

OPORABA KOMUNALNE OTPADNE VODE ZA NAVODNJAVANJE POLJOPRIVREDNIH POVRŠINA MEMBRANSKIM PROCESIMA

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska
dolar@fkit.hr

Iva Ćurić, mag. ing. cheming.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

mr. sc. Nada Glumac

Medimurske vode d.o.o.
Matice Hrvatske 10, Čakovec, Hrvatska

Komunalna otpadna voda obrađena je hibridnim procesom koji se sastojao od membranskog bioreaktora (MBR), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) te je procijenjena primjena RO/NF permeata za navodnjavanje poljoprivrednih površina. Električna provodnost, mutnoća, koncentracija suspendiranih čestica i kemijska potrošnja kisika smanjeni su s MBR-om za prosječno 19,1 %, 99,8 %, 100,0 % i 96,7 %. Dodatnom obradom MBR permeata s RO/NF membranama sniženi su svi parametri gdje je reverzno osmotska XLE membrana pokazala najveće smanjenje praćenih parametara, a nanofiltracijska NF270 najmanje. RO/NF permeati zadovoljavaju upute Svjetske zdravstvene organizacije uz prilagodbu električne provodnosti i natrijevog adsorpcijskog indeksa dodavanjem kalcijevih soli ili miješanjem MBR efluenta s permeatom NF270 membrane u omjeru 50:50. Prema uputama Europske unije RO/NF permeati spadaju u Klasu A kvalitete oporabljenе vode.

Ključne riječi: uporaba, komunalna otpadna voda, membranski procesi, navodnjavanje

1. UVOD

Industrijalizacija, porast ljudske populacije i klimatske promjene tri su ključna uzroka vezana uz globalni problem opskrbe vodom namijenjene za piće te za industrijske i poljoprivredne potrebe. U cijelom svijetu poljoprivreda čini 70 % ukupne potrošnje vode u usporedbi s 20 % za industriju i 10 % za domaću upotrebu (Worldometer, 2021.). Korištenje slatke vode utroštručeno je u posljednjih 50 godina, a potražnja za njom raste za 64 milijarde $m^3 g^{-1}$ (Worldometer, 2021.). Stoga je vidljivo da trenutna upotreba vode u svijetu nije održiva niti primjerena. Upotrebljive vode sve je manje. Očekuje se da će globalna potražnja za vodom porasti za više od 50 % do 2030. (Dudley i dr., 2018.).

Pad količine, kvalitete i pouzdanosti slatke vode postavlja mnoge ozbiljne probleme. Kako bi se ti problemi smanjili, potrebno je što hitnije pronaći i koristiti nove izvore vode te naglasiti potrebu za ulaganjima u nove

tehnologije. Otpadne vode predstavljaju jedan od mogućih, pouzdanih i stalnih izvora vode, jer je globalno ispuštanje otpadnih voda do 380 milijardi $m^3 g^{-1}$ s tendencijom povećanja za više od 50 % do 2050. godine (News, 2021.). U Hrvatskoj se ispušta između 350 i 400 milijuna $m^3 g^{-1}$ (Jukić i dr., 2020.). Pročišćene otpadne vode ispuštaju se u prirodne recipijente, ali se mogu oporabiti (ponovna primjena). Oporaba otpadnih voda ključni je faktor u pristupu zatvorenog ciklusa vode, u kojem se otpadne vode pročišćavaju, a zatim ponovno koriste. Oporaba otpadnih voda nudi ogromne prednosti za okoliš: pruža pouzdan dodatni izvor vode, smanjuje crpljenje slatke vode iz osjetljivih ekosustava, smanjuje utjecaj na okoliš, itd.

Tijekom uporabe otpadne vode za potrebe navodnjavanja potrebno je rizike za zdravlje i okoliš svesti na minimum. Da bi se to postiglo, potrebno je koristiti napredne tehnologije kao što su membranski separacijski

procesi: membranski bioreaktor (MBR), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Navedeni procesi ključni su u zaštiti okoliša posebno zbog kvalitete dobivenog permeata i svoje nedestruktivnosti te se u cilju uporabe otpadnih voda smatraju ekološki održivim tehnologijama (UNEP, 2005.).

Glavni cilj rada je procjena uporabe realne komunalne otpadne vode (KOV) za navodnjavanje poljoprivrednih površina hibridnim procesom MBR-NF/RO. Ovaj cilj postignut je usporedbom karakteristika permeata s preporukama Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) i Europske unije (EU) za uporabu vode za navodnjavanje poljoprivrednih površina.

2. MATERIJALI I METODE

Komunalna otpadna voda obrađena je hibridnim procesom (slika 1) koji se sastojao od MBR-a i NF/RO. Za prvi stupanj obrade KOV-a, korišten je laboratorijski MBR uređaj s uronjenim membranskim modulom opremljen sensorima za tlak, protok, temperaturu i regulaciju nivoa. *Alpha Programming* (SW0D5-ALVLS-EU) (*Mitsubishi Electric Corporation*, Japan) korišten je za nadzor rada MBR-a te prikupljanje podataka. Volumen MBR-a iznosio je 5 L te je napunjen aktivnim muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) aglomeracije Čakovec.

Polivinilidenfluorid ZeeWeed-1 (ZW-1) UF membrana u obliku šupljih vlakana (*GE Water & Process Technologies*, Mađarska) bila je uronjena u laboratorijski MBR uređaj. Princip obrade KOV-a u navedenom modulu bio je izvana-unutra te se jedan ciklus sastojao od 10 min obrade KOV-a i 1 min povratnog pranja s permeatom. Protok permeata praćen je s *Cole Parmer* (C3290843) mjerjačem protoka spojenim na osobno računalo. Površina membrane bila je 0,046 m², nominalna veličina pora 0,02 μm i granična molekulska masa (MWCO) 200 kDa.

Obrada KOV-a membranskim bioreaktorom trajala je dva tjedna pri sljedećim uvjetima: transmembranski tlak -0,04 bar, hidrauličko vrijeme zadržavanja (HRT) 4,4 h, MLSS 13,18 ± 2,13 g L⁻¹, protok zraka 20 L min⁻¹ i temperatura 22,8 ± 1,5 °C. Starost mulja (SRT) nije naveden jer se mulj uzimao samo za određivanje koncentracije mulja (MLSS). S obzirom da su mulj i KOV uzorkovani iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) Čakovec nije bila potrebna prilagodba. S obzirom na kontinuiranu obradu KOV-a, MBR permeat je skupljan u spremniku za permeat (nalazio se u klimatiziranom

laboratoriju na prosječno 25 °C) te je u što kraćem roku iskorišten za daljnju obradu s NF i RO membranama.

NF i RO membrane bile su NF270, NF90 i XLE (*Dow-Filmtec*, SAD) te su korištene pri radnom tlaku od 12 bar u laboratorijskom uređaju detaljno opisanom u Racar i dr., 2020. Ulazna struja se nalazila u spremniku od 10 L te je cirkulirala kroz ćeliju brzinom od 0,75 m s⁻¹. Nove membrane oprane su demineraliziranom vodom (7 L) bez tlaka zbog ispiranja sredstva za konzerviranje, tlačno su obrađene 1 h pri tlaku od 15 bar, i stabilizirane pri radnom tlaku 30 min. NF/RO eksperimenti provodili su se u šaržnom načinu rada (permeat i retentat vraćani su u spremnik s ulaznom otopinom) u trajanju od 3 h.

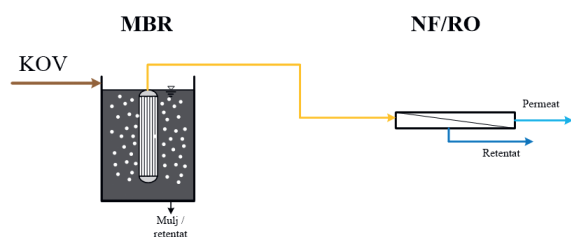
2.1. Komunalna otpadna voda

Trenutni uzorak komunalne otpadne vode uzorkovan je na UPOV-u aglomeracije Čakovec kapaciteta 75.000 ekvivalent stanovnika (ES) nakon grubih rešetki, pjeskolova i mastolova. Otpadna voda se sastojala od 1/3 industrijske i 2/3 kućanske otpadne vode. Prosječni sastav otpadne vode sa standardnom devijacijom (SD) tijekom ispitivanja prikazan je u tablici 1. Komunalna otpadna voda karakterizirana je svaki dan tijekom obrade zbog mogućih promjena u sastavu. Kvaliteta uzoraka permeata prikupljenih tijekom ispitivanja ocijenjena je koristeći kriterije *Joint Research Center* (JCR) Europske komisije (Alcalde-Sanz and Gawlik, 2017.) i Svjetske zdravstvene organizacije (WHO, 2006.).

2.2. Analitičke metode i analiza vode

Uzorcima voda (ulaz i permeati) analizirani su svi glavni parametri prema Standardnim metodama (APHA/AWWA/WEF, 1995.), što uključuje električnu provodnost (κ), pH, mutnoću, kemijsku potrošnju kisika (KPK), biološku potrošnju kisika (BPK₅), otopljeni organski ugljik (DOC), fluoride, kloride, nitrate, fosfate, natrij, kalij, magnezij, kalcij, natrijev adsorpcijski omjer (SAR), ukupne suspendirane tvari (TSS), elemente u tragovima (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn) te *Escherichia coli*. KPK i BPK₅ određivani su pomoću *Hach Lange* kivetnih testova (LCK 1414, 514, 614 odnosno 555) dok je DOC određivan pomoću analizatora ugljika *Shimadzu* TOC-V_{ws} (Japan). Vrijednost SAR-a izračunata je pomoću jednadžbe (1):

$$SAR = \frac{Na^+(meq L^{-1})}{\sqrt{\frac{1}{2}(Mg^{2+})+Ca^{2+})(meq L^{-1})}} \quad (1)$$



