



Prirodno-matematički fakultet,
Departman za hemiju, biohemiju
i zaštitu životne sredine



Različiti pristupi monitoringu otpadnih voda

Dr Jasmina Agbaba



Water Workshop 2011

Page 1

Značaj monitoringa kvaliteta otpadnih voda

obezbeđivanje
usaglašenosti sa
legislativama

- ispuštanje tretiranih efluenata u prirodne vodotoke
- kontrola efikasnosti postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda

prevencija hazarda

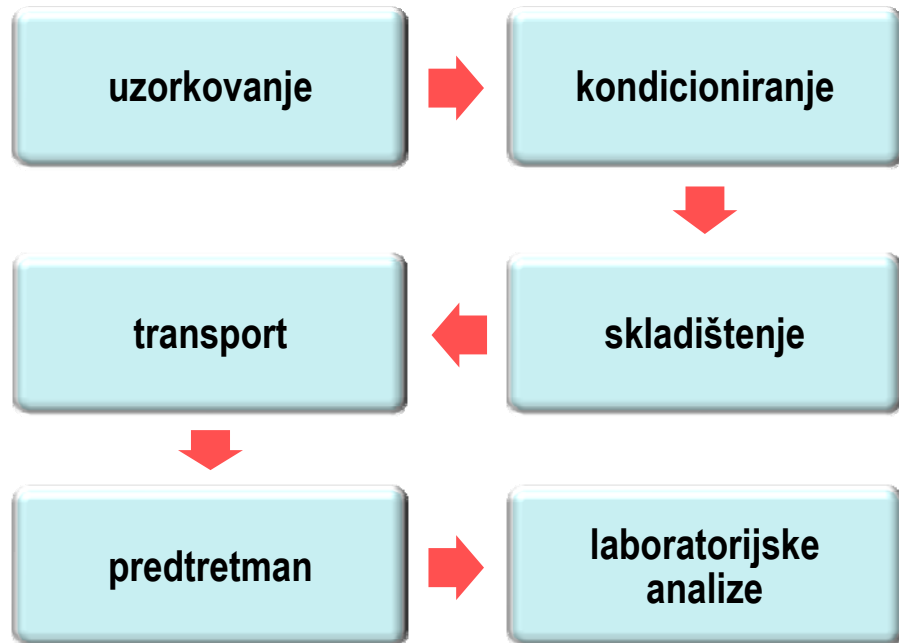
- zaštita biološkog tretmana od šok toksičnog opterećenja
- u cilju prevencije toksičnih efekata na recipijent

unapređenje
naučnog znanja

- zaštita životne sredine od hemikalija
- smanjenje sanitarnog rizika po ljudsko zdravlje

Različiti razlozi sprovođenja monitoringa otpadnih voda zahtevaju i različite pristupe istom.

- Najpopularnije metode
 - *sukcesivne procedure*
- Primena klasične procedure
 - *preporučena ili čak*
 - *uslovljena u zvaničnim dokumentima koji se odnose na monitoring.*



- Informacija o kvalitetu efluenta
 - *odnosi se na dati momenat kada je sprovedeno uzorkovanje i*
 - *ne omogućava dobijanje kontinualne, povratne informacije o kvalitetu otpadnih voda.*

Danas postoji nekoliko pristupa za monitoring parametara:

↪ ***direktna merenja***

↪ ***surogat parametri***

↪ ***maseni bilans***

↪ ***izračunavanje***

↪ ***emisioni faktori***

Izbor pristupa zavisi od:

- *verovatnoće prekoračenja GVE,*
- *posledica prekoračenja GVE,*
- *potrebne preciznosti,*
- *troškova,*
- *jednostavnosti,*
- *brzine,*
- *pouzdanosti i dr.*

Odabrani pristup za monitoring parametara treba da je pogodan za formu u kojoj komponente mogu biti emitovane.

U onim slučajevima u kojima upotreba surogat parametara pruža jednako dobar opis stvarne emisije kao direktna merenja emisije, treba preispitati neophodnost za direktnim merenjem.



Upotreba surogat parametara, prenosi teret nesigurnost i sledljivost na merenje nekoliko drugih parametra i na validaciju modela.

Ovaj model može da bude jednostavna linearna veza, slična onoj koja se koristi sa masenim bilansom ili emisionim faktorima.

Odnos između korišćenih metoda i parametara od interesa treba da bude demonstriran i dobro dokumentovan.

Nacionalni i međunarodni propisi često nameću zahteve za pristup koji može da se koristi za neku određenu aplikaciju.

Izbor takođe može biti preporučen u tehničkim smernicama, npr. u referentnim dokumenatima za najbolje dostupne tehnike.

Full title	BREF code
Reference Document on Best Available Techniques for Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Reference Document on the General Principles of Monitoring	MON
Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins	TAN
Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry	GLS
Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry	PP
Reference Document on Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel	I&S
Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems	CV
Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries	NFM
Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry	TXT
Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Reference Document on Best Available Techniques in the Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industry	FM
Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry	SF
Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage	ESB
Reference Document on Best Available Techniques on Economics and Cross-Media Effects	ECM
Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants	LCP
Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals	STM
Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries	WT
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Ammonia, Acids and Fertilisers)	LVIC-AAF
Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration	WI
Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Polymers	POL

Pristup monitoringu koji će biti usvojen u skladu sa monitoring programom može biti izabran, predložen ili naveden/preporučan za primenu od strane:

- *nadležnih organa* - uobičajena procedura,
- *operatera* - obično predlog koji tek treba da bude odobren od strane nadležnih organa,
- *eksperta* - obično nezavisni konsultant koji može predložiti pristup monitoringu u ime operatera; ovaj predlog tek treba da bude odobren od strane nadležnih organa.



***Odluku o prihvatanju određenog pristupa
monitoringu donosi nadležni organ na osnovu
sledećih razmatranja:***



- ***Pogodnosti za svrhu primene***
 - da li je metod odgovarajući shodno cilju monitoringa, koja su ograničenja i kriterijumi za instalaciju?
- ***Zakonskih propisa***
 - da li je metod u skladu sa EU ili nacionalnim propisima?
- ***Objekata i stručnosti***
 - da li su objekti i ekspertize raspoloživi za sprovođenje monitoringa predloženim metodama (npr., tehnička oprema, iskustvo osoblja)?

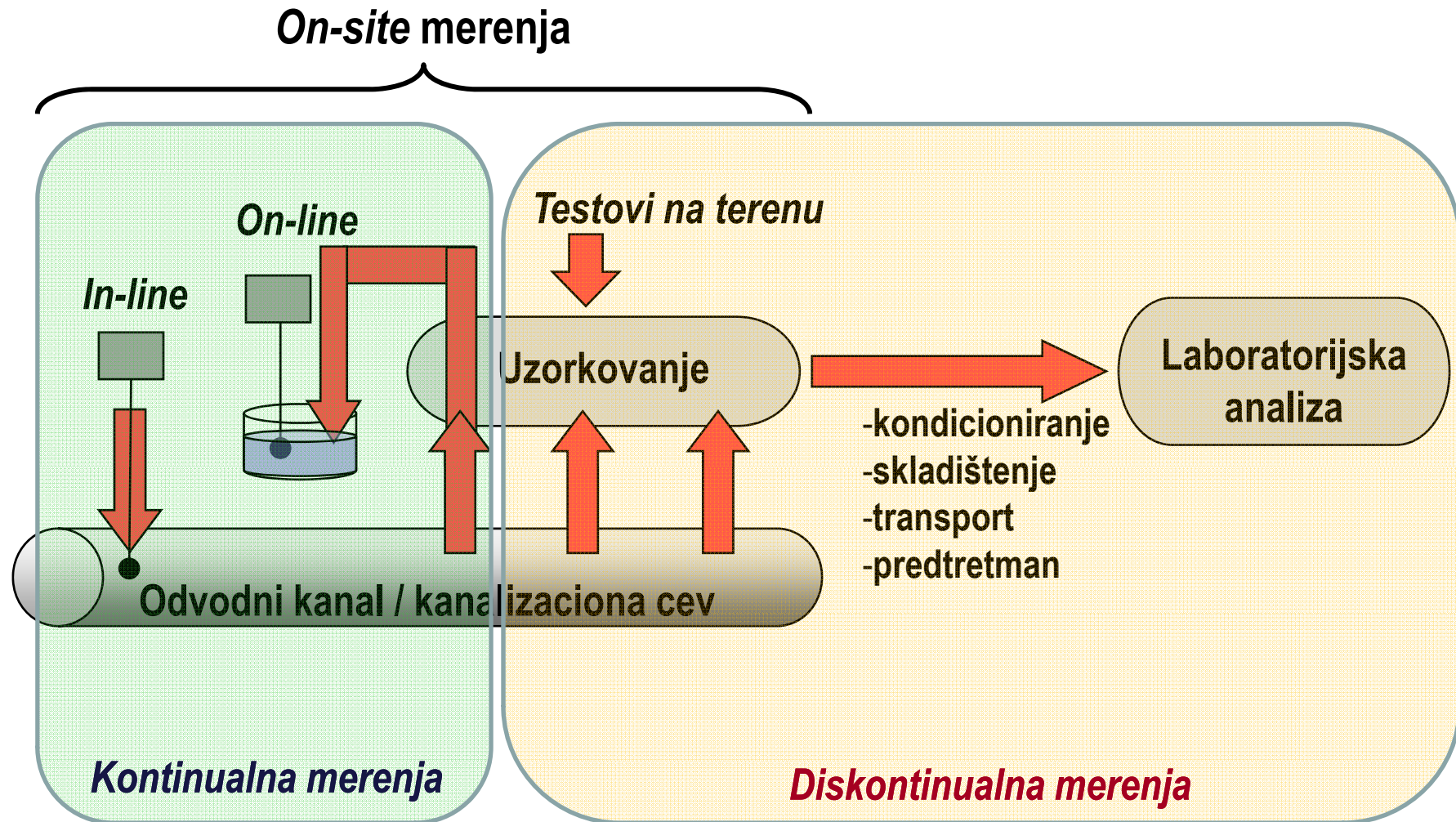
Direktna merenja

- Monitoring tehnike za direktno merenje - *specifično kvantitativno određivanje emitovanih jedinjenja na izvoru*, variraju u zavisnosti od aplikacija i mogu se uglavnom podeliti na dva tipa:

***kontinualni
monitoring***

***diskontinualni
monitoring***

Procedure merenja za monitoring kvaliteta odpadnih voda



Primeri

in-situ (in-line) merenja

- senzori
 - provodljivost,
 - temperatura,
 - oksido-redukциони potencijal,
 - mutnoća,
 - monitoring gasa razvijenog u kanalizacionom sistemu,
- biosenzori
 - BPK,
 - nitriti.

on-line merenja

- spektrofotometrijske metode
 - raznovrsne,
 - fleksibilne,
 - prilagodljive različitim postupcima,
 - minimalno održavanje i potrošnja reagenasa.
- dobija se kvantitativna informacija o prisustvu ili odsustvu ciljnog analita na osnovu merenja apsorbancije na određenoj talasnoj dužini

Diskontinