se koriste: deterdženti, kiseline, oksidacijski materijali te enzimi u koncentracijama od 2-2000mg/l.

Jednom dnevno provodi se test „integriteta“ pojedinih membrana, pri čemu se mjeri brzina opadanja kapaciteta rada svake membrane. Primjenjuje se poseban postupak u trajanju od oko 5 minuta. Za vrijeme provođenja testa membranu treba isključiti iz rada.

Četiri su osnovna membranska procesa:

1. MIKROFILTRACIJA
2. ULTRAFILTRACIJA
3. NANOFILTRACIJA
4. REVERZNA OSMOZA

Sva četiri sustava mogu biti izvedena u tri osnovne izvedbe:

- Zatvorene membrane koje rade pod tlakom, i u kojima se dio izdvojenog i koncentriranog materijala ponovno vraća u ulazni tok prema membrani;
- Zatvorene membrane koje rade pod tlakom, i u kojima se koncentrat ne vraća, već se izdvaja kao otpadna voda
- Potopljene membrane koje rade s podtlakom ^[3]^[4]

3. Teoretske osnove membranskih procesa

Jedinični kapacitet membranskog uređaja je proporcionalan tlaku na membranama, a obrnuto proporcionalan viskozitetu. Kao model primjenjuje se modificirana Darcy-eva jednadžba koja opisuje volumen:

$$J=Q/A$$

Gdje je: J-jedinični kapacitet; Q-protok filtrata; A-površina membrane

Stupanj konverzije ili iskorištenje definiran je izrazom:

$$Y=Q_p/Q$$

Gdje je: Q_p - protok permeata pročišćene vode, m^3/h ; Q- protok sirove vode, m^3/h .

Taj stupanj se kreće od 30% do 95%, što ovisi o vrsti i količini sirove vode. Ako je stupanj konverzije ili iskorištenja veći, tada je potrošnja specifične energije manja po m^3 permeata, jer je potrebna manja količina vode koju treba tlačiti na radni tlak membranskog sustava. Prijelazom iz optimalnog režima rada u područje manjeg iskorištenja, dolazi do negativnih pojava. Naime, dolazi do stvaranja depozita na površinama membrane što na koncu dovodi do smanjenja količine i kvalitete koncentrata.

Postoje dva faktora koji određuju efektivnost procesa filtracije kod membrana:

- **Selektivnost** koja je izražena kao parametar odvajanja ;
- **Produktivnost** koja je izražena kao parametar protoka. ^[3]^[4]

3.1. Prednost i nedostaci korištenja membranskih procesa

Procesi membranske filtracije odvijaju se bez uključivanja procesa zagrijavanja i zbog toga koriste manje energije od konvencionalnih procesa termalne separacije, kao što su destilacija, sublimacija ili kristalizacija. Osim toga, korištenjem membrana omogućava se filtracija koja bi bila nemoguća korištenjem metoda termalne separacije. Važno je napomenuti da se ovim procesima širom svijeta proizvede oko 7 000 000 m³ vode godišnje. U tretmanu otpadnih voda, membranska tehnologija postaje sve važnija. Uz pomoć ultrafiltracije i mikrofiltracije je moguće ukloniti čestice koloida i makromolekula, tako da se na ovaj način može izvršiti i dezinfekcija otpadnih voda. U općem smislu, procesi membranske filtracije su relativno „niskog rizika“, to jest, potencijal za velike opasnosti je mali. Postoji, međutim nekoliko aspekata kojih bi trebali biti svjesni. Svi pogoni na pritisak u filtracijskim procesima uključujući ultrafiltriranje zahtijevaju stupanj pritiska koji koristi strujno napajanje pa se time struja svrstava u jedan od potencijalnih rizika ovih procesa. Drugi faktori koji doprinose sigurnosti zavise od parametara procesa.

Naravno, membrane imaju i svoje nedostatke, a to su – nužnost podtretmana vode, začepljenje, potrebno održavanje i relativno kratak vijek trajanja, otprilike 7 godina, koji ovisi o održavanju i predtretmanu.

4. Mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza

Tablica 1. Podjela membranskih procesa s obzirom na veličinu i vrstu čestica

	MIKROFILTRACIJA	ULTRAFILTRACIJA	NANOFILTRACIJA	REVERZNA OSMOSA
Veličina čestica	> 0.1 μm > 500 000 Da	0.1 - 0.01 μm 1 000 - 500 000 Da	0.01 - 0.001 μm 100 - 1 000 Da	< 0.001 μm < 100 Da
Vrsta čestica	Suspendirane čestice, koloidni mulj, emulzije ulja	Makromolekule, bakterije, stanice, virusi, proteini	Nisko molekularne organske veze	Ioni

4.1. Mikrofiltracija (MF)

Da bi se primijenile mikrofiltracijske membrane nužno je vodu prethodno obraditi mehanički, najčešće na rešetkama. Isto tako poželjna je i prethodna filtracija da bi se spriječilo dotjecanje krupnijih čestica. Ovim procesom se odvajaju čestice veličina manjih od 0,2 μm . Tlak koji se obično primjenjuje je u opsegu 0,1 – 0,5 MPa.

Mikrofiltracija je vrsta fizičkog procesa filtracije gdje onečišćena tekućina prolazi kroz posebne pore, odnosno veličine membrana koje su dovoljno male da mogu spriječiti prolazak mikroorganizama i mogućnost odvajanja suspendiranih čestica iz tekućine. Ta metoda se obično koristi kao predtretman za druge metode kao što su ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza, koje osiguravaju uklanjanje nepoželjnih nečistoća iz voda. Veličina čestica koje se izdvajaju mikrofiltracijom su u rasponu od 0,1 – 10 μm .