Slika 1: Shematski prikaz hibridnog postupka obrade komunalne otpadne vode

Električna provodnost i pH mjereni su na multimetru *SI Analytics HandyLab680* (Njemačka). KPK na spektrofotometru *Hach Lange* DR3900 (Njemačka), koncentracija kationa i aniona na ionskom kromatografu *DIONEX ICS-3000 Thermo Fischer Scientific* (SAD) te koncentracija elemenata u tragovima pomoću masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-

Tablica 1: Fizikalno-kemijske karakteristike, koncentracije elemenata u tragovima te *E. coli* u KOV-u (\pm predstavlja SD), $N=14$

| Parametar | KOV | Parametar | KOV |
|--|-------------------|---|---------------------|
| κ , $\mu\text{S cm}^{-1}$ | 1264 \pm 45 | Al, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 53,14 \pm 24,41 |
| pH | 7,19 \pm 0,11 | As, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,833 \pm 0,189 |
| Mutnoća, NTU | 226 \pm 102 | Cd, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,015 \pm 0,003 |
| DOC, mg L^{-1} | 112,9 \pm 20,1 | Co, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,712 \pm 0,315 |
| KPK, mg L^{-1} | 750 \pm 426 | Cr, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,620 \pm 0,035 |
| BPK ₅ , mg L^{-1} | 780 \pm 520 | Cu, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 2,980 \pm 0,445 |
| F, mg L^{-1} | 0,57 \pm 1,05 | Fe, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 107,6 \pm 38,3 |
| Cl, mg L^{-1} | 81,02 \pm 13,97 | Li, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 3,672 \pm 0,224 |
| NO ₃ ⁻ , mg L^{-1} | 2,23 \pm 3,15 | Mn, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 68,34 \pm 22,17 |
| PO ₄ ³⁻ , mg L^{-1} | 19,38 \pm 5,39 | Mo, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,584 \pm 0,014 |
| Na ⁺ , mg L^{-1} | 70,11 \pm 18,88 | Ni, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 2,296 \pm 0,014 |
| K ⁺ , mg L^{-1} | 19,98 \pm 5,55 | V, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,300 \pm 0,017 |
| Mg ²⁺ , mg L^{-1} | 19,73 \pm 5,00 | Zn, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 12,03 \pm 5,21 |
| Ca ²⁺ , mg L^{-1} | 89,05 \pm 22,54 | <i>E. coli</i> , CFU 100 mL ⁻¹ | 2,4·10 ⁶ |
| SAR, meq L ⁻¹ | 1,72 \pm 0,37 | | |
| TSS, mg L^{-1} | 510 \pm 200 | | |

MS, Element 2, Thermo Finnigan, Njemačka). *E. coli* određena je korištenjem metode membranske filtracije kroz celuloza ester filter papir (0,45 μm). Hranjiva podloga bila je *Chromogenic coliform agar* (Biolife, Italija). Nakon filtracije uzorka *E. coli* inkubirane su na 44 °C/24 h. Za suspektne kolonije *E. coli* koristio se završni biokemijski test *Bactident E. coli* (Merch). Granica detekcije bila je 1 CFU 100 mL⁻¹.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Osim ublažavanja mogućih učinaka na zdravlje povezanih s korištenjem pročišćenih komunalnih otpadnih voda u poljoprivredi, mora se slijediti i dobra praksa navodnjavanja kako bi se osigurao dobar prinos usjeva i smanjili rizici po okoliš (WHO, 2006.). Zbog toga, parametri KOV-a te MBR, NF i RO permeati su uspoređeni s uputama za navodnjavanje poljoprivrednih površina od strane EU (tablica 2) i WHO-a (tablica 3 i 4).

3.1. Komunalna otpadna voda

Fizikalno-kemijske karakteristike, koncentracije kationa, aniona i elemenata u tragovima te *E. coli* realne KOV-e prikazani su u tablici 1. Komunalnu otpadnu vodu karakteriziraju fluktuacije u dobivenim vrijednostima te velika mutnoća, TSS, KPK, BPK₅ i prisutnost *E. coli*. S obzirom da je riječ o neobrađenoj KOV-i za očekivati je da ne zadovoljava upute za uporabu prikazane u tablici 2 - 4 i najproblematičniji parametri su mutnoća (226 \pm 102 NTU), TSS (510 \pm 200 mg L⁻¹), KPK (750 \pm 426 mg L⁻¹), BPK₅ (780 \pm 520 mg L⁻¹), κ (1264 \pm 45 $\mu\text{S cm}^{-1}$) i *E. coli* (2,4·10⁶ CFU 100 mL⁻¹).

