



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU



---

Mr Milena Bečelić

UTICAJ OZONA NA UKLANJANJE ZAGAĐUJUĆIH  
MATERIJA IZ POVRŠINSKE VODE PROCESIMA  
KOAGULACIJE, FLOKULACIJE I ADSORPCIJE

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

# LISTA SKRAĆENICA KORIŠĆENIH U RADU

<b>WHO</b>	- Svetska zdravstvena organizacija
<b>MIB</b>	- metilizoborneol
<b>US EPA</b>	- Američka agencija za zaštitu životne sredine
<b>SZO</b>	- Svetska zdravstvena organizacija
<b>POM</b>	- prirodne organske materije
<b>UV<sub>254</sub></b>	- UV apsorbanacija na 254 nm
<b>THM</b>	- trihalometani
<b>AUP</b>	- aktivni ugalj u prahu
<b>GC/MS</b>	- gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom
<b>pql</b>	- praktična granica kvantitacije
<b>mdl</b>	- detekcioni limit metode
<b>NTU</b>	- nefelometrijska jedinica
<b>PE</b>	- polielektrolit
<b>PFTHM</b>	- potencijal formiranja trihalometana
<b>S-RK</b>	- sulfito redukujuće klostridije
<b>UB</b>	- ukupan broj aerobnih organotrofnih bakterija
<b>DEC</b>	- decimalni kapacitet eliminacije

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. POVRŠINSKE VODE, IZVORIŠTA VODOSNABDEVANJA .....	4
2. 1. Karakteristike jezera i reka .....	6
3. KVALITET VODE IZVORIŠTA, TRENDOVI ZAGAĐENJA .....	10
3. 1. Produkcija algi, pojava neželjenog mirisa vode u izvorištima .....	10
3. 2. Mikrobiološki indikatori kvaliteta vode izvorišta vodosnabdevanja .....	16
3. 3. Mutnoća vode kao bitan, opšti pokazatelj kvaliteta vode .....	18
3. 4. Prirodne organske materije u vodi .....	19
3. 5. Prisustvo sintetičkih organskih materija u površinskim vodama .....	20
4. SELEKCIJA ADEKVATNOG PROCESA TRETMANA VODE ZA PIĆE .....	24
4. 1. Konvencionalan i unapređen tretman površinskih voda .....	29
4. 1. 1. Značaj koagulacije/flokulacije i sedimentacije u tretmanu vode .....	30
4. 1. 2. Efikasnost filtracije u tretmanu vode .....	36
4. 1. 3. Primena aktivnog uglja u prahu u uklanjanju mikropolutanata .....	38
4. 1. 4. Primena ozona u cilju dezinfekcije/hemijske oksidacije .....	39
4. 1. 4. 1. Oksidacija organskih jedinjenja ozonom .....	42
4. 1. 4. 2. Efekat predozonizacija na proces koagulacije .....	44
4. 1. 4. 3. Dezinfekcija ozonom i Ct koncept .....	45
4. 2. Primena unapređenih procesa oksidacije u tretmanu vode .....	49
5. EKSPERIMENTALNI DEO .....	54
5. 1. Plan istraživanja .....	54
5. 1. 1. Opis poluindustrijskog postrojenja za pripremu vode za piće .....	54
5. 1. 2. Plan istraživanja na poluindustrijskom postrojenju .....	57
<i>Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije</i> .....	57
<i>Predtretman vode ozonizacijom u cilju redukcije broja mikroorganizama</i> .....	57
<i>Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja daju miris vodi</i> .....	58
<i>Efikasnost procesa ozonizacije i kombinovanih procesa koagulacije, flokulacije, adsorpcije na AUP i sedimentacije u toku simulacije ekscesa</i> .....	58
5. 1. 3. Ispitivanje kvaliteta sirove vode .....	66
5. 1. 3. 1. Plan ispitivanja kvaliteta sirove vode .....	67
5. 1. 3. 2. Ispitivanja kvaliteta vode reke Vrbas na lokalitetu jezero „Bočac” .....	68
5. 1. 3. 3. Ispitivanja kvaliteta vode reke Vrbas na lokalitetu kompenzaciono jezero i u nizvodnoj deonici do izvorišta „Novoselija” .....	69
5. 2. Tehnika rada .....	71
5. 2. 1. Određivanje fizičko-hemijskih parametara vode .....	71
5. 2. 2. Određivanje sadržaja azotnih i fosfornih jedinjenja .....	71
5. 2. 3. Određivanje sadržaja metala (aluminijum i gvožđe) .....	71
5. 2. 4. Određivanje sadržaja organskih materija .....	72
5. 2. 5. Određivanje koncentracije ozona .....	72
5. 2. 6. Određivanje potencijala formiranja trihalometana .....	72
5. 2. 7. Određivanje sadržaja pesticida .....	72
5. 2. 8. Određivanje sadržaja mineralnih ulja .....	73
5. 2. 9. Određivanje sadržaja jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjan miris vode .....	73

5. 2. 10. Određivanje koncentracije hlorofila-a	73
5. 2. 11. Određivanje mikrobioloških parametara	73
5. 2. 12. Određivanje $t_{10}$	74
<b>6. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	<b>75</b>
6. 1. Kvalitet sirove vode	75
6. 1. 1. Kvalitet vode reke Vrbas na lokalitetu jezero „Bočac”	75
6. 1. 2. Kvalitet vode reke Vrbas na lokalitetu kompenzaciono jezero i u nizvodnoj deonici do izvorišta „Novoselija”	79
6. 2. Rezultati istraživanja na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju	95
6. 2. 1. Efekti ozonizacije, koagulacije, flokulacije i višestepenog procesa bistrenja vode na kvalitet vode	95
6. 2. 1. 1. <i>Uticaj procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije na mutnoću vode</i>	95
6. 2. 2. Završno bistrenje vode filtracijom	102
6. 2. 2. 1. <i>Efekat pH vrednosti na sadržaj rezidualnih metala u efluentu</i>	104
6. 2. 2. 2. <i>Efekti uslova procesa koagulacije na efikasnost završnog bistrenja vode</i>	107
6. 2. 2. 3. <i>Promena potencijala formiranja trihalometana primenom ozonizacije, koagulacije, flokulacije i višestepenog procesa bistrenja vode</i>	113
6. 2. 2. Predtretman vode ozonizacijom u cilju redukcije broja mikroorganizama	116
6. 2. 2. 1. <i>Efekti procesa ozonizacije na redukciju broja mikroorganizama</i>	117
6. 2. 2. 2. <i>Efekti primene unapređenih procesa oksidacije u redukciji broja mikroorganizama</i>	125
6. 2. 3. Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja prouzrokuju neželjen miris vode	131
6. 2. 4. Efikasnost oksidativnih procesa i kombinovanih procesa koagulacije, flokulacije, adsorpcije na AUP i sedimentacije u toku simulacije ekscesa	134
6. 2. 4. 1. <i>Efekti dodatka aktivnog uglja u prahu u uklanjanju pesticida iz vode</i>	134
6. 2. 4. 2. <i>Efekti dodatka aktivnog uglja u prahu u uklanjanju derivata nafte iz vode</i>	137
<b>7. IZVOD REZULTATA ISTRAŽIVANJA</b>	<b>138</b>
7. 1. Izvod rezultata kvaliteta sirove vode	138
7.2. Izvod rezultata ispitivanja sprovedenih na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju	139
(1) <i>Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije vode</i>	139
(2) <i>Efekat predtretmana vode u cilju redukcije broja mikroorganizama</i>	141
(3) <i>Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja daju miris vodi</i>	143
(4) <i>Efikasnost procesa ozonizacije i kombinovanih procesa koagulacije/flokulacije/adsorpcije na AUP/ sedimentacije u toku simulacije ekscesa</i>	143
<b>8. ZAKLJUČAK</b>	<b>144</b>
<b>9. SUMMARY</b>	<b>147</b>
<b>10. LITERATURA</b>	<b>150</b>
<b>BIOGRAFIJA</b>	<b>161</b>



## 1. UVOD

Površinske vode koje se koriste u svrhu vodosnabdevanja predstavljaju izazov kako u pogledu istraživanja prirodnih procesa i procesa nastalih antropogenim aktivnostima, tako i sa stanovišta primene savremenih tehnoloških rešenja u pripremi vode za piće. Promena kvaliteta površinske vode usko povezana sa rizikom po zdravlje ljudi, rezultat je antropogenih aktivnosti, prisustva nutrijenata i određenih grupa hemijskih jedinjenja.

Fizičko-hemijske osobine vode su u najvećem broju slučajeva obuhvaćene monitoring programima površinskih voda i vode za piće. Njihovom detekcijom, praćenjem promene sadržaja usled izmenjenih prirodnih uslova, sezonskih varijacija, antropogenih aktivnosti, međusobnom i interakcijom sa ostalim parametrima, donose se zaključci o kvalitetu vode. Uzročno-posledične pojave poznate su pri prirodnoj ili indukovanoj termičkoj stratifikaciji vode. Prirodne vode u sebi sadrže rastvorene gasove, rastvorena organska i neorganska jedinjenja i čvrste suspendovane materije. Neki od parametara pokazuju sinergistički efekat, pri čemu njihove drastične promene čine parametre sa kojima su u korelaciji, toksičnijim.

Veštačkoj eutrofizaciji akumulacija vode namenjenih vodosnabdevanju u najvećoj meri doprinose mineralni oblici azota i fosfora. Uzrok prisustva azotnih i fosfornih jedinjenja u vodi akumulacije posledica je najčešće: ispuštanju neprečišćenih otpadnih voda iz eventualno prisutnih uzvodnih naselja, erozije zemljišta i nedovoljno pripremljenog prostora pri punjenju i formiranju akumulacije. Eutrofizacija dovodi do intenzivnog razvoja najpre autotrofnih bakterija, a zatim zelenih i plavozelenih algi. Pored pozitivnog ekološkog značaja mikroalgi i cijanobakterija (primarni producenti vodenih ekosistema sa izuzetno visokim nutritivnim vrednostima biomase), pojava većih količina algi, od kojih su neke i toksične, u velikoj meri otežava zahvatanje vode u cilju vodosnabdevanja. Kombinacijom visoke opterećenosti nutrijentima u toku toplog vremenskog perioda i stabilnih uslova u vodi, izražena je mogućnost značajnog rasta i cvetanja algi i cijanobakterija. Sa tim u vezi, pojavom nepoželjnog mirisa, ukusa i toksina u vodi javlja se potreba za dodatnim tretmanom vode. Pojava mirisa zemlje ili močvare u vodi akumulacije primarno je povezana sa pojavom dve komponente: 1,10-dimetil-trans-9-dekalol (geosmin) i 2-metilizoborneol (MIB) koji su prvenstveno prisutni kao sekundarni metaboliti aktinomiceta i cijanobakterija.

Površinske vode, generalno, podržavaju razmnožavanje mikrobioloških zajednica, uključujući i patogene. Obzirom da su odgovorni za pojavu zdravstvenih problema kod ljudi, mikrobiološka karakterizacija izvorišta vode jedan je od najvažnijih parametara u obezbeđivanju efektivnog tretmana vode. Pored koncentrisanih izvora zagađenja površinskih voda namenjenih vodosnabdevanju (izvorišta bez adekvatne sanitarne zaštite), negativan uticaj na kvalitet vode imaju difuzni izvori zagađenja (spiranjem sa stočnih farmi koje nemaju uređene tokove otpadnih voda ili prelaskom krupne stoke preko tokova vode, spiranjem sa poljoprivrednih površina) i prirodno postojeći činioci, u prvom redu određene populacije životinja. Potencijalni, značajni uzročnici kontaminacije površinskih voda toksičnim supstancama (najčešće sintetičkim organskim jedinjenjima) predstavljaju nekontrolisana i akcidentalna ispuštanja industrijskih otpadnih voda i različiti nenamerni uticaji ljudskih aktivnosti.

Zaključci o kvalitetu površinskih voda zahtevaju pored analize hemijskih i fizičko-hemijskih, mikrobioloških parametara i informacije o klimatskim uslovima, hidrološkim parametrima.

Klimatske promene su u većini slučajeva uzročnici naglih fluktuacija u kvalitetu vode namenjene vodosnabdevanju.

Značajan segment ukupnih istraživanja u oblasti vodosnabdevanja su istraživanja procesa i procesnih tehnologija prečišćavanja i pripreme vode za piće. Jedna od faza su svakako istraživanja koja se sprovode na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju i koja predstavljaju proveru predhodnih fundamentalnih i laboratorijskih istraživanja.

Primena procesa ozonizacije značajna je u pripremi površinske vode namenjene vodosnabdevanju sa aspekta poboljšanja koagulacionih i flokulacionih procesa i uklanjanju koloidnih i suspendovanih čestica. U uslovima u kojima je površinska voda opterećena bakterijama i algama ozonizacijom je omogućena njihova delimična redukcija na ulazu u postrojenje.

Istraživanja u okviru ovog rada sprovedena su na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju projektovanom za ispitivanje procesa pripreme vode za piće iz površinske vode (reka Vrbas) namenjene vodosnabdevanju grada Banja Luka. Kvalitet ove vode ustanovljen na osnovu istorijskih podataka karakteriše: veliki raspon temperature vode u toku godine; povremen i kratkotrajan izrazit porast mutnoće; promena sadržaja organskih materija u vodi (izraženih preko potrošnje  $\text{KMnO}_4$ ) i učestala nedozvoljeno visoka bakteriološka zagađenost i konstantno prisustvo algi obzirom na uzvodne akumulacije.

Ispitivanja u pilot skali su obuhvatila sva četiri godišnja doba, dok je istraživački monitoring uzvodne akumulacije „Bočac” i reke Vrbas od deonice brana HE „Bočac” do izvorišta „Novoselija” sproveden u letnjem i jesenjem periodu godine kada dolazi do pojave cvetanja algi i oslobađanja njihovih produkata metabolizma, jedinjenja koja prouzrokuju neželjen miris vode i zimskom periodu u cilju detekcije teško razgradljivih produkata metabolizma algi.

Napred navedene karakteristike kvaliteta površinske vode bile su osnov za ispitivanje efikasnosti primenjenih faza/procesa: predhodna obrada vode ozonizacijom; uklanjanje mutnoće, smanjenje sadržaja organskih materija i uklanjanje mikropolutanata iz vode koagulacijom i flokulacijom, i dodatkom aktivnog uglja u prahu (AUP); separacija flokula i AUP iz vode taloženjem i filtracijom. Unapređenim procesima oksidacije primenjenih u prvom redu u cilju redukovanja broja mikroorganizama posvećena je posebna pažnja. Podrazumevali su primenu čistog vodonik-peroksida i „Sanosil” preparata (25%  $\text{H}_2\text{O}_2$  i 0,05% Ag u obliku nitratne soli) u ozoniranu vodu.

U radu su ispitani različiti uslovi procesa ozonizacije (različite doze ozona pri različitim odnosima protoka gasa i vode) i izvršena analiza primene  $Ct_{10}$  koncepta u cilju redukcije broja mikroorganizama na ulazu u postrojenje. Za određivanje vremena kontakta dezinfektanta i vode u kontaktoru, primenjen je „test traga” koji se sastojao u primeni rastora NaCl na mestu aplikacije dezinfekcionog sredstva i praćenja vremena proteklog do njenog pojavljivanja na izlazu iz kontaktora.

Obzirom da je u najvećem delu godine voda reke Vrbas pokazivala nisku vrednost mutnoće, istraživanje na pilot postrojenju obuhvatilo je efekat recirkulacije dela mulja sa dna taložnika na poboljšanje procesa flokulacije. U istu svrhu, „otežavanja” flokula i samim tim unapređenja procesa flokulacije primenjen je bentonit.

Primenom tehnike gravitacionog taloženja, pažnja je bila usmerena na mogućnost uklanjanje najvećeg dela flokula i čestica AUP.

Primenom procesa ozonizacije ispitan je uticaj ovog oksidativnog procesa u cilju osiguranja kvaliteta vode imajući u vidu mogućnost pojave ekscesa nastalih izlivanjem otpadnih voda u reku Vrbas, spiranja sa površina u toku velikih padavina kao i udesa na putu postavljenom uz tok reke

Vrbas. Simulacija ekscesa na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju izvršena je doziranjem pesticida i mineralnih ulja. U letnjem i jesenjem periodu ispitivani su efekti ozonizacije i unapređenih procesa oksidacije na uklanjanje jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjen miris vode (geosmin, 2-metilizoborneol, 2,4,6-trihloroanizol, izo-propil metoksipirazin i izo-butil metoksipirazin).

Cilj rada je bio da se na osnovu napred navedenih istraživanja izvrši postavka optimalne tehnološke šeme za pripremu vode za piće iz ispitivane površinske vode i ukaže na važnost fundamentalnih hemijskih procesa koji tehnološki proces čine efektivnijim i ekonomičnijim od onih razvijenih na primeni tradicionalnih kriterijuma.

## 2. POVRŠINSKE VODE, IZVORIŠTA VODOSNABDEVANJA

Održavanje čistih i sigurnih izvorišta vode za piće je u značajnoj meri postalo prioritet, prvenstveno iz razloga globalnog zagađenja. Odnos kvaliteta površinske vode koja se koristi za vodosnabdevanje i kvaliteta vode kao gotovog proizvoda, u pojednostavljenoj formi, podrazumeva jednostavnija tehnološka rešenja njenog tretmana, ukoliko je površinska voda zadovoljavajućeg kvaliteta tj. manje zagađena. Prisustvo patogena, dezinfekcionih nusprodukata, hemijskih kontaminanata (pesticida, mineralnih ulja) i ostalih toksičnih komponenata (npr. produkti cijanobakterija) u koncentracijama višim od dozvoljenih značajno utiče na zdravlje ljudi ali i na izbor tehnologije pripreme vode za piće.

Generalno, održivost izvorišta vode za piće bilo da su reke i njihove pritoke, drenažni sistemi, prirodna jezera ili veštački rezervoari u pitanju, usko je povezana sa kvantitetom i kvalitetom vode. Obezbeđenje održivosti kvantiteta vode zahteva održavanje ili povećanje broja dostupnih izvorišta vode koji su nezagađeni ili koji mogu biti zaštićeni, procenu mogućnosti ponovne upotrebe vode. Upravljanje vodnim resursima zahteva detaljna saznanja o lokalnim hidrološkim i hidrogeološkim procesima i istorijskim podacima o klimatskim procesima. U tom smislu, korišćenje rečnih potencijala u svrhu vodosnabdevanja zahteva adekvatne podloge podataka režima protoka (ili hidrologije). Definisanjem režima, procenama koliko je reka podložna poplavama ili pak koliko dugo traje period niskog nivoa vode, rizik zahvatanja vode ispod nivoa je minimiziran (*Duncan i Woods, 2004*).

Zapremina jezera (akumulacije) proizvod je njegove površine i srednje dubine. Površina jezera menja se u skladu sa nivoom vode tokom operativnog rada, pri čemu je dostupna zapremina jezera proporcionalna nivou vode. Nivo jezera je na taj način kontrolisan razlikom između dotoka i otoka vode. Vreme zadržavanja vode u jezerima je usko povezano i sa stanjem tj. procesom obnavljanja nakon zagađenja prouzrokovanog incidentom. U slučaju kratkog vremena zadržavanja (rečni tokovi), brže obnavljanje akvatičnog sistema omogućeno je brzom disperzijom i transportom polutanata. Duže vreme zadržavanja u slučaju dubokih jezera često rezultuje sporom obnavljanju od kontaminacije iz tog razloga što se polutanti, iako udaljeni od svog izvora, mogu zadržati godinama ili čak decenijama. Polutanti vezani za sediment zadržavaju se duži vremenski period i u slučaju kratkog vremena zadržavanja vode.

Upravljanje resursima je ključni aspekt održivosti izvorišta vode i to ne samo sa aspekta pouzdanog kvantiteta, već i u smislu osiguranja nezagađenog izvorišta. Kvalitet vode je pod uticajem široke skale prirodnih (geološki, hidrogeološki i klimatski) i antropogenih uticaja. Pri tome su difuzni izvori zagađenja manje predvidivi i teže se kontrolišu u odnosu na tačkaste izvore kontaminacije koji se najčešće lako identifikuju, imaju prepoznatljive lokacije i drenaže otpadnih voda (*Davies-Colley i Wilcock, 2004*).

Mogućnost pojave hazarda usko je povezana upravo sa: urbanim drenažnim sistemima; ispuštima kombinovane kanalizacije; spiranjem sa poljoprivrednih površina i prevelikom upotrebom hemikalija; pojedinačnim industrijskim ispuštanjem otpadnih voda; akcidentima na putevima i tokom transporta; uzgojem stoke u blizini izvorišta vode; aktivnim ili zatvorenim deponijama i lokacijama rudarenja; neadekvatnom vegetacijom i erozijom zemljišta; neizmuljivanjem sedimenta; klimatskim i sezonskim varijacijama (obilne padavine, suše), prirodnim nepogodama itd. U tabeli 1 su kroz sistematičan prikaz sumirani mogući uticaji ljudskih aktivnosti na status površinskih voda.

Sumirajući značaj, interrelaciju između kvantiteta i kvaliteta i složene pojave u površinskim vodama, njihova karakterizacija podrazumeva sticanje informacija vezanih za kvalitet vode, biološku karakterizaciju, prirodu prisutnih čestičnih materija, fizički opis vodnog tela (hidrologija, dimenzije, priroda dna jezera ili rečnog korita), itd. U tom smislu, kompletna procena kvaliteta vode postiže se:

- » hemijskim analizama vode, čestičnih materija i akvatičnih organizama (alge ili selektovani delovi organizama–mišići riba);
- » merenjima fizičkih parametara (temperatura vode, pH, provodljivost, propuštena svetlost, veličina čestica i istaloženog materijala, dimenzija vodnog tela, brzina protoka, hidrološki balans itd.);
- » biološkim testovima (testovi toksičnosti i merenje enzimatske aktivnosti);
- » opisom akvatičnih organizama (uključujući njihovo prisustvo, gustinu, biomasu, fiziologiju).

*Tabela 1. Prikaz uticaja ljudskih aktivnosti na status površinskih voda*

Ljudska aktivnost	Razlog	Negativni efekti	Potencijalni ugroženi korisnici
Regulisanje reka	Drenaže zemljišta, promena toka za svrhe navigacije, kontrola poplava	Uticaj na strukturu vrsta, promena fizičko-hemijskih parametara vode-redukcija temperature/rast algi, smanjen sadržaj rečnih vrsta i biodiverziteta	<i>Javno/industrijsko snabdevanje vodom (kvalitet), ribarenje, rekreacija/turizam, životna sredina</i>
Tačkasti izvori zagađivanja	Ispuštanja iz: gradova, turističkih objekata, ruralnih delova, industrijske proizvodnje i procesa, rudarskih procesa, zemljanih radova, toplana, transporta morskim putem	Negativni efekti po akvatičnu biotu, eutrofikacija površinskih voda, promena fizičko-hemijskog i ekološkog kvaliteta vode, zagađenje podzemne vode, kontaminacija/negativni efekti (toksičnih supstanci, teških metala, mikropolutanata, itd.)	<i>Javno/industrijsko snabdevanje vodom (kvalitet), navodnjavanje (kvalitet), ribarenje, rekreacija/turizam, životna sredina</i>
Difuzni izvori zagađivanja	Spiranja iz: urbanih i polu-urbanih područja, građevinskih postrojenja, zaštite zemljišta, rudarskih lokacija, ostalih rekreacionih aktivnosti, septičkih jama, industrijskih skladišta, deponija i zagađenje iz oštećenih sanitarnih kanalizacija	Negativni efekti po akvatičnu biotu, eutrofikacija površinskih voda, promena fizičko-hemijskog i ekološkog kvaliteta vode, zagađenje podzemne vode, kontaminacija/negativni efekti (toksičnih supstanci, teških metala, mikropolutanata, itd.)	<i>Javno/industrijsko snabdevanje vodom (kvalitet), navodnjavanje (kvalitet), ribarenje, rekreacija/turizam, životna sredina</i>
Emisija u vazduh gasova staklene bašte	Emisija koja potiče iz kućnih, industrijskih, poljoprivrednih i transportnih aktivnosti	Klimatske promene u skladu sa povećanim rizikom od poplava i suša, ostali efekti povezani sa pojavom suša i poplava (povećano crpljenje vode, regulacione ustave itd.)	<i>Javno/industrijsko snabdevanje vodom (kvantitet), navodnjavanje (kvalitet), ribarenje, rekreacija/turizam, životna sredina</i>

Usvajanjem koncepta po kojem zaštita izvorišta predstavlja prvu barijeru kojom je sprečeno dospevanje kontaminirane sirove vode u gradski sistem vodosnabdevanja, identifikacijom moguće kontaminacije u okolini izvorišta, razvojem partnerskih odnosa, razvojem strategije zaštite na nivou više organizacija, uključivanjem predstavnika gradskih zajednica u planiranju izvorišta, integrisanim upravljanjem vodama i zemljištem u cilju zaštite izvorišta, postiže se upravljanje samim izvorištem.

Ciljevi sanitarne zaštite izvorišta podrazumevaju pregled osnovnih komponenata koje ukazuju na pouzdanost, kvalitet, kvantitet i prijemčivost izvorišta kontaminaciji a zasniva se i na određivanju i proceni podataka koji definišu potencijal degradacije kvaliteta vode. Svetska zdravstvena organizacija (*WHO, 2004*) sugeriše kontrolne mere u zaštiti izvorišta vode za vodosnabdevanje, među kojima su najznačajnije:

- » osmišljena upotreba izvorišta;
- » registracija hemikalija koje se koriste u blizini zone izvorišta;
- » specifične mere zaštite za pojedine industrije (hemijska ili petrohemijska industrija);
- » kontrola ljudskih aktivnosti i kontrola ispuštanja efluenta otpadnih voda;
- » planirana upotreba zemljišta;
- » pridržavanje regulativama u oblasti zaštite životne sredine i
- » regularna inspekcija izvorišta.

## 2. 1. Karakteristike jezera i reka

Važan faktor koji utiče na kvalitet vode u relativno dubokim vodama (jezera i rezervoari) je pojava stratifikacije. Stratifikacija je najčešće prouzrokovana temperaturnim razlikama, razlikama u gustini vode. Kvalitet vode u oba stratifikovana sloja je pod različitim uticajima. Dublji sloj je fizički odvojen od atmosfere (izvora gasova) i može biti u kontaktu sa razgradnjom sedimenta koja za posledicu ima smanjenu koncentraciju rastvorenog kiseonika. Upravo je to jedan od razloga što niži sloj ima manju koncentraciju rastvorenog kiseonika u odnosu na viši sloj. Kada se uspostave anoksični uslovi u sedimentu, procesima izdvajanja, redukcije, pojedine komponente difunduju iz sedimenta u niži sloj stratifikovane vode. Supstance nastale na taj način su najčešće amonijak, nitrati, fosfati, sulfidi, silikati, jedinjenja gvožđa i mangana.

Pri prolećnoj cirkulaciji vode, usled povećanja temperature, počinje razvoj mikroorganizama što samim tim utiče i na kvalitet vode. Bakterije proizvode  $\text{CO}_2$ , tj. ugljenu kiselinu na dnu jezera koja reaguje sa mineralima ili rastvara karbonate pri čemu nastaju bikarbonati, važne osnovne hranjive materije algi a preko njih i ostalih organizama u vodi.

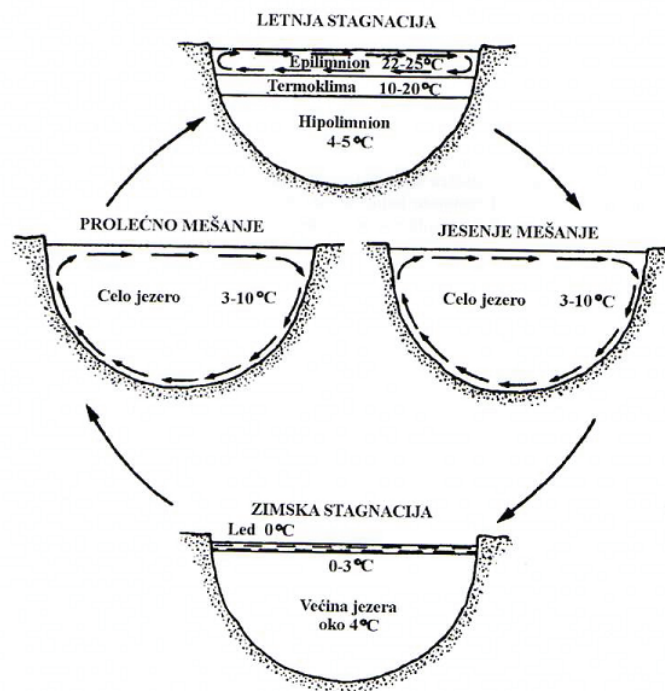
Frekvencija mešanja vode zavisi na prvom mestu od klimatskih uslova (temperatura, insolacija, vetar) i karakteristika jezera i njegove okoline (dubina i izloženost vetru). Na slici 1 prikazane su temperaturne zone jezera.

Osnovna fizička karakteristika jezera u umerenim klimatskim oblastima su male sezonske varijacije u temperaturi vode kao rezultat relativno konstantne sunčeve svetlosti. Varijacije u nivou vode jezera često su rezultat padavina u toku kišnog perioda. Razlike u toku kišnog i suvog perioda svakako utiču na izvore i razređenje nutrijenata, cvetanje algi, reprodukciju zooplanktona. Tokom sušnog perioda, brzina vetra je generalno veća u odnosu na ostale delove godine i brzina isparava-



nja dostiže svoj maksimum. Smanjena temperatura zajedno sa turbulencijom prouzrokovanom vetrom pospešuje mešanje vode.

Za razliku od rečnih tokova, u jezerima usled većeg isparavanja vode javlja se povišena mineralizacija. Ova pojava dovodi do promene hemijskog sastava vode jer je otežana razmena jona vode sa zemljištem i muljem i izraženo je taloženje soli na sedimentu. Ravnotežna mineralizacija karakteristična je za jezera kod kojih dolazi do oticaja u određenim sezonama (najčešće za vreme poplava). U jezera dospevaju suspendovane materije i to: putem potoka i reka koji se u njega ulivaju, erozijom obale, unošenjem zagađenja, biološkim aktivnostima. Sa druge strane, značaj akumulacija se ogleda u tome što one izravnavaju proticaje ali i sastav vode (Milojević, 1990). Ovaj efekat je posebno izražen u slučajevima kada je rečna voda koja se uliva u akumulaciju zagađena mineralnim materijama. Takođe, dolazi do izravnavanja tvrdoće vode koja je znatno manja za vreme visokih voda kada je podzemna voda koja teče rekama pri malim vodama razblažena kišnicom. Jezera, izuzev u slučaju pojave mutnih struja koje se kreću po dnu, smanjuju i mutnoću vode.



Slika 1. Temperaturne zone jezera (Veselinović i sar., 1995)

Proces eutrofizacije voda u akumulacijama, posebno onim namenjenim vodosnabdevanju, dugo su u žiži interesovanja istraživača. Svaka od akumulacija voda ima određene specifičnosti koje zahtevaju određen ali i definisan spektar istraživanja i preduzimanje mera za predupređenje negativnih posledica (Karadžić i sar., 2006). Povećan sadržaj hranjivih materija (prvenstveno antropogenog porekla), uzrokuje višak biološke proizvodnje u jezeru i opadanje kvaliteta jezerske vode. Eutrofizacija ("starenje jezera,") ima za rezultat formiranje organskih sedimentata po jezerskom dnu koji se mešaju sa mineralnim sedimentima (Veselinović i sar., 1995).

Zasipanje jezera je još jedan od složenih procesa i da bi se do kraja mogao predvideti, zahteva utvrđivanje koliko reka pronosi nanosa i kakav je njegov granulometrijski sastav jer upravo od toga zavisi koliko i na kojim mestima će se istaložiti nanos u jezeru. Smatra se da (Milojević, 1990)

primarnu ulogu u zasipanju akumulacionog jezera ima lebdeći nanos. Krupniji, vučeni nanos taloži se na uzvodnom delu jezera što nije od velike štete kada se jezero koristi za snabdevanje vodom. Suspendovani nanos se često najviše taloži u nizvodnim delovima akumulacije, blizu brane, i na taj način jezero čini plićim. Usled toplotne stratifikacije jezera i velike gustine vode bujičnih tokova (u vreme velikih kiša) koje u jezero donose nanos, najčešće mutnoća u jezero dolazi u vidu mutne struje na dnu jezera. Do taloženja mulja iz nje ne dolazi upravo zbog njene velike brzine kojom se kreće po dnu. Mutna struja se dolaskom do brane odbija od nje u vidu povratnog talasa čije je "čelo", visoko (voda se u ovom slučaju ponaša kao potopljeno telo) i ovaj povratni talas može da ispuni celo jezero pri čemu se vremenom mulj iz ovako замуćene sredine postepeno taloži po celom dnu ostavljajući najviše materijala blizu brane.

Razumevanje režima rečnog toka je vrlo važno u interpretaciji kvaliteta vode, posebno u istraživanjima koja obuhvataju suspendovani sediment, fluks sedimenta ili kontaminanata a usko je povezano sa geološkim, geografskim i klimatološkim uticajima.

Erozija rečne obale povezana je sa: frekvencijom kišnog perioda i količinom kiše; nagibom obale; stepenom destrukcije vegetacije; regeneracijom vegetacije; vrstom zemljišta i rezistencijom na temperaturne promene. Suspendovane materije u vodi su povezane upravo sa pojavom erozije ali i sa transportom nutrijenata (posebno fosfora), metala, industrijskih i hemikalija koje se koriste u poljoprivredi. Svakako, stepen erozije u različitim regionima je ekstremno varijabilan. Prema podacima Svetskog Instituta za resurse ([www.wri.org](http://www.wri.org)), erozija obale je pojava koja je najzastupljenija kod planinskih tokova gde ljudske aktivnosti rezultuju visokim stepenom destrukcije vegetacije.

Priroda i koncentracija hemijskih elemenata i jedinjenja u svežim vodama povezana je sa nizom prirodnih uslova. Najvažniji procesi i vodna tela pod njihovim uticajem dati su u tabeli 2.

*Tabela 2. Najvažniji procesi koji utiču na kvalitet vode*

<b>Vrsta procesa</b>	<b>Najvažniji procesi u vodnom telu</b>	<b>Vodno telo</b>
hidrološki	razblaženje	sva vodna tela
	evaporacija	površinske vode
	filtriranje	podzemne vode
	taloženje	površinske vode
fizički	razmena gasova sa atmosferom	najčešće reke i jezera
	volatilizacija	najčešće reke i jezera
	adsorpcija/desorpcija	sva vodna tela
	zagrevanje i hlađenje	najčešće reke i jezera
hemijski	fotodegradacija	površinske vode
	kiselo-bazne reakcije	sva vodna tela
	redoks reakcije	sva vodna tela
	rastvaranje čestica	sva vodna tela
	precipitacija minerala	sva vodna tela
	jonska izmena	podzemne vode



nastavak tabele 2 &gt;

biološki	primarna produkcija	površinske vode
	mikrobiološko izumiranje i rast	sva vodna tela
	dekompozicija organske materije	najčešće reke i jezera
	bioakumulacija	najčešće reke i jezera
	biomagnifikacija	najčešće reke i jezera

Pod uticajem u tabeli navedenih najvažnijih faktora životne sredine, varijabilnost koncentracija mnogih hemijskih jedinjenja u rečnoj vodi povezana je sa sezonskim promenama. Uticaj promena prirodnih uslova izražen je kod manjih rečnih basena (<100 km<sup>2</sup>).

Pojedini hemijski elementi imaju izražen afinitet prema čestičnim materijama pri čemu se kao rezultat precipitacije/rastvaranja i adsorpcije/desorpcije mogu naći u tragovima u vodenoj fazi. Ostali elementi, visoko rastvorljivi, retko ili nikada nisu prisutni u vodi u obliku čestica.

Elementaran sastav rečnih čestica je manje promenljiv u odnosu na rastvorene koncentracije istih elemenata. Kada su metali u pitanju, ova konstatacija važi za aluminijum, gvožđe, silicijum, kalcijum, magnezijum, natrijum, kalijum, mangan, titan i fosfor ali je manje izražena za elemente u tragovima: arsen, kadmijum, kobalt, hrom, bakar, živu, nikl, olovo, selen, kalaj itd. U manjim rečnim basenima, lokalni geološki uslovi osnova su značajnih varijacija u koncentraciji elemenata u tragovima, u čestičnom obliku.

Za reke je karakteristična neprekidna promena vode i proces isparavanja je slabo izražen. Međutim, izražena je njihova intezivna interakcija sa vazduhom. Ovi uslovi opredeljuju sledeće specifičnosti hemijskog sastava rečnih voda (*Veselinović i sar., 1995*): malu mineralizaciju u poređenju sa drugim vrstama voda; brzu promenljivost pod uticajem hidrometeoroloških uslova; slabo dejstvo na jonski i gasoviti sastav bioloških procesa i često značajan sadržaj organskih materija; stalno prisustvo u vodi rastvornih gasova koji se nalaze u atmosferi i nezatno mala količina gasova koji se u njoj ne nalaze.

U okviru jednog vodnog tela, kvalitet vode se razlikuje vremenski i prostorno. Razlike zavisne od vremena:

- » razlike od minuta-do-minuta i od dana-do-dana, posledica su mešanja vode i mogućih fluktuacija, najčešće kao rezultat meteoroloških uslova;
- » 24-časovne varijacije, posledica biološkog ciklusa i ciklusa dana/noći koji prouzrokuju promene u npr. rastvorenom kiseoniku i pH vrednosti, ovakve promene povezuju se i sa cikličnom promenom ispuštanja otpadnih voda iz industrijskih sektora i domaćinstava;
- » dnevne ili mesečne varijacije, povezane sa difuznim izvorima zagađivanja, na prvom mestu pesticida, herbicida, otpada iz industrije prerade hrane;
- » sezonske varijacije, povezane sa biološkim i hidrološkim ciklusom;
- » trendovi od godine-do-godine, najčešće posledica većeg stepena ljudskih aktivnosti u okolini rečnog basena.

### 3. KVALITET VODE IZVORIŠTA, TRENDOMI ZAGAĐENJA

Komponente klasifikovane kao kontaminanti prisutne u površinskim vodama, izvorištima za vodosnabdevanje, hemijske ili biološke, najčešće su primarni razlozi postavljanja zahteva za visokim stepenom tretmana u cilju uklanjanja nečistoća i datih kontaminanata iz prirodnih i veštačkih izvorišta. U tom smislu, pojedine materije kao što su suspendovane materije većih dimenzija lako se uklanjaju iz vode za razliku od manjih čestica, uključujući i patogene koji zahtevaju složenije sisteme tretmana vode. Takođe, kao što je u predhodnom delu teksta napomenuto, vrsta površinske vode (reke, jezera) ima značajan uticaj na klasifikaciju kvaliteta. Identifikovani su mnogobrojni potencijalni problemi u kvalitetu vode izvorišta površinskih voda ([www.worldbank.org](http://www.worldbank.org)):

- » alge, prouzrokuju miris i ukus vode;
- » patogeni, prouzrokuju intestinalne i ostale bolesti;
- » mutnoća, često se teško uklanja u zavisnosti od količine i koncentracije čestica;
- » prirodne organske materije, teške za uklanjanje i formiraju nusprodukte dezinfekcije sa pojedinim dezinfektantima;
- » sintetičke organske materije i neorganske materije antropogenog porekla, imaju negativne efekte po zdravlje ljudi i zahtevaju složene odluke vezane za tretman vode;
- » gvožđe i mangan, najčešće imaju efekat na boju vode, itd.

Prema istom izvoru, ustanovljeno je da je za samo nekoliko fizičkih, hemijskih i bioloških elemenata detektovanih u površinskim vodama tretman filtracije i dezinfekcije dovoljan kako bi se obezbedila sigurna voda za piće.

Identifikovano je nekoliko hemijskih konstituenata vode koji osim kroz veliku akcidentalnu kontaminaciju izvorišta vode za piće mogu da prouzrokuju zdravstvene probleme jednokratnim izlaganjem (*WHO, 2004*). Ukoliko je kratkotrajna izloženost kontaminantima koja ne prouzrokuje značajan efekat po zdravlje ljudi, predlaže se akcija remedijacije, pronalaženja i eliminacije izvora kontaminacije, češće nego tretiranje vode u smislu uklanjanja prisutnih hemijskih kontaminanata (*WHO, 2004*).

#### 3. 1. Produkcija algi, pojava neželjenog mirisa vode u izvorištima

Osnovno svojstvo vodenog ekosistema, koje predstavlja posledicu prirodnog procesa nastanka određene količine i sastava organske materije je trofičnost (*Gajin i Svirčev, 2001*). Ovim terminom se definiše nivo prirodne organske produkcije i predstavlja osnovu za klasifikaciju voda uglavnom u dve grupe: oligotrofne i eutrofne (javljaju se i termini mezotrofne i politrofne vode).

Za razliku od trofičnosti, saprobnost se odnosi na nivo ukupne organske opterećenosti vodenih ekosistema (trofičnost i dodatno organsko opterećenje). Po definiciji, saprobnost označava celokupnu količinu organske materije vodenog ekosistema podložnu procesima razgrađivanja. Povećana saprobnost je najčešće posledica direktnog ili indirektnog antropogenog uticaja.

Velika produktivnost fitoplanktona (eutrofizacija) je najčešće jedan od glavnih problema kada su jezera koja se koriste kao akumulacije vode za vodosnabdevanje u pitanju. Problemi se manife-

stuju kroz pojavu pene na površini vode koja potiče od prisustva algi, mutnoću vode, deoksigenaciju dna, neprijatan miris i ukus vode i rast makrofita. Eutrofizacija karakteristična za plitke vode do vodi do intenzivnog razvoja najpre autotrofnih bakterija, a zatim zelenih i plavozelenih algi. Pored pozitivnog ekološkog značaja mikroalgi i cijanobakterija (primarni producenti vodenih ekosistema sa izuzetno visokim nutritivnim vrednostima biomase), pojava većih količina algi, od kojih su neke i toksične, u velikoj meri otežava zahvatanje vode u cilju vodosnabdevanja (*Gajin i Svirčev, 2001*). Različita opterećenja vodenog sistema, nivoi trofije, obavezno opredeljuju i različite specifične odnose organskih materija u sistemu (*Dalmacija, 2002*).

Plavozelene alge, mikroskopski mali organizmi pogoršavaju kvalitet vode, dajući joj boju, neprijatan miris i ukus. Neke od njih formiraju kolonije i tako dostižu veličinu vidljivu golim okom. Ovakvi organizmi su obično dispergovani u vodi i mogu prouzrokovati mutnoću ukoliko dostignu velike gustine. Kao produkti njihovog raspada javljaju se štetne toksične supstance koje podležu fermentativnim procesima, obrazujući isparljiva jedinjenja koja, štetno delujući na druge organizme, obezbeđuju absolutnu dominaciju plavozelenih algi u periodu masovne vegetacije.

Cijanobakterije kao organizmi koji poseduju neke od karakteristika algi i neke od osobina bakterija slične su algama po veličini i za razliku od ostalih bakterija sadrže plavo-zelene i zelene pigmente i učestvuju u fotosintezi. Za razliku od pravih algi, mnoge vrste planktonskih cijanobakterija sadrže specijalne intracelularne gasne mehure. Gasom ispunjen prostor u ćeliji omogućava organizmu da reguliše njegovu sposobnost održavanja na površini. Regulisanje sposobnosti održavanja na površini putem promene količine gasa u mehuru je sporo. Ćelije adaptirane na turbulentno mešanje, povećanjem gasnog mehura sposobne su da za nekoliko dana redukuju održavanje na površini u prvom redu da bi se adaptirale na mirnije uslove. Tako, posebno kada se menja vreme iz vetrovitog u mirno (npr. uslovi mešanja vode iz turbulentnog u izrazito stratifikovano), ćelije ili kolonije koje imaju sposobnost zadržavanja na površini mogu se akumulirati na površini vode. Vetrovi ih nakon toga pomeraju ka obalama i plažama gde one formiraju penu. U ekstremnim slučajevima, formiraju se aglomeracije koje mogu biti vrlo guste i formirati želatinoznu masu. Najčešće izgledaju kao tragovi pene ili „mulj“, od pene koja ima plavo-zelenu boju. Ovakva situacija može da se menja tokom jednog sata ili da se nemenja nedeljama.

Najrasprostranjeniji toksini cijanobakterija, mikrocistini, familija sa više od pedeset sličnih hepatotoksina, po strukturi monociklični heptapeptidi sa nekoliko stalnih i jednom aminokiselinom specifične strukture (odgovornom za ispoljavanje toksičnosti), svojim dejstvom blokiraju protein fosfatazu (*Chorus i Bartram, 1999*). Bazirajući se na ispitivanju efekata koji nemaju letalni ishod i ne prouzrokuju hronične efekte po zdravlje ljudi, SZO (2004) je preporučila maksimalno dozvoljenu koncentraciju mikrostina od 1 µg/l u vodi za piće.

Cvetanje algi u jezerima sa visokom koncentracijom nutrijenata kao što je u oblastima gde su pašnjaci, tokom toplog perioda kada su jaki sunčevi zraci, uočava se prisustvo ćelija algi. Više koncentracije nutrijenata (N i P) u vezi su sa intenzivnom poljoprivrednom aktivnošću. Takođe, difuzna spiranja sa farmi dovode do zagađenja fekalnim materijama i patogenima. Brzina „pomeranja“ vode u jezerima i akumulacijama je umnogome spora i to dozvoljava da se sadržaj vode menja između dotoka i oticaja kao i velike varijacije između različitih delova jezera. Osvežavanje vode mora biti efektivno u smislu kontrole biomase algi, dotok vode u jezera mora biti dovoljan ali regulisan. Brzo osvežavanje vode može sprečiti plivajuću penu formiranu od strane plavo-zelenih algi dovodeći do nestabilnosti u vodenom stubu (i redukovanje srednje izloženosti svetlosti i dostupnost bi-

karbonata) kroz povećanje cirkulacije. Prema tome, kombinacijom visoke opterećenosti nutrijentima u toku toplog vremenskog perioda i stabilnih uslova u vodi, izražena je mogućnost značajnog rasta i cvetanja algi i cijanobakterija. Sa tim u vezi, pojavom nepoželjnog mirisa, ukusa i toksina u vodi (pregled dat u tabeli 3), javlja se potreba za dodatnim tretmanom vode (Schöller i sar., 2002; Jáchymová i sar., 2002; Zaitlin i Watson, 2006).

*Tabela 3. Komponente koje prouzrokuju miris i ukus vode*

Komponenta	Izvor	Miris
MIRIS ZEMLJE / BUĐI		
Geosmin*	Aktinomicete, cijanobakterije	Miris zemlje
2-Metil izoborneol (MIB)	Aktinomicete, cijanobakterije	Miris na buđ
Izopropil metoksipirazin	Aktinomicete	Miris na krompir
Kadinenol	Aktinomicete	Miris na zemlju, drvo
2, 4, 6-Trihloranizol	Biohemijско metilovanje hlorofenola	Miris zemlje
Miris trave/sena/slame		
Cis-3-Heksenil-1-ol acetat*	Hemikalije	Miris trave
Cis-3-Heksenil-1-ol*	Hemikalije	Miris trave
B-Ciklocitral*	Cijanobakterije u izvorištima vode; mikrociste kulture algi jezerska voda (cvetanje algi) i voda za piće	Miris duvana, sladak; Voćni i miris trave Miris sveže trave, <1µg/l Miris sena, 2-20 µg/l miris duvana, > 10 µg/l
MIRIS VOĆA / POVRĆA / CVEĆA		
Trans, cis-2,6-nonadienal*	Alge	Miris na krastavac
Aldehidi (velike molekulske težine)	Ozonizacija	Miris na voće
Miris ribe		
n-Heksanal i n-heptanal	Diatomeje	Miris ribe
trans, cis-2,4-dekadienal	Alge	Miris na riblje ulje
2-trans, 4-cis, 7-cis-dekatrienal	Alge-Synury petersenii i Dinobryon cilindricum kulture	Miris ribe/ribljeg ulja
Hepta i deka-dienali	Dinobryon algae	Miris ribe
trans, trans-2,4-Heptadienal*	Izvorišta vode za piće	Miris ribe/močvare
Trans, 4-Heptenal*	Izvorišta vode za piće	Miris ribe
1-Penten-3-one	Izvorišta vode za piće	Miris ribe/močvare
MIRIS MOČVARE / SUMPORA / TRULJENJA VEGETACIJE / SEPTIČAN		
Merkaptan	Degradirane ili žive plavo-zelene alge	Miris sumpora
Dimetil polisulfidi	Bakterije	Miris ribe i močvare

nastavak tabele 3 &gt;

Hidrogen sulfid	Anaerobne bakterije (redukcija $\text{SO}_4^{2-}$ u $\text{S}^-$ )	Miris pokvarenih jaja
Aldehidi	Hlorisanje amino-kiselina	Miris močvare, bazena za kupanje
Medicinski miris		
Bromofenoli	Hlorisanje fenola, u prisustvu bromidnih jona	Medicinski miris
Jodirani THM <sub>s</sub> (jodoform*)	Hlorisanje u prisustvu amonijaka	Medicinski miris
Hlorofenol	Hlorisanje fenola, hlorisanje u prisustvu amonijaka	Medicinski miris

## MIRIS HEMIKALIJA / UGLJOVODONIKA / RAZNOVR SNI

Fenolni antioksidansi	Polietilenske cevi	Miris plastike
Metil t-butil etar (MBTE)	Prisustvo benzina	Miris terpentina
Miris hlora/ozona		
Slobodan hlor*	Dezinfekcija vode	Miris hlora
Monohloramin*	Dezinfekcija vode	Miris hlora
Dihloramin*	Dezinfekcija vode	Miris bazena za kupanje
Ozon*	Dezinfekcija vode	Miris ozona

\* Potvrđen u vodi za piće

Kada je u pitanju miris koji je izazvan mikrobiološkom aktivnošću, najzastupljeniji je miris zemlje ili močvare. Pojava ovakvih vrsta mirisa je primarno povezana sa pojavom dve komponente: 1,10-dimetil-trans-9-dekalol (geosmin) i 2-metilizoborneol (MIB) (Kaas i Henriksen, 2000; Suffet i sar., 1999; Wasterhoff i sar., 2005), sekundarnih metabolita aktinomiceta (*Streptomyces*, *Nocardia* i *Microbispora*), cijanobakterija (plavo-zelenih algi: *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*) i velikog broja vrsta algi (najvažniji su oni koji pripadaju Chlorophyceae i Bacillariophyceae), ali i sa pojavom 2-izobutil-3-metoksi pirazinom, 2-izopropil-3-metoksi pirazinom i 2,4,6-trihloranizolom. U tabeli 4 dat je pregled identifikovanih cijanobakterija, mikroorganizama koji produkuju miris u vodi.

Tabela 4. Identifikovane cijanobakterije, prouzrokači nepoželjnog mirisa vode (Tennant, 2004)

Cijanobakterija	
Anabaena	Slater et al., 1983; van der ploeg et al., 1992; Saadoun et al., 2001
<i>A. scheremetievi</i>	Izaguirre et al., 1982
<i>A. macro</i>	Yagi et al., 1983
<i>A. circinalis</i>	Rosen et al., 1992; Browmer et al., 1992
<i>A. laxa</i>	Rashash et al., 1983; Durrer et al., 1995
<i>Aphanizomenon</i>	Slater et al., 1983 ; Durrer et al., 1999*
<i>Lyngbya</i>	
<i>L. allorgei</i>	Siguira et al., 1998

<i>nastavak tabele 4 &gt;</i>	
<i>Nostocaceae</i>	Hu et al., 1996
<i>Oscillatoria</i>	Slster et al., 1983 ; Durrer et al., 1999*
<i>O. tenuis</i>	Medsker et al., 1968 ; Izaguirre et al., 1982 ; Hoson et al., 1992
<i>O. curviceps</i>	Izaguirre et al., 1983
<i>O. simplicissima</i>	Izaguirre et al., 1983
<i>O. brevis</i>	Naes et al., 1985 ; Utkilen i Froshaug 1992
<i>O. chalybea</i>	van der Ploeg et al., 1992**, van der Ploeg et al., 1995
<i>O. amphibia</i>	van Breemen et al., 1992
<i>O. limosa</i>	van Breemen et al., 1992
<i>O. splendida</i>	van Breemen et al., 1992 ; Sugiura et al., 1998 ; Hu et al., 2000
<i>O. bornetii</i>	Utkilen i Froshuag, 1992
<i>O. f. granulata</i>	Tsuchiya i Matasumoto 1999
<i>O. limnetica</i>	Oikawa i Ishibashi, 1999
<i>Phormidium</i>	Izaguirre, 1992 ; Zimmerman et al., 1995*
<i>P. tenue</i>	Yagi 1998 ; Sugiura et al., 1998 ; Sugiura et al., 2000
<i>P. calcicola</i>	Rashash et al., 1995
<i>P. uncinatum</i>	Sugiura et al., 1998
<i>Phormidium</i>	Durrer et al., 1999*
<i>Pseudananbaena</i>	Izaguirre i Taylor 1998*
<i>Symploca</i>	
<i>S. muscorum</i>	Medsker et al., 1968

\* identifikovana samo vrsta; \*\* identifikovana u uzorku, ali ne proizvodi miris u laboratorijskim uslovima

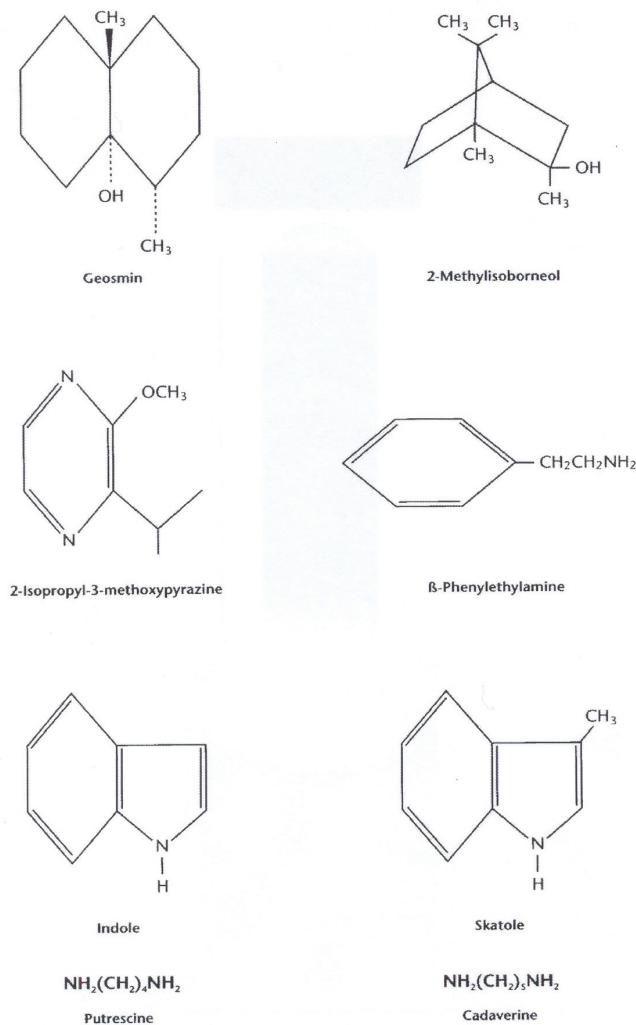
Ovi metaboliti mogu nastati u samom izvorištu vode, tokom tretmana ali isto tako mogu biti formirani kao rezultat rasta aktinomiceta na samoj slavini ili na samom sedimentu u distributivnom sistemu. Prisustvo geosmina i MIB u niskim koncentracijama (10-20 ng/l) prouzrokuje problem mirisa i ukusa vode. Pojedini istraživači (*Sugiura i Nakano, 2000; Lanciotti i sar., 2003*) ukazali su na korelaciju između pojave cijanobakterija i nepoželjnog mirisa u prolećnom i letnjem periodu, dok se pojava aktinomiceta povezuje sa visokom produkcijom mirisa u jesenjem i zimskom periodu.

Aktinomicete i cijanobakterije nisu jedini organizmi koji proizvode geosmin i MIB. Ova jedinjenja proizvode i neke vrste bakterija, *Lysobacter* i određene vrste ameba (*Schulz i sar., 2004*). Pronađeno je (*Blevins i sar., 1995*) da i ostali faktori (pH, izvori ugljenika) takođe imaju uticaj na produkciju biomase i pojavu mirisa vode. Naime, optimalna vrednost pH za produkciju geosmina po istom autoru je pH 9.

Pored toga, detektovan je veliki broj različitih vrsta mirisa koji potiču od prisustva algi, najčešći su svakako oni koji su posledica prisustva cijanobakterija. Miris ribe je na primer povezan sa nastajanjem aldehida (n-heksanal, n-heptanal i izomeri dekadienala) i jedinjenja koja sadrže sumpor. Ostala jedinjenja koja se dovode u vezu sa pojavom algi u vodi a koja prouzrokuju nepoželjan miris



vode su terpeni, aromatična jedinjenja i estri. Miris vode na ribu može da potiče i od prisustva velikih populacija pojedinih zooplanktona, npr. *Keratella*, *Cyclops* (USEPA, 2004). Strukture pojedinih jedinjenja koje prouzrokuju miris i ukus vode date su na slici 2.



Slika 2. Strukture pojedinih jedinjenja koja prouzrokuju miris vode

Na produkciju geosmina i MIB efekat imaju sledeći najvažniji uslovi životne sredine i parametri kvaliteta vode: intenzitet svetlosti, temperatura, cvetanje algi u vodenom stubu, ostale vrste prisutne u vodi, nutrijenti i toksini, faza rasta.

Utkilen i Froshaug (1992) izučavali su produkciju geosmina iz *O. brevis* i *O. bornetti* pri različitim intenzitetima svetlosti, pri čemu su zaključili da se sa povećanjem intenziteta svetlosti, koncentracija geosmina prisutnih u kulturama takođe povećava. Povećanje produkcije hlorofila-a tokom procesa intenziviranja svetlosti ukazuje na isti zaključak obzirom da ovaj parametar može biti indikator u smislu izvora geosmina. Slične rezultate korelacije su dobili Bowmer i sar. (1992) korišćenjem kulture *A. Circinalis*, kao i Hu i sar. (2000) za *O. splendida*. Oprečne rezultate su dobili Saadoun i sar. (2001), koji ukazuju na povećanje produkcije geosmina intenziviranjem svetlosti sa

smanjenom produkcijom hlorofila-a. Svakako, većina autora koja se bavila istraživanjem uticaja svetlosti na produkciju geosmina i MIB proteklih godina došla su do istog zaključka a to je da je intenzitet svetlosti bitan faktor u produkciji ovih jedinjenja od strane cijanobakterija.

*Hu i sar. (2000)* su pronašli da brzina rasta ćelija, hlorofil-a i produkcija geosmina rastu sa povećanjem temperature (12 do 26°C). U eksperimentu koji su izveli *Saadoun i sar. (2001)*, kulture proizvode najvišu koncentraciju geosmina na 20°C.

Dubina vodenog stuba na kojoj dolazi do cvetanja algi takođe ima značajan efekat na produkciju jedinjenja koji daju miris vodi. Koncentracija MIB i geosmina je tipično veća na površini vode. U studiji eutrofne reke, *van Breemen i sar. (1992)* ukazali su na pojavu vezanu za akumulaciju vode u dubokim rezervoarima gde dolazi do redukcije koncentracije geosmina i MIB. Razlog ovoj pojavi autori su pronašli u zavisnosti manje površine vode i samim tim manje površine za cvetanje algi i produkciju mirisa. *Utkilen i Froshaug (1992)*, su došli do zaključka da se produkcija MIB i geosmina ne razlikuje u velikoj meri na različitim dubinama, ali dubina utiče na verovatnoću oslobađanja ovih jedinjenja od strane mikroorganizama. Autori ukazuju na pojavu veće količine oslobođenih komponenti iznad izumrlih ćelija. Površinsko cvetanje i izumiranje je mnogo brži proces od cvetanja u dubljim slojevima vode. Ovo svakako ukazuje na zaključak da voda na površini ima višu koncentraciju MIB i geosmina (u skladu sa ubrzanim procesom izumiranja ćelija i oslobađanja mirisa). Kasnija studija (*Durrer i sar. (1999)*) podržala je ovu hipotezu. U mezotrofnom jezeru, pronađen je veći procenat geosmina u površinskom sloju vode, iako je geosmin pronađen i na dubini od 100 m.

Cijanobakterije zahtevaju nutrijente kao što su azot, fosfor i gvožđe da bi preživele. Ovi organizmi napreduju u mezotrofnim i eutrofnim vodnim telima (delimično i zbog povećanog sadržaja nutrijenata koji najčešće potiču od spiranja sa poljoprivrednih površina i industrijskih efluenata). *Hu i sar. (2000)* ispitivali su *O. splendida* i pronašli da je azot limitirajući faktor za njen rast i produkciju geosmina. *Saadoun i sar. (2001)* ustanovili su pozitivan uticaj amonijačnog i nitratnog azota na rast *Anabaena sp.*, ali je veći uticaj na povećanje koncentracije hlorofila-a imao nitratni azot, za razliku od povećane produkcije geosmina za koju je između ostalog bio zaslužan amonijačni azot.

Zavisnost pojave nepoželjnih mirisa vode prouzrokovanih MIB i geosminom sa pojavom cvetanja algi istraživano je intenzivno u toku 90-tih godina (*Rosen i sar., 1992; Utkilen i Froshaug 1992; Rashash i sar., 1995*) ali sa još uvek nepotpunim zaključcima vezanim za odgovor na pitanje tokom koje faze rasta se proizvode ili oslobađaju ova jedinjenja. Kroz sve tri studije ukazano je na pojavu povećanog stepena produkcije intracelularnih komponenti tokom eksponencijalne faze rasta populacije. Ovaj faktor, pronađeno je, ima značajniji efekat od uticaja intenziteta svetlosti, gustine populacije, nutrijenata.

### 3. 2. Mikrobiološki indikatori kvaliteta vode izvorišta vodosnabdevanja

Epidemiološka veza između vode i bolesti sugerisana je još u prvoj polovini 1850. godine, ali činjenica da voda može biti nosilac organizama prouzrokivača bolesti nije prihvaćena do uspostavljanja Paster-ove teorije sredinom 1880. godine. U poslednjih trideset godina, patogeni kao što su *E. coli*, *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium parvum* i *Legionella pneumophila* spomenuti su u velikom broju dokumentovanih pojava bolesti prouzrokovanih unosom vode kontaminirane datim patogenima (*USEPA, 1999*). Površinske vode, generalno, podržavaju razmnožavanje mikrobioloških zajednica, uključujući i patogene. Obzirom da su odgovorni za pojavu zdravstvenih problema kod



ljudi, mikrobiološka karakterizacija izvorišta vode jedan je od najvažnijih parametara u obezbeđivanju efektivnog tretmana vode. Pored uticaja na zdravlje ljudi, mikrobiološke karakteristike vode imaju uticaj na fizičko-hemijske parametre vode i sam tretman vode za piće.

*Petrović i Gajin (2000)* ukazuju na relevantne mikrobiološke parametre za procenu kvaliteta površinskih voda i daju predlog prioriternog mesta pojedinih pokazatelja u mikrobiološkim analizama:

- » enzimska (fosfatazna) aktivnost vode,
- » ukupan broj bakterioplanktona (direktne metode),
- » aerobni organotrofi (brojnost heterotrofa na 22-26°C),
- » kategorizacija vode po Kohl-u,
- » broj fakultativnih oligotrofa,
- » odnos ukupnog broja bakterioplanktona i broja heterotrofa (indeks T/H),
- » brojnost mezofilnih bakterija (potencijalno patogenih) na 37°C,
- » broj ukupnih koliformnih bakterija,
- » broj fekalnih koliformnih bakterija,
- » fiziološke grupe bakterija: zastupljenost lipolitskih, saharolitskih, proteolitskih bakterija, razlagača nafte, fenola, nitrifikatora, denitrifikatora, desulfifikatora i dr.

Međutim, isti autori ukazuju na činjenicu da je u kontroli kvaliteta voda, obzirom na značaj očuvanja i zaštite vodnih resursa, problemu kvaliteta površinskih voda potrebno prići što šire, sa fizičko-hemijskog, biološkog, sapromikrobiološkog i sanitarnog aspekta.

Najznačajniji bakteriološki indikatori fekalnog zagađenja su organizmi: *E. coli*, *termotolerantne* i *druge koliformne bakterije*, *fekalne streptokoke*, kao i *spore sulfito-redukujućih klostridija*. Većina patogena-izazivača oboljenja, široko su rasprostranjeni u prirodi, te njihova eliminacija iz vode za piće ima visok prioritet. Prema SZO (2005), grupa visoko rizičnih patogena za vodosnabdevanje uključuje bakterije *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio cholere*, *Yersinia enterocolitica*, *Campylobacter jejuni*; viruse (adenoviruse, enteroviruse, hepatitis A, hepatitis E, *Norwalk* virus, *Rotavirus*) i parazite *Giardia*, *Cryptosporidium*, *Entamoeba histolytica* i *Dracunculus*.

Napomenuto je u predhodnom delu teksta na smanjenu mogućnost kontrolisanja i predviđanja difuznog zagađenja u odnosu na koncentrisane izvore kontaminacije. Kada su u pitanju mikrobiološki parametri, negativan uticaj na kvalitet izvorišta imaju i prirodno postojeći činoci, u prvom redu populacije životinja koje su mogući izvori *Giardia* i *Cryptosporidium* kontaminacije. Pojedine studije ukazuju na činjenicu da ptice mogu da budu značajan izvor fekalnog zagađenja površinskih voda identifikovanog kao standardni fekalni indikatori (*E. coli*) i patogeni (*Giardia* cysts, *Salmonellae* i *Campylobacter*) (*McBride i sar., 2002*). Difuzno fekalno mikrobiološko zagađenje iz pastirskih područja može dospeti spiranjem sa stočnih farmi koje nemaju uređene tokove otpadnih voda ili prelaskom krupne stoke preko tokova vode (*Davies-Colley i sar., 2004*). Sedimenti su najčešći rezervoari fekalne kontaminacije sa visokim koncentracijama *E. coli* (*Muirhead i sar., 2004*). Ovakve koncentracije u sedimentima mobilisane su pri bržim proticajima vode (*Nagels i sar., 2002*).

Sposobnost preživljavanja patogena u površinskoj vodi različita je, ali je generalno, njihova sposobnost preživljavanja (osim što zavisi od intenziteta sunčeve svetlosti i prisustva mikroorganizama koji patogene koriste kao izvor hrane) prolongirana za vreme niskih temperatura. Za većinu protozoa kao slobodno-živeće organizme u prirodi, prisustvo se vezuje i za organizme domaćine u vodi.

*Giardia* i *Cryptosporidium* protozoe sve više predstavljaju izazov u tretmanu vode obzirom na njihovu rezistenciju na dezinfekciju.

Posebna pažnja se pridaje sporogenim sulfito-redukujućim klostridijama za koje se pokazalo da mogu preživjeti mnogo duže u vodi od koliforma i da su rezistentnije na dezinfekciju i iz tog razloga one su između ostalih indikatorskih organizama preporučene kao potencijalni indikator prisustva virusa, protozoa parazita (IAWPRC, 1991; Lucena i sar., 2004; Barerell i sar., 2000). Međutim, treba imati u vidu da, obzirom da imaju tendenciju ka akumulaciji i dugo mogu da prežive, sporogene sulfito-redukujuće klostridije mogu biti detektovane mnogo kasnije i daleko od zagađenja i iz tog razloga daju lažan alarm (OECD i WHO, 2003).

### 3. 3. Mutnoća vode kao bitan, opšti pokazatelj kvaliteta vode

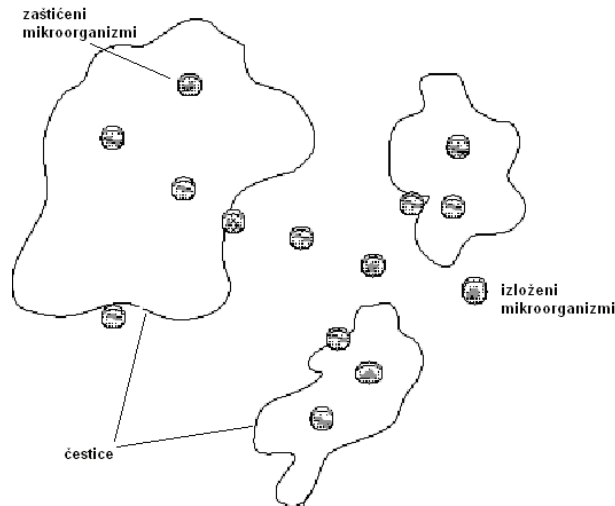
Mutnoća je mera finih suspendovanih materija u vodi, najčešće prouzrokovana koloidnim materijama. Suspendovane materije koje prouzrokuju mutnoću čini glina, mulj, mrtve organske čestice, plankton i ostali mikroskopski organizmi uz suspendovane organske ili neorganske materije (Uytendaal, 2003). Mutnoća koja potiče od algi menja se sezonski i sa dubinom u skladu sa fizičkim, hemijskim i biološkim promenama jezera. Sadržaj neorganskih čestica u rekama varira u zavisnosti od hidroloških uslova. Mutnoća takođe može da sadrži čestice koje su toksične ili koje učestvuju u akumulaciji toksičnih supstanci u vodi. Čestice, uzročnici mutnoće mogu vezivati teške metale (kadmijum, živu, olovo) kao i mnoge toksične organske komponente kao što su PCB<sub>s</sub>, PAH<sub>s</sub> i pesticidi. Tipični izvori mutnoće i uticaj na kvalitet vode za piće predstavljeni su u tabeli 5.

*Tabela 5. Izvori mutnoće i uticaj na kvalitet vode za piće*

Izvori mutnoće vode	Mogući uticaji na kvalitet vode
Neorganske čestice (glina, mulj, jedinjenja: CaCO <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Povećanje/smanjenje pH i alkaliteta; izvor mikronutrijenata; uticaj na zeta potencijal; izvor metala i oksida metala; pojava mutnoće; nepoželjan ukus.
Organske čestice (huminske materije; otpaci životinjskog porekla; produkti raspada biljaka)	Izvori energije i nutrijenata za mikroorganizme; boja vode; nepoželjan miris i ukus; prekursori formiranja nusprodukata ozonizacije i hlorisanja; uticaj na zeta potencijal; uticaj na pH.
Biološki organizmi (alge, cijanobakterije, zooplankton)	Nepoželjan miris i ukus; potencijalni izvor toksina; korozije tankova i cevi; estetski problemi bujanjem u tankovima, filterima, rezervoarima i distributivnom sistemu.