U postupku mikrofiltracije filtri su posebno oblikovani kako bi mogli spriječiti prolazak čestica poput sedimenta, algi, protozoa ili većih bakterija, a kroz filter mogu proći atomi

ili ionske tvari kao što su voda, ioni, otopljene ili organske tvari te ioni natrija i klorida. Suspendirana tekućina teče brzinom od oko 1 – 3 m/s pod tlakom od 100 do 400 kPa paralelno ili okomito na polupropusnu membranu koja ima oblik crijeva. Postoje dvije vrste crpke, crpke koje rade pod tlakom, a opremljene su manometrom za mjerenje tlaka na ulazu i izlazu iz uređaja te crpke koje rade pod vakuumom.

Mikrofilter ima stopu uklanjanja suspendiranih tvari koje se obično kreću od 90 – 98%.

Neki od primjera upotrebe mikrofiltracije su :

- Hladna sterilizacija pića i lijekova
- Upotreba u proizvodnim procesima vina, piva te sokova.
- Separacija bakterija od vode (biološko pročišćavanje otpadnih voda).
- Odvajanje ulja/ vodene emulzije.
- Predtretman vode za nanofiltraciju ili reverznu osmozu. ^{[3][4][6]}

4.2. Ultrafiltracija (UF)

Ultrafiltracija je vrsta membranske tehnologije koja uz pomoć tlaka gura tekućinu kroz polupropusnu membranu. Kao čisti mehaničko-fizikalni proces, ultrafiltracija bitno smanjuje potrebu za korištenjem kemikalija u proizvodnji vode. Ultrafiltraciju karakterizira sustavni učinak uštede troškova. Suspendirane i otopljene tvari velike molekularne težine su zadržane, a čista voda i otopljene tvari manje molekularne težine putuju kroz površinu membrane. Veličina pora kod ultrafiltracije je od 0,1 – 0,001 mikrona. Odstranjuju se organske tvari i ioni kao što su natrij, kalcij, magnezij klorid i sulfati. Ultrafiltracijske membrane mogu postići velike brzine protoka od 200 do 500 m/s.

Da bi se spriječilo začepljenje ili oštećenje membrane od strane tvrdih i oštrih čestica iz vode i hrane, voda treba biti profiltrirana prije ultrafiltracije. Ako voda sadrži soli željeza i mangana, nužan je predtretman. Vodu je najbolje aerirati , a ponekad se koriste i jači oksidanti kao što je ozon.

Membrane za ultrafiltraciju izrađuju se u obliku okvira, spirala, ploča i cjevastih struktura. Svi oblici membrana za ultrafiltraciju nalaze primjenu u različitim procesima budući da je svaki oblik posebno namijenjen pojedinom procesu. Za dobivanje čiste vode visoke kakvoće, najčešće se koriste spiralne i kapilarne membrane.

Neki od osnovnih prednosti ultrafiltracijskih sistema su :

- Uklanjanje bakterija, virusa te drugih suspendiranih tvari
- Nema dodavanja kemikalija i kemijskih sredstava
- Kvaliteta tretirane vode ostaje ista bez obzira na njen stupanj kontaminacije
- Jednostavna tehnologija za siguran rad i upravljanje

Najveća prednost ultrafiltracije je to što, bez obzira na stupanj onečišćenja ulazne vode, filtrirana voda uvijek zadržava istu visoku razinu kvalitete i čistoće. Pješčani filter ne može filtrirati takvom učinkovitošću. Teške kiše, poplave ili druge kontaminacije ulazne vode smanjuju učinkovitost slojeva pijeska pri uklanjanju čestica. Skokovi u mikrobiološkoj opterećenosti takve vode, potkapacitiranost pješčanih filtera ili nedovoljno često ispiranje pijeska na kojem se potom odvija novi mikrobiološki rast rezultiraju samo djelomičnim uklanjanjem patogenih mikroorganizama. Ultrafiltracija, dakle, uspješno zamjenjuje pješčane filtre u industrijskim postrojenjima i bazenskim kompleksima. Zbog tehnološke izvedbe nije ovisna o promjeni vanjskih parametara ulazne vode i stoga pruža pouzdanu opskrbu kvalitetnom vodom.

Najčešće primjene ultrafiltracijskih sistema su u pročišćivanju površinskih, podzemnih i izvorskih voda, završni tretman otpadnih voda te recirkulacije procesnih i tehnoloških voda u zatvorenom ili poluzatvorenom procesu. Ultrafiltracija je zasigurno jedan od najvažnijih koraka naprijed koji omogućava vodu konstantne i nepromijenjene kvalitete, veću sigurnost i minimalan utjecaj na okoliš. Zahvaljujući svojim jedinstvenim prednostima, sistemi ultrafiltracije mogli bi igrati ključnu ulogu u obradi voda. Ultrafiltracija je karakterizirana kao visokoučinkovita, financijski održiva i povoljna metoda pročišćivanja vode.^{[3][5][7][8][10]} (Slika 2.)



Slika 2 Membranski proces ultrafiltracije

4.3. Nanofiltracija (NF)

Nanofiltracija je tlačni membranski postupak koji se najviše upotrebljava pri obradi vode za piće. Izvodi se pri tlaku od 5-15 bara, a pore na membrani su veličine približno 1-5 μm . Pri nanofiltraciji nenabijene organske čestice se zadržavaju na membrani zbog većih dimenzija molekula od veličine pora, a električki nabijeni anorganski ioni većeg naboja zadržani su zbog elektrostatskih interakcija između membrane i iona. Nanofiltracijske membrane smanjuju tvrdoću vode, uklanjaju kloride, sprječavaju prolaz bakterija i virusa te uklanjaju obojenost vode organskim tvarima. Pore kod nanofiltracije su puno manje nego kod ultrafiltracije i mikrofiltracije, a opet veće nego kod reverzne osmoze. Membrane kod nanofiltracije izrađene su od polietilen tereftalata ili metala kao što je aluminij. Nanofilter se dobiva bombardiranjem tankog filma

polimera s česticama velike energije ili elektrokemijskim postupcima i stvaranjem sloja aluminijevog oksida u kiselini.

Nanofiltracija je membranska tehnologija koja može poslužiti i za omekšavanje vode, što znači da tijekom procesa zadržava magnezijeve i kalcijeve ione. Ima sposobnost obraditi velike količine otpadne vode. (Slika 3.)