3.2. MBR obrada

Prvi korak obrade bio je MBR te je permeat analiziran svaki dan kao i KOV. Srednje vrijednosti sa standardnom devijacijom prikazani su u tablici 5. Električna provodnost je jako važan parametar kvalitete vode za proizvodnu usjeva jer voda s visokim κ uzrokuje fiziološku sušu (to uzrokuje nemogućnost biljaka da se natječu s ionima u otopini tla i u vodi, što utječe na usjev) (Falizi i dr., 2018.). Kao što je bilo za očekivati κ je smanjen blago (prosječno 22,8 %) budući da MBR s korištenom ZW-1 UF membranom nije prikladan za uklanjanje iona (Cartagena i dr., 2013; Sert i dr., 2017.). Uz provodnost, disbalans natrija može imati značajan utjecaj na proizvodnju usjeva. Kada voda za navodnjavanje ima veliku koncentraciju natrija prema koncentraciji kalcija i magnezija smanjuje se infiltracija vode (Falizii dr., 2018.). Prekomjerna razina izmjenjivog natrija negativno utječe na fizikalno-kemijska svojstva tla (Gündogdu i dr., 2019.) i treba ga uzeti u obzir. Najčešće korišteni indeks je SAR. SAR se nije mijenjao zbog toga jer se koncentracija kationa (Na⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺) nije smanjila što je bilo za očekivati s MBR i UF membranom (Serti dr., 2017.). Prema provodnosti i SAR-u MBR permeat spada u kategoriju „Nema stupnja ograničenja upotrebe” prema WHO uputama. Iako se pH blago povisio, vjerojatno zbog upuhivanja zraka u MBR što je dovelo do desorpcije CO₂ iz mulja (Munz i dr., 2008.), zadovoljava upute WHO-a. Mutnoća i TSS su vizualni indikatori kvalitete vode te je MBR pokazao vrlo visoko (>99,8 %) smanjenje tih parametara što pokazuje i potvrđuje glavnu ulogu UF membrane u MBR-u, a to je uklanjanje koloida i suspendiranih čestica (Mulder, 1996.) koje stvaraju mutnoću. Koncentracija Cl⁻ i Na⁺ iona također je definirana te MBR permeat spada u kategoriju „blag do umjeren stupanj ograničenja upotrebe”. Tijekom ovog rada organska tvar je praćena putem KPK, BPK₅ i DOC-a te je pokazana velika efikasnost MBR-a s obzirom da su

Tablica 2: Upute za uporabu vode od strane EU

| Kvaliteta oporabljene vode | <i>E. coli</i> , CFU 100 mL ⁻¹ | BPK ₅ , mg L ⁻¹ | KPK, mg L ⁻¹ | TSS, mg L ⁻¹ | Mutnoća, NTU |
|----------------------------|---|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|
| Klasa A | ≤10 | ≤10 | 125 | ≤10 | ≤5 |
| Klasa B | ≤100 | 25 | 125 | 35 | - |
| Klasa C | ≤1000 | 25 | 125 | 35 | - |
| Klasa D | ≤10 000 | 25 | 125 | 35 | - |

Tablica 3: Upute za uporabu vode od strane Svjetske zdravstvene organizacije

| Parametar | | Jedinica | Stupanj ograničenja upotrebe | | |
|--|--------------------------|---|------------------------------|-----------------|----------|
| | | | nema | blag do umjeren | značajan |
| Salinitet | κ | μS cm ⁻¹ | 700 | 700 – 3000 | >3000 |
| | TDS | mg L ⁻¹ | <450 | 450 – 2000 | >2000 |
| Infiltracija (utjecaj brzine infiltracije vode u tlo. Procjenjuje se koristeći κ i SAR zajedno) | | | | | |
| SAR | =0 – 3 | κ = | >700 | 700 – 200 | <200 |
| | =3 – 6 | | >1200 | 1200 – 300 | <300 |
| | =6 – 12 | | >1900 | 1900 – 500 | <500 |
| | =12 – 20 | | >2900 | 2900 – 1300 | <1300 |
| | =20 – 40 | | >5000 | 5000 – 2900 | <2900 |
| Na ⁺ | Površinsko navodnjavanje | mg L ⁻¹ | <69 | 69 – 207 | >207 |
| | Navodnjavanje prskanjem | mg L ⁻¹ | <69 | >69 | |
| Cl ⁻ | Površinsko navodnjavanje | mg L ⁻¹ | <142 | 142 – 354 | >354 |
| | Navodnjavanje prskanjem | mg L ⁻¹ | <106,5 | >106,5 | |
| Ukupan dušik (TN) | | mg L ⁻¹ | <5 | 5 – 30 | >30 |
| dušik (NO ₃ -N) | | mg L ⁻¹ | <5 | 5 – 30 | >30 |
| TSS | | mg L ⁻¹ | <50 | 50 – 100 | >100 |
| pH | | - | | 6,5 – 8 | |
| Mutnoća | | NTU | | <2 | |
| TC | | mg L ⁻¹ | | - | |
| IC | | mg L ⁻¹ | | - | |
| DOC | | mg L ⁻¹ | | - | |
| KPK | | mg L ⁻¹ | | - | |
| Anioni i kationi | | | | | |
| NO ₂ ⁻ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | - | |
| SO ₄ ²⁻ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | 960 (20) | |
| Mg ²⁺ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | 61 (5) | |
| Ca ²⁺ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | 400 (20) | |
| Nutrienti | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | 140 (10) | |
| NH ₄ ⁺ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | 90 (5) | |
| PO ₄ ³⁻ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | 194 (2) | |
| K ⁺ | | mg L ⁻¹ (meq L ⁻¹) | | 78 (2) | |