Tipični izvori mutnoće u vodi za piće: ispuštanje otpadnih voda u površinske vode koje se koriste za vodosnabdevanje; spiranja i erozije obala; alge, akvatično bilje i produkti njihovog raspada u rezervoarima vode, rekama ili jezerima; huminske kiseline i ostala organska jedinjenja nastala truljenjem biljaka u zonama izvorišta vode. Mutnoća vode kao mera ukupnih suspendovanih materija (mg suve materije/l) u pritokama jezera češća je pojava nego u samom jezeru izuzev ukoliko je izrazit uticaj sedimenta.

Interes za merenjem mutnoće vode leži u činjenici da su sitne čestice iako neškodljive nepoželjne jer imaju tendenciju zaštite patogena u toku tretmana vode (slika 3). Povećana vrednost mutnoće vode za piće je estetski neprihvatljiva i može imati posredan efekat na zdravlje ljudi.



Slika 3. Čestice mutnoće vode kao zaštita mikroorganizmima (LeChevallier i Norton, 1992)

Ukoliko se ne ukloni, turbiditet omogućuje rast patogena u distributivnom sistemu, što za posledicu ima visok stepen mogućnosti pojave bolesti izazvane vodom mikrobiološki neprihvatljivog kvaliteta. Štiteći mikrobiološke parametre u vodi za piće, čestice mutnoće na taj način redukuju njihovu izloženost dezinfektantima (Herson i sar., 1984; USEPA, 1999).

### 3. 4. Prirodne organske materije u vodi

Osnovni deo prirodnih organskih materija (POM) u prirodnim vodama čine huminske materije, koje se obrazuju pretežno pri razlaganju biljnih, a u manjoj meri i životinjskih ostataka. Vodeni humus sadrži ligninoproteinska jedinjenja (Dalmacija, 2002). Huminske materije imaju veoma složene molekulske strukture, a ni jedna se ne može predstaviti tačnom hemijskom formulom (Andersen i sar., 2000). Najveći deo organskog ugljenika u vodi potiče od huminskih, fulvinskih, masnih i amino kiselina itd., dok je udeo organskog ugljenika koji potiče od zooplanktona, fitoplanktona i bakterija relativno nizak (oko 10%), izuzev kod visoko eutrofičnih voda. Sadržaj POM u vodi varira u zavisnosti od vrste vode, ekoloških i klimatskih uslova.

Klimatski faktori, precipitacija i temperatura, vrlo su važni u regulisanju ukupnih organskih materija u sedimentu, sadržaja ugljenika i POM (Gjessing, 2003). Povišenjem temperature ubrzava se proces degradacije organskog materijala u sedimentu, koji nakon toga ponovo generiše POM. Sunčevi zraci i mikroorganizmi igraju važnu ulogu u degradaciji POM u jezerima. Smanjenim retentionog vremena u jezerima dolazi do smanjenja efekta „foto-beljenja“ (npr. fotohemijaska degradacija obojenih POM) i degradacije mikroorganizmima (Tranvik, 2003), a samim tim se intenzivira boja i koncentracija POM. Svakako, smatra se da su klimatske promene jedan od osnovnih razloga za ustanovljene promene u boji površinske vode i POM (Evans i Monteith, 2001; Skjelkvåle i sar., 2001).

Povećanjem sadržaja azota u huminskim materijama sedimenta potpomaže se proces dekompozicije i produkciju POM, što za posledicu ima povećan sadržaj POM u površinskim vodama (Vogt i sar., 2003).

Nizak sadržaj POM pronađen je u tokovima sa oskudnom vegetacijom, zemljištem siromašnim organskim materijama i velikim jezerima (npr. nizak sadržaj ugljenika u sedimentu i duže retenciono vreme) (Kortelainen, 2003). Osobine POM koje potiču iz treseta razlikuju se u velikoj meri od POM koje potiču iz zemljišta u brdovitim predelima. Značaj prisustva POM u vodi ogleda se i u njihovoj negativnoj ulozi u tom smislu što predstavljaju prekursore nusprodukata dezinfekcije. U većini izvorišta vode, POM su osnovni konstituenti organskih supstanci i prekursora nusprodukata. Ukupan organski ugljenik se najčešće koristi kao surogat prametar za nivo prekursora i nivo njihovog uklanjanja. Rastvoreni organski ugljenik i  $UV_{254}$  se takođe koriste kao surogat parametri u monitoringu nivoa prekursora. Specifična UV apsorbanacija (SUVA) se često koristi u karakterizaciji aromatičnosti i molekulske težine POM.

Stepen formiranja THM i halosirćetnih kiselina raste sa povećanjem temperature (USEPA, 2006). Prema tome, najviše vrednosti THM i halosirćetnih kiselina se očekuju u toku toplih letnjih meseci. Međutim, potrebe za vodom su veće u toku ovih meseci, rezultujući kraćem zadržavanju vode u distributivnom sistemu što pomaže kontroli formiranja nusprodukata dezinfekcije. Osim toga, uslovi visoke temperature u distributivnom sistemu potpomažu ubrzanu potrošnju rezidualnog hlora koji može smanjiti formiranje nusprodukata dezinfekcije i pospešiti biodegradabilnost halosirćetnih kiselina ukoliko se povećavaju doze hlora kako bi se održao željeni rezidual (Singer i Reckhow, 1999). Iz tih razloga, u zavisnosti od specifičnih karakteristika sistema, najviši nivo THM i halosirćetnih kiselina može se očekivati u toku toplih, ali ne i najtoplijih meseci. Viši nivo prekursora nusprodukata dezinfekcije u toku padavina, u toku prolećnih meseci može takođe prouzrokovati visok nivo THM i halosirćetnih kiselina. Sezonski trendovi utiču na koncentraciju THM i halosirćetnih kiselina različito. Na primer, kada je voda hladnija, mikrobiološka aktivnost je tipično niža i reakcije formiranja nusprodukata su sporije.

Pod tim uslovima, najviše koncentracije THM i halosirćetnih kiselina mogu se detektovati u vodi koja se najduže zadržala u distributivnom sistemu. U toplijoj, svežoj vodi, detektuju se najviše koncentracije halosirćetnih kiselina, jer sadrži viši rezidual dezinfektanta kojim se vrši prevencija biodegradacije halosirćetnih kiselina.

### 3. 5. Prisustvo sintetičkih organskih materija u površinskim vodama

Pesticidi obuhvataju široku skalu hemikalija sa različitim hemijskim strukturama i načinima delovanja, biotransformacije i eliminacije. Različite hemijske klase pesticida (organohlorna jedinjenja, karbamati, organofosfati i hlorofenoksi jedinjenja) poseduju različit kapacitet perzistencije u životnoj sredini i toksične efekte po zdravlje ljudi. Većina pesticida kao jedinjenja nisu prirodno prisutna u vodi i samim tim detektovane koncentracije ukazuju na moguće zagađenje. Obzirom da imaju široku upotrebu, velika je verovatnoća njihovog nalaženja u izvorištima vode a samim tim i u vodi za piće. Pojedini perzistentni organski pesticidi su, iako je njihova upotreba zabranjena, još uvek prisutni u životnoj sredini, pa samim tim i u vodi za piće (Younes i Galal-Gorchev, 2000). Direktivom EU (98/83/EC) koja se odnosi na kvalitet vode namenjene za ljudsku upotrebu, predviđen je standard za rezidue pesticida (ponaosob) 0,1  $\mu\text{g/l}$ , osim za aldrin, dieldrin, heptahlor i heptahlor-oksidi 0,03  $\mu\text{g/l}$

i 0,5 µg/l za sumu svih pesticida. Prema preporukama SZO (2005), dozvoljene koncentracije pesticida u vodi za piće čiji su izvor različite poljoprivredne aktivnosti, a koji imaju značajan efekat po ljudsko zdravlje, propisane su između ostalog i na osnovu: a) podataka o hazardu ali sa limitiranim brojem informacija o uticaju na ljudsko zdravlje i b) pouzdanih podataka o uticaju na pojavu kancera.

Organohlorni pesticidi su detektovani u najvišim koncentracijama u životnoj sredini što se povezuje sa njihovom širokom i prolongiranom upotrebom i visokom hemijskom stabilnošću (Chapman i Kimstach, 1996). Preporučena vrednost za atrazin (6-hloro-*N*-etil-*N'*-izopropil-1,3,5-triazin-2,4-diamin) u vodi za piće prema SZO (2005) iznosi 2 µg/l. Atrazin se našao i na listi prioritarnih supstanci Okvirne Direktive EU o vodama (2000/60/EC). USEPA je uspostavila listu od 83 kontaminanta (uključujući 24 pesticida) sa definisanim maksimalnim nivoom kontaminacije u vodi za piće koja potiče iz gradskih i ostalih sistema za vodosnabdevanje. Maksimalan dozvoljen nivo kontaminacije baziran je na razmatranjima najboljih dostupnih tehnika (eng. *Best Available Techniques, BAT<sub>s</sub>*), dužini ljudske izloženosti, efektima po zdravlje ljudi i toksičnim efektima, analitičkim metodama i ekonomskim aspektima. Maksimalna dozvoljena koncentracija određen je za sada za 14 registrovanih pesticida. Prema ovoj klasifikaciji, atrazin je svrstan u III grupu kao toksičan i sa hazardnim osobinama u određenoj meri (maksimalan dozvoljen nivo 3 µg/l).

Atrazin je široko rasprostranjen herbicid u površinskim vodama upravo iz razloga njegove velike mobilnosti. Rastvorljiv je u vodi (30 mg/l, 25°C), srednje toksičan po ribe i visoko toksičan po akvatične beskičmenjake: EC<sub>50</sub> (48h) *Daphnia magna* 87 mg/l, EC<sub>50</sub> (72h) alge-*Desmodesmus subspicatus* 0,043 mg/l (Pérez i sar., 2006). Njegova degradacija u površinskoj vodi vrši se fotolizom i dejstvom mikroorganizama preko *N*-dealkilacije i hidrolize hlor-substituenta pri čemu vreme poluraspada na 20°C iznosi više od 100 dana.

Hidroliza i mikrobiološka degradacija se takođe vrše u zemlji i rečnim sedimentima i u prvom redu zavise od temperature, vlažnosti i pH vrednosti (WHO, 2003). Najvažniji degradacioni produkti atrazina: 2-hloro-4-amino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin; 2-hloro-4-etilamino-6-amino-1,3,5-triazin; 2-hloro-4-amino-6-amino-1,3,5-triazin; 2-hidroksi-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin; 2-hidroksi-4-amino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin (glavni metabolit). Nesubstituisani amino-metaboliti i triazin formiraju se kasnije i mogu biti mineralizovani kompletno.

Mineralna ulja i petrohemijske proizvode, najodgovornije polutante za ekološke štete u površinskim vodama čini preko 800 individualnih jedinjenja: visoko-molarni i nisko-molarni alifatični, aromatični i naftenski ugljovodonici (ili petrohemijski produkti), visoko-molarna nesaturisana heterociklična jedinjenja kao i brojna jedinjenja azota, sumpora, kiseonika.

Distribucija ulja u površinskim vodama vrši se u različitim formama: rastvorena, u vidu filma, emulzije i sorpcione frakcije, pri čemu su interakcije između frakcija različite i promenjive a zavisne od specifične gustine, tačke ključanja, površinskog napona, viskoziteta, rastvorljivosti i sorpcionih sposobnosti prisutnih jedinjenja. Transformacija ovih jedinjenja biohemijskim, mikrobiološkim, hemijskim i fotohemijskim procesima dešava se simultano (Chapman i Kimstach, 1996). Ustanovljavanje mera zaštite izvorišta vode i sistema ranog upozorenja, kao i najefikasnijih tehnoloških rešenja vezano je upravo za široko rasprostranjene aktivnosti u smislu transporta, rafinacije i upotrebe.

Obzirom da su ugljovodonici osnovne frakcije komponente ulja, termin „petrohemijski produkti“ primenjiv je u analitici jedino na tu frakciju kako bi se obezbedila komparacija analitičkih podataka. Izlivanjem dizel goriva u površinske vode povezano je sa formiranjem „filma“ na površini vode. Polarna jedinjenja sa niskim vrednostima relativnih molekulskih masa se rastvaraju,



dok volatilna jedinjenja isparavaju sa površine uz istovremeni proces mikrobiološke degradacije. Individualni konstituenti dizel-goriva različitog su stepena biodegradabilnosti pri različitim brzinama. Jednostavni aromatični molekuli  $C_{10}$ - $C_{22}$ , *n*-alkani, *n*-alkilaromati najlakše podležu degradaciji. Manji molekuli se generalno brzo metabolizuju za razliku od *n*-alkana dugih nizova. Razgranati alkani i cikloalkani su relativno rezistentni na biološku degradaciju za razliku od policikličnih aromatičnih ugljovodonika. Istraživanja procesa evaporacije ulja sa površine vode u toku akcidentnih situacija (Regnier i Scott, 1975; US National Research Council, 1985; Edgerton i sar., 1987) dovela su do interrelacije ove pojave sa:

- » oblašću koja je pod uticajem izlivena nafte koja se povećava kako se film ulja širi;
- » naponom pare uljne faze koji se smanjuje procesom isparavanja komponenata niskih molekulskih masa (komponente čiji je napon pare viši od napona pare *n*-oktana isparavaju brže sa površine razlivenog ulja, dok su komponente čiji je napon pare niži od *n*-oktadekana perzistentnije i formiraju viskozne rezidue koje onemogućavaju isparavanje ostalih konstituenata);
- » koeficijentom masenog transfera između ulja i vazduha koji zavisi od brzine vetra i difuznosti ugljovodonika;
- » difuzione barijere, kao što su emulzije ili formiranje „filma“ na površini (mnoge površinske vode imaju tanak sloj organskog materijala na površini i upravo taj film može uticati na redukciju širenja i volatilizacije, menjajući perzistenciju i koncentraciju ulja u vodi).

Brzina degradacije ugljovodonika limitirana je temperaturom, sastavom vode, kiseonikom, pH vrednošću, neorganskim nutrijentima i prisutnim mikroorganizmima. Jednoćelijske alge vrše transformaciju alifatičnih i aromatičnih ugljovodonika, ali forma njihovog postojanja u vodi još uvek nije do kraja razjašnjena. Mackay i sar. (1992) izračunali su vreme poluraspada policikličnih aromatičnih jedinjenja u različitim oblastima životne sredine (tabela 6).

*Tabela 6. Izračunato vreme poluraspada policikličnih aromatičnih jedinjenja u različitim oblastima životne sredine*

Jedinjenje	Vazduh	Voda	Zemlja	Sediment
Naftalen	1 dan	1 nedelja	2 meseca	8 meseci
Acenaftalen	2 dana	3 nedelje	8 meseci	2 godine
Fluoren	2 dana	3 nedelje	8 meseci	2 godine
Fenantren	2 dana	3 nedelje	8 meseci	2 godine
Antracen	2 dana	3 nedelje	8 meseci	2 godine
Piren	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina
Fluoranten	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina
Krizen	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina
Benz[a]antracen	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina
Benzo[a] fluoranten	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina
Benzo[a]piren	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina
Perilen	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina
Dibenz [a,h]antracen	1 nedelja	2 meseca	2 godine	6 godina

Generalno posmatrajući efekat bioakumulacije ugljovodonika, jedinjenja nižih molekulskih masa (supstituisani benzeni) lakše podležu metaboličkim procesima dok je bioakumulacija jedinjenja sa višim vrednostima relativnih molekulskih masa limitirana njihovom manjom rastvorljivošću u vodi i veličinom molekula.

Veliki broj ugljovodonika, prvenstveno alkilbenzena (trimetilbenzen), razlog su neprihvatljivog mirisa, tzv. „dizel-mirisa” u vodi za piće i to u koncentracijama od nekoliko mikrograma po litru. Prema preporukama SZO (2004) koje se odnose na hemikalije u vodi za piće čije je prisustvo posledica industrijskih i ljudskih aktivnosti i imaju značajan efekat po ljudsko zdravlje utvrđeno je da etilbenzen (300 µg/l), toluen (700 µg/l) i ksilen (500 µg/l) na datim ili nižim koncentracijama mogu izazvati nepoželjan efekat u smislu mirisa i ukusa vode i izazvati primedbe potrošača.

## 4. SELEKCIJA ADEKVATNOG PROCESA TRETMANA VODE ZA PIĆE

Obzirom da kvalitet vode i njena namena variraju, tretman vode mora biti pažljivo odabran i prilagodljiv različitim uslovima promena. Činjenica je da i najkласičniji tretman vode zahteva određeno vreme operatera u toku dana, a da sofisticiraniji uređaji mogu zahtevati skoro konstantnu pažnju. Otuda potiče potreba za poklanjanjem posebne pažnje operativnoj kompleksnosti u selekciji tehnike tretmana vode (naročito malih sistema). Sa ove tačke gledišta, izvorište za vodosnabdevanje koji u idealnom ali i najređem slučaju ne zahteva tretman ili zahteva konvencionalan tretman vode za piće smatra se najboljim rešenjem. U tabeli 7 dat je primer najboljih dostupnih tehnika za uklanjanje pojedinih kontaminanata iz vode koji predstavlja jasnu indikaciju da uklanjanje različitih konstituenata može biti kompleksan proces (*U.S. Army Corps of Engineers, 2003*).

*Tabela 7. Primer najboljih dostupnih tehnika u uklanjanju kontaminanata iz vode za piće*

Kontaminant	Konvencionalan proces	Usavršen proces
Cryptosporidium	K-F, SPF, DF, DZF, D	
<i>E. coli</i>	D	
Fekalni koliformi	D	
<i>Giardia lamblia</i>	K-F, SPF, DF, DZF, D	
Heterotrofne bakterije	K-F, SPF, DF, DZF, D	
<i>Legionella</i>	K-F, SPF, DF, DZF, D	
Ukupni koliformi	D	
Virusi	K-F, SPF, DF, DZF, D	
Mutnoća	K-F, SPF, DF, DZF, D	
Atrazin		GAU
Lindan		GAU
Benzen		GAU, PTA
Benzo(a) piren		GAU
Etilbenzen		GAU, PTA
Halosirćetne kiseline (suma 5 halosirćetnih kiselina) <sup>1</sup>		UK
Ukupni trihalometani (suma 4 trihalometana) <sup>2</sup>	AD, UP, SPH	

K-F-koagulacija-filtracija; SPF-sporna peščana filtracija; DF-direktna filtracija; DZF-diatomejska zemlja-filtracija; D-dezinfekcija; GAU-granulovan aktivan ugalj; PTA-aeracija u pakovanim tornjevima; UK-unapređena koagulacija; AD-alternativna dezinfekcija; UP-uklanjanje prekursora; SPC-stop predhlorisanje

<sup>1</sup> koagulacija-filtracija i omekšavanje krečom ne predstavlja BAT za male sisteme

<sup>2</sup> suma koncentracija bromodihlorometana, dibromohlorometana, tribromometana, trihlorometana

Tretman vode za piće je visokospecijalizovano i veliko empirijsko tehničko polje koje je pod jakim uticajem uvreženog konzervatizma ali uz respekt zaštite zdravlja populacije i novčanih ulaganja u sistem vodosnabdevanja. Posledica ovog tradicionalizma je sporo prihvatanje novih tehnologija.



Dizajn postrojenja za tretman vode je u najvećem broju slučajeva pod velikim uticajem regulatornih zahteva baziranih na predhodno ustanovljenoj najboljoj praksi. Mnoge tehnike tretmana vode modeliraju se u laboratoriji ili u pilot-skali. Nedostatak isključivo inženjerskog pristupa se ogleda u posmatranju tretmana samo u smislu mehanike ili sa operativne tačke gledišta, ali sa slabim razumevanjem hemije koja omogućava da se mnogi od procesa odvijaju. Dublje razumevanje fundamentalnog hemijskog procesa čini sam proces ekonomičnijim i efektivnijim od onih razvijenih samo na primeni tradicionalnih kriterijuma.

Proces predselekcije (*Anon., 2005*) u tradicionalnom pristupu odabira uređaja za tretman površinskih voda koje se koriste u svrhu vodosnabdevanja uključuje:

- » hidrološke podatke;
- » padavine i ostale relevantne podatke vezane za klimatske promene;
- » istorijske podatke vezane za kvalitet vode;
- » informacije vezane za izvore kontaminacije koji mogu imati efekat na kvalitet vode (sanitarni pregled);
- » rezultate monitoringa tretmana vode istog ili sličnih izvorišta;
- » procenu potencijala procesa tretmana vode.

Idealno je izvršiti odabir i predselekciju na osnovu istraživanja na poluindustrijskom postrojenju koja treba između ostalog da dokažu uštedu u novčanom smislu na finalnom postrojenju (*Couper i Fullerton, 1995*).

- » Ostala razmatranja koja se moraju uzetu u obzir:
- » očekivani vek trajanja uređaja;
- » selekcija lokacije;
- » procena rasta populacije, sadašnji i budući kapacitet uređaja;
- » dugoročna (ili ostali vidovi) bezbednost izvorišta;
- » planiranje i raspoređivanje sredstava/upravljanje, uključujući dispoziciju otpada.

U poslednje vreme se selekcija opcija tretmana zasniva na mogućnošću uklanjanja pojedinih mikroorganizama, pri čemu se imajući u vidu veličinu virusa, protozoa i pojedinih bakterija u vodi veliki akcenat stavlja na segment dezinfekcije vode. Prema *SZO (2004)*, u slučaju kada izvorište vode zahteva 3 ili 4 log uklanjanja protozoa ili postizanje zahteva za određenu vrednost mutnoće efluenta nakon filtracije, najčešće su to uslovi koji diktiraju selekciju dezinfektanta ili doze.

Za razliku od napred navedenog pregleda najboljih dostupnih tehnika (tabela 7), u tabeli 8 su sumarizovani procesi tretmana vode koji se najčešće koriste individualno ili u kombinaciji u cilju redukcije mikroorganizama (izraženo preko procenta redukcije). Dati redukcionni procesi podeljeni su prema grupama mikroorganizama (bakterije, virusi i protozoe) upravo iz razloga njihovih različitih karakteristika (npr. veličine, prirode zaštitnog spoljašnjeg omotača, fizičko-hemijskih osobina površine).

*Tabela 8. Mogući stepen redukcije bakterija, virusa i protozoa koji se postiže tipičnim i unapređenim procesima tretmana (WHO, 2004)*

Tretman	Grupa patogena izazivača trbušnih bolesti	Procenat uklanjanja	Maksimalan mogući procenat uklanjanja
<b>KOAGULACIJA / FLOKULACIJA / SEDIMENTACIJA</b>			
konvencionalno bistrenje	bakterije	30%	90% (u zavisnosti od koagulanta, pH, temperature, alkaliteta, mutnoće)
	virusi	30%	70% (uslovi važe kao i za bakterije)
	protozoe	30%	90% (uslovi važe kao i za bakterije)
visok stepen bistrenja	bakterije	najmanje 30%	
	virusi	najmanje 30%	
	protozoe	95%	99,99% (u zavisnosti od primene odgovarajućeg polimera)
flotacija vazduhom	bakterije	bez dostupnih podataka	
	virusi	bez dostupnih podataka	
	protozoe	95%	99,9% (u zavisnosti od pH, doze koagulanta, vremena flokulacije)
omekšavanje krečom	bakterije	20% na pH 9.5 za 6h na 2-8°C	99% na pH 11,5 za 6h na 2-8°C
	virusi	90% na pH<11 za 6h	99,99% na pH>11, u zavisnosti od virusa i vremena taloženja
	protozoe	loša inaktivacija	99% kroz sedimentaciju i inaktivaciju na pH 11,5
<b>FILTRACIJA</b>			
brza filtracija kroz granulovan medijum	bakterije	bez dostupnih podataka	99% iznad optimalnih uslova koagulacije
	virusi	bez dostupnih podataka	99,9% iznad optimalnih uslova koagulacije
	protozoe	70%	99,9% iznad optimalnih uslova koagulacije
spora peščana filtracija	bakterije	50%	99,5% iznad optimalnih uslova rada
	virusi	20%	99,99% iznad optimalnih uslova rada
	protozoe	50%	99% iznad optimalnih uslova rada
diatomejska zemlja i perlit	virusi	90%	98% korišćenjem hemijskog predtretmana sa koagulantima ili polimerima
	protozoe	99,9%	99,99% u zavisnosti od vrste medijuma i brzine filtracije
membranska filtracija-mikrofiltracija	bakterije	99,9%-99,99%, obezbeđenje adekvatnog tretmana i očuvanje membranskog integriteta	
	virusi	<90%	
	protozoe	99,9%-99,99%, obezbeđenje adekvatnog tretmana i očuvanje membranskog integriteta	

## nastavak tabele 8 &gt;

membranska filtracija- ultrafiltracija	bakterije	kompletno uklanjanje, obezbeđenje adekvatnog predtretmana i očuvanje membranskog integriteta
nanofiltracija i reverzna osmoza	virusi	kompletno uklanjanje nanofiltrima, sa reverznom osmozom i malom veličinom pora ultrafiltra, obezbeđenje adekvatnog predtretmana i očuvanje membranskog integriteta
	protozoe	kompletno uklanjanje, obezbeđenje adekvatnog predtretmana i očuvanje membranskog integriteta

## DEZINFEKCIJA

hlor	bakterije	Ct <sub>99</sub> : 0,08 mgmin/l na 1-2°C, pH 7; 3,3 mgmin/l na 1-2°C, pH 8,5
	virusi	Ct <sub>99</sub> : 12 mgmin/l na 0-5°C; 8 mgmin/l na 10°C, oba na pH 7-7,5
	protozoe	<i>Giardia</i> , Ct <sub>99</sub> : 230 mgmin/l na 0,5°C; 100 mgmin/l na 10°C; 41 mgmin/l na 25°C; oba na pH 7-7,5 <i>Cryptosporidium</i> se ne inaktivira
monohloramin	bakterije	Ct <sub>99</sub> : 94 mgmin/l na 1-2°C, pH 7; 278 mgmin/l na 1-2°C, pH 8,5
	virusi	Ct <sub>99</sub> : 1240 mgmin/l na 1°C; 430 mgmin/l na 15°C, oba na pH 6-9
	protozoe	<i>Giardia</i> , Ct <sub>99</sub> : 2550 mgmin/l na 1°C; 1000 mgmin/l na 10°C; 41 mgmin/l na 15°C; oba na pH 6-9 <i>Cryptosporidium</i> se ne inaktivira
hlor-dioksid	bakterije	Ct <sub>99</sub> : 0,13 mgmin/l na 1-2°C, pH 7; 0,19 mgmin/l na 1-2°C, pH 8,5
	virusi	Ct <sub>99</sub> : 8,4 mgmin/l na 1°C; 2,8 mgmin/l na 15°C, oba na pH 6-9
	protozoe	<i>Giardia</i> , Ct <sub>99</sub> : 42 mgmin/l na 1°C; 15 mgmin/l na 10°C; 7,3 mgmin/l na 25°C; oba na pH 6-9 <i>Cryptosporidium</i> , Ct <sub>99</sub> : 40 mgmin/l na 22°C, pH 8

nastavak tabele 8 &gt;

ozon	bakterije	Ct <sub>99</sub> : 0,02 mgmin/l na 5°C, pH 6-7
	virusi	Ct <sub>99</sub> : 0,9 mgmin/l na 1°C; 0,3 mgmin/l na 15°C
	protozoe	<i>Giardia</i> , Ct <sub>99</sub> : 1,9 mgmin/l na 1°C; 0,63 mgmin/l na 10°C; 41 mgmin/l na 15°C; oba na pH 6-9 <i>Cryptosporidium</i> , Ct <sub>99</sub> : 40 mgmin/l na 1°C; 4,4 mgmin/l na 22°C
UV zračenje	bakterije	99% inaktivacija: 7mJ/cm <sup>3</sup>
	virusi	99% inaktivacija: 59mJ/cm <sup>3</sup>
	protozoe	<i>Giardia</i> , 99% inaktivacija: 5 mJ/cm <sup>3</sup> <i>Cryptosporidium</i> : 99,9% inaktivacija: 10 mJ/cm <sup>3</sup>

Kada je u pitanju tretman vode kontaminirane hemijskim polutantima, u predhodnom delu teksta je već napomenuto da su mnogi tretmani koji se koriste u velikim postrojenjima pripreme vode za piće nepodesni za manja postrojenja (izbor tehnologije je od slučaja do slučaja). Aktuelne performanse procesa zavise od koncentracija kontaminanata u vodi i opšteg kvaliteta vode. U tabeli 9 predstavljeni su procesi tretmana vode koja sadrži pojedine hemijske kontaminante značajne po ljudsko zdravlje.

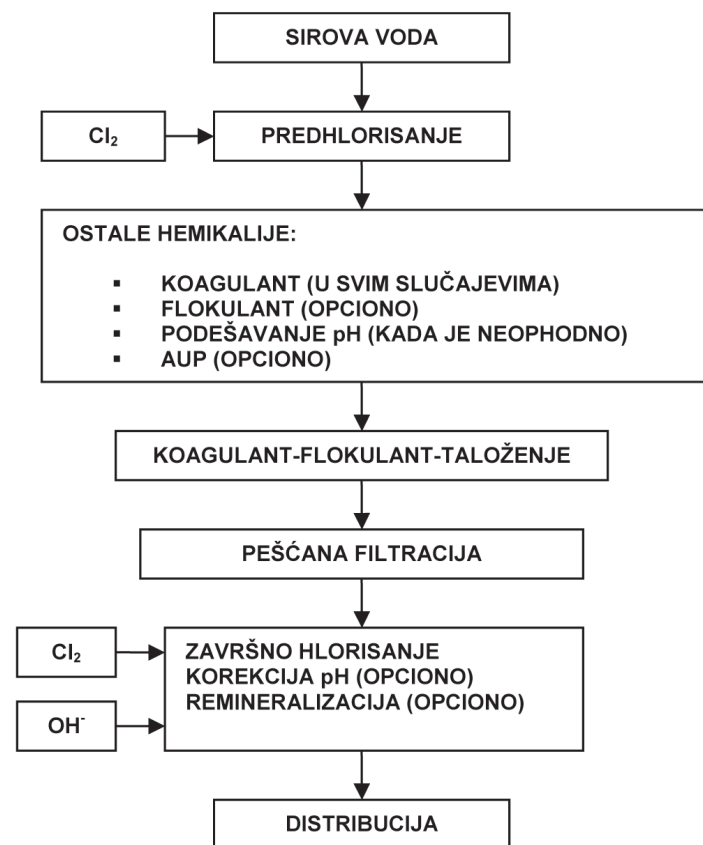
*Tabela 9. Prihvatljivi tretmani za hemijska jedinjenja, cijanotoksine i ćelije cijanobakterija koje potiču iz industrijskih izvora i komunalnih delatnosti i za koje su uspostavljene preporučene vrednosti (WHO, 2004)*

	benzen	etilbenzen	ksilen	atrazin	lindan	ćelije cijanobakterija	cijanotoksini
hlorisanje							+++
rektifikacija vazduhom	+++ , <0.01	+++ , <0.001	+++ , <0.005				
koagulacija		+	+	+		+++	
jonska izmena							
precipitacija omekšavanje							
aktivan ugalj	+++ , <0.01	+++ , <0.001	+++ , <0.005	+++ , <0.0001	+++ , <0.0001		+++
ozonizacija	+++ , <0.01	+++ , <0.001	+++ , <0.005	++	++		+++
unapređena oksidacija				+++ , <0.0001			+++
membrane				+++ , <0.0001		+++	
+ limitirano uklanjanje							
++ ≥50%							
+++ ≥80%							

## 4. 1. Konvencionalan i unapređen tretman površinskih voda

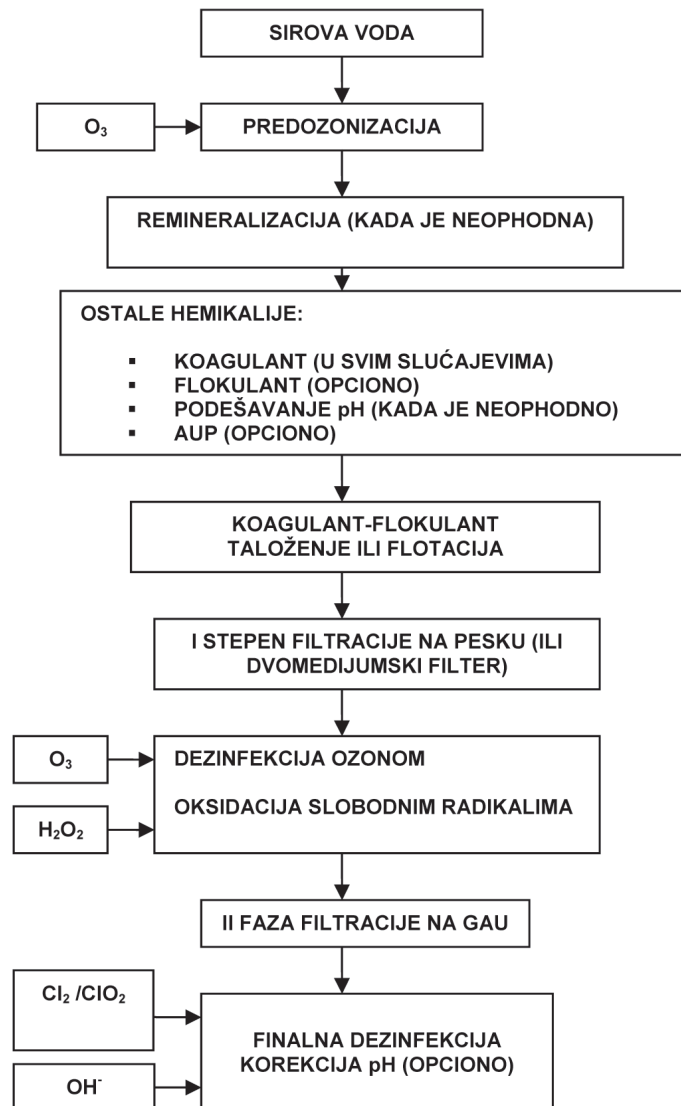
Tokom 60-tih i ranih 70-tih godina, tipičan sistem za tretman površinskih voda (reke, jezera, rezervoari) sastojao se od predsedimentacije, koagulacije/flokulacije, filtracije kroz granulisan medijum, kontrole korozije i dezinfekcije (Faust i Aly, 1999). Primena hlora, ozona, koagulanata, filtracije, aktivnog uglja u prahu, itd. vrši se na različitim tačkama u toku tretmana. Proces predsedimentacije podrazumeva preliminarno uklanjanje različitog materijala (uključujući nekolidni sediment) iz sirove vode. Voda se tretira koagulantima (najčešće aluminijumom) i polimerima u cilju pospešivanja procesa flokulacije koloidnog materijala (uključujući suspendovani sediment). Nakon taloženja, voda se usmerava na granulovane filtre koji se sastoje od peska i pojedinim slučajevima antracita. Nakon filtracije, sprovodi se dezinfekcija hlorom ili hloraminom. Modifikacija tipičnog procesa tretmana je upotreba granulovanog aktivnog uglja ili aktivnog uglja u prahu za kontrolu mirisa i ukusa. Ove vrste modifikacija se primenjuju kroz proces filtracije (GAU) ili dodatkom AUP pre koagulacije/flokulacije i filtracije. Nedostatak konvencionalnog tretmana površinskih voda ogleda se u visokom potencijalu za pojavom nusprodukata dezinfekcije (najčešće trihalometana) ukoliko kvalitet površinske vode karakteriše visok sadržaj prekursora ovih jedinjenja. Na slici 4 prikazana je konvencionalna linija tretmana površinskih voda.

Dizajn linije tretmana vode za piće značajno se razvio tokom protekle dve decenije. Tehnološka i tehnička dostignuća učinila su tretman površinskih voda u cilju vodosnabdevanja efikasnijim procesom. Tehnologija tretmana vode za piće unapređena je kombinovanjem uticaja simultano postojećih faktora: sve veće zagađenje prirodnih voda; kontinualno unapređenje osetljivosti i tačnosti analitičkih metoda; kontinualno pooštavanje standarda kvaliteta vode za piće. Posebna pažnja je usmerena na tretman površinskih voda pod značajnim potencijalnim uticajem zagađenja i/ili sa visokim sadržajem prekursora trihalometana, a podrazumevaju primenu predozonizacije i završne obrade vode (ozon+GAU). Ovakva tehnološka linija zasnovana je na polu-fizičko-hemijskim i polu-biološkim principima. Nesumnjivo je da je pored proizvodnje vode boljeg kvaliteta, moderan tretman komplikovaniji u odnosu na konvencionalan tretman. Međutim, progres u proizvodnji ozona poslednjih godina, redukcija cene GAU, pozitivno utiču na predrasudu da komplikovaniji moderan tretman zahteva viša finansijska ulaganja. Na slici 5 prikazana je tipična linija tretmana površinskih voda 90-tih godina.



Slika 4. Konvencionalan tretman površinskih voda

*Klašnja (2006)* ukazuje na moguće kombinacije postupaka u koncipiranju procesa pripreme površinske vode: poboljšanje konvencionalnog procesa, a pogotovo direktne ili in-lajn filtracije uvođenjem aktivnog uglja u prahu (AUP) u fazi koagulacije vode; u postupcima flokulacionog bistrenja, za završno bistrenje se može primeniti mikrofiltracija umesto peščanog filtra; primena flokulacionog bistrenja kao postupak predhodne obrade vode, pre glavne obrade nekim od membranskih separacionih procesa, itd.



*Slika 5. Tipičan proces tretmana vode za piće razvijen 90-tih godina*

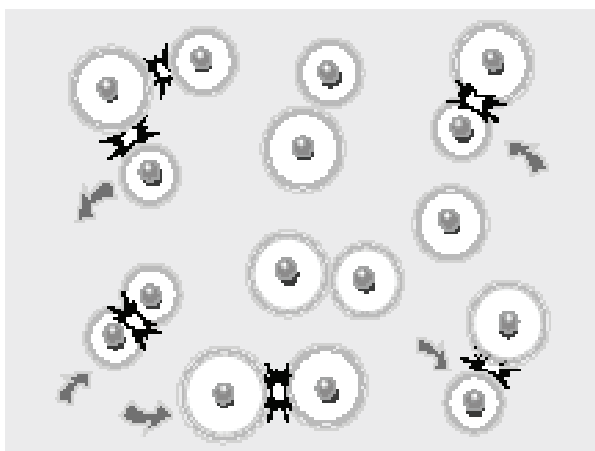
#### 4. 1. 1. Značaj koagulacije/flokulacije i sedimentacije u tretmanu vode

U procesu bistrenja vode, termini koagulacija i flokulacija se ponekad zamjenjuju i koriste dvo-smisleno što se svakako ne preporučuje. Razlog tome je granica koja između ova dva procesa često nije jasno definisana. Veliki broj koagulanata imaju sposobnost ispoljavanja obe funkcije. Njihova primarna uloga je neutralizacija naelektrisanja, ali utiču i na flokulaciju koloida.

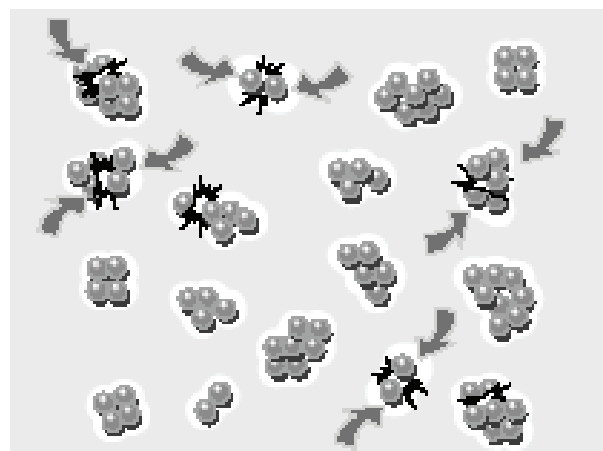
Koagulacija i flokulacija su dvostepena procesa uklanjanja neorganskog i organskog koloidnog materijala iz vode. Koloidni materijal čine čestice malih dimenzija (manje od 10  $\mu\text{m}$ ) koje ostaju suspendovane u vodi. Koagulacija je jedan od najznačajnijih procesa koji se koristi u tretmanu površinskih voda. Opšta formulacija ova dva procesa (Karlović, 2002):

- » Koagulacija je proces u toku kojeg koloidne čestice, dispergovane ili rastvorene u vodi gube svoju stabilnost i počinju da se sjedinjavaju formirajući agregate sačinjene od više čestica. Kada ovi agregati dostignu određenu veličinu, podležu dejstvu sile teže i počinju da se izdvajaju iz disperzione faze (vode).
- » Flokulacija je proces međusobnog povezivanja destabilizovanih ili čestica nastalih koagulacijom prilikom čega se formiraju veći aglomerati.

Najčešće korišćeni koagulantni su neorganske soli: aluminijum-sulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), aluminijum-hlorid ( $\text{AlCl}_3$ ), gvožđe-sulfat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), gvožđe-hlorid ( $\text{FeCl}_3$ ). Joni  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  se slično ponašaju u rastvoru, sa tom razlikom što aluminijum ima veću tendenciju stvaranja polinuklearnih vrsta koje mogu polimerizovati:  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . Ovi kompleksni, pozitivno naelektrisani, rastvorljivi joni formiraju se pored najjednostavnijeg aluminijum-hidroksida ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) koji je u formi nerastvornog taloga. Njihova zastupljenost varira u zavisnosti od doze aluminijuma i pH vrednosti vode nakon dodatka koagulant. Ovakve vrste izazivaju destabilizaciju koloidnih čestica, što za posledicu ima prelazak rastvora ili disperzije iz stabilnog u nestabilno stanje usled promena površinskih osobina suspendovanih čestica i povećanja njihove adsorptivnosti za određeni filterski medijum ili težnju za formiranjem agregata (Ivančev-Tumbas, 1998). Destabilizacija za posledicu može da ima precipitaciju rastvorenih supstanci i formiranje čestica koje se uklanjaju taloženjem i filtracijom. U tretmanu vode su uglavnom prisutna dva mehanizma destabilizacije koloida: neutralizacija naelektrisanja i „sweep” koagulacija (taloženje aluminijum-hidroksida i vezivanje koloidnih čestica u strukturu taloga). Oba procesa su zastupljena u određenoj meri, s tim što je jedan od njih predominantan. Grafički prikaz ova dva procesa dat je na slici 6.



odbijanje naelektrisanih čestica



razelektrisane čestice slobodne da grade koloidne i agregate

Slika 6. Grafički prikaz procesa koagulacije i flokulacije



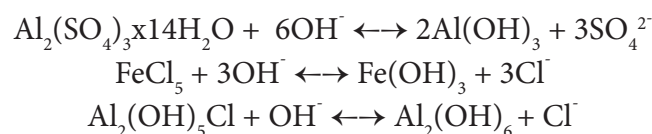
Vrsta dominantne koagulacije zavisi od doze aluminijuma i pH vrednosti nakon dodatka aluminijuma. Generalno, „sweep koagulacija” je predominantna pri dozi aluminijuma iznad 30 mg/l, dok pri nižoj dozi dominantna forma zavisi od doze i pH vrednosti. Svakako, unapređena koagulacija podrazumeva pažljiv odabir doze koagulantata i kontrolu pH vrednosti u cilju optimizacije formiranja flokula (*Bell i sar., 1996*). Detaljno objašnjenje reakcione kinetike dali su *Reynolds i Richards (1996)*. Minimum rastvorljivosti aluminijum-hidroksida je u opsegu pH između 5,5 i 7,5. Između ove dve vrednosti pH, aluminijum-hidroksid se najlakše formira. Region za optimalnu „sweep koagulaciju” (obrazovanje flokula koje se najbrže talože) definisan je pri dozi aluminijum-sulfata od 20-50 mg/l i pri pH od 6,8-8,2.

U pojedinim slučajevima visokog alkaliteta vode, potrebna je veća količina aluminijuma u cilju redukcije pH vrednosti na optimum potreban za taloženje. Smatra se ekonomičnijom solucijom dodavanje sumporne kiseline u kontroli pH sa adekvatnom količinom dodatog aluminijuma kako bi došlo do formiranja željenih flokula.

Dodatak koagulantata  $\text{FeCl}_3$ , slično kao i u slučaju primene preparata na bazi aluminijuma, dovodi do povećanja pH vrednosti, pa iz tog razloga ukoliko je suviše niska pH vrednost neophodno je „dodati” alkalitet vodi.

Prirodni i sintetički polielektroliti (polimeri) se takođe koriste u cilju agregacije čestica, pri čemu se smatra da je ovaj process jednostavniji u odnosu na agregaciju koja je izazvana dodatkom soli aluminijuma i gvožđa (*Karlović, 2002*). Proizvodi hidrolize ovih soli odgovorni su za agregaciju čestica, a ne slobodni joni  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Katjonski polimeri (pozitivno naelektrisani) se najčešće koriste kao primarni koagulantata. Odgovarajuća doza adekvatnog polielektrolita obezbeđuje kvalitet obrađene vode uz značajnu redukciju zapremine mulja i ukupne operativne cene.

Polialuminijum-hlorid (PACl) je jedan od najvažnijih polimera koji su u upotrebi. Hemizam polialuminijum-hlorida je kompleksniji u poređenju sa aluminijum-hloridom i gvožđe-hloridom obzirom da nije čista supstanca već predstavlja smešu više supstanci. Bilo kako bilo, optimalna pH skala je slična onoj koja se koristi pri primeni predhodna dva koagulantata. Sledeće jednačine ukazuju na višu vrednost alkaliteta potrebnu pri primeni aluminijum-hlorida i gvožđe-hlorida u odnosu na PACl (*Schneider i sar., 1991*):



Tipična doza polimera varira od 1,5 do 10 mg/l. Nejonski i anjonski polimeri se koriste u jačanju flokula (odnos aluminijum/polimer se kreće od 100:1 do 50:1, uz predhodno određivanje tačnog odnosa JAR testom). Pored značaja u odabiru koagulantata i njegove doze, pH vrednosti, optimalnog vremena kontakta i taloženja (voda se optimalno zadržava u flokulacionom bazenu 15 do 45 minuta), bitni faktori koji utiču na proces koagulacije i flokulacije su brzina mešanja i temperatura. Veća brzina mešanja ima pozitivan uticaj na frekventniji kontakt između suspendovanih čestica koji je neophodan tokom koagulacije, dok tokom procesa flokulacije inhibira formiranje većih flokulacionih čestica koje se brže talože i dovodi do destabilizacije već formiranih flokula. Uloga pH vrednosti je značajna u istoj meri kao i određivanje u isto vreme električnog naelektrisanja organskih i neorganskih koloida i važan je faktor u hidrolizi soli aluminijuma.



Proces koagulacije u tretmanu voda koje sadrže veću količinu POM ima značajnu ulogu. Uklanjanje prirodnih organskih materija tj. ukupnog organskog ugljenika kao njihovog indikatora iz vode konvencionalnim tretmanom ispitivano je u laboratorijskim uslovima, pilot-skali i velikim uređajima za tretman intenzivno 90-tih godina prošlog veka (EPA, 1999).

Veliku klasu prirodnih organskih materija čine huminske i fulvinske kiseline, jedinjenja sa širokim dijapazonom molekulskih masa koje sadrže hidrofobni i hidrofilni deo molekula što im omogućuje adsorpciju na različitim česticama. Procesima koagulacije i flokulacije negativno naelektrisane čestice reaguju sa katjonskim reaktantima (pozitivno naelektrisane hidrolizovane čestice koagulanta) ili sa katjonskim polielektrolitima. Neutralizacijom naelektrisanja se dešava precipitacija odnosno koagulacija organskih materija. Ova metoda je dalje povezana sa procesom ukрупnjavanja destabilizovanih čestica flokulacijom i izdvajanjem taloga iz vode putem sedimentacije ili flotacije (Karlović, 2002).

Različiti procesi tretmana vode mogu direktno ili indirektno i u različitim stepenima ukloniti akvatične organske materije iz sirove vode, u zavisnosti od operacionih uslova i specifičnih karakteristika POM (molekulska masa, sadržaj huminskih materija). Prirodne organske materije visokih vrednosti molekulskih masa su pristupačnije za uklanjanje od prirodnih organskih materija nižih vrednosti molekulskih masa (Jacangelo i sar., 1995). Izvorišta vode koja sadrže huminske kiseline visokih molekulskih masa (5000-10 000 Da) smatraju se pogodnim za uklanjanje iz vode procesom hemijske koagulacije (Matilainen i sar., 2002).

Primenom samo procesa koagulacije u tretmanu vode ne postiže se značajna redukcija mutnoće, naprotiv, vrednost mutnoće kao parametra može da se povećava tokom ovog procesa imajući u vidu formiranje nerastvorljivih jedinjenja nastalih tokom dodatka hemikalija. Višestepeni procesi flokulacije, sedimentacije i filtracije koriste se u konjukciji sa koagulacijom kako bi se postigla redukcija suspendovanih materija i mutnoće.

Procesom flokulacije se takođe ne postiže dati efekat direktnog uklanjanja mutnoće, već se čestice pripremaju za višestepeno uklanjanje. Redukovanje broja suspendovanih materija u suspenziji se najčešće postiže u toku procesa flokulacije kada su manje čestice kombinovane sa većim česticama. Ovaj proces svakako može ili nemora imati efekat na smanjenje mutnoće vode (USEPA, 1999).

Prema USEPA (2003) postavljeni su limiti u skladu sa najboljim dostupnim tehnikama: maksimalna dozvoljena vrednost mutnoće u svim slučajevima mora biti niža od 5,0 NTU, u 95% uzoraka nakon direktne ili konvencionalne titracije <0,5 NTU i <1,0 NTU u uzorcima nakon spore peščane filtracije ili neke druge primenjene tehnike filtracije. Prema datim preporukama, zahteva se dnevni monitoring mutnoće vode. Osnovni principi BAT standarda prema istom izvoru opisuju: „...tehnika tretmana vode podrazumeva uklanjanje ukupnih suspendovanih materija i mutnoće pre procesa dezinfekcije. Proces i doze mogu varirati od slučaja do slučaja, pa iz tog razloga selekcija aktuelnog procesa i doza zavisi od pažljive procene kvaliteta sirove vode i njenih karakteristika. Hemijsku koagulaciju i flokulaciju predstavlja dodatak koagulanta u obliku hemijskog jedinjenja kombinovano sa mehaničkom flokulacijom kako bi se postiglo zajedničko formiranje flokula od finih suspendovanih i rastvorenih materija. Finalno taloženje podrazumeva taloženje formiranih flokula. Filtracijom se postiže finalno uklanjanje svih flokula, suspendovanih i u zavisnosti od filtracione metode/veličine, najveći procenat rastvorenih materija, uključujući patogene. Ove tehnike tretmana rezultuju u nižem ukupnom sadržaju ukupnih suspendovanih i ukupnih rastvorenih materija i mutnoće, uz zahtev dužeg kontaktnog vremena dezinfekcije za uklanjanje bilo koje vrste patogena”.

Koagulacija se prema mnogim istraživanjima (*Reckhow i Singer, 1984; White i sar., 1997; Singer i Liang, 2004*) pokazala kao efektivan proces uklanjanja prekursora nusprodukata dezinfekcije, a unapređen proces koagulacije (takođe poznat kao optimizovan proces koagulacije) smatra se BAT-om u uklanjanju nusprodukata dezinfekcije.

Cvetanje algi dovodi do produkcije prekursora nusprodukata dezinfekcije i povećanja koncentracije nusprodukata (*Jun i sar., 2001*). Pored toga, bitni problemi vezani za pojavu algi u površinskim vodama predstavljaju neprijatni mirisi, ukusi i zapušavanje filtera. Najvažnije diatomeje koje dovode do zapušavanja filtera uključuju: *Asterionella, Fragillaria, Tabellaria i Synedra* (*Montgomery, 1985*). Za razliku od procesa oksidacije kojima se postiže lizija ćelija algi (*Sukenik i sar., 1987*) koagulacijom i sedimentacijom uklanjaju se cele ćelije algi (*Chow i sar., 1999*).

Uklanjanje intracelularnih jedinjenja mirisa i ukusa, toksina i/ili nusprodukata dezinfekcije postiže se koagulacijom i višestepenom tečno-čvrstom separacijom (*Jun i sar., 2001*). Mehanizam adsorpcije i neutralizacije naelektrisanja koji opisuje destabilizaciju i formiranje agregata koloidnog materijala efektivan je za male alge sfernog oblika (*Jun i sar., 2001*). Mnoge alge, posebno diatomeje, imaju dodatke koji redukuju brzinu taloženja i na taj način im pomažu da ostanu u eutrofnj zoni. Ovi dodaci mogu sprečiti ili redukovati potreban kontakt između ćelija algi za uspešnu aglomeraciju, čak i kada je negativno površinsko naelektrisanje neutralizovano. U tim slučajevima, flokulacija se odvija samo u slučaju kada je prisutna flokula dovoljna da ispuni prazninu nastalu usled prisustva dodataka.

Brojnim studijama je ukazano na efektivnost trovalentnih metalnih soli, neorganskih i organskih polimera u procesu koagulacije algi (*Konno, 1993; Edzwald i Winkler, 1999*). Ukazano je na efektivnu koagulaciju algi primenom trovalentnih metalnih soli (npr. aluminijum-hlorid, gvožđe-hlorid, gvožđe-sulfat), neorganskih polimera (npr. polialuminijum-hlorid) ili katjonskih organskih polimera.

Posmatrajući sistem sa konvencionalnim gravitacionim taložnikom, koagulaciono/flokulacionim procesom je potrebno dostići relativno velike flokule, naročito u slučaju prisustva algi čija je gustina približna gustini vode. Iz tog razloga, uslovi koagulacije koji destabilizuju suspenziju algi neutralizacijom naelektrisanja i rezultuju efektivnom uklanjanju algi procesom flotacije vazduhom ili direktnom filtracijom mogu doprineti lošem uklanjanju algi konvencionalnom sedimentacijom usled nedovoljne veličine flokula. *Knappe i sar. (1998)*, pronašli su da je gvožđe-sulfat prihvatljiviji u smislu efektivnosti uklanjanja algi od aluminijuma pri dozama koagulantne koje dovode do neutralizacije naelektrisanja na pH 6. Istraživanja su ukazala da na efikasnost uklanjanja algi konvencionalnim tretmanom ne utiče samo neutralizacija naelektrisanja nego i zapreminska frakcija flokula. Svakako je teško napraviti poređenja rezultata između različitih studija zbog različitog sastava vode, vrsti algi, različitih koagulacionih sredstava i pH vrednosti.

Sintetički katjonski polimeri mogu efektivno redukovati negativno naelektrisanje površina algi i omogućiti proces koagulacije algi, naročito u slučaju kada se koriste katjonski polimeri visokih molekularnih masa. Spajkovanjem meke vode, niskog alkaliteta, sa ukupnim organskim ugljenikom 5 mg/l, kulturama algi gajenim u laboratorijskim uslovima, *Knappe i sar. (1998)* pokazali su da dodatak anjonskih flokulanata visokih molekularnih masa uveliko omogućava inkorporaciju algi u istaložene flokule, pri čemu je metalni koagulant dodat u dozi kojom se dostiže neutralizacija naelektrisanja. *Jun i sar. (2001)* su primenom koagulantne aluminijumovih soli (2,16 mgAl/l) i katjonskog polimera u dozi od 0,25 mg/l postigli 99% uklanjanja *Synedra* alge.

Pojedina dosadašnja istraživanja (*Baldwin i Dempsey, 2001*) ukazala su na problem pojave dispariteta između eksperimentalnih rezultata i teorijskih predviđanja kada su u pitanju procesi koagulaci-

je u uklanjanju koloida i polutanata vezanih za njih. Naime, pri određenim uslovima, koloidi za koje je teorijski određeno da će pokazati stabilnost, pokazali su značajno manju stabilnost u toku eksperimenta. Prema teoriji stabilnosti koloida (*Verwey i Overbeek, 1948*) određena je jaka zavisnost između formiranja agregata i veličine čestica, dok se kasnijim eksperimentima pokazala slaba ili nikakva zavisnost (*Elimelech, 1992*). Međutim, ova istraživanja nisu pružila kompletno objašnjenje ovih razlika.

*Francheschi i sar. (2002)* ukazali su na značaj sastava sirove površinske vode u smislu uticaja sadržaja gline u suspenziji na vrednost rezidualne mutnoće i primenjene doze aluminijum-sulfata kao koagulanta. Rezultati ovih istraživanja ukazali su na opštu pojavu zahtevane više optimalne doze aluminijum-sulfata za vode koje sadrže glinu u suspenziji (posebno izražen efekat u slučaju prisustva bentonita koji u svom sastavu sadrži  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Rezultati istraživanja uklanjanja organskih kontaminanata antropogenog porekla su oprečni. *Ballard i MacKay (2005)* su razvili matematički model (rezultati potvrđeni standardnim JAR testom u laboratorijskim uslovima, primenom aluminijum-hidroksida kao koagulanta) uklanjanja širokog spektra organskih jedinjenja antropogenog porekla. Prema ovim rezultatima, zaključeno je da se značajan efekat uklanjanja postiže mehanizmom destabilizacije i taloženja organskih materija koje sadrže sorbovana sintetička organska jedinjenja. Koncentracija pesticida je bila i do 80% niža u koaguliranoj vodi (u kojoj su POM umrežene u flokule aluminijum-hidroksida) u odnosu na sirovu vodu. U izveštaju *USEPA (1989)* i prema istraživanju *Miltner i sar. (1989)* generalno je zaključeno da se konvencionalnim tretmanom (koagulacija/flokulacija, sedimentacija i konvencionalna filtracija) vode koji se koristi u mnogim fabrikama za dobijanje vode za piće iz površinskih voda u Americi, ne postižu zadovoljavajući rezultati uklanjanja i transformacije pesticida. Dezinfekcijom i omekšavanjem vode što se takođe smatra rutinskim segmentima tretmana, olakšana je transformacija pesticida, a u pojedinim slučajevima i njihova degradacija. Vrsta dezinfekcionog sredstva i kontaktno vreme važni su faktori u praćenju efekata tretmana vode.

Sa aspekta procesa koagulacije i flokulacije, većina bakterija i protozoa se može posmatrati kao čestice, dok se većina virusa razmatra kao koloidne organske čestice (*LeChevallier i Au, 2004*). U konvencionalnom procesu tretmana vode, hemijska koagulacija je vrlo važna u uklanjanju patogeno. Hemijski koagulant destabilizuje mikrobiološke čestice (neutralizacijom ili redukovanjem površinskog naelektrisanja i povezivanje u čestice flokula) i omogućava česticama da dođu u kontakt jedna sa drugom. Procesom flokulacije formiraju se agregati sa dovoljnom brzinom taloženja da bi bili uklonjeni u sedimentacionom bazenu. Na pravi način postavljenim performansama procesa koagulacije, flokulacije i sedimentacije postiže se 1-2 log uklanjanja bakterija, virusa i protozoa. Konvencionalni tretman je varijabilan, srednje vrednosti uklanjanja mikrobioloških parametara za koagulaciju i sedimentaciju rangirane su u skali od 27 do 74% za viruse, 32 do 87% za bakterije (ukupni koliformi ili fekalne streptokoke) (*Gimbel i Clasen, 1998*). Korišćenjem JAR testa, *Bell i sar. (1998)* postigli su 1-2 log uklanjanja bakterija (*E. coli* i *Clostridium perfringens spore*) i protozoa (*Giardia* ciste i *Cryptosporidium* oociste). Ustanovili su da je koagulant na bazi gvožđa neznatno efikasniji u odnosu na aluminijum-hidroksid ili polialuminijum-hlorid. Takođe, zaključeno je da kvalitet vode u odnosu na vrstu koagulanta ima veći uticaj na efikasnost uklanjanja. Uslovi koagulacije (doza, pH, temperatura, alkalitet, mutnoća, sadržaj i vrsta organskih materija) utiču na efikasnost uklanjanja, sa nešto višim stepenom redukcije mikrobioloških parametara na pH vrednosti optimalnoj za uklanjanje ukupnog organskog ugljenika (npr. pH 5-6,5). Upotreba hlora ili ozona u predtretmanu vode obezbeđuje uklanjanje čestica sedimentacijom i filtracijom (*LeChevallier i Au, 2004*).

U uslovima konvencionalnog tretmana vode, sedimentacionom procesu predhodi koagulacija/flokulacija i praćen je filtracijom. Step en uklanjanja suspendovanih materija i mutnoće tokom procesa sedimentacije nalazi se u opsegu od 50-90% (najčešće od 60-80%) u zavisnosti od prirode čestica, stepena predtretmana i dizajna taložnika (*USEPA, 1999*). Primenom lamelnog taložnika postiže se veći stepen redukcije suspendovanih materija i mutnoće vode usled manjeg rastojanja između samih čestica pri čemu dolazi do njihovog taloženja u vodi. Primarna funkcija procesa sedimentacije ili bistrenja je redukcija opterećenja vode česticama pre odlaska na filtere i na taj način produženje rada filtera.

#### 4. 1. 2. Efikasnost filtracije u tretmanu vode

Filtracija se smatra integralnom komponentom u procesu tretmana vode za uklanjanje čestica, uključujući mikroorganizme, alge, koloidna huminska jedinjenja, viruse, suspendovane čestice gline. Konvencionalna filtracija se definiše kao „serija” procesa uključujući koagulaciju, flokulaciju, taloženje i filtraciju, kojima se postiže uklanjanje čestica. Filteri sačinjeni od granulovanog materijala (pesak, antracit, magnetit, itd.) efektivno se koriste u uklanjanju čestičnih materijala. Redosled procesa u tretmanu vode: koagulacija/flokulacija, taloženje, filtracija najvažniji je segment u konvencionalnom tretmanu vode. Faktori koji utiču na proces filtracije su: veličina čestica, distribucija veličine granulovanog medijuma, brzina filtracije, površinska svojstva filtera, površinski pritisak.

Klasifikacija filtera je izvršena na: brzi peščani filteri; filteri pod pritiskom; spora peščana filtracija. Brzi peščani filteri su najčešće korišćena vrsta filtera pri čemu se koriste različite vrste ispune. Svakako, primarni medijum je pesak. U pojedinim slučajevima, pesak je iste granulacije, no, mnogo češće se u praksi koriste medijumi čije se čestice razlikuju po sastavu, veličini i gustini. Filteri sa više od jedne vrste i veličine ispune su dvomedijumski filteri, mešanih medijuma, višemedijumski filteri.

Brza filtracija je klasifikovana nivoom predtretmana. Najvažniji faktori koji određuju zahtevan nivo predtretmana su kvalitet sirove vode, prednost i operativna korisnost (*Crittenden i sar., 2005*). Klasifikacija brze filtracije na osnovu nivoa predtretmana:

- » Konvencionalna filtracija: predtretman se sastoji od koagulacije, flokulacije i bistrenja. Zauzima značajno mesto jer omogućava tretiranje vode različitog kvaliteta i brzih promena u kvalitetu. Može se koristiti za skoro sve površinske vode, čak i za one čija je mutnoća viša od 1000 NTU.
- » Direktna filtracija: predtretman se sastoji od koagulacije, flokulacije, bez bistrenja vode. Pogodna za površinske vode koje nemaju visoku ili varijabilnu vrednost mutnoće (<15 NTU).
- » „In-lajn” filtracija: predtretman uključuje dodatak koagulant, sporednu flokulaciju. Čestice koje napuštaju filter su destabilizovane, ali je sproveden proces agregacije (rast flokula) redukovano. Destabilizovane čestice se talože i vezuju za filtersku ispunu ili predhodno istaložene čestice. Primenuje se za vodu sa niskom vrednošću mutnoće (<10 NTU).
- » Dvostepena filtracija: predtretman se sastoji od dodatka koagulant i praćena je dvostepenom filtracijom. Prvi stepen filtracije je krupnim medijumom (tzv. sirov filter). Predlaže se za površinske vode sa mutnoćom manjom od 100 NTU.

Ciklus rada brzih filtera odvija se u dve faze, od kojih je prva faza filtracije tokom koje dolazi do akumulacije čestica i faze pranja filtra tokom koje se akumulisan materijal ispira iz sistema. Tokom faze filtracije, voda ima silazni tok kroz filtersku ispunu i čestice se sakupljaju u okviru is-



pune. Filtracioni deo filtracionog ciklusa najčešće traje od jednog do četiri dana. Tokom faze pranja filtra, protok vode je suprotan od protoka u fazi filtracije u cilju uklanjanja čestica koje su se nakupile u filtracionom medijumu. Efikasno uklanjanje ovakvih čestica je ključna komponenta sistema brze filtracije.

Tipični parametri kontrole filtracije su: stepen opterećenja filtera; dužina rada filtera; pad pritiska; mutnoća filtrirane vode; brzina i trajanje pranja filtera. Performanse filtera zavise u velikoj meri od karakteristika čvrstih čestica koje sa vodom dolaze na filter i osobina samog filtera.

Brzina filtracije brzih filtera kreće se od 5-15 m/h, pri čemu su filteri visokog stepena brzine oni čija brzina dostiže 33 m/h (*Crittenden i sar., 2005*).

Različiti filtracioni procesi se koriste u tretmanu vode za piće. Filtracija predstavlja koenzistentnu i efektivnu barijeru za mikrobiološke patogene. Spektar veličine pora filterskog medijuma vrlo je bitan za razumevanje mehanizama uklanjanja, njihove uspešnosti, kao i za razvoj strategija za uklanjanje mikroorganizama različitim filtracionim procesima. Uklanjanje patogena filtracijom kroz granulisanu medijum odvija se kroz dva koraka: transport čestica iz suspenzije u filterski medijum, praćeno vezivanjem čestica za medijum. Transport zavisi od fizičkih i hidrodinamičkih osobina sistema. Sistem transporta uključuje: difuziju, vezivanje i sedimentaciju. Faktori kao što su gustina mikroorganizama, veličina i dubina filterskog medijuma, brzina filtracije, imaju uticaj na efikasnost transporta. U slučaju pokretnih mikroorganizama, dopunski mehanizam je aktivno kretanje ćelija (*Hozalski i Bouwer, 1998*). Neželjena interakcija između čestica i filterskog medijuma može se izbeći pri čemu se čestice vezuju za medijum. Nakon perioda rada filtera i njegovog pranja a pre nego što se postigne stabilan nivo rada, prolazak patogena tokom tog perioda je veoma visok. Različite strategije se koriste u minimiziranju ovog efekta: odbacivanje inicijalne filtrirane vode; spor start; odložen start (ostavljanje filtra inaktivnim u toku perioda koji prati pranje filtra, pre nego što se pusti u rad). U tabeli 10 dat je pregled monitoring programa u kontroli hazarda kada su u pitanju filteri sa granulovanom medijskom ispunom.

**Tabela 10. Elementi kontrole hazarda za filtere sa granulisanim medijumom**

Potencijalna kontrolna strategija	Mere kontrole
Monitoring procesne kontrole	kontinualno merenje mutnoće; brzina protoka vode; povećanje pritiska
Minimiziranje tačke proboja	odbacivanje filtrata; spori početak rada filtera; sleganje filterskog medijuma posle pranja;
Minimiziranje promena u brzini filtracije	brzina opterećenja površine; efikasno uklanjanje mulja; merenje mutnoće i ostalih procesnih parametara
Efikasno pranje filtera	rastresanje medijuma vazduhom ili mehaničkim sredstvima

Kao što je napomenuto u predhodnom poglavlju, hemijska koagulacija se koristi pre filtracije u cilju destabilizacije čestica, pri čemu je ovaj korak vrlo važan faktor u određivanju filtracione efikasnosti. *Nieminski i Ongerth (1995)*, ispitivali su uklanjanje *Cryptosporidium oocista* i *Giardia cista* pri čemu je korišćen dvomedijumski filter (antracit i pesak). *Giardia* i *Cryptosporidium* su efikasno uklonjeni kada se uslovima koagulacije produkovala filtrirana voda niske mutnoće (0,1-0,2 NTU).

#### 4. 1. 3. Primena aktivnog uglja u prahu u uklanjanju mikropolutanata

U tehnologiji pripreme vode za piće, aktivni ugalj se najčešće primenjuje na kraju procesa, ali se kao aktivan ugalj u prahu može primenjivati i na početku procesne šeme, tj. pre procesa koagulacije (Tamaš, 2002).

Adsorpcija se u tretmanu vode najčešće koristi za kontrolu mirisa i ukusa, kao i za uklanjanje sintetičkih organskih jedinjenja, toksičnih metala i hlora. Sorpcija je proces reverzibilnog fizičko-hemijskog vezivanja supstance za sorpciono sredstvo (aktivan ugalj). Mehanizam kontrole sorpcije zavisan je od fizičkih procesa, elektrostatičkih privlačenja (dipol-dipol interakcija, disperzionih interakcija, vodonične veze) ili hemisorpcije. Upotreba AUP se u tretmanu vode za piće u većini slučajeva koristi kada je potrebno ukloniti jedinjenja koja prouzrokuju miris i ukus vode i za tretman vode sa sezonskim promenama u kvalitetu. Jedna od prednosti upotrebe AUP u odnosu na GAU je mogućnost promene doze uglja u skladu sa promenama u kvalitetu vode. To svakako zahteva frekventni monitoring kvaliteta vode. Pored toga, AUP se može primenjivati periodično (kada je potrebno) u konvencionalnom tretmanu vode za piće sa minimalnim novčanim ulaganjima (Crittenden i sar., 2005). Može se upotrebljavati tokom letnjih meseci za površinske vode koje sadrže jedinjenja prouzrokuje neprijatnog mirisa vode i koje su posledica cvetanja algi. Njegova upotreba je u pojedinim slučajevima opravdana tokom prolećnih meseci, kada su aktuelna spiranja hemijskih polutanata (pesticida).

Generalno, 90% čestica AUP je manje od 0,05 mm. AUP se dodaje vodi u obliku suspenzije, pri čemu doze ugljenika koje se najčešće primenjuju variraju između 10-50 g/m<sup>3</sup> (Hutzinger, 1995). Dodatak AUP pre doziranja flokulanta omogućava adsorpcionu kinetiku jer se čestice AUP ne inkorporiraju odmah u flokule. Nedostatak se ogleda u povećanoj adsorpcionoj kompeticiji sa jedinjenjima koja mogu biti uklonjena flokulacijom. Kompeticija može biti izuzeta doziranjem AUP posle tanka sa brzim mešanjem jer se prirodne organske supstance mogu delimično ukloniti flokulacijom (Sonthheimer i sar., 1988).

Primena AUP u uklanjanju mikropolutanata zavisi od vrste i koncentracije prirodnog fona organskih jedinjenja, adsorbabilnosti mikropolutanata i njihove koncentracije. Važan faktor za dobro postavljen sistem u kome se primenjuje AUP je kontaktno vreme. U vezi sa veličinom sitnih čestica i velikom specifičnom površinom, stabilno stanje mora biti brzo postignuto intenzivnim mešanjem. Kontaktno vreme potrebno za dostizanje ravnoteže zavisi od veličine čestica AUP i veličine molekula mikropolutanata. Opadanjem veličina čestica AUP i kontaktno vreme za dostizanje ravnoteže opada. Povećanjem veličine molekula, difuzija u pore je odložena i samim tim je potrebno duže kontaktno vreme.