Nanofiltracija je tehnologija koja je u usponu proteklih nekoliko godina. ^{[3][7][8]}



Slika 3. Nanofiltracija

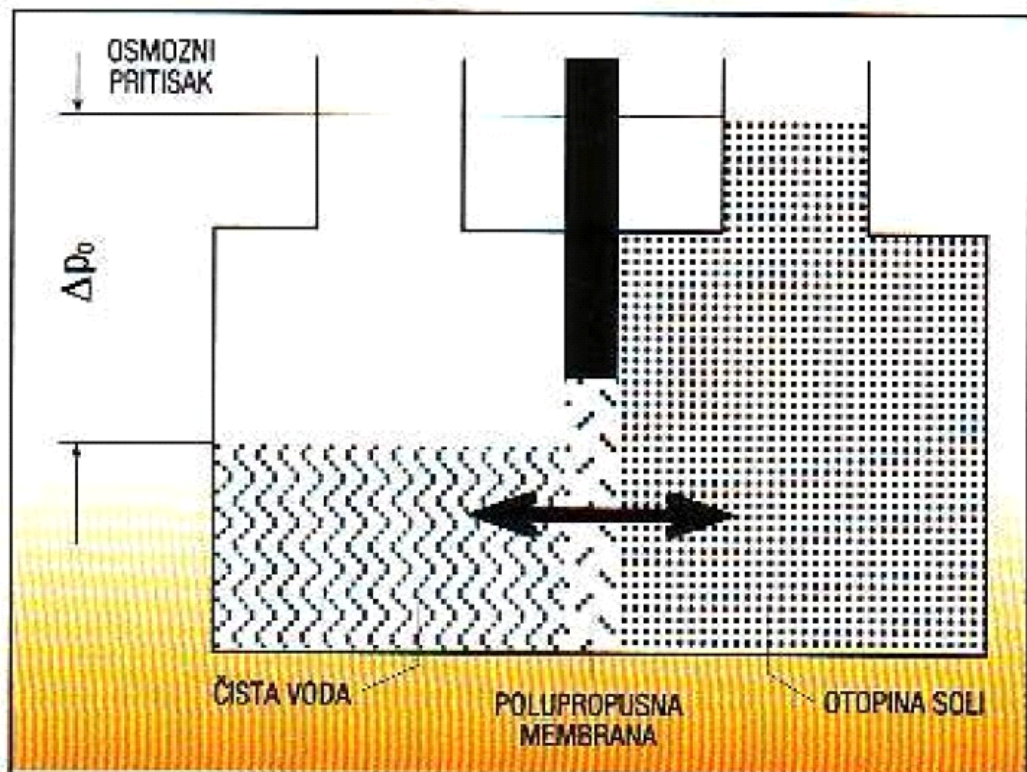
4.4. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza je obrnuti proces prirodne osmoze te se koristi za pročišćivanje vode i odstranjivanje neorganskih minerala, soli i ostalih nečistoća u cilju poboljšanja izgleda, ukusa i ostalih svojstava vode. Od svih postupaka membranske filtracije, reverzna osmoza ima najviši postotak separacije. Princip rada procesa obrnut je onome prirodnom, kada tvari prolaze kroz polupropusnu membranu iz područja manje u područje veće koncentracije potpomognute osmotskim tlakom koji se stvara na stijenkama membrane. U procesu reverzne osmoze, pod utjecajem vanjskog tlaka kojeg stvaraju crpke, vodeni se medij tlači obrnuto djelovanju osmotskog tlaka i prolazi kroz polupropusnu membranu. Membrana predstavlja barijeru koja selektivno propušta

čestice koje se nalaze u vodenom mediju na temelju njihove razlike u kemijskoj strukturi.

Membrane koje se koriste u ovom postupku moraju biti mehanički jake, otporne na kemikalije i biološku aktivnost, izdržljive, pH i temperaturno tolerantne, fleksibilne i ekonomične. Za postizanje visokokvalitetne vode – permeata, u reverzno osmotskim uređajima koriste se membrane najboljih performansi. Neke od prednosti reverzne osmoze su: jednostavno i sigurno rukovanje, niski instalacijski troškovi te dug vijek trajanja membrana. Primjenjuje se u kemijskoj, petrokemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te pripremi vode za rashladne sustave i parne kotlove.

Reverzna osmoza osim što uklanja štetne tvari, uklanja i korisne minerale, kao što su kalcij i magnezij. Zbog toga je vodu za piće nakon reverzne osmoze potrebno mineralizirati. ^{[3][7]} Na slici 4. prikazan je postupak reverzne osmoze.



Slika 4. Postupak reverzne osmoze

Tablica 2. Osnovne karakteristike membrana

PROCES	POKRETA ČKA SILA	ZADRŽAVANJE NA MEMBRANAMA	PROLAZ KROZ MEMBRANU	VELIČINA OTVORA/IZDVOJEN IH TVARI
MIKROFILTRACIJA	Hidraulički tlak 50-400 kPa	Suspendirane tvari protozoa, dijelom i virusa	Otopljene tvari, voda	0,03-10 mikrona
ULTRAFILTRACIJA	Hidraulički tlak 200-700 kPa	Velike molekule, bakterije, protozoa, virusi	Male molekule, voda	0,002-0,1 mikrona
NANOFILTRACIJA	Hidraulički tlak 600-1000 kPa	Male molekule, dvovalentne soli, u potpunosti ciste i virusi	Monovale-ntni ioni, voda	Oko 0,001 mikrona
REVERZNA OSMOZA	Hidraulički tlak 3,500-10,000 kPa	Sve otopine, u potpunosti ciste i virusi	Voda	0,0001-0,001 mikrona

5. Sirova voda na dubrovačkom području

Stanovnici Grada Dubrovnika vodom se opskrbljuju iz izvorišta rijeke Omble.

Ombla je nastavak hercegovačke rijeke Trebišnjice, pripada jadranskom slivu i dalmatinskoj regiji, odnosno južno-primorskoj mezoregiji sredozemne makroregije Hrvatske. Geopolitički, Ombla se nalazi na krajnjem jugoistočnom dijelu Republike Hrvatske, u Dubrovačko-neretvanskoj županiji. Smještena je neposredno uz granicu Bosne i Hercegovine odakle teče sjeverno od grada Dubrovnika i njegove luke Gruž, gdje se ulijeva u Jadransko more. Izvor Omble smješten je u podnožju strmog masiva Bjelotine, koja sa sjevera i istoka zatvara kotlinu Omble, neposredno ispod Golubovog kamena (422m) na nadmorskoj visini od 2m.

U okviru geotektonske strukture Dinarida, Ombla pripada duboko okršenom području Paleoomble, dijela južno-dinarske geotektonske i biogeografske regije. Paleoombla je jedinstveno krško područje Dinarida, duboko okršene krške platforme Dinarida, kroz koju oborinska voda šireg područja Popovog polja i Trebinja u Bosni i Hercegovini podzemno drenira prema Jadranskom moru, odnosno vruljama na morskoj obali i izvorištu Omble.

Ombla je već desetljećima zaštićena u kategoriji Značajni krajobraz, a obzirom da je vodotok rijeke dugačak 30 m, smatra se i najkraćom rijekom na svijetu.

Zanimljivi su povijesni podatci da je Dubrovnik u 15. stoljeću imao 40000 stanovnika, što ga je činilo jednim od većih europskih gradova, te da je Dubrovačka Republika davne 1436. godine ugovorila izgradnju gradskog vodovoda kojeg su dvije godine kasnije izgradili napuljski graditelji. Voda je tada cjevovodom dugačkim 12km stigla u Grad s izvora Šumet. Zbog velike potrošnje i povećanja potrebe za pitkom vodom, počeli su se crpiti i drugi izvori. Tako su 30. rujna 1897. godine na izvoru Omble stavljene u rad prve crpke, a iz Omble se vodom opskrbljuje Dubrovnik i danas. Slika 5. prikazuje izvorište rijeke Omble.



Slika 5. Izvorište rijeke Omble

Rezultati detaljne analize sirove vode ("C" analiza), koja se prema propisanom državnom monitoringu radi jedanput godišnje, prikazani su u tablici koja slijedi.

Tablica 3. Prosječni rezultati analize sirove vode izvorišta rijeke Omble

Fizikalno-kemijski pokazatelj	Jedinica	Metoda	Rezultat	MDK
Mutnoća	NTU	HRN EN ISO 7027:2001	0,56	4
Boja	Mg/l	HRN EN 7887:2012	< 5	20
Miris		HRN EN 1622:2008	Bez	Bez
Okus		HRN EN ISO 1622:2008	Bez	Bez
pH	pH jedinica	HRN ISO 10523:2012	7,5	6,5 – 9,5
Vodljivost	µS/cm	HRN EN	324	2500

(T=20°C)		27888:2008		
Kloridi	Cl ⁻ mg	HRN ISO 9297:1998	3,4	250
Amonij	NH ⁺ ₄ mg/l	HRN ISO 7150-1 : 1998	<0,04	0,5
Nitrati	NO ⁻ ₃ mg/l	St.Meth. 4500- NO3 B	3,2	50
Ukupna Tvrdoća	CaCO ₃ mg/l	HRN ISO 6059:1998	14	
Mikrobiološki pokazatelj	Jedinica	Metoda	Rezultat	MDK
Ukupni koliformi	Broj/100ml	St.Meth 922- total coliform B	28	0
Ps.aeruginosa	Broj/100ml	HRN EN ISO 16266:2008	1	0
Escherichia coli	Broj/100ml	HRN ISO 9308-1:2000	14	0
Broj kolonija na 37°C	Broj /1ml	HRN EN ISO 6222:2000	36	20
Enterokoki	Broj/100ml	HRN EN ISO 7899-2:2000	9	0
Broj kolonija na 22°C	Broj/1ml	HRN EN ISO 6222:2000	21	100
CL.perfringens	Broj/100ml	HRN ISO 6461-2:2000	3	0

*crvenom bojom označeni su parametri koji premašuju MDK vrijednost

Analiza za rezultate prikazane u tablici 3. provedena je za 2015.godinu te nam prikazuje prosječni sastav sirove vode kad nema zamućenja.

Zaključak analize : Analizirani uzorak NIJE SUKLADAN uvjetima koji su propisani Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13) jer rezultati naprijed navedenih parametara NE ODGOVARAJU maksimalno dozvoljenim koncentracijama iz Priloga I Pravilnika o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13 i 141/13) zbog izoliranih ukupnih koliforma, E.coli, enterokoka, Cl.perfringens, Ps.aeruginosa i broja kolonija na 37°C.

Prema podacima iz dubrovačkog vodovoda, opsežne analize vode rade se i dodatno u slučaju potrebe, a tzv. "A" analize sirove vode, koje uključuju ispitivanje fizikalno-kemijskih i mikrobioloških pokazatelja kvalitete, rade se jedanput tjedno.

Sirova voda se nakon usisa dezinficira plinskim klorom te se cjevovodima dovodi do vodosprema, a iz vodosprema do potrošača. Plinski klor je desetljećima dominantno sredstvo za dezinfekciju vode za piće. Kao financijski najisplativiji dezinficijens, plinski klorinator se isporučuje u plinskom ili tekućem stanju, pakiranom u cilindre ili kontejnere. Sustav kontrole vode obuhvaća mjerenje klora i mutnoće ugrađenim mjerачima u crpnoj postaji i u vodospremama, a svi podatci se u realnom vremenu prenose u centralni informatički sustav te su na računalima i mobitelima vidljivi dežurnim operaterima i osoblju zaduženom za praćenje kvalitete vode. U slučaju zabilježenog odstupanja od zadanih vrijednosti, poduzimaju se korektivne radnje. Laboratorijske analize uzoraka vode iz vodoopskrbne mreže (fizikalno-kemijska i mikrobiološka ispitivanja) rade se svakodnevno u Zavodu za javno zdravstvo Dubrovačko-neretvanske županije, a provjeru koncentracije klora i mutnoće u vodoopskrbnoj mreži obavljaju dodatno djelatnici Vodovoda Dubrovnik ručnim mjerачima, također svakodnevno.