Tablica 4: MDK vrijednosti elemenata u tragovima propisani WHO uputama

| Elementi | MDK ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|----------|------------------------------|
| Al | 5000 |
| As | 100 |
| Cd | 10 |
| Co | 50 |
| Cr | 100 |
| Cu | 200 |
| Fe | 5000 |
| Li | 2500 |
| Mn | 200 |
| Mo | 10 |
| Ni | 200 |
| V | 100 |
| Zn | 2000 |

zmanjeni prosječno za 96,7 %, 97,9 % i 81,4 %. Visoka efikasnost uklanjanja organskih tvari MBR-om može se objasniti dobrom mikrobnom aktivnošću, učinkovitim uklanjanjem suspendiranih tvari UF membranom, velikom koncentracijom mulja ($13,18 \text{ g L}^{-1}$). Također zbog prisustva tipičnih mikroorganizama u aktivnom mulju (*Rotaria*, *Suctorida* i *Vorticella*) za obradu KOV-a došlo je do vrlo visoke biološke oksidacije organske tvari u vodi te visokog smanjenja organske tvari. Iako su u realnoj KOV-i prikazane velike fluktuacije (SD za KPK je iznosio 426) smanjenje KPK bilo je relativno stabilno i iznosilo je $95,7 \pm 2,3$ %. Stabilnost smanjenja KPK, tj. stabilnost vrijednosti KPK u MBR efluentu pokazali su i Naghizadeh i dr., 2011. Usporedba BPK_5 i KPK pokazuje da je smanjenje BPK_5 veće jer taj parametar podrazumijeva biorazgradive organske tvari, a KPK biološki nerazgradive i razgradive organske tvari. Nakon MBR obrade došlo je do povećanja koncentracije nitrata što je pokazano i u drugim radovima

Tablica 5: Mjereni parametri MBR, NF i RO permeata

| Parametar | MBR | NF270 | NF90 | XLE |
|---|-------------|--------|-------|-------|
| κ , $\mu\text{S cm}^{-1}$ | 1021±39 | 397 | 42,6 | 33,2 |
| pH | 7,79±0,07 | 8,06 | 7,15 | 6,94 |
| Mutnoća, NTU | 0,49±0,35 | 0,23 | 0,12 | 0,22 |
| DOC, mg L^{-1} | 21,00±3,20 | 0,35 | 0,29 | 0,33 |
| KPK, mg L^{-1} | 24,77±4,80 | <5,0 | <5,0 | <5,0 |
| BPK_5 , mg L^{-1} | 16±7 | 13 | 18 | 18 |
| F ⁻ , mg L^{-1} | 0,13±0,02 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Cl ⁻ , mg L^{-1} | 83,07±13,58 | 63,77 | 22,13 | 11,18 |
| NO_3^- , mg L^{-1} | 187,7±20,18 | 63,1 | 9,58 | 13,4 |
| PO_4^{3-} , mg L^{-1} | 12,41±10,21 | n.d. | n.d. | 0,770 |
| Na ⁺ , mg L^{-1} | 74,65±6,05 | 38,01 | 6,24 | 4,68 |
| K ⁺ , mg L^{-1} | 21,69±3,54 | 5,90 | 17,6 | 1,77 |
| Mg ²⁺ , mg L^{-1} | 20,22±1,04 | 3,04 | 0,30 | 0,32 |
| Ca ²⁺ , mg L^{-1} | 92,69±1,47 | 29,9 | 1,58 | 1,68 |
| SAR, meq L ⁻¹ | 1,83±0,15 | 1,77 | 1,19 | 0,87 |
| TSS, mg L^{-1} | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Al, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 62,59±41,81 | 17,879 | 0,705 | 5,882 |
| As, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,886±0,256 | 0,042 | 0,013 | 0,017 |
| Cd, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,014±0,001 | 0,011 | 0,003 | 0,004 |
| Co, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,716±0,219 | 0,035 | 0,017 | 0,019 |
| Cr, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,505±0,128 | 0,079 | 0,005 | 0,047 |
| Cu, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 12,89±6,59 | 1,803 | 1,019 | 1,539 |
| Fe, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 22,97±7,06 | 0,843 | 0,604 | 6,613 |
| Li, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 3,59±0,20 | 2,046 | 0,322 | 0,223 |
| Mn, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 4,15±4,06 | 0,799 | 0,245 | 0,854 |
| Mo, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,644±0,048 | 0,030 | 0,023 | 0,035 |
| Ni, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 3,66±1,03 | 0,596 | 0,054 | 0,359 |
| V, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 0,732±0,322 | 0,073 | 0,003 | 0,015 |
| Zn, $\mu\text{g L}^{-1}$ | 33,53±21,46 | 33,14 | 8,718 | 8,770 |
| <i>E. coli</i> , CFU 100 mL ⁻¹ | 56 | n.a. | n.a. | n.a. |

n.d. – nije detektiran (ispod granice detekcije)

n.a. – nisu analizirane

(Cartagenai dr., 2013; Xiao i dr., 2014.). Najvjerojatniji razlog je nitrifikacija, tj. oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Koncentracija svih elemenata u tragovima bila je ispod MDK vrijednosti propisanih WHO uputama. Nakon MBR obrade koncentracija *E. coli* smanjena je za $4,6 \log_{10}$, što je značajno smanjenje mikrobiološkog parametra zahvaljujući primjeni UF membrane te efektu prosijavanja kao dominantnom mehanizmu uklanjanja. Taj mehanizam je prisutan jer su bakterijski indikatori, u ovom slučaju *E. coli*, veći od pora ZW-1 membrane (Arévalo i dr., 2012; Zanetti i dr., 2010.). MBR koristi UF membranu te je bilo za očekivati potpuno uklanjanje *E. coli*. Iako je smanjenje u ovom istraživanju bilo visoko, koncentracija *E. coli* u MBR efluentu je bila 56 CFU 100 mL^{-1} te je moguće objašnjenje otvoreni spremnik za skupljanje permeata (pri temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$) i mogućnost stvaranja biofilma što su potvrdili i Zhang and Farahbakhsh, 2007.

Prema tablici 2 (upute EU) MBR permeat zadovoljava Klasu B kvalitete obrađene vode s obzirom na koncentraciju *E. coli*, BPK₅, KPK, TSS i mutnoću. Klasa B kvalitete oporabljene vode znači da se može koristiti za navodnjavanje prehrambenih usjeva koji se konzumiraju u sirovom stanju, gdje je jestivi dio usjeva onaj iznad zemlje.

3.3. NF i RO obrada

S obzirom da MBR efluent u potpunosti ne pripada u kategoriju „Nema stupnja ograničenja uporabe“ (WHO upute) niti u Klasu A (EU upute) razmotrila se dodatna membranska obrada MBR efluenta. U tu svrhu korištene su RO (XLE), gusta NF (NF90) i rahla NF (NF270) membrana. Svi praćeni parametri dodatno su sniženi gdje su se RO i gusta NF membrana pokazale najboljima. Električna provodnost je smanjena 95,8 – 96,7 % za NF90 i XLE membrane, dok je za NF270 61,1 %. Mutnoća i TSS su smanjene za više od 99,8 % s MBR-om te su zadovoljavale sve upute za uporabu, međutim s RO/NF obradom mutnoća je dodatno smanjena za 53,1 – 75,5 %, ovisno o korištenoj membrani. Također i svi ostali praćeni parametri su dodatno smanjeni u velikom postotku te su uglavnom dobiveni rezultati najbolji za XLE i NF90 membrane koje spadaju u RO i guste NF membrane, a slijedi ih rahla NF270 membrana. Takvi rezultati se podudaraju s karakteristikama korištenih membrana s obzirom da je XLE reverzno osmotska membrana s gustom strukturom i porama veličine ispod 1 nm, a NF270 je rahla NF membrana s porama veličine do 2 nm (Košutić i dr., 2006.). Druga NF membrana korištena u ovom radu je NF90 koja spada u guste NF membrane i prema njezinim karakteristikama jako je slična RO membranama što su uglavnom pokazali i rezultati prikazani u tablici 5. RO/NF permeati nisu analizirani na *E. coli* s obzirom da se nije mogla napraviti brza analiza uzoraka međutim za očekivati je da će biti u potpunosti uklonjene.

3.4. Oporaba komunalne otpadne vode

Usporedbom dobivenih permeata (tablica 5) i uputama za navodnjavanje prema WHO-u (tablica 3 i 4) može se zaključiti da permeati XLE, NF90 i NF270 membrane spadaju pod kategoriju „Nema stupnja ograničenja upotrebe“ ukoliko se uzme u obzir električna provodnost. Međutim, ukoliko se uzme u obzir i SAR, navedeni permeati spadaju u kategoriju „Značajan stupanj ograničenja upotrebe“. Infiltracija, prikazana sa SAR-om, je uzrokovana uklanjanjem natrijevih, kalcijevih i magnezijevih iona koji utječu na SAR vrijednost (Gündogdui dr., 2019.).

Salinitet utječe na dostupnost vode usjevu, dok SAR utječe na infiltraciju vode u tlo. Ukoliko se uzima u obzir salinitet RO/NF permeat spada u kategoriju „Nema stupnja ograničenja upotrebe“, ali ako se u obzir uzima SAR pripadaju u kategoriju „Značajan stupanj ograničenja upotrebe“. Dakle, gledajući upute WHO-a MBR, RO i NF permeati nisu prikladni za navodnjavanje poljoprivrednih površina. MBR permeat nije prikladan zbog velike električne provodnosti i specifičnih iona (u našem slučaju klorida, natrija, nitrata). S druge strane permeat RO i guste NF membrane nije prikladan zbog visokog uklanjanja natrija, kalcija i magnezija koji direktno utječu na SAR (Bunani i dr., 2015.). Problem neprikladnosti RO/NF permeata prema uputama WHO-a mogu se riješiti na dva načina. Prvi način može biti smanjivanje SAR vrijednosti i povećanje κ . To se može postići kontinuiranim dodavanjem topljivog kalcija (npr. gips, kalcij klorid) vodi za navodnjavanje (Hopkins i dr., 2007.). Dodavanjem kalcija smanjuje se SAR i povećava električna provodnost i obrađena voda se može koristiti za navodnjavanje jer se može svrstati u kategoriju „Nema stupnja ograničenja upotrebe“. Za drugi način dobra se pokazala NF270 membrana jer se miješanjem MBR permeata s NF270 permeatom u omjeru 50:50 dobije voda koja se može svrstati u kategoriju „Nema stupnja ograničenja upotrebe“. U tom slučaju, opasnost od infiltracije se riješi jer κ postaje veći od $700 \mu\text{S cm}^{-1}$ za rang SAR-a 0 - 3.

Prema uputama EU RO i NF permeati spadaju u Klasu A koja znači da se može koristiti za navodnjavanje korjenastih biljaka koje se konzumiraju u sirovom stanju, odnosno usjeva kod kojih je konzumirani dio u direktnom odnosu s oporabljenom vodom.

4. ZAKLJUČCI

Prikazano istraživanje pokazuje da se pametnim upravljanjem KOV-om (1/3 industrijska i 2/3 komunalna) i hibridnim procesom (MBR-RO/NF) može postići pouzdani izvor vode za navodnjavanje poljoprivrednih površina u pogledu kvalitete i kvantitete.

Rezultati su pokazali stabilnu i prikladnu kvalitetu permeata u MBR-u s obzirom na uklanjanje mutnoće (99,8 %), TSS (100 %), KPK (96,7 %) i DOC (81,4 %). Bez obzira na visoko smanjenje navedenih parametara MBR permeat spada u kategoriju „Blag do umjeren stupanj ograničenja upotrebe“ prema uputama WHO-a zbog slabog smanjenja električne provodnosti (19,2 %) te

sličnih koncentracija natrija i klorida u KOV-u i permeatu i Klasu B prema uputama EU zbog koncentracije *E. coli*.

Reverzno osmotske i NF membrane dodatno su snizile sve praćene parametre s time da je za RO i gustu NF membranu najveće smanjenje zbog njihove guste strukture. Najveća razlika vidljiva je za katione i anione te električnu provodnost.

Prema uputama WHO-a i EU permeati nakon NF i RO membrana zadovoljavaju uvjete za navodnjavanje poljoprivrednih površina, i spadaju u Klasu A prema uputama EU. Prema WHO uputama SAR i električna provodnost moraju se prilagoditi što se može učiniti dodavanjem kalcijevih soli i time bi spadala u kategoriju „nema stupnja ograničenja upotrebe”. ■

5. LITERATURA

- Alcalde-Sanz, L., Gawlik, B. (2017): *Minimum quality requirements for water reuse in agricultural irrigation and aquifer recharge*. European Union, Luxembourg.
- APHA/AWWA/WEF (1995): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC.
- Arévalo, J., Ruiz, L.M., Parada-Albarracín, J.A., González-Pérez, D.M., Pérez, J., Moreno, B., Gómez, M.A. (2012): Wastewater reuse after treatment by MBR. Microfiltration or ultrafiltration? *Desalination*, 299, 22-27.
- Bunani, S., Yörükoglu, E., Yüksel, Ü., Kabay, N., Yüksel, M., Sert, G. (2015): Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation. *Desalination*, 364, 68-74.
- Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., Prats, D. (2013): Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR-NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology*, 110, 132-143.
- Dudley, N., Kettunen, M., Ervin, J., Garwood, S., Bielawski, A., Virnig, A. (2018): *Nature for water, Nature for Life: Nature-based solutions for achieving the Global Goals*. United Nations Development Programme, New York.
- Falizi, N.J., Hacifazlıoğlu, M.C., Parlar, I., Kabay, N., Pek, T.Ö., Yüksel, M. (2018): Evaluation of MBR treated industrial wastewater quality before and after desalination by NF and RO processes for agricultural reuse. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 103-108.
- Gündoğdu, M., Jarma, Y.A., Kabay, N., Pek, T.Ö., Yüksel, M. (2019): Integration of MBR with NF/RO processes for industrial wastewater reclamation and water reuse-effect of membrane type on product water quality. *Journal of Water Process Engineering*, 100574.
- Hopkins, B.G., Horneck, D.A., Stevens, R.G., Ellsworth, J.W., Sullivan, D.M. (2007): *Managing irrigation water quality – for crop production in the Pacific Northwest*. Oregon State University, Oregon.
- Jukić, D., Žugić, A., Lepčević, G., Šimunić, B. (2020): *Javna odvodnja u 2019*. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske.
- Košutić, K., Dolar, D., Kunst, B. (2006): On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer. *Journal of Membrane Science*, 282, 109-114.
- Mulder, M. (1996): *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.
- Munz, G., Gualtiero, M., Salvadori, L., Claudia, B., Claudio, L. (2008): Process efficiency and microbial monitoring in MBR (membrane bioreactor) and CASP (conventional activated sludge process) treatment of tannery wastewater. *Bioresource Technology*, 99, 8559-8564.
- Naghizadeh, A., Mahvi, A.H., Mesdaghinia, A.R., Alimohammadi, M. (2011): Application of MBR Technology in Municipal Wastewater Treatment. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 36, 3-10.
- News, C., 2021.
- Racar, M., Obajdin, K., Dolar, D., Košutić, K. (2020): Pretreatment for the reclamation of rendering plant secondary effluent with NF/RO: UF flat sheet versus UF hollow fiber membranes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22, 399-408.
- Sert, G., Bunani, S., Yörükoglu, E., Kabay, N., Egemen, Ö., Arda, M., Yüksel, M. (2017): Performances of some NF and RO membranes for desalination of MBR treated wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 193-198.
- UNEP (2005): *Water and wastewater reuse – An Environmentally Sound Approach for Sustainable Urban Water Management*. United Nations Environment Programme, Osaka.
- WHO (2006): *WHO guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater: Volume II Wastewater use in agriculture*. World Health Organization, Geneva.
- Worldometer, 2021.
- Xiao, Y., Chen, T., Hu, Y., Wang, D., Han, Y., Lin, Y., Wang, X. (2014): Advanced treatment of semiconductor wastewater by combined MBR-RO technology. *Desalination*, 336, 168-178.
- Zanetti, F., De Luca, G., Sacchetti, R. (2010): Performance of a full-scale membrane bioreactor system in treating municipal wastewater for reuse purposes. *Bioresource Technology*, 101, 3768-3771.
- Zhang, K., Farahbakhsh, K. (2007): Removal of native coliphages and coliform bacteria from municipal wastewater by various wastewater treatment processes: Implications to water reuse. *Water Research*, 41, 2816-2824.