Iskoristiv kapacitet AUP za pojedine mikropolutante opada sa povećanjem koncentracije rastvorenog organskog ugljenika u vodi koja se tretira. Pored toga, inicijalna koncentracija mikropolutanata u sirovoj vodi ima značajan uticaj na izotermu. Sa niskom koncentracijom pesticida u sirovoj vodi, samo nekoliko procenata adsorpcionih mesta na površini ugljenika okupirano je mikropolutantima, dok je veći broj blokiran huminskim supstancama. Svakako, primena AUP pokazala se kao ekonomična za uklanjanje pojedinih pesticida.

AUP se pored GAU uspešno koristi za redukciju nepoželjnog mirisa i ukusa vode (Gammie i Giesbrecht, 1986; Graese i sar., 1987). Pojedini objavljeni rezultati ukazali su na granicu detekcije ljudskom percepcijom geosmin-a (4 ng/l) i MIB-a (9 ng/l), pri čemu se podrazumeva da ciljevi tretmana vode treba da budu postavljeni tako da se dobije kvalitet vode sa datim komponentama is-



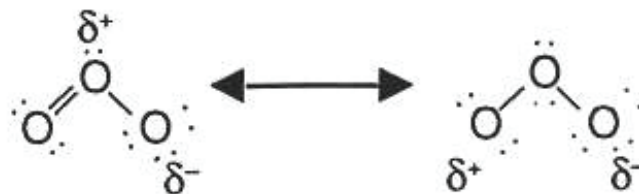
pod granica detekcije (McGuire i sar., 1981). Graham i sar. (2000) ukazali su na negativan uticaj hlor i kalijum-permanganata kao sredstava za dezinfekciju na efikasnost uklanjanja datih jedinjenja primenom AUP. Ustanovljen je veći uticaj ukoliko se oksidant dodaje simultano sa AUP. Efikasnost uklanjanja MIB opala je za 50-70%, a geosmina 20-40%. Lalezary i sar. (1984) su takođe vršili istraživanja na uklanjanju geosmin-a i MIB-a iz vode. Primenjene doze AUP kretale su se od 5 do 23 mg/l, a sadržaj ovih komponenata u vodi se smanjio od 66 ng/l do nekoliko ng/l. Yagi i sar. (1988) pronašli su da je potrebna doza AUP viša od 100 mg/l kako bi se uklonilo 100 ng/l geosmina.

#### 4. 1. 4. Primena ozona u cilju dezinfekcije/hemijske oksidacije

Prva saznanja o ozonu vezuju se za 1840. godinu i nemačkog hemičara C. F. Schonbein koji je do tada nepoznatom mirisu dao naziv ozon (od grčke reči *ozein*-miris). Dvadeset godina kasnije otkriveno je da tada nova supstanca-ozon predstavlja triatomski alotrop kiseonika. 1856. godine Tomas Andrews je pokazao da se ozon formira samo iz kiseonika, a 1863. godine Soret je uspostavio vezu između kiseonika i ozona ustanovljavajući da tri zapremine kiseonika produkuje dve zapremine ozona.

Ozon je jak oksidant koji ima sposobnost reakcije u mnogim hemijskim reakcijama sa organskim i neorganskim jedinjenjima.

Analizom elektronske strukture, ustanovljeno je da molekul ozona reaguje kao dipol (elektrofilni i nukleofilni agens). Na slici 7 prikazana je rezonantna struktura ozona.



Slika 7. Rezonantna struktura ozona (Langlais i sar., 1991)

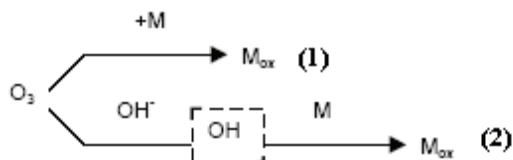
Primena ozona u tretmanu voda je našla mesto u dezinfekciji i oksidaciji (kontrola mirisa i ukusa vode, obezbojavanje, eliminacija mikropolutanata itd.) ili kombinaciji oba procesa (Camel i Bermond, 1998; Gottschalk i sar., 2000). Poređenjem ozona sa ostalim dezinfekcionim sredstvima, ističe se mogućnost njegove dekompozicije u hidroksilne radikale ( $\text{OH}^\circ$ ), jake oksidante u vodenoj sredini. Ozon je vrlo selektivan oksidant za razliku od  $\text{OH}^\circ$  koji reguju brže sa velikim brojem rastvorenih jedinjenja u vodi (Langlais i sar, 1991; Facile i sar., 2000). Za reakcije sa ozonom, izmereno je više od 500 konstanti brzina reakcije, dok je za reakcije sa  $\text{OH}^\circ$  baza podataka izmerenih konstanti brzina reakcije mnogo šira (sadrži nekoliko hiljada konstanti) (von Gunten, 2003).

Primenom ozona, proces dezinfekcije i oksidacije se može odvijati simultano. Optimizacija ova dva procesa je neophodna u slučaju oksidacije ozonom jedinjenja koja su na njegovo dejstvo rezistentna, što navodi na zaključak da je do oksidacije došlo transformacijom ozona u  $\text{OH}^\circ$ , prouzrokujući negativan uticaj na proces dezinfekcije.

Hemizam ozona u velikoj meri za osnovu ima njegovu izraženu elektrofilnu prirodu. U vodenom rastvoru, ozon reaguje sa različitim komponentama (M) na sledeći način (*Langlais i sar., 1991*):

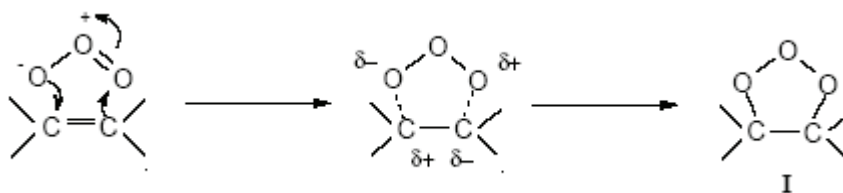
- » direktnom reakcijom sa molekularnim ozonom i
- » indirektnom reakcijom sa radikalima koji se formiraju dekompozicijom ozona u vodi.

Osnovne reakcije ozona u vodi ilustrovane su na slici 8.

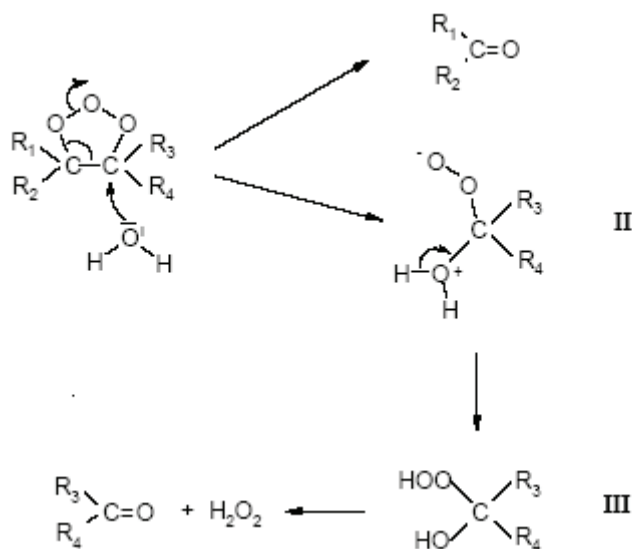


Slika 8. Reaktivnost ozona u vodenom rastvoru (1-direktna reakcija; 2-indirektna reakcija)

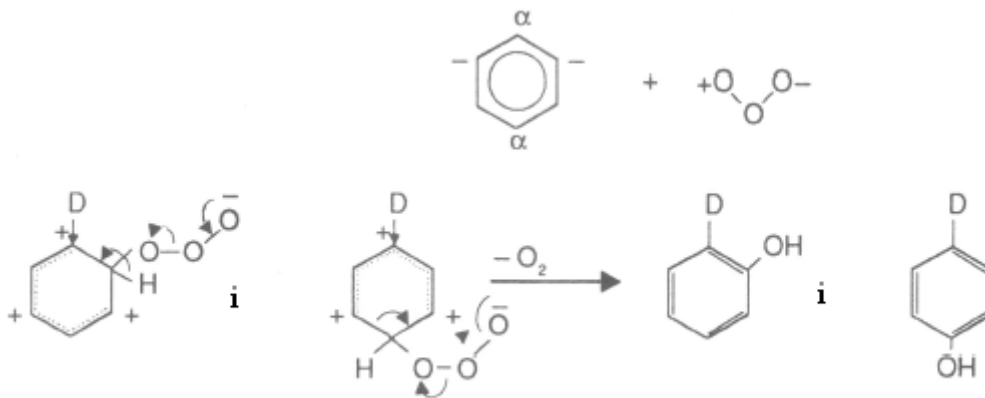
Reaktivnost molekulskog ozona u skladu sa njegovom strukturom podrazumeva sledeće mehanizme: ciklo-adicija; elektrofilne reakcije, nukleofilne reakcije. Mehanizmi reakcija prikazani na slikama od 9-11.



Slika 9. Ciklo-adicija ozona na nesaturisane veze



Slika 10. Criegee mehanizam



Slika 11. Elektrofilna reakcija ozona sa aromatičnim jedinjenjima

Generalno, reakcije molekularnim ozonom su visoko selektivne i limitirane na nesaturisana alifatična i aromatična jedinjenja i specifične funkcionalne grupe.

Ozon je nestabilan u vodi. Raspad ozona u prirodnim vodama karakteriše brza, inicijalna reakcija raspada ozona praćena drugom fazom prema kojoj se ozon raspada u vodi prema kinetičkoj reakciji prvog reda. Mehanizam i kinetika elementarnih reakcija ozona do sada je istraživana u brojnim studijama (Staehelein i sar., 1984; Tomiyasu i sar., 1985; Sehested i sar., 1991; Sehested i sar., 1998). U zavisnosti od kvaliteta vode, vreme poluraspada ozona je različito. Smatra se da je vreme poluraspada ozona ispod 60 minuta na neutralnoj pH vrednosti (Hoigné, 1998; Stettler i sar., 1998). Kinetika dekompozicije ozona je vrlo složena. U cilju pojednostavljenja, dekompozicija se može podeliti u dve osnovne faze: inicijalna faza sa vremenom poluraspada manjim od dvadeset sekundi i druga faza sa vremenom poluraspada između trideset sekundi i šezdeset minuta (lančane reakcije raspada ozona date su u daljem tekstu) (Buffle i sar., 2006).

Druga faza je do sada intenzivno bila istraživana (Lesko i sar., 2004; von Gunten i sar., 2006). Opadanje koncentracije ozona sa vremenom može uspešno biti fitovano empirijskom reakcijom prvog reda. Široko prihvaćen model ukazuje na činjenicu da je dekompozicija ozona inicirana reakcijom sa HO<sup>•</sup> ili HO<sup>2•-</sup>, sa verovatnoćom generisanja HO<sup>•</sup>. Hidroksilni radikali reaguju sa organskim materijama pri čemu dolazi do produkcije superoksida, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Superoksidi reaguju sa ozonom pri čemu nastaje ozonid-radikal, O<sub>3</sub><sup>•-</sup>, koji se odmah raspada u HO<sup>•</sup> (Hoigné, 1998). Mehanizam je poznat kao „autokatalitička dekompozicija ozona”.

Elovitz i sar. (2000) su ustanovili Rct vrednost ( $R_{ct} = \int [HO^{\bullet}] dt / [O_3]$  dt, odnos izloženosti hidroksilnim radikalima i izloženosti ozonu) za inicijalnu i drugu fazu dekompozicije ozona (pojednostavljen grafički prikaz dat je na slici 12). Rezultati su ukazali na značajno višu relativnu koncentraciju HO<sup>•</sup> tokom inicijalne faze. Istraživanja i publikovani podaci kinetike ozona u inicijalnoj fazi nisu do sada pronađeni.



Slika 12. Ozon u prirodnoj vodi

Stabilnost rastvorenog ozona je pod uticajem pH vrednosti, UV zraka, koncentracije ozona, koncentracije „hvatača” radikala (inhibitora radikalnih reakcija). Brzina reakcije dekompozicije ozona merena u prisustvu inhibitora radikalnih reakcija, koji sprečavaju sekundarne reakcije, izražava se kinetičkom jednačinom pseudoprvo reda. pH vrednost vode je vrlo važan parametar obzirom da hidroksidni joni iniciraju dekompoziciju ozona prema sledećim reakcijama (von Gunten, 2003):

$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	$k = 70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(1)
$O_3 + OH^{2-} \rightarrow {}^0OH + O_2^{0-} + O_2$	$k = 2,8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(2)
$O_3 + O_2^{0-} \rightarrow O_3^{0-} + O_2$	$k = 1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(3)
pH $\approx 8$ : $O_3^{0-} + H^+ \leftrightarrow HO_3^0$	$k^{+i} = 5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; $k^{-} = 3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	(4a)
$HO_3^0 \rightarrow {}^0OH + O_2$	$k = 1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4b)
pH $> \approx 8$ : $O_3^{0-} \leftrightarrow O^{0-} + O_2$	$k^{+} = 2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; $k^{-} = 3.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$	(5)
$O^{0-} \rightarrow {}^0OH + OH^-$	$k = 10^8 \text{ s}^{-1}$	(6)
${}^0OH + O_3 \rightarrow HO_2^0 + O_2$	$k = 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} - 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(7)

U skladu sa reakcijama (1) i (2) inicijacija dekompozicije ozona može biti značajno ubrzana povećanjem pH vrednosti ili dodatkom vodonik-peroksida. Ova promena je osnova unapređenih procesa oksidacije. Reakcija (7) je brz i važan proces za vode sa niskim sadržajem inhibitora (niske vrednosti rastvorenog orhanskog ugljenika, alkaliteta) koji vodi potrošnji ozona i  $OH^0$  i snižavanju kapaciteta oksidacije u sistemu. Podaci o konstantama brzine ove reakcije su oprečni u literaturi i variraju između:  $k = 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  i  $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Staelin i Hoigné, 1982; Sehested i sar., 1984).

#### 4. 1. 4. 1. Oksidacija organskih jedinjenja ozonom

Kinetika reakcije organskih jedinjenja sa ozonom ustanovljena je za nekoliko stotina jedinjenja (Neta i sar., 1988; Yao i Haag, 1991). U tabeli 11 date su konstante brzina reakcija drugog reda oksidacije selektovanih prirodnih i antropogenih mikropolutanata sa ozonom i  $OH^0$  kao i vreme poluraspada jedinjenja (pri koncentraciji ozona od 1 mg/l i pH 7).

**Tabela 11.** Kinetika oksidacionih reakcija organskih jedinjenja sa ozonom i OH<sup>o</sup>

jedinjenje	$k_{O_3}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$	$k_{OH}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
P R O D U K T I   A L G I			
geosmin	<10	>1h	8,2x10 <sup>9</sup>
MIB	<10	>1h	~3x10 <sup>9</sup>
Mikrocistin-LR	3,4x10 <sup>4</sup>		
P E S T I C I D I			
atrazin	6	96 min.	3x10 <sup>9</sup>
alahlor	3,8	151 min.	7x10 <sup>9</sup>
karbofuran	620	56 s	7x10 <sup>9</sup>
endrin	<0,02	>20 dana	1x10 <sup>9</sup>
metoksihlor	270	2 min.	2x10 <sup>9</sup>
G O R I V A   ( A D I T I V I )			
benzen	2	4,8 h	7,9x10 <sup>9</sup>
toluen	14	41min.	5,1x10 <sup>9</sup>
o-ksilen	90	6,4 min	6,7x10 <sup>9</sup>
MTBE	0,14	2,8 dana	1,9x10 <sup>9</sup>
t-BuOH	~3x10 <sup>-3</sup>	133 dana	6x10 <sup>8</sup>
etanol	0,37	26 h	1,9x10 <sup>9</sup>
D E Z I N F E K C I O N I   N U S P R O D U K T I			
hloroform	≤0,1	≥100 h	5x10 <sup>7</sup>
bromoform	≤0,2	≥50 h	1,3x10 <sup>8</sup>
jodoform	<2	>5 h	7x10 <sup>9</sup>
trihloroacetat	<3x10 <sup>-5</sup>	36 god.	6x10 <sup>7</sup>

Brzina reakcije organskih mikropolutanata je prema dosadašnjim istraživanjima usko povezana sa strukturom ovih jedinjenja. Geosmin i MIB, produkti metabolizma algi, u svojoj strukturi sadrže saturisan prsten za čega se smatra da je osnovni razlog njihove spore i teške oksidacije ozonom. Vrednost konstante brzine reakcije ovih jedinjenja sa OH<sup>o</sup> ukazuje na veću brzinu reakcije, pa se pretpostavlja da se primenom unapređenih procesa oksidacije postiže njihova potpuna oksidacija (*von Gunten i sar., 2006*). Mikrocistin-LR, toksičan produkt cijanobakterija sadrži u svojoj strukturi dvostruke veze i amino grupe pa se proces oksidacije vrši uz visoku vrednost konstante brzine reakcije,  $k = 3,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (*Gupta, 1988; Shawwa i Smith, 2000*).

Najmanja reaktivnost od selektovanih pesticida sa ozonom dokazana je za endrin, ciklično jedinjenje sa hlоро-supstituisanom dvostrukom vezom. Konstante brzina reakcije ostalih pesticida ukazuju da atrazin i alahlor sporo reaguju sa ozonom, za razliku od karbofurana sa dominantnom amino grupom.

Ispitivanja uticaja ozona na goriva i njihove aditive, ukazuju na povećanje reaktivnosti benzena, toluena, etilbenzena i ksilena (BTEX) sa povećanjem stepena supstitucije na metil-grupama. Dok su benzeni relativno nereaktivni, ksileni u zavisnosti od pozicije supstitucije pokazuju veću reaktivnost (Hoigné i Bader, 1983). Za supstituisane benzene, reakcija ozona sa aromatičnim prstenom je visoko elektrofilna i selektivna. Elektron-donor grupa aromatičnog prstena povećava brzinu reakcije sa ozonom. Povećanjem broja aromatičnih prstena (benzen→naftalen→fenantren) povećava se reaktivnost ovih komponenti. Naftalen reaguje 1500 (Hoigné i Bader, 1983), fenantren 10 000 (Trapido i sar., 1994) puta brže od benzena. Metil-tercbutiletar (MTBE) i tercijarni butanol (t-BuOH) kao aditivi goriva pokazuju malu reaktivnost sa ozonom (Acero i sar., 2001). Ova pojava je ustanovljena kao tipična za saturisane ugljovodonike, u prvom redu etre i terc-butil grupe.

Tokom procesa ozonizacije, formira se niz nusprodukata nastalih oksidacijom prirodnih organskih materija: aldehidi, ketoni, keto aldehidi, karboksilne kiseline, keto kiseline, alkoholi i estri (Sehested i sar., 1998; Stettler i sar., 1998). Za mnoge od polarnih neisparljivih nusprodukata još uvek nisu dovoljno razvijene analitičke metode. Iako su dosadašnja ispitivanja uloge ozona i OH<sup>°</sup> u formiranju organskih nusprodukata i kinetike njihovog nastanka tokom ozonizacije sistematizovana do određene mere, pojedini podaci ukazuju da se organski nusprodukti formiraju tokom inicijalne faze procesa ozonizacije (Czapski, 1999). Većina nastalih nusprodukata lako podležu biodegradaciji i utiču na povećanje koncentracije asimilirajućeg organskog ugljenika (Elovitz i sar., 2000). Veliki broj fabrika za tretman vode primenjuje biološku filtraciju nakon ozonizacije za vode koje sadrže aproksimativno >1 mg/l rastvorenog organskog ugljenika u cilju zaštite distributivnog sistema (Acero i von Gunten, 2000).

#### 4. 1. 4. 2. Efekat predozonizacija na proces koagulacije

Ozonizacija je u pojedinim slučajevima primaran korak u tretmanu vode za piće (predozonizacija) i njena prednost u odnosu na predhlorisanje se ogleda u nastanku manjeg broja dezinfekcijskih nusprodukata, što je od velikog značaja pri pripremi površinskih voda iz akumulacija. Pored toga, procesom predozonizacije, uspešno se može regulisati organoleptički kvalitet vode (Agbaba, 2002). Mikroflokulacioni, koagulacioni efekti ozona u tretmanu vode dokazani su kroz niz istraživanja (Jekel, 1994; Edwards i Benjamin, 1991; Rechko i sar., 1991) u kojima je ukazano na značaj uticaja predozonizacije na proces koagulacije. Naime, ozon utiče na ponašanje čestica prisutnih u vodi, pri čemu dolazi do promena u distribuciji veličine čestica, formiranja koloidnih čestica od „rastvorenih” organskih materija, efikasnog uklanjanja TOC i mutnoće u toku naknadne flotacije, sedimentacije ili filtracije. Na taj način se smanjuje potreba za koagulantom naophodna za postizanje željene mutnoće i koncentracije TOC u efluentu i povećava brzina taloženja formiranih flokula što produžava vreme rada filtera.

Oksidanti, posebno ozon, prema rezultatima pojedinih istraživanja, unapređuju efikasnost koagulacije i flokulacije (USEPA, 1999), Međutim, objavljeni su i rezultati (Tobiason i sar. (1992)) u kojima nisu dokazani pozitivni efekti oksidacije na proces bistrenja vode. Osnovni razlog unapređenja procesa koagulacije predhodnom oksidacijom još uvek nije do kraja poznat, ali se prihvataju sledeće mogućnosti kao objašnjenja:

- » oksidacija organskih materija u polarnije forme;
- » oksidacija metalnih jona u nerastvorne komplekse;
- » promena strukture i veličine suspendovanih čestica.



Ozon sam po sebi nije koagulant. On se koristi u kombinaciji sa ostalim koagulantima (aluminijumom, feri-hloridom, polialuminijum-hloridom). U većini slučajeva, ozonizacija ne omogućava redukciju čestica na optimalnoj dozi koagulanta, ali postoji mogućnost redukcije čestica pri ekonomičnijoj dozi koagulanta.

Prema *Tobiason i sar. (1992)* prednost predozonizacije ili ozon-indukovane destabilizacije čestica u razmatranju uticaja ozonizacije na proces koagulacije podrazumeva smanjenje potrebe za koagulantom, povećanje dužine rada filtera, precipitaciju prirodnih organskih materija, povećanje TOC/DOC i smanjenje produkcije mulja. Ozon generalno ima primaran ili ne-koagulišući efekat i sekundaran ili koagulišući efekat. Najvažniji mehanizmi efekta ozona na koagulaciju u prirodnim vodama:

- » povećanje koncentracije oksigenovanih funkcionalnih grupa;
- » povećanje broja karboksilnih kiselih grupa može dovesti do kompleksiranja sa kalcijumom i na taj način direktnog taloženja organskih materija. Kompleksiranje se dešava vezivanjem metalnog jona sa jednim ili više molekula ili liganada;
- » ozonizacijom POM formiraju se meta-stabilne organske materije koje mogu podleći reakcijama polimerizacije. Polimeri potpomažu flokulaciju spontanim taloženjem, adsorbicijom na ostale površine ili spajanjem čestica zajedno;
- » ozon oksiduje organo-metalne komplekse i oslobađa metalne jone ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Jednom oslobođeni ovi joni u rastvor mogu spontano formirati metalne koagulate;
- » ozon pokazuje snažan efekat na vode sa visokom koncentracijom ćelija algi. Ozon može da prouzrokuje liziju i destrukciju zida ćelija algi, oslobađajući različite biopolimere koji lakše podležu koagulaciji, filtraciji ili flotaciji.

Svakako, glavni efekti ozona na proces koagulacije (bolje uklanjanje POM, duži rad filtera, redukovana potrošnja koagulanta, efikasnije uklanjanje čestica, smanjenje akumulacije mulja) u velikoj meri zavisi od kvaliteta vode koja se tretira. Samim tim, teško je doneti zaključke bez karakterizacije sirove vode.

Kontroverzni su rezultati dosadašnjih istraživanja oko toga kada se ozon koristi u svrhu pospešivanja koagulacije rezultujući u boljem uklanjanju čestica, ili još važnije, rezultujući u promeni distribucije veličine čestica u čestice većeg prečnika. Ova razmatranja mogu biti bazirana na prirodi sirove vode i procesu tretmana koji se koristi. Generalno, niža doza ozona, najčešće ispod 1,5 mg/l potpomaže proces agregacije čestica tako da one mogu lakše biti uklonjene sedimentacijom ili flotacijom.

Za razliku od zaključaka koji ukazuju na pozitivne i značajne efekte predozonizacije na proces koagulacije, *Schneider i Tobiason (2000)* navode da ukoliko je predozonizacija deo fabrike za tretman vode, dizajn sistema za ozonizaciju treba da bude fokusiran na primarnim korisnim ciljevima: oksidaciji, dezinfekciji, kontroli dezinfekcionih nusprodukata i kontroli mirisa i ukusa, pre nego na sekundarnim beneficijama kao što je efekat ozona na koagulaciju i filtraciju.

#### 4. 1. 4. 3. Dezinfekcija ozonom i Ct koncept

Novija istraživanja fokusirana su na primeni predozonizacije u dezinfekciji vode. Pojedini patogeni (*Cryptosporidium parvum* oociste) pokazali su relativno visoku rezistenciju na inaktivaciju uobičajenim dezinfektantima kao što su hlor ili monohloramin. Jedna od potencijalnih mogućnosti

prevazilaženja ovog problema je uvođenje sekvencione dezinfekcije pri određenim, nižim temperaturama i pH vrednosti vode.

U toku procesa hemijske dezinfekcije u tretmanu vode za piće dolazi do formiranja neželjenih dezinfekcionih nusprodukata koji pokazuju potencijal za pojavom hronične toksičnosti (WHO, 1990). Tabela 12 sadrži dezinfekcione nusprodukte potencijalno prisutne u tretiranoj/dezinfikovanoj vodi (WHO, 2004).

*Tabela 12. Nusprodukti dezinfekcije prisutni u vodi nakon primenjenog procesa dezinfekcije*

Dezifektant	Značajni organohalogeni produkti	Značajni neorganski produkti	Značajni nehalogeni produkti
hlor/hipohlorna kiselina	THM, halosirćetne kiseline, hloralhidrat, hloropikrin, hlorofenoli, N-hloramini, halofuranoni, bromohidriini	hlorati (najviše iz upotrebe hipohlorita)	aldehidi, cijanoalkanske kiseline, alkanonske kiseline, benzen, karboksilne kiseline
hlor-dioksid		hlorit, hlorat	nepoznati
hloramin	haloacetonitrili, cijanogen hlorid, organski hloramini, hloramino kiseline, hloral hidrat, haloketoni	nitrat, nitrit, hlorat, hidrazin	aldehidi, ketoni
ozon	bromoform, monobromsirćetna kiselina, dibromosirćetna kiselina, dibromoaceton, cijanogen bromid	hlorat, jodat, bromat, vodonik-peroksid, hipobromna kiselina, epoksidi, ozonati	aldehidi, ketokiseline, ketoni, karboksilne kiseline

Među istraživačima je još uvek aktuelna debata o poređenju važnosti dezinfekcionih nusprodukata i rizika od pojave bolesti prouzrokovanih potencijalno prisutnim patogenima u njoj. Novija istraživanja preporučuju praćenje formiranja nusprodukata u toku procesa dezinfekcije u cilju procene njene efikasnosti (von Gunten i sar., 2001). Ovaj koncept ima za osnovu činjenicu da se koncentracija nusprodukata povećava sa poznatom funkcijom sa povećanjem izloženosti dezifektantu ( $Ct$ ). Obzirom da je log efikasnosti dezinfekcije proporcionalan dezinfekcionoj izloženosti ( $Ct$ ), merenje koncentracije nusprodukata dezinfekcije omogućava izračunavanje stepena inaktivacije određenih mikroorganizama. Svakako, treba uzeti u obzir da se efikasnost dezinfekcije meri u logaritamskoj skali za razliku od linearne skale formiranja nusprodukata, pri čemu se hidraulika reaktora mora uzeti u obzir. U tabeli 13 dat je prikaz uticaja parametara dezinfekcije na inaktivaciju patogena i formiranje nusprodukata dezinfekcije.

*Tabela 13. Zavisnost inaktivacije patogena i formiranja nusprodukata dezinfekcije od parametara procesa dezinfekcije*

Parametar dezinfekcije	Tipičan uticaj na inaktivaciju patogena	Tipičan uticaj na formiranje nusprodukata dezinfekcije
Vrsta dezifektanta	Zavisí od inaktivacione efikasnosti	Zavisí od reaktivnosti dezifektanta
Jačina dezifektanta	Jači dezifektant, brži dezinfekcioni proces	Jači dezifektant, veća količina nusprodukata

nastavak tabele 13 >

Doza dezinfektanta	Povećanje doze dezinfektanta povećava brzinu dezinfekcije	Povećanje doze dezinfektanta povećava brzinu formiranja nusprodukata
Vrsta organizma	Osetljivost na dezinfekciju varira u skladu sa grupom patogena	Bez
Kontaktno vreme	Povećanjem kontaktnog vremena smanjuje se doza dezinfektanta potrebna za željeni nivo inaktivacije	Povećanjem kontaktnog vremena sa ekvivalentnom dozom dezinfektanta povećava se formiranje nusprodukata
pH	Može uticati na formu dezinfektanta i obrnuto na efikasnost dezinfektanta	Uticao pH varira sa potencijalom formiranja nusprodukata.
Temperatura	Povišena temperatura dovodi do veće brzine dezinfekcije	Povišena temperatura je generalno povezana sa bržom oksidacionom kinetikom, odatle povišen stepen formiranja nusprodukata
Mutnoća	Čestice odgovorne za pojavu mutnoće mogu zaštititi patogene od dezinfektanta	Povećana mutnoća može biti vezana za prisustvo POM što ukazuje na prisustvo prekursora nusprodukata
Rastvorene organske materije	Rastvorene organske materije mogu reagovati sa dezinfektantom čineći ga nedostupnim ili nedovoljnim za dezinfekciju patogena	Povišen sadržaj rastvorenih organskih materija ukazuje na povišen sadržaj prekursora nusprodukata

Dva osnovna faktora značajna za proces dezinfekcije sa aspekta određivanja ili predviđanja germicidne efikasnosti primenjenog dezinfektanta predstavljaju rezidualna koncentracija dezinfektanta i vreme kontakta (*White, 1999*). Povezanost ova dva faktora može se izraziti kao:

$$c \times t = \text{konstanta}$$

pri čemu je:

$c$ -rezidualna koncentracija dezinfekcionog sredstva (mg/l),

$t$ -vreme kontakta (min)

Iz date relacije se može zaključiti da se isti efekti u pogledu dezinfekcije vode postižu primenom niske koncentracije dezinfektanta pri dugom vremenu kontakta i visoke rezidualne koncentracije dezinfektanta pri kratkom vremenu kontakta. Pored toga, čitav niz faktora kao što su pH vrednost, temperatura vode, sunčeva svetlost, dizajn kontaktora, itd., značajno utiču na efikasnost procesa dezinfekcije (*White, 1999*).

Proizvod  $Ct$  se dugo primenjuje kao osnova za određivanje potrebe za dezinfekcionim sredstvom. Vrednost proizvoda potrebna za postizanje željenog nivoa dezinfekcije za specifičan mikroorganizam pri različitim uslovima, koristan je alat za određivanje relativne efikasnosti različitih dezinfekcionih sredstava i rezistentnosti različitih mikroorganizama, kao i međusobno poređenje odgovarajućih podataka (*Dalmacija, 2005*).

Koncentracija odgovarajućeg dezinfektanta veoma je važna za postizanje željene efikasnosti procesa dezinfekcije. U tom smislu postoje velike razlike u dezinfekcionoj snazi između različitih dezinfekcionih sredstava (npr. slobodan hlor i monohloramin), pa je samim tim  $Ct$  vrednost potrebno

odrediti na osnovu dobijenih činilaca. Vreme kontakta u procesu dezinfekcije je u istoj meri značajno kao i koncentracija samog dezinfektanta. Za određivanje vremena kontakta dezinfektanta i vode u kontaktoru, najčešće se primenjuje „test traga” koji se sastoji u primeni inertne, vizuelno lako uočljive komponente ili rastvora hlora na mestu aplikacije dezinfekcionog sredstva i praćenja vremena proteklog do njenog pojavljivanja na izlazu iz kontaktora (White, 1999). Pored toga, ova metoda se koristi za karakterizaciju protoka kroz neidealne reaktore. Neidealnost reaktora zajedno sa njegovom veličinom je vrlo važno uzeti u obzir pri tretmanu vode za piće jer industrijska postrojenja za tretman vode uključuju najveće reaktore sa kontinualnim protokom (tzv. „inženjerski”), mnogo veće od mnogih reaktora od interesa u hemijskom inženjerstvu.

Postoje dva načina preko kojih se realni reaktori sa kontinualnim protokom ponašaju različito od idealnih reaktora: kriva protoka nije idealna; sadržaj neidealnog reaktora nije perfektno homogen (nije uniformno izmešan do molekularnog nivoa).

Takođe, distribucija vremena zadržavanja zauzima značajno mesto u karakterizaciji reaktora. Za njeno određivanje se koristi „test traga” u pilot-skali reaktora.

Aplikacija „traga” vrši se odjednom (eng. „pulse input”) ili kontinualno (eng. „step input”), rezultujući dobijanju različitih krivih. Kada se trag aplikuje kroz „step input”, druga kriva traga dobija se kada se input stopira, snimajući nestajanje traga.

Podaci testa zahtevaju standardizaciju, pri čemu se koriste dva načina: u odnosu na vreme zadržavanja i u odnosu na koncentraciju na izlazu.

Teorijsko srednje vreme zadržavanja u bilo kom reaktoru jednako je zapremini reaktora podeljenoj sa brzinom masenog protoka. Za idealne reaktore srednje vreme zadržavanja jednako je ovom vremenu. U praksi je srednje vreme zadržavanja manje od ovog vremena. To se najčešće dešava zbog adsorpcije tragova na zidovima suda i limitima u merenju tragova na kraju. Zato se srednje vreme zadržavanja koristi za normalizovanje krive traga.

Izmerena koncentracija mora biti normalizovana tako da je mogućnost za sva merenja jednaka 1,0. Za normalizovanje koncentracije, izmerena koncentracija se подели sa ukupnom masenom koncentracijom.

Jedna od bitnih karakteristika kada su reaktori koji se koriste u tretmanu vode za piće u pitanju je i  $t_{10}$ , vreme pri kojem je 90% vode u kontaktu sa dezinfektantom.

USEPA (2003) koristi Ct pristup u regulisanju dezinfekcije vode pri čemu su preporučene dve metode računanja Ct vrednosti: konzervativna i log integraciona metoda.

Za kontaktore sa više tačaka uzorkovanja, Ct vrednosti za svaku tačku (izračunata korišćenjem izmerene koncentracije rastvorenog ozona i odgovarajućeg kontaktnog vremena) sumira se u cilju određivanja Ct vrednosti za ceo kontaktor. Konačna vrednost se dobija množenjem date sa faktorom  $t_{10}/t_{\text{teorijsko}}$ . određenim tokom „testa traga”. Ova metoda određivanja Ct vrednosti se predstavlja kao „konzervativan” pristup. Povećanje broja tačaka uzorkovanja u ozon kontaktoru rezultuje većoj tačnosti određivanja. Obzirom da se postavlja pitanje praktičnosti u smislu dodatka mesta uzorkovanja, USEPA (2003) preporučuje log integracioni metod. Ukoliko brzina raspada ozona prati reakciju kinetike prvog reda, rezidual ozona u svakoj tački kontaktora može se izračunati. Meranjem reziduala ozona na dve tačke (na mestu doziranja ozona i na mestu nakon doziranja ozona) u kontaktoru, gde je vreme zadržavanja između te dve tačke poznato, brzina raspada ozona može biti izračunata. Sa konstantnom brzinom raspada i poznatim inicijalnim rezidualom ozona, ovaj metod

može biti primenjen za računanje  $Ct$  vrednosti. Smatra se da log integracioni metod obezbeđuje više, preciznije  $Ct$  vrednosti od konzervativne metode.

USEPA (1989) je razvila  $Ct$  koncept za *Giardia ciste* i entero viruse. Sva postrojenja za pripremu vode za piće, prema istoj agenciji, moraju da zadovolje  $Ct$  potrebu, pri čemu je ova vrednost u funkciji primenjenog tretmana. Preporučeno je odabir dezinfekcije na osnovu stepena inaktivacije mikroorganizama u zavisnosti od tipa primenjenog filtracionog sistema. Tabela 14 sadrži podatke uklanjanja (inaktivacije) mikroorganizama postignute različitim vrstama primenjenog procesa filtracije.

**Tabela 14.** Preporučene minimalne logaritamske vrednosti uklanjanja tj. inaktivacije mikroorganizama u toku procesa dezinfekcije

Filtracija	Predpostavljena log vrednost uklanjanja filtracijom		Preporučena minimalna log vrednost inaktivacije dezinfekcijom	
	<i>Giardia</i>	Virusi	<i>Giardia</i>	Virusi
konvencionalna	2,5	2,0	0,5	2,0
direktna	2,0	1,0	1,0	3,0
spora peščana	2,0	2,0	1,0	2,0
diatomejska zemlja	2,0	1,0	1,0	3,0

Korišćenjem reziduala ozona za računanje  $ct$  vrednosti pri primeni peroksona, Wolfe i sar. (1989), izračunali su ovu vrednost za inaktivaciju *Giardia muris* na 14°C (tabela 15). Treba napomenuti da pri merenju reziduala ozona, autori nisu uzeli u obzir ostala oksidaciona sredstva eventualno prisutna u vodi.

**Tabela 15.** Izračunate  $Ct$  vrednosti (mgmil/l) za unaktivaciju *Giardia muris* na 14°C

Inaktivacija	Ozon ( $c_1 t_1$ ) <sup>1</sup>	Ozon ( $c_2 t_2$ ) <sup>1</sup>	Perokson <sup>2</sup> ( $c_1 t_1$ ) <sup>1</sup>	Perokson ( $c_2 t_2$ ) <sup>1</sup>
90%	1.6	2.8	1.2	2.6
90%	3.4	5.4	2.6	5.2

<sup>1</sup>  $C_1$  rezidual ozona;  $C_2$  (doza ozona+rezidual ozona)/2;  $t_1$  i  $t_2$  vreme (min) postizanja 10% ili 50% tačke proboja

<sup>2</sup> odnos  $H_2O_2/O_3$  za sve rezultate je 0,2

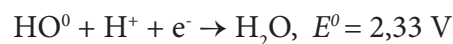
## 4. 2. Primena unapređenih procesa oksidacije u tretmanu vode

Unapređeni procesi oksidacije koji podrazumevaju *in situ* generisanje visoko reaktivnih hemijskih oksidanasa, najčešće hidroksilnih radikala ( $OH^\circ$ ), u poslednjih nekoliko godina pojavljuju se kao tehnološke opcije za ubrzanje procesa oksidacije a samim tim i destrukcije širokog opsega pre svega organskih kontaminanata u vodi. Koncept unapređenih procesa oksidacije postavili su Glaze i sar. (1987). Primenom unapređenih procesa oksidacije, organske komponente termodinamički nestabilne na oksidaciju efikasno se uklanjaju iz vode i sprečava se njihov prelazak iz jedne faze u drugu (Pera-Titus i sar., 2004). Svakako, pravilno postavljenim ovakvim procesima generiše se do-

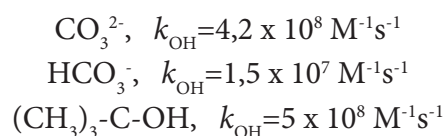
voljna količina hidroksilnih radikala u smislu uticaja na tretman voda. Ovakvi procesi se u prvom redu istražuju u cilju unapređenja efektivnosti procesa ozonizacije i optimizovanja tretmana vode u smislu ekonomske isplativosti. Unapređeni procesi oksidacije podrazumevaju primenu:  $O_3/H_2O_2$ , UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ,  $TiO_2/UV$ , Fentonov-og reagensa, katalizovanog procesa ozonizacije. *Faust i Ally (1999)* postavili su kriterijume potencijalnih, alternativnih dezifektanata:

- » sposobnost dezifektanta da kontroliše vrste i brojnost organizama prisutnih u okviru dostupnog kontaktnog vremena, u okviru određene skale temperatura i očekivanih fluktuacija u sastavu i uslovima vode koja se tretira;
- » dostupnost dezifektanta u smislu cene i u formi koja se lako i bezbedno primenjuje;
- » sposobnost dezifektanta da kroz primenu u određenim i potrebnim koncentracijama dostigne željene ciljeve bez neželjenih efekata (toksičnih, estetskih);
- » sposobnost dezifektanta da se održi u rezidualnim koncentracijama koje onemogućavaju ponovnu kontaminaciju;
- » upotrebljivost praktičnih, brzih i pouzdanih tehnika praćenja koncentracije dezifektanta (u okviru kontrole samog tretmana vode za piće i kao mera dezinfekcione efikasnosti).

Reakcije u kojima učestvuju  $HO^\circ$  su neselektivne i mogu biti ometene kompetitivnim reakcijama. Hidroksilni radikal je jedan od najreaktivnijih slobodnih radikala i jedan od najjačih oksidanata:



Jedino fluor ima viši elektronegativni potencijal oksidacije, ali se on ne koristi u tretmanu voda. Tokom reakcije  $HO^\circ$  sa organskim molekulima formiraju se mnogi nestabilni intermedijati pri čemu je favorizana produkcija peroksidaza, aldehida, kiselina, vodonik-peroksida. Reakcije hidroksilnih radikala nisu selektivne. Oni u prvom redu reaguju sa „hvatačima” radikala, karbonatima, bikarbonatima i *terc*-butanolom. Tipične konstante brzine reakcije:



Date konstante brzine reakcije su neznatno nižih vrednosti od brzina reakcije  $HO^\circ$  sa organskim jedinjenjima. To je osnovni razlog zašto prisustvo „hvatača” radikala u vodi može da uzrokuje totalnu inhibiciju lanca reakcije slobodnih radikala. Reaktivnost slobodnih radikala sa „hvatačima” radikala je glavni nedostatak svih oksidacionih/degradacionih procesa zasnovanim na reakcijama slobodnih radikala. Hidroksilni radikali u skladu sa njihovom reaktivnošću mogu da reaguju sa skoro svim organskim (masti, aromati, alifati) i neorganskim (anjoni i katjoni) vrstama.

Istraživanja efikasnosti primene unapređenih procesa oksidacije intenzivno su sprovedena krajem devedesetih godina prošlog veka. Neki od unapređenih procesa oksidacije primenjuju se u tretmanu vode za piće, dok se pojedini primenjuju u tretmanu otpadnih voda, ali su mnogi još uvek na nivou laboratorijskih istraživanja (*Kasprzyk-Hordern i sar., 2003; Fernandez-Alba i sar., 2002*).



Kombinacija ozona i vodonik-peroksida (perokson) je najčešće primenjivan tehnički unapređen oksidacioni proces. U ovom procesu, transformacija ozona je ubrzana dodatkom vodonik-peroksida što predstavlja osnovnu prednost primene  $O_3/H_2O_2$ .

Perokson oksiduje saturisane organske materije i produkuje nusprodukte slične onima koji nastaju primenom ozona: aldehidi, ketoni, peroksidi, bromati, biodegradabilna organska jedinjenja. *Camel i Bermond (1998)*, ukazali su na redukciju potencijala formiranja trihalometana za 30-70% u zavisnosti od stepena oksidacije i pH vrednosti vode.

Kada je u pitanju primena slobodnih radikala, pojedini istraživači 80-tih i 90-tih godina su smatrali da je direktna ozonizacija osnova dezinfekcije, dok su ostali smatrali da je mehanizam hidroksilnih radikala najvažniji mehanizam u dezinfekciji. Davno je pokazano da je potrebno veliko kontaktno vreme i visoka koncentracija vodonik-peroksida za inaktivaciju virusa i bakterija (*Mentel i Schmidt, 1973*). Inaktivacija 99% poliovirusa zahteva dozu vodonik-peroksida od 3 000 mg/l za 360 minuta ili 15 000 mg/l za 24 minuta. Bazirano na tim rezultatima, kada se koristi kombinacija ozona i vodonik-peroksida, primarna uloga inaktivacije patogena pripisuje se ozonu, posebno mehanizmima koji podrazumevaju oksidaciju patogena u direktnoj reakciji ozona i hidroksilnih radikala.

Vodonik-peroksid može biti dodat posle ozona, pre ozona i simultano. Praksa je u većini slučajeva do sada pokazala da je najbolje rešenje prvo dodati ozon koji je relativno selektivan kako bi reagovao sa materijama koje lako oksidiše, a zatim dodati vodonik-peroksid čime se stvaraju hidroksil radikali sposobni da reaguju sa teško oksidabilnim materijama, ali su neselektivni što može da izazove formiranje sporednih proizvoda oksidacije (*Klašnja i sar., 2005*). U novije vreme vrše se istraživanja efikasnosti tretmana i njegovih prednosti, kada se vodonik-peroksid dodaje vodi pre ozona (*Mahar i sar., 2004*).

Razlozi za određivanje optimalne doze vodonik-peroksida i ozona su višestruki. Prema krajnjoj reakciji formiranja  $HO^\circ$ , kako je napred navedeno, može se zaključiti da je 0,5 mola  $H_2O_2$  potrebno za svaki mol  $O_3$  ili 0,354 kg  $H_2O_2$  za svaki kilogram  $O_3$ . Osnovni razlog određivanja optimalnih doza ima za osnovu činjenicu da je ozon reaktivniji sa prirodnim organskim i neorganskim materijama nego vodonik-peroksid (efikasnost transfera mase ozona je obično veća od 95%). Prema tome, primenjena doza ozona mora biti viša od one određene stehiometrijom. Povećanjem doze ozona postiže se njegovo zadržavanje i reakcija sa  $HO^\circ$  preko reakcije:  $O_3 + HO^\circ \rightarrow HO_2^\circ + O_2$ . Dalje, rezidual vodonik-peroksida izaziva veće probleme nego rezidual ozona jer je mnogo stabilniji što je svakako bitno imati u vidu pri određivanju optimalnih doza. Optimalni odnos vodonik-peroksid/ozon koji će maksimizirati stepen reakcije hidroksilnih radikala određuje se za svaku specifičnu oksidaciju ponaosob.

U Studiji „*Pilot Scale Evaluation of Ozone and Peroxone*„ (1992) MWDSC (Metropolitan Water District of Southern California) postavljena je *ct* vrednost za inaktivaciju *Giardia muris* cista ozonom i peroksonom i optimalan odnos dezinficijenasu ( $H_2O_2:O_3$ ). Ustanovljeni odnos  $H_2O_2:O_3$  za sve rezultate iznosio je 0,2. Koncentracija ozona korišćena za računanje *ct* bazirana je na rezidualu ozona i polovini reziduala i doze. Rezultati ove studije pokazali su da je perokson neznatno moćnije oksidaciono sredstvo od ozona, imajući u vidu činjenicu da je *Ct* vrednost za ozon veća nego za perokson. Bilo kako bilo, obzirom da je razgradnja ozona brža u prisustvu vodonik-peroksida, veća doza ozona je neophodna u varijanti primene peroksona da bi se postigao isti rezidual.

Oksidacija  $\text{HO}^\circ$  sve više se primenjuje u tretiranju vode koja sadrži organske komponente teško oksidabilne, one koje su odgovorne za pojavu mirisa vode: geosmin, 2-metilizoborneol (MIB), (Pereira i sar., 1996) i hlorovane organske komponente-1,1-dihlorpropen, trihloretilen, 1-hloropentan, 1,2-dihloretan (Masten i Hoigné, 1992).

Pilot istraživanja u južnoj Kaliforniji obuhvatila su dvogodišnja ispitivanja efekata primene različitih doza ozona i peroksona na uklanjanje geosmina i MIB-a. Influent je spajkovana sa 100 mg/l smeše 2-metilizoborneola i geosmina. Za efikasno uklanjanje (90%) zahtevana je doza ozona veća od 4 mg/l, dok je primena peroksona smanjila dozu ozona na 2 mg/l.

Poređenje efikasnosti primene ozona i peroksona u tretmanu eutrofikovane vode (Freese i sar., 1999) koja se koristi za vodosnabdevanje izvršeno je u toku pilot istraživanja na finalnoj vodi koja je prošla konvencionalan tretman (flokulacija, bistrenje, filtracija) i nakon toga spajkovana smešom 2-metilizoborneola i geosmina u koncentraciji od 100 ng/l i atrazina 5  $\mu\text{g/l}$ . Spajkovana voda je tretirana ozonom i vodonik-peroksidom (konstantan odnos vodonik-peroksid:ozon = 0,5), pri čemu je koncentracija ozona varirala između 0 i 4 mg/l. Drugi eksperiment je postavljen tako da je podrazumevao konstantnu dozu ozona od 1,5 mg/l, a varijabilnost u odnosu primenjenog vodonik-peroksida i ozona (od 0,3 do 5). Kontrolni test je podrazumevao primenu samo ozona. Autori su ukazali na činjenicu da perokson pokazuje iste efekte kao i ozon, ali pri nižoj koncentraciji ozona. Porast odnosa vodonik-peroksid:ozon u skali od 0,3 do 0,5 nije pokazao bitan efekat na uklanjanje datih komponenata iz vode.

Kombinacija oksidativnih procesa sa tretmanom aktivnim ugljem ima niz prednosti u pogledu uklanjanja organskih jedinjenja jer se procesom oksidacije degradiraju hemijska jedinjenja u komponente sa nižom molekulskom masom što olakšava njihovu adsorpciju na aktivnom uglju. Pozitivni rezultati su dobijeni degradacijom pesticida primenom  $\text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Guzzella i sar., 2002).

Istraživanja predhodnih godina pokazala su da se srebro može koristiti kao alternativa konvencionalnim tretmanima vode za piće (Shuval i sar., 1995; Batterman i sar., 2000; Pedahzur i sar., 2000). Srebro se pokazao kao efektivan bakteriostat (sprečava rast ili reprodukciju bakterija), pri čemu njegova aktivnost u kontroli rasta bakterija odvija preko tri osnovna mehanizma:

- a. uklanjanje vodonikovog atoma iz sulfhidrilne grupe (-SH) bakterija i virusa. Atomi sumpora se vezuju i blokiraju respiraciju ćelije i transfer elektrona;
- b. inhibicija DNA replikacije;
- c. menjanje bakterijske membrane enzimatskim mehanizmom.

Primena srebra u tretmanu vode za piće najčešće podrazumeva njegovu kombinaciju sa vodonik-peroksidom (Rončević, 2005). Kombinacija ova dva dezinfektanta pokazala se kao uspešan virucidni i bakteriostatski agens (Pedahzur i sar., 2000). Obzirom da je denaturacija proteina virusa mnogo teži proces od sulfhidrilne oksidacije, virucidni efekti srebra su za razliku od vodonik-peroksida limitirani. Naime, vodonik-peroksid deluje na viruse inaktivacijom nukleinske kiseline u okviru viralnog kapsida.

USEPA (2001) je za standard maksimalnog nivoa kontaminacije srebrom postavila vrednost od 100  $\mu\text{g/l}$ . Pri odabiru optimalne doze srebra i vodonik-peroksida, preporučuje se prema istim izvorima, upotreba 30 ppb srebra i 30 ppm vodonik-peroksida kako bi se izbegli negativni efekti po zdravlje ljudi.

Istraživanja sugerišu primenu ove kombinacije dezinfektanata upravo iz tog razloga što pored toga što su se pokazala kao efektivni virucidni i bakteriostatski agensi, sa dugotrajnim rezidualnim efektom, ne prouzrokuju neželjen miris i ukus vode za piće i što je najvažnije ne proizvode dezinfekcione nusprodukte i ostale toksične supstance (*Pedahzur i sar., 2000; Liberti i sar., 2000*). Ekperimentalnim istraživanjima ukazano je i na sinergistički efekat kombinacije vodonik-peroksida i srebra. *Pedahzur i sar. (2000)* su dokazali mnogo veću efikasnost ove kombinacije (100 do 1000 puta) u kontroli rasta bakterije *E. Coli* u odnosu kada su primenjeni pojedinačno.

Sagledavanjem svih prirodnih procesa i promena u površinskim vodama namenjenim vodosnabdevanju i pregledom literaturnih podataka istraživanja mogućih uticaja na njen kvalitet, može se zaključiti da je održivost izvorišta neophodna u smislu pouzdanog kvantiteta ali i u smislu osiguranja nezagađenog izvorišta. Imajući u vidu da je kvalitet ovakve vode pod uticajem prirodnih (geološki, hidrogeološki i klimatski) ali i antropogenih uticaja (koncentrisani i rasuti izvori zagađivanja), kao i da su parametri vode za piće pod kontinualnim revizijama u smislu postavljanja strožijih standarda, nameće se potreba za pažljivim odabirom i sofisticiranim opcijama tehnologije pripreme vode za piće.

## 5. EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživanja su sprovedena na poluindustrijskom (pilot) postrojenju projektovanom za ispitivanje procesa pripreme vode za piće iz površinske vode (reka Vrbas) namenjene vodosnabdevanju grada Banja Luka. Kvalitet ove površinske vode je pod značajnim uticajem sezonskih promena u toku godine i antropogenih uticaja. Iz tog razloga, fokus istraživanja je bio usmeren na uklanjanje mutnoće vode, organskih materija, mikrobioloških parametara i produkata metabolizma aktinomiceta i cijanobakterija. Simulacija mogućih ekscesa izlivanjem sintetičkih organskih mikropolutanata izvršena je doziranjem pesticida i nafte u vodu koja je bila podvrgnuta tretmanu.

Ispitivanja su prvo izvršena na sirovoj vodi, a nakon toga je u cilju određivanja efekata konvencionalnih i unapređenih procesa koji se koriste u pripremi vode za piće izvršen tretman vode sledećim postupcima: predhodna obrada vode ozonizacijom; unapređeni proces koagulacije i flokulacije, primena aktivnog uglja u prahu (AUP); glavno bistrenje vode taloženjem i završno bistrenje vode jednomedijumskom i dvomedijumskom filtracijom.

Cilj rada je bio da se na poluindustrijskom postrojenju ispituju efekti procesa ozonizacije vode na uklanjanje zagađujućih materija iz vode procesima koagulacije, flokulacije i adsorpcije i izvrši postavka optimalne tehnološke šeme za pripremu vode za piće iz ispitivane površinske vode.

### 5. 1. Plan istraživanja

#### 5. 1. 1. Opis poluindustrijskog postrojenja za pripremu vode za piće

Istraživanja su izvršena na poluindustrijskom postrojenju čija je šema data na slici 13. Poluindustrijsko (pilot) postrojenje se sastojalo od sledećih funkcionalnih podsklopova: (1) korekcija pH; (2) ozonizacija; (3) koagulacija (u čijem sastavu se nalazi: (3.1) dodavanje koagulant; (3.2) dodavanje aktivnog uglja u prahu; (3.3) recirkulacija flokulacionog mulja i (3.4) dodatak flokulanta; (4) flokulacija; (5) taloženje i (6) filtracija.

**1. Korekcija pH** je rađena u statičkom mešaču dodavanjem sumporne-kiseline. Zapremina statičkog mešača je bila 120 dm<sup>3</sup>. Kiselina je dozirana pomoću membranske pumpe.

**2. Ozonizacija** vode je izvršena u kolonama (tri) koje su bile redno vezane. Postojala je mogućnost premošćavanja pojedine kolone, tako da su u funkciji mogle biti sve tri, dve ili samo jedna kolona. Radna visina kolona je bila 4,5 m, a ukupna visina 5,5 m. Prečnik I kolone je bio 11,5 cm, II kolone 22 cm i III kolone 18 cm. Ozon je uvođen u dno kolona pomoću injektora. Voda je takođe uvođena u donji deo kolona. Na vrhu kolona se nalazio odvajач gasne faze. Neizreagovani ozon je odvođen u destruktor ozona sa ispunom od granulisanog aktivnog uglja. Generisanje ozona je izvršeno primenom ozonizatora Erwin sander, Multizone 310.12, kapaciteta 16 gO<sub>3</sub>/h. U drugu kolonu, pomoću membranske pumpe, doziran je vodonik peroksid.

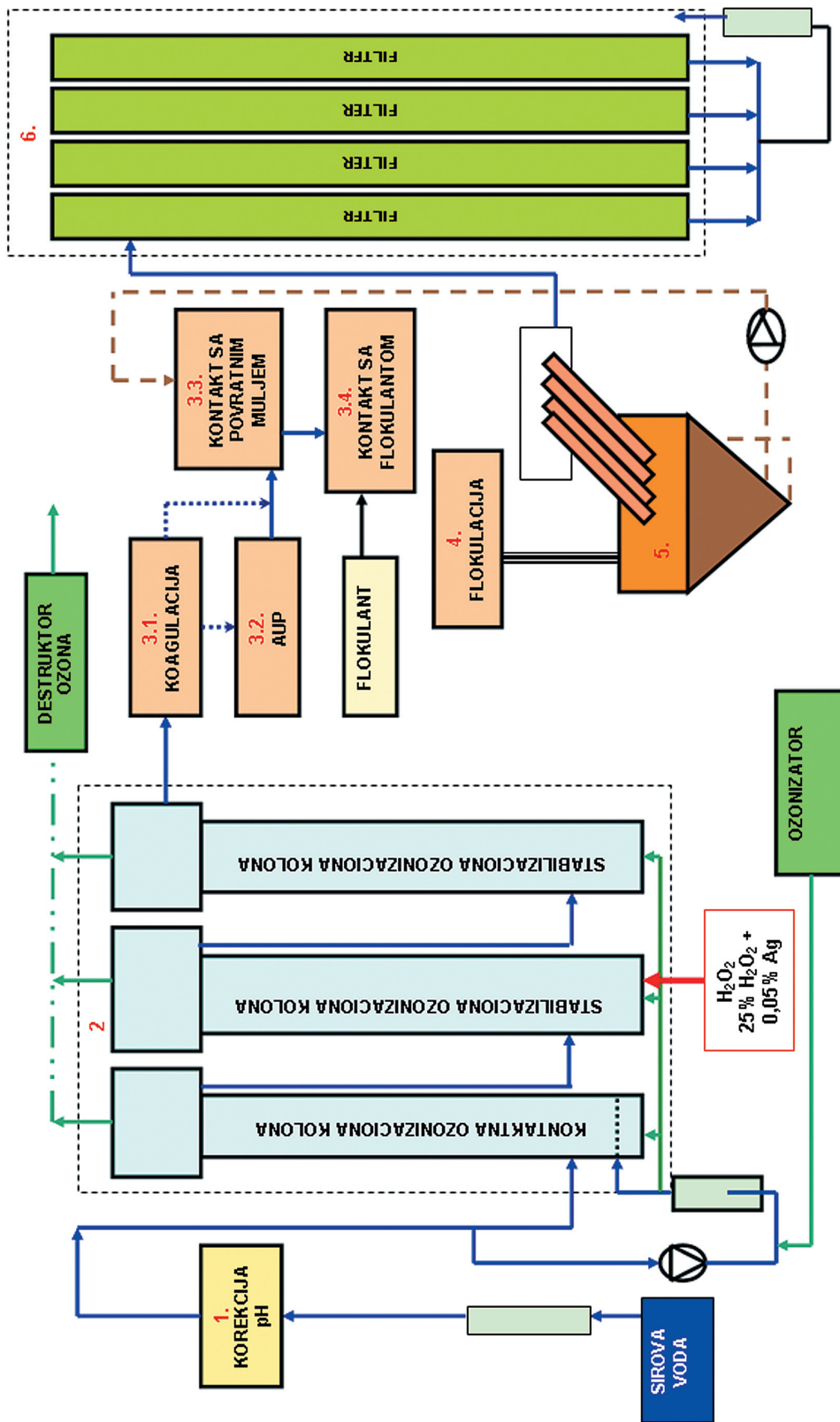
**3. Koagulacija, flokulacija, doziranje aktivnog uglja u prahu (AUP) i recirkulacija povratnog mulja.** Predviđeno je da se faza uklanjanja organskih materija iz vode izvodi u četiri podfaze: (1) dodavanje koagulant; (2) dodavanje AUP; (3) recirkulacija flokulacionog mulja i (4) dodatak flokulanta. Svaka podfaza se izvodila u zasebnom sudu koji je bio snabdeven mešalicom. Sudovi su se nalazili u direktnoj hidrauličkoj vezi. Radna zapremina sudova za koagulaciju, kontakt sa AUP i sa flokulantom iznosila je 22 dm<sup>3</sup>, a za recirkulacioni mulj 40 dm<sup>3</sup>. Voda je uvođena u prvi sud (koa-

gulator), a potom u sud za kontakt vode sa aktivnim ugljem u prahu. Nakon koagulacije i kontakta sa AUP u vodu je dodavan mulj sa dna taložnika, a u sledećoj komori je dodavan flokulant. Voda se nakon kontakta sa flokulantom odvodila u sud radne zapremine  $0,4 \text{ m}^3$  u kome se izvodila (4) flokulacija vode uz lagano mešanje sporohodnom mešalicom. Koagulant, flokulant i suspenzija AUP su dozirani pomoću membranske pumpe, a recirkulacioni mulj pomoću vijačne pumpe.

**5. Sedimentacija flokula i čestica AUP** je izvršena u lamelarnom taložniku. Ovim procesom separacije (glavno bistrenje), izvršeno je uklanjanje najvećeg dela flokula i čestica AUP. U zoni izbistravanja, iznad ulazne i raspodelne zone vode, postavljen je set lamela (četiri lamele, dimenzija  $220 \times 80 \text{ cm}$ ) koje su gradile međuprostore u kojima se obavljala separacija flokula. Lamele su postavljene pod nagibom od  $55^\circ$ . Zapremina dela za istaloženi mulj bila je  $530 \text{ dm}^3$ . Izbistrena voda se prihvatala na prelivu lamela i odvodila na filtraciju kako bi se uklonila preostala mutnoća vode. Mulj istaložen na lamelama se pomerao ka dnu lamela, odvajao od njih i padao na dno taložnika. Ispod ulazne i raspodelne zone nalazila se zona taloženja i ugušćivanja mulja koja je imala izgled konusa. Deo mulj (2-3%) je sa dna taložnika recirkulisan u prvu fazu flokulacije.

**6. Završno bistrenje filtracijom.** Delom izbistrena voda se, sa preлива taložnika, odvodila na otvorene gravitacione filtre (četiri filtera), u kojima se vršilo uklanjanje preostalih (neistaloženih) flokula i čestica AUP. Filtri su izvedeni kao kolone sa filtracionim slojem od kvarcnog peska (jednomedijumski filter) i kombinacijom antracita i peska (dvomedijumski filteri). Odnos peska (standardne granulacije od  $0,7\text{-}1,2 \text{ mm}$ ) i antracita (granulacije od  $1,6\text{-}2,5 \text{ mm}$ ) i visina ispune je bio sledeći: F I (120 cm peska); F II (60 cm pesak+60 cm antracit); F III (50 cm pesak+70 cm antracit) i F IV (80 cm pesak+40 cm antracit). Visina vodenog stuba iznad filtracionog sloja bila je 1,5 m. Zapremina filtracionog medijuma  $0,146 \text{ m}^3$ . Ukupna visina filtera je bila 3,5 m, poprečni presek  $0,126 \text{ m}^2$ .

Ulaz vode na postrojenje meren je pomoću rotametra, a kretao se u opsegu od  $1\text{-}3 \text{ m}^3/\text{h}$  u zavisnosti od ispitivane varijante.



Slika 13. Šema poluindustrijskog istraživačkog postrojenja



### 5. 1. 2. Plan istraživanja na poluindustrijskom postrojenju

Plan istraživanja na poluindustrijskom (pilot) postrojenju pripreme vode za piće iz površinske vode bio je usmeren na ispitivanje: (1) uticaja procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije vode; (2) efekta predtretmana procesom ozonizacije u cilju redukcije broja mikroorganizama; (3) uticaja procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjan miris vode; (4) efikasnosti procesa ozonizacije i kombinovanih procesa koagulacije/flokulacije/adsorpcije na AUP/sedimentacije u toku simulacije ekscesa (ispitanih zbog potencijalne mogućnosti izlivanja nafte i derivata i pesticida u površinsku vodu). Plan istraživanja na pilot postrojenju sa različitim varijantama ispitanih tehnoloških procesa prikazan je na slici 14 i u tabelama od 16 do 19.

#### *Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije*

Istraživanje je izvršeno u zimskom i letnjem ciklusu ispitivanja, pri hidrauličkom opterećenju od 1-3 m<sup>3</sup>/h. Eksperimenti su izvršeni sa korekcijom pH vrednosti na ulazu vode u postrojenje (primenjene doze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> od 26-300 g/m<sup>3</sup>) i bez korekcije pH vrednosti. Pri primeni procesa ozonizacije vode, primenjene doze ozona kretale su se u opsegu od 0,06-1,03 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. U sastavu koagulacije izvršena je primena sledećih koagulanata: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (10-30 gAl/m<sup>3</sup>); polialuminijumhlorid, Koaflok® (3-7 gAl/m<sup>3</sup>); polialuminijumhloridsulfat, Bopac® (2,5-4,5 gAl/m<sup>3</sup>) i FeCl<sub>3</sub> (5-13 gFe/m<sup>3</sup>). Ispitivana flokulaciona sredstva (polielektroliti): Ciba 110 (0,05-0,3 g/m<sup>3</sup>) i u većini slučajeva A 110 (0,09-0,15 g/m<sup>3</sup>). U cilju unapređenja procesa flokulacije („otežavanja” flokula) primenjen je bentonit (5 i 10 g/h). Recirkulacija mulja izvršena je brzinom 55-159 l/h.

#### *Predtretman vode ozonizacijom u cilju redukcije broja mikroorganizama*

U cilju ispitivanja optimalnih tehnoloških uslova tretmana vode praćeni su dezinfekcioni efekti ozona koji se koristio u pripremnom postupku vode na poluindustrijskom postrojenju. Istraživanje je izvršeno u zimskom i letnjem ciklusu ispitivanja pri uslovima tehnoloških procesa datim u tabeli 16 (Tabela: Opis tehnoloških procesa na poluindustrijskom postrojenju u cilju ispitivanje uticaja procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije).

Efikasnost procesa ozonizacije u redukciji broja mikroorganizama izvršena je u zimskom periodu ispitivanja (pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja od 2 m<sup>3</sup>/h). Primenjene tehnološke varijante izvršene pod sledećim uslovima: 40-290 g/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,27-1,47 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>; 40-290 g/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (17-31 gAl/m<sup>3</sup>); Koaflok® (3-5,5 gAl/m<sup>3</sup>); Bopac® (3,1-3,4 gAl/m<sup>3</sup>) i FeCl<sub>3</sub> (5-13 gFe/m<sup>3</sup>); Ciba 110 (0,03-0,5 g/m<sup>3</sup>) i A 110 (0,1-0,3 g/m<sup>3</sup>); recirkulacija mulja od 59-140 l/h.

Primena vodonik-peroksida i komercijalnog preparata koji u svom sastavu sadrži 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag u ozoniranu vodu izvršena je nakon kontaktne ozonizacione kolone, pri hidrauličkom vremenu zadržavanja vode od 1 i 2 m<sup>3</sup>/čas i pri različitim dozama i masenim odnosima dezifektanata.

Prvi deo eksperimenata obuhvatio je primenu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u ozoniranu vodu. Primenjene koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kretale su se u opsegu od 0,37-1,0 g/m<sup>3</sup>, dok je ozon bio primenjen u koncentracijama od 0,13-1,29 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Korekcija pH vrednosti vode izvršena je primenom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u koncentracijama od 43-53 g/m<sup>3</sup>. Uslovi koagulacije i flokulacije vode: koagulant Bopac (4,1 gAl/m<sup>3</sup>), Koaflok (5-12,3 gAl/m<sup>3</sup>) i FeCl<sub>3</sub> (4,3-10,9 gFe/m<sup>3</sup>); polielektroliti A 110 (0,06-0,11 g/m<sup>3</sup>) i Ciba 110 (0,09 i 0,1 g/m<sup>3</sup>) i recirkulacija mulja (47-147 l/h).

Drugi deo eksperimenata obuhvatio je primenu komercijalnog preparata koji u svom sastavu sadrži 25%  $H_2O_2$  + 0,05% Ag bez predhodne ozonizacije vode i u ozoniranu vodu. Primenjene koncentracije preparata kretale su se u opsegu od 0,43-0,70  $g/m^3$  a ozona od 0,39-1,27  $gO_3/m^3$ . Korekcija pH vrednosti vode izvršena je primenom  $H_2SO_4$  u koncentracijama od 43-46  $g/m^3$ . Uslovi koagulacije i flokulacije vode: koagulant Koaflok (3-4,6  $gAl/m^3$ ) i  $FeCl_3$  (4-11  $gFe/m^3$ ); polielektrolit A 110 (0,04-0,11  $g/m^3$ ) i recirkulacija mulja (38-127 l/h).

### *Uticao procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja daju miris vodi*

Istraživanje je sprovedeno u letnjem ciklusu ispitivanja na poluindustrijskom postrojenju. Praćeni su efekti sledećih doza ozona: 0,25-0,9  $gO_3/m^3$  i pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja 2  $m^3/čas$ . Ispitana je i mogućnost uklanjanja ovih jedinjenja procesima koagulacije, flokulacije, adsorpcije na AUP i sedimentacije. Korekcija pH vrednosti izvršena je prilikom primene svih koagulanata osim  $FeCl_3$ , doziranjem  $H_2SO_4$  od 46-51  $g/m^3$ . Sredstva za koagulaciju su primenjena u sledećim koncentracijama:  $Al_2(SO_4)_3$  (13 i 15  $gAl/m^3$ ); Koaflok® (3-4  $gAl/m^3$ ); Bopac® (2,3 i 3,5  $gAl/m^3$ ) i  $FeCl_3$  (9,4-11,4  $gFe/m^3$ ). Primenjene koncentracije polielektrolita A 110 kretale su se u opsegu 0,05-0,3  $g/m^3$ . Recirkulacija mulja je izvršena pri sledećim brzinama: 76-170 l/h. Aktivan ugalj u prahu (K-81/B) primenjen je u dozi 10  $g/m^3$ . Komercijalni preparat koji u svom sastavu sadrži 25%  $H_2O_2$  + 0,05% Ag primenjen je nakon kontaktne ozonizacione kolone u koncentracijama od 0,5-0,57  $g/m^3$ .