5.1. Zamućenje vode na izvorištu Omble

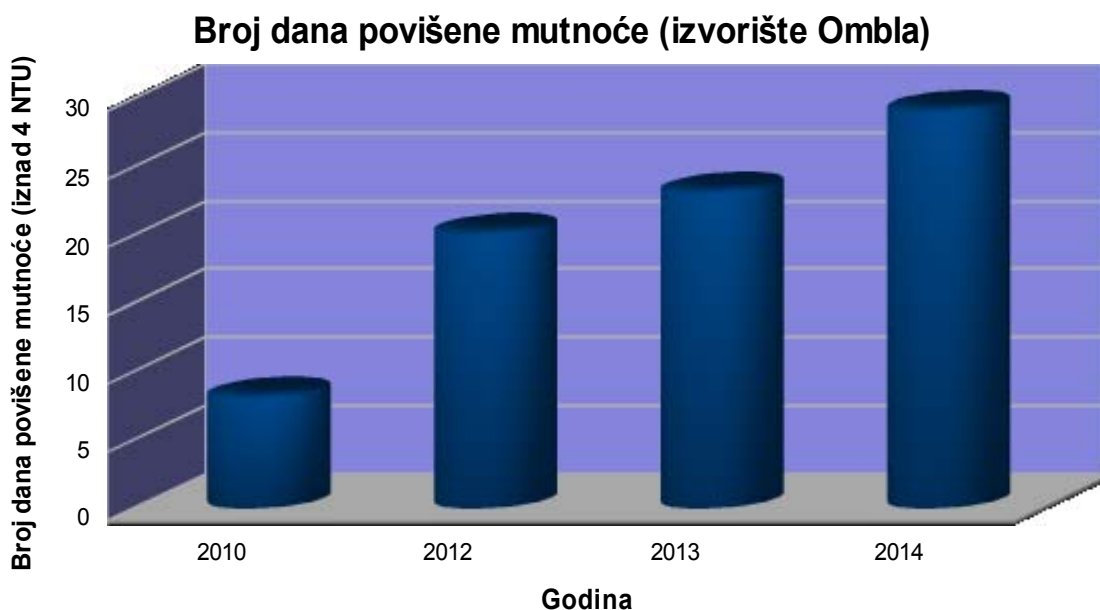
Zamućenje je mjera optičkog svojstva vode koje uzrokuje da se svjetlo rasprši i absorbira više nego što se prenosi (transmitira) u oštrim linijama duž uzorka. Zamućenje vode uzrokovano je suspendiranim tvarima, kao što su mulj, pijesak, fina otopljena organska i anorganska tvar, topljive obojene organske tvari, plankton i drugi

mikroskopski organizmi, a mjerenje zamućenja iznimno je važno u nadzoru kakvoće vode za piće, otpadnih voda i industrijskih voda.

Turbidimetr je mjerni instrument koji mjeri zamućenje (engl. turbidity) otopine mjereći gubitak intenziteta svjetlosnog snopa koji prolazi kroz otopinu. Nefelometar (gr. nephelē – magla) je mjerni instrument koji mjeri zamućenje otopine mjereći količinu svjetlosti koja se pod određenim kutom odvojila od svjetlosnog snopa koji prolazi kroz otopinu (obično 90°). Mjerna jedinica za mutnoću je NTU (engl. *Nephelometric Turbidity Unit*).

U Republici Hrvatskoj, prema Zakonu o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13), maksimalna dozvoljena mutnoća iznosi 4 NTU. Iznad te vrijednosti voda se ne preporuča za piće, o čemu djelatnici Vodovoda i Zavoda za javno zdravstvo obavještavaju potrošače.

Posljednjih godina sve su učestalija zamućenja izvorišta rijeke Omble (Slika 6.), a zabilježen je i izrazit porast intenziteta zamućenja (Slika 7.). Zamućenja se bilježe nakon obilnijih kiša na samom izvorištu rijeke i dalje estuarijem. U krškom području gotovo da nema dijela terena koji bi mogao biti izložen onečišćenju, a da se to onečišćenje ne bi pojavilo nizvodno u slivu. Onečišćene vode, zbog kratkog boravka u poroznom krškom podzemlju neće se samopročistiti, kao u ostalim tlima. Slivno područje Omble gotovo je u potpunosti na području istočne Hercegovine.



Slika 6. Broj dana povišene mutnoće (izvorište Ombla)

(Napomena: broj dana povišene mutnoće za 2014. godinu odnosi se na razdoblje od 1. siječnja do 3. rujna 2014. godine)



Slika 7. Vrijednost najviše zabilježene mutnoće na izvorištu Omble tijekom 2012., 2013. i 2014. godine)

Prema informacijama iz Vodovoda Dubrovnik, za vrijeme trajanja povišene mutnoće, pojačana je kontrola dezinfekcije vode te je povećan broj analiziranih uzoraka vode. Sirova voda, za vrijeme trajanja onečišćenja, mikrobiološki je opterećenija u odnosu na stanje pri niskoj mutnoći pa dezinfekciju treba obavljati na način da se u vodoopskrbnoj mreži spriječi razvoj mikrobioloških organizama štetnih po ljudsko zdravlje.

U tablici 4. prikazano je analitičko izvješće za vodu s izvora Omble za vrijeme trajanja povišene mutnoće.

Tablica 4. Analitičko izvješće vode s izvorišta Omble za vrijeme trajanja povišene mutnoće vode

Fizikalno–kemijski pokazatelj	Jedinica	Metoda	Izmjerene vrijednosti	MDK
Mutnoća	°NTU	*HRN EN ISO 7027:2001	4,46	4
Boja	Mg/l Pt/Co	HRN EN ISO 7887:2012	< 5	20

Miris		HRN EN 1622:2008	bez	bez
Okus		HRN EN 1622:2008	bez	bez
pH	pH jedinica	*HRN ISO 10523:2012	7,7	6,5-9,5
Vodljivost (T=20°C)	µS/cm	*HRN EN 27888:2008	302	2500
Utrošak KmnO ₄	O ₂ mg/l	*HRN EN ISO 8467:2001	< 0,43	5
Kloridi	Cl ⁻ mg/l	*HRN ISO 9297:1998	3,6	250
Amonij	NH ₄ ⁺ mg/l	*HRN ISO 7250:1998	< 0,04	0,5
Nitriti	NO ₂ ⁻ mg/l	HRN EN 26777:1998	<0,003	0,5
Nitrati	NO ₃ ⁻ mg/l	*St.Meth 4500- NO3 8	1,2	50
Mikrobiološki pokazatelj	Jedinica	Metoda	Izmjerene vrijednosti	MDK
Ukupni koliformi	Broj/100ml	HRN EN ISO 9308 2:2014	218	0
Ps.aeruginosa	Broj/100ml	HRN EN 16266:2008	6	0
Escherichia coli	Broj/100ml	HRN EN ISO 9308 2:2014	44	0
Broj kolonija na 37°C	Broj/1ml	HRN EN ISO 6222:2000	86	20
Enterokoki	Broj/100ml	HRN EN ISO 7899 2:2000	46	0
Broj kolonija na 22°C	Broj/1ml	HRN EN ISO 6222:2000	420	100
Cl.perfringens	Broj/100ml	HRN ISO 6461-	10	0

		2:2000		
--	--	--------	--	--

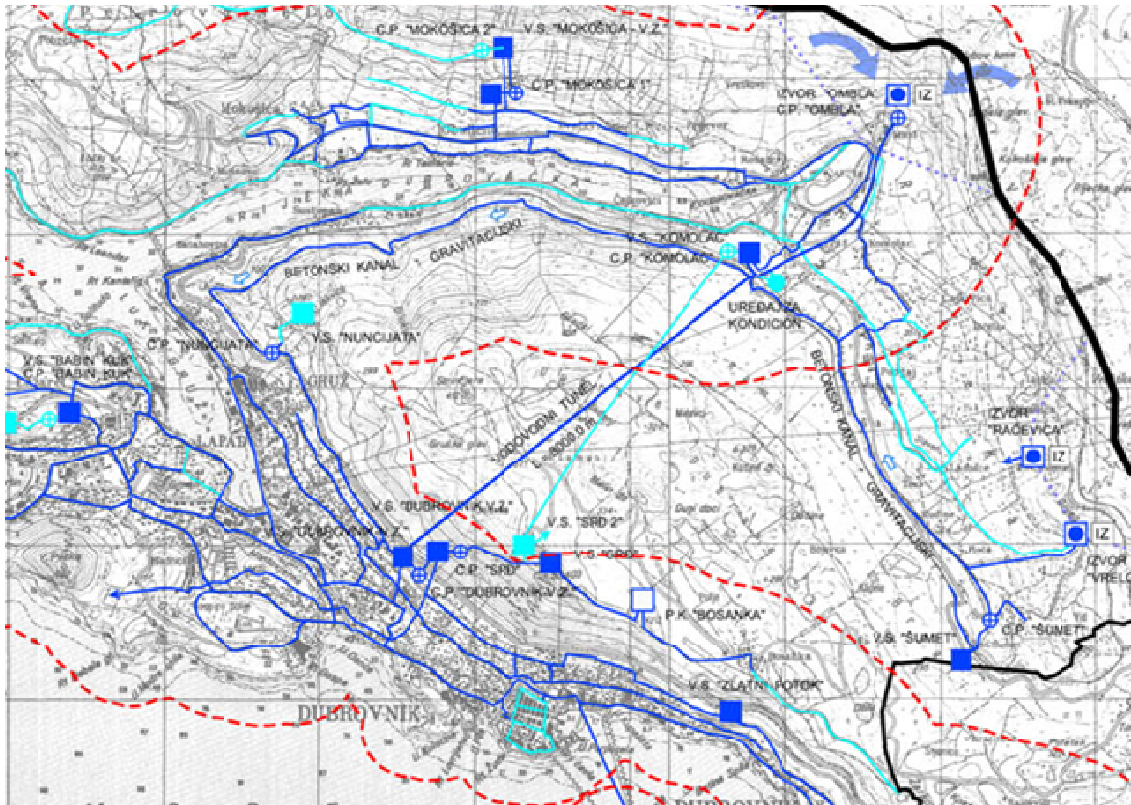
*crvenom bojom označeni su parametri koji prelaze MDK

Iako je povišena mutnoća prirodna pojava za krško područje, sve češća i intenzivnija zamućenja te značajni antropogeni utjecaj na podzemni tok, izvor i estuarij Omble, dovela su do ubrzanih aktivnosti povezanih s ugradnjom tehnologije pročišćavanja sirove vode metodom ultrafiltracije.