REUSE OF URBAN WASTE WATER FOR IRRIGATION OF AGRICULTURAL LAND USING MEMBRANE PROCESSES

Abstract. The urban waste water treatment was a hybrid process that included a membrane bioreactor (MBR), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO). The application of RO/NF permeates for irrigation of agricultural land was assessed. Electrical conductivity, turbidity, concentration of suspended particles and chemical oxygen demand were reduced when using MBR by 19.1 %, 99.8 %, 100.0 % and 96.7 % on average. Additional treatment of MBR permeates using RO/NF membranes resulted in a reduction of all parameters. The reverse osmosis XLE membrane caused the biggest reduction in all monitored parameters, and the nanofiltration NF270 membrane caused the least. RO/NF permeates comply with the instructions of the World Health Organization, with adaptation of the electrical conductivity and sodium adsorption ratio by the addition of calcium salts or mixing the MBR effluent with the permeate of the NF270 membrane in a 50:50 ratio. According to the European Union instructions, RO/NF permeates belong to Class A quality of reused water.

Key words: reuse, urban waste water, membrane processes, irrigation

DIE AUFBEREITUNG VON KOMMUNALEM ABWASSER DRUCH ANWENDUNG DERMEMBRANVERFAHREN FÜR DIE BEWÄSSERUNG LANDWIRTSCHAFTLICHER FLÄCHEN

Zusammenfassung. Kommunales Abwasser wurde durch Anwendung eines Hybridverfahrens behandelt, das Membranbioreaktor, Nanofiltration und Umkehrosiose kombinierte, und die Anwendung des in Umkehrosiose und Nanofiltration produzierten Permeats für die landwirtschaftliche Bewässerung wurde beurteilt. Elektrische Leitfähigkeit, Trübheit, Schwebeteilchenkonzentration und chemischer Sauerstoffverbrauch wurden mit dem Einsatz des Membranbioreaktors durchschnittlich um 19,1%, 99,8%, 100,0% und 96,7% reduziert. Nach der zusätzlichen Filtration des durch den Membranreaktor filtrierte Permeats durch die Umkehrosiose- und Nanofiltrationsmembranen wurden alle Parameter reduziert, wobei die Membran XLE in der Umkehrosiose die höchste Reduzierung der beobachteten Parameter und die Membran NF270 in der Nanofiltration die kleinste Reduzierung zeigte. Die in der Umkehrosiose und der Nanofiltration produzierten Permeate erfüllen die Richtlinien der Weltgesundheitsorganisation mit der Anpassung der elektrischen Leitfähigkeit und des Natriumadsorptionsverhältnisses durch Zusatz von Kalziumsalzen oder durch Mischen des Abwassers im Membranreaktor mit Permeat aus der Nanofiltration mit der Membran NF270 im Mischverhältnis von 50:50. Nach den Anweisungen der Europäischen Union gehören die in der Umkehrosiose und Nanofiltration produzierten Permeate zur Güteklasse A des aufbereiteten Wassers.

Schlüsselwörter: Wasseraufbereitung, kommunales Abwasser, Membranverfahren, Bewässerung