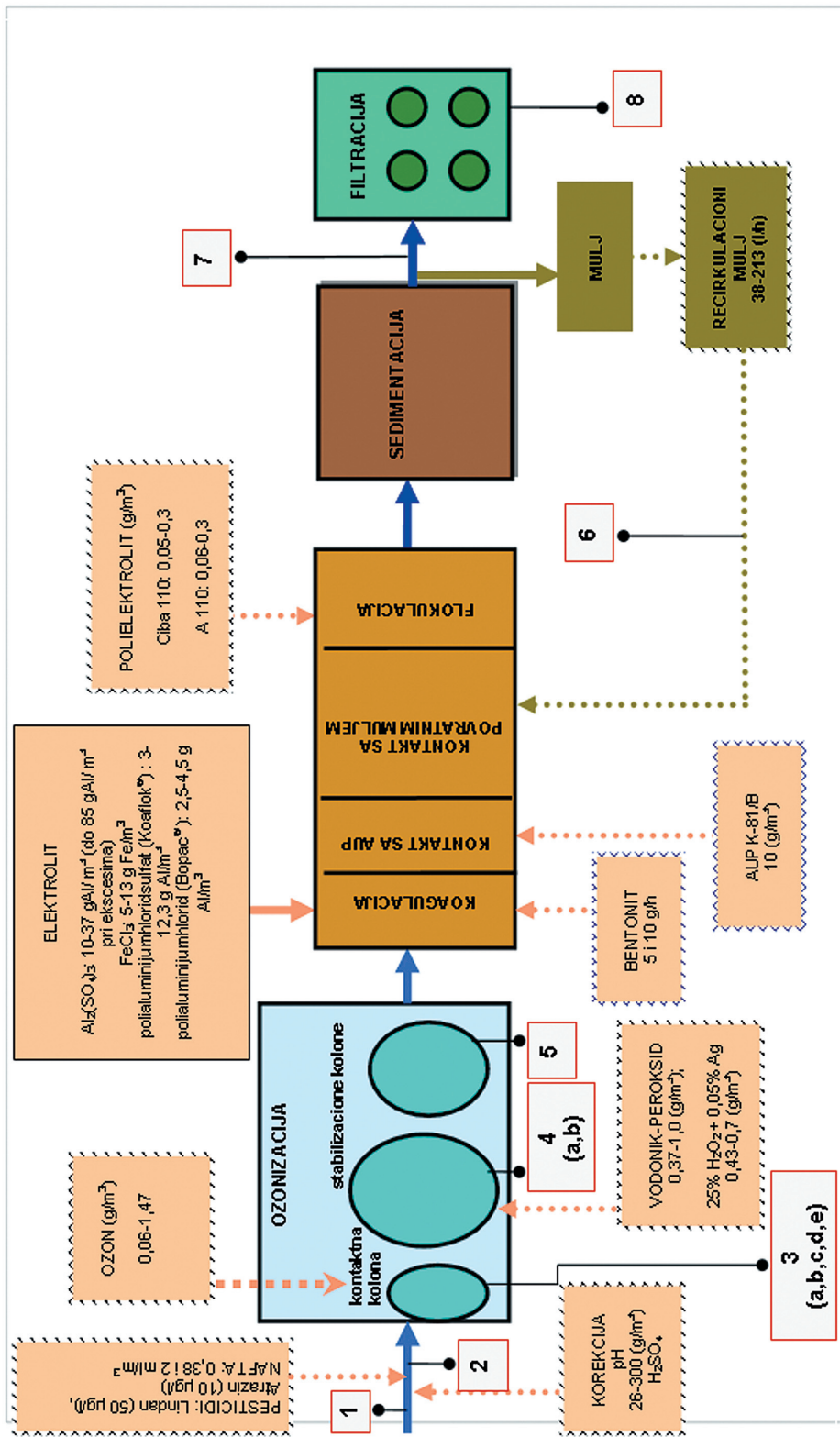
### *Efikasnost procesa ozonizacije i kombinovanih procesa koagulacije, flokulacije, adsorpcije na AUP i sedimentacije u toku simulacije ekscesa*

Efikasnost uklanjanja sintetičkih organskih polutanata (pesticida i derivata nafte) primenom ozonizacije, koagulacije, flokulacije, adsorpcije na AUP i sedimentacije ispitana je simulacijom ekscesnih situacija. Hidrauličko opterećenje poluindustrijskog postrojenja 2  $m^3/čas$ .

Prva serija eksperimenata izvršena je doziranjem pesticida lindana (50  $\mu g/l$ ) u vodu koja se obrađuje pri sledećim uslovima: korekcija pH vrednosti (46 i 48  $g/m^3 H_2SO_4$ ); ozonizacija dozom ozona 0,23  $gO_3/m^3$ ; koagulant Bopac 3,3  $gAl/m^3$ ; polielektrolit A 110 0,1  $g/m^3$ ; recirkulacija mulja 85 l/h. Primenjena doza AUP K-81/B iznosila je 10  $g/m^3$ .

Druga serija eksperimenata kada je doziran atrazin u koncentraciji 10  $\mu g/l$  izvršena je primenom ozonizacije vode (doze ozona: 0,79 i 0,85  $gO_3/m^3$ ) i bez ozonizacije vode. Komercijalni preparat koji u svom sastavu sadrži 25%  $H_2O_2$  + 0,05% Ag (0,54 i 0,56  $g/m^3$ ) primenjen je nakon kontaktne ozonizacione kolone. Primenjena doza AUP K-81/B iznosila je 10  $g/m^3$ . Ostali uslovi tehnoloških postupaka obrade vode bili su identični: korekcija pH vrednosti (51  $g/m^3 H_2SO_4$ ); koagulant Koaflok (4  $gAl/m^3$ ); polielektrolit A 110 (0,09  $g/m^3$ ); recirkulacija mulja 213 l/h.

Uklanjanje derivata nafte iz vode na pilot postrojenju u okviru simulacije ekscesa, izvršeno je pri doziranju nafte od 2  $ml/m^3$  i 0,38  $ml/m^3$  u vodu koja se obrađuje. Primenjene doze ozona 0,48 i 0,29  $mgO_3/l$ , uz korekciju pH vrednosti sa 56 i 58  $g/m^3 H_2SO_4$  i primenom  $Al_2(SO_4)_3$  u visokim koncentracijama 46 i 87  $gAl/m^3$  i polielektrolita A 110 (0,2 i 0,23  $g/m^3$ ) u fazi koagulacije i flokulacije vode. Radne doze AUP K-81/B iznosile su 22,5 i 37,5  $g/m^3$ .



Slika 14. Plan istraživanja na poluindustrijskom postrojenju sa mestima uzorkovanja vode (1-sirova voda, 2-korekcija pH vrednosti, 3a,b,c,d,e,- mesta uzorkovanja po visini prve ozonizacione kolone, 4a,b- mesta uzorkovanja po visini druge ozonizacione kolone, 5-treća ozonizaciona kolona, 6-koagulacija, flokulacija, recirkulacija povratnog mulja, sedimentacija, 7- koagulacija, flokulacija, sedimentacija, 8-filtracija)

**Tabela 16.** Opis tehnoloških procesa na poluindustrijskom postrojenju u cilju ispitivanja uticaja procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije

Opis tehnološkog postupka (2 m <sup>3</sup> /h)	Mesto uzorkovanja vode*
<b>ZIMSKI CIKLUS ISPITIVANJA</b>	
<b>sa korekcijom pH; koagulant Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	
290 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,37 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 30 gAl/m <sup>3</sup> + 0,30 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 2, 4b, 7, 8
296 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,48 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 15 gAl/m <sup>3</sup> + 0,30 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	
<b>I</b> (74 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 15 gAl/m <sup>3</sup> +70 l/h povratni mulj+0,10 g/m <sup>3</sup> CIBA 110)	0,56 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>I</b> 1, 2, 4b, 6, 8
	0,90 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>I</b>
<b>bez korekcije pH; koagulant Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	
0,52 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 15 gAl/m <sup>3</sup> + 0,30 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 4b, 7, 8
0,61 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> +Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 10 gAl/m <sup>3</sup>	
<b>sa korekcijom pH; koagulant Koaflok</b>	
74 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,89 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 5 gAl/m <sup>3</sup> +70 l/h povratni mulj+0,05 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 2, 4b, 6, 8
44,3 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,65 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> +Koaflok 3 gAl/m <sup>3</sup> +70 l/h povratni mulj	
49 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,59 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 7 gAl/m <sup>3</sup> +75 l/h povratni mulj	
<b>bez korekcije pH; koagulant Koaflok</b>	
0,88 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 5 gAl/m <sup>3</sup> +70 l/h povratni mulj+0,05 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 4b, 6, 8
0,65 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> +Koaflok 5 gAl/m <sup>3</sup> +70 l/h povratni mulj	
0,47 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 7 gAl/m <sup>3</sup> +75 l/h povratni mulj	
<b>sa korekcijom pH; koagulant Bopac</b>	
56 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,45 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 2,5gAl/m <sup>3</sup> +65 l/h povratni mulj	1, 2, 4b, 6, 8
56 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,37 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 3,5gAl/m <sup>3</sup> +60 l/h povratni mulj+0,05 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	
<b>bez korekcije pH; koagulant Bopac</b>	
0,55 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 2,5gAl/m <sup>3</sup> +65 l/h povratni mulj	1, 4b, 6, 8
0,36 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 3,5gAl/m <sup>3</sup> +58 l/h povratni mulj+0,1 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	
0,52 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 3,5gAl/m <sup>3</sup> +55 l/h povratni mulj+0,3 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	

nastavak tabele 16 &gt;

	0,34 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 3,5gAl/m <sup>3</sup> + 0,3 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 4b, 7, 8
bez korekcije pH; koagulant FeCl <sub>3</sub>		
<b>III</b> (FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	0,34 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>III</b>	1, 4b, 7, 8
	0,40 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>III</b>	
<b>IV</b> (FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l)	0,26 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>IV</b>	
	0,37 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>IV</b>	
<b>V</b> (FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	0,37 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 13 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 4b, 7, 8
	0,26 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 7,5 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
	0,26 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>V</b>	
<b>VI</b> (FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	0,52 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>V</b>	1, 6, 8
	0,6 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 7,5 mgFe/l + 77 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
	0,6 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l + 132 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
<b>VII</b> (0,15 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 20 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	0,25 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 75 l/h povratni mulj + <b>VI</b>	1, 4b, 6, 8
	0,40 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 140 l/h povratni mulj + <b>VI</b>	
	0,28 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 5,5 mgFe/l + 107 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 4b, 7, 8
	0,25 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 5 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	

## LETNJI CIKLUS ISPITIVANJA

sa korekcijom pH; koagulant Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

	54 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,54gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 19 gAl/m <sup>3</sup> +95 l/h povratni mulj+ 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 4b, 7, 8
	53 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 19,7 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
	44,5 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,34 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 27 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
	43 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,36 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 30 gAl/m <sup>3</sup> + 99 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 4b, 6, 8
	40 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,36 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 23 gAl/m <sup>3</sup> + 95 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
<b>VII</b> (0,15 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 20 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	31 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 65 l/h povratni mulj + <b>VII</b>	1, 2, 4b, 6, 8
	26 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 66 l/h povratni mulj + <b>VII</b>	
	33 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,28 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 20 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 4b, 7, 8
<b>VIII</b> (33 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 19 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	0,22 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 90 l/h povratni mulj + <b>VIII</b>	1, 2, 4b, 6, 8
	0,20 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>VIII</b>	
	0,48 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 75 l/h povratni mulj + <b>VIII</b>	

nastavak tabele 16 &gt;

	33 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,48 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 80 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
	44 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,55 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 20 gAl/m <sup>3</sup> + 81 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 4b, 6, 8
	39 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,28 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 10 gAl/m <sup>3</sup> + 159 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
	50 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,27 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 20 gAl/m <sup>3</sup> + 86 l/h povratni mulj + 0,12 g/m <sup>3</sup> A 110	
X (51 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,29 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 10 gAl/m <sup>3</sup> + 89 l/h povratni mulj + X	
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 21 gAl/m <sup>3</sup> + 94 l/h povratni mulj + X	
sa korekcijom pH; koagulant Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; bentonit		
XI (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 20 gAl/m <sup>3</sup> + 10 g/h bentonit + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	40 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,29 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 101 l/h povratni mulj + XI	1, 2, 4b, 6, 8
	30 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,27 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 61 l/h povratni mulj + XI	
bez korekcije pH; koagulant Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		
	0,28 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 19 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 4b, 7, 8
sa korekcijom pH, koagulant Koaflok		
	49 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,61 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 5,5 gAl/m <sup>3</sup> + 55 l/h povratni mulj + 0,11 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 4b, 6, 8
sa korekcijom pH, koagulant Bopac		
	0,26 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 53 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Bopac 2,6 gAl/m <sup>3</sup> + 153 l/h povratni mulj + 0,11 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 6, 8
bez korekcije pH, koagulant Bopac		
	0,25 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 4,3 gAl/m <sup>3</sup> + 66,5 l/h povratni mulj + 0,15 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 6, 8
bez korekcije pH, koagulant FeCl <sub>3</sub>		
XII (FeCl <sub>3</sub> 9,4 mgFe/l + 77 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	XII	1, 6, 8
	0,76 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + XII	1, 4b, 6, 8
XIII (FeCl <sub>3</sub> 11,4 mgFe/l + 79 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	0,62 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + XIII	
	XIII	1, 6, 8
XIV (FeCl <sub>3</sub> 9,5 mgFe/l + 79 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	XIV	
	0,62 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + XIV	1, 4b, 6, 8
XV (FeCl <sub>3</sub> 11,2 mgFe/l + 76 l/h povratni mulj + 0,09 g/m <sup>3</sup> A 110)	0,90 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + XV	
	XV	1, 6, 8
	0,63 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 9,8 mgFe/l + 76 l/h povratni mulj + 0,09 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 4b, 6, 8

Opis tehnološkog postupka (1 m<sup>3</sup>/h)



nastavak tabele 16 &gt;

XVI (FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l)	0,11 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> CIBA 110 + XVI	1, 4b, 7, 8
	1,09 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 94 l/h povratni mulj + 0,11 g/m <sup>3</sup> CIBA 110 + XVI	1, 6, 8
	0,90 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 12 mgFe/l + 86 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 4b, 6, 8

Opis tehnološkog postupka (1,5 m<sup>3</sup>/h)

0,46 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 4b, 7, 8
40 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,36 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 30 gAl/m <sup>3</sup> + 99 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 4b, 6, 8

Opis tehnološkog postupka (3 m<sup>3</sup>/h)

0,34 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 4b, 7, 8
33 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,20 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 19 gAl/m <sup>3</sup> + 10g/h bentonit + 82 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 2, 4b, 6, 8

Mesta uzorkovanja vode za analizu mikrobioloških parametara:

I: 1, 3 (a, b,c,d,e), 4b, 5, 7, 8 i

II: 1, 3 (a, d, e), 4b, 5, 7, 8

**Tabela 17. Opis primenjenih tehnoloških procesa na poluindustrijskom postrojenju u cilju dezinfekcije vode\***

Opis tehnološkog postupka	Mesto uzorkovanja vode	
O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
2 m <sup>3</sup> /h		
0,5 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	45 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,13 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 4,1 gAl/m <sup>3</sup> + 103 l/h povratni mulj + 0,06 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
0,37 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,38 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 5,2 gAl/ m <sup>3</sup> + 52 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
0,6 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	49 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,52 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 5,5 gAl/ m <sup>3</sup> + 55 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
0,4 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,84 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 4,3 mgFe/l + 118 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
0,6 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,84 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 11,9 mgFe/l + 112 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
0,27 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,29 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 10,9 mgFe/l + 103 l/h povratni mulj + 0,09 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
1 m <sup>3</sup> /h		
0,47 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,17 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 5 gAl/ m <sup>3</sup> + 47 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8

nastavak tabele 17 &gt;

0,68 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	53 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,23 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 5 gAl/ m <sup>3</sup> + 54 l/h povratni mulj + 0,09 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
---	--	------------

O<sub>3</sub> + (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag)2 m<sup>3</sup>/h

25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag (g/m <sup>3</sup> )	0,50	FeCl <sub>3</sub> 9,4 gFe/l + 77 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,60	0,68 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 4,6 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
	0,6	0,55 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 46 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Koaflok 4,3 gAl/m <sup>3</sup> + 44 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,63	45 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,15 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 3 gAl/m <sup>3</sup> + 0,09 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,60	1,27 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 11 gFe/l + 93 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,43	0,52 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 10 gFe/l + 99 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,61	1,13 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 4 gFe/l + 127 l/h povratni mulj + 0,04 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,61	0,98 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 4 gFe/l + 127 l/h povratni mulj + 0,04 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,50	0,68 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 9,8 gFe/l + 76 l/h povratni mulj + 0,09 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8

1 m<sup>3</sup>/h

25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag (g/m <sup>3</sup> )	0,44	46 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,39 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 4,01 gAl/m <sup>3</sup> + 60 l/h povratni mulj + 0,08 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,71	43 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,95 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Koaflok 4,5 gAl/m <sup>3</sup> + 0,1g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,39	0,91 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 10 mgFe/l + 94 l/h povratni mulj + 0,11 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
	0,05	1,2 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + FeCl <sub>3</sub> 12 mgFe/l + 86 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8

\* Mikrobiološka analiza je obuhvatila sledeće grupe mikroorganizama: ukupan broj bakterija/1 ml vode (48 časova na 37 °C i 72 časa na 20 °C); ukupne koliformne bakterije/100 ml vode (MPA ili MF); termotolerantne koliformne bakterije/100 ml vode; fekalne strepto- i enterokoke/100 ml vode; sporogeni sulfito-redukujući anaerobi/100 ml vode.

**Tabela 18.** Opis tehnoloških procesa na poluindustrijskom postrojenju primenjenih pri simulaciji ekscesa

Opis tehnološkog postupka (2 m <sup>3</sup> /h)	Mesto uzorkovanja vode
<b>PESTICIDI</b>	
<b>lindan 50 µg/l</b>	
46 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,23 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 3,3 gAl/m <sup>3</sup> + 85 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
46 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,23 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 10 g/m <sup>3</sup> AUP + Bopac 3,3 gAl/m <sup>3</sup> + 85 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 5, 8
<b>atrazin 10 µg/l</b>	
<b>I</b> (51 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Koaflok 4 gAl/m <sup>3</sup> + 0,09 g/m <sup>3</sup> A 110 + 213 l/h povratni mulj)	<b>I</b> 1 8
0,54 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + <b>I</b>	1, 3, 5, 8
0,79 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + <b>I</b>	
0,85 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 0,56 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + <b>I</b>	1, 3, 5, 8
0,85 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 0,56 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + 10 g/m <sup>3</sup> AUP + <b>I</b>	1, 3, 5, 8
<b>N A F T A</b>	
<b>2 ml/m<sup>3</sup></b>	
56 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,48 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 46 gAl/m <sup>3</sup> + 0,2 g/m <sup>3</sup> A 110 + 142 l/h povratni mulj + 22,5 g/m <sup>3</sup> AUP	1, 3, 5, 8
<b>0,38 ml/m<sup>3</sup></b>	
58 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,29 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 87 gAl/m <sup>3</sup> + + 0,23 g/m <sup>3</sup> A 110 + 133 l/h povratni mulj + 37,5 g/m <sup>3</sup> AUP	1, 3, 5, 8

**Tabela 19.** Opis tehnoloških procesa na poluindustrijskom postrojenju primenjenih u cilju uklanjanja jedinjenja koja daju miris vodi\*

Opis tehnološkog postupka (2 m <sup>3</sup> /h)	Mesto uzorkovanja vode
<b>koagulant Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	
51 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,27 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 13 gAl/m <sup>3</sup> + 91 l/h povratni mulj + 0,11 g/m <sup>3</sup> A 110	1, 3, 8
46 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 15 gAl/m <sup>3</sup> + 99 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110	
<b>koagulant Bopac</b>	
0,26 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 2,3 gAl/m <sup>3</sup> + 0,05 g/m <sup>3</sup> A 110 + 155 l/h povratni mulj	1, 3, 8,
48 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,65 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + Bopac 3,5 gAl/m <sup>3</sup> + 0,3 g/m <sup>3</sup> A 110 + 88 l/h povratni mulj	1, 3, 8

nastavak tabele 19 &gt;

## koagulant Koaflok

	48 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,88 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 0,54 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + Koaflok 4 gAl/m <sup>3</sup> + 172 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110 + 20 g/m <sup>3</sup> AUP	1, 3, 8
	49 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Koaflok 3 gAl/m <sup>3</sup> + 192 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> CIBA 110	1, 3, 8
<b>I</b> (48 g/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Koaflok 3,3 gAl/m <sup>3</sup> + 170 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	<b>I</b>	1, 3, 8
	0,5 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + <b>I</b>	1, 3, 8
koagulant FeCl <sub>3</sub>		
<b>I</b> (FeCl <sub>3</sub> 10,4 mgFe/l + 113 l/h povratni mulj + 0,15 g/m <sup>3</sup> A 110)	<b>I</b>	1, 3, 8
	0,51 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + <b>II</b>	1, 3, 8
<b>II</b> (FeCl <sub>3</sub> 9,4 mgFe/l + 77 l/h povratni mulj + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110)	<b>II</b>	1, 3, 8
	0,57 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + <b>II</b>	1, 3, 8
	0,69 gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup> + 0,52 g/m <sup>3</sup> (25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0,05% Ag) + FeCl <sub>3</sub> 11,4 mgFe/l + 0,1 g/m <sup>3</sup> A 110 + 79 l/h povratni mulj	1, 3, 8

\*Analiza jedinjenja koja daju miris vodi je obuhvatila: geosmin (trans-1,10-dimetil-trans-9-dekalol), 2-metilizoborneol (2-MIB), 2,4,6-trihloroanizol, izo-propil metokspirazin, izo-butyl metokspirazin.

### 5. 1. 3. Ispitivanje kvaliteta sirove vode

Karakterizacija kvaliteta vode reke Vrbas izvršena je na lokalitetu „Novoselija” gde se nalazi vodozahvat namenjen za vodosnabdevanje grada Banja Luka vodom za piće.

Reka Vrbas je dugačka 250 km, sa površinom sliva 5 900 km<sup>2</sup>. Nastaje od dva vrela na planini Zec (ogranak Vranice). Ova reka useca kompozitnu dolinu, prolazeći kroz Skopljansku kotlinu, Vinacku klisuru, Jajačku kotlinu, kanjonsku dolinu Tijesno, Banjalučku kotlinu a donjim tokom preko svoje makroplavine Lijevče polje. Najznačajnije pritoke su Pliva Ugar, Crna Rijeka i Vrbanja, koje se nalaze u srednjem delu sliva. Prosečan pad glavnog toka je 6 m/km, što ga čini atraktivnim za hidroenergetsko korišćenje. (na reci je izgrađeno nekoliko hidrocentrala). Prosečne godišnje padavine se kreću od oko 800 l/m<sup>2</sup> pri ušću Vrbasa u Savu, do oko 1500 l/m<sup>2</sup> na južnom delu sliva.

Jedna od izgrađenih hidrocentrala na reci Vrbas je HE „Bočac”. HE „Bočac” je pribransko postrojenje, locirano u kanjonskom delu reke Vrbas između gradova Jajce i Banja Luka, nizvodno od HE Jajce II, na stacionaži 109+450 km. Izgrađena hidroelektrana Bočac koristi 16,2 % ukupnog hidropotencijala reke Vrbas sa pritokama. Ovaj deo hidropotencijala Vrbasa se u celosti nalazi u Republici Srpskoj.

Akumulacioni bazen „Bočac” predstavlja protočnu akumulaciju sa kotom uspora od 282,00 m.n.m. uslovljenom uzvodnom stepenicom HE Jajce II. Korisna zapremina akumulacije (42,9 hm<sup>3</sup>) omogućava nedeljno izravnjanje voda.

Na oko 7,3 km nizvodno od HE Bočac se nalazi brana kompenzacionog bazena. Bazen omogućava vršni rad hidroelektrane i smanjenje oscilacija vode u nizvodnom koritu.

U nizvodnom toku reke Vrbas od kompenzacionog bazena postavljen je vodozahvat „Novoselija” koji se koristi za vodosnabdevanje grada Banja Luka vodom za piće.

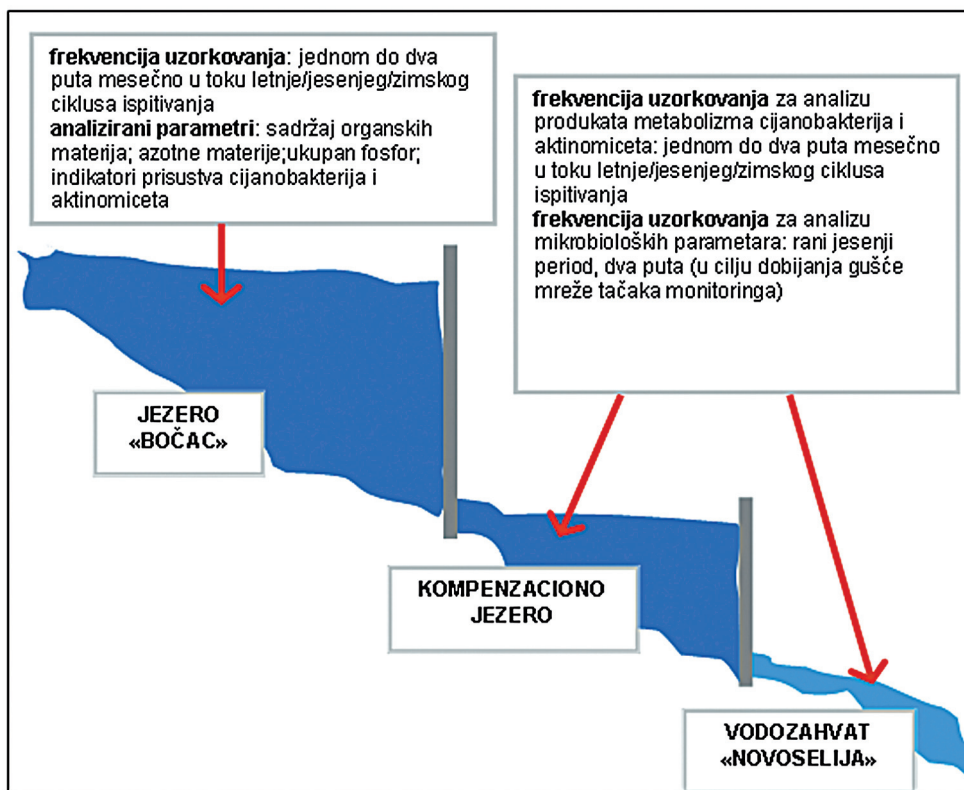
### 5. 1. 3. 1. Plan ispitivanja kvaliteta sirove vode

Obzirom da je u pitanju površinska voda, ispitivanje kvaliteta vode reke Vrbas izvršeno je duž njenog toka na sledećim lokalitetima:

- » jezero „Boćac”,
- » kompenzaciono jezero i
- » nizvodni tok reke Vrbas do izvorišta „Novoselija”.

Za projektovanje istraživačkog monitoringa korišćena su predhodna ispitivanja kvaliteta reke Vrbas na datim lokalitetima (Anon, 2003).

Istraživanje je obuhvatilo letnji/jesenji/zimski ciklus ispitivanja (jun-decembar 2004. godine). Na slici 15 šematski je prikazan plan istraživačkog monitoringa u cilju karakterizacije kvaliteta vode reke Vrbas.



*Slika 15. Šematski prikaz plana istraživačkog monitoringa sirove vode (reka Vrbas)*

Uzorkovanje vode izvršeno je prema standardnim metodama (APHA-AWWA-WPCF, 1998; USEPA, 1996). Izvršeno je uzorkovanje trenutnih uzoraka.

Uzorkovanje površinske vode izvršeno je u cilju detekcije sledećih parametara: ukupan fosfor; amonijačni i nitratni oblik azota, hlorofil-a; permanganatni broj, mikrobiološki parametri.

Uzorci vode za određivanje jedinjenja koja daju miris vodi (geosmin, 2-MIB, 2,4,6-trihloroanizol, izo-propil metoksipirazin, izo-butil metoksipirazin) uzorkovani su po dubinama vodenog stuba (0-20 m dubine).

Količina uzorka za analizu, opis sudova, način konzervisanja i skladištenja dati su u tabeli 20 (APHA-AWWA-WPCF, 1998; ISO 5667-3: 1994; JUS ISO 5667-3: 1997).

**Tabela 20.** Količina uzorka za analizu, opis sudova, način konzervisanja i skladištenja uzoraka

Parametar	Količina uzorka (ml)	Sudovi za uzimanje uzoraka	Konzervisanje i skladištenje
ukupan fosfor	100	staklena boca	hlađenje na 4°C
amonijačni azot	400	staklena boca	hlađenje na 4°C
nitriti	100	staklena boca	hlađenje na 4°C
potrošnja permanganata	100	staklena boca	hlađenje na 4°C
hlorofil-a	1000	staklena boca	hlađenje na 4°C, transport u mraku
geosmin; 2-MIB; 2,4,6-trihloroanizol; izo-propil metoksipirazin; izo-butil metoksipirazin	1000	staklena boca	hlađenje na 4°C
mikrobiološki parametri	500	staklena sterilna boca	hlađenje na 4°C

### 5. 1. 3. 2. Ispitivanja kvaliteta vode reke Vrba na lokalitetu jezero „Bočac”

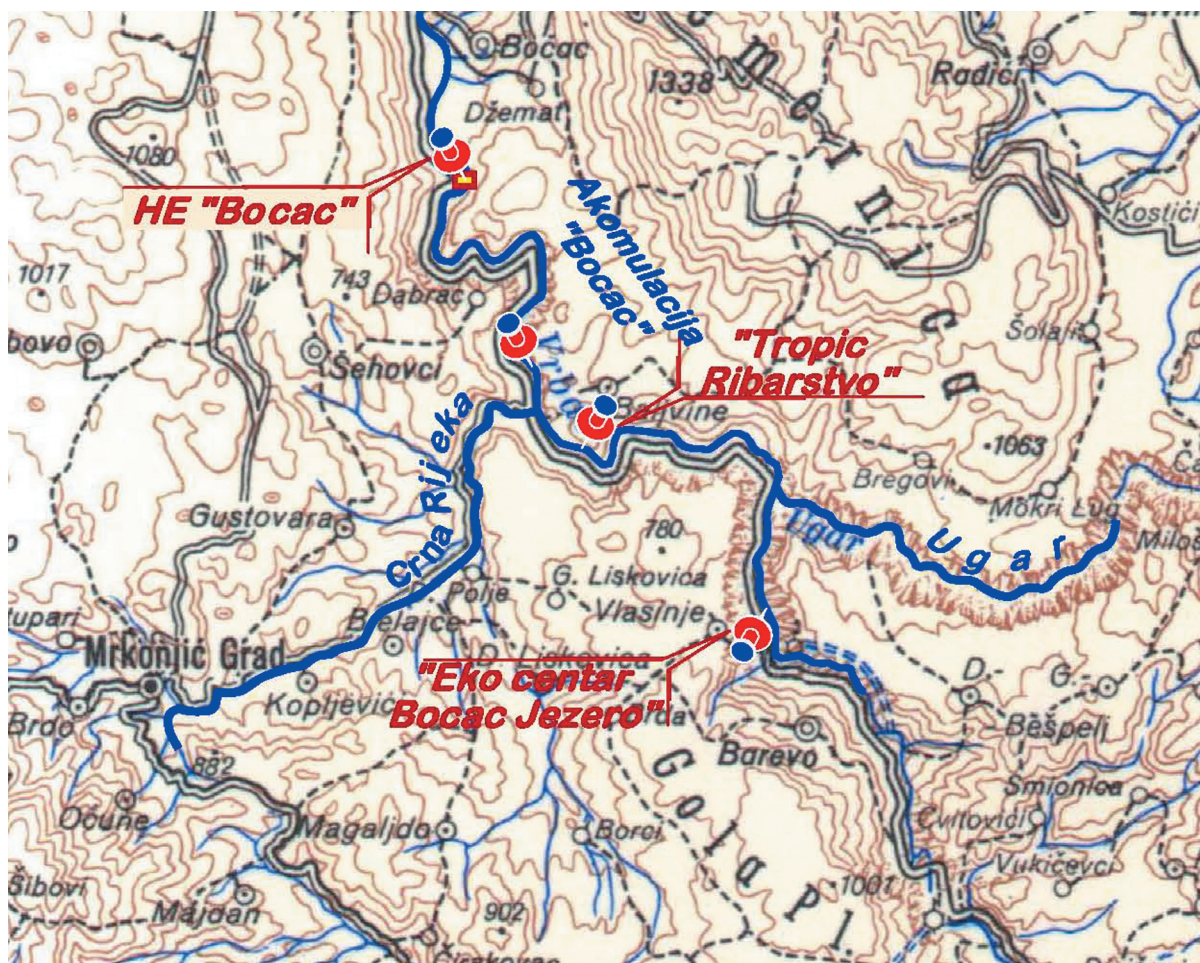
Istraživački monitoring kvaliteta vode akumulacije „Bočac” sproveden je u letnjem, jesenjem i zimskom periodu ispitivanja 2004-te godine (25/06, 07/07; 26/07; 21/08, 15/09, 01/12).

Karakterizacija stanja kvaliteta vode izvršena je određivanjem sledećih parametara: ukupan fosfor; amonijačni i nitratni oblik azota; hlorofil-a; permanganatni broj; jedinjenja koja daju miris vodi (geosmin, 2-MIB, 2,4,6-trihloroanizol, izo-propil metoksipirazin, izo-butil metoksipirazin).

U toku monitoring programa praćen je kvalitet vode na sledećim lokacijama (slika 16):

- » neposredno uz branu HE "Bočac",
- » 10 m od brane HE „Bočac”,
- » 200 m od brane HE „Bočac”,
- » 300 m od brane HE „Bočac”,
- » 600 m od brane HE „Bočac”,
- » na sredini akumulacije između kavezastog uzgoja riba „Tropic ribarstvo” i brane HE "Bočac",
- » 1 km nakon uliva Crne rijeke,
- » u neposrednoj blizini deponije plivajućeg otpada "Eko Centar Bočac Jezero".





Slika 16. Mesta uzorkovanja reke Vrbas na lokalitetu akumulacija „Bočac”

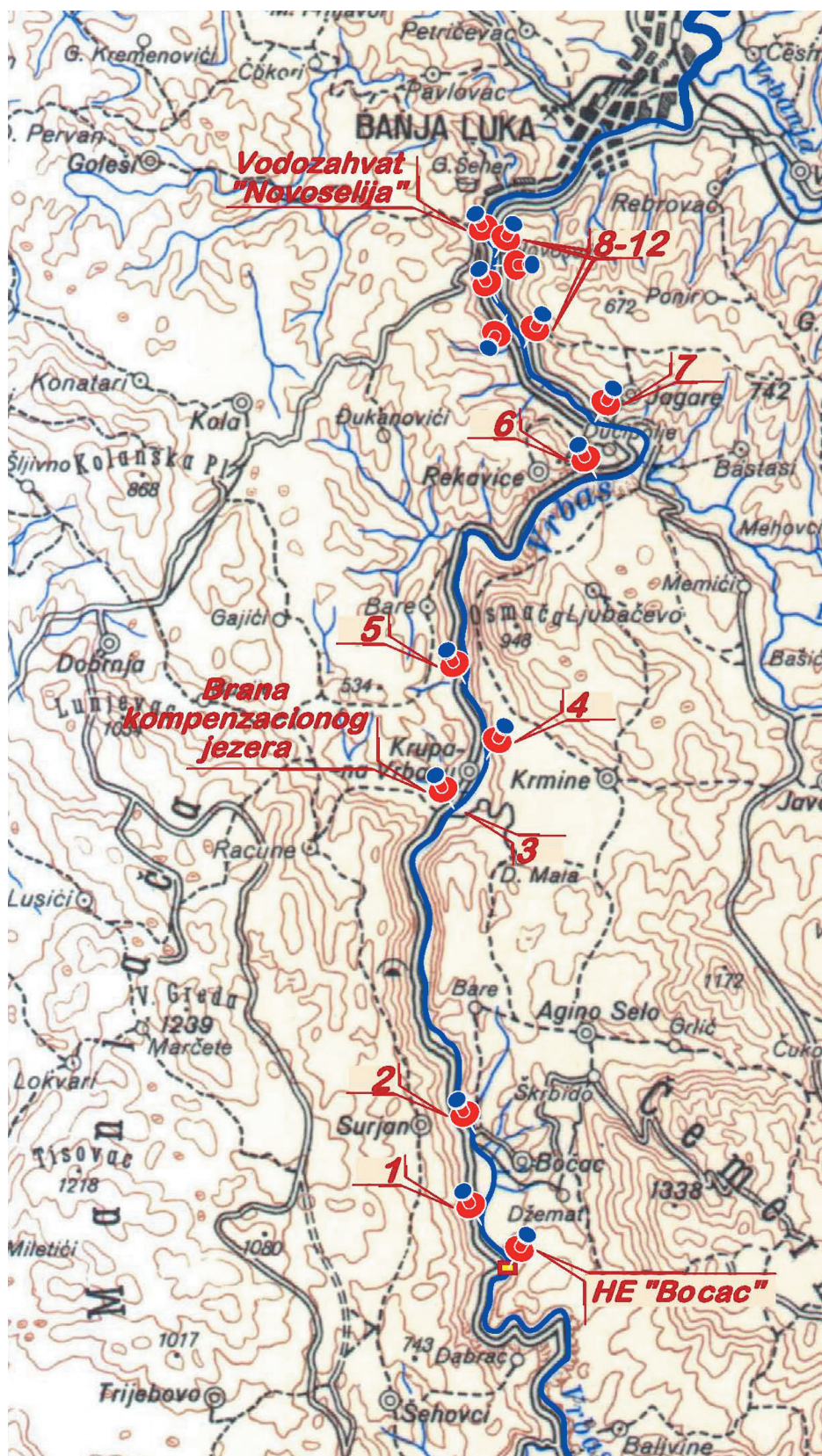
### 5. 1. 3. 3. Ispitivanja kvaliteta vode reke Vrbas na lokalitetu kompenzaciono jezero i u nizvodnoj deonici do izvorišta „Novoselija”

Uzorkovanje vode reke Vrbas na lokalitetu kompenzaciono jezero i u nizvodnoj deonici do izvorišta „Novoselija” izvršeno je sledećom frekvencijom: 25/06, 07/07; 26/07; 21/08, 15/09, 01/12. Uzorkovanje je izvršeno u cilju određivanja jedinjenja koja daju miris vodi (geosmin, 2-MIB, 2,4,6-trihloroanizol izo-propil metoksipirazin, izo-butil metoksipirazin).

U ranom jesenjem periodu (01/09 i 08/09 2004-te godine) izvršeno je uzorkovanje vode u cilju utvrđivanja mogućih izvora fekalnog zagađenja (ukupan broj organotrofnih bakterija/ml vode (48h na 37°C); ukupne koliformne bakterije/100 ml vode izražene kao najverovatniji broj (MPN); fekalne (termorezistentne) koliformne bakterije (44,5°C); fekalne streptokoke; sporogene sulfito-redukujuće klostridije/100 ml vode).

Uzorkovanje vode u cilju određivanja jedinjenja koja daju nepoželjan miris vodi izvršeno je na lokalitetima prikazanim na slici 17.





Slika 17. Mesta uzorkovanja reke Vrbas na lokalitetu kompenzaciono jezero i u nizvodnoj deonici do izvorišta „Novoselija“

Brojevima na slici označena su sledeća mesta uzorkovanja vode:

- » neposredno uz branu kompezacionog jezera (3)
- » vodozahvat „Novoselija”,
- » neposredno kod mosta na reci Vrbas (prema naselju Bočac) (2)

i za analizu mikrobioloških parametara:

- » 1,5 km nizvodno od brane HE „Bočac” (1)
- » 1,5 km nizvodno od brane kompenzacionog jezera (4)
- » 1,5 km nizvodno od sela Rekavice (6)
- » 500 m nizvodno od mosta u Karanovcu (8)
- » 1,5 km nizvodno od mosta u Karanovcu (9)
- » 1 km nizvodno od motela "Dragana" (10)
- » 50 m nizvodno od restorana "Jeti" (11)
- » 100 m nizvodno od restorana "Jeti" (12)
- » 2 km nizvodno od Krupe na Vrbasu (5)
- » izlaz iz klisure Tijesno (7)
- » vodozahvat „Novoselija”

## 5. 2. Tehnika rada

### 5. 2. 1. Određivanje fizičko-hemijskih parametara vode

pH vrednost vode je određena elektrohemijски primenom pH-metra, model WTW inolab.

Mutnoća vode je određena nefelometrijski, primenom turbidimetra, model 2100 AN HACH TURBIDIMETER.

Alkalitet vode je određen titrimetrijski sa 0,1 M rastvorom hlorovodonične kiseline uz fenol-falein (p-alkalitet) i metil-oranž (m-alkalitet) kao indikatore (APHA-AWWA-WPCF,1998).

### 5. 2. 2.. Određivanje sadržaja azotnih i fosfornih jedinjenja

Nitrati su određeni kolorimetrijski sa brucinom (Škunca-Milovanović, 1990). Praktična granica kvantitacije je 1,3 mg/l.

Amonijak je određen prema standardnoj metodi (Škunca-Milovanović, 1990) jon-selektivnom elektrodom „ORION” Expandable ion Analyzer EA 940. Praktična granica kvantitacije je 0,05 mg/l.

Ortofosfati su određeni spektrofotometrijski sa amonijum-molibdatom, primenom UV-VIS 6-500.

Ukupan fosfor određen je metodom za o-fosfate uz predhodnu digestiju sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, primenom UV-VIS 6-500.

### 5. 2. 3. Određivanje sadržaja metala (aluminijum i gvožđe)

Metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije na aparatu ATOMIC ABSORPTION SPEKTROFOTOMETAR, PYE UNICAM SP 969 (APHA-AWWA-WPCF, 1998).

#### 5. 2. 4. Određivanje sadržaja organskih materija

Utrošak kalijum-permanganata za oksidaciju organskih materija u kiseloj sredini rađen je prema *Standardnim metodama za ispitivanje vode za piće* (Škunca-Milovanović, 1990).

UV-apsorbancija merena je na 254 nm na UV spektrofotometru SP6-500 UV i u kiveti od 1 cm.

#### 5. 2. 5. Određivanje koncentracije ozona

Količina ozona u ulaznom i izlaznom gasu i u vodi određena je jodometrijski (*APHA-AWWA-WPCF, 1998*). Koncentracija ozona u vodi izračunata je direktno na osnovu utroška titracionog sredstva. Transferovana koncentracija ozona računata je na osnovu razlike u sadržaju ozona u ulaznom i izlaznom gasu, pri normalnim uslovima temperature i pritiska (273 K i 101,3 kPa).

$$\text{Doza ozona (gO}_3\text{/m}^3\text{)} = (C_{\text{ul}} \times V_{\text{ul}} - m_{\text{izl}}) / V_{\text{v}}$$

gde su:

$C_{\text{ul}}$  – koncentracija ozona u ulaznom gasu (g/NTP m<sup>3</sup>),

$V_{\text{ul}}$  – zapremina ozona koja je prošla kroz reaktor računata pri NTP uslovima (m<sup>3</sup>),

$m_{\text{izl}}$  – masa ozona u izlaznom gasu, izračunata direktno iz utroška titracionog sredstva ( $m_{\text{izl}} = 24 \times C_{\text{t}} \times V_{\text{t}}$ , gde je  $C_{\text{t}}$  – koncentracija titracionog sredstva,  $V_{\text{t}}$  – utrošak titracionog sredstva) (g),

$V_{\text{v}}$  – zapremina vode koja je prošla kroz reaktor (m<sup>3</sup>).

#### 5. 2. 6. Određivanje potencijala formiranja trihalometana

Potencijal formiranja trihalometana (hloroforma, bromdihlormetana, dibromhlormetana i bromoforma) određen je po proceduri za trihalometane u toku sedam dana nakon tečno-tečne ekstrakcije n-pentanom, primenom GC/MS tehnike (*APHA-AWWA-WPCF, 1998*). Uslovi hromatografisanja: kolona HP5-MS, pri protoku helijuma 1 ml/min; Hewlet Packard 5890 GC SERIES II sa 5971 Mass Selektive Detector-om. Temperatura injektora je 250°C, a temperatura detektora 280°C. Početna temperatura kolone od 35°C držana je u toku 10 minuta, a zatim povećana na 58°C brzinom od 4°C/min. i zadržana je 0,25 min. Joni praćeni za hloroform su 83, 85 i 47, bromdihlormetan 129, 208 i 173, dibromhlormetan 83, 127 i 129 i bromoform 173, 171 i 252. Kao interni standard upotrebljen je fluorobenzen u koncentraciji 4 µg/l, a praćeni su joni 97, 99 i 61.

#### 5. 2. 7. Određivanje sadržaja pesticida

Određivanje atrazina je izvršeno tečno-tečnom ekstrakcijom iz vode sa metilen-hloridom (*APHA-AWWA-WEF, 1995*) i analizom gasnohromatografski (Agilent 6890N) sa detektorom sa zahvatom elektrona (µECD) u skladu da EPA 8081. Uslovi hromatografisanja: kolona HP5-MS, pri protoku helijuma 1 ml/min. Temperatura injektora 250°C. Temperatura detektora 280°C. Početna temperatura kolone od 40°C povećana na 280°C brzinom od 20°C/min i zadržana je 5 min. Joni praćeni za atrazin su 200, 173, i 58 amu. Praktična granica kvantitacije i detekcioni limit metode iznosi 2,0 ng/l, respektivno. Lindan je određen istom metodom korišćenjem hromatografske kolone DB 608 (30m, 0,25 mm I.D., 0,25 µm film).



### 5. 2. 8. Određivanje sadržaja mineralnih ulja

Mineralna ulja su analizirana infracrvenom spektrofotometrijom nakon tečno-tečne ekstrakcije zakišljenog uzorka vode ugljentetrahloridom i propuštanja ekstrakta kroz  $Al_2O_3$  u skladu sa nemačkim DIN 38409 (1981) i Annual Book of ASTM Standards (1993) D 3921-85. Praktična granica kvantitacije za mineralna ulja iznosi 4,0  $\mu\text{g/l}$ , a detekcioni limit metode 1,5  $\mu\text{g/l}$ .

### 5. 2. 9. Određivanje sadržaja jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjan miris vode

Sadržaj jedinjenja koja daju miris vodi (geosmin, 2-MIB, 2,4,6-trihloroanizol, 1,2-izopropil metoksipirazin, izo-butil metoksipirazin) određivan je mikroekstrakcijom sa heksanom (*Bao i sar., 1997*) GC/MS tehnikom (Hewlet Packard 5890 GC SERIES II sa 5971 Mass Selektive Detector-om). Uslovi hromatografisanja: kolona HP5-MS, pri protoku helijuma 1 ml/min. Temperatura injektora je 200°C, a temperatura detektora 250°C. Početna temperatura kolone od 40°C držana je u toku 2 minuta, a zatim povećana na 140°C brzinom od 4°C/min i zadržana je 5 min. Brzinom od 10°C/min temperatura je rasla do 220°C i držana 1 minut. Ukupno vreme trajanja analize 37,5 min. Joni praćeni za MIB su 95, 107, i 137 amu, za geosmin 111, 112 i 125 amu, za 2,4,6-trihloroanizol 167, 195 i 210 amu, za 1,2-izopropil metoksipirazin 137, 152 amu i izo-butil metoksipirazin 124 i 151 amu. Korišćeni rastvor internog standarda metanola (10 $\mu\text{l}$ ) sadržao je: 50 ng/ $\mu\text{l}$  1-hlorooktana i 1-hlorododekana. Praktična granica kvantitacije za 2-MIB iznosi 40 ng/l, a detekcioni limit metode 15 ng/l, za geosmin praktična granica kvantitacije iznosi 5,0 ng/l i detekcioni limit metode 2,0 ng/l.

### 5. 2. 10. Određivanje koncentracije hlorofila-a

Hlorofil-a je nakon filtracije i primenjenog postupka ekstrakcije sa vrućim etanolom određen spektrofotometrijski, UV spektrofotometru SP6-500 UV (ISO 10260/92). Koncentracija hlorofila-a dobijena je na osnovu razlike u apsorpciji na 665 nm pre i posle ekstrakcije. Izračunavanje koncentracije hlorofila-a je izvršeno upoređivanjem dobijene vrednosti apsorbcije sa vrednostima odgovarajućih standarda.

### 5. 2. 11. Određivanje mikrobioloških parametara

Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija u 1 ml određen je na agaru nakon inkubacije od 48h na temperaturi 310,16 K (37°C) u 1 ml vode i nakon inkubacije od 72h na temperaturi 293,16 K (20°C) u 1 ml vode (*Škunca-Milovanović i sar., 1990*).

Ukupne koliformne bakterije u 100 ml određene su kao najverovatniji broj u 100 ml vode (ISO 9308-3).

Određivanje broja termotolerantnih koliformnih bakterija u 100 ml izvršeno je primenom metode ISO 9308-2.

Određivanje sporogenih sulfito-redukujućih klostridija izvršeno je određivanjem broja crnih kolonija u sulfitnom agaru u 100 ml prema ISO 6461/2.

### 5. 2. 12. Određivanje $t_{10}$

Distribucija vremena zadržavanja određena je testom traga u pilot-skali. Test se sastojao u unošenju zasićenog rastvora NaCl, pri čemu se „odgovor” tj. provodljivost na izlazu svake jedinice merila konduktometrom (model: WTW Inolab Cond 720). Kontinualno doziranje rastvora soli izvršeno je primenom membranske pumpe (eng. *step input*) iz suda koji je bio namenjen simulaciji ekscesa u vodu Vrbasa pri protoku od  $2\text{m}^3/\text{h}$ . Kriva traga (kriva kumulativnog izlaznog vremena) je dobijena zaustavljanjem doziranja rastvora soli nakon uspostavljanja zasićenja ulazne vode Vrbasa natrijum-hloridom, pri čemu je nastavljeno snimanje nestajanja traga. Izvršeno je detektovanje svake promene vrednosti provodljivosti sa vremenom. Test traga je izvršen za ozon-kontaktor. Standardizovanje podataka analize „traga” izvršeno je u odnosu na izmerenu provodljivost na izlazu iz svakog segmenta pilot postrojenja. Za standardizovanje podataka korišćena je grafička metoda trapeza.



## 6. REZULTATI I DISKUSIJA

### 6. 1. Kvalitet sirove vode

#### 6. 1. 1. Kvalitet vode reke Vrbas na lokalitetu jezero „Bočac”

Jedinjenja koja prouzrokuju miris vode. Od analiziranih jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjan miris vode (geosmin, 2-metilizoborneol; 2,4,6-trihloroanizol; izo-propil metoksipirazin i izo-butil metoksipirazin) u vodi akumulacije „Bočac” detektovani su u određenim periodima i lokacijama geosmin i 2-MIB. Rezultati analize prikazani su u tabeli 21.

*Tabela 21. Detektovane koncentracije jedinjenja 2-MIB i geosmin u vodi akumulacije „Bočac”*

Datum	Broj uzorka	Mesto uzorkovanja	Dubina vodenog stuba (m)	2-MIB (ng/l)	Geosmin (ng/l)
25/06	1	Akumulacija uz branu	0	<mdl	<mdl
07/07	2	Akumulacija uz branu	0	<mdl	<mdl
26/07	3	600 m od brane	0	<mdl	7,5
	4	Na sredini između ribnjaka i brane	0	<mdl	8,7
	5	300m uzvodno od brane	1	<mdl	7,1
21/08	6	300m uzvodno od brane	4	<mdl	<pql
	7	300m uzvodno od brane	7	<mdl	5,2
	8	10 m od brane	0	<pql	6,6
15/09	9	„Eko-centar”	0	<pql	9,4
	10	1 km nakon uliva Crne rijeke	0	<pql	11,8
	11	500m uzvodno od ribnjaka	0	<pql	<pql
	12	100m nizvodno od ribnjaka	0	<mdl	8,9
	13	500 m pre brane	2	<pql	7,6
	14	500 m pre brane	8	<mdl	<pql
	15	500 m pre brane	12	<mdl	<pql
	16	10 m pre brane	4	<pql	7,6
	17	10 m pre brane	10	<mdl	<pql
01/12	18	Akumulacija uz branu	0	154,6	7,5
	19	Akumulacija uz branu	10	10,8	7,4
	20	Akumulacija uz branu	20	<mdl	6,5

Geosmin je u većini uzoraka jezera detektovan u epilimnionu što je predpostavlja se posledica bržeg procesa cvetanja i izumiranja algi pa samim tim i oslobađanja mirisa u ovom sloju u odnosu na dublje slojeve vode. Najviša koncentracija geosmina od 11,8 ng/l, izmerena je u akumulaciji „Bočac”, 1 km nakon uliva Crne rijeke, 15-tog septembra 2004. godine. Ovakvi rezultati sadržaja geosmina, metabolita modrozelenih algi (*Cyanobacteria*), dovode se u vezu sa rezultatima saprobiološke analize (Anon., 2003 i 2004) koji ukazuju na veoma izraženo prisustvo *Anabaena flos-aquae* u septembru mesecu.

Na lokalitetima 100 m nizvodno od ribnjaka i na sredini između ribnjaka i brane akumulacije „Bočac” geosmin je detektovan u koncentracijama 8,9 i 8,7 ng/l. Kavezni uzgoj riba ima negativan uticaj na kvalitet vode akumulacije „Bočac” što je dokazano i predhodnim istraživanjima (Anon., 2003 i 2004). Jedan deo hrane koja se daje ribama i ekskrementi riba talože se na dno akumulacije, razgrađuju se u anaerobnim uslovima i izazivaju promene u kvalitetu vode što ukazuje da je prisustvo jedinjenja koja prouzrokuju neprijatan miris vode posledica antropogenih aktivnosti. Na sličan zaključak navodi i detektovana koncentracija geosmina (9,4 ng/l) na lokalitetu „Eko-centar”.

2-MIB je detektovan u zimskom periodu, sa visokom koncentracijom u površinskom sloju, 154,6 ng/l i 10,8 ng/l u metalimnionu, što može da ukaže na spor proces degradacije ovih jedinjenja na nižim temperaturama i nakon perioda izumiranja algi. Sugiura i Nakano (2000) i Lanciotti et al. (2003) su kroz istraživanja došli do sličnih zaključaka. Autori su ukazali na korelaciju između pojave cijanobakterija i nepoželjnog mirisa u prolećnom i letnjem periodu, ali i na vezu između aktinomiceta i visoke produkcije mirisa u jesenjem i zimskom periodu.

Svakako, razlog različitim vrednostima sadržaja određivanih parametara u različitim delovima jezera treba tražiti i u uslovima bržeg osvežavanja vode i povećane cirkulacije u pojedinim periodima, kada se sprečava pojava plivajuće pene koja se formira od strane plavo-zelenih algi, dolazi do nestabilnosti u vodenom stubu a samim tim i detektovane koncentracije mirisa su različite.

Nutrijenti, hlorofil-a, permanganatni broj. Rezultati analize sadržaja ukupnog fosfora; amonijskog i nitratnog oblika azota; hlorofila-a i vrednosti utroška kalijum-permanganata za oksidaciju organskih materija u kiseloj sredini prikazani su u tabeli 22.

**Tabela 22. Sadržaj azotnih materija, ukupnog fosfora, hlorofila-a i permanganatnog broja u vodi akumulacije „Bočac”**

Datum	Broj uzorka	Mesto uzorkovanja	NO <sub>3</sub> - N (mgN/l)	NH <sub>4</sub> - N (mgN/l)	Ukupan P (mgP/l)	Hlorofil-a (mg/m <sup>3</sup> )	Permanganatni broj (mgKM <sub>n</sub> O <sub>4</sub> /l)
25/06	1	Akumulacija, uz branu	<mdl	0,03	0,047	23,5	9,1
07/07	2	Akumulacija, uz branu	0,4	<mdl	0,046	14,9	10,3
26/07	3	10 m od brane	<mdl	<mdl	0,034	4,72	6,4
	4	200 m od brane	<mdl	<mdl	0,026	5,26	6,3
21/08	5	500m uzvodno od ribnjaka	<mdl	<mdl	0,043	12,54	8,3
	6	500m nizvodno od ribnjaka	<mdl	<mdl	0,048	11,69	7,0
	7	10 m od brane	<mdl	<mdl	0,032	7,07	4,5
15/09	8	„Eko-centar”	<mdl	<mdl	0,049	19,58	8,8
	9	500m uzvodno od ribnjaka	<mdl	<mdl	0,031	7,94	4,8
	10	100m nizvodno od ribnjaka	<mdl	<mdl	0,026	6,43	5,8

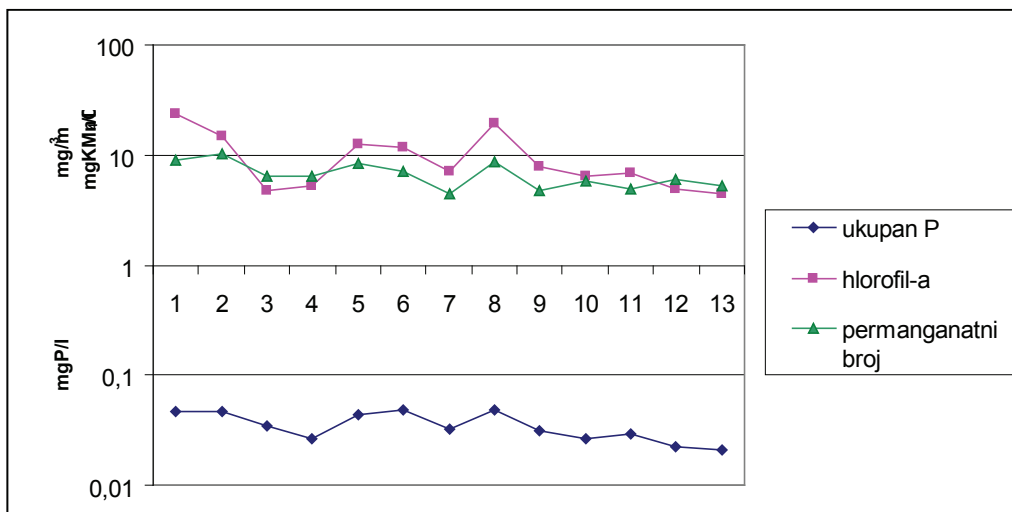
nastavak tabele 22 >

11	1 km nizvodno od uliva Crne rijeke	0,2	<mdl	0,029	6,96	4,9
12	500 m od brane	0,2	<mdl	0,022	4,94	5,9
13	10 m od brane	0,4	<mdl	0,021	4,51	5,2

Izmerene koncentracije ukupnog fosfora u vodi akumulacije Bočac, na različitim mestima u datom periodu istraživanja kreću se u intervalu 0,029-0,048 mgP/l. Pored činjenice da su primarni faktori produkcije algi biljni nutrijenti N i P i da ovi parametri ne predstavljaju jedine limitirajuće faktore u produkciji biomase, ocena trofičnog stanja izvršena je na osnovu koncentracije ukupnog fosfora, prema sledećoj kategorizaciji (Vollenweider, 1968; Sawyer, 1947; USEPA, 2000): koncentracija fosfora <10 µg/l-oligotrofna jezera; koncentracija između 10 i 20 µg/l-mezotrofna i eutrofna jezera sa koncentracijom fosfora >20 µg/l. Prema ovoj kategorizaciji, ustanovljeno je da akumulacija Bočac u vremenskom periodu od kraja juna do sredine septembra meseca ima karakteristike eutrofnog jezera.

Istorijski podaci (Anon., 2003 i 2004) dobijeni korišćenjem statičkog modela vode OECD-a, za period 2002 i 2003. godina ukazuju na slične zaključke: srednja vrednost koncentracije hlorofila iznosi 60% eutrofno, 25% hipertrofno i 15% mezotrofno.

Uočena je određena zavisnost između ukupnog fosfora i hlorofila-a (važnog fotosintetskog pigmenta algi) na svim lokacijama merenja što ukazuje da je ukupan fosfor bitan limitirajući faktor rasta biomase algi. Predpostavlja se, što je potvrđeno i literaturnim podacima (USEPA, 2000) da, iako molekuli hlorofila-a u sebi ne sadrže fosfor, ukupan izmeren fosfor uključuje rastvoren oblik fosfora prisutan i u ćelijama algi što je osnova za empirijsku vezu između hlorofila-a i ukupnog fosfora (slika 18). Brojevima na slici su označeni brojevi uzoraka vode dati u tabeli 22.



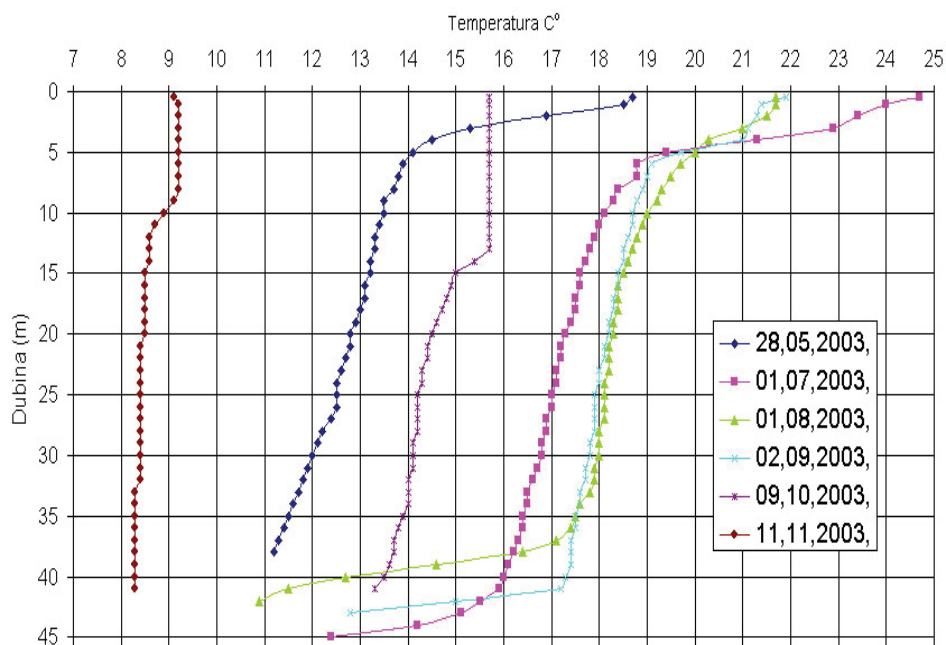
Slika 18. log skala sadržaja ukupnog fosfora, hlorofila-a i permanganatnog broja u vodi akumulacije „Bočac”

Sadržaj mineralnih oblika N kao limitirajućih faktora za produkciju biomase nije bilo moguće dovesti u vezu sa ostalim parametrima. Jedan od razloga niskih koncentracija nitrata (izmerene vrednosti od 0,2-0,6 mgN/l) u vodi u ovom periodu vezuje se za pojavu manjih količina atmosferskih padavina (što je evidentno u letnjem periodu), kada se nitrati koji dospevaju ispiranjem poljoprivrednog zemljišta, više zadržavaju u zemljištu i njihov priliv u vodu je smanjen.

Vrednosti utroška kalijum-permanganata u kiseloj sredini kretale su se u periodu ispitivanja (jun-septembar) od 4,8-10,3 mgKMnO<sub>4</sub>/l. Više vrednosti permanganatnog broja (10,3 i 9,1 mgKMnO<sub>4</sub>/l) detektovane su uz branu akumulacije „Bočac” i 8,8 mgKMnO<sub>4</sub>/l na lokaciji kod „Eko centra” (deponije otpada sakupljenog u samoj akumulaciji).

Temperatura i kiseonični režim. U cilju kompletnije slike o promenama u kvalitetu vode akumulacije „Bočac” gde dolazi do prirodne pojave raslojavanja tj. termičke stratifikacije vode predstavljeni su podaci merenja temperature vode i kiseoničnog režima u 2003. godini. Merenja su izvršena na profilu koji se nalazi u zoni iz koje voda otiče na turbine, pa zatim u kompezaciono jezero i nadalje ka vodozahvatu „Novoselija” (Anon., 2003 i 2004).

Gradijent temperature (°C) po metru dubine kretao se od 0,005 do 0,003. Očekivana stratifikacija detektovana je u periodu jun-oktobar, iako se pretpostavlja da je ona započela ranije. U ovom periodu, gradijent opadanja temperature je po dužnom metru dubine praktično isti i u epilimnionu i u hipolimnionu. Najveća vrednost gradijenta temperature utvrđena je u srednjem sloju-metlimnionu i iznosi u proseku 1,1°C. Na slici 19 date su vrednosti temperature na datom mernom profilu u 2003. godini.

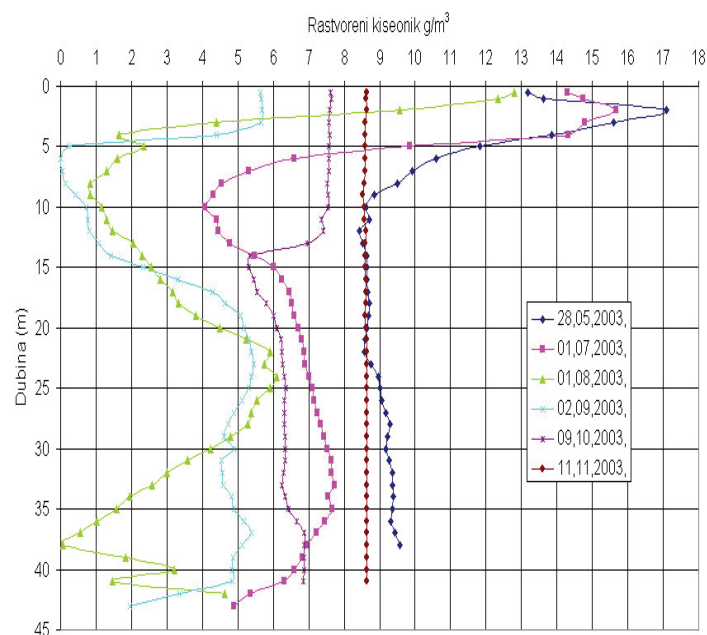


Slika 19. Dijagram temperature na mernom profilu za 2003. godinu (Anon., 2003 i 2004)

Na kiseonični režim akumulacije „Bočac” utiče niz faktora. Najvažnije i najveće promene u koncentraciji rastvorenog kiseonika izražene su za vreme letnjeg perioda, kada je izražena termalna stratifikacija. Svi vodni tokovi koji se ulivaju u jezero obično sadrže određenu količinu organskih materija čije prisustvo ima za posledicu smanjenja sadržaja rastvorenog kiseonika. Ustanovljeno je

da poseban uticaj na kiseonični režim akumulacije imaju njena velika dužina (oko 17 km), mala širina, promenjivost dotoka vode, potrošnja vode direktno iz akumulacije za proizvodnju električne energije. Na slici 20 predstavljene su koncentracije rastvorenog kiseonika po dubini jezera na naznačenom mernom mestu u 2003. godini.

Procenat zasićenja kiseonikom po trendu vrednosti prati koncentraciju rastvorenog kiseonika. U julu mesecu (početak stratifikacije) zabeležen je najveći procenat zasićenja vode kiseonikom cele akumulacije, da bi posle ovog perioda (septembar) došlo do pada procenta zasićenja vode kiseonikom. Analizom ukupnih dostupnih rezultata može se zaključiti da su ukupne količine kiseonika u vodi akumulacije pri minimalnim produkcionim uslovima znatno veće nego u periodima intenzivnih produkcionih procesa u toku letnjih meseci.



**Slika 20.** Dijagram koncentracije rastvorenog kiseonika u toku 2003. godine (Anon., 2003 i 2004)

Imajući u vidu vezu između temperature i saturacije kiseonikom, rezultati su ukazali na pretpostavku da stalni tok hladnije vode Vrbasa i Ugra, specifična morfometrija jezera i korišćenje vode za proizvodnju struje sprečavaju da donji slojevi vode pri dnu postanu anaerobna zona.

### 6. 1. 2. Kvalitet vode reke Vrbas na lokalitetu kompenzaciono jezero i u nizvodnoj deonici do izvorišta „Novoselija”

Jedinjenja koja prouzrokuju miris vode. U samom toku reke Vrbas, nizvodno od HE „Bočac” do izvorišta „Novoselija”, od analiziranih jedinjenja koja prouzrokuju neželjen miris vode detektovan je geosmin. Maksimalna detektovana koncentracija date komponente u samom vodozahvatu „Novoselija” iznosila je 8,6 ng/l, a na lokalitetu kod brane kompenzacionog jezera 28 ng/l (tabela 23).

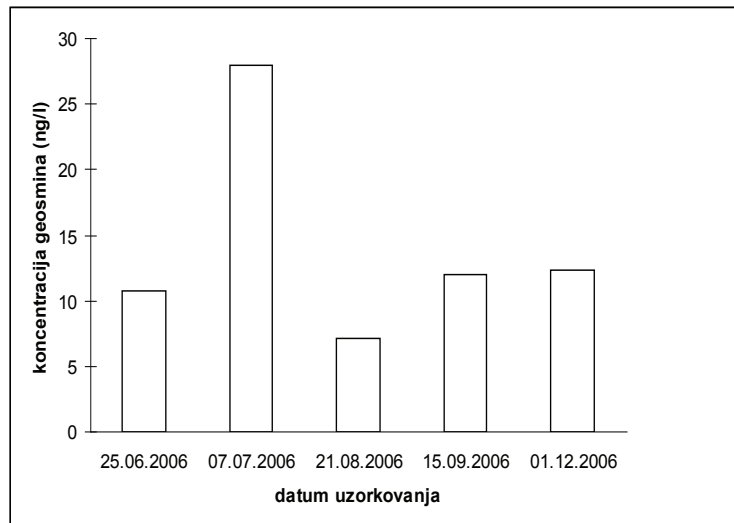
**Tabela 23.** Detektovane koncentracije geosmina u reci Vrbas, nizvodno od HE „Bočac” do izvorišta „Novoselija”

Datum	Mesto uzimanja uzorka	Dubina vodenog stuba (m)	Geosmin (ng/l)
25/06/04	Brana kompezacionog jezera	0	10,8
	Vodozahvat „Novoselija”	0	<mdl
07/07/04	Brana kompezacionog jezera	0	28,0
	Vodozahvat „Novoselija”	0	6,9
26/07/04	Brana kompezacionog jezera	2	<pql
	Vodozahvat „Novoselija”	0	<mdl
21/08/04	Most na Vrbasu, prema naselju Bočac	0	6,4
	Brana kompezacionog jezera	0	7,1
	Vodozahvat „Novoselija”	0	<pql
15/09/04	Most na Vrbasu, prema naselju Bočac	0	<pql
	Brana kompezacionog jezera	0	12
	Vodozahvat „Novoselija”	0	8,6
01/12/04	Most na Vrbasu, prema naselju Bočac	0	<pql
	Brana kompezacionog jezera	0	12,3

Uočljivo je da je sadržaj geosmina viši na lokalitetu „brana kompenzacionog jezera” što je predpostavlja se posledica nakupljanja materijala koji dospeva iz akumulacije „Bočac”. Na slici 21 predstavljen je sadržaj geosmina na lokalitetu kod brane kompenzacionog jezera u određenim vremenskim periodima godine. Najviši sadržaj geosmina detektovan je u julu mesecu (28 ng/l) u površinskom uzorku na lokalitetu kod brane kompenzacionog jezera. Sadržaj geosmina se može povezati sa rezultatima monitoringa fitoplanktona, fitoperifitona i zooplanktona, mikrozooperifitona (Anon., 2003 i 2004), gde je u ovo doba godine u akumulaciji zabeležena veća produkcija algi, ali je konstatovana i nešto veća brojnost na nizvodnom profilu algi iz jezera (detektovana koncentracija geosmina 6,9 ng/l na nizvodnom profilu, vodozahvat „Novoselija”).