6. Ultrafiltracija kao rješenje zamućene vode na izvorištu Ombla

U vodoopskrbni sustav Dubrovnika (Slika 8.), osim izvorišta Ombla, i dalje su uključena pojedina manja izvorišta od kojih je i potekao vodoopskrbni sustav. Postojeći vodoopskrbni sustav Dubrovnika, kojim upravlja komunalno poduzeće "Vodovod Dubrovnik" d.o.o. čine podsustavi:

- Podsustav Dubrovnik
- Podsustav Župa
- Podsustav Zaton-Orašac-Elafiti
- Podsustav Slano
- Podsustav Ston
- Podsustav Žuljana
- Podsustav Moševići-Topolo-Visočani

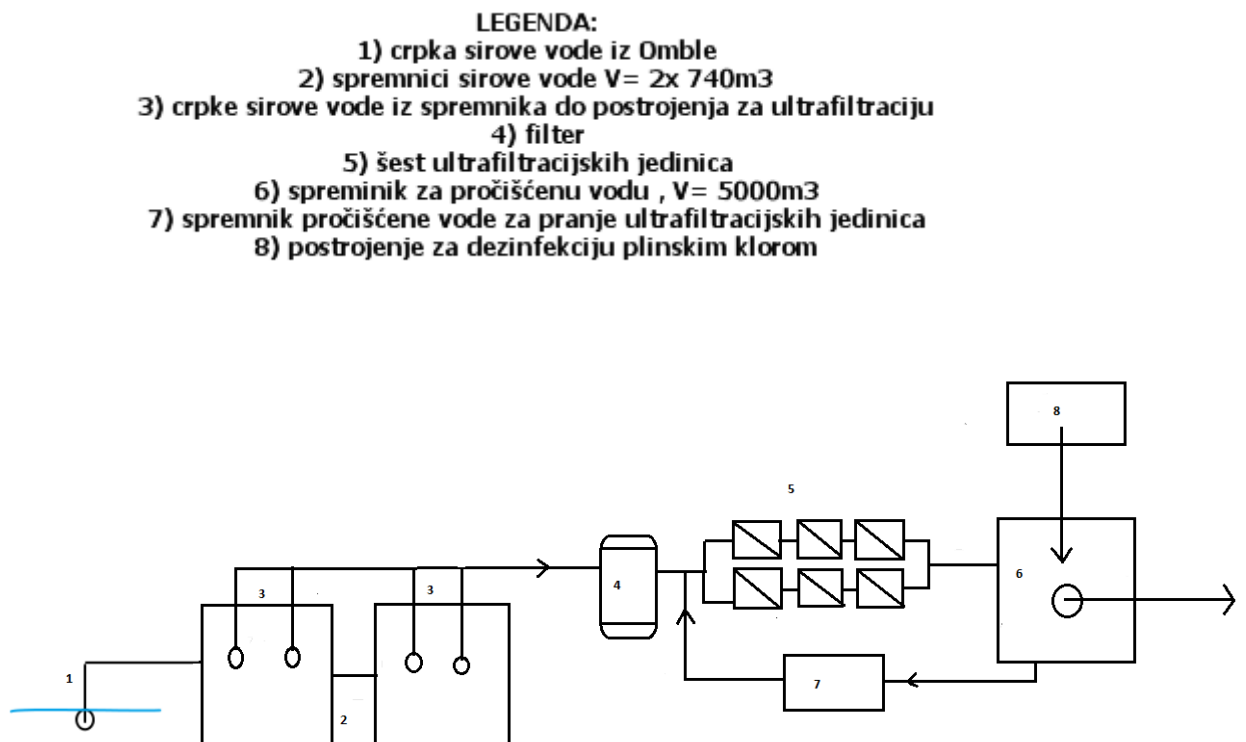


Slika 8. Vodoopskrbni sustav Dubrovnika

Zbog zamućenja vode na izvorištu Omble, uslijed većih oborina, potrebno je zahvaćenu vodu obraditi te dobiti pitku vodu sukladno važećim propisima (Zakon o vodi za ljudsku potrošnju; Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju). U sklopu projekta razmatrane su tri varijante kondicioniranja vode za piće, od kojih je investitoru predložena i usvojena – metoda ultrafiltracije. Ultrafiltracija kao tehnika membranske separacije pronalazi sve veću i opsežniju primjenu u raznim industrijskim djelatnostima te tehnologijama prerade vode: za pripremu vode za piće ili za pročišćavanje otpadnih voda. Ultrafiltracija je jednostavan fizikalni proces koji se odvija na porama ispunjenoj membrani. Pod niskim tlakom voda koja se filtrira dolazi na membrane, a čestice, mikroorganizmi i organske tvari prisutne u vodi se na njima zaustavljaju. Razlog tome je mikroveličina pora na membranama koja služi kao filtarska barijera. Sve bakterije, alge, mikroorganizmi, paraziti, gljivice i organske čestice veće od 0,01 μm zastaju pred membranskom preprekom. Rezultat je vrlo čista voda.

6.1. Tehnički opis postrojenja s uređajem za pročišćavanje vode na crpilištu Ombla

Usvojena varijanta ultrafiltracije razrađena je kroz tehnološku shemu (Slika 9.) i tehnološki opis.



Slika 9. Tehnološka shema postrojenja za ultrafiltraciju na crpilištu Ombla

Prema projektu, sirova voda će se crpiti iz rijeke Omble (1) u dvije komore za sirovu vodu zapremnine 2x740m³ (2). Iz spremnika sirove vode, crpno postrojenje sa 4 crpke jednakog kapaciteta – 180 l/s po crpki (3) za sustav rada 3+1, crpi sirovu vodu prema,

tri radna i jednim pričuvnim, automatskim kontinuiranim (samoispirnim) filter veličine otvora 300 μm i kapaciteta 180 l/s po filteru (4). Zatim se voda crpi u šest ultrafiltracijskih jedinica (5) jednakog kapaciteta (ukupni kapacitet 490 l/s), In-line koagulacijom sa dozirnom opremom za svaku jedinicu ultrafiltracije, statičkom miješalicom i reakcijskom komorom za barem 30 sekundi zadržavanja sirove vode ispred ultrafiltracijske jedinice. U postrojenju za ultrafiltraciju razdvaja se permeat od retentata. Pročišćena voda ide u spremnik za pročišćenu vodu (6) ($V=5000\text{m}^3$). Nakon toga dio pročišćene vode se crpkama od 210 l/s crpi u vodospremnik pročišćene vode za pranje ultrafiltracijskih jedinica (7) kako bi se periodički isprale membrane i spriječilo začepljenje. Dezinfekcija pročišćene vode (8) vrši se plinskim klorom te nakon dezinfekcije voda cjevovodima ide u distribuciju.

Otpadne vode, izbistrene iz procesa ultrafiltracije povremeno su opterećene kemikalijama koje se koriste za kemijsko pranje membrana. Voda muljnog ispusta od pranja komora ispušta se u spremnik otpadne vode. Većina otpadnih voda je od povratnog pranja (80%) samo čistom pročišćenom vodom, a suspendirane tvari će se izdvajati flokulacijom te taloženjem u lamelnoj taložnici. Takve otpadne vode se može jednostavno preko ispusta u potok Slavjan vratiti nazad u rijeku Omblu.

Dio od 20% otpadnih voda biti će rezultat kemijskog pranja. Takve otpadne vode se pomoću sustava za neutralizaciju neutralizira, a kao produkt se dobiju male količine soli. U normalnim uvjetima takve se vode mogu bez ikakvog problema vraćati u prijamnik. Mulj će se izdvojiti sa otpadnih voda putem taloženja te dehidracije vrećastim filtrima te odvoziti na uređaj za obradu otpadnog mulja. Dehidracija se vrši ocjeđivanjem u filter vrećama. Prije dotoka na dehidraciju mulju se dodaje otopina flokulanta za bolju dehidraciju. Predviđa se uređaj za dehidraciju koji ima prostor za minimalno 12 filter vreća koje se pune muljem. Napunjene vreće se cijede, kako bi se mulj dodatno zgusnuo. Procjenjuje se da količine dehidriranog mulja sa ultrafiltracije mogu iznositi cca $3,4\text{m}^3/\text{god}$ (uz prosječnu predviđenu mutnoću).

Slika 10. Ilustracija završenog projekta.



Slika 10. Ilustracija završenog projekta



Slika 11. Maketa budućeg pročištača na Ombli

7. Zaključak

Dubrovačko područje je što se hidrogeologije tiče, specifično krško područje s krškim vodonosnicima. Krš je tip reljefa koji je nastao na vapnenačko dolomitnoj podlozi te ga karakterizira propusnost stijena te izloženost podzemne vode vanjskim utjecajima i utjecaju mora. Upravo zbog izloženosti vanjskim utjecajima i moru, najčešći problem u krškim vodonosnicima je zaslanjenje, a na krškim izvorima pojava zamućenja. Jedan od načina rješavanja tih problema je postavljanje postrojenja s membranskim procesima, mikrofiltracijom, ultrafiltracijom, nanofiltracijom i reverznom osmozom, a svi se baziraju na crpljenju sirove vode pod tlakom kroz membranu.

Dubrovnik je grad od 45 000 stanovnika i jedno od najvećih turističkih središta u ovom dijelu Europe. Potrebe za čistom i pitkom vodom, pogotovo u turističkoj sezoni su ogromne. Međutim, nakon malo obilnijih kiša koje su karakteristične za dubrovačko područje, na izvoru Omble pojavljuje se zamućenje te takva zamućena voda dolazi do krajnjeg korisnika.

Konkretno za problem zamućenja izvora Omble prihvaćen je projekt koji se temelji na ultrafiltraciji. Ultrafiltracija ovdje je izabrana kao najučinkovitije i ekonomski najisplativije rješenje. Treba naglasiti kako je planirani projekt jedan od najmodernijih u Europi te jedan od najznačajnijih projekata ove godine u Republici Hrvatskoj, što

svakako grad poput Dubrovnika i zaslužuje. Ovaj, 56 milijuna kuna vrijedan projekt kojim će se osigurati opskrbu pitkom vodom Dubrovnika kroz cijelu godinu biti će izgrađen u roku od 12 mjeseci.

8. Literatura

- 1) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Ombla> [1]
(pristupljeno internetskoj stranici 09.03.2016)
- 2) D. Jović, Stari dubrovački vodovod, Završni ispit, Zagreb, 2008. [2]
- 3) L. Galović, Primjena membranskih tehnologija za opskrbu vodom za piće na manjim otocima, Završni rad, Varaždin, 2014. [3]
- 4) T. Nikitović, http://cwg.hr/images/downloads/6139/cwg_ultrafiltracija_hr.pdf [5] (pristupljeno internetskoj stranici 10.03.2016)
- 5) <http://www.lenntech.com/microfiltration-and-ultrafiltration.htm> [6]
(pristupljeno internetskoj stranici 10.03.2016)
- 6) M. Vuković, Pregled metoda obrade otpadne vode od pranja ovčije vune, Završni rad, Varaždin, 2014. [7]
- 7) <http://cwg.hr/proizvodi-za-obradu-vode/filteri/nano-filtracija-nf> [8]
- 8) <http://www.hidroenerga.hr/wp-content/uploads/2015/03/UltrafiltracijaUPripraviPitkeVode.pdf> [9]
- 9) <http://www.appliedmembranes.com/ultrafiltration-membranes-uf-membranes.html> [10]

Popis slika

Slika 1. Membranski proces.....	3
Slika 2 Membranski proces ultrafiltracije.....	11
Slika 3. Nanofiltracija.....	12
Slika 4. Postupak reverzne osmoze.....	13
Slika 5. Izvorište rijeke Omble.....	16
Slika 6. Broj dana povišene mutnoće (izvorište Ombla).....	19
Slika 7. Vrijednost najviše zabilježene mutnoće na izvorištu Omble tijekom 2012., 2013. i 2014. godine).....	20
Slika 8. Vodoopskrbni sustav Dubrovnika.....	24
Slika 9. Tehnološka shema postrojenja za ultrafiltraciju.....	25
Slika 10. Ilustracija završenog projekta.....	27
Slika 11. Maketa budućeg pročistača na Ombli.....	26

Popis tablica

Tablica 1. Podjela membranskih procesa.....	8
Tablica 2. Osnovne karakteristike membrana.....	14
Tablica 3. Rezultati analize sirove vode izvorišta rijeke Omble.....	16
Tablica 4. Analitičko izvješće vode s izvorišta Omble za vrijeme trajanja povišene mutnoće vode.....	20