Prema istom izvoru, u ranom jesenjem periodu (septembar mesec), dominira modrozeleni alga *Anabaena flos-aquae*, kada je geosmin u vodi detektovan u koncentraciji od 12 ng/l na profilu kod brane kompenzacionog jezera i 8,6 ng/l u vodi izvorišta „Novoselija”. Prisustvo ovog jedinjenja u koncentraciji od 12,3 ng/l u decembru mesecu, na istom lokalitetu, ukazuje na njegovu sporu degradaciju.



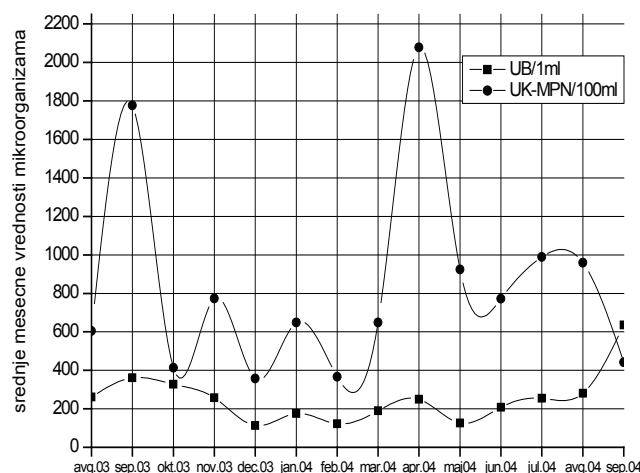


Slika 21. Detektovane koncentracije geosmina (lokalitet: brana kompenzacionog jezera)

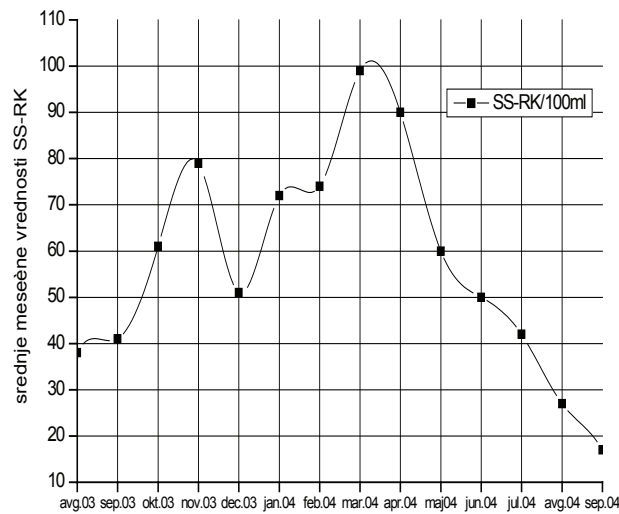
**Mikrobiološki parametri.** Na nizvodnom toku reke Vrbas od brane kompenzacionog jezera do izvorišta „Novoselija” smeštena su manja naselja (Krupa na Vrbasu, Rekavice, Karanovac) bez izgrađene kanalizacije i nekoliko restorana koji otpadne vode ispuštaju u septičke jame. Recipijent sadržaja septičkih jama je u najvećem broju slučajeva reka Vrbas. Obzirom na konfiguraciju terena (brdsko-planinski reljef), stanovništvo se pretežno bavi stočarstvom (živinarstvo, ovčarstvo i govedarstvo), što takođe ima negativan uticaj na kvalitet vode reke Vrbas i ukazuje da mere sanitarne zaštite izvorišta ne zadovoljavaju norme uspostavljene od strane WHO (2004).

Za projektovanje istraživačkog monitoringa kvaliteta reke Vrbas na lokalitetu „Novoselija” korišćeni su i rezultati predhodnih ispitivanja (Anon., 2004). U tabeli 24 date su srednje mesečne vrednosti broja mikroorganizama u periodu januar 2000-avgust 2003. godine.

Na slikama 22 i 23 prikazane su srednje mesečne vrednosti (geometrijska sredina) broja mikroorganizama u izvorištu „Novoselija” u vremenskom periodu istraživanja na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju (avgust 2003-septembar 2004. godine).



Slika 22. Srednje mesečne vrednosti ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/ml i ukupnih koliformnih bakterija/100ml u izvorištu „Novoselija” (avgust 2003-septembar 2004. godina)



Slika 23. Srednje mesečne vrednosti broja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml u izvorištu „Novoselija„ (avgust 2003 - septembar 2004. godine)

Tabela 24. Srednje mesečne vrednosti (geometrijska sredina) broja mikroorganizama (januar 2000-avgust 2003. godine)

	2000.			2001.				2002.			2003.					
	UB	UK-MPN	UK-MF	SS-RK	UB	UK-MPN	UK-MF	SS-RK	UB	UK-MPN	UK-MF	SS-RK	UB	UK-MPN	UK-MF	SS-RK
Jan.	91	1426		57	192	1040		95	106	564	122	63	173	1809		102
Feb.	109	766		79	230	758	100	84	217	701		86	100	497	43	87
Mar.	111	865		58	294	2317	237	89	163	859	173	81	74	198	91	74
Apr.	146	1417		65	334	1347	306	80	365	1829	102	93	114	224	108	61
Maj	225	698		42	354	1045	403	78	496	1683		93	279	817		72
Jun	273	1018		53	594	2626		88	501	1169	394	65	320	827		54
Jul	390	1349		56	213	993	427	61	422	1330	550	53	268	870	338	38
Avg.	526	1060		33	348	1104	598	42	638	1398	655	59				
Sep.	764	1247		48	444	2652	1006	77	1263	2716	521	92				
Okt.	518	898		49	200	532	266	57	747	2392		114				
Nov.	341	868	383	80	503	915	364	88	246	947	308	84				
Dec.	210	512	160	76	157	967	148	74	158	1238		94				

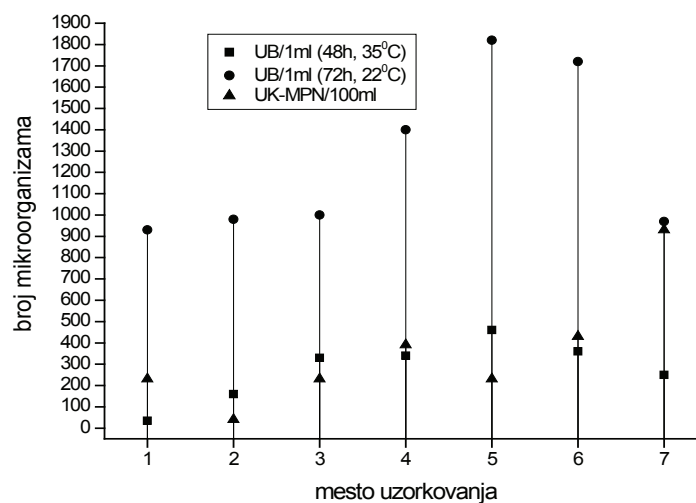
UB-ukupan broj aerobnih organotrofnih bakterija/ml; UK-MPN-ukupne koliformne bakterije/100ml (izražene kao najverovatniji broj, MPN); UK-MF- ukupne koliformne bakterije/100ml (membranska filtracija); SS-RK-sporogene sulfito-redukujuće klostridije/100ml

Srednje mesečne vrednosti ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/ml u izvorištu „Novoselija” kretale su se od 74-635 i ukupnih koliformnih bakterija/100ml od 358-2078. Srednje mesečne vrednosti broja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml vode kretale su se od 17-99, pri čemu je najveća srednja mesečna vrednost ustanovljena u prolećnom periodu godine kojeg karakterišu kratkotrajne i obilne padavine (mart: 99 sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml i april: 90 sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml).

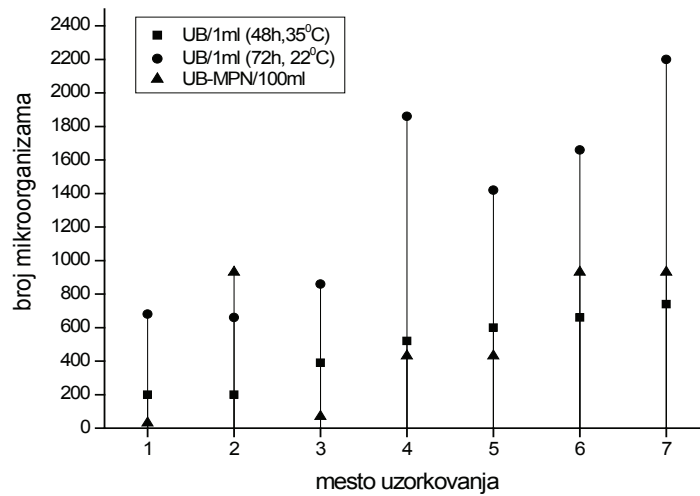
Rezultati mikrobiološke analize vode reke Vrbas (ukupan broj aerobnih organotrofnih bakterija/1ml i ukupan broj koliformnih bakterija/100ml) na njenom toku od brane kompenzacionog jezera do izvorišta „Novoselija” u cilju utvrđivanja mogućih izvora fekalnog zagađenja prikazani su na slikama 24 i 25. Rezultati se odnose na rani jesenji period (01/09/04 i 08/09/04) kada je izvršeno uzorkovanje vode reke Vrbas na datoj deonici sa gušćom mrežom tačaka monitoringa.

Na slici 24 (01/09/04) su brojevima označena mesta uzorkovanja vode (1-1,5 km nizvodno od brane Bočac; 2-1,5 km nizvodno od brane kompenzacionog jezera; 3-1,5 km nizvodno od sela Rekavice; 4-1,5 km nizvodno od mosta u Karanovcu; 5-1 km nizvodno od motela „Dragana”; 6-50 m nizvodno od restorana „Jeti”; 7- izvorište „Novoselija”).

Mesta uzorkovanja na slici 25 (08/09/04) označena brojevima: 1-2 km nizvodno od brane HE „Bočac”; 2-2 km nizvodno od Krupe na Vrbasu; 3-izlaz iz klisure Tijesno; 4-500 m nizvodno od mosta u Karanovcu; 5-1 km nizvodno od motela „Dragana”; 6-100 m nizvodno od restorana „Jeti”; 7- izvorište „Novoselija”.



Slika 24. Vrednosti ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/1ml i ukupnih koliformnih bakterija/100ml vode reke Vrbas na deonici od brane kompenzacionog jezera do izvorišta „Novoselija” (01/09/04)

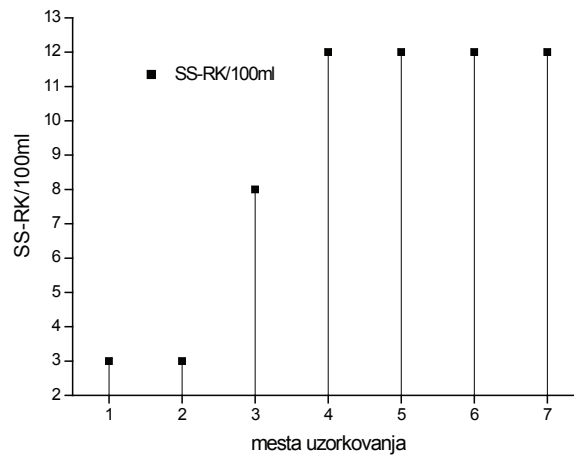


Slika 25. Vrednosti ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/ml i ukupnih koliformnih bakterija/100ml vode reke Vrbas na deonici od brane kompenzacionog jezera do izvorišta „Novoselija” (08/09/04)

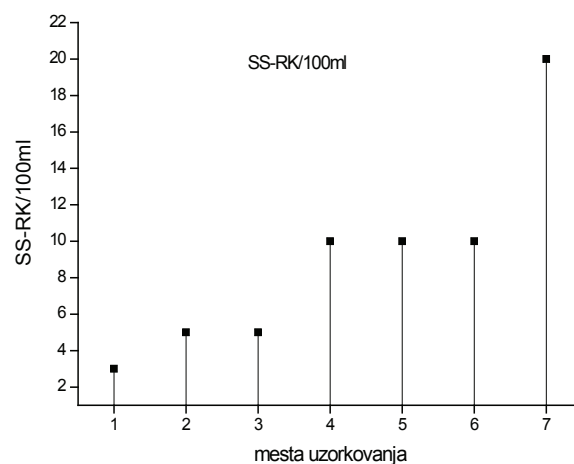
Podaci ukazuju da se najveće fekalno zagađenje pojavljuje nakon profila kod mosta u Karanovcu. Ukupan broj bakterija/ml nakon inkubacije na 22°C, u toku 72 h, na deonici mosta u Karanovcu do izvorišta „Novoselija” u obe serije ispitivanja prevazilazi 1000. Nešto niži broj bakterija (za obe serije ispitivanja: minimalan broj detektovanih ukupnih bakterija 660/1 ml uzorka vode; maksimalan detektovan broj ukupnih bakterija 1000/1 ml uzorka vode) izkultivisan je na gornjem toku, od brane „Bočac” do mosta kod Karanovca. Najviša vrednost od 2200/1 ml uzorka vode izmerena je u drugom periodu ispitivanja, a lokalitetu vodozahvat „Novoselija”. Obzirom da ukupan broj aerobnih heterotrofa predstavlja indikator kvaliteta vode sa aspekta njenog organskog zagađenja, može se zaključiti da je reka Vrbas na ovoj deonici bogata organskim materijama podložnim bakterijskoj razgradnji.

Ukupan broj koliformnih bakterija (MPN) raste duž toka Vrbasa od brane HE „Bočac” do izvorišta „Novoselija” gde je ustanovljena njihova najviša brojnost (930/100 ml). Ista vrednost izmerena je na lokalitetima nizvodno od restorana „Jeti” i nizvodno od mesta Krupa na Vrbasu, u drugom periodu ispitivanja.

Iako imaju tendenciju ka akumulaciji i dugo mogu da prežive, sporogene sulfito-redukujuće klostridije mogu biti detektovane mnogo kasnije i daleko od zagađenja i iz tog razloga daju lažni alarm (WHO, 2004), posebna pažnja je u toku monitoringa posvećena prisustvu sporogenih sulfito-redukujućih klostridija koje prema pojedinim autorima (IAWPRC, 1991; Payment i Franco, 1993; Hijnen et al., 1997; Barerell et al., 2000, Lucena et al., 2004) mogu preživeti mnogo duže u vodi od koliforma i rezistentnije su na dezinfekciju. Iz tog razloga one su između ostalih indikatorskih organizama preporučene kao potencijalni indikator prisustva virusa, protozoa parazita. Grafički prikaz broja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija duž ispitivane deonice reke Vrbas za obe serije ispitivanja dat je na slikama 26 i 27. Na slikama su brojevima označena mesta uzorkovanja vode za analizu sporogenih sulfito-redukujućih klostridija, identična mestima uzorkovanja za analizu ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/ml i ukupnog broja koliformnih bakterija/100ml.



Slika 26. Broj sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml vode reke Vrba na deonici od brane kompenzacionog jezera do izvorišta „Novoselija” (01/09/04)



Slika 27. Broj sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml vode reke Vrba na deonici od brane kompenzacionog jezera do izvorišta „Novoselija”

Broj detektovanih sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml raste na deonici reke Vrba od mosta kod naselja Karanovac pa do izvorišta „Novoselija” (08/09/04) i najveći broj je detektovan upravo kod izvorišta (20/100 ml).

Vrednosti izmerenih parametara ukazuju na neophodnost sanitarne zaštite izvorišta (zaštite od životinjskog i ljudskog otpada), adekvatnog tretmana vode i kontrole kvaliteta vode u toku distribucije.

Mutnoća, temperatura, pH, suspendovane materije. Varijacije datih parametara sirove vode na lokalitetu izvorište „Novoselija” prikazane su na osnovu istorijskih podataka (Anon., 2003) i sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje u periodu avgust 2003-septembar 2004.

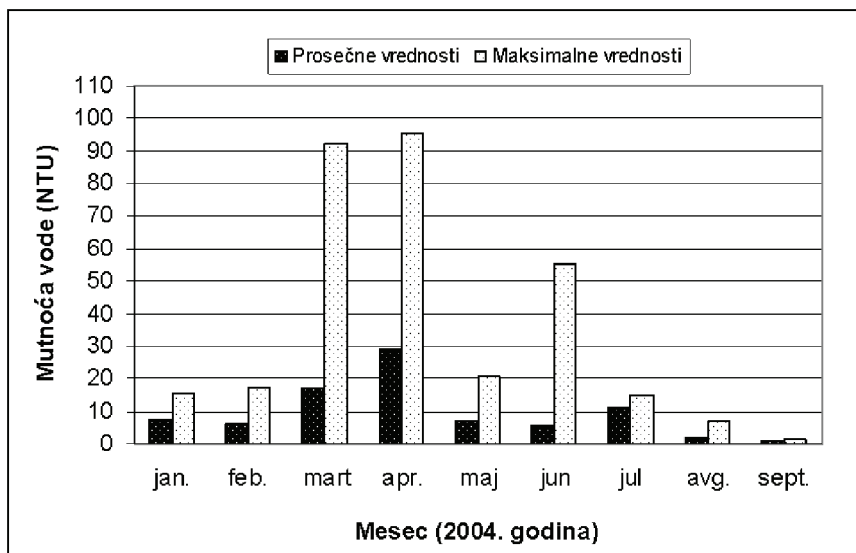
Mutnoća sirove vode (reka Vrba) na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje se u toku najintenzivnijih istraživanja kretala u širokim granicama (<1 NTU do >90 NTU). Srednje i

maksimalne detektovane vrednosti mutnoće reke Vrbas (u daljem tekstu sirove vode) na datom lokalitetu prikazane su u tabeli 25 i na slici 28.

*Tabela 25. Srednje ( $\bar{x}$ ) i maksimalne vrednosti mutnoće sirove vode sa standardnim devijacijama (sd) i brojem merenja (n)*

Mesec (2004. godina)	$\bar{x} \pm sd$	Maksimalne vrednosti	n
Januar	7,38 ± 3,58	15,4	21
Februar	6,2 ± 4,99	17,1	27
Mart	16,97 ± 21,12	92,1	22
April	29,2 ± 23,13	95,4	26
Maj	6,8 ± 4,14	20,8	31
Jun	5,6 ± 9,06	55,1	27
Jul	11,4 ± 0,99	14,8	30
Avgust	1,96 ± 1,59	6,93	31
Septembar	0,79 ± 0,22	1,5	20

Najveće varijacije (odstupanje od srednjih vrednosti) mutnoće sirove vode zapažene su u martu, aprilu i junu mesecu i bile su prouzrokovane meteorološkim uslovima tj. javljale su se u vreme najobilnijih padavina. Maksimalna detektovana vrednost mutnoće sirove vode u martu mesecu bila je 92,1 NTU, u aprilu 95,4 NTU i u junu mesecu 55,1 NTU.

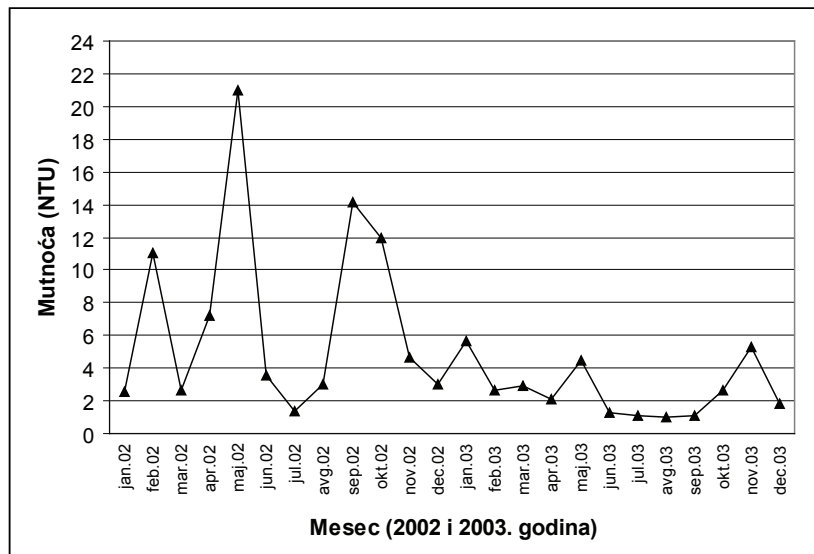


*Slika 28. Srednje i maksimalne vrednosti mutnoće sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje, 2004. godina*

Zavisnost ovog parametra sirove vode od sezonskih varijacija ustanovljena je i u početnoj fazi istraživanja na poluindustrijskom postrojenju (jesen-zima 2003. godine) kao i u godini koja je pred-

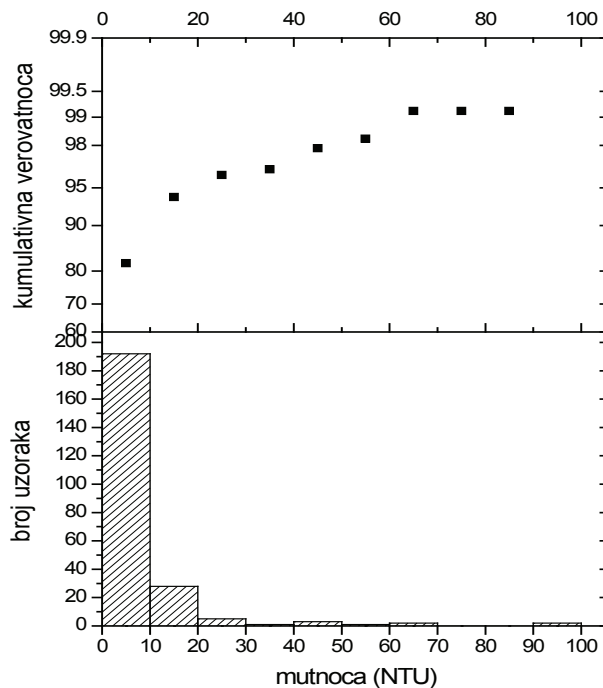


hodila istraživanjima (Anon., 2003). Srednje mesečne vrednosti mutnoće sirove vode u 2002 i 2003. godini prikazane su na slici 29.



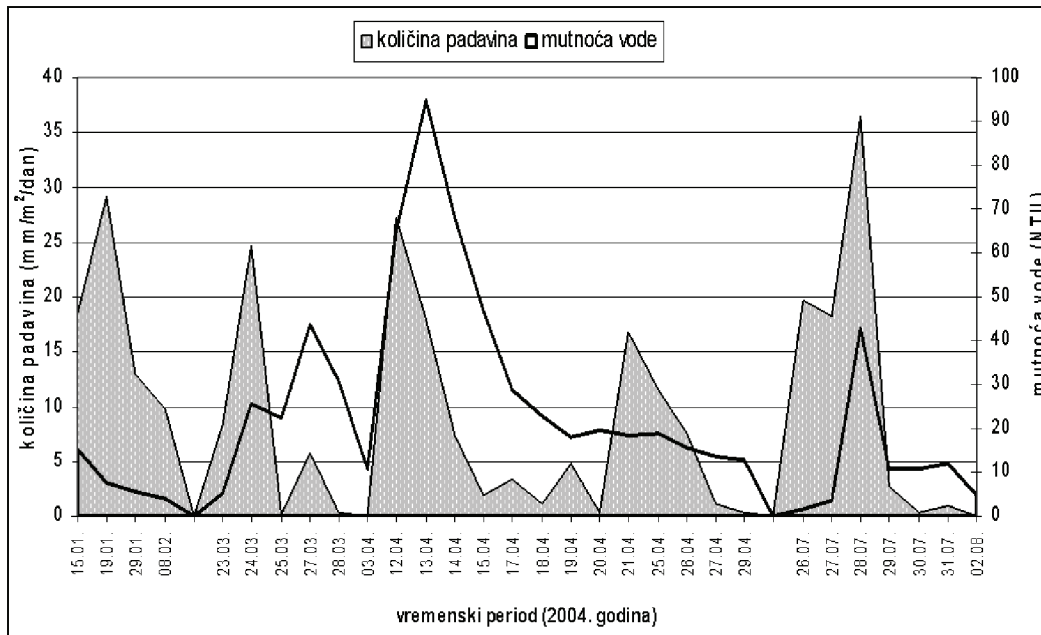
Slika 29. Srednje mesečne vrednosti mutnoće sirove vode na lokalitetu izvorište "Novoselija,,", 2002 i 2003. godina

Predviđanje pojavljivanja mutnoće sirove vode izvršeno je statističkom obradom podataka izmerene mutnoće sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje. Prikaz podataka dat je na slici 30. Prema datim podacima, 192 uzorka sirove vode (82%) imalo je mutnoću <10 NTU. Mutnoća do 15 NTU izmerena je u 220 uzoraka (94%).



Slika 30. Verovatnoća pojavljivanja mutnoće sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje (avgust 2003-septembar 2004. godina)

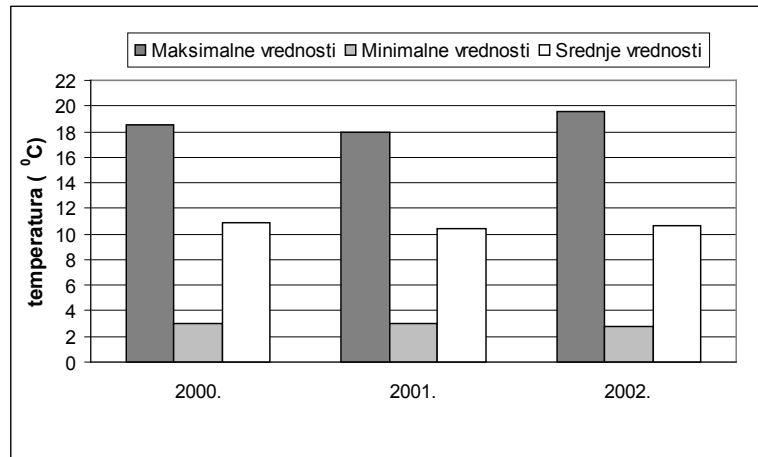
Najizraženiji efekti obilnih padavina na kvalitet sirove vode zapaženi su u prolećnom periodu ispitivanja (mart-april 2004. godine). Srednje mesečne vrednosti u martu i aprilu mesecu iznosile su  $16,97 \pm 21,12$  NTU i  $29,2 \pm 23,13$  NTU. Na velika odstupanja od srednjih mesečnih vrednosti ukazuju i vrednosti standardnih devijacija za dati period. Na slici 31 prikazani su vremenski periodi u toku 2004. godine kada su izmerene najznačajnije dnevne količine padavina (Anon., 2004. godina) i detektovane mutnoće sirove vode u datim periodima.



Slika 31. Mutnoća sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje u periodima obilnih padavina, 2004. godina

Pored činjenice da su u toku kratkotrajnih i intezivnih padavina detektovane značajne fluktuacije mutnoće sirove vode, uočljivo je da se više vrednosti mutnoće sirove vode (>10 NTU) zadržavaju i nakon prestanka padavina što predstavlja važan podatak pri uspostavljanju tehnoloških uslova u toku prerade vode.

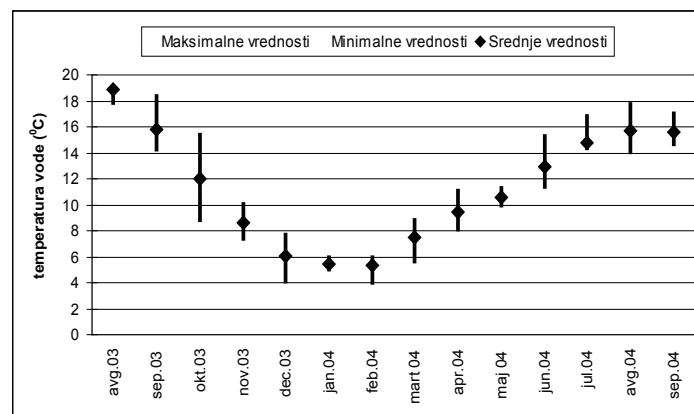
Temperatura sirove vode kreće se u širokom intervalu u zavisnosti od meteoroloških uslova u određenim vremenskim periodima godine. Istorijski podaci godišnjih vrednosti temperature sirove vode u 2000., 2001. i 2002. godini (na lokalitetu izvorište „Novoselija”) prikazani su na slici 32.



Slika 32 . Temperatura sirove vode na lokalitetu izvorište „Novoselija” (2000-2002. godina)

Temperatura sirove vode je u sve tri ispitivane godine imala približno iste vrednosti i retke značajne promene zabeležene su u ekstremno toplijim i hladnijim periodima godine. Maksimalna vrednost iznosila je  $\approx 19^{\circ}\text{C}$ , minimalna vrednost  $\approx 3^{\circ}\text{C}$  dok je srednja godišnja vrednost iznosila  $\approx 11^{\circ}\text{C}$ .

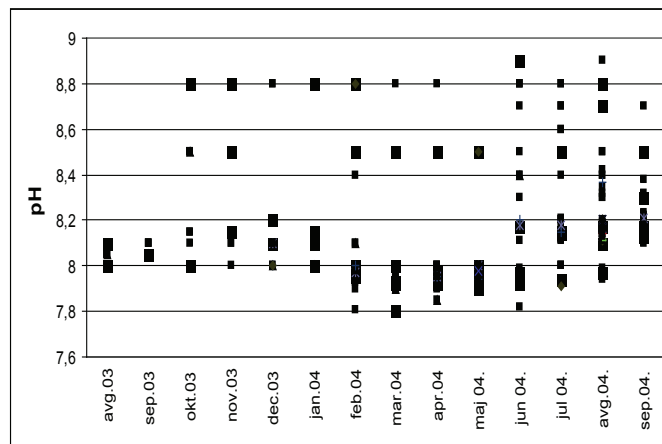
U toku istraživanja na poluindustrijskom postrojenju (avgust 2003-septembar 2004. godine), izmerene temperature sirove vode na ulazu u postrojenje nisu pokazivale značajne razlike u odnosu na istorijske podatke merenja ovog parametra. Maksimalna temperatura vode izmerena je u avgustu mesecu 2003. godine i iznosila je  $19^{\circ}\text{C}$ , dok je minimalna temperatura vode od  $4^{\circ}\text{C}$  detektovana u februaru 2004. godine. Srednje mesečne vrednosti temperature su za dati period ispitivanja bile na skali od  $5,3-18,9^{\circ}\text{C}$ . Na slici 33 prikazane su maksimalne, minimalne i srednje vrednosti temperature sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje.



Slika 33. Maksimalne, minimalne i srednje vrednosti temperature sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje (avgust 2003-septembar 2004. godine)

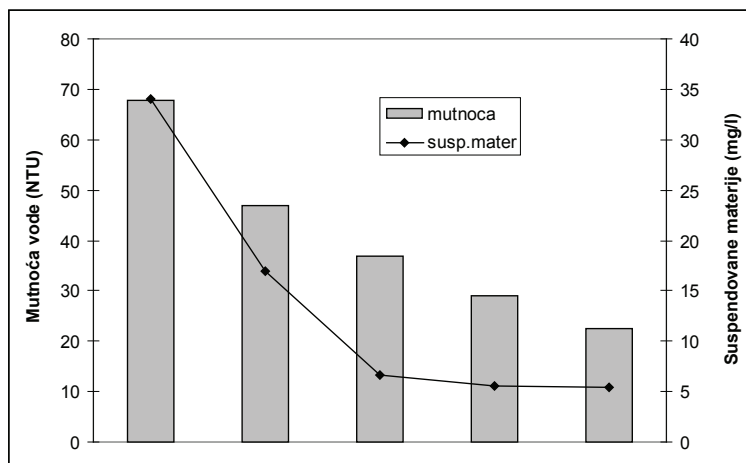
pH vrednost sirove vode na ulazu u poluindustrijsko postrojenje u periodu ispitivanja tehnoloških varijanti tretmana vode kretala u uskom opsegu granica, od  $7,8-8,8$ . Srednja vrednost pH za ceo period iznosila je  $8,21$ . Stabilan kvalitet sirove vode u pogledu pH vrednosti ukazuje da u toku

istraživanja nije došlo do akcidentnih situacija koje su najčešće razlog ekstremnih vrednosti ovog parametra u površinskim vodama. Slika 34 prikazuje granice izmerenih vrednosti pH sirove vode.



*Slika 34. pH vrednosti sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje (avgust 2003-septembar 2004. godine)*

Zavisnost detektovanih suspendovanih materija u sirovoj vodi (na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje) od padavina i precipitacije prema srednjim mesečnim vrednostima za ceo vremenski period ispitivanja, osim u slučaju obilinih i kratkotrajnih padavina (slika 35) nije bilo moguće sa sigurnošću postaviti.



*Slika 35. Mutnoća i sadržaj suspendovanih materija sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje u toku obilnih padavina*

Razlog različitih detektovanih vrednosti suspendovanih materija u sirovoj vodi povezan je sa režimom rada hidroelektrane „Bočac” i protokom vode reke Vrbas čiji podaci nisu bili dostupni. Srednje mesečne vrednosti suspendovanih materija sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje sa standardnim devijacijama i brojem merenja date su u tabeli 26.

**Tabela 26.** Srednje vrednosti suspendovanih materija ( $\bar{x}$ ) u sirovoj vodi (mg/l) sa standardnim devijacijama (sd) i brojem merenja (n)

Mesec	$\bar{x} \pm sd$	Maksimalne vrednosti	n
2003. godina			
avgust	2,9±0,1	3	2
septembar	2,5±1,1	5	13
oktobar	2,9±0,8	5	10
novembar	3,8±2,9	19	20
decembar	7,8±2,3	30	26
2004. godina			
Januar	12,8±11,5	51	16
Februar	7,6±5,2	25	25
Mart	7,7±3,5	23	15
April	11,5±13,8	12	19
Maj	8,2±7,4	60	27
Jun	2,9±1,9	7	23
Jul	6,4±3,3	14	30
Avgust	10,7±6,6	25	25
Septembar	4,3±1,4	7	17

Sadržaj POM. Karakterizacija kvaliteta sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje u pogledu sadržaja POM merenjem UV apsorpcije na 254 nm i utroška  $KMnO_4$  za oksidaciju u kiseloj sredini prikazana je u tabeli 27.

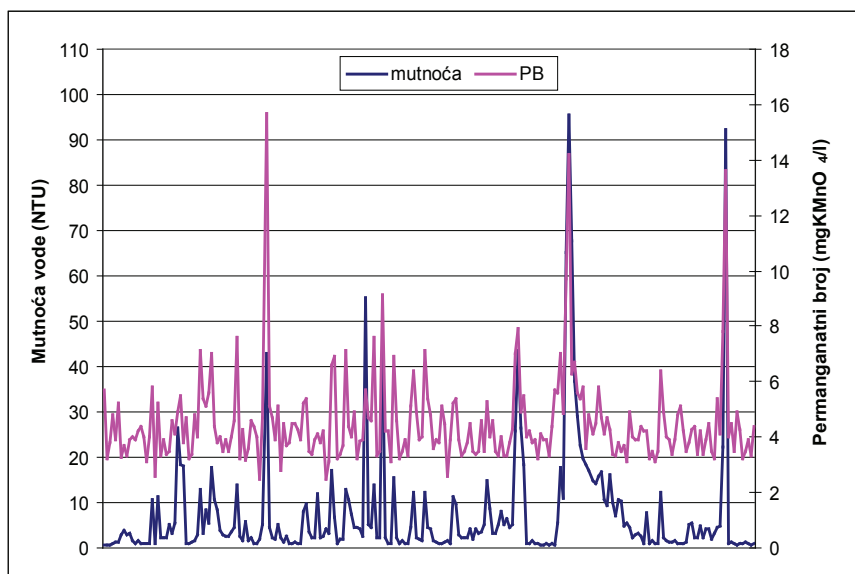
**Tabela 27.** Srednje ( $\bar{x}$ ) i maksimalne vrednosti utroška kalijum-permanganata u kiseloj sredini ( $mgKMnO_4/l$ ) i  $UV_{254}$  (nm) sirove vode sa standardnim devijacijama (sd) i brojem merenja (n)

Mesec	Permanganatni broj		$UV_{254}$	
	$\bar{x} \pm sd$	Maksimalne vrednosti	$\bar{x} \pm sd$	Maksimalne vrednosti
2003. godina				
avgust	4,1±0,6 (13)	4,9	0,171±0,013 (10)	0,210
septembar	4,4±0,3 (16)	5,7	0,186±0,027 (17)	0,320
oktobar	4,4±0,4 (22)	5,5	0,230±0,110 (20)	0,420
novembar	5,2±1,1 (21)	7,0	0,263±0,029 (13)	0,340
decembar	3,7±0,3 (27)	5,5	0,176±0,025 (16)	0,230
2004. godina				

nastavak tabele 27. >

januar	4,4±0,4 (20)	6,9	0,241±0,051 (8)	0,270
februar	4,1±0,8 (26)	6,9	0,207±0,051 (14)	0,320
mart	4,9±1,6 (21)	13,6	0,233±0,043 (11)	0,430
april	5,5±1,8 (25)	14,2	0,256±0,064 (17)	0,420
maj	3,8±0,3 (28)	5,3	0,169±0,031 (17)	0,220
jun	4,1±0,5 (23)	9,1	0,191±0,024 (19)	0,340
jul	5,5±3,9 (27)	15,7	0,177±0,050 (19)	0,260
avgust	3,9±0,7 (34)	5,1	0,194±0,030 (30)	0,270
septembar	3,9±0,5 (25)	4,9	0,158±0,039 (15)	0,250

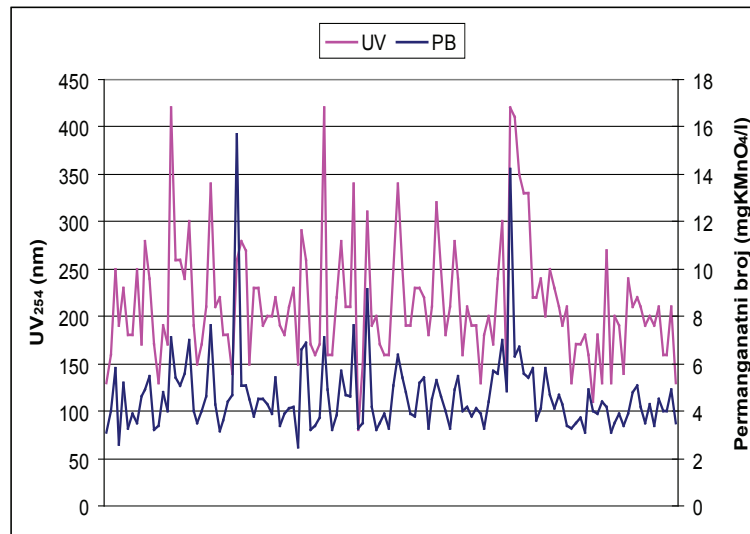
Srednje mesečne vrednosti su se po parametrima kretale u sledećem opsegu: utrošak  $\text{KMnO}_4$  za oksidaciju u kiseloj sredini  $3,7\pm 0,3$ - $5,5\pm 3,9$   $\text{mgKMnO}_4/\text{l}$ ;  $\text{UV}_{254}$   $0,158\pm 0,039$ - $0,263\pm 0,029$  nm. Maksimalne detektovane vrednosti utroška  $\text{KMnO}_4$  za oksidaciju u kiseloj sredini iznosile su  $15,7$   $\text{mgKMnO}_4/\text{l}$  (jul mesec) i  $\text{UV}_{254}$   $0,420$  nm (oktobar mesec). Međusobna zavisnost detektovane fluktuacije mutnoće sirove vode i utroška  $\text{KMnO}_4$  za oksidaciju u kiseloj sredini prikazana je na slici 36.



Slika 36. Zavisnost detektovanih fluktuacija mutnoće i utroška kalijum-permanganata u kiseloj sredini sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje, 2003 i 2004. godina

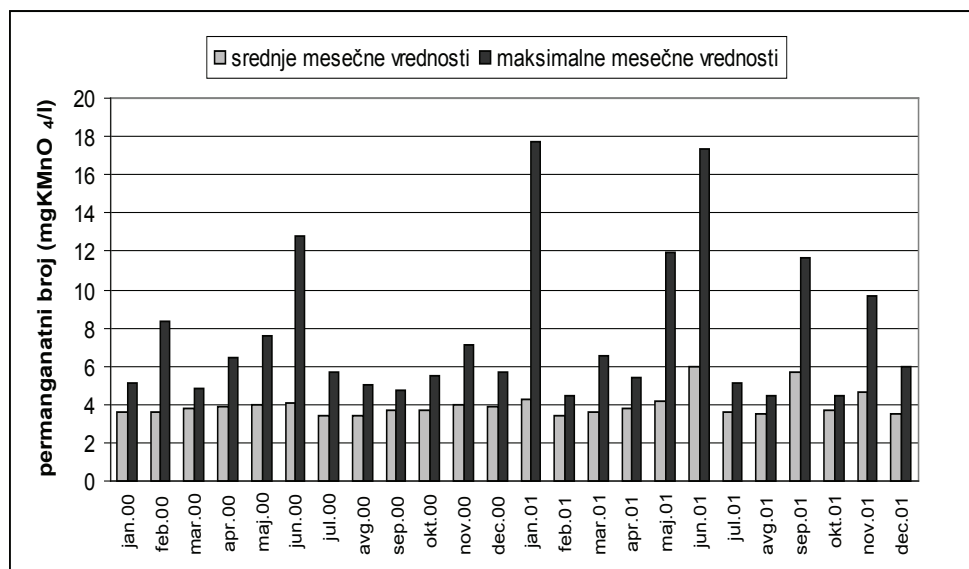
Pored toga što suspendovane materije koje čine mutnoću vode mogu apsorbovati UV zračenje (Edzwald i sar., 1985), ustanovljen je isti trend u sirovoj vodi parametara  $\text{UV}_{254}$  i utroška  $\text{KMnO}_4$  za oksidaciju u kiseloj sredini koji predstavljaju meru prisustva prirodnih organskih materija u vodi (slika 37).





Slika 37. Zavisnost detektovanih fluktuacija permanganatnog broja i UV<sub>254</sub> sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje, 2003 i 2004 godina

Prema istorijskim podacima (2000 i 2001. godina), srednje mesečne vrednosti permanganatnog broja na lokalitetu izvorište „Novoselija”, u 2000-toj godini kretale su se od 3,4-4,1 mgKMnO<sub>4</sub>/l, pri čemu je maksimalna izmerena vrednost iznosila 12,8 mgKMnO<sub>4</sub>/l (jun mesec). U 2001. godini, srednje mesečne vrednosti kretale su se u intervalu 3,4-5,9 mgKMnO<sub>4</sub>/l, a maksimalna vrednost je izmerena u januaru i junu mesecu (17,7 i 17,3 mgKMnO<sub>4</sub>/l). Grafički prikaz srednjih mesečnih vrednosti permanganatnog broja za dati period dat je na slici 38.



Slika 38. Srednje mesečne vrednosti permanganatnog broja na lokalitetu izvorište „Novoselija”, 2000 i 2001. godina

Poređenjem sa srednjim i maksimalnim mesečnim vrednostima datog parametra u periodu istraživanja na poluindustrijskom postrojenju može se zaključiti da su srednje vrednosti približno iste za date periode, dok su maksimalne mesečne vrednosti nešto više u 2000 i 2001. godini u odnosu na 2003 i 2004. godinu.

Razlog naglog povećanja sadržaja organskih materija i mutnoće vode treba tražiti u pojavi spiranja okolnog terena, ali svakako netreba zanemariti i ostale uzročnike koji dovode do promena njihovih karakteristika a koje je bilo teško u određenom momentu identifikovati (ispuštanje otpadnih voda, ekskreti životinja).

Ovako varijabilan kvalitet sirove vode u određenoj meri predstavlja poteškoće pri uspostavljanju tehnoloških rešenja obrade vode, što je samim tim bio razlog primene različitih tehnoloških varijanti obrade vode na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju (podeljenih na jesenje-zimski i prolećno-letnji period ispitivanja).

## 6. 2. Rezultati istraživanja na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju

### 6. 2. 1. Efekti ozonizacije, koagulacije, flokulacije i višestepenog procesa bistrenja vode na kvalitet vode

Sezonske varijacije u kvalitetu sirove vode, posebno izražene u pogledu mutnoće vode i njihova visoka frekventnost, bile su osnova za postavljanje različitih uslova tretmana vode u cilju iznalaženja optimalnih tehnoloških uslova u toku istraživanja na poluindustrijskom postrojenju. Obrada podataka efikasnosti procesa ozonizacije i višestepenog procesa bistrenja vode u cilju uklanjanja mutnoće vode izvršena je prema vrsti primenjenih koagulanata ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , Koaflok® i Bopac®) i vremenskom periodu ispitivanja (jesenje-zimski i prolećno-letnji).

#### 6. 2. 1. 1. Uticaj procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije na mutnoću vode

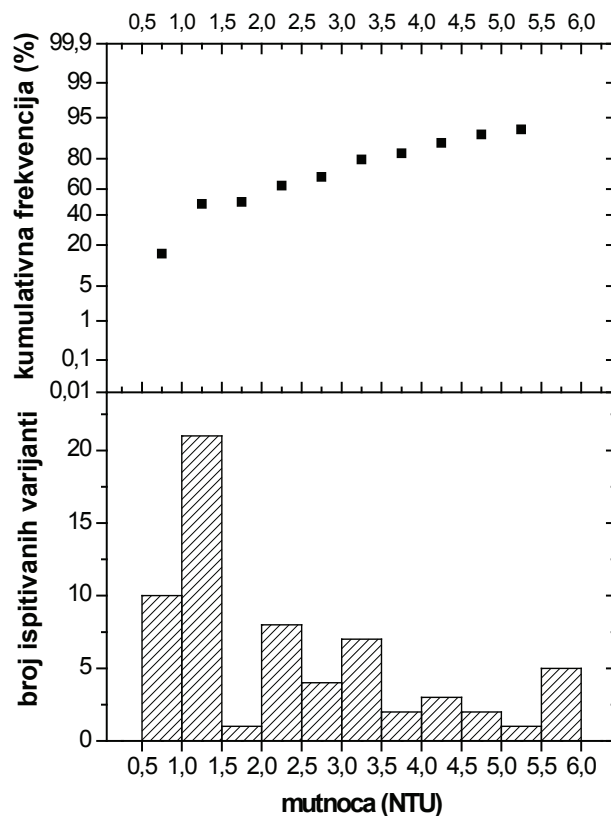
Najveći broj tehnoloških varijanti primenjenih u cilju uklanjanja mutnoće sirove vode bio je ispitivan pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja od  $2 \text{ m}^3/\text{h}$ . Srednja vrednost mutnoće sirove vode je pri datim uslovima ispitivanja iznosila  $4,02 \pm 5,32$  NTU (u najvećem broju ispitivanih varijanti  $< 10$  NTU), sa maksimalnom  $32,8$  NTU i minimalnom vrednošću  $0,68$  NTU. Maksimalna i minimalna vrednost mutnoće sirove vode detektovana je pri primeni koagulanata  $\text{FeCl}_3$ .

Treba napomenuti da se date vrednosti odnose na vrednosti primenjenih tehnoloških varijanti koje su trajale u proseku tri dana i u okviru kojih su u pojedinim periodima detektovane visoke varijacije mutnoće sirove vode. Stoga se mutnoća vode nakon procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije posmatra sa jedne strane kao parametar čija je redukcija u pojedinim periodima neophodna i sa druge strane kao pokazatelj optimalnih uslova primenjenih tehnoloških varijanti.

Na slici 39 prikazana je frekvencija distribucije mutnoće vode nakon procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije (u daljem tekstu: ozon.-koag.-flok.-sed.) pri primeni koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Srednja vrednost mutnoće vode nakon primenjenih procesa iznosila je  $2,33 \pm 1,53$  NTU, maksimalna  $5,87$  NTU i minimalna  $0,78$  NTU. Broj ispitivanih tehnoloških varijanti  $n=64$ .

Vrednosti mutnoće vode pri primeni datog koagulanata u fazi koagulacije vode iznosile su od  $0,5-1,0$  NTU (srednja vrednost  $0,75$  NTU) nakon primene 10 tehnoloških varijanti, tj. u 16% od ukupnog broja ispitivanih varijanti. Posmatrajući pojedinačno, vrednosti mutnoće vode nalazile su se u skali od  $1-1,5$  NTU u najvećem broju ispitivanih varijanti  $n=21$  (32% od ukupnog broja ispitivanih varijanti) tretmana vode datim procesima.

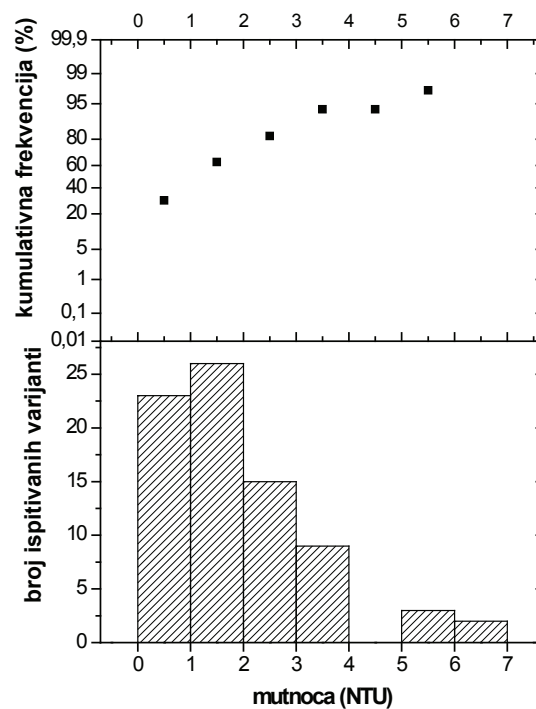
Analizom raspodele podataka uočena je ista frekvencija pojavljivanja različitih vrednosti mutnoće vode. Vrednost mutnoće vode u opsegu od  $1,5-2,0$  NTU i  $5,0-5,5$  NTU javlja se u istom broju  $n=1$  ispitivanih varijanti. Takođe, u istom broju ispitivanih varijanti ( $n=2$ ) mutnoće vode razlikovale su se za opseg od  $1$  NTU ( $3,5-4,0$  NTU i  $4,5-5,0$  NTU). Imajući u vidu ukupan broj ispitivanih varijanti tretmana vode ovaj broj se u određenoj meri može zanemariti. Značajniji su podaci pojavljivanja mutnoće vode u opsegu od  $2,0-2,5$  NTU i  $3,0-3,5$  NTU u približno istom broju  $n=8$  i  $n=7$  ispitivanih varijanti. Ovakvi podaci frekvencije pojavljivanja mutnoće vode nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (pri primeni koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) dovode se u vezu sa različitim uslovima tretmana vode.



Slika 39. Frekvencija distribucije mutnoće vode nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (koagulant  $Al_2(SO_4)_3$ )

Statističkom obradom podataka mutnoće vode nakon primenjenih procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (koagulant  $FeCl_3$ ), dobijena je srednja vrednost datog parametra od  $1,93 \pm 1,44$  NTU za sve ispitivane varijante ( $n=78$ ). Maksimalna detektovana vrednost mutnoće vode po varijantama iznosila je 6,83 a minimalna 0,24 NTU. Izmerene vrednosti mutnoće vode od 0,0-1,0 NTU (srednja vrednost 0,5 NTU) izmerene su nakon  $n=23$  ispitivane varijante što je činilo 29% od njihovog ukupnog broja. Mutnoća vode do 2 NTU detektovana je u  $n=49$  ispitivanih varijanti (63% od njihovog ukupnog broja). Svakako da nije zanemarljiv ni broj tehnoloških varijanti  $n=15$  (20% od ukupnog broja ispitivanih varijanti) pri kojima se mutnoća vode na izlazu iz taložnika kretala u opsegu 2-3 NTU.

Više vrednosti mutnoće vode (od 5-7 NTU) izmerene su u prolećnom periodu ispitivanja kada je mutnoća sirove vode dostizala vrednost i do 92,1 NTU. Prosečne vrednosti mutnoće sirove vode po varijantama iznosile su 24 NTU i 32,8 NTU. Ovakve fluktuacije u mutnoći sirove vode (u toku jedne varijante ispitivanja mutnoće sirove vode imale su vrednosti  $>10$  NTU i  $<10$  NTU) pratile su ceo prolećni period što svakako otežava postavljanje optimalnih tehnoloških uslova tretmana vode. Verovatnoća pojavljivanja mutnoće vode do 2 NTU nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (pri primeni koagulanata  $FeCl_3$ ) smatra se prihvatljivom. Na slici 40 prikazana je distribucija frekvencije mutnoće vode.

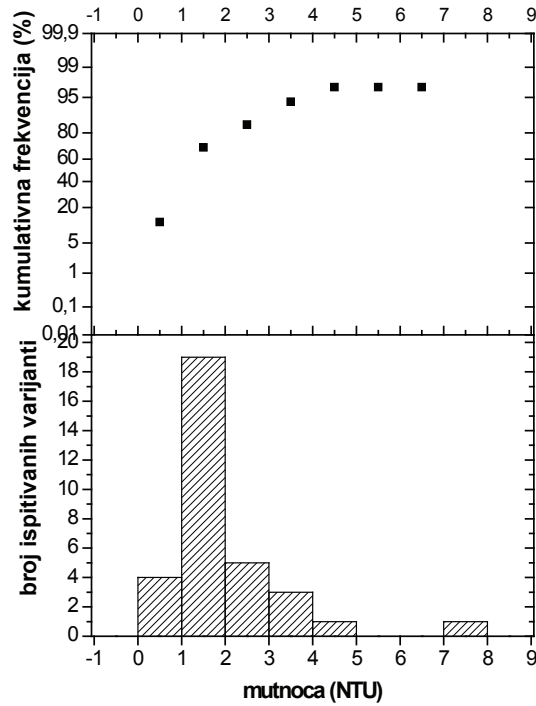


*Slika 40. Frekvencija distribucije mutnoće vode nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (koagulant  $FeCl_3$ )*

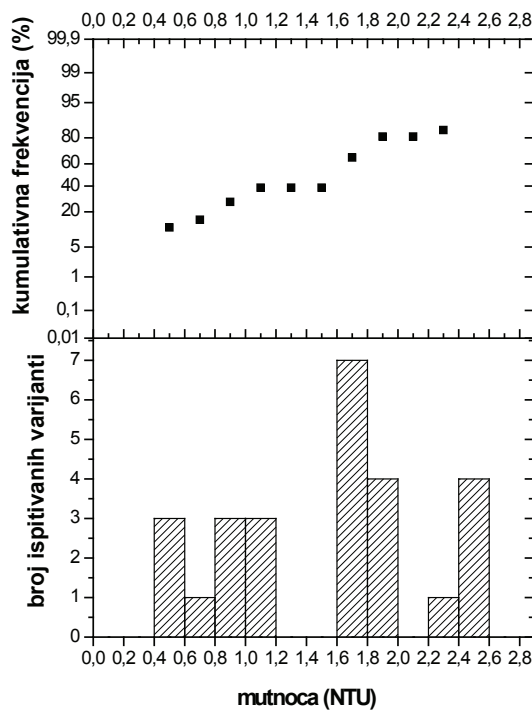
Primena koagulanta Koaflok u fazi koagulacije vode izvršena je u  $n=33$  tehnološke varijante. Srednja vrednost mutnoće vode iznosila je  $1,99 \pm 1,29$  NTU (maksimalna vrednost 7,2 NTU i minimalna vrednost 0,81 NTU). Mutnoća vode u skali od 0-2 NTU detektovana je u 23 ispitivane varijante što je činilo 69% od ukupnog broja primenjenih tehnoloških varijanti. Pri tome se u najvećem broju varijanti  $n=19$  što je činilo 57% od ukupnog broja ispitivanih varijanti mutnoća vode nalazila u opsegu 1-2 NTU. Dobijena raspodela podataka u značajnoj meri omogućuje predviđanje verovatnoće pojavljivanja mutnoće vode na izlazu iz taložnika. Distribucija frekvencije mutnoće vode praćena normalnom raspodelom podataka nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. uz primenu koagulanta Koaflok prikazana je na slici 41.

Statističkom obradom podataka mutnoće vode nakon primenjenih procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (koagulant Bopak), dobijena je srednja vrednost mutnoće vode od  $1,53 \pm 0,64$  NTU (maksimalna vrednost 2,5 NTU i minimalna 0,5 NTU) za ukupan broj ispitivanih varijanti ( $n=26$ ). Vrednosti mutnoće vode od 1,6-1,8 detektovana je u 7 ispitivanih varijanti (26% od ukupnog broja). Značajno je napomenuti da je mutnoća sirove vode pri primeni ovog koagulanta u velikom broju slučajeva iznosila  $\approx 1$  i  $< 1$  NTU pri čemu su na izlazu iz taložnika detektovane više vrednosti mutnoće vode. Na slici 42 prikazana je distribucija frekvencije mutnoće vode primenom koagulanta Bopak u fazi koagulacije vode.

Zajedničko pri primeni sva četiri koagulanta je činjenica da se mutnoća vode nakon procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije u najvećem broju ispitivanih varijanti kretala u opsegu 1-2 NTU, što se imajući u vidu varijacije u kvalitetu sirove vode smatra prihvatljivim i na industrijskim postrojenjima za pripremu vode za piće.



Slika 41. Distribucija frekvencije mutnoće vode nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (koagulant Koaflok)



Slika 42. Distribucija frekvencije mutnoće vode nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (koagulant Bopak)



Determinacija mogućih uticaja i promenjivih na mutnoću vode nakon datih procesa tretmana izvršena je njihovom podelom na faktore: kvalitet sirove vode; vremenski ciklus ispitivanja; korekcija pH vrednosti vode; doza ozona; vrsta koagulanta; doza koagulanta i recirkulacija povratnog mulja. Analiza srednjih vrednosti mutnoće vode u okviru svakog faktora (tabela 28) izvršena je u cilju određivanja značaja promene mutnoće vode svake grupe primenjene u okviru faktora. Flokulaciona sredstva (polielektroliti) kao faktori uticaja na mutnoću vode nisu obuhvaćena analizom obzirom da je broj varijanti u kojima ova sredstva nisu primenjena zanemarljiv.

**Tabela 28.** Analiza promenjivih u okviru faktora za srednje vrednosti mutnoće vode ( $\bar{x}$ ) nakon pojedinačnih primenjenih varijanti

Faktor	Grupa	$\bar{x}$ (NTU)	
		F-koeficijent	P-vrednost
Vrsta koagulanta	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	4,62	0,00
Mutnoća sirove vode < 10 NTU	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub>	0,86	0,36
Mutnoća sirove vode > 10 NTU	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub>	1,79	0,24
Vremenski ciklus	jesenje-zimski prolećno-letnji	3,52	0,06
Korekcija pH vrednosti vode (koagulant Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) na pH≈7,5	sa korekcijom bez korekcije	2,40	0,14
Korekcija pH vrednosti vode (koagulant Koaflok) na pH≈7,5	sa korekcijom bez korekcije	0,28	0,60
Korekcija pH vrednosti vode (koagulant Bopak) na pH≈7,5	sa korekcijom bez korekcije	2,47	0,16
Doza koagulanta (koagulant FeCl <sub>3</sub> )	5 mgFe/l; 10 mgFe/l	4,80	0,04
Povratni mulj	sa povratnim muljem bez povratnog mulja	0,30	0,59
Doza ozona	< 0,5 mgO <sub>3</sub> /l; 0,5-0,98 mgO <sub>3</sub> /l	19,38	2,92x10 <sup>-5</sup>
p<0,05-indikativna vrednost statistički značajne razlike između srednjih vrednosti mutnoće vode grupa u okviru faktora			

Analizirajući dobijene vrednosti koeficijenta-F (veće vrednosti ovog koeficijenta ukazuju na značajne razlike srednjih vrednosti mutnoće vode između grupa u odnosu na srednje vrednosti u okviru grupe), značajna varijabilnost u mutnoći vode između grupa ustanovljena je za sledeće faktore: vrsta koagulanta (p=0,00), doza koagulanta pri primeni koagulacionog sredstva FeCl<sub>3</sub> (p=0,04) i doza ozona (p=2,92x10<sup>-5</sup>).

Najviša vrednost ovog koeficijenta (F=19,38) a samim tim i najveće razlike u srednjim vrednostima dobijena je pri analizi uticaja doze ozona na srednje vrednosti mutnoće vode nakon primenjenih procesa ozon.-koag.-flok.-sed.. Srednja vrednost mutnoće vode pri dozi ozona < 0,5 mgO<sub>3</sub>/l iznosila je 2,91 NTU, dok je pri primenjenim dozama ozona u opsegu 0,5-0,98 mgO<sub>3</sub>/l ova vrednost iznosila 1,45 NTU. Ovakvi podaci ukazuju na pozitivan, mikroflokulacioni efekat ozona.

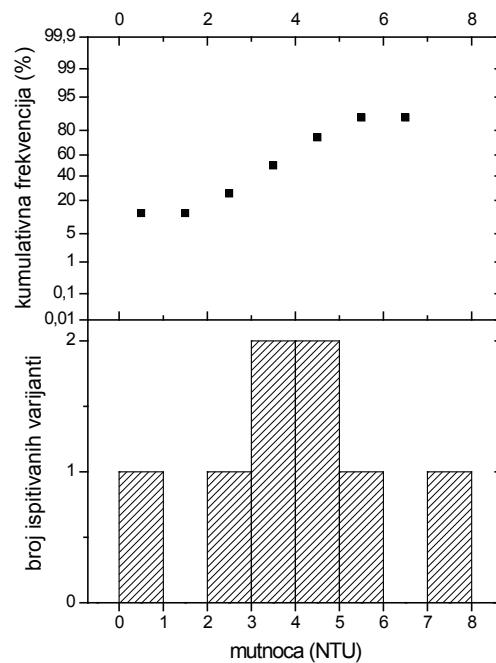
Statistički značajne razlike između srednjih vrednosti mutnoće vode grupa zapažene su i u okviru faktora vrsta koagulanta. Pri vrednosti koeficijenta  $F=4,62$ , srednje vrednosti mutnoće vode prema vrsti primenjenog koagulanta iznosile su: 2,33 NTU ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ); 1,93 NTU ( $\text{FeCl}_3$ ); 1,99 NTU (Koaflok) i 1,53 (Bopak) uz, kako je napomenuto, značajno različite frekvencije pojavljivanja pojedinačnih vrednosti ovog parametra.

Značaj primenjene doze koagulanta na mutnoću vode zapažen je pri primeni  $\text{FeCl}_3$  u procesu koagulacije ( $F=4,80$ ). Srednja vrednosti mutnoće vode nakon primene ovog koagulantu u dozi od 5 mgFe/l iznosila je 3,77 NTU, dok je pri dozi od 10 mgFe/l ova vrednost iznosila 1,60 NTU.

Poređenjem podataka mutnoće sirove i tretirane vode procesima ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije korišćenjem regresione analize dobijena je vrednost koeficijenta determinacije korelacije  $r^2=0,66$  što ukazuje da se ne može sa sigurnošću predvideti efikasnost tretmana datim procesima na osnovu kvaliteta sirove vode. Na isti zaključak ukazuju vrednosti koeficijenta  $F$  (0,86 i 1,79) dobijene pri analizi srednjih vrednosti mutnoće nakon tretmana primenom koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{FeCl}_3$ . Samo ova dva koagulanta su primenjena pri mutnoći sirove vode  $< 10$  NTU i  $> 10$  NTU. P-vrednosti (0,36 i 0,24) ukazuju da nisu ustanovljene statistički značajne razlike između srednjih vrednosti mutnoće vode primenom ova dva koagulanta.

U cilju razmatranja efikasnosti datih procesa u uklanjanju mutnoće vode (izraženo u %) primenom sva četiri koagulaciona sredstva dobijene su sledeće vrednosti: 20-50% ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ); 35-50% ( $\text{FeCl}_3$ ); 10-15% (Koaflok) i 5-7% (Bopak). Obzirom na veliki broj promenljivih u postavljenim tehnološkim varijantama tretmana vode ne može se sa sigurnošću utvrditi pojedinačan uticaj procesnih parametara na redukciju ili povećanje mutnoće vode. Evidentno je da se primenom Koaflok-a i Bopak-a ne postiže značajan procenat uklanjanja mutnoće vode.

Ispitivanje uticaja procesa ozon.-koag.-flok.-sed. na mutnoću vode pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja od 1 m<sup>3</sup>/h i 1,5 m<sup>3</sup>/h izvršeno je pri ekstremnim vrednostima mutnoće (mutnoća sirove vode se kretala od 5-65 NTU) primenom koagulanta  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Distribucija frekvencije mutnoće vode pri datim uslovima prikazana je na slici 43. Pored činjenice da su vrednosti mutnoće vode nakon primenjenih procesa tretmana (broj ispitivanih varijanti  $n=8$ ) dostizale vrednosti do 7,5 NTU, stepen redukcije mutnoće vode iznosio je od 55-90%.



*Slika 43. Distribucija frekvencije mutnoće vode nakon procesa ozon.-koag.-flok.-sed. (koagulant:  $Al_2(SO_4)_3$ ),  $1\ m^3/h$  i  $1,5\ m^3/h$*

Primena bentonita (5 i 10 g/h) u cilju unapređenja procesa flokulacije („otežavanja„ flokula) pokazala se najefikasnijom pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja 1 i  $1,5\ m^3/h$  i pri brzini doziranja bentonita od 5 g/h. Pri ulaznoj mutnoći sirove vode od 5,04 NTU i 19,1 NTU, izvršena je redukcija na 0,99 NTU i 3,8 NTU koliko je izmereno na izlazu iz taložnika. U oba slučaja procenat redukcije mutnoće vode iznosio je 80 %. Pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja  $2\ m^3/h$  i pri brzini doziranja bentonita od 10 g/h, postignut je nešto niži procenat redukcije mutnoće vode, 69% (mutnoća sirove vode 15 NTU i nakon sedimentacije 4,58 NTU) i 59% (mutnoća sirove vode 14,5 NTU i nakon sedimentacije 5,97 NTU). Primena bentonita se pokazala efikasnom ali ne i efikasnijom u redukciji mutnoće vode u odnosu na tretman vode procesima koagulacije i flokulacije bez dodatka bentonita.

Ispitivanje uticaja većeg hidrauličkog opterećenja poluindustrijskog postrojenja ( $3\ m^3/h$ ) na kvalitet tretirane vode izvršeno je kroz  $n=5$  postavljenih tehnoloških varijanti koje su podrazumevale primenu sva četiri koagulant. Maksimalni postignuti procenat redukcije mutnoće vode iznosio je 25%. Pri ulaznoj mutnoći vode od 8,5-11,8 NTU, na izlazu iz taložnika detektovana je mutnoća vode od 6,5-7,4 NTU što se smatra neprihvatljivim.

Poređenjem svih dobijenih podataka može se zaključiti da je procesima ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije (pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja od 1;  $1,5$  i  $2\ m^3/h$ ) zadovoljena primarna funkcija redukcije opterećenja vode pre odlaska na završno bistrenje procesom filtracije. Najvažnije ustanovljene faktore uticaja na mutnoću vode nakon primenjenih procesa predstavljaju vrsta koagulant i primenjene doze ozona.

## 6. 2. 2. Završno bistrenje vode filtracijom

Ustanovljavanje optimalnih uslova završnog bistrenja vode izvršeno je ispitivanjem procesa filtracije na jednomedijumskom filtru (kvarcni pesak) i dvomedijumskim filtrima (kombinacija antracita i peska u različitim odnosima). Brzina filtracije je varirana u opsegu od 5 do 11 m/h. Jedan od kriterijuma za zaustavljanje radnog ciklusa filtera i započinjanje njegovog pranja bio je dostizanje razlike pritiska u poslednjem (osmom) piježometru od 120 cm vodenog stuba kolika je bila i visina vodenog stuba iznad filtracionog sloja. Mutnoća vode efluenta  $> 0,5$  NTU predstavljala je drugi, ne manje značajan kriterijum za zaustavljanje radnog ciklusa filtera.

U tabeli 29 dat je pregled faktora sa mogućim uticajem na srednje vrednosti mutnoće vode efluenta nakon procesa filtracije. Posebna statistička obrada podataka je izvršena za uticaj faktora vrste filtera i vrste koagulanata na srednju vrednost suspendovane i koloidne mutnoće vode nakon procesa filtracije (hidrauličko opterećenje poluindustrijskog postrojenja od 1-3 m<sup>3</sup>/h).

**Tabela 29.** Analiza promenljivih u okviru faktora za srednje vrednosti mutnoće vode ( $\bar{x}$ ) efluenta nakon procesa filtracije

Faktor	Grupa	$\bar{x}$ (NTU)	
		F-koeficijent	P-vrednost
Vrsta filtra*, **	F I; F II; F III; F IV	2,38	0,07
Vrsta koagulanta**	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	6,53	3,19 x10 <sup>-4</sup>
Vrsta filtra***	F I; F II; F III; F IV	0,80	0,49
Vrsta koagulanta***	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	10,08	1,13 x10 <sup>-5</sup>
Vrsta filtra****	F I; F II; F III; F IV	0,64	0,59
Vrsta koagulanta****	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	8,76	4,62 x10 <sup>-5</sup>
Brzina filtracije	5; 6; 7; 8; 10; 11 m/h	0,04	0,99
Doza ozona	< 0,5 mgO <sub>3</sub> /l; 0,5-1,0 mgO <sub>3</sub> /l	0,18	0,67

\* F I (120 cm peska); F II (60 cm pesak+60 cm antracit); F III (50 cm pesak+70 cm antracit) i F IV (80 cm pesak+40 cm antracit)

\*\*ukupna mutnoća

\*\*\*suspendovana mutnoća

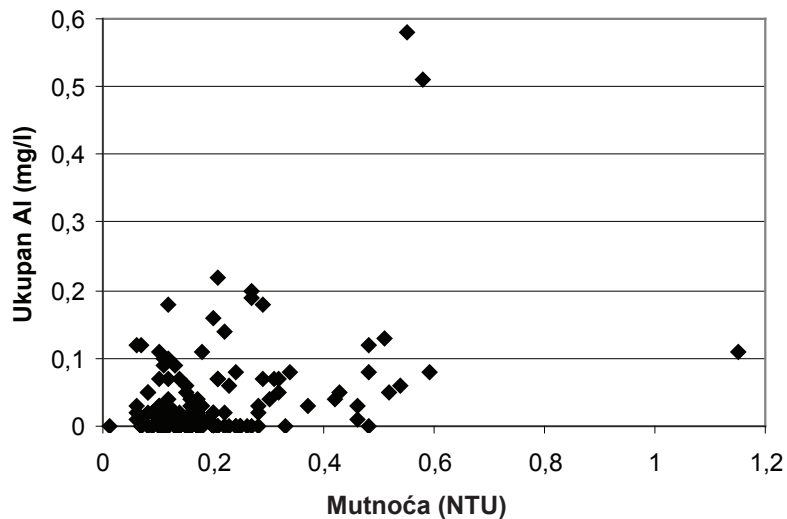
\*\*\*\*koloidna mutnoća

p<0,05-indikativna vrednost statistički značajne razlike između srednjih vrednosti mutnoće efluenta grupa u okviru faktora

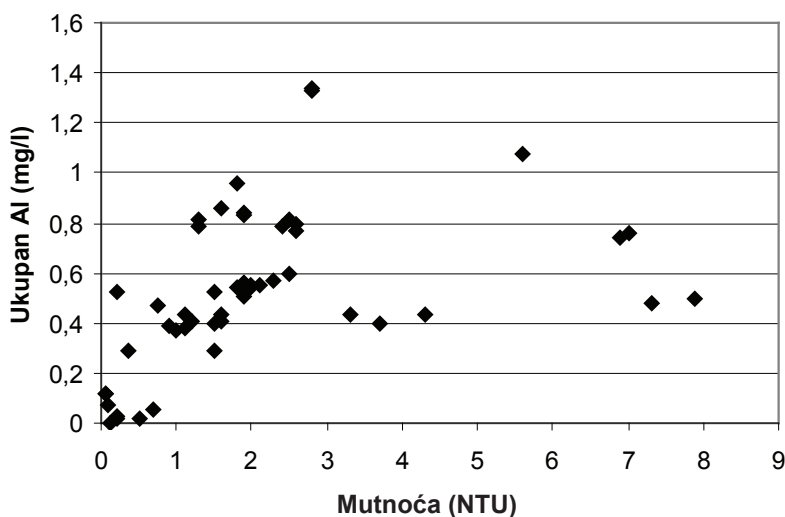
Statistički obrađeni podaci ukazuju na značajan efekat vrste primenjenog koagulanta u predhodnoj obradi vode na vrednosti ukupne, koloidne i suspendovane mutnoće vode. Vrednosti F-koeficijenta iznose: 6,53; 10,8 i 8,76, dok su p-vrednosti za sva tri faktora uticaja p<0,05 (3,19 x10<sup>-4</sup>; 1,13 x10<sup>-5</sup> i 4,62 x10<sup>-5</sup>). Srednje vrednosti ukupne mutnoće vode nakon procesa filtracije kroz jednomedijumski i dvomedijumske filtre prema vrsti primenjenog koagulanta iznosile su: 0,22 NTU (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>); 0,18 NTU (FeCl<sub>3</sub>); 0,32 (Koaflok) i 0,21 (Bopak).

Analizom rezidualnih metala (aluminijuma i gvožđa) iz sastava koagulanata u vodi efluenta nakon procesa filtracije ustanovljena je određena zavisnost mutnoće vode i sadržaja rezidualnih metala (Al). U pojedinim slučajevima konstatovan je povećan sadržaj ukupnog Al u tretiranoj vodi, što za posledicu ima proboj mutnoće kroz filtar (slika 44). U većem broju slučajeva, sa povećanjem mutnoće raste i sadržaj ukupnog (suspendovanog) aluminijuma.

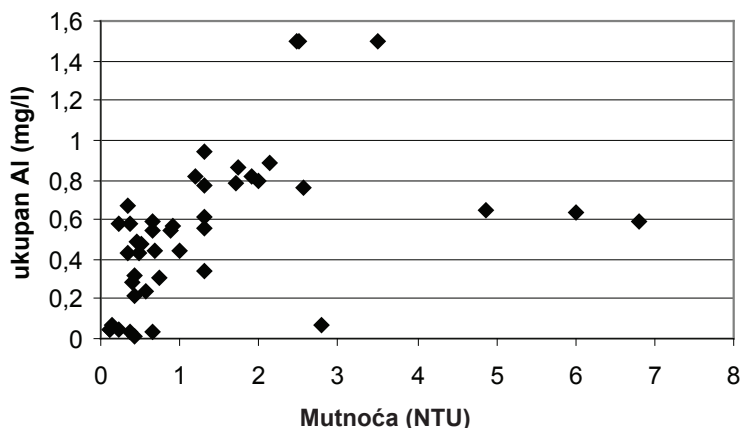
Zavisnost koncentracija ukupnog aluminijuma i mutnoće vode pri primeni Bopak-a prikazana je na slici 45, Koaflok-a na slici 46 i ukupnog gvožđa (pri primeni  $FeCl_3$ ) na slici 47.



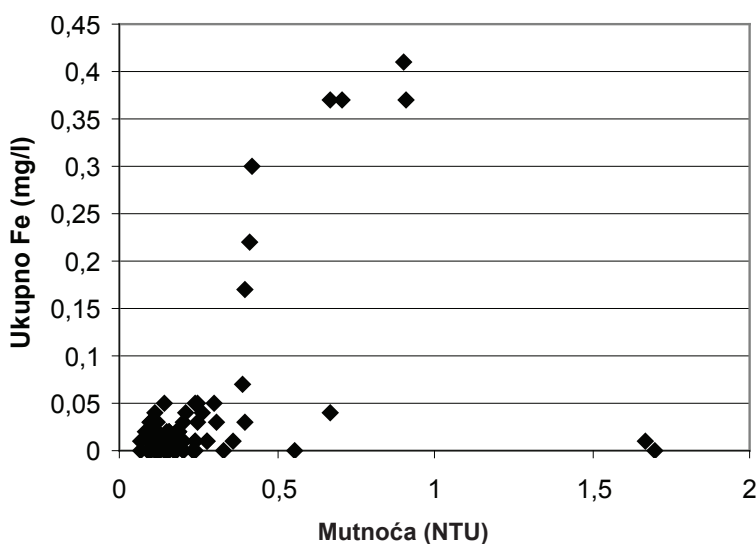
Slika 44. Zavisnost sadržaja ukupnog Al i mutnoće vode efluenta nakon filtracije (koagulant:  $Al_2(SO_4)_3$ )



Slika 45. Zavisnost sadržaja ukupnog Al i mutnoće vode efluenta nakon filtracije (koagulant: Bopak)



Slika 46. Zavisnost sadržaja ukupnog Al i mutnoće vode efluenta nakon filtracije (koagulant: Koaflok )



Slika 47. Zavisnost sadržaja ukupnog Fe i mutnoće vode efluenta nakon filtracije (koagulant: FeCl<sub>3</sub>)

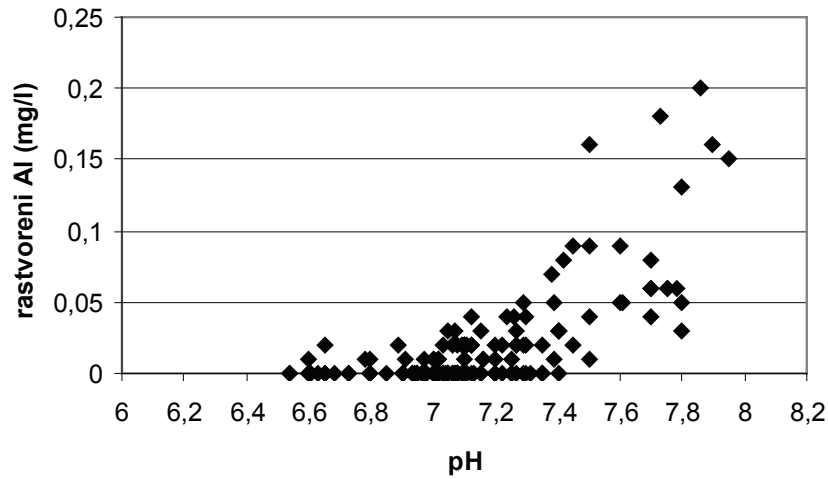
### 6. 2. 2. 1. Efekat pH vrednosti na sadržaj rezidualnih metala u efluentu

U cilju ispitivanja uticaja pH vrednosti na sadržaj rezidualnih metala iz sastava koagulanata u efluentu nakon završnog bistrenja vode filtracijom, izvršena je analiza zavisnosti rezidualnog aluminijuma i gvožđa u vodi nakon primene selektovanih koagulanata i pH vrednosti vode. Radna skala pH vrednosti postavljena je u opsegu od 6,5 do 8,5.

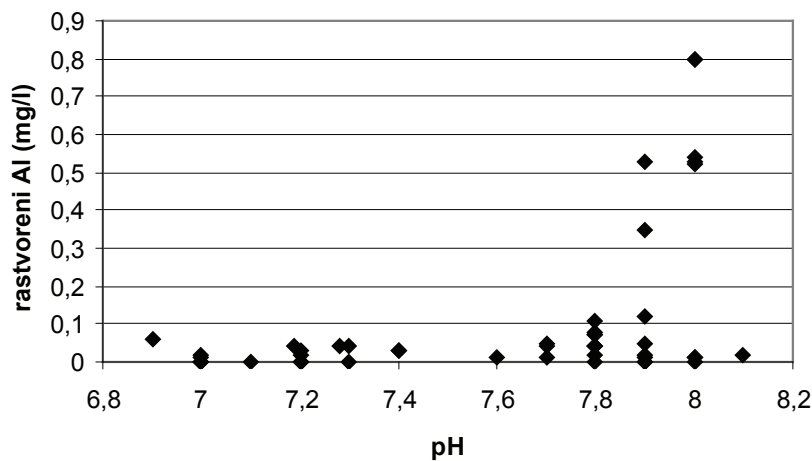
Rezultati analize rastvorenog aluminijuma ukazuju na nešto povišene koncentracije ovog metala pri višim pH vrednostima (pH ≈ 7,5 i > pH 7,5). Pri nižim pH vrednostima ≈ pH 7 i < pH 7, izmerena je niska koncentracija Al pri čemu u velikom broju slučajeva nije ni bila detektovana (slika 48). Više vrednosti rastvorenog Al (0,15-0,20 mgAl/l), detektovane su u letnjem periodu (jun-jul mesec 2004.godine), kada je vršena korekcija pH vrednosti na 7,0 (poznato je da je optimalna pH vrednost blizu 6,0 u letnjem periodu) i pri primeni niže doze Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u opsegu: 4,5-10 mgAl/l.



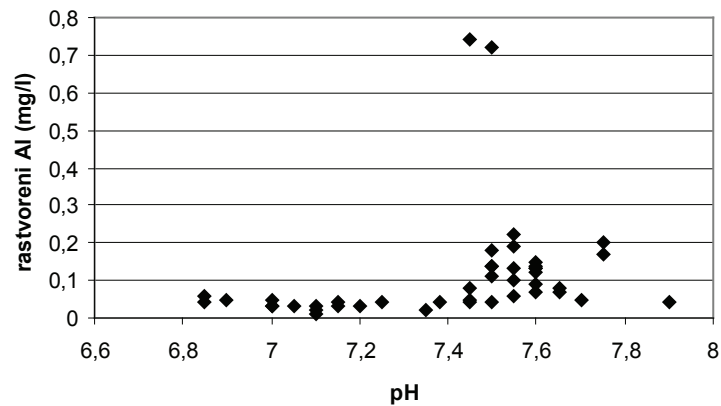
Zavisnost koncentracija rastvorenog Al u vodi nakon filtracije od pH vrednosti pri primeni Bopak-a kao koagulacionog sredstva prikazana je na slici 49, Koaflok-a na slici 50, dok je zavisnost koncentracija rezidualnog rastvorenog Fe u filtriranoj vodi od pH vrednosti prikazana na slici 51.



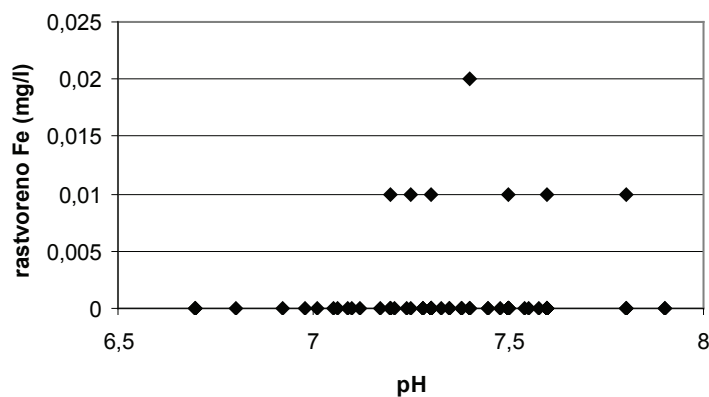
Slika 48. Zavisnost koncentracije rezidualnog rastvorenog Al u efluentu i pH vrednosti vode (koagulant:  $Al_2(SO_4)_3$ )



Slika 49. Zavisnost koncentracije rezidualnog rastvorenog Al efluenta i pH vrednosti vode (koagulant: Bopak)



Slika 50. Zavisnost koncentracije rezidualnog rastvorenog Al efluenta i pH vrednosti vode (koagulant: Koaflok)



Slika 51. Zavisnost koncentracije rezidualnog rastvorenog Al efluenta i pH vrednosti vode (koagulant: FeCl<sub>3</sub>)

Sličan efekat porasta koncentracije rezidualnog aluminijuma u filtriranoj vodi sa povećanjem pH vrednosti uočen je i pri primeni Bopak-a i Koaflok-a. Rastvoren aluminijum u efluentu je pri primeni Bopak-a dostizao vrednost 0,8 mgAl/l pri pH 8,0 (kolika je bila i koncentracija ukupnog Al u vodi) i 0,75 mgAl/l na pH 7,45 primenom Koaflok-a. Ove vrednosti ukazuju na pretpostavku brzog proboja značajnog dela aluminijum-hidroksida u filtrat usled nedovoljne veličine flokula formiranih u toku procesa koagulacije i flokulacije.

Pri primeni FeCl<sub>3</sub> kao koagulanta nije uočena značajna zavisnost rezidualnog Fe od promena pH vrednosti vode. U malom broju uzoraka vode je detektovano rastvoreno Fe u filtratu. Samo u jednom slučaju je izmerena koncentracija rastvorenog gvožđa u filtratu od 0,02 mgFe/l koja je ujedno predstavljala i maksimalnu detektovanu koncentraciju rezidualnog metala.

Sumiranjem svih rezultata merenja rezidualnog Al u efluentu nakon jednomedijumske i dvomedijumske filtracije dobijene su srednje ≈ 0,02 mgAl/l i maksimalne vrednosti 0,8 mgAl/l pri pri-

meni koagulanata na bazi aluminijuma. Poređenjem sa preporukama WHO (2004), prema kojima se koncentracija rezidualnog Al od 0,2 mg/l u tretiranoj vodi smatra prihvatljivom, može se zaključiti da je primenjen treman vode po postavljenim tehnološkim varijantama izvršen pod optimalnim operativnim uslovima.

### 6. 2. 2. 2. Efekti uslova procesa koagulacije na efikasnost završnog bistrenja vode

Rezultati analize uticaja faktora primenjenog koagulant (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Koaflok, Bopak) u predhodnoj obradi vode pre završnog bistrenja filtracijom na dužinu filtracionog ciklusa dati su u tabeli 30. Obradeni podaci se odnose sva četiri filtra i pri opsegu brzina filtracije od 5-11 m/h (najveći broj ispitivanih varijanti izvršen je pri brzini filtracije od 7 m/h).

**Tabela 30.** Analiza uticaja faktora primenjenog koagulant na srednje vrednosti dužine filtracionog ciklusa ( $\bar{x}$ )

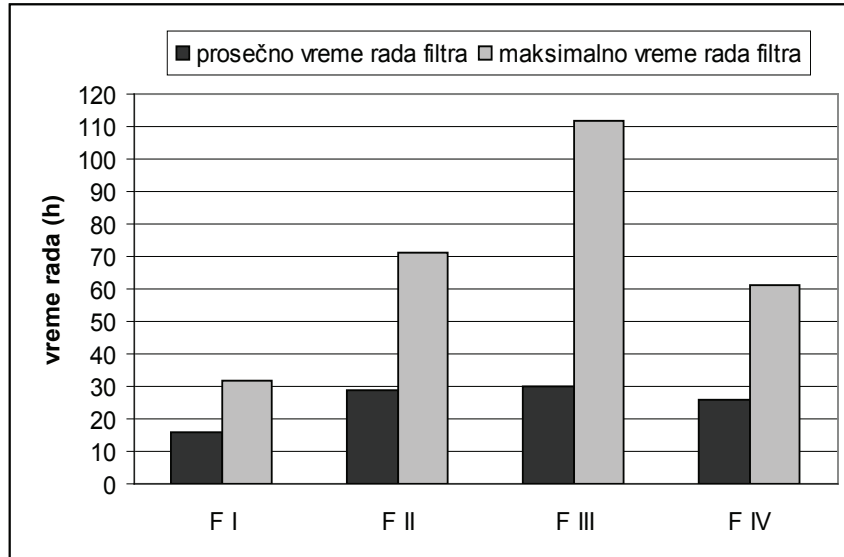
Faktor	Grupa	$\bar{x}$ (h)	
		<i>F</i> -koeficijent	<i>P</i> -vrednost
F I			
Vrsta koagulant	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	2,25	0,11
F II			
Vrsta koagulant	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	6,36	0,00
F III			
Vrsta koagulant	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	10,91	1,14 x10 <sup>-5</sup>
F IV			
Vrsta koagulant	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; FeCl <sub>3</sub> ; Koaflok; Bopak	2,88	0,04

F I (120 cm peska); F II (60 cm pesak+60 cm antracit); F III (50 cm pesak+70 cm antracit) i F IV (80 cm pesak+40 cm antracit)  
 p<0,05-indikativna vrednost statistički značajne razlike između srednjih vrednosti dužine filtracionog ciklusa grupa u okviru faktora

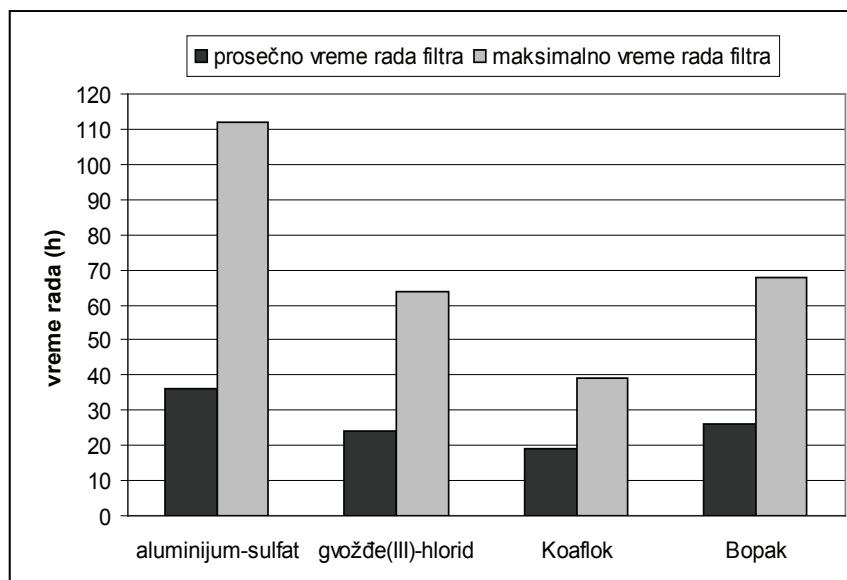
Statistički značajne razlike ( $p=0,00$ ;  $1,14 \times 10^{-5}$ ;  $0,04$ ) u srednjim vrednostima dužine filtracionog ciklusa prema primenjenom koagulantu ustanovljene su za filtere sa dvomedijumskom ispunom. Prosečna i maksimalna dužina filtracionog ciklusa jednomedijumskog (F I) i dvomedijumskih filtara (F II, F III i F IV) i uticaj primenjenog koagulant u procesu koagulacije vode prikazana je na slikama 52 i 53.

Prosečna dužina filtracionog ciklusa po pojedinačnim filterima iznosila je: 16 h (F I); 29 h (F II); 30 h (F III) i 26 h (F IV). Razmatrajući maksimalne dužine filtracionog ciklusa, ustanovljeno je da je F III dostigao vreme rada od 110 h, F II  $\approx$  70 h, F IV  $\approx$  60 h i F I  $\approx$  30 h. Treba napomenuti da su statističkom obradom podataka bile obuhvaćene i vrednosti dužine filtracionog ciklusa do 10 h koje su ukazivale na formiranje „blatnih lopti” u filterskim ispunama. „Blatne lopte” su bile posledica slepljivanja čestica kvarcnog peska i neadekvatnog pranja filtera.

Dobijeni podaci ukazuju da se filtracijom predhodno ozonirane, koagulisane, flokulisane i sedimentirane vode kroz filter F I sa jednomedijumskom ispunom od kvarcnog peska isti brzo zapuša. Za dvomedijumske filtre se može zaključiti da su imali zadovoljavajuću dužinu filtracionog ciklusa odnosno sporiju brzinu pada pritiska između dva pranja.



Slika 52. Prosečna i maksimalna dužina filtracionog ciklusa jednomedijumskog i dvomedijumskih filtera

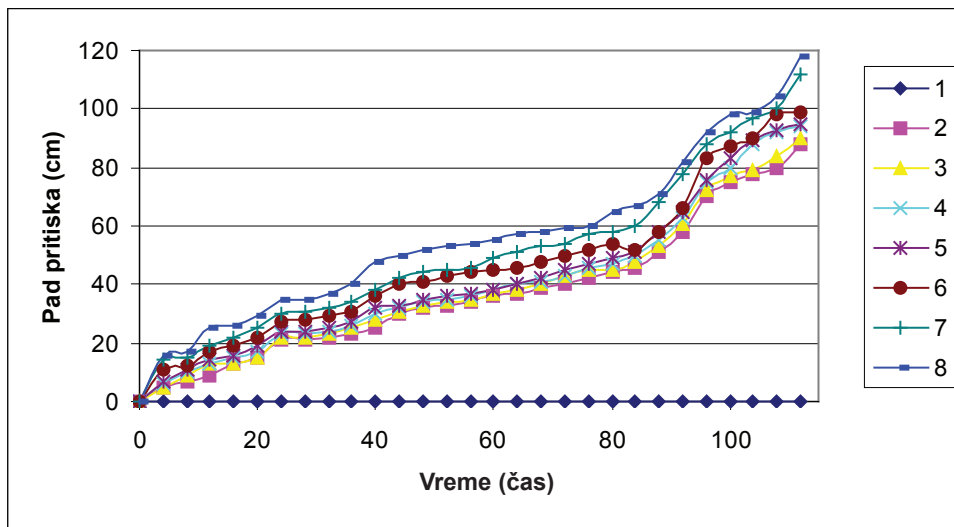


Slika 53. Prosečna i maksimalna dužina filtracionog ciklusa jednomedijumskog i dvomedijumskih filtera u zavisnosti od primenjene vrste koagulant

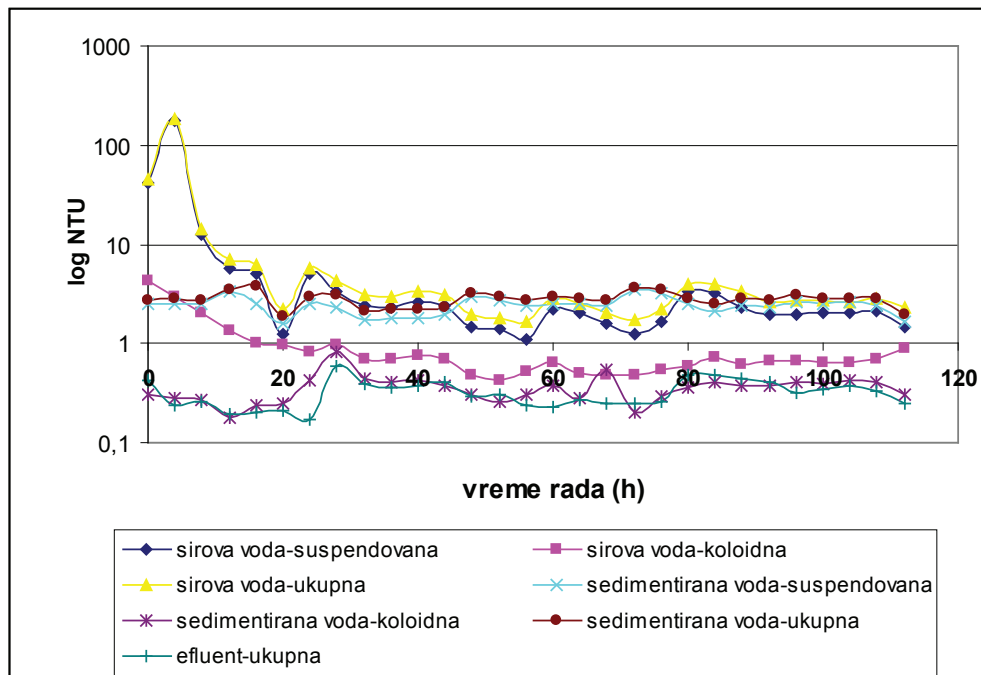
Posmatrajući prosečnu dužinu filtracionog ciklusa nakon primene sva četiri koagulant, primeno je da su filteri pri primeni  $Al_2(SO_4)_3$  kao koagulacionog sredstva imali najduži filtracioni ciklus,

približno 35 h. Poređenjem vrednosti sa slike 52 i 53, uočljivo je da je maksimalnu dužinu filtracionog ciklusa imao F III upravo pri primeni ovog koagulanta u fazi koagulacije vode.

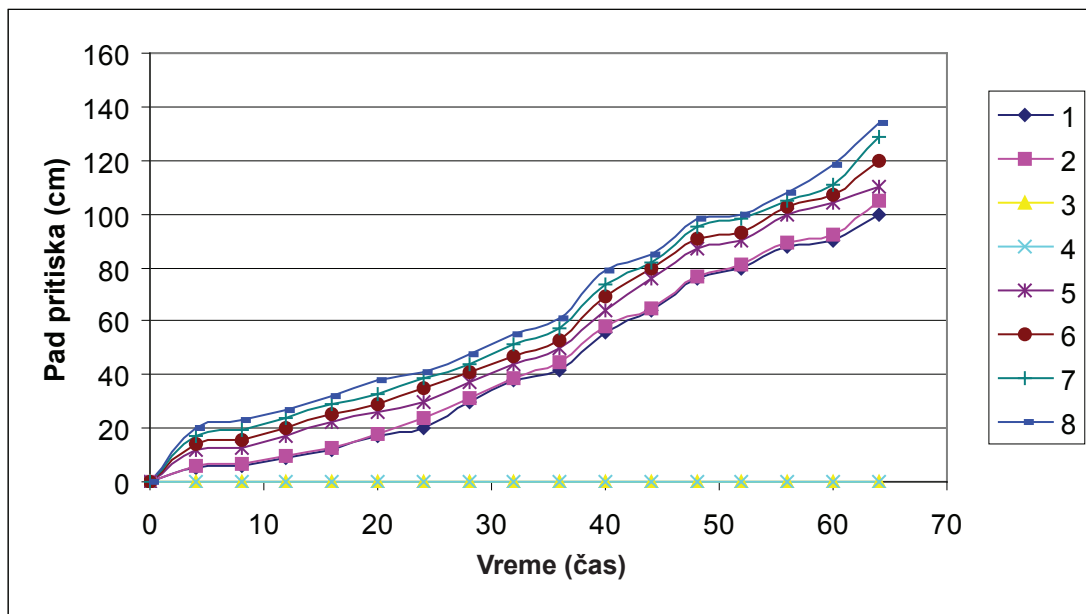
Na slikama 54 i 55 je kao ilustracija prikazan pad pritiska i odnos mutnoće vode nakon procesa koagulacije( $Al_2(SO_4)_3$ )-flokulacije-sedimentacije-filtracije kroz F III (datum početka filtracije: 29.06.2004.) i F IV (datum početka filtracije: 27.06.2004.) pri maksimalnoj dužini filtracionih ciklusa. Hidrauličko opterećenje poluindustrijskog postrojenja  $2\text{ m}^3/\text{h}$ .



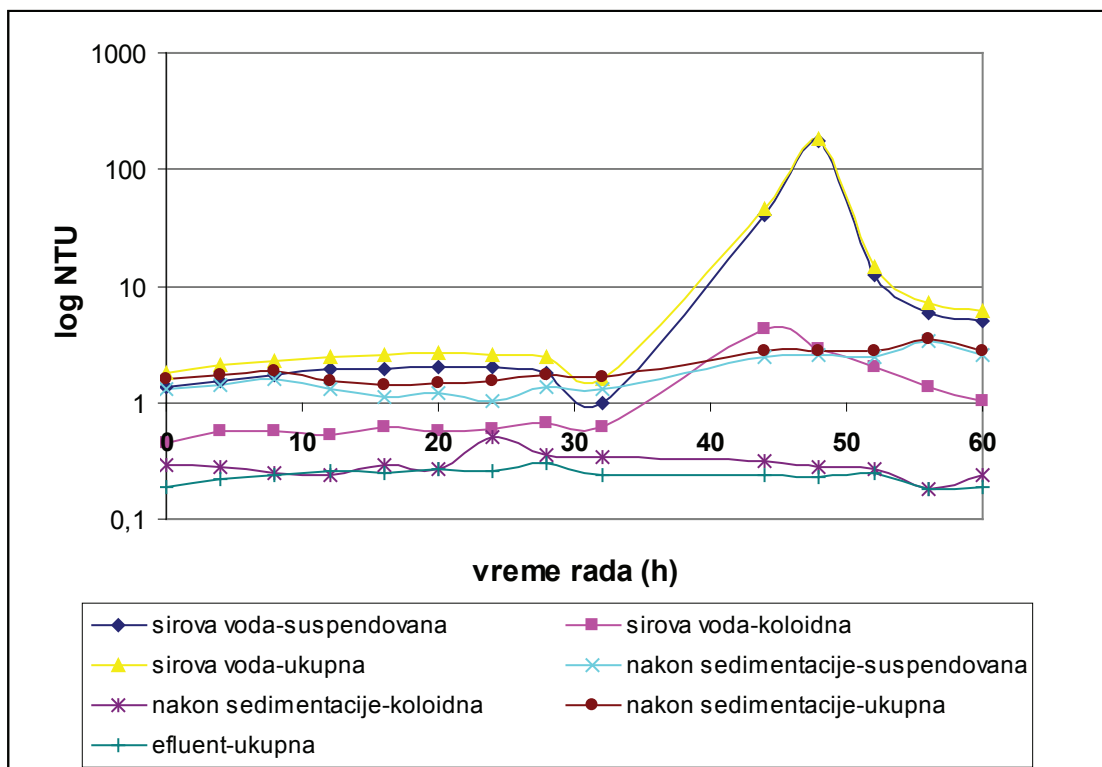
Slika 52. Pad pritiska u pijezometrima F III tokom filtracije vode ( $Al_2(SO_4)_3$  9,8 mgAl/l; 0,11 mg/l polielektrolit A 110, protok vode 0,85  $\text{m}^3/\text{h}$ )



Slika 53. Odnos mutnoće vode nakon procesa koagulacije 9,8 mgAl/l  $Al_2(SO_4)_3$ -flokulacije 0,11 mg/l polielektrolit A 110-sedimentacije-filtracije F III protok vode 0,85  $\text{m}^3/\text{h}$



Slika 54. Pad pritiska u pijeziometrima F IV tokom filtracije vode ( $Al_2(SO_4)_3$  13 mgAl/l; 0,12 mg/l polielektrolit A 110, protok vode 0,85 m<sup>3</sup>/h)



Slika 55. Odnos mutnoće vode nakon procesa koagulacije 13 mgAl/l  $Al_2(SO_4)_3$ -flokulacije 0,12 mg/l polielektrolit A 110-sedimentacije-filtracije F IV, protok vode 0,85 m<sup>3</sup>/h

Količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera i količina uklonjene mutnoće vode filtracijom analizirane su prema uslovima primenjene tehnološke varijante u toku obrade vode, tj pri-



menjenog sredstva za koagulaciju. Podaci dobijeni statističkom analizom uticaja vrste koagulanata kao faktora po pojedinačnim filterima i statistički značajne razlike između srednjih vrednosti količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera i količina uklonjene mutnoće vode dati su u tabeli 31.

**Tabela 31.** Analiza uticaja faktora primenjenog koagulanata na srednje vrednosti količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera i količina uklonjene mutnoće vode ( $\bar{x}$ ) filtracijom

Faktor	Grupa	Filter	$\bar{x}$			
			količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )		količina uklonjene mutnoće (NTU)	
Vrsta koagulanata	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub> Koaflok Bopak	F I	273,9	F = 2,28 p = 0,11	318,24	F = 0,37 p = 0,77
			90,2		239,59	
			98		177,69	
			141,6		195,3	
		F II	370,9	F = 9,14 p = 6,83x10 <sup>-5</sup>	773,22	F = 4,57 p = 0,01
			187,9		231,93	
			151,7		333,56	
			351,3		339,25	
		F III	470,7	F = 13,43 p = 1,40 x10 <sup>-6</sup>	813,58	F = 7,04 p = 4,64x10 <sup>-4</sup>
			186,7		273,39	
			195,8		362,11	
			166		232,46	
		F IV	285,7	F = 3,76 p = 0,02	778,88	F = 8,20 p = 1,29x10 <sup>-4</sup>
			208,6		272,33	
			152,5		214,58	
			180,2		257,13	

F I (120 cm peska); F II (60 cm pesak+60 cm antracit); F III (50 cm pesak+70 cm antracit) i F IV (80 cm pesak+40 cm antracit)  
 p<0,05-indikativna vrednost statistički značajne razlike između srednjih vrednosti grupa količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera i količina uklonjene mutnoće vode u okviru faktora

Statistički značajne razlike između srednjih vrednosti količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera i količina uklonjene mutnoće vode prema vrstama primenjenih koagulanata ukazuju na značaj faktora vrsta koagulanata na performanse dvomedijumskih filtera (F II, F III, F IV). Najizraženiji efekat vrste koagulanata u predhodnoj fazi obrade vode primećen je pri radu filtera F III (p = 1,40 x10<sup>-6</sup> i 4,64x10<sup>-4</sup>), pri čemu je najveća količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera iznosila 470,7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, a količina uklonjene mutnoće vode filtracijom 813,58 NTU pri primeni koagulacionog sredstva Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Mutnoća ulazne vode na filter kretala se u intervalu od 0,97-3,13 NTU (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>); 0,28-5,4 NTU (FeCl<sub>3</sub>); 0,97-4,27 NTU (Koaflok) i 0,5-2,5 (Bopak).

Sličan, pozitivan efekat ovog koagulanata ustanovljen je i pri analizi rada filtera F II i F IV. Srednje vrednosti količine uklonjene mutnoće bile su 2,5-3,5 puta veće nego pri primeni ostalih koagulanata (FeCl<sub>3</sub>, Koaflok, Bopak) u fazi koagulacije vode, pri sličnom kvalitetu u pogledu mutnoće vode na ulazu u filtere.

Primena koagulanata Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u procesu koagulacije vode pokazala se značajnom i sa aspekta zgušnjavanja mulja u taložniku. Najveća koncentracija mulja u zgušnjivaču je postignuta pri prime-

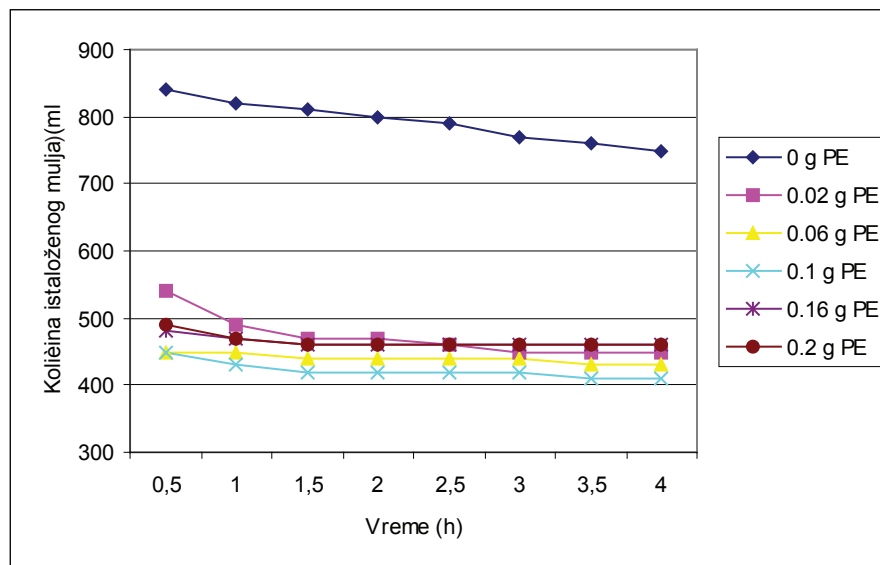
ni ovog koagulanta. Maksimalno moguće ugušćivanje mulja ispitano je pri određenom broju primenjenih tehnoloških varijanti (u obzir uzete srednje vrednosti). Srednje vrednosti koncentracije mulja u taložniku u zavisnosti od primenjenog koagulanta prikazane su u tabeli 32 (zimski period istraživanja).

Maksimalna količina mulja na donjem nivou (M3) taložnika od 66,9 g/m<sup>3</sup> detektovana je upravo pri primeni Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

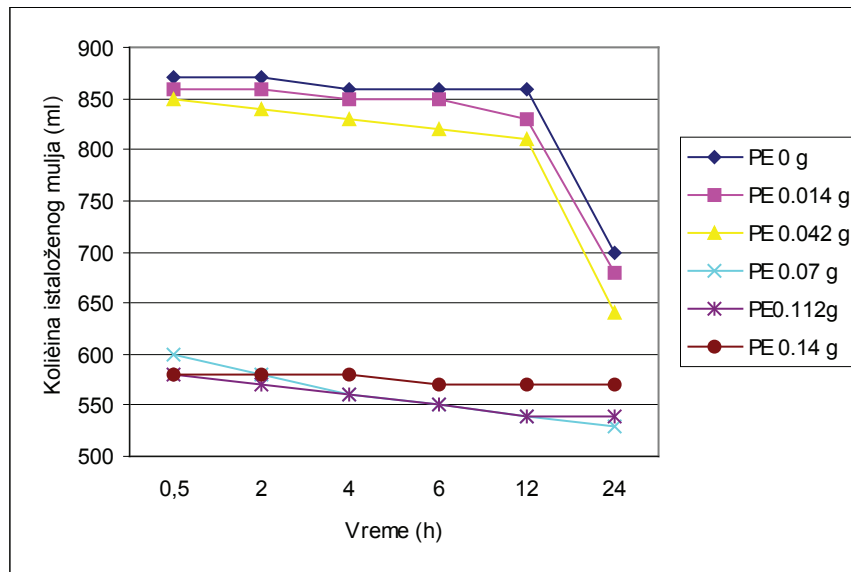
**Tabela 32. Srednje vrednosti koncentracije mulja po visini taložnika**

Vrsta koagulanta	Količina izlazne čvrste faze (g/m <sup>3</sup> )	Mutnoća (NTU)	Višak mulja			Maksimalna količina mulja na nivou M3 (g/m <sup>3</sup> )	Količina suspendovanih materija mulja u zgušnjivaču po nivoima (g/l)		
			(l/h)	(g/l)	(g/h)		M1 gornji	M2 srednji	M3 donji
Koaflok	6.6	1.9	4.8	2.4	9.3	3.9	1.8	2.8	2.4
Bopak	7.5	3.8	0.1	4.4	0.9	8.2	6.4	4.5	4.6
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6.1	4.3	0.4	24.3	5.2	66.9	7.8	6.95	25.0
FeCl <sub>3</sub>	7.5	3.3	2.0	8.2	12.2	21.6	8.1	3.1	8.3

U cilju ispitivanja procesa zgušnjavanja mulja u prisustvu polielektrolita (PE), izvršeno je dodavanje PE u suspenziju mulja koji je uzorkovan sa dna taložnika. Zavisnost zapremine mulja od količine polielektrolita i vremena zgušnjavanja prikazane na odabranim primerima (slike 56 i 57) ukazuju na postizanje zadovoljavajućih rezultata zgušnjavanja mulja nakon primene polielektrolita.



**Slika 56. Zavisnost zapremine mulja od količine polielektrolita i vremena zgušnjavanja. (optimalna doza 2 g/m<sup>3</sup>, koncentracija mulja nakon 4 h zgušnjavanja 56,9 g/l)**



*Slika 57. Zavisnost zapremine mulja od količine polielektrolita i vremena zgušnjavanja (optimalna doza 7 g/m<sup>3</sup>, koncentracija mulja nakon 4 h zgušnjavanja 12 g/l)*

Na osnovu svih navedenih rezultata ispitivanja faktora koji su uticali na efikasnost procesa završnog bistrenja koagulisane vode filtracijom može se zaključiti da se primenom dvomedijumske filtracije (pesak+antracit) postižu zadovoljavajući rezultati u smislu filtracionog kapaciteta. Odabir tehnološkog postupka pripreme vode koji predhodni završnom bistrenju vode, tj. vrsta primenjenog koagulant (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) pokazao se značajnim faktorom uticaja na efikasnost procesa filtracije.

### *6. 2. 2. 3. Promena potencijala formiranja trihalometana primenom ozonizacije, koagulacije, flokulacije i višestepenog procesa bistrenja vode*

Analiza sadržaja indikatora prisustva POM u efluentu nakon procesa završnog bistrenja vode izvršena je određivanjem sadržaja organskih materija koje se oksiduju kalijum-permanganatom u kiseloj sredini i merenjem UV apsorbanije na 254 nm.

U tabeli 33 prikazani su rezultati merenja sadržaja permanganatnog broja (srednje vrednosti) pre i nakon tretmana procesom ozonizacije, koagulacije, flokulacije, taloženja i filtracije. Rezultati su obrađeni prema primenjenom koagulantu (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Bopak, Koaflok, FeCl<sub>3</sub>) u procesu koagulacije i vrsti filtera preko kojih je izvršeno završno bistrenje vode. Najveći broj merenja permanganatnog broja izvršen je pri primeni Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> i FeCl<sub>3</sub>.

Na osnovu srednjih vrednosti permanganatnog broja u sirovoj vodi i vodi nakon tretmana, utvrđeno je da se pri primeni koagulanata Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Bopak i FeCl<sub>3</sub> ukloni prosečno 50% organskih materija koje se oksiduju kalijum-permanganatom u kiseloj sredini, dok se pri primeni Koafloka postiže nešto niži procenat uklanjanja, prosečno 40%.

Poređenjem dobijenih rezultata prema vrsti filtera kroz koje je izvršen proces završnog bistrenja vode, ustanovljeno je da se srednje vrednosti permanganatnog broja imajući u vidu veliki broj različitih primenjenih tehnoloških varijanti tretmana vode, nalaze u uskom opsegu, od 1,9-2,8 mgKMnO<sub>4</sub>/l.

**Tabela 33.** Srednje vrednosti permanganatnog broja ( $\bar{x}$ ) u sirovoj vodi i efluentu nakon filtracije vode (mgKMnO<sub>4</sub>/l) sa standardnim devijacijama (sd) i brojem merenja (n)

Filter	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		Bopak		Koaflok		FeCl <sub>3</sub>	
	$\bar{x} \pm sd, (n)$		$\bar{x} \pm sd, (n)$		$\bar{x} \pm sd, (n)$		$\bar{x} \pm sd, (n)$	
	sirova	tretirana	sirova	tretirana	sirova	tretirana	sirova	tretirana
F I	4,1± 0,8 (10)	2,5± 0,5 (10)	3,9± 0,4 (6)	1,9± 0,1 (6)	4,2± 2,2 (2)	2,8± 0,7 (2)	4,2±0,7 (10)	2,0± 0,5 (10)
F II	4,6± 1,3 (22)	2,3± 0,9 (22)	5,6± 4,4 (7)	2,4± 0,8 (7)	4,2±0,6 (12)	2,6± 0,9 (12)	4,1± 1,0 (29)	2,1± 0,5 (29)
F III	4,7± 1,7 (17)	2,3± 1,1 (17)	4,1± 1,1 (9)	2,0±0,4 (9)	4,6± 1,1 (15)	2,8± 1,2 (15)	4,2±1,0 (36)	2,1± 0,4 (36)
F IV	5,1± 2,1 (32)	2,2± 0,5 (32)	3,6± 0,4 (6)	2,0±0,8 (6)	4,4± 0,9 (10)	2,2± 0,7 (10)	4,5± 2,1 (24)	2,1±0,4 (24)

F I (120 cm peska); F II (60 cm pesak + 60 cm antracit); F III (50 cm pesak + 70 cm antracit); F IV (80 cm pesak + 40 cm antracit)

Srednje vrednosti UV<sub>254</sub> nm u sirovoj vodi i efluentu nakon završnog bistrenja vode filtracijom sa standardnim devijacijama i brojem merenja prikazane su u tabeli 34. Procenat uklanjanja molekula koji apsorbuju UV zračenje na 254 nm pri primeni koagulanata Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Bopak, Koaflok i FeCl<sub>3</sub> bio je približno isti, prosečno 60 %.

**Tabela 34.** Srednje vrednosti UV<sub>254</sub> ( $\bar{x}$ ) u sirovoj vodi i efluentu nakon završnog bistrenja vode filtracijom (nm) sa standardnim devijacijama (sd) i brojem merenja (n)

Filter	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		Bopak		Koaflok		FeCl <sub>3</sub>	
	$\bar{x} \pm sd, (n)$		$\bar{x} \pm sd, (n)$		$\bar{x} \pm sd, (n)$		$\bar{x} \pm sd, (n)$	
	sirova	tretirana	sirova	tretirana	sirova	tretirana	sirova	tretirana
F I	0,180 ±0,066 (7)	0,084 ±0,017 (7)	0,180 ±0,050 (4)	0,082 ±0,043 (4)	0,220 ±0,042 (2)	0,095 ±0,021 (2)	0,218 ±0,042 (7)	0,087 ±0,025 (7)
F II	0,222 ±0,072 (18)	0,100 ±0,056 (18)	0,190 ±0,050 (4)	0,047 ±0,029 (4)	0,214 ±0,039 (10)	0,102 ±0,066 (10)	0,197 ±0,045 (17)	0,080 ±0,033 (17)
F III	0,215 ±0,087 (15)	0,073 ±0,064 (15)	0,176 ±0,018 (5)	0,070 ±0,028 (5)	0,241 ±0,055 (6)	0,083 ±0,040 (6)	0,215 ±0,041 (16)	0,108 ±0,034 (16)
F IV	0,226 ±0,084 (26)	0,112 ±0,054 (26)	0,200 ±0,070 (3)	0,060 ±0,052 (3)	0,200 ±0,031 (7)	0,060 ±0,028 (7)	0,185 ±0,027 (11)	0,095 ±0,025 (11)

F I (120 cm peska); F II (60 cm pesak + 60 cm antracit); F III (50 cm pesak + 70 cm antracit); F IV (80 cm pesak + 40 cm antracit)

Obzirom da je dokazano da se u toku obilnih atmosferskih padavina u prolećnom periodu istraživanja značajno povećava mutnoća sirove vode i sadržaj organskih materija izražen preko utroška kalijum-permanganata u kiseloj sredini (podaci dostupni u poglavlju: „Kvalitet sirove vode”), u istom periodu je izvršeno ispitivanje potencijala formiranja trihalometana (PFTHM) kao i uticaj primenjene tehnologije pripreme vode na vrednost ovog parametara. Promena potencijala formiranja trihalometana, mutnoće vode i permanganatnog broja primenom procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i višestepenog procesa bistrenja vode prikazana je u tabeli 35.

**Tabela 35. Efekti procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i višestepenog procesa bistrenja vode na promenu potencijala formiranja trihalometana, mutnoću vode i permanganatni broj**

Tehnološka varijanta	Vrsta vode	PFH (µg/l)	PFBDM (µg/l)	PFBHM (µg/l)	PFBR (µg/l)	PFTHM (µg/l)	Mutnoća (NTU)	Permanganatni broj (mgKMnO <sub>4</sub> /l)
1	sirova	94	1,8	<pql	<pql	96	15,0	5,3
	filtrirana	89	1,4	<pql	<pql	90	3,1	2,1
2	sirova	130	2,2	<pql	<pql	132	8,6	4,0
	filtrirana	69	1,4	<pql	<pql	70	3,2	2,1
3	sirova	110	2,3	<pql	<pql	112	22,4	7,8
	filtrirana	50	1,4	<pql	<pql	51	4,6	2,0
4	sirova	93	2,9	<pql	<pql	96	43,7	7,9
	filtrirana	70	1,9	<pql	<pql	72	11,1	3,0
5	sirova	130	3,0	0,6	<pql	133	19,0	3,5
	filtrirana	72	1,7	<pql	<pql	74	3,98	1,8
6	sirova	72	3,3	1,2	1,5	75	15,8	5,8
	filtrirana	63	1,5	<pql	0,8	65	4,9	1,6
7	sirova	81	3,1	<pql	<pql	84	5,02	3,6
	filtrirana	53	1,1	<pql	<pql	54	1,81	1,3
8	sirova	75	1,8	<pql	<pql	77	5,3	3,7
	filtrirana	23	0,9	0,8	<pql	24	0,57	1,5

1. 0,26 mgO<sub>3</sub>/l + FeCl<sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,1 mg/l A 110
  2. 0,52 mgO<sub>3</sub>/l + FeCl<sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,1 mg/l A 110
  3. 0,24 mgO<sub>3</sub>/l + FeCl<sub>3</sub> 6 mgFe/l + 0,1 mg/l A 110 +70 l/h povratni mulj
  4. 0,38 mgO<sub>3</sub>/l + FeCl<sub>3</sub> 4,5 mgFe/l + 0,1 mg/l A 110 +70 l/h povratni mulj
  5. 33 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,28 mgO<sub>3</sub>/l + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 20 mgAl/l + 0,1 mg/l A 110
  6. 31 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 mgO<sub>3</sub>/l + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 20 mgAl/l + 0,1 mg/l A 110 + 65 l/h povratni mulj
  7. 31 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,50 mgO<sub>3</sub>/l + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 20 mgAl/l + 0,1 mg/l A 110 + 5 g/h bentonit + 80 l/h povratni mulj
  8. 32 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,03 mgO<sub>3</sub>/l + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 20 mgAl/l + 0,1 mg/l A 110 + 5 g/h bentonit + 81 l/h povratni mulj
- \*- hidrauličko opterećenje poluindustrijskog postrojenja 1m<sup>3</sup>/h

Činjenica da se između vrednosti PFTHM, mutnoće vode i permanganatnog broja nije mogla uspostaviti uska zavisnost ukazuje na uticaje ostalih procesa u sirovoj vodi na potencijal formiranja nusprodukata dezinfekcije.

U prilog složenosti donošenja zaključaka kada su površinske vode u pitanju idu podaci izmerenih vrednosti sva tri parametra (PFTHM: 112 i 96  $\mu\text{g/l}$ , mutnoća vode: 22,4 i 43,7 NTU, permanganatni broj: 7,8 i 7,9  $\text{mgKMnO}_4/\text{l}$ ) u periodu kada su izmerene znatno manje količine padavina (do 5  $\text{mm/m}^3/\text{dan}$ ) u odnosu na predhodni period kada je izmerena količina padavina do 25  $\text{mm/m}^3/\text{dan}$ , niže vrednosti mutnoće vode (do 25 NTU) i permanganatnog broja (do 5,3  $\text{mgKMnO}_4/\text{l}$ ). Ovakvi podaci ukazuju na prolongirano vreme zadržavanja pogoršanog kvaliteta sirove vode kao posledica spiranja terena nastalog u toku intenzivnih padavina.

Posmatrajući promene PFTHM sa aspekta primenjenih tehnoloških opcija tretmana vode (napomena: podaci o tretmanu vode se ne odnose na primenjene varijante već na pojedinačne-dnevne uslove tretmana vode), uočen je značaj primenjenih doza ozona i koagulanata.

Pri istim tehnološkim uslovima procesa koagulacije i flokulacije (tretman 1 i 2), pri primeni doze ozona od 0,26  $\text{mgO}_3/\text{l}$  ostvaren efekat u pogledu smanjenja sadržaja prekursora formiranja trihalometana (izražen u %) iznosi 6%, dok pri primeni više doze ozona 0,52  $\text{mgO}_3/\text{l}$  izračunat procenat redukcije iznosi 47%.

Sličan, pozitivan efekat ozona na proces koagulacije, flokulacije i filtracije zapažen je pri primeni bentonita (tretman 7 i 8) kada je pri primeni duplo više doze ozona (1,03  $\text{mgO}_3/\text{l}$ ) i ujedno najviše vrednosti u primenjenoj skali primenjenih doza ozona, postignut i približno duplo veći procenat redukcije prekursora formiranja trihalometana (69%) u odnosu na 36% koliko je postignuto primenom ozonizacije sa 0,50  $\text{mgO}_3/\text{l}$ .

Poređenjem vrednosti PFTHM i procenata redukcije postignutih različitim dozama koagulanata (tretman 3 i 4) može se i pored različitih (ali ne značajno) doza ozona pretpostaviti da je za uklanjanje prekursora formiranja trihalometana datim procesima značajna optimalna doza koagulanta. Naime, pri primeni koagulanta  $\text{FeCl}_3$  u dozi 6  $\text{mgFe/l}$  postignut je znatno viši procenat redukcije, 54%, u poređenju sa 25% koliko iznosi redukcija ovog parametra pri primeni 4,5  $\text{mgFe/l}$  datog koagulanta.

Razmatranjem svih rezultata analize sadržaja prirodnih organskih materija i prekursora formiranja trihalometana može se konstatovati da je i pored činjenice da postavljen normativ za potrošnju  $\text{KMnO}_4$  (manje od 8  $\text{mg/l}$ ) ne znači da je voda ovakvog kvaliteta sigurna u tom pogledu i obrnuto, kvalitet tretirane vode na poluindustrijskom postrojenju u pogledu ovog parametra zadovoljavajući. Ostvaren efekat u pogledu smanjenja sadržaja prekursora formiranja trihalometana zavisi je prvenstveno od primenjene doze ozona.

## 6. 2. 2. Predtretman vode ozonizacijom u cilju redukcije broja mikroorganizama

U cilju ispitivanja optimalnih tehnoloških uslova tretmana vode praćeni su dezinfekcioni efekti ozona i unapređenih procesa oksidacije koji su se koristili u pripremnom postupku vode na poluindustrijskom postrojenju. Posebna pažnja u okviru istraživanja na poluindustrijskom postrojenju bila je usmerena na redukciju broja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija (u daljem tekstu: sporogenih S-RK), ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija (u daljem tekstu: UB (48h, 37°C) i UB (72h, 20°C).



6. 2. 2. 1. *Efekti procesa ozonizacije na redukciju broja mikroorganizama*

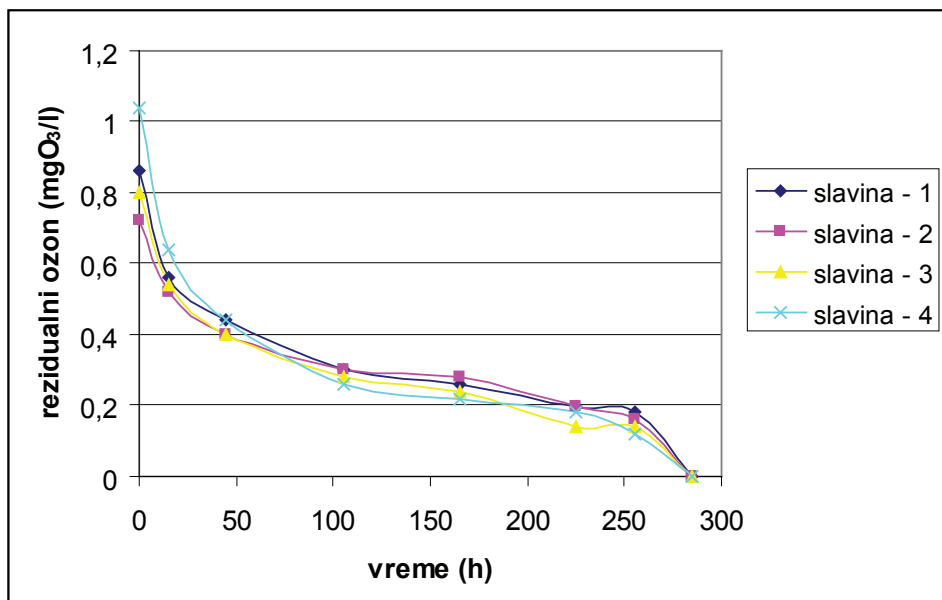
Ispitivanje efekata procesa ozonizacije na redukciju broja mikroorganizama na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju izvršeno je u jesenje-zimskom periodu istraživanja. Temperatura sirove vode se kretala u intervalu od 5,5-10°C.

Kroz celokupno istraživanje na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju ustanovljena je niža potrošnja ozona u toku prolećnog i zimskog ciklusa ispitivanja (0,06 - 1,1 mgO<sub>3</sub>/l vode). Zbog različitih potreba eksperimenata upotrebljavane su niže koncentracije ozona, pri čemu je u tim slučajevima detektovana i niska potrošnja ozona. Pri višim koncentracijama ozona u gasnoj fazi preostala je nedopustivo visoka koncentracija off-ozona i visoka koncentracija ozona u ozoniziranoj vodi na ulazu u fazu koagulacije.

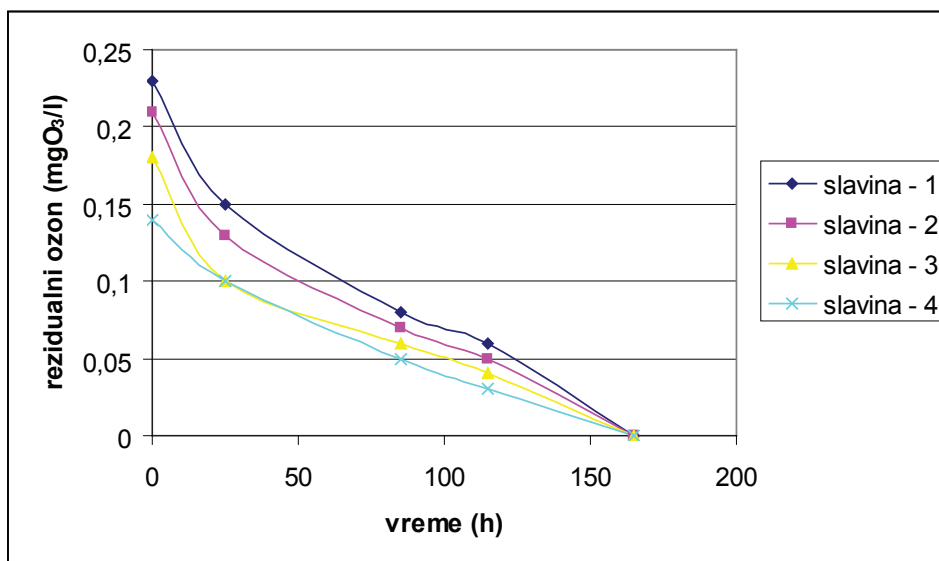
Raspad ozona u stabilizacionoj koloni je bio spor pri čemu su pri višim primenjenim dozama u ozoniranoj vodi na ulazu u fazu koagulacije i flokulacije vode detektovane neprihvatljivo visoke rezidualne koncentracije ozona. Konstanta brzine dekompozicije ozona iznosila je  $k=3,7 \times 10^{-3} - 8,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Na slikama od 58 i 59 prikazani su primeri raspada ozona u zavisnosti od mutnoće vode i početne koncentracije u stabilizacionoj koloni.

Navedeni razlozi bili su osnova za niže primenjene doze ozona u zimskom periodu kada je potreba vode za ozonom bila niska. Izmerene koncentracije ozona u vodenoj fazi na ulazu u ozon kontaktor pri ispitivanju efikasnosti procesa ozonizacije na redukciju broja mikroorganizama kretale su se od 0,27-1,47 mgO<sub>3</sub>/l.



**Slika 58.** *Raspad ozona duž stabilizacione kolone ozon kontaktora (1,16 mgO<sub>3</sub>/l, 2,1 NTU, 6,4°C)*



**Slika 59.** Raspad ozona duž stabilizacione kolone ozon kontaktora (0,24 mgO<sub>3</sub>/l, 4,4 NTU, 8,4°C)

U cilju određivanja vrednosti  $t_{10}$  (vreme za koje je 90% vode bilo izloženo dezinfektantu u ozon kontaktoru) i korišćenja  $Ct$  koncepta u analizi redukcije broja mikroorganizama sproveden je "test traga". Test je izvršen pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja od 2 m<sup>3</sup>/h propuštanjem zasićenog rastvora NaCl kroz ozon kontaktor.

Određivanje vrednosti za normalizovanje parametra traga (provodljivost) izvršeno je korišćenjem jednačine:

$$C_N = \int_0^\infty C d\left(\frac{t}{\bar{t}}\right) = \frac{\sum \bar{C} \Delta t}{\bar{t}}$$

gde je:

$C_N$  - ukupna provodljivost,  $\mu\text{S}/\text{sm}$

Raspodela vremena zadržavanja ili izlazna vremenska distribucija ( $E(\theta)$ ) dobijena je korišćenjem normalizovane vrednosti provodljivosti:

$$E(\theta) = \frac{C}{C_N}$$

gde je:

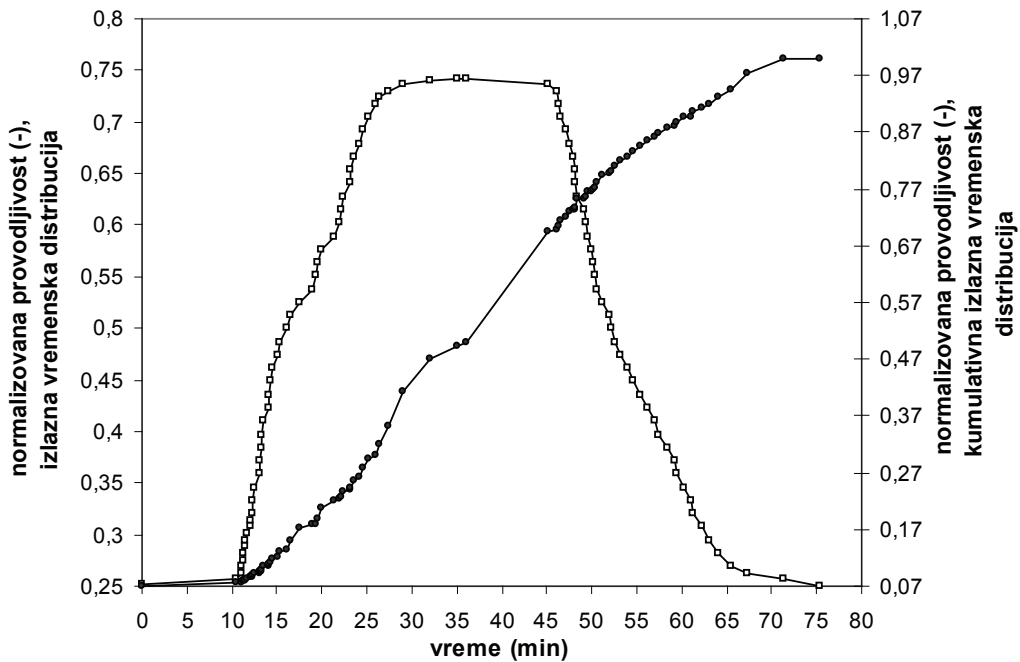
$\theta$  = normalizovano vreme,

$E(\theta)$  = raspodela vremena zadržavanja ili izlazna vremenska distribucija

Kriva kumulativne izlazne vremenske distribucije,  $F(\theta)$  određena je korišćenjem sledeće formule:

$$F_\alpha = \frac{E_{\alpha-1} + E_\alpha}{2} x(\theta_i - \theta_{i-1})$$

Distribucija vremena zadržavanja u ozon kontaktoru prema sprovedenom testu prikazana je na slici 60. Numeričkom integracijom podataka korišćenjem pravila trapeza dobijena je  $t_{10}$  vrednost koja iznosi 11,6 minuta.



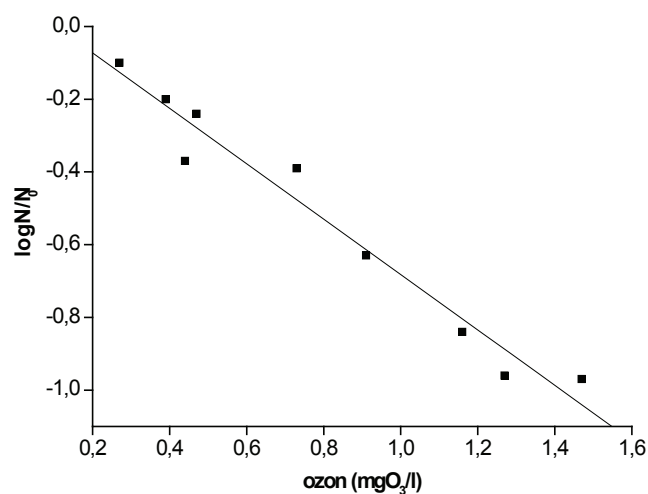
Slika 60. Distribucija vremena zadržavanja u ozon kontaktoru prema sprovedenom testu traga

Rezultati redukcije broja sporogenih S-RK procesom ozonizacije vode pri različitim dozama ozona i istom hidrauličkom vremenu zadržavanja ( $t_{10}$  11,6 min) prikazani su u tabeli 36.

Tabela 36. Rezultati redukcije broja sporogenih S-RK procesom ozonizacije vode

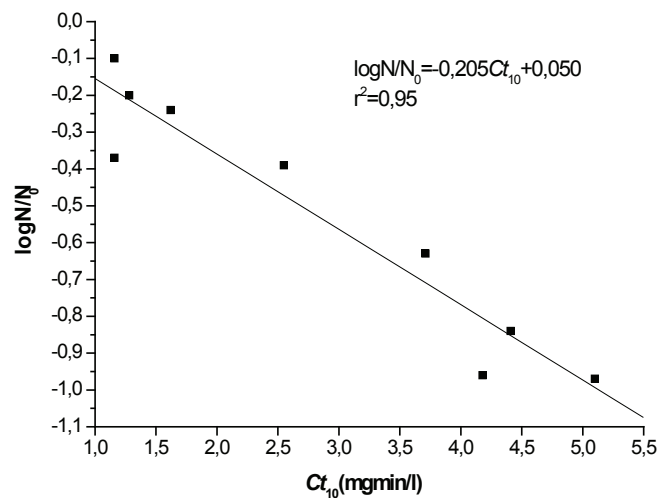
Ozon, vodena faza (mgO <sub>3</sub> /l)		S-RK/100 ml		$Ct_{10}$ (mg min/l)	log $N/N_0$
ulaz	izlaz	ulaz	izlaz		
0,44	0,1	45	19	1,16	-0,37
1,27	0,36	90	10	4,18	-0,96
1,47	0,44	75	8	5,10	-0,97
0,91	0,32	85	20	3,71	-0,63
1,16	0,38	55	8	4,41	-0,84
0,73	0,22	55	22	2,55	-0,39
0,47	0,14	140	80	1,62	-0,24
0,39	0,11	80	50	1,28	-0,20
0,27	0,1	190	150	1,16	-0,10

Stepen redukcije broja mikroorganizama zavisio je od primenjene doze ozona, pri čemu se vrednost  $\log_{10}$  kretala u opsegu od 0,1-0,97. Značajno nizak  $\log_{10}$  inaktivacije sporogenih S-RK 0,1 zapažen je pri najnižoj detektovanoj koncentraciji ozona u vodenoj fazi na ulazu u ozon kontaktor (0,27 mgO<sub>3</sub>/l). Ovako nizak  $\log_{10}$  inaktivacije pored činjenice da je u sirovoj vodi detektovan visok broj sporogenih S-RK (190/100 ml) imao je za posledicu njihov neprihvatljivo visok broj u vodi na izlazu iz ozon kontaktora (150/100 ml) za koji se ne može sa sigurnošću tvrditi da će i pored optimizovanog procesa dalje obrade vode biti redukovan. Najveći stepen inaktivacije postignut je pri najvišim izmerenim vrednostima koncentracija ozona na ulazu u kontaktor (1,27 i 1,47 mgO<sub>3</sub>/l). Postignut  $\log_{10}$  inaktivacije: 0,96 i 0,97. Linearna zavisnost  $\log_{10}$  inaktivacije sporogenih S-RK od primenjene doze ozona ( $r^2=0,98$ ) prikazana je na slici 61.



**Slika 61.** Zavisnost  $\log_{10}$  inaktivacije sporogenih S-RK od primenjene doze ozona

Modeliranjem reakcije inaktivacije sporogenih S-RK primenom Chick-Watson modela i predstavljanjem podataka inaktivacije u semilogaritamskoj skali (slika 62) ustanovljena je zadovoljavajuća korelacija između analiziranih podataka i datog modela ( $r^2=0,95$ ). Prema datom modelu, uočljivo je da je, obzirom da je vreme kontakta isto, redukcija broja sporogenih S-RK u korelaciji sa koncentracijom ozona. Najveća vrednost  $\log_{10}$  inaktivacije 0,97, dobijena je pri  $Ct_{10}$  5,1 mgmin/l.



**Slika 62.** Semilogaritamska zavisnost  $\log_{10}$  sporogenih S-RK i  $Ct_{10}$

Ispitivanje procesa ozonizacije u cilju redukcije UB (48h, 37°C) i UB (72h, 20°C) izvršeno je u istom vremenskom periodu i pri istim primenjenim uslovima ozonizacije vode. Rezultati redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija procesom ozonizacije vode prikazani su u tabeli 37.

Ukupan broj aerobnih organotrofnih bakterija, UB (48h, 37°C) se u sirovoj vodi na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje kretao od 60-480/1 ml, dok je na izlazu iz ozon kontaktora njihov broj iznosio od 8-170/ml. Vrednosti  $\log_{10}$  ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/1ml (48h, 37°C) kretale su se u opsegu od 0,42-1,30. Izračunate vrednosti  $\log_{10}$  UB (72h, 20°C)/ml iznose od 0,54-1,97, pri čemu je njihov broj na izlazu iz ozon kontaktora iznosio od 8-250/ml.

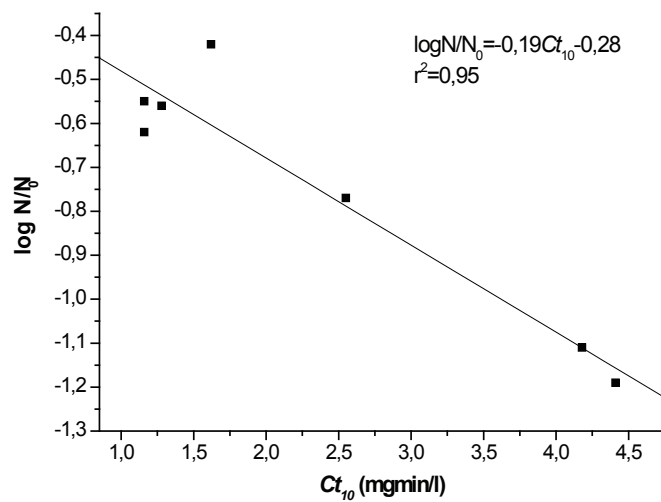
**Tabela 37.** Rezultati redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija procesom ozonizacije vode

Ozon, vodena faza (mgO <sub>3</sub> /l)		UB/1 ml (48h, 37°C)		$Ct_{10}$ (mg min/l)	$\log N/N_0$
ulaz	izlaz	ulaz	izlaz		
0,44	0,1	480	115	1,16	-0,62
1,27	0,36	260	20	4,18	-1,11
1,16	0,38	125	8	4,41	-1,19
0,73	0,22	105	18	2,55	-0,77
0,47	0,14	450	170	1,62	-0,42
0,39	0,11	110	30	1,28	-0,56
0,27	0,1	430	120	1,16	-0,55
UB/1 ml (72h, 20°C)					
0,91	0,32	1000	12	3,71	-1,92

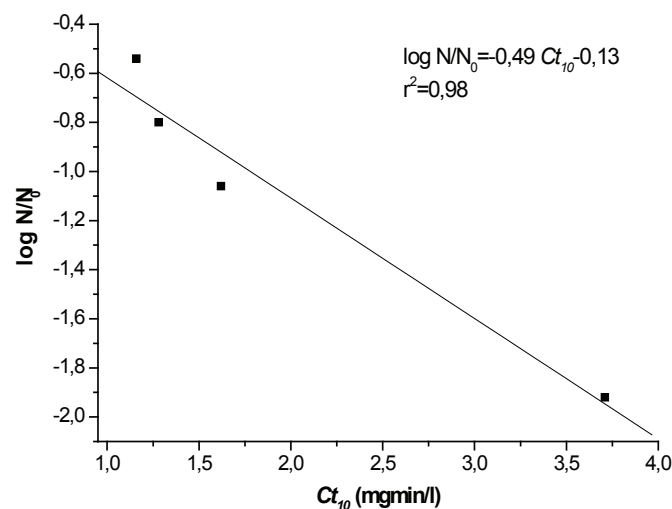
nastavak tabele 37 >

0,47	0,14	2900	250	1,62	-1,06
0,39	0,11	190	30	1,28	-0,80
0,27	0,1	700	200	1,16	-0,54

Podaci redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija u semilogaritamskoj skali prikazani su na slikama 63 i 64. Primenom Chick-Watson modela, dobijene vrednosti koeficijenta determinacije iznosile su:  $r^2=0,95$  (UB, 48h, 37°C) i  $r^2=0,98$  (UB, 72h, 20°C) što ukazuje da je dati model moguće primeniti u cilju modeliranja inaktivacije date vrste mikroorganizama. Istovremeno, poređenjem sa rezultatima redukcije broja S-RK, ustanovljeno je da se u slučaju UB (72h, 20°C) pri znatno nižoj vrednosti  $Ct_{10}$  (3,71 mgmin/l) postiže i znatno viši stepen redukcije ( $\log_{10} 1,92$ ).



Slika 63. Semilogaritamska zavisnost  $\log_{10} UB$  (48h, 37°C) i  $Ct_{10}$



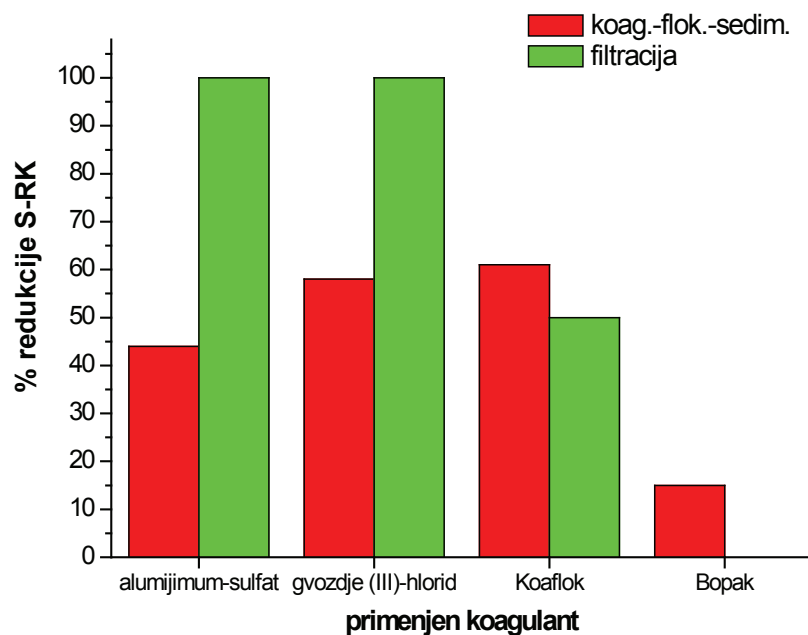
Slika 64. Semilogaritamska zavisnost  $\log_{10} UB$  (72h, 20°C) i  $Ct_{10}$



Efekti različitih primenjenih doza ozona na redukciju sporogenih S-RK i UB procesima dalje obrade vode (koagulacija, flokulacija, taloženje i filtracija) nisu ouočeni obzirom da su detektovane koncentracije rezidualnog ozona na izlazu iz ozon kontaktora tj. na ulazu u fazu koagulacije vode imale približno iste vrednosti.

Različiti procenti uklanjanja sporogenih S-RK procesima koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije dovedeni su u vezu sa vrstom primenjenog koagulant (slika 65). Primenom koagulacionih sredstava  $\text{FeCl}_3$  i Koaflok, srednja vrednost procenta uklanjanja S-RK iznosila je  $\approx 60\%$ , primenom  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  44 % i najniža vrednost postignuta je primenom Bopak-a 15%.

Posmatrajući sa stanovišta kvaliteta efluenta u pogledu prisustva ove vrste mikroorganizama, potpuna redukcija (u efluentu nisu detektovane sporogene S-RK) postignuta je završnim procesom bistrenja vode uz primenu koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode. Uz primenjen koagulant Bopak u fazi koja je predhodila završnom bistrenju vode nije ustanovljena redukcija broja sporogenih S-RK datim procesom. Ovakvi rezultati potvrđuju predhodne konstatacije kada je ova vrsta koagulant u pitanju (mutnoća vode nakon procesa kogulacije-flokulacije-sedimentacije i dužina radnog ciklusa filtera) što njegovu primenu u tretmanu vode ovakvog kvaliteta čini neprihvatljivom.

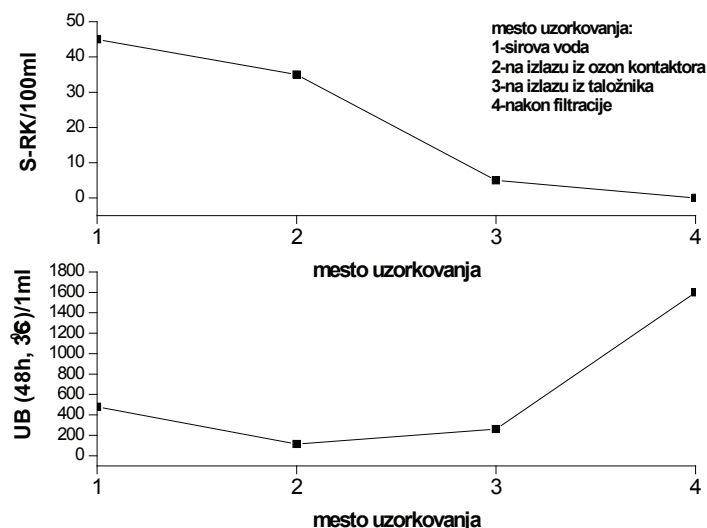


*Slika 65. Zavisnost srednjih vrednosti procenta uklanjanja sporogenih S-RK procesima koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije od vrste primenjenog koagulant*

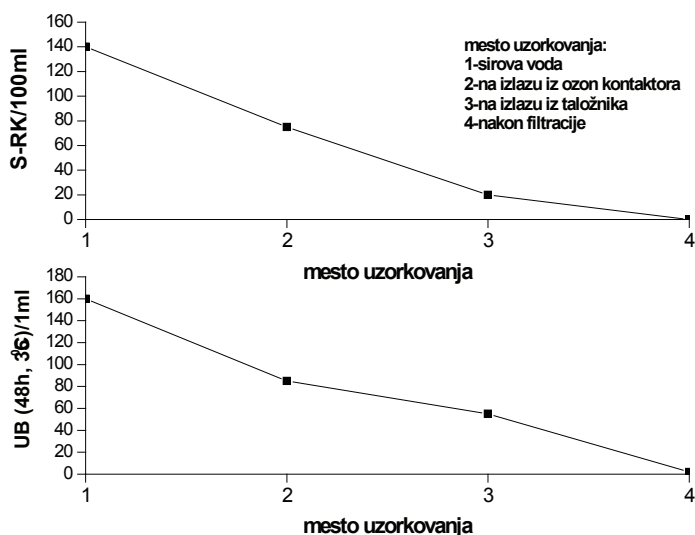
Kada je u pitanju ukupan broj aerobnih organotrofnih bakterija, nakon određenog broja primenjenih varijanti (izuzev pri primeni koagulant  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode), uočen je ekstremni porast broja bakterija u efluentu nakon završnog bistrenja filtracijom. Na slici 66 u svrhu ilustracije dat je prikaz porasta UB (48h, 37°C) nakon filtracije vode uz primenu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  u fazi koagulacije vode. Predpostavlja se da je razlog ove pojave njihovo nakupljanje u mulju taložnika. Povećan broj bakterija u mulju utiče na povećan broj bakterija na izlazu iz taložnika. Mikroorganizmi adhezovani na istaloženom mulju vraćeni su iz taložne zone sa povratnim muljem u koagulaciono-flokulacioni deo. Na taj način, veći je stepen verovatnoće rasta njihovog broja u vodi na izlivu taložnika, što po-

sredno utiče na kontaminaciju efluenta nakon procesa filtracije. Osnova za ovakvu pretpostavku je neprijatan miris koji je detektovan u toku pražnjenja taložnika.

Pri radu sa koagulantom  $FeCl_3$ , istaloženi zgusnuti mulj na dnu taložnika se lepio za zidove i njegov transport je bilo kao povratni mulj, bilo kao višak mulja bio otežan. Samim tim, u većini ispitanih tehnoloških varijanti uz primenu ove vrste koagulanta nije detektovan porast UB u efluentu tretirane vode. Redukcija broja sporogenih S-RK/100 ml i UB (48h, 37°C)/ml nakon određenih faza tretmana vode uz primenu koagulanta  $FeCl_3$  prikazana je na slici 67.



Slika 66. Broj sporogenih S-RK/100 ml i UB (48h, 37°C)/ml nakon određenih faza tretmana vode (koagulant:  $Al_2(SO_4)_3$ , 0,44 mgO<sub>3</sub>/l)



Slika 67. Broj sporogenih S-RK/100 ml i UB (48h, 37°C)/ml nakon određenih faza tretmana vode (koagulant:  $FeCl_3$ , 0,47 mgO<sub>3</sub>/l)

Na osnovu navedenih rezultata može se zaključiti da stepen redukcije sporogenih sulfito-redukujućih klostridija i ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija procesom ozonizacije vode, obzirom da je vreme kontakta vode sa ozonom bilo isto, prvenstveno zavisi od primenjenih doza ozona. Imajući u vidu da je ozon primenjen u dozama od 0,5-1,0 mgO<sub>3</sub>/l pokazao pozitivan efekat na proces koagulacije i flokulacije vode, opravdana je njegova primena u datom opsegu koncentracija u cilju redukcije broja datih vrsta mikroorganizama. Iako se brojčano posmatrajući, procesom ozonizacije vode nije postigao zavidan log inaktivacije mikroorganizama, njihov broj je daljim tretmanom vode pri određenim uslovima koagulacije potpuno redukovan.

**6. 2. 2. Efekti primene unapređenih procesa oksidacije u redukciji broja mikroorganizama**

Primena unapređenih procesa oksidacije izvršena je u cilju produženja vremena potrebnog za inaktiviranje mikroorganizama nastalim peroksonom. Primena vodonik-peroksida i preparata koji u svom sastavu sadrži 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag (komercijalni naziv Sanosil®) u ozoniranu vodu izvršena je nakon kontaktne ozonizacione kolone, pri hidrauličkom opterećenju postrojenja od 1 i 2 m<sup>3</sup>/čas i pri različitim dozama i masenim odnosima dezifektanata. Eksperimenti su izvršeni u letnjem i ranom jesenjem periodu istraživanja (temperatura sirove vode od 14-17,7°C).

Rezultati redukcije broja sporogenih S-RK primenom kombinacije ozona i vodonik-peroksida prikazani su u tabeli 38.

**Tabela 38. Rezultati redukcije broja sporogenih S-RK primenom kombinacije ozon/vodonik-peroksid**

Uslovi tretmana vode	Ozon, vodena faza (mgO <sub>3</sub> /l)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	S-RK/100 ml		Ct <sub>10</sub> (mg min/l)	log N/N <sub>0</sub>	
	ulaz u reaktor	izlaz iz reaktora			ulaz	izlaz			
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 2 m <sup>3</sup> /h									
1	0,13	0,13	0,5	3,8	60	70	1,51	bez redukcije	
2	0,38	0,05	0,35	0,9	35	35	0,58	bez redukcije	
3	0,52	0,12	0,6	1,1	40	15	1,39	-0,43	
4	0,84	0,1	0,4	0,5	10	0	1,16	potpuna redukcija	
5	0,84	0,05	0,6	0,7	20	0	0,58	potpuna redukcija	
6	1,29	0,06	0,37	0,3	15	0	0,69	potpuna redukcija	
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 1 m <sup>3</sup> /h									
7	0,84	0,14	1,0	1,2	55	2	1,62	-1,44	
8	0,30	0,17	0,47	1,6	40	25	1,97	-0,204	
9	0,86	0,23	0,68	0,8	25	2	2,67	-1,01	

Pri istraživanju efekata primene kombinacije ozon/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na redukciju broja sporogenih S-RK (hidrauličko opterećenje poluindustrijskog istraživačkog postrojenja 2 m<sup>3</sup>/h) utvrđena je potpuna redukcija ove vrste mikroorganizama pri njihovoj brojčano nižoj vrednosti u sirovoj vodi (10-20/100ml), višim primenjenim dozama ozona (0,84-1,29 mgO<sub>3</sub>/l u vodenoj fazi na ulazu u ozon kontaktor) i nižem masenom odnosu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (0,3-0,7). Vrednost Ct<sub>10</sub> je pri potpunoj redukciji iznosila 0,58-1,16 mgmin/l, pri čemu usled vrste dobijenih podataka nije bilo moguće primeniti Chick-Watson-ov model inaktivacije.

Pri nižim primenjenim dozama ozona (0,13 i 0,38 mgO<sub>3</sub>/l u vodenoj fazi na ulazu u ozon kontaktor) i istovremeno višem masenom odnosu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (3,8 i 0,9) na sirovu vodu u kojoj je detektovan veći broj sporogenih S-RK (60/100ml i 35/100ml) nije zapažena njihova redukcija.

Pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog istraživačkog postrojenja od 1m<sup>3</sup>/h takođe je zapažen značajan efekat primenjene doze ozona. Pri većem broju sporogenih S-RK u sirovoj vodi (55 S-RK/100ml), koncentraciji ozona u vodenoj fazi na ulazu u ozon kontaktor 0,84 mgO<sub>3</sub>/l i masenom odnosu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> od 1,2, postignut log<sub>10</sub> iznosi 1,44 (vrednost Ct<sub>10</sub>: 1,62).

Ispitivanje redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija primenom kombinacije ozon/vodonik-peroksid izvršeno je u istom vremenskom periodu i pri istim primenjenim uslovima tretmana vode (uslovi tretmana vode prikazani u tabeli 38). Rezultati postignute redukcije UB prikazani su u tabeli 39.

**Tabela 39. Rezultati redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija primenom kombinacije ozon/vodonik-peroksid**

Uslovi tretmana vode	UB/1 ml (48h, 37°C)		log N/N <sub>0</sub>	UB/1 ml (72h, 20°C)		log N/N <sub>0</sub>
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 2 m <sup>3</sup> /h						
1	560	175	-0,50	560	180	-0,49
2	130	30	-0,64	410	60	-0,83
3	300	50	-0,78	1600	50	-1,51
4	180	30	-0,78	530	160	-0,52
5	100	30	-0,52	240	25	-0,98
6	150	40	-0,57	300	300	bez redukcije
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 1 m <sup>3</sup> /h						
7	2600	7	-2,57	2600	50	-1,72
8	300	70	-0,63	300	100	-0,48
9	300	10	-1,48	1020	140	-0,86

Pri analizi dobijenih podataka redukcije UB, hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog istraživačkog postrojenja 1 i 2m<sup>3</sup>/h, nije bilo moguće postaviti linearnu zavisnost između postignutog stepena redukcije i primenjenih doza ozona, vodonik-peroksida kao ni njihovog masenog odnosa, bez obzira na kvalitet sirove vode u pogledu njihovog prisustva. Međutim, pored toga što nije utvrđena linerna zavisnost svih analiziranih podataka, pojedinačni podaci (pri uslovima tretmana vode

označenim sa 2, 3 i 5) inaktivacije UB (72h, 20°C) ukazuju na značaj primenjenog odnosa vodonik-peroksid/ozon. Najviša vrednost  $\log_{10}$  1,51 utvrđena je pri najvišoj u primenjenoj skali masenih odnosa (vodonik-peroksid/ozon: 1,1).

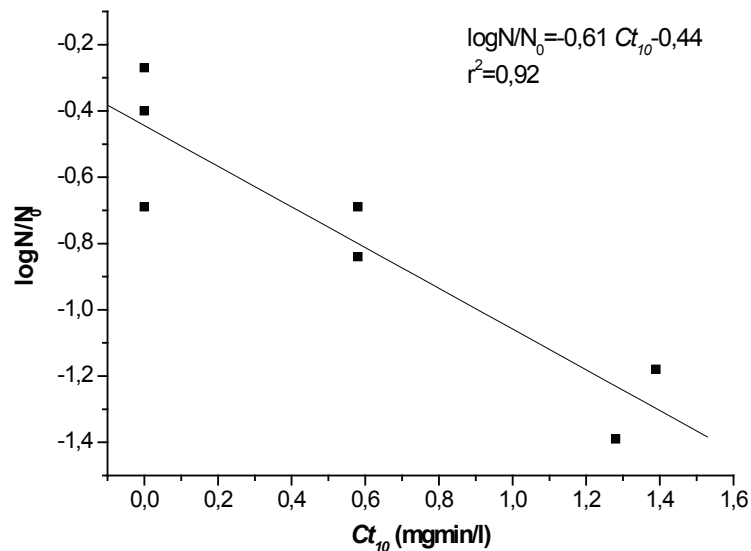
Primena kombinacije ozon/vodonik-peroksid+Ag u cilju redukcije mikroorganizama takođe je izvršena pri hidrauličkom opterećenju postrojenja od 1 i 2 m<sup>3</sup>/h i pri različitim dozama ozona i preparata Sanosil®. Rezultati redukcije broja sporogenih S-RK primenom kombinacije ozon/vodonik-peroksid+Ag prikazani su u tabeli 40.

**Tabela 40. Rezultati redukcije broja sporogenih S-RK primenom kombinacije ozon/vodonik-peroksid+Ag**

Uslovi tretmana vode	Ozon, vodena faza (mgO <sub>3</sub> /l)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Ag (mg/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Ag/ O <sub>3</sub>	S-RK/100 ml		Ct <sub>10</sub> (mg min/l)	log N/N <sub>0</sub>
	ulaz u reaktor	izlaz iz reaktora			ulaz	izlaz		
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 2 m <sup>3</sup> /h								
1	0,55	0,14	0,6	1,1	-	-	1,62	-
2	0,68	0,05	0,6	0,9	30	6	0,58	-0,69
3	1,15	0,11	0,63	0,5	25	1	1,28	-1,39
4	1,27	0,12	0,6	0,5	30	2	1,39	-1,18
5	0,52	0,05	0,43	0,8	7	1	0,58	-0,84
6	1,13	0	0,61	0,5	25	5	0	-0,69
7	0,98	0	0,61	0,6	14	0	0	potpuna redukcija
8	-	-	0,50	-	10	4	-	-0,40
9	0,68	0	0,50	0,7	13	7	0	-0,27
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 1 m <sup>3</sup> /h								
10	0,39	0,04	0,44	1,1	20	5	0,46	-0,60
11	0,95	0,1	0,7	0,7	30	5	1,16	-0,78
12	0,91	0,39	0,46	0,5	10	0	4,52	potpuna redukcija
13	1,2	0,05	0,32	0,3	10	0	0,58	potpuna redukcija

U toku serije izvršenih eksperimenata broj sporogenih S-RK/100ml se u sirovoj vodi kretao od 7-30. Pri primeni preparata Sanosil® (hidrauličko opterećenje postrojenja 2 m<sup>3</sup>/h), bez predhodne ozonizacije vode, postignuta vrednost  $\log_{10}$  inaktivacije iznosila je 0,40 što ukazuje na određen potencijal ovog preparata u redukciji broja sporogenih S-RK. Vrednosti  $\log_{10}$  1,39 i 1,18 postignute su pri primeni viših doza ozona (koncentracija ozona u vodenoj fazi 1,15 i 1,27 mgO<sub>3</sub>/l) i masenom odnosu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag/O<sub>3</sub>: 0,5. Primenjen Chick-Watson-ov model inaktivacije S-RK pri datim uslovi- ma prikazan je na slici 68.

Pri hidrauličkom opterećenje postrojenja 1m<sup>3</sup>/h, uočen je značaj primenjene doze ozona i masenih odnosa O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag na stepen redukcije broja sporogenih S-RK u vodi. Poređenjem efikasnosti primenjenog tretmana (primenjeni uslovi tretmana vode označeni brojevima 12 i 13) pri istom kvalitetu sirove vode u pogledu broja sporogenih S-R/100 ml (10) može se zaključiti da se za znatno nižu vrednost Ct<sub>10</sub> (0,58 mgmin/l) postiže potpuna redukcija sporogenih S-RK pri primeni više doze ozona (1,2 mgO<sub>3</sub>/l) i nižeg masenog odnosa O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag (0,3).



Slika 68. Semilogaritamska zavisnost log<sub>10</sub> sporogenih S-RK i Ct<sub>10</sub>

U istom vremenskom periodu i pri istim primenjenim uslovima tretmana vode (uslovi tretmana vode prikazani u tabeli 40) izvršeno je ispitivanje stepena redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija primenom kombinacije O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag. Rezultati postignute redukcije UB prikazani su u tabeli 41.

Tabela 41. Rezultati redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija primenom kombinacije ozon/vodonik-peroksid+Ag

Uslovi tretmana vode	UB/1 ml (48h, 37°C)		log N/N <sub>0</sub>	UB/1 ml (72h, 20°C)		log N/N <sub>0</sub>
	ulaz	izlaz		ulaz	izlaz	
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 2 m <sup>3</sup> /h						
1	290	5	-1,76	1030	20	-1,71
2	400	20	-1,30	820	120	-0,83
5	360	30	-1,08	630	60	-1,02
6	330	70	-0,67	880	530	-0,22
7	150	30	-0,69	180	50	-0,56

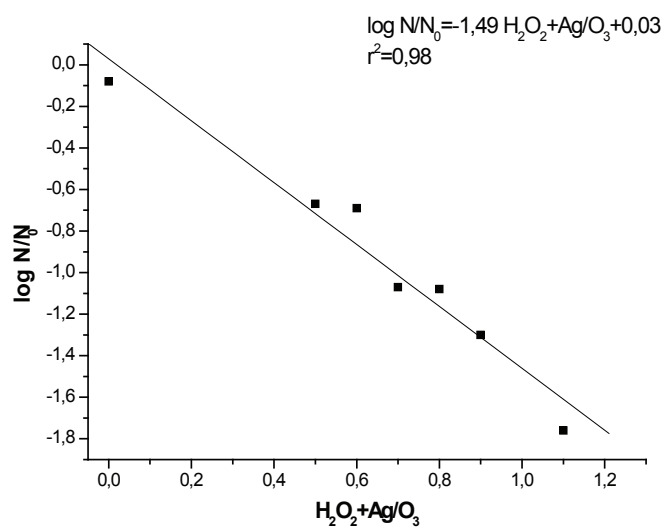
nastavak tabele 41 >

8	260	215	-0,08	360	85	-0,63
9	70	6	-1,07	160	22	-0,86

HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 1 m<sup>3</sup>/h

10	370	33	-1,05	1330	160	-0,92
11	400	15	-1,43	1500	140	-1,03
12	170	18	-0,98	340	40	-0,93
13	300	75	-0,60	380	220	-0,24

Vrlo je bitno napomenuti uočen značaj primenjenog masenog odnosa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag/ O<sub>3</sub> pri redukciji UB (48h, 37°C). Najviša vrednost log<sub>10</sub> 1,76 postignuta je pri najvišoj vrednosti masenog odnosa primenjenih sredstava (1,1). Linearnim koreliranjem zavisnosti primenjenih masenih odnosa i log<sub>10</sub> redukcije dobijen je koeficijent determinacije r<sup>2</sup>=0,98 (slika 69). Postignuta zavisnost ukazuje na značaj primene preparata Sanosil® u redukciji UB (48h, 35°C).

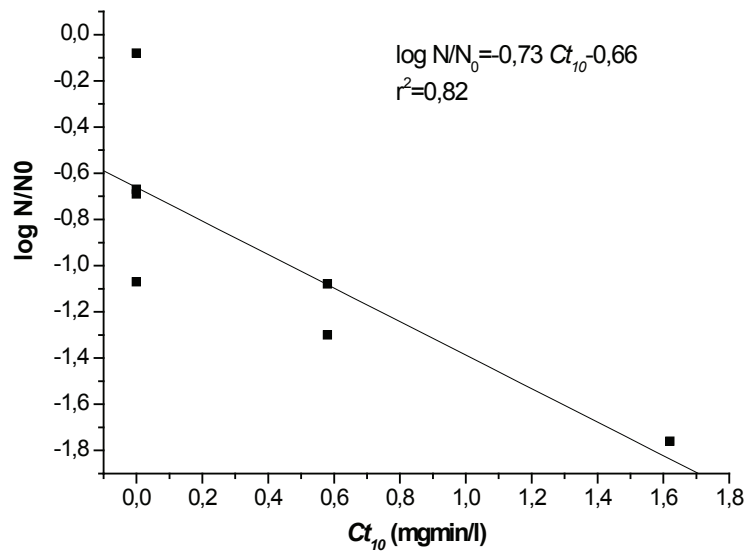


**Slika 69.** Zavisnost log inaktivacije UB (48h, 37°C) od masenog odnosa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag/O<sub>3</sub>

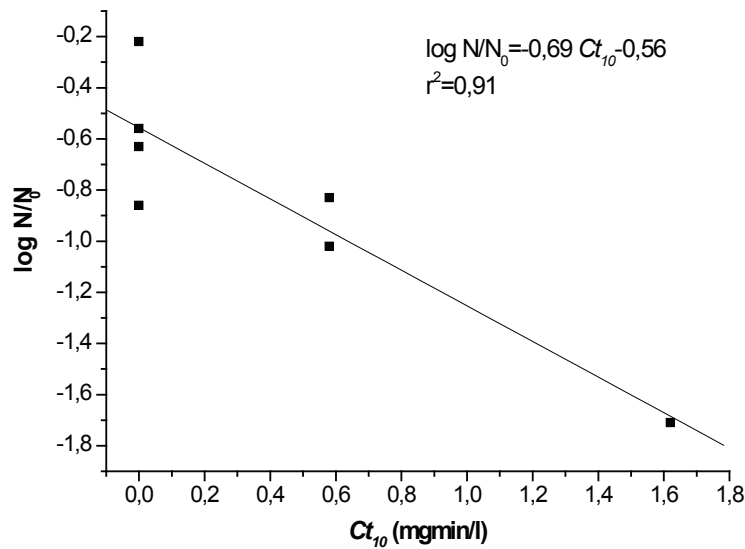
Svakako da je i primenjena doza ozona imala uticaj na redukciju UB što se može zaključiti na osnovu dobijene niže vrednosti log<sub>10</sub> (0,08) pri primeni preparata Sanosil® bez predhodne ozonizacije vode. Pri istoj primenjenoj dozi preparata Sanosil® (0,5 mg/l) u ozoniranu vodu (0,68 mgO<sub>3</sub>/l) i masenom odnosu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag/O<sub>3</sub>:0,7, izračunata vrednost log<sub>10</sub> iznosi 1,07.

Modeliranjem reakcije inaktivacije UB primenom Chick-Watson modela i predstavljanjem podataka inaktivacije u semilogaritamskoj skali (slika 70 i 71) ustanovljena je zadovoljavajuća korelacija između analiziranih podataka inaktivacije UB (72h, 20°C) i datog modela (r<sup>2</sup>=0,91). Primena datog modela u predstavljanju podataka inaktivacije UB (48h, 37°C) nije se pokazala adekvatnom (koeficijent determinacije r<sup>2</sup>=0,82).





Slika 70. Semilogaritamska zavisnosti  $\log_{10} UB$  (48h, 37°C) i  $Ct_{10}$



Slika 71. Semilogaritamska zavisnost  $\log UB_{10}$  (72h, 20°C) i  $Ct_{10}$

U cilju poređenja efikasnosti primenjenog procesa ozonizacije u redukciji broja sporogenih S-RK, UB (48h, 37°C) i UB (72h, 20°C) korišćen je srednji decimalni kapacitet eliminacije mikroorganizama (DEC) prema sledećoj formuli:

$$DEC = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} \log\left(\frac{C_{izlaz}}{C_{ulaz}}\right)}{n}$$

Prema datoj formuli, srednji decimalni kapacitet eliminacije mikroorganizama predstavlja seriju decimalnih kapaciteta eliminacije analiziranih mikroorganizama (prema primenjenim dozama ozona), dok se vrednosti za  $C_{i, ulaz}$  i  $C_{i, izlaz}$  odnose na sva pojedinačna merenja broja mikroorganizama pre i nakon redukcije primenjenim sredstvima i vrednost  $n$  na broj merenja.

Vrednosti srednjih decimalnih kapaciteta eliminacije mikroorganizama prema primenjenom sredstvu i hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja prikazane su u tabeli 42.

**Tabela 42.** Vrednosti srednjeg decimalnog kapaciteta eliminacije sporogenih S-RK i UB ozonizacijom, kombinacijom  $O_3/H_2O_2$  i  $O_3/H_2O_2+Ag$

mikroorganizmi	$O_3/H_2O_2$	$O_3/H_2O_2+Ag$
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 1 m <sup>3</sup> /h		
S-RK	0,88±0,63	0,69±0,13
UB (48h, 35°C)	1,56±0,97	1,01±0,34
UB (72h, 20°C)	1,02±0,64	0,78±0,36
HIDRAULIČKO OPTEREĆENJE POSTROJENJA: 2 m <sup>3</sup> /h		
S-RK	-	0,78±0,4
UB (48h, 35°C)	0,68±0,17	0,95±0,53
UB (72h, 20°C)	0,80±0,41	0,83±0,46

Generalno posmatrajući, poređenjem dobijenih vrednosti pri hidrauličkom opterećenju postrojenja 1 m<sup>3</sup>/h, primenjena sredstva u kombinaciji  $O_3/H_2O_2$  pokazala su veći kapacitet eliminacije mikroorganizama od primenjene kombinacije  $O_3/H_2O_2+Ag$ . Međutim, pri hidrauličkom opterećenju postrojenja 2 m<sup>3</sup>/h, primena Sanosil® preparata u ozoniranu vodu se u svim slučajevima (osim kada su u pitanju UB (72h, 20°C)) pokazala efikasnijom. Važno je napomenuti da se primenom ovog preparata (pri manjem i većem hidrauličkom opterećenju postrojenja) postižu približno isti decimalni kapaciteti eliminacije mikroorganizama za razliku od vrednosti dobijenih primenom  $O_3/H_2O_2$  (veći kapacitet eliminacije pri hidrauličkom opterećenju postrojenja od 1 m<sup>3</sup>/h). To svakako ukazuje na prednost primene preparata Sanosil® u redukciji broja mikroorganizama pri kraćem kontaktnom vremenu. Obzirom da je izvršen mali broj eksperimenata primene ozona bez unapređenih procesa oksidacije u letnjem periodu istraživanja, podaci dobijeni za srednji DEC su neuporedivi.

Najniža vrednost srednjeg DEC utvrđena je za sporogene S-RK što ukazuje na veću otpornost ove vrste mikroorganizama na primenjen proces ozonizacije i unapređene procese oksidacije ( $O_3/H_2O_2$  i  $O_3/H_2O_2+Ag$ ).

### 6. 2. 3. Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja prouzrokuju neželjen miris vode

Analiza jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjan miris vode (geosmin, 2-metilizoborneol (2-MIB), 2,4,6-trihloroanizol, izo-propil metoksipirazin, izo-butil metoksipirazin) na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju izvršena je u letnjem periodu istraživanja.

U uzorcima vode, nakon procesa ozonizacije i završnog bistrenja filtracijom detektovan je jedino geosmin.

Detektovane koncentracije geosmina u sirovoj vodi i nakon primenjenih tehnoloških varijanti prikazane su u tabeli 43.

**Tabela 43.** Sadržaj geosmina u vodi nakon primenjenih tehnoloških varijanti procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije, sedimentacije i filtracije vode

Tehnološka varijanta	Geosmin (ng/l)		
	vrsta vode		
	sirova	ozonirana	filtrirana
1.	6,7	-	5,0
2.	6,7	<pql	19,6
3.	13,6	<mdl	7,5
4.	<mdl	<mdl	6,67
5.	<mdl	-	7,6
6.	15	<pql	10
7.	<mdl	<mdl	<pql
8.	<mdl	<mdl	<mdl
9.	<pql	-	<pql
10.	<pql	<mdl	<mdl
11.	<pql	<pql	<pql
12.	<pql	-	<pql
13.	7,2	5,0	7,6
14.	9,0	<pql	<mdl

1. 51 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,27 mgO<sub>3</sub>/l + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 13 mgAl/l + 91 l/h povratni mulj + 0,11 mg/l A 110

2. 46 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 mgO<sub>3</sub>/l + Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 15 mgAl/l + 99 l/h povratni mulj + 0,1 mg/l A 110

3. 48 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,65 mgO<sub>3</sub>/l + Bopac 3,5 mgAl/l + 0,3 mg/l A 110 + 88 l/h povratni mulj

4. 0,26 mgO<sub>3</sub>/l + Bopac 2,3 mgAl/l + 0,05 mg/l A 110 + 154 l/h povratni mulj

5. 48 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Koaflok 3,3m gAl/l + 0,1 mg/l A 110+ 170 l/h povratni mulj

6. 48 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 mg/l (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag) + Koaflok 3,3 mgAl/l + 0,1 mg/l A 110 + 170 l/h povratni mulj

7. 48 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,79 mgO<sub>3</sub>/l + + Koaflok 3,3 gAl/m<sup>3</sup> + 0,1 g/m<sup>3</sup> A 110+ 170 l/h povratni mulj

8. 48 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,79 mgO<sub>3</sub>/l + 0,5 mg/l (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag) + Koaflok 3,3 mgAl/l + + 0,1 mg/l A 110 + 170 l/h povratni mulj

9. FeCl<sub>3</sub> 10,4 mgFe/l + 0,15 mg/l A 110 + 113 l/h povratni mulj

10. FeCl<sub>3</sub> 10,4 mgFe/l + 0,51 mg/l (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag) + 0,15mg/l A 110+ 113 l/h povratni mulj

11. 0,62 mgO<sub>3</sub>/l + 0,52 mg/m<sup>3</sup> (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag) + FeCl<sub>3</sub> 11,4 mgFe/l + 0,1 mg/l A 110 + 79 l/h povratni mulj

12. FeCl<sub>3</sub> 9,4 mgFe/l + 0,1 mg/l A 110+ 77 l/h povratni mulj

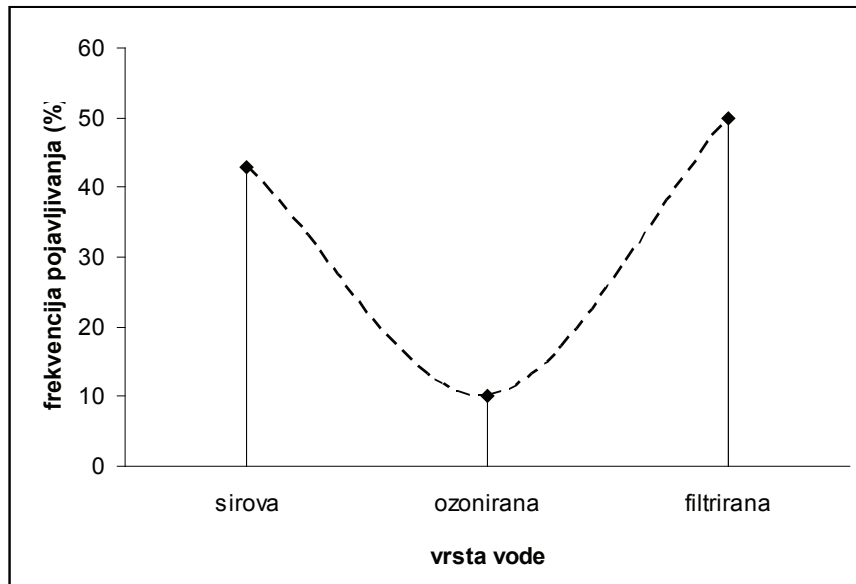
13. 0,57 mg/l (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag) + FeCl<sub>3</sub> 9,4 mgFe/l + 0,1 mg/l A 110 + 77 l/h povratni mulj

14. 0,9 mgO<sub>3</sub>/l + 0,51 mg/l (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag)+ FeCl<sub>3</sub> 10 mgFe/l + 0,07 mg/l A 110 + + AUP 10 mg/l + 76 l/h povratni mulj

Od ukupnog broja analiziranih uzoraka (14), geosmin je u sirovoj vodi detektovan u 6 uzoraka, nakon ozonizacije vode u 1 uzorku i u efluentu nakon filtracije u 7 uzoraka. Maksimalna vrednost izmerene koncentracije geosmina u sirovoj vodi iznosi 15, minimalna 6,7 i srednja vrednost 9,7 ng/

1. U efluentu filtrirane vode ove vrednosti iznose: 19,6 ng/l maksimalna, 5 ng/l minimalna i srednja vrednost 9,13 ng/l.

Određivanje frekvencije pojavljivanja geosmina u sirovoj i tretiranoj vodi izvršeno je na ukupnom broju obrađenih i analiziranih uzoraka. Dobijeni podaci frekvencije pojavljivanja geosmina u sirovoj, ozoniranoj i filtriranoj vodi prikazani su na slici 72.



Slika 72. Frekvencija pojavljivanja geosmina u sirovoj i tretiranoj vodi

Geosmin je najčešće detektovan u sirovoj i filtriranoj vodi (43% i 50% od ukupnog broja analiziranih uzoraka). Najmanjom frekvencijom se ova komponenta javljala u vodi nakon procesa ozonizacije (nakon retencione kolone), u 10% od ukupnog broja analiziranih uzoraka.

U najvećem broju uzoraka u kojima je geosmin detektovan u sirovoj vodi, nakon primenjenog procesa ozonizacije i/ili kombinacije ozon/Sanosil® (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag), sadržaj ove komponente nije primećen.

Geosmin u efluentu nakon filtracije vode može se povezati sa vrstom koagulanata primenjenog u procesu kogulacije vode, tj. recirkulacijom povratnog mulja. Frekvenciji pojavljivanja geosmina u filtriranoj vodi znatno doprinose primenjene tehnološke varijante koje su uključivale primenu koagulanata Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Koaflok i Bopak u kombinaciji sa recirkulacijom povratnog mulja. Primenom koagulanata FeCl<sub>3</sub> uz recirkulaciju povratnog mulja, geosmin je u vodi nakon filtracije detektovan samo u jednom slučaju. Slična pojava ustanovljena je prilikom analize broja aerobnih organotrofnih bakterija u efluentu filtra, što navodi na pretpostavku da je izvor pojavljivanja nepoželjnog mirisa vode mikrobiološka aktivnost.

Imajući u vidu da je u efluentu nakon filtracije vode samo u jednom uzorku detektovana koncentracija geosmina iznad 10 ng/l (19,6 ng/l), a da su u svim ostalim uzorcima izmerene koncentracije ispod ove vrednosti, smatra se da se primenom datih tehnoloških varijanti dobija voda kvaliteta bez nepoželjnog mirisa.

## 6. 2. 4. Efikasnost oksidativnih procesa i kombinovanih procesa koagulacije, flokulacije, adsorpcije na AUP i sedimentacije u toku simulacije ekscesa

### 6. 2. 4. 1. Efekti dodatka aktivnog uglja u prahu u uklanjanju pesticida iz vode

Ispitivanje efekata dodatka AUP (K-81/B 10 g/m<sup>3</sup>) u cilju uklanjanja pesticida iz vode izvršeno je kroz dva ciklusa eksperimenata. Prvi ciklus eksperimenata izvršen je doziranjem 50 µg/l insekticida lindana (heksahlorocikloheksan) i drugi doziranjem herbicida atrazina (2-hloro-4-(etilamin)-6-(izopropil-amin)-s-triazin) u koncentraciji 10 µg/l u sirovu vodu.

Iako je upotreba lindana pod zabranom u pojedinim zemalja EU, ustanovljeno je da se ovaj insekticid i dalje koristi. Atrazin je najšire korišćen herbicid u područjima zemljišta pod oranicama jer pomaže sprečavanje erozije tla i spiranje terena najmanje 90%.

Rezultati uklanjanja lindana u slučaju ekscesnih situacija prikazani su u tabeli 44 i grafički predstavljeni na slici 73.

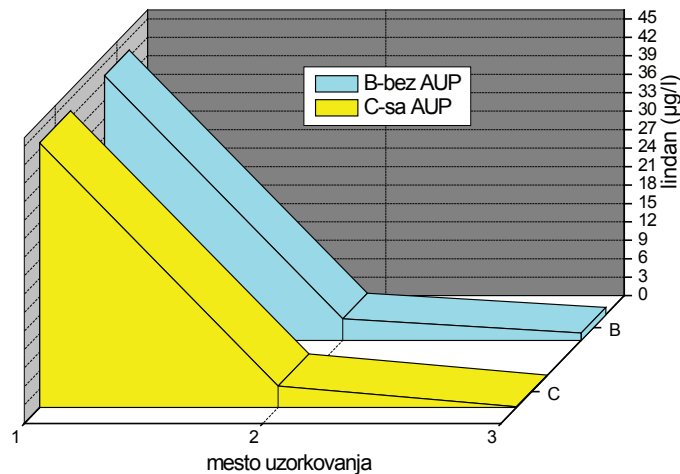
**Tabela 44.** Rezultati uklanjanja lindana u slučaju ekscesnih situacija primenom različitih procesa tretmana vode

Mesto uzorkovanja	Primenjena tehnologija	lindan (µg/l)
netretirana voda	-	43
nakon sedimentacije	ozonizacija-koagulacija, flokulacija-sedimentacija*	3,5
nakon filtracije	ozonizacija - koagulacija, flokulacija - sedimentacija - filtracija*	1,2
nakon filtracije	ozonizacija - AUP - koagulacija, flokulacija- sedimentacija - filtracija**	0,1

\* 46 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,23 mgO<sub>3</sub>/l+ Bopak 3,3 mgAl/l+0,1 mg/l A110+recirkulacija povratnog mulja 85 l/h  
 \*\* 46 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,23 mgO<sub>3</sub>/l+ 10 mg/l AUP+Bopak 3,3 mgAl/l+0,1 mg/l A110+recirkulacija povratnog mulja 85 l/h

Posmatrajući pojedinačne procese tretmana vode primenjene u cilju uklanjanja lindana iz vode može se zaključiti da se procesima ozonizacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije vode postižu visoki efekti uklanjanja 92% (detektovana koncentracija lindana 3,5 µg/l). Završnim procesom bi-strenja vode izvršena je dodatna redukcija lindana u vodi za 66% (1,2 µg/l).

Poređenjem dobijenih rezultata redukcije lindana u efluentu nakon filtracije vode bez i sa primenom AUP u fazi koagulacije vode zapažen je značajan efekat. Postignut procenat redukcije iznosi 97%.



Slika 73. Sadržaj lindana u vodi (1- netretirana voda, 2-ozon.-koag.-flok.-sedim., 3 (B)-ozon.-koag.-flok.-sedim.-filtr., 3 (C)- ozon.-AUP-koag.-flok.-sedim.-filtr.)

Drugi ciklus ispitivanja izvršen u cilju redukcije atrazina iz vode sproveden je primenom procesa: ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije, unapređenog procesa koagulacije i flokulacije (dodatkom AUP) i dodatkom preparata Sanosil® u ozoniranu vodu. Ovaj preparat je primenjen prvenstveno u cilju redukcije broja mikroorganizama praćenih u isto vreme.

U tabeli 45 prikazani su rezultati uklanjanja atrazina iz vode u slučaju ekscesnih situacija.

Tabela 45. Rezultati uklanjanja atrazina u slučaju ekscesnih situacija primenom različitih procesa tretmana vode

Mesto uzorkovanja	Oznaka varijante	Primenjena tehnologija	atrazin (µg/l)
sirova voda	-	-	9,4
nakon filtracije	I	koagulacija, flokulacija-sedimentacija-filtracija*	8,8
nakon ozonizacije/ retencionna kolona		0,54 mg/l Sanosil®	9,1
nakon filtracije	II	0,54 mg/l Sanosil®- koagulacija, flokulacija - sedimentacija - filtracija*	9,2
nakon ozonizacije/ retencionna kolona		ozonizacija: 0,79 mgO <sub>3</sub> /l	4,5
nakon filtracije	III	ozonizacija: 0,79 mgO <sub>3</sub> /l -koagulacija, flokulacija - sedimentacija - filtracija*	4,3
nakon ozonizacije/ retencionna kolona		ozonizacija : 0,85 mgO <sub>3</sub> /l -Sanosil® 0,56 mg/l	4,2
nakon filtracije	IV	ozonizacija: 0,85 mgO <sub>3</sub> /l -Sanosil® 0,56 mg/l - koagulacija, flokulacija - sedimentacija - filtracija*	4,3
nakon filtracije	V	ozonizacija: 0,85 mgO <sub>3</sub> /l -Sanosil® 0,56 mg/l - AUP 10 mg/l - koagulacija, flokulacija - sedimentacija - filtracija**	0,09

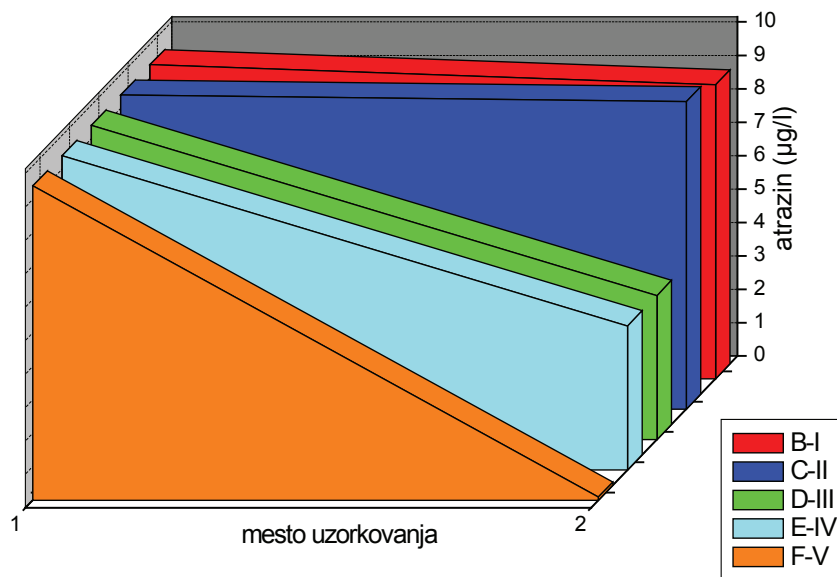
\* 51 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Koaflok 4 mgAl/l + A 110 0,09 mg/l + 213 l/h povratni mulj  
 \*\* 51 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 mg/l AUP + Koaflok 4 mgAl/l + A 110 0,09 mg/l + 213 l/h povratni mulj

Analizirajući postignut stepen redukcije atrazina u vodi primenom oksidativnih procesa može se zaključiti da primena preparata Sanosil® koji u svom sastavu sadrži 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u fazi pripreme vode koja predhodi koagulaciji-flokulaciji-sedimentaciji-filtraciji nije uticala na procenat uklanjanja datog herbicida (postignuta efikasnost redukcije iznosi 3%).

Značajniji efekat ustanovljen je ozonizacijom vode, pri čemu procenat redukcije atrazina nakon ozonizacije vode iznosi 52%.

Poređenjem efekata primene procesa ozonizacije i kombinacije ozon/ Sanosil® u uklanjanju atrazina nisu uočeni značajniji efekti (procenat redukcije primenom kombinacije ozon/Sanosil® iznosi 55%) što navodi na zaključak da se postignuta redukcija postiže isključivo primenom ozona.

Na slici 74 je u cilju ilustracije redukcije atrazina grafički predstavljena detektovana koncentracija u efluentu nakon filtracije vode pri primeni datih tehnoloških uslova tretmana.



**Slika 74.** Sadržaj atrazina u vodi (1- netretirana voda, 2 (B)-koag.-flok.-sedim.-filtr., 2 (C)-Sanosil®-koag.-flok.-sedim.-filtr., 2 (D)- ozon.-koag.-flok.-sedim.-filtr., 2 (E)- ozon.- Sanosil®-koag.-flok.-sedim.-filtr., 2 (F)- ozon.- Sanosil®-AUP-koag.-flok.-sedim.-filtr.)

Primenjeni procesi koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije bez predhodne ozonizacije vode nisu pokazali značajan efekat u uklanjanju atrazina iz vode. Postignut procenat redukcije iznosi 6%.

Primena preparata Sanosil® nije uticala na uklanjanje pesticida procesima koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije.

Pored ustanovljenog značaja procesa ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije vode u redukciji atrazina (54%), u efluentu nakon filtracije je poređenjem sa preporukama SZO (2005) detektovana nedopustivo visoka koncentracija atrazina (4,3 µg/l).

Dodatak AUP u fazu koagulacije vode pokazao se izuzetno značajnim. Detektovana koncentracija atrazina u efluentu nakon filtracije iznosila je 0,09 µg/l, što je ispod 2 µg/l koliko iznosi preporučena vrednost u vodi za piće (WHO, 2005), pri čemu je postignut procenat redukcije od 99 %.



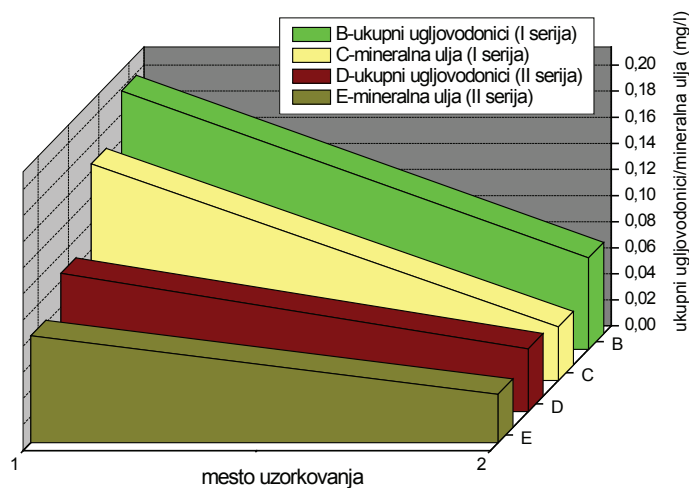
Dobijeni rezultati uklanjanja sintetičkih organskih jedinjenja lindana i atrazina iz vode ukazuju na značaj primene procesa ozonizacije. Primenom preparata Sanosil® nisu uočeni značajni efekti. Unapređeni procesi koagulacije i flokulacije vode dodatkom AUP u slučaju ekscenih situacija nastalih izlivanjem pesticida u površinsku vodu (reka Vrbas) namenjenu vodosnabdevanju pokazala se neophodnom.

#### 6. 2. 4. 2. Efekti dodatka aktivnog uglja u prahu u uklanjanju derivata nafte iz vode

Uklanjanje derivata nafte iz vode na poluindustrijskom postrojenju u okviru simulacije ekscesa, izvršeno je pri doziranju nafte od 2 ml/m<sup>3</sup> i 0,38 ml/m<sup>3</sup> u vodu koja se obrađuje. Ispitivanje je izvršeno kroz dve serije eksperimenata. Rezultati analize ukupnih ugljovodonika i mineralnih ulja u vodi pre tretmana i efluentu nakon filtracije prikazani su na slici 75.

Primenjena varijanta u I seriji ispitivanja: 56 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,48 mgO<sub>3</sub>/l+ Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 46 mgAl/l+A 110 0,2 mg/l+ AUP K-81/B 22,5 mg/l.

Primenjena varijanta u II seriji ispitivanja: 58 mg/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,29 mgO<sub>3</sub>/l+ Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 87 mgAl/l+A 110 0,23 mg/l+ AUP K-81/B 37,5 mg/l.



**Slika 75.** Sadržaj ukupnih ugljovodonika i mineralnih ulja u vodi (1-netretirana voda, 2- ozon.-AUP-koag.-flok.-sedim.-filtr.)

Izmerene vrednosti ukupnih ugljovodonika u netretiranoj vodi iznosile su 0,45 mg/l i 0,106 mg/l, dok su mineralna ulja detektovana u koncentraciji od 0,256 mg/l i 0,082 mg/l.

Pri uslovima prve serije ispitivanja (B i C na slici 75) postignuta redukcija ukupnih ugljovodonika i mineralnih ulja iznosila je 91 i 89%. Znatno niži procenat uklanjanja, 55%, ukupnih ugljovodonika i mineralnih ulja ustanovljen je pri primeni tehnoloških uslova II serije ispitivanja (D i E na slici 75).

Poređenjem dobijenih rezultata efikasnosti uklanjanja ukupnih ugljovodonika i mineralnih ulja procesima ozonizacije, unapređene koagulacije, flokulacije primenom AUP, taloženjem i filtracijom kroz obe serije ispitivanja, zapažen je uticaj primenjene doze ozona (0,48 mgO<sub>3</sub>/l) na efikasnost datih procesa. Primenjene niže doze koagulant Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (46 mgAl/l) i AUP K-81/B (22,5 mg/l) pri ozonizaciji vode višom dozom ozona, ukazuju da se visok stepen redukcije ukupnih ugljovodonika

## 7. IZVOD REZULTATA ISTRAŽIVANJA

Istraživanje na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju sprovedeno je u celoj kalendarskoj godini, pri čemu je fokus istraživanja bio usmeren na ispitivanje:

1. uticaja procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije vode;
2. efekta predtretmana vode u cilju redukcije broja mikroorganizama ((a) procesom ozonizacije vode, (b) primenom vodonik-peroksida u ozoniranu vodu (c) primenom komercijalnog preparata Sanosil® (25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag) bez predhodne ozonizacije vode i u ozoniranu vodu);
3. uticaja procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja daju miris vodi;
4. efikasnost procesa ozonizacije i kombinovanih procesa koagulacije/flokulacije/adsorpcije na AUP/sedimentacije u toku simulacije ekscesa ((a) pesticidi lindan i atrazin; (b) nafta).

Karakterizacija kvaliteta sirove vode (površinske vode) izvršena je u cilju utvrđivanja mogućih izvora fekalnog zagađenja i pojave eutrofizacije vode na profilima uzvodno od izvorišta gde se nalazi vodozahvat namenjen za vodosnabdevanje i u samom izvorištu. Ispitivanje je izvršeno kroz istraživački monitoring sa većom frekvencijom u letnjem i jesenjem periodu i kroz jednu seriju ispitivanja u zimskom periodu godine. Pored toga, na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje izvršeno je kontinualno praćenje parametara sirove vode od značaja za optimizaciju primenjenih tehnoloških varijanti.

### 7. 1. Izvod rezultata kvaliteta sirove vode

Rezultati istraživačkog monitoringa kvaliteta površinske vode. Na mernom profilu akumulaciono jezero (najuzvodniji profil od izvorišta namenjenog vodosnabdevanju), od analiziranih jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjan miris vode detektovana su jedinjenja geosmin i 2-MIB. Geosmin je u većini uzoraka jezera detektovan u epilimnionu. Najviša koncentracija geosmina od 11,8 ng/l, izmerena je u akumulaciji 1 km nakon uliva jedne od pritoka. Na lokalitetima 100 m nizvodno od ribnjaka i na sredini između ribnjaka i brane akumulacionog jezera geosmin je detektovan u koncentracijama 8,9 i 8,7 ng/l, dok je na lokalitetu deponije otpada sakupljenog u samoj akumulaciji izmerena koncentracija geosmina od 9,4 ng/l. U zimskom periodu, detektovana je visoka koncentracija 2-MIB od 154,6 ng/l u površinskom sloju i 10,8 ng/l geosmina u metalimnionu.

Izmerene koncentracije ukupnog fosfora u vodi akumulacije kretale su se u skali od 0,029-0,048 mgP/l, dok su nitrati detektovani u koncentracijama koje su se nalazile u opsegu od 0,2-0,6 mgN/l. Vrednosti utroška kalijum-permanganata u kiseloj sredini u periodu ispitivanja (jun-septembar) iznosile su od 4,8-10,3 mgKMnO<sub>4</sub>/l. Više vrednosti permanganatnog broja (10,3 i 9,1 mgKMnO<sub>4</sub>/l) detektovane su uz branu akumulacije i 8,8 mgKMnO<sub>4</sub>/l na lokaciji kod deponije otpada.

U samom toku površinske vode (nizvodno od akumulacionog jezera), na lokalitetu kompenzaciono jezero i u nizvodnoj deonici do izvorišta, od analiziranih jedinjenja koja prouzrokuju neželjen miris vode detektovan je geosmin. Maksimalna detektovana koncentracija datog jedinjenja na lokalitetu brana kompenzacionog jezera iznosila je 28 ng/l (površinski uzorak vode), dok je u samom vodozahvatu izmerena vrednost od 8,6 ng/l. U ranom jesenjem periodu (septembar mesec), geosmin je u vodi detektovan u koncentraciji od 12 ng/l na profilu kod brane kompenzacionog je-

zera. U istom periodu, sadržaj geosmina u vodi izvorišta iznosio je 8,6 ng/l, a u decembru mesecu 12,3 ng/l.

Nakon izvršene mikrobiološke analize vode izvorišta u vremenskom periodu istraživanja na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju, izračunate srednje mesečne vrednosti ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/ml iznosile su od 74-635, ukupnih koliformnih bakterija/100 ml od 358-2078 i sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml od 17-99. Najveće srednje mesečne vrednosti detektovane su u martu (99 sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml) i aprilu (90 sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml) mesecu. U toku istraživačkog monitoringa sa gušćom mrežom tačaka uzorkovanja na deonici nizvodno od akumulacionog jezera do izvorišta detektovan ukupan broj aerobnih organotrofnih bakterija ( $22^{\circ}$  C, 72 h)/ml na pojedinim mernim profilima u obe serije ispitivanja prevazilazi 1000. Najveći broj (2200/1 ml) date vrste mikroorganizama izmeren je na lokalitetu izvorište za vodosnabdevanje. U istom periodu ispitivanja, ustanovljen je porast ukupnog broja koliformnih bakterija (MPN) duž toka površinske vode od brane akumulacionog jezera do izvorišta gde je ustanovljena njihova najviša brojnost (930/100 ml). Ista vrednost izmerena je na profilima nizvodno od restorana i naselja smeštenih na datoj deonici u drugom periodu ispitivanja. Najveći broj sporogenih sulfito-redukujućih klostridija/100 ml detektovan je u vodi izvorišta (20/100 ml).

Rezultati analize sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje. Mutnoća sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje se u toku najintenzivnijih istraživanja kretala u širokim granicama ( $<1$  NTU do  $>90$  NTU). Maksimalna detektovana vrednost mutnoće sirove vode u martu mesecu iznosila je 92,1 NTU, u aprilu 95,4 NTU i u junu mesecu 55,1 NTU. Maksimalna temperatura vode  $19^{\circ}$  C izmerena je u avgustu, dok je minimalna temperatura vode od  $4^{\circ}$  C detektovana u februaru mesecu. Srednje mesečne vrednosti temperature su se za dati period ispitivanja kretale u skali od  $5,3-18,9^{\circ}$  C. pH vrednost sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje u periodu ispitivanja tehnoloških varijanti tretmana vode kretala se u uskom opsegu granica, od 7,8-8,8. Srednja vrednost pH za ceo period iznosila je 8,21.

Srednje mesečne vrednosti utroška  $\text{KMnO}_4$  za oksidaciju u kiseloj sredini i UV apsorpcije na 254 nm kretale su se u sledećim opsezima: od  $3,7 \pm 0,3-5,5 \pm 3,9$  mg $\text{KMnO}_4$ /l i od  $0,158 \pm 0,039-0,263 \pm 0,029$  nm. Maksimalne detektovane vrednosti permanganatnog broja iznosile su 15,7 mg $\text{KMnO}_4$ /l (jul mesec) i  $\text{UV}_{254}$  0,420 nm (oktobar mesec).

## 7.2. Izvod rezultata ispitivanja sprovedenih na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju

### (1) Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost procesa koagulacije i flokulacije vode

Ispitivanje efekata ozonizacije, koagulacije, flokulacije i višestepenog procesa bistrenja vode na redukciju mutnoće vode i istovremeno optimizovanje procesa izvršeno je primenom sva četiri koagulantna ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , Koaflok® i Bopac®), u jesenje-zimskom i prolećno-letnjem periodu istraživanja i pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog postrojenja od 1, 1,5, 2 (najveći broj ispitivanih varijanti) i 3  $\text{m}^3/\text{h}$ .

Srednja vrednost mutnoće vode nakon primenjenih procesa (pri primeni koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) iznosila je  $2,33 \pm 1,53$  NTU, maksimalna 5,87 NTU i minimalna 0,78 NTU (broj ispitivanih tehnoloških varijanti).

loških varijanti  $n=64$ ). Nakon primene 10 tehnoloških varijanti, tj. u 16% od ukupnog broja ispitivanih varijanti, vrednosti mutnoće vode iznosile su od 0,5-1,0 NTU (srednja vrednost 0,75 NTU). U najvećem broju ispitivanih varijanti  $n=21$  (32% od ukupnog broja ispitivanih varijanti), vrednosti mutnoće vode nalazile su se u skali od 1-1,5 NTU. Podaci pojavljivanja mutnoće vode u opsegu od 2,0-2,5 NTU i 3,0-3,5 NTU u približno istom broju  $n=8$  i  $n=7$  ispitivanih varijanti dovode se u vezu sa različitim uslovima tretmana vode.

Statističkom obradom podataka mutnoće vode nakon primenjenih procesa uz primeu koagulantu  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode dobijene su sledeće vrednosti mutnoće vode: srednja vrednost od  $1,93 \pm 1,44$  NTU ( $n=78$ ), maksimalna detektovana vrednost 6,83 i minimalna 0,24 NTU. Mutnoća vode do 2 NTU detektovana je u  $n=49$  ispitivanih varijanti (63% od njihovog ukupnog broja), dok se pri primeni  $n=15$  tehnoloških varijanti (20% od ukupnog broja ispitivanih varijanti) mutnoća vode na izlazu iz taložnika kretala u opsegu 2-3 NTU. Više vrednosti mutnoće vode (od 5-7 NTU) izmerene su u prolećnom periodu ispitivanja kada je mutnoća sirove vode dostizala vrednost i do 92,1 NTU.

Pri primeni koagulantu Koaflok® u fazi koagulacije vode ( $n=33$  tehnološke varijante), srednja vrednost mutnoće vode iznosila je  $1,99 \pm 1,29$  NTU (maksimalna vrednost 7,2 NTU i minimalna vrednost 0,81 NTU). Mutnoća vode u skali od 0-2 NTU detektovana je u 23 ispitivane varijante što je činilo 69% od ukupnog broja primenjenih tehnoloških varijanti. Pri tome se u najvećem broju varijanti  $n=19$  što je činilo 57% od ukupnog broja ispitivanih varijanti mutnoća vode nalazila u opsegu 1-2 NTU.

Srednja vrednost mutnoće vode od  $1,53 \pm 0,64$  NTU (maksimalna vrednost 2,5 NTU i minimalna 0,5 NTU) za ukupan broj ispitivanih varijanti ( $n=26$ ) dobijena je statističkom obradom podataka mutnoće vode pri primeni koagulantu Bopac® u fazi koagulacije vode. Vrednosti mutnoće vode od 1,6-1,8 detektovana je u 7 ispitivanih varijanti (26% od ukupnog broja). U kasnom letnjem periodu kada je mutnoća sirove vode u velikom broju slučajeva iznosila  $\approx 1$  i  $< 1$  NTU, na izlazu iz taložnika su detektovane više vrednosti mutnoće vode.

Ustanovljeno je da se pri primeni sva četiri koagulantu mutnoća vode nakon procesa ozonizacije, koagulacije, flokulacije i sedimentacije u najvećem broju ispitivanih varijanti kretala u opsegu od 1-2 NTU.

Determinacijom mogućih uticaja i promenjivih na mutnoću vode nakon datih procesa tretmana dobijene vrednosti koeficijenta- $F$  i  $p$ -vrednosti ukazale su na značajnu varijabilnost u mutnoći vode između grupa pri faktorima: vrsta koagulantu ( $p=0,00$ ), doza koagulantu pri primeni koagulationog sredstva  $\text{FeCl}_3$  ( $p=0,04$ ) i doza ozona ( $p=2,92 \times 10^{-5}$ ).

Na pozitivan, mikroflokulacioni efekat ozona ukazala je najviša vrednost ovog koeficijenta ( $F=19,38$ ), pri čemu srednja vrednost mutnoće vode pri dozi ozona  $< 0,5$   $\text{mgO}_3/\text{l}$  iznosi 2,91 NTU, dok je pri primenjenim dozama ozona u opsegu 0,5-0,98  $\text{mgO}_3/\text{l}$  izračunata srednja vrednost mutnoće vode od 1,45 NTU. Pri vrednosti koeficijenta  $F=4,62$ , srednje vrednosti mutnoće vode prema vrsti primenjenog koagulantu iznosile su: 2,33 NTU ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ); 1,93 NTU ( $\text{FeCl}_3$ ); 1,99 NTU (Koaflok®) i 1,53 (Bopac®). Značaj primenjene doze koagulantu na mutnoću vode zapažen je pri primeni  $\text{FeCl}_3$  u procesu koagulacije ( $F=4,80$ ). Srednja vrednosti mutnoće vode nakon primene ovog koagulantu u dozi od 5  $\text{mgFe}/\text{l}$  iznosila je 3,77 NTU, dok je pri dozi od 10  $\text{mgFe}/\text{l}$  ova vrednost iznosila 1,60 NTU.

Analizom faktora sa mogućim uticajem na srednje vrednosti mutnoće vode efluenta nakon završnog procesa bistrenja vode zapažen je značajan efekat vrste primenjenog koagulantu u predhod-

noj obradi vode na vrednosti ukupne, koloidne i suspendovane mutnoće vode ( $F$ -koeficijent: 6,53; 10,8 i 8,76,  $p$ -vrednosti:  $3,19 \times 10^{-4}$ ;  $1,13 \times 10^{-5}$  i  $4,62 \times 10^{-5}$ ). Srednje vrednosti ukupne mutnoće vode nakon procesa filtracije kroz jednomedijumski i dvomedijumske filtre prema vrsti primenjenog koagulanta iznosile su: 0,22 NTU ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ); 0,18 NTU ( $\text{FeCl}_3$ ); 0,32 (Koaflok®) i 0,21 (Bopac®).

Ustanovljena je zavisnost mutnoće vode i sadržaja rezidualnih metala (Al) iz sastava koagulanata u efluentu tretirane vode koja ukazuju na pretpostavku brzog proboja značajnog dela aluminijum-hidroksida u filtrat. Porast koncentracije rezidualnog aluminijuma u filtriranoj vodi sa povećanjem pH vrednosti uočen je pri primeni koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (do 0,20 mgAl/l pri korekciji pH vrednosti na 7,0 u letnjem periodu i pri primeni niže doze  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  u opsegu: 4,5-10 mgAl/l), Bopac® (do 0,8 mgAl/l pri pH 8,0) i Koaflok® (0,75 mgAl/l pri pH 7,45).

Statistički značajne razlike ( $p=0,00$ ;  $1,14 \times 10^{-5}$ ; 0,04) u srednjim vrednostima dužine filtracionog ciklusa prema primenjenom koagulantu ustanovljene su za filtre sa dvomedijumskom ispunom. Prosečna dužina filtracionog ciklusa po pojedinačnim filtrima iznosila je: 16 h (F I); 29 h (F II); 30 h (F III) i 26 h (F IV), pri čemu su maksimalne dužine filtracionog ciklusa iznosile: F III 110 h, F II  $\approx$  70 h, F IV  $\approx$  60 h i F I  $\approx$  30 h. Pri primeni  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kao koagulacionog sredstva filteri su imali najduži filtracioni ciklus, približno 35 h.

Srednje vrednosti količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera i količina uklonjene mutnoće vode prema vrstama primenjenih koagulanata ukazuju na značaj faktora vrsta koagulanata na performanse dvomedijumskih filtera. Najizraženiji efekat primećen je pri radu filtera F III ( $p = 1,40 \times 10^{-6}$  i  $4,64 \times 10^{-4}$ ), pri čemu je najveća količina obrađene vode po poprečnom preseku filtera iznosila  $470,7 \text{ m}^3/\text{m}^2$ , a količina uklonjene mutnoće vode filtracijom 813,58 NTU. Sličan, pozitivan efekat ovog koagulanta ustanovljen je i pri analizi rada filtera F II i F IV kada su srednje vrednosti količine uklonjene mutnoće bile 2,5-3,5 puta veće nego pri primeni ostalih koagulanata ( $\text{FeCl}_3$ , Koaflok®, Bopac®) u fazi koagulacije vode.

Primenom koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Bopac® i  $\text{FeCl}_3$  uklonjeno je prosečno 50% organskih materija koje se oksiduju kalijum-permanganatom u kiselj sredini, dok je pri primeni Koaflok®-a postignut nešto niži procenat uklanjanja, prosečno 40%. Procenat uklanjanja molekula koji apsorbuju UV zračenje na 254 nm pri primeni koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Koaflok® i  $\text{FeCl}_3$  bio je približno isti, prosečno 60%.

Značaj primenjenih doza ozona i koagulanata ustanovljen je u redukciji sadržaja prekursora formiranja trihalometana. U efluentu nakon filtracije izmerene vrednosti potencijala formiranja trihalometana (PFTHM) iznose od 24-90  $\mu\text{g}/\text{l}$ , pri čemu su u zavisnosti od doze ozona ostvareni sledeći efekti redukcije: 6% (0,26  $\text{mgO}_3/\text{l}$ ), 47% i 36% (0,52 i 0,50  $\text{mgO}_3/\text{l}$ ) i 69% (1,03  $\text{mgO}_3/\text{l}$ ). Primenom koagulanta  $\text{FeCl}_3$  u dozi 6  $\text{mgFe}/\text{l}$  postignut je znatno viši procenat redukcije, 54%, u poređenju sa 25% koliko je postignuto pri primeni 4,5  $\text{mgFe}/\text{l}$  datog koagulanta.

## (2) Efekat predtretmana vode u cilju redukcije broja mikroorganizama

(a) **Procesom ozonizacije vode.** Utvrđena je zavisnost redukcije broja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija od primenjene doze ozona u toku procesa ozonizacije. Pri najnižoj detektovanoj koncentraciji ozona u vodenoj fazi na ulazu u ozon kontaktor (0,27  $\text{mgO}_3/\text{l}$ ) izračunata je vrednost  $\log_{10}$  od 0,1, dok je pri izmerenim koncentracijama ozona na ulazu u reaktor od 1,27 i 1,47  $\text{mgO}_3/\text{l}$  postignut  $\log_{10}$  0,96 i 0,97. Ustanovljena je linearna zavisnost  $\log_{10}$  inaktivacije sporogenih sulfito-



redukujućih klostridija od primenjene doze ozona. Primenom Chick-Watson modela inaktivacije, utvrđena je najveća vrednost  $\log_{10}$  inaktivacije 0,97 pri  $Ct_{10}$  5,1 mgmin/l. Ozonizacijom vode u cilju redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija/1ml dobijene su sledeće vrednosti  $\log_{10}$ : 0,42-1,30 (48h, 37° C) i 0,54-1,97 (72h, 20°C). Poređenjem sa rezultatima postignute redukcije broja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija, ustanovljen je znatno viši stepen redukcije ( $\log_{10}$  1,92) pri znatno nižoj vrednosti  $Ct_{10}$  (3,71 mgmin/l) u slučaju UB (72h, 20° C),

Procesima koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije postignute su sledeće srednje vrednosti procenta uklanjanja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija:  $\approx$  60% (primenom koagulacionih sredstava  $\text{FeCl}_3$  i Koaflok®), 44% (primenom  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) i najniža vrednost 15% postignuta je primenom koagulanata Bopac®. Završnim procesom bistrenja vode uz primenu koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode postignuta je potpuna redukcija sporogenih sporogenih sulfito-redukujućih klostridija. Uz primenjen koagulant Bopac® nije ustanovljena redukcija broja ove vrste mikroorganizama datim procesima što je još jedan od razloga zbog čega se smatra da je njegova primena u tretmanu vode ovakvog kvaliteta neprihvatljiva. Pri ispitivanju efikasnosti datih procesa u redukciji broja aerobnih organotrofnih bakterija, uočen je ekstremni porast broja bakterija (izuzev pri primeni koagulanata  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode) u efluentu nakon završnog bistrenja filtracijom za šta se smatra da je posledica nakupljanja ove vrste mikroorganizama u mulju taložnika.

**(b) Primenom vodonik-peroksida u ozoniranu vodu.** Potpuna redukcija sporogenih sulfito-redukujućih klostridija primenom kombinacije ozon/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (hidrauličko opterećenje poluindustrijskog istraživačkog postrojenja od  $2\text{m}^3/\text{h}$ ) utvrđena je pri njihovoj brojčano nižoj vrednosti u sirovoj vodi (10-20/100ml), višim primenjenim dozama ozona (0,84-1,29  $\text{mgO}_3/\text{l}$ ) i nižem masenom odnosu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  (0,3-0,7). Vrednost  $Ct_{10}$  je pri potpunoj redukciji iznosila 0,58-1,16 mgmin/l. Pri hidrauličkom opterećenju poluindustrijskog istraživačkog postrojenja od  $1\text{m}^3/\text{h}$  takođe je zapažen značajan efekat primenjene doze ozona. Pri većem broju sporogenih sulfito-redukujućih klostridija u sirovoj vodi (55/100ml), koncentraciji ozona u vodenoj fazi na ulazu u ozon kontaktor 0,84  $\text{mgO}_3/\text{l}$  i masenom odnosu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ : 1,2, postignut  $\log_{10}$  iznosi 1,44 (vrednost  $Ct_{10}$ : 1,62). Prema pojedinim podacima inaktivacije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija (72h, 20°C) ustanovljen je značaj primenjenog odnosa vodonik-peroksid/ozon. Najviša vrednost  $\log_{10}$  1,51 utvrđena je pri najvišoj u primenjenoj skali masenih odnosa (vodonik-peroksid/ozon: 1,1).

**(c) Primenom komercijalnog preparata Sanosil® (25%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,05% Ag) bez predhodne ozonizacije vode i u ozoniranu vodu.** Pri primeni preparata Sanosil® (hidrauličko opterećenje postrojenja  $2\text{m}^3/\text{h}$ ), bez predhodne ozonizacije vode, dobijena je vrednost  $\log_{10}$  0,40 inaktivacije sporogenih sulfito-redukujućih klostridija što ukazuje na određen potencijal ovog preparata u redukciji date vrste mikroorganizama. Vrednosti  $\log_{10}$  1,39 i 1,18 postignute su pri primeni viših doza ozona (koncentracija ozona u vodenoj fazi 1,15 i 1,27  $\text{mgO}_3/\text{l}$ ) i masenom odnosu  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{Ag}/\text{O}_3$ : 0,5. Pri hidrauličkom opterećenju postrojenja  $1\text{m}^3/\text{h}$ , i vrednosti  $Ct_{10}$  od 0,58 mgmin/l postignuta je potpuna redukcija sporogenih sulfito-redukujućih klostridija pri primeni doze ozona od 1,2  $\text{mgO}_3/\text{l}$  i masenom odnosu  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2+\text{Ag}$  (0,3). Uočen je značaj primenjenog masenog odnosa  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{Ag}/\text{O}_3$  pri redukciji UB (48h, 37° C). Najviša vrednost  $\log_{10}$  1,76 postignuta je pri najvišoj vrednosti masenog odnosa primenjenih sredstava (1,1). Između vrednosti primenjenih masenih odnosa i  $\log_{10}$  usta-

novljena je linearna zavisnost. Postignuta zavisnost ukazuje na značaj primene preparata Sanosil® u redukciji UB (48h, 37°C).

Poređenjem dobijenih vrednosti srednjeg decimalnog kapaciteta eliminacije mikroorganizama (DEC) pri hidrauličkom opterećenju postrojenja 1 m<sup>3</sup>/h, primenjena sredstva u kombinaciji O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pokazala su veći kapacitet eliminacije mikroorganizama od primenjene kombinacije O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag. Pri hidrauličkom opterećenju postrojenja 2 m<sup>3</sup>/h, primena Sanosil® preparata u ozoniranu vodu se u svim slučajevima (osim kada je u pitanju ukupan broj aerobnih organotrofnih bakterija (72h, 20°C)) pokazala efikasnijom, što ukazuje na prednost primene ovog preparata u redukciji broja mikroorganizama pri kraćem kontaktnom vremenu. Najniža vrednost srednjeg DEC utvrđena je za sporogene sulfito-redukujuće klostridije, što ukazuje na veću otpornost ove vrste mikroorganizama na primenjen proces ozonizacije i unapređene procese oksidacije (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag).

### *(3) Uticaj procesa ozonizacije na efikasnost uklanjanja jedinjenja koja daju miris vodi*

Od jedinjenja koja prouzrokuju nepoželjan miris vode, nakon procesa ozonizacije i završnog bistrenja filtracijom detektovan je jedino geosmin. Određivanjem frekvencije pojavljivanja geosmina u tretiranoj vodi ustanovljeno je da se ovo jedinjenje najvećom frekvencijom pojavljuje u filtriranoj vodi (50% od ukupnog broja analiziranih uzoraka) pri primeni koagulanata Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Koaflok® i Bopac® u fazi koagulacije vode, dok se najmanjom frekvencijom ova komponenta javljala u vodi nakon procesa ozonizacije (u 10% od ukupnog broja analiziranih uzoraka). U efluentu nakon filtracije vode samo je u jednom uzorku detektovana koncentracija geosmina bila iznad 10 ng/l (19,6 ng/l), dok su se u ostalim uzorcima ove vrednosti kretale od 5-10 ng/l.

### *(4) Efikasnost procesa ozonizacije i kombinovanih procesa koagulacije/flokulacije/adsorpcije na AUP/sedimentacije u toku simulacije ekscesa*

**(a) Pesticidi lindan i atrazin.** Pojedinačnim procesima tretmana vode primenjenih u cilju uklanjanja lindana iz vode dobijene su sledeće vrednosti procenta redukcije: 92% (ozonizacija-koagulacija-flokulacija-sedimentacija), 66% (ozonizacija-koagulacija-flokulacija-sedimentacija-filtracija) i 97% (ozonizacija-AUP-koagulacija-flokulacija-sedimentacija-filtracija).

Značajan efekat procesa ozonizacije vode ustanovljen je u uklanjanju atrazina iz vode, pri čemu je postignut procenat redukcije od 52%. Primenjeni procesi koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije bez predhodne ozonizacije vode nisu pokazali značajan efekat u uklanjanju atrazina iz vode (procenat redukcije 6%). Dodatak AUP u fazu koagulacije vode pokazao se izuzetno značajnim (postignut procenat redukcije 99%), pri čemu je izmerena vrednost atrazina u efluentu nakon filtracije 0,09 µg/l.

**(b) Nafta.** Poređenjem dobijenih rezultata efikasnosti uklanjanja ukupnih ugljovodonika i mineralnih ulja procesima ozonizacije, koagulacije, flokulacije i primenom AUP, zapažen je uticaj primenjene doze ozona (0,48 mgO<sub>3</sub>/l) na efikasnost datih procesa (redukcija ukupnih ugljovodonika i mineralnih ulja: 91 i 89%), uz primenjene niže i ekonomičnije doze koagulanata Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (46 mgAl/l) i AUP K-81/B (22,5 mg/l).



## 8. ZAKLJUČAK

Osnovni cilj istraživanja na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju bio je postavka optimalne tehnološke šeme za pripremu vode za piće iz površinske vode namenjene vodosnabdevanju uz primenu savremenih tehnoloških rešenja i njenog adekvatnog tretmana u slučaju ekscesa izazvanih ljudskom aktivnošću.

Analizom kvaliteta sirove vode na lokalitetu akumulaciono jezero ustanovljene su eutrofne karakteristike ovog jezera u vremenskom periodu od kraja juna do sredine septembra meseca. Na ovaj zaključak ukazuje sadržaj ukupnog fosfora i hlorofila-a, njihov međusobni odnos, kao i sadržaj geosmina, jedinjenja koji prouzrokuje nepoželjan miris vode. Geosmin koji je u većini uzoraka jezera u datom periodu ispitivanja detektovan u epilimnionu. Detekcija geosmina u zimskom periodu ispitivanja u metalimnionu (10,8 ng/l) i 2-MIB (154,6 ng/l) u površinskom sloju jezera ukazuje na spor proces degradacije ovih jedinjenja. Sadržaj geosmina na određenim profilima jezera (kavezni uzgoj riba, deponija otpada i nakon uliva pritoke) ukazuje na negativan uticaj antropogenih aktivnosti na kvalitet akumulacije.

Rezultati mikrobiološke analize površinske vode na deonici od akumulacionog jezera do izvorišta za vodosnabdevanje ukazuju na fekalnu zagađenost te deonice. Najveća brojnost aerobnih organotrofnih bakterija (22°C, 72 h) 2200/ml i sporogenih sulfito-redukujućih klostridija (20/100 ml) uočena je upravo na lokalitetu izvorišta za vodosnabdevanje. Merni profili na kojima je ustanovljen pogoršan kvalitet vode na ovoj deonici ukazuju na negativan uticaj manjih naselja bez izgrađene kanalizacije i nekoliko restorana koji otpadne vode ispuštaju u septičke jame, smeštenih na ovoj deonici. Sadržaj geosmina (28 ng/l) na lokalitetu brana kompenzacionog jezera ukazuje na posledicu nakupljanja materijala koji dospeva iz uzvodne akumulacije.

Karakterizacijom sirove vode na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje ustanovljen je: veliki raspon temperature u toku godine (4-19°C); niske vrednosti mutnoće vode u najvećem delu godine uz povremen i kratkotrajan izrazit porast ovog parametra (<1 NTU do >90 NTU); promena mutnoće vode praćena promenom sadržaja organskih materija u vodi (izraženih preko potrošnje kalijum-permanganata u kiseloj sredini i UV apsorpcije na 254 nm), izražen potencijal za formiranjem nusprodukata dezinfekcije (THM) u toku obilnih padavina. Predpostavlja se da je uzrok promena kvaliteta sirove vode u pogledu ovih parametara posledica erozije zemljišta i spiranja terena u toku klimatskih promena.

Sumirani rezultati analize sirove vode ukazuju na neophodnost sanitarne zaštite izvorišta, adekvatnog tretmana vode i kontrole kvaliteta vode u toku distribucije.

Varijabilan kvalitet sirove vode predstavljao je osnovu za primenu različitih tehnoloških varijanti obrade vode na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju. Na osnovu svih predstavljenih podataka može se zaključiti sledeće:

- » **procesima ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije** zadovoljena je primarna funkcija redukcije opterećenja vode pre odlaska na završno bistrenje procesom filtracije. Najvažnije faktore uticaja na mutnoću vode nakon primenjenih procesa predstavljaju vrsta koagulantna (najbolji efekti postignuti primenom  $Al_2(SO_4)_3$  i  $FeCl_3$ ) i primenjene doze ozona (pozitivan, mikroflokulacioni efekat ozona postignut pri primenjenim dozama ozona od 0,5-1,0  $mgO_3/l$ ). Primenom dvomedijumske filtracije (pesak+antracit) postignuti su zadovoljavajući

rezultati u smislu filtracionog kapaciteta. Pri primeni  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kao koagulacionog sredstva filteri su imali najduži filtracioni ciklus, pri čemu su srednje vrednosti količine uklonjene mutnoće bile 2,5-3,5 puta veće u odnosu na ove vrednosti dobijene pri primeni ostalih koagulanata u fazi koagulacije vode. Najizraženiji efekat vrste koagulanata u predhodnoj fazi obrade vode primećen je pri radu filtera sa ispunom 50 cm pesak+70 cm antracit, pri čemu je najveća količina obrađene vode po poprečnom preseku filtra iznosila  $470,7 \text{ m}^3/\text{m}^2$ , a količina uklonjene mutnoće vode filtracijom 813,58 NTU. Primenom koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Bopac® i  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode uklonjeno je prosečno 50% organskih materija koje se oksiduju kalijum-permanganatom u kiseloj sredini, dok je pri primeni Koaflok®-a postignut nešto niži procenat uklanjanja, prosečno 40%. Procenat uklanjanja molekula koji apsorbuju UV zračenje na 254 nm pri primeni sva četiri koagulanata bio je približno isti, prosečno 60%. Ostvaren efekat u pogledu smanjenja sadržaja prekursora formiranja THM zavisio je prvenstveno od primenjene doze ozona. Pri primenjenoj dozi ozona od  $1,03 \text{ mgO}_3/\text{l}$  postignut je procenat redukcije prekursora formiranja THM od 69%.

- » **redukcija broja mikroorganizama** (ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija i sporogenih sulfitoredujućih klostridija) procesom ozonizacije vode zavisi prvenstveno od primenjene doze ozona. Značajne razlike u postignutom  $\log_{10}$  inaktivacije uočene su pri dozama ozona  $>0,5 \text{ mgO}_3/\text{l}$  u odnosu na rezultate dobijene pri nižim dozama ozona od date vrednosti. Procesima koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije postignute su sledeće prosečne vrednosti procenta uklanjanja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija:  $\approx 60\%$  (primenom koagulacionih sredstava  $\text{FeCl}_3$  i Koaflok®),  $44\%$  (primenom  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) i najniža vrednost  $15\%$  postignuta je primenom koagulanata Bopac®. Potpuna redukcija ove vrste mikroorganizama postignuta je završnim procesom bistrenja vode uz primenu koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode. Redukcija broja sporogenih sulfito-redukujućih klostridija primenom vodonik-peroksida u ozoniranu vodu i primenom preparata koji u svom sastavu sadrži  $25\% \text{H}_2\text{O}_2 + 0,05\% \text{Ag}$  zavisi od primenjene doze ozona. Potpuna redukcija je postignuta pri dozama ozona  $> 0,5 \text{ mgO}_3/\text{l}$ , masenom odnosu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  (0,3-0,7) i masenom odnosu  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{Ag}/\text{O}_3$  (0,3). Za razliku od ove vrste mikroorganizama, stepen redukcije ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija zavisi od primenjenih masenih odnosa  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{Ag}/\text{O}_3$ . U oba slučaja, najviša vrednost  $\log_{10}$  inaktivacije postignuta je pri masenom odnosu: 1,1. Prednost primene preparata koji u svom sastavu sadrži  $25\% \text{H}_2\text{O}_2 + 0,05\% \text{Ag}$  u ozoniranu vodu ogleda se u većem kapacitetu eliminacije mikroorganizama i pri kraćem hidrauličkom vremenu zadržavanja vode.
- » frekvencije pojavljivanja **jedinjenja koje prouzrokuje nepoželjan miris vode (geosmin)** nakon primenjenih procesa tretmana vode ukazuju na najmanju frekvenciju pojavljivanja ovog jedinjenja ( $10\%$  od ukupnog broja analiziranih uzoraka) u vodi nakon procesa ozonizacije. U filtriranoj vodi, geosmin je detektovan u  $50\%$  od ukupnog broja analiziranih uzoraka. Frekvenciji pojavljivanja geosmina u filtriranoj vodi znatno doprinose primenjene tehnološke varijante koje su uključivale primenu koagulanata  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Koaflok® i Bopac® u kombinaciji sa recirkulacijom povratnog mulja. Potpuna redukcija geosmina postignuta je u najvećem broju slučajeva primenom procesa ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije uz primenu koagulanata  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode.
- » postignuta efikasnost uklanjanja sintetičkih organskih jedinjenja iz vode pri simulaciji ekscenarnih situacija na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju ukazuje na značaj primene pro-

cesa ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije u redukciji datih jedinjenja. Postignut procenat redukcije sadržaja lindana datim procesima iznosi 92%. Završnim procesom bistrenja vode izvršena je redukcija sadržaja lindana u vodi za 66%, dok je značajno viši procenat uklanjanja (97%) procesom filtracije postignut primenom AUP u fazi koagulacije vode. Procesima ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije vode izvršena je redukcija, atrazina za 54%. Dodatkom AUP postignut je značajniji efekat u redukciji atrazina (99%) i zadovoljavajuć kvalitet tretirane vode u pogledu sadržaja ovog pesticida. Postignut procenat uklanjanja ukupnih ugljovodonika (91%) i mineralnih ulja (89%) iz vode procesima ozonizacije-AUP-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije zavisi na prvom mestu od primenjene doze ozona u procesu ozonizacije vode, što omogućava ekonomičniju primenu koagulantna i AUP u fazi koagulacije vode

Svi rezultati dobijeni u toku istraživanja na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju posmatrani sa aspekta optimizacije tehnoloških uslova pripreme vode za piće i varijabilnog kvaliteta površinske vode ukazuju na prvom mestu na neophodnost primene procesa ozonizacije vode i pozitivan efekat unapređenih procesa oksidacije u fazi pripreme vode za dalju obradu, kao i na značaj primenjene vrste koagulantna i aktivnog uglja u prahu u fazi koagulacije i flokulacije vode.

## 9. SUMMARY

The main objective of studies at pilot plant was setting of the optimum technological scheme for drinking water preparation from surface water designated to water supply with application of the latest technological solutions and its adequate treatment in cases of accidents caused by human activities.

The analysis of raw water quality at the site of accumulation lake showed eutrophic properties of this lake within the time frame from the end of June to the middle of September. Such conclusion was made based on the phosphorus and chlorophyll-a contents, their mutual relationship and contents of geosmine, the compound that causes unpleasant water odour. In most samples taken from the lake in the given period geosmin was detected in epilimnion. Detection of geosmin during the winter period of testing in metalimnion (10,8 ng/l) and 2-MIB (154,6 ng/l) in surface layer of the lake points to a slow process of degradation of these compounds. The content of geosmin at certain lake profiles (cage fish breeding, waste landfill and after inflow into tributaries) points to a negative impact of human activities on quality of accumulation.

The results of microbiological analysis of surface water on the section from accumulation lake to the water supply well field point to faeces pollution of the subject section. The highest aerobic organo-trophic bacteria count of (22°C, 72 h) 2200/ml and sulphito-reducing clostridia (20/100 ml) were found at the site of the water supply well field. The measuring profiles at this section where deteriorated water quality was found, point to a negative impact of smaller settlements without the developed sewerage system and several restaurants that discharge wastewater into septic pits and that are located within the subject section. The geosmin content (28 ng/l) at the site of compensation lake dams points to the consequence of deposition of materials that come from the upstream accumulation.

Raw water characterisation at the entrance into pilot plant showed the following: a wide range of temperature during the year (4-19°C); low values of water turbidity during the largest part of the year, with occasional and short-term emphasised growth of this parameter (<1 NTU to >90 NTU); change in water turbidity accompanied by the change in the content of organic matters (nutrients) in water (expressed through potassium permanganate consumption in acid environment and UV absorption at 254 nm); expressed potential for disinfection by-products (THM) creation during high rainfall levels. It is assumed that the cause of changes in raw water quality with respect of these parameters is the consequence of land erosion and soil flushing during the climate changes.

The summarised results of raw water analysis point to the necessity of sanitary protection of the well field, adequate water treatment and water quality control during distribution.

Variable raw water quality was the basis for application of diverse technological options of water treatment at pilot plant. The following can be concluded based on all the presented data:

- » **The ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration processes** satisfied the primary function of water load reduction prior to departure to final clarification in the filtration process. The most significant factors of impact on water turbidity after the applied processes is the type of coagulant (the best effects are achieved in application of  $Al_2(SO_4)_3$  and  $FeCl_3$ ) and the applied ozone dose (positive, micro-flocculation ozone effect was achieved with the appli-

ed ozone doses of 0,5-1,0 mgO<sub>3</sub>/l). The application of two-media filtration (sand + anthracite) made it possible to achieve the satisfying results in the sense of filtration capacity. The filter had the longest filtration cycle when Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is applied as coagulation means while the mean values of quantity of eliminated turbidity were 2,5-3,5 times higher in relation to such values obtained when others coagulants were used in the water coagulation phase. The most emphasised effect of coagulant type in the water previous water treatment phase was noticed with the operation of the filter filled with 50 cm of sand + 70 cm of anthracite whereby the largest quantity of treated water per filter cross section was 470,7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, and quantity of water turbidity eliminated through filtration was 813,58 NTU. Thanks to application of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Bopac<sup>®</sup> and FeCl<sub>3</sub> coagulants in water coagulation phase 50% of natural organic matters that are oxidised by potassium-permanganate in acid environment were eliminated on the average whereas the application of Koaflok<sup>®</sup> showed somewhat lower percentage of elimination (40% on the average). The percentage of elimination of molecules that absorb UV radiation at 254 nm with application of all four coagulants was approximately the same (60% on the average). The accomplished effect with respect of reduction of THM generation precursor content depended primarily on the applied ozone dose. THM generation precursor content was reduced for 69% with the applied ozone dose of 1,03 mgO<sub>3</sub>/l.

- » **Reduction of microorganisms** count (total number of aerobic organo-trophic bacteria and sulphito-reducing clostridia) in water ozonization process depends primarily on the applied ozone dose. Significant differences in the obtained inactivation log<sub>10</sub> found with ozone doses of >0,5 mgO<sub>3</sub>/l in comparison to the results obtained with ozone doses lower than the given values. The ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration processes yielded with the following average percentages of elimination of sulphito-reducing clostridia: ≈ 60% (application of FeCl<sub>3</sub> and Koaflok<sup>®</sup> coagulation means), 44% (application of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) and the lowest value of 15% that was obtained with application of Bopac<sup>®</sup>. Complete reduction of this type of microorganisms was achieved with the final water clarification process and application of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and FeCl<sub>3</sub> in water coagulation phase. Reduction of sulphito-reducing clostridia count thanks to application of hydrogen-peroxide in ozonized water and application of preparation containing 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag depends on the applied ozone dose. Complete reduction was achieved with ozone doses of >0,5 mgO<sub>3</sub>/l, mass ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (0,3-0,7) and mass ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag/O<sub>3</sub> (0,3). Contrary to this type of microorganisms, the rate of reduction of the total aerobic organo-trophic bacteria count depends on the applied mass ratios of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Ag/O<sub>3</sub>. In both cases, the highest value of log<sub>10</sub> inactivation was obtained with mass ratio of 1,1. The advantage of application of preparation containing 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,05% Ag in ozonized water is reflected in higher microorganisms elimination capacity and shorter hydraulic retention time.
- » The occurrence frequency of **compounds causing unpleasant water odour (geosmin)** after the applied water treatment processes show the lowest occurrence frequency for this compound (10% of the total number of the analysed samples) in water after ozonisation process. In filtered water, geosmin was detected in 50% of the total number of analysed samples. The applied technological options that included the application of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Koaflok<sup>®</sup> and Bopac<sup>®</sup> coagulants in combination with reversing sludge recirculation contributed significantly to geosmine occurrence frequency in filtered water. Complete geosmin reduction was accomplished in the largest

number of cases with application of ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration processes and  $\text{FeCl}_3$  coagulant in water coagulation phase.

- » The accomplished efficiency of elimination of synthetic organic compounds from water during simulation of accidental situations at semi-industrial research facility points to the significance of application of ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation processes in reduction of the subject compounds. Lindane content was reduced for 92% thanks to the applied processes. The final water clarification process enabled the reduction of lindane contents in water for 66%, while much higher reduction rate (97%) in filtration process was achieved with application of AUP in water coagulation phase. The ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration processes enabled the reduction of atrazine for 54%. The addition of AUP resulted with more significant effect in atrazine reduction (99%) and satisfying quality of treated water with respect of contents of the subject pesticide. The achieved percentage of elimination of the total hydrocarbons (91%) and mineral oils (89%) from water in ozonation-AUP-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration processes depends primarily on the applied ozone dose in water ozonisation process, which enables more economically efficient application of coagulants and AUP in water coagulation phase.

All the results that have been obtained during the researches at pilot plant have been considered from the aspect of optimisation of technological conditions of drinking water preparation and variable surface water quality point primarily to the necessity of application of water ozonization process and positive effect of the improved oxidation processes in the phase of water preparation for further processing as well as to the significance of the applied type of coagulant and active powder charcoal in water coagulation and flocculation phase.



## 10. LITERATURA

1. Acero, J. L., von Gunten, U. (2000) Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment. *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 305-328.
2. Acero, J.L., Haderlein, S.H., Schmidt, T., Suter, MJ-F, von Gunten, U. (2001) MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the process and bromate formation. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4252-4259.
3. Agbaba, J. (2002) Ozonizacija, u knjizi *Prirodne organske materije u vodi* (Ed. Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas I.), *Water Workshop 2002*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
4. Andersen, D. O., Alberts, J. J., Takács, M. (2000) Nature of Natural Organic Matter (NOM) in Acidified and Limed Surface Waters, *Wat. Res.* **34**(1), 266-278.
5. Anon. (2003) Istraživanja stanja kvaliteta vode jezera Bočac i uspostavljanja monitoringa, Izveštaj za period 2002. i 2003. godina, DOO Institut za vode Bjeljina.
6. Anon. (2004) Analize vode-laboratorija ODKJP „Vodovod” Banja Luka (Sektor Kvalitet voda - Odeljenje hemijske kontrole kvaliteta voda).
7. Anon. (2005) Draft Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand 2005, 2<sup>nd</sup> edn, Wellington: Ministry of Health.
8. APHA-AWWA-WPCF (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Ed. Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E.), *American Public Health Association*, Washington.
9. APHA-AWWA-WPCF (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *American Public Health Association*, Washington.
10. Annual Book of ASTM Standards, *Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water*, (ASTM 2003: Method D3921-96).
11. Baldwin, L. J., Dempsey, A. B. (2001) Effects of Brownian motion and structured water on aggregation of charged particles. *Coll. Surf.* **177**, 111-122.
12. Ballard, B. D., MacKay, A. A. (2005) Estimating the Removal of Anthropogenic Organic Chemicals from Raw Drinking Water by Coagulation and Flocculation, *J. Envir. Eng.*, **131**(1), 108-118.
13. Bao, M. L., Barbieri, K., Burrini, D., Griffini, O & Pantani, F. (1997) Determination of trace levels of taste and odor compounds in water by microextraction gas chromatography-ion-trap detection-mass spectrometry, *Wat. Res.* **31**(7), 1719-1727.
14. Barrell, R. A. E., Hunter, P. R., Nichols, G. (2000) Microbiological standards for water and their relationship to health risk, *Communicable Disease and Public Health* **3**(1), 8-13.
15. Batterman, S., Zhang, L., Wang, S. (2000) Quenching of Chlorination Disinfection By-Product Formation in Drinking Water by Hydrogen Peroxide, *Wat. Res.*, **35** (5), 1652-1658.
16. Bell, K. A., Bienlien, P. E., Ibrahim, E., LeChevalier, M., Abbaszadegan, M., Ballinger, F., Mantiega, R., Verger, D., Volk, C., Amy, G., Sinha, S. (1996) Enhanced and Optimized Coagulation for Removal of Particulate and Microbial Contaminants, *Proceedings of the 1996 AWWA Annual Conference on Water Quality*, Toronto, ON.



17. Bell, K., Bienlicn, K., LeChevallier, M.W. (1998) Enhanced solids contact clarification for NOM removal. *Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference*, Denver, CO, American Water Works Association.
18. Blevins, W. T., Schrader, K. K., Saadoun, I. (1995) Comparative physiology of geosmin production by *Streptomyces halstedii* and *Anabaena* sp., *Wat. Sci. Tech.*, **31**(11), 127-133.
19. Bowmer, K., Padovan, A., Oliver, R., Korth, W., Ganf, G. (1992) Physiology of geosmin production by *Anabaena circinalis* isolated from the Murrumbidgee River, Austria, *Wat. Sci. Tech.*, **25**(2), 259-267.
20. Buffle, M-O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M., von Gunten, U. (2006) Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O<sub>3</sub> dose, pH, DOM and HO°-scavengers on ozone. Decomposition and HO° Generation. *Ozone. Sci. Eng.*, accepted in press.
21. Camel, V., Bermond, A. (1998). The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Wat. Res.*, **32**, 3208-3222.
22. Chapman, D., Kimstach, V., (1996) Selection of water quality variables, in *Water Quality Assessments-A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*, 2<sup>nd</sup> edn., UNESCO/WHO/UNEP.
23. Chorus, I., Bartram, J. (1999) Toxic cyanobacteria in water, in *A guide to their public health consequences, monitoring and management*, Published by E&FN Spon on behalf of the World Health Organization.
24. Chow, C. W. K., Drikas, M., House, J., Birch, M. D., Velzeboer, M. E. A. (1999) The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Mycrocystis aeruginosa*, *Wat. Res.* **33**(15), 3253-3262.
25. Couper, S. J., Fullerton, R. W. (1995) Pilot plant trials: seeking the most cost-effective solution, *Annual Conference*, New Zealand Water and Wastes Association.
26. Crittenden, C. J., Trussell, R. R., Hand, W. D., Howe, J. K., Tchobanoglous, G. (2005). *Water Treatment: Principles and Design*, 2<sup>nd</sup> edn., Published by John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
27. Czapski, G., Lyman, S.V., Schwarz, H.A., Acidity of the carbonate radical, *J. Phys. Chem. A.*, **103**, 3447-3450.
28. Dalmacija B. (2002) Organske materije u vodi kod nas-problem kvalitetnog snabdevanja, u knjizi *Prirodne organske materije u vodi* (Ed. Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas, I.), *Water Workshop 2002*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u novom Sadu, Novi Sad.
29. Dalmacija, B. (2005) Osnovne postavke primene dezinfekcionih sredstava u knjizi *Dezinfekcija vode* (Ed. Dalmacija B., Agbaba, J., Klašnja, M.), *Water Workshop 2005*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u novom Sadu, Novi Sad.
30. Davies-Colley, R. J. Wilcock, R. J. (2004) Water quality and chemistry in running waters, in *Freshwaters of New Zealand*. (Ed. J. Harding, P. Mosley, C. Pearson, B. Sorrell), 11.1-11.17. New Zealand Hydrological Society and New Zealand Limnological Society, Caxton Press., Christchurch.
31. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal L 330*, 05.12.1998., 32-54.

32. Council Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (WFD).
33. DIN DEV Methode (1981) 38409-H18 Ausgabe 02-1981 "Bestimmung von Kohlenwasserstoffen,,.
34. Duncan, M., Woods, R. (2004) Flow regimes, in *Freshwaters of New Zealand*. (Ed. J. Harding, P. Mosley, C. Pearson, B. Sorrell), 7.1-7.14, New Zealand Hydrological Society and New Zealand Limnological Society, Caxton Press. Christchurch.
35. Durrer, M., Zimmermann, U., Jüttner, F. (1999) Dissolved and particle-bound geosmin in a mesotrophic lake (Lake Zurich): Spatial and seasonal distribution and the effect of grazers. *Wat. Res.*, **33**(17), 3628-3636.
36. Edgerton, S.A., Coutant, R.W., Henley, M.V. (1987) Hydrocarbon fuel spill dispersion on water: a literature review. *Chemosphere*, **16**, 1475-1487.
37. Edwards, M. and Benjamin, M.M. (1991) A mechanistic study of ozone-induced particle destabilization, *J. AWWA*, **83**, 96-105.
38. Edzwald, J. K., Becker, W. C., Wattier, K. L. (1985) Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors, *Jour. American Water Works Association*, **77**(4), 122-132.
39. Edzwald, J. K., Wingler, B. J. (1999) Chemical and physical aspects of dissolved-air flotation for the removal of algae, *J. Wat. Suppl. Res. Technol.-AQUA* **39**, 24-35.
40. Elimelech, M. (1992) Predicting collision efficiencies of colloidal particles in porous media. *Wat.Res.* **26**(1), 1-8.
41. Elovitz, M.S., von Gunten, U., Kaiser, H-P. (2000) Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 123-150.
42. EPA Method 8081: Organochlorine Pesticides.
43. Evans, C. D., Monteith, D. T. (2001) Chemical trends at lakes and streams in the UK Acid Waters Monitoring Network, 1988-2000: Evidence for recent recovery at national scale.
44. Facile, N., Barbeau, B., Prévost, M., Koudjonou, B. (2000) Evaluating bacterial aerobic spore as a surrogate for *Giardia* and *Cryptosporidium* inactivation by ozone, *Wat. Res.*, **34**, 3238-3246.
45. Faust, S., Ally, O. (1999) *Chemistry of Water Treatment*, 2<sup>nd</sup> edn. Boca Raton: Lewis Publishers.
46. Fernandez-Alba, A. R., Hernando, D., Agüera, A., Cáceres, J., Malato, S. (2002) Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency, *Wat. Res.*, **36**(17), 4255-4262.
47. Francheschi, M., Girou, A., Carro-Díaz, A. M., Maurette, M. T., Puech-Costes, E. (2002) Optimisation of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method, *Wat.Res.* **36**, 3561-3572.
48. Freese, S. D., Nozaic, D., Pryor, J. M., Trollip, L. D., Smith, A. R. (1999) Comparison of ozone and hydrogen peroxide/ozone for the treatment of eutrophic water, *Wat. Sci. & Tech.*, **39** (10-11), 325-328.
49. Gajin, S., Svirčev, Z. (2001) Biološki i mikrobiološki aspekti kvaliteta voda za vodosnabdevanje, u knjizi *Kontrola kvaliteta voda* (Ed. Dalmacija B. i I Ivančev-Tumbas I.), *Water Workshop 2001*, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.

50. Gajin, S., Svirčev, Z. (2002) Biološki procesi i prirodne organske materije, u knjizi *Prirodne organske materije u vodi* (Ed. Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas, I.), Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
51. Gammie, L., Giesbrecht, G. (1986) Full-scale operation of granular activated carbon contactors at Regina/Moose, *Proceedings of the AWWA Annual Conference on Water Quality*, Denver, Colorado, USA.
52. Gimbel, R., Clasen, J. (1998) International report: removal of micro-organisms by clarification and filtration processes. *Wat. Suppl.*, **16**, 203-208.
53. Gjessing, E. T. (2003) Short Term and Long Term Changes and Variation in Water Quality. Extended abstract submitted to the *Workshop on Changes in Quality and Quantity of dissolved NOM; Causes and Consequences*, Atna 21-23 May 2003.
54. Glaze, W. H., Kang, J-W. (1988) Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated With TCE and PCE: Laboratory Studies, *J. AWWA*, **88**(5): 57-63.
55. Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. (2000) *Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understand ozone and its application*, Wiley-VCH, Weinheim.
56. Graese, S.L., Snoeyink, V.L., Lee, R.G. (1987) Granular activated carbon filter-adsorber systems. *Jour. AWWA*, **79**(12), 64-74.
57. Graham, M., Najm, I., Simpson, M., Macleod, B., Summers, S., Cummings, L. (2000) *Optimisation of Powdered Activated Carbon Application for Geosmin and MIB Removal*, American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO.
58. Gupta, S. (1988) *Cyanobacterial toxins: microcystin-LR*, World Health Organisation, Geneva.
59. Guzzella, L., Feretti, D., Monarca, S. (2002) Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply, *Wat. Res.* **36**(17), 4307-4318.
60. Herson, D. S., Marshall, D. R., Victoreen, H. T. (1984) Bacterial persistence in the distribution system, *Jour. AWWA*, **76**, 309-322.
61. Hoigné, J., Bader, H. (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds, *Wat. Res.*, **17**, 173-183.
62. Hoigné, J. (1998) Chemistry of aqueous ozone, and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, in *The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water* (Ed. J. Hubrec), Springer, Berlin.
63. Hozalski, R. M., Bouwer, E. J. (1998) Deposition and retention of bacteria in backwashed filters, *Jour. of the American Water Works Association*, **90**(1), 71-85.
64. Hu, Q., Sommerfield, M., Lowry, D., Dempster, T., Westerhoff, P., Baker, L., Bruce, D., Nguyen, M. (2000) Production and release of geosmin by the cyanobacterium *Oscillatoria splendida* isolated from Phoenix water source, *Jour. of Phycology*, **37**(3), 25-26.
65. Hutzinger, O. (Ed.) (1995) *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 5, Part B.
66. IAWPRC Study Group on Health Related Water Microbiology (1991) Bacteriophages as model viruses in water quality control, *Wat. Res.*, **25**, 529-545.
67. ISO (1986) *Water Quality-Detection and enumeration of the spores of sulfite-reducing anaerobes (clostridia): Method by membrane filtration*, Geneva, International Organization for Standardization (International Standard 6461).

68. ISO (1992) *Water Quality-measurement of biochemical parameters-Spetrometric determination of the chlorophyll a concentration*, Geneva, International Organization for Standardization (International Standard 10260).
69. ISO (1997) *Water Quality-Sampling: Guidance on the preservation and handling of samples*, Geneva, International Organization for Standardization (International Standard 5667).
70. ISO (1998) *Water Quality- Detection and enumeration of Escherichia coli and coliform bacteria- Part 3: Miniaturized method (Most Probable Number) for the detection and enumeration of E.coli in surface and waste water*, Geneva, International Organization for Standardization (International Standard 9308).
71. Ivančev-Tumbas, I. (1998) Efekti procesa pripreme vode za piće na sadržaj prirodnih organskih materija i kinetiku njihove oksidacije ozonom, hipohloritom i hlor-dioksidom, *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
72. Jacangelo, J. G., DeMarco, J., Owen, D. M., Randtke, S. J. (1995) Selected processes for removing NOM: an overview, *Jour. AWWA*, **87**(1), 64-77.
73. Jáchymová, J., Votruba, J., Viden, I., Rezanka, T. (2002) Identification of *Streptomyces* odor spectrum, *Folia Microbiol.* **47**(1), 37-41.
74. Jekel, M.R. (1994) Flocculation effects of ozone, *Ozone Sci. & Eng.*, **16**, 55-66.
75. Jun, H-B., Lee Y-J., Lee B-D., Knappe, D. R. U. (2001) Effectiveness of coagulants and coagulant aids for the removal of filter-clogging *Synedra*, *J. Wat. Suppl. Res. Technol.-AQUA*, **50**, 135-148.
76. Kaas, H., Henriksen, P. (2000) Saxitoxins (PSP toxins) in Danish lakes, *Wat. Res.* **34**(7), 2089-2097.
77. Karadžić, V., Natić, D., Knežević, T., Perišić, M. (2006) Problematika kvaliteta voda akumulacija i vodosnabdevanja Arandjelovca, 35. Konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda „Voda 2006”, Jugoslovensko društvo za zaštitu voda, Zlatibor, 6-9 jun, 2006. godina.
78. Karlović, E. (2002) Koagulacija i flokulacija, u knjizi *Prirodne organske materije u vodi* (Ed. Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas I.), Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
79. Kasprzyk-Hordern B, Ziolk M, Nawrocki J., (2003) Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment-a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **46**(4), 639-669.
80. Klačnja, M. (2006) Osnovne postavke tehnologije pripreme vode za piće, u knjizi *Kontrola kvaliteta vode za piće* (Ed. Dalmacija B. i Agbaba, J.), Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
81. Klačnja, M., Dalmacija, B., Bečelić, M., Marić, P., Zorić, S. (2005) Perokson-intrigantna mogućnost u pripremi vode, Peta (jubilarna) međunarodna konferencija „Kvalitet vode, smanjenje gubitaka vode i odvođenje otpadnih voda”, Jahorina-Pale, 18-20. maj, 281-288.
82. Knappe, D. R. U., Briley, D. S., Rastogi, N. (1998) Strategies for algae removal in conventional treatment, *Proceedings of the AWWA Annual*, Dallas, Texas.
83. Konno, H. (1993) Settling and coagulation of slender type diatoms, *Wat. Sci. Technol.* **27**(11), 231-240.



84. Kortelainen, P. (2003) Spatial variation and the impact of land use on DOM concentrations and transport from Finnish catchments, Extended abstract submitted to the *Workshop on Changes in Quality and Quantity of dissolved NOM; Causes and Consequences*, Atna 21-23 May 2003.
85. Lanciotti, E., Santini, C., Lupi, E., Burrini, D. (2003) Actinomycetes, cyanobacteria and algae causing tastes and odours in water of the River Arno used for the water supply of Florence, *J. Wat. Suppl. Res. Technol.-AQUA* 52(7), 489-499.
86. Lalezary, S., Pirbazari, M., McGuire, M. J., Krasner, S. W. (1984) Air Stripping of Taste and Odor Compounds from Water, *Jour. AWWA*, 76, 83-87.
87. Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R. (Ed.) (1991) *Ozone in water treatment*, AWWA Research Foundation, Denver and Lewis Publishers, Inc., Chelsea, USA.
88. Liberti, L., Lopez, A., Notamicola, M., Barnea, N., Pedahzur, R., Fattal, B. (2000) Comparison of advanced disinfecting methods for municipal wastewater reuse in agriculture, *Wat. Sci. Tech.*, 42(1-2), 215-220.
89. LeChevallier, M.W., Norton, W.D., (1992) Examining Relationships Between Particle Counts and *Giardia*, *Cryptosporidium* and Turbidity, *J. AWWA*, 52-60.
90. LeChevallier, M.W., Au, K-K. (2004) Water Treatment and Pathogen Control, in *Process Efficiency in Achieving Safe Drinking Water*, WHO Publishing, London, UK.
91. Lesko, T. M., Colussi, A. J., Hoffmann, M. R. (2004) Hydrogen Isotope Effects and Mechanism of Aqueous Ozone and Peroxone Decompositions, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 4432-4436.
92. Lucena F., Duran A.E., Morón A., Calderón E., Campos C., Gantzer C., Skraber S. (2004) Reduction of bacterial indicators and bacteriophages infecting faecal bacteria in primary and secondary wastewater treatments, *Journal of Applied Microbiology*, 97, 1069-1076.
93. Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. (1992) Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans, in *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, Vol. 2, Ann Arbor, MI, Lewis Publishers Inc., 253.
94. Mahar, E., Salvesson, A., Pozos, N., Ferron, S., Borg, C. (2004). *Peroxide and ozone: A New Choice for water Reclamation and Potable Reuse*, Applied Process Technology, Inc.
95. Masten, S. J., Hoigné, J. (1992). Comparasion of Ozone and Hydroxyl Radical-Induced Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water, *Ozone Sci. Eng.*, 14 (3), 197-214.
96. Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, S., Tuhkanen, T. (2002) Removal of NOM in the different stages of the water treatment process, *Environ. Int.* 28, 457-465.
97. McBride, G. B., Till, D., Ryan, T., Ball, A., Lewis, G., Palmer, S., Weinstein, P. (2002) Pathogen occurrence and human health risk assessment analysis, in *Freshwater Microbiology Research Programme*, Ministry for the Environment Technical Publication, Wellington.
98. McGuire, M. J., Krasner, S., Hwang, C., Izaquiree, G. (1981) Closed-Loop Stripping Analysis as a Tool for Solving Taste and Odor Problems, *J. AWWA*, 73(10), 530-537.
99. Mentel, R., Schmidt, J. (1973) Investigations of Rhinoviruse Inactivation by Hydrogen Peroxide, *Acta. Virol.*, 17, 351.
100. Milojević, M. (1990) *Snabdevanje vodom i kanalizanje naselja*, Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Naučna knjiga, Beograd.

101. Miltner, R. J., Baker, D. B., Speth, T. F., Fronk, C. A. (1989) Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters, *Jour. AWWA*, **81**, 43-52.
102. Montgomery, J. M. (1985) *Water Treatment Principles and Design*, John Wiley & Sons, New York.
103. Muirhead, R. W., Davies-Colley, R. J., Donnison, A. M., Nagels, J. W. (2004). Faecal bacterial yields in artificial flood events: Quantifying in-stream stores, *Wat. Res.*, **38**, 1215-1224.
104. MWDSC and JMM (Metropolitan Water District of Southern California and James M. Montgomery Consulting Engineers) (1992) *Pilot Scale Evaluation of Ozone and Peroxone*, AWWARF and AWWA, Denver, CO.
105. Nagels, J. W., Davies-Colley, R. J., Donnison, A. M., Muirhead, R. W. (2002) Faecal contamination over flood events in a pastoral agricultural stream in New Zealand, *Wat. Sci. Tech.*, **45** (12), 45-52.
106. Neta, P., Huie, R.E., Ross, A. B. (1988) Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 1027-1284.
107. Nieminski, E. C., Ongerth, J. E. (1995) Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration, *Jour. of the American Water Works Association*, **87**(9), 96-106.
108. OECD, WHO (2003) *Assessing Microbial Safety of Drinking Water*, IWA Publishing
109. OECD (1982) Eutrophication of waters, *Monitoring, assesement and control*, Paris.
110. Pedahzur, R., Lev, O., Fattal, B., Shuval, H. (1995) The Interaction of Silver Ions and Hydrogen Peroxide in the Inactivation of *Escherichia-Coli*: A Preliminary Evaluation of a New Long Acting Residual Drinking Water Disinfectant, *Wat. Sci. Tech.*, **31**(5-6), 123-129.
111. Pedahzur, R., Katzenelson, D., Barnea, N., Lev, O., Shuval, H., Fattal, B., Ulitzur, S. (2000) The efficacy of long-lasting residual drinking water disinfectants based on hydrogen peroxide and silver, *Wat. Sci. Tech.*, **42**(1-2), 293-298.
112. Pera-Titus, M., Garcia-Modina, V., Banös, M., A., Giménez, J., Esplugas, S. (2004) Degradation of Chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B: Environ.*, **47** (4), 219-256.
113. Pereira, G., Huck, P. M., Anderson, W. A. (1996). A Simplified Kinetic Model for Predicting Peroxone Performance for Geosmin Removal in Full-Scale Processes, *AWWA Water Quality Technology Conference; Part I*. New Orleans, L. A.
114. Pérez, H. M., Peñuela, G., Maldonado, I. M., Malato, O., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. (2006) Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation process, *Appl. Catal. B: Environ.*, **64**, 272-281.
115. Petrović, O., Gajin, S. (2000) Mikrobiološki aspekti u kontroli kvaliteta voda, u knjizi *Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom* (Ed. Dalmacija, B. i Ivančev-Tumbas, I.), *Water Workshop 2000*, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
116. Rashes, D., Dietrich, A., Hoehn, R., Parker, B. (1995) The influence of growth conditions on odor-compound production by two chrysophytes and two cyanobacteria, *Wat. Sci. Tech.*, **31**(11), 165-172.



117. Rashash, D., Hoehn, R., Dietrich, A., Grizzard, T., Parker, B. (1996) Identification and Control of Odorous Algal Metabolites, AWWA Research Foundation and American Water Works Association.
118. Reckhow, D. A., Singer, P. C. (1984) Removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation, *Jour. American Water Works Association*, **76**(4), 151.
119. Reckhow, D. A., Singer, P.C., Malcolm, R. L. (1990) Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environmental Science & Technology*, **24**(11), 1655-1664.
120. Reckhow, D. A., Edzwald, J. K., Tobiason, J. E. (1991) Ozone as an Aid to Coagulation and Filtration: The Role of Polyelectrolytes, *AWWA Ann. Conf.*, Philadelphia, Pa.
121. Regnier, Z. R., Scott, B. F. (1975) Evaporation rates of oil components, *Environ. Sci Technol*, **9**, 469-472.
122. Reynolds, T. D., Richards, P. A. (1996) *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed., PWS Publishing Company, Boston, MA.
123. Rončević, S. (2005) Dezinfekcija metalnim jonima-bakar i srebro, u knjizi *Dezinfekcija vode* (Ed. Dalmacija, B., Agbaba, J., Klašnja, M.), *Water Workshop 2005*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
124. Rosen, B., MacLeod, B., Simpson, M. (1992) Accumulation and release of geosmin the growth phases of *Anabaena circinalis* (Kutz.) Rabenhorst, *Wat. Sci. Tech.*, **25**(2), 185-190.
125. Saadoun, I., Schrader, K., Blevins, W. (2001) Environmental and nutritional factors affecting geosmin synthesis by *Anabaena sp.*, *Wat. Res.*, **35**(5), 1209-1218.
126. Sawzer, C. N. (1947) Fertilization of lakes by agricultural and urban drainage, *New England Water Works Assoc. J.*, **61**, 109-127.
127. Schneider, O. D., Nickols, D., Lehan, E.R. (1991) Dissolved Air Flotation and Polyaluminium Chloride: An Effective, Economical Combination, *Proceedings of the 1991 AWWA Annual Conference*, Philadelphia, PA.
128. Schneider, O. D., Tobiason, J. E. (2000) Preozonation effects on coagulation, *J. AWWA*, **92**(10), 74-87.
129. Schöller, C.E.G., Gürtler, H., Pedersen, R., Molin, S., Wilkins, K. (2002) Volatile metabolites from actinomycetes, *J. Agr. Food Chem*, **50**(9), 2615-2621.
130. Schulz, S., Fuhlendorff, J., Reichenbach, H. (2004) Identification and synthesis of volatile released by the myxobacterium *Chondromyces crocatus*, *Tetrahedron*, **60**(17), 3863-3872.
131. Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., Hart, E. J. (1984) Formation of ozone in the reaction of  $O_3^-$  and the decay of the ozonide ion radical at pH 10-13, *J. Phys. Chem.*, **88**, 269-273.
132. Sehested, K., Corfitzen, H., Holcman, J., Fischer, CH, Hart, EJ. (1991) The primary reaction in the decomposition of ozone in acidic aqueous solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1589-1596.
133. Sehested, K., Corfitzen, H., Holcman, J., Hart, EJ. (1998) On the mechanism of the decomposition of acidic  $O_3$  solutions, thermally or  $H_2O_2$ -initiated, *J. Phys. Chem.*, **102**, 2667-2672.
134. Shawwa, A. R., Smith, D. W. (2000) Kinetics of microcystin-LR oxidation by ozone, *Ozone Sci. Eng.*, **23**, 161-170.

135. Shuval, H., Fattal, B., Nassar, A., Lev, O., Pedahzur, R. (1995) The study of the Synergism between Oligodynamic Silver and Hydrogen Peroxide as a Long-Acting Water Disinfectant, *Water Supply*, **13**(2), 241-251.
136. Singer, P.C., Reckhow, D. A. (1999) Chemical oxidation, in *Water quality and treatment* 5<sup>th</sup> edn., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, NY.
137. Singer, P. C., Liang, L. (2004) Coagulation of natural organic material: effects on speciation of halogenated disinfection by-products, *Water Supply* **4**(4), 245–250.
138. Skjelkvåle, B. L., Mannio, J., Wiklander, A., Andersen, T. (2001) Recovery from acidification of lakes in Finland, Norway and Sweden 1990-1999., *Hydrology and Earth System Sciences* **5**, 327-337.
139. Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Summers, R.S. (1988) *Activated carbon for water treatment* 2<sup>nd</sup> edn. of Sontheimer, H., Frick, B., Fetting, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. (1985) Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe.
140. Staehelin, J., Hoigné, J. (1982) Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.
141. Staehelin, J., Bühler, RE., Hoigné, J. (1984) Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO<sub>4</sub> as chain intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999-6004.
142. Stettler, R., Courbat, R., von Gunten, U., Kaiser, H-P., Walther, J-L., Gaille, P., Jordan, R., Ramseirer, S., Revelly, P. (1998) Utilisation de l'ozone pour le traitement des eaux potables en Suisse, *Gas Wasser Abwasser*, **78**, 76-890.
143. Sugiura, N., Nakano, K. (2000) Causative microorganisms for musty odor occurrence in the eutrophic Lake Kasumigaura, *Hydrobiologia* **434**(1-3), 145-150.
144. Suffet, I. H., Khiari, D., Bruchet, A. (1999) The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol, *Wat. Sci. Tech.*, **40**(6), 1-13.
145. Sukenik, A., Teltch, B., Wachs, A. W., Shelef, G., Nir, I., Levanon, D. (1987) Effects of oxidants on microalgal flocculation, *Wat. Res.* **21**, 533-539.
146. Svirčev, Z. (2001) Biološki aktivne materije mikroalgi: toksini, u knjizi *Kontrola kvaliteta voda* (Ed. Dalmacija, B. i Ivančev-Tumbas, I), *Water Workshop 2001*, Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Univerzitet u novom Sadu, Novi Sad.
147. Škunca-Milovanović, S., Feliks, R., Đurović, B. (Ed.) (1990) Voda za piće, standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, *Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, NIP „Privredni pregled”, Beograd.*
148. Tamaš, Z. (2002) Adsorpcija na aktivnom uglju, u knjizi *Prirodne organske materije u vodi* (Ed. Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas I.), *Water Workshop 2002*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
149. Tennant, F. M. (2004) Activation and Use of Powdered Activated Carbon for Removing 2-methylisoborneol in Water Utilities, *A dissertation presented to the graduate school of the University of Florida in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy*, University of Florida.
150. Tobiason, J. E., Edzwald, J. K., Schneider, O. D., Fox, M. B., Dunn, H. J. (1992) Pilot Study of the Effects of Ozone and PEROXONE on In-Line Direct Filtration, *J. AWWA*, **84**(12), 72-84.

151. Tomiyasu, H., Fukutomi, H., Gordon, G. (1985) Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution, *Inorg. Chem.*, **24**, 2962-2966.
152. Tranvik, L. (2003) Microbial and photochemical degradation of dissolved organic matter, Extended abstract submitted to the *Workshop on Changes in Quality and Quantity of dissolved NOM; Causes and Consequences*, Atna 21-23.
153. Trapido, M., Veressinina, J., Munter, R. (1994) Ozonation and AOP treatment of phenantrene in aqueous solution, *Ozone Sci. Eng.*, **16**, 475-485.
154. Tucker, C. S. (1984) Carbon dioxide in T. L., *For Fish Farmers* 84-2, Mississippi Cooperative Extension Service.
155. USEPA (1989) *Technologies for Upgrading Existing or Designing New Drinking Water Treatment Facilities*, EPA/625/4-89/023, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
156. USEPA (1999) *Guidance Manual for Compliance with the Interim Enhanced Surface Water Treatment Rule: Turbidity Provisions*, EPA 815-R-99-010, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
157. USEPA (1999a) *EPA Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*, EPA 815-R-99-014, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
158. USEPA (1999b) *Microbial and disinfection byproducts rules*: EPA-815-R-99-012, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
159. USEPA (1999c) Turbidity Through the Treatment Process, in *Guidance Manual for Compliance with the Interim Enhanced Surface Water Treatment Rule: Turbidity Provisions*, EPA-815-R-99-010, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
160. USEPA (2000) *Nutrient Criteria Technical Guidance Manual. Lakes and Reservoirs*, EPA 822-B00-001, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
161. USEPA (2003) *Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule*, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
162. USEPA (2004) Part 11-Taste, odour and related aesthetic problems, in *The Microbiology of Drinking Water*, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
163. USEPA (2006) *Initial distribution system evaluation guidance manual, For the final stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule*, EPA 815-B-06-002, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
164. USEPA (2006a) *Source water monitoring guidance manual for public water systems, For the final long term 2 enhanced surface water treatment rule*, EPA 815-R06-005, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
165. US National Research Council (1985) Oil in the sea. Inputs, fates, and effects, *National Academy Press*, 587, Washington DC.
166. Utkilen, H., Froshaug, M. (1992) Geosmin production and excretion in a planktonic and benthic *Oscillatoria*, *Wat. Sci. Tech.*, **25**(2), 199-206.
167. Uytendaal, A. (2003) Lakes Sorell and Crescent: Ecological Modelling. Integrated and multi-disciplinary approach to the rehabilitation of Lakes Sorell and Crescent; in *Rehabilitation of Lakes Sorell and Crescent Report Series No 40*; Inland Fisheries Service.

168. U.S. Army Corps of Engineers (2003) Water Quality Requirements of EM 1110-2-503, in *Design of Small Water Systems*.
169. van Breemen L., Dits, J., Ketelaars, H. (1992) Production and reduction of geosmin and 2-methylisoborneol during storage of river water in deep reservoirs, *Wat. Sci. Tech.*, **25**(2), 233-240.
170. Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G. (1948) *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam.
171. Veselinović, D., Gržetić, I., Đarmati, Š., Marković, D. (1995) *Stanja i procesi u životnoj sredini*, I knjiga, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd.
172. Vollenweider, R.A. (1968) Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication, OECD, Paris. Tech. Rpt. DA 5/SCI/68.27, 250.
173. von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Wat. Res.*, **37**, 1443-1467.
174. Zaitlin, B., Watson, R. S. (2006) Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: Myths, tenets and truths, *Wat. Res.* **40**, 1741-1753.
175. Wasterhoff, P., Rodriguez-Hernandez, M., Baker, L., Sommerfeld, M. (2005) Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs, *Wat. Res.* **39**, 4899-4912.
176. White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., Singer, P. C. (1997) Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance, *Jour. American Water Works Association*, **89**(5), 64.
177. White, C. (1999). *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*, 4<sup>th</sup> edn. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, Inc.
178. WHO (1990) *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, World Health Organisation, Geneva.
179. WHO (2003) Atrazine in drinking water, Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*, World Health Organisation, Geneva.
180. WHO (2004) *Guidelines for Drinking-water Quality*, 3<sup>rd</sup> edn., Vol. 1, Recommendations, World Health Organisation, Geneva.
181. Yagi, M., Nakashima, S., Muramotos, S. (1988) Biological degradation of musty odor compounds, 2-MIB and geosmin, in a bio-activated carbon filter, *Wat. Sci. Tech.*, **20**(8/9), 255-260.
182. Yao, C.C.D., Haag, W.R. (1991) Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Wat. Res.*, **25**, 761-773.
183. Younes, M., Galal-Gorchev, H. (2000) Pesticides in drinking water-A Case Study, *Food and Chemical Toxicology*, **38**, S87-S90.

## BIOGRAFIJA



Mr Milena Bečelić je rođena 19. jula 1971. godine u Indiji. Osnovnu školu je završila u Indiji, a Srednju medicinsku školu u Novom Sadu. Diplomirala je 1998. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, odsek hemija, smer diplomirani hemičar sa prosečnom ocenom u toku studija 7.85. Specijalistički rad na temu «Uklanjanje prirodnih orhanskih materija iz podzemne vode pomoću makroporoznih jonoizmenjivačkih smola» odbranila je 2001. godine na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Institut za hemiju, PMF, na kojoj je od 1999. godine stalno zaposlena. Magistarski rad na temu „Metodologija projektovanja monitoringa otpadnih voda i katastra postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda“ odbranila je 2003. godine. U zvanje asistenta za užu naučnu oblast Zaštita životne sredine izabrana je 2005. godine. Kao asistent drži vežbe iz: Monitoringa životne sredine i Upravljanja kvalitetom i resursima za studente četvrte godine smeru Kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom i vežbe iz Hemijske tehnologije zaštite životne sredine za studente treće godine PMF-a, smer diplomirani ekolog-zaštita životne sredine.

Pored odbranjene magistarske teze, koautor i autor je u trinaest poglavlja u knjigama; monografiji od nacionalnog značaja; četiri rada saopštena na skupu međunarodnog značaja; sedam radova objavljenih u časopisu od nacionalnog značaja; trideset i četiri rada saopštena na skupu nacionalnog značaja; jednog rada saopštenog na skupu nacionalnog značaja štampanog u izvodu. Kao saradnik na projektu učestvovala na devetnaest projekata i tri projekta realizovana u međunarodnoj saradnji.

Novi Sad, 19. 04. 2007.

Milena Bečelić

---



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija

VR

Autor: Milena Bečelić

AU

Mentor: dr Božo Dalmacija, red. profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Uticaj ozona na uklanjanje zagađujućih materija iz površinske vode procesima koagulacije, flokulacije i adsorpcije

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2007.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (10/160/183/45/75/-/-)

(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: hemija

NO



Naučna disciplina: zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: ozonizacija, vodonik-peroksid, srebro, koagulacija, adsorpcija, mutnoća vode, mikroorganizmi, geosmin, pesticidi, ukupni ugljovodonici, mineralna ulja

PO

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod: U radu je izvršena karakterizacija sirove (površinske) vode na lokalitetima: akumulaciono jezero, nizvodna deonica do izvorišta namenjenog za vodosnabdevanje, na lokalitetu samog izvorišta i na ulazu u poluindustrijsko istraživačko postrojenje. Ustanovljene su sledeće karakteristike sirove vode: eutrofne karakteristike akumulacionog jezera u vremenskom periodu od kraja juna do sredine septembra meseca; fekalna zagađenost deonice od akumulacionog jezera do izvorišta namenjenog za vodosnabdevanje; veliki raspon temperature u toku godine (4-19°C); niske vrednosti mutnoće vode u najvećem delu godine uz povremen i kratkotrajan izrazit porast ovog parametra (<1 NTU do >90 NTU); promena sadržaja organskih materija u vodi (izraženih preko potrošnje kalijum-permanganata u kiseloj sredini i UV apsorpcije na 254 nm); izražen potencijal za formiranjem nusprodukata dezinfekcije (THM) u toku obilnih padavina.

Na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju izvršeno je ispitivanje različitih tehnoloških varijanti pripreme vode za piće iz površinske vode namenjene vodosnabdevanju uz primenu savremenih tehnoloških rešenja i adekvatnog tretmana u slučaju ekscesa izazvanih ljudskom aktivnošću.

Primenjenim tretmanom vode procesima ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju zadovoljena je primarna funkcija redukcije opterećenja vode pre odlaska na završno bistrenje procesom filtracije. Ustanovljeni su najvažniji faktori uticaja na mutnoću vode nakon primenjenih procesa: vrsta koagulanata (najbolji efekti postignuti primenom  $Al_2(SO_4)_3$  i  $FeCl_3$ ) i primenjena doza ozona (pozitivan, mikroflokulacioni efekat ozona postignut pri primenjenim dozama ozona od 0,5-1,0  $mgO_3/l$ ). Izračunato je da su pri primeni  $Al_2(SO_4)_3$  kao koagulacionog sredstva dvomedijumski filteri namenjeni završnom bistrenju vode imali najduži filtracioni ciklus. Srednje vrednosti količine uklonjene mutnoće su 2,5-3,5 puta veće u odnosu na ove vrednosti dobijene pri primeni ostalih koagulanata u fazi koagulacije vode. Značaj primenjenog procesa ozonizacije (doze ozona) uočen je i sa aspekta smanjenja sadržaja prekursora formiranja THM.

Ispitivanjem efekta predtretmana vode procesom ozonizacije, primenom vodonik-peroksida i komercijalnog preparata koji u svom sastavu sadrži 25%  $H_2O_2$  + 0,05% Ag u ozoniranu vodu u cilju redukcije broja mikroorganizama uočeni su pozitivni efekti na  $\log_{10}$  inaktivacije pri dozama ozona >0,5  $mgO_3/l$  (u slučaju sporogenih sulfitoredukujućih klostridija) i viših vrednosti odnosa  $H_2O_2/O_3$  i  $H_2O_2+Ag/O_3$  (u slučaju ukupnog broja aerobnih organotrofnih bakterija). Prednost primene preparata koji u svom sastavu sadrži 25%  $H_2O_2$  + 0,05% Ag u ozoniranu vodu ogleda se u većem kapacitetu eliminacije mikroorganizama i pri kraćem hidrauličkom vremenu zadržavanja vode.

Analizom frekvencije pojavljivanja jedinjenja koje prouzrokuje nepoželjan miris vode (geosmin) nakon primenjenih procesa ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije ustanovljena je najmanja frekvencija pojavljivanja ovog jedinjenja (10% od ukupnog broja analiziranih uzoraka) u vodi nakon procesa ozonizacije i njegova potpuna redukcija primenom koagulanta  $\text{FeCl}_3$  u fazi koagulacije vode.

Pri simulaciji ekscenčnih situacija na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju (doziranje sintetičkih organskih jedinjenja pesticida i nafte) utvrđeno je da se primenom procesa ozonizacije-koagulacije-flokulacije-sedimentacije-filtracije uz dodatak AUP u fazi koagulacije vode postiže redukcija lindana u vodi za 97%, atrazina 99%, ukupnih ugljovodonika 91% i mineralnih ulja 89%.

Svi rezultati dobijeni u toku istraživanja na poluindustrijskom istraživačkom postrojenju posmatrani sa aspekta optimizacije tehnoloških uslova pripreme vode za piće i varijabilnog kvaliteta površinske vode ukazuju na prvom mestu na neophodnost primene procesa ozonizacije vode i pozitivan efekat unapređenih procesa oksidacije u fazi pripreme vode za dalju obradu, kao i na značaj primenjene vrste koagulanta i aktivnog uglja u prahu u fazi koagulacije i flokulacije vode.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 16.06.2005. godine

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Zagorka Tamaš, redovan profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Božo Dalmacija, redovan profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Mile Klašnja, redovan profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS  
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Milena Bečelić

AU

Mentor: dr Božo Dalmacija, full Professor

MN

Title: Effect of ozone on pollutants removal in surface water by coagulation, flocculation and adsorption processes

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2007.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (10/160/183/45/75/-/-)

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Chemistry

SF

Scientific discipline: Environmental protection

SD

Subject/Key words: ozonization, hydrogen-peroxide, silver, coagulation, adsorption, water turbidity, microorganisms, geosmin, pesticide, total hydrocarbons, mineral oil

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD Note:

Abstract: The paper presents the characterisation of raw (surface) water at the following sites: accumulation lake, downstream section from the water supply well field at the very site of the well field and at the entrance into pilot plant. The following raw water characteristics have been determined: eutrophic properties of accumulation lake within the time frame from the end of June to the middle of September; faeces pollution of the section from the accumulation lake to the water supply well field; a wide range of temperature during the year (4-19°C); low values of water turbidity during the largest part of the year, with occasional and short-term emphasised growth of this parameter (<1 NTU to >90 NTU); change in the content of natural organic matters in water (expressed through potassium permanganate consumption in acid environment and UV absorption at 254 nm); expressed potential for disinfection by-products (THM) creation during high rainfall levels.

Study of different technological options for drinking water preparation from surface water designated to water supply with application of the latest technological solutions and adequate treatment in cases of accidents caused by human activities has been carried out at the pilot plant.

The water treatment composed of ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration applied at the pilot plant satisfied the primary function of reduction of water load prior to departure to the final clarification in filtration process. The most significant factors affecting water turbidity after the applied processes have been determined: type of coagulant (the best effects have been obtained by application of  $Al_2(SO_4)_3$  and  $FeCl_3$ ) and the applied ozone dose (positive, micro-flocculation effect of ozone has been obtained with the applied ozone doses of 0,5-1,0  $mgO_3/l$ ). It has been calculated that two-media filters designated to final water clarification had the longest filtration cycle when  $Al_2(SO_4)_3$  was used as coagulation means. Medium values of quantity of the eliminated turbidity are 2,5-3,5 times higher in comparison to these values obtained when others coagulants were used in the water coagulation phase. The significance of the applied ozonization process (ozone dose) has also been found from the aspect of reduction of THM generation precursor contents.

Investigation of effects of water pre-treatment with ozonation process and application of hydrogen-peroxide and commercial preparation containing 25%  $H_2O_2$  + 0,05% Ag in ozonized water aiming at reduction of micro-organisms count showed positive effects on  $\log_{10}$  inactivation when >0,5  $mgO_3/l$  doses of ozone were used (in case of sulphito-reducing clostridia) and higher values of  $H_2O_2/O_3$  and  $H_2O_2+Ag/O_3$  ratio (in case of total aerobic organotrophic bacteria count). The advantage of application of the preparation containing 25%  $H_2O_2$  + 0,05% Ag in ozonized water is reflected in higher microorganisms elimination capacity and shorter hydraulic retention time.

The analysis of occurrence frequency of compounds causing unpleasant water odour (geosmin) after the applied ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration processes showed that the lowest occurrence frequency for this compound (10% of the total number of the analysed samples) in water after ozonisation process and its total reduction after the application of FeCl<sub>3</sub> coagulant in water coagulation phase.

In simulation of accidents at pilot plant (dosing of synthetic organic compounds of pesticides and oil) it was found that reduction of lindane in water for 97%, atrazine for 99%, total hydrocarbons for 91% and mineral oils for 89% is accomplished with application of the ozonation-coagulation-flocculation-sedimentation-filtration processes with addition of AUP in the phase of water coagulation.

All the results that have been obtained during the researches at pilot plant have been considered from the aspect of optimisation of technological conditions of drinking water preparation and variable surface water quality point primarily to the necessity of application of water ozonation process and positive effect of the improved oxidation processes in the phase of water preparation for further processing as well as to the significance of the applied type of coagulant and active powder charcoal in water coagulation and flocculation phase.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 16.06.2005.

ASB

Defended:

DE

Thesis defend board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: Dr. Zagorka Tamaš, Full Professor, Faculty of natural sciences & mathematics Novi Sad

Member: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of natural sciences & mathematics Novi Sad, mentor

Member: Dr. Mile Klačnja, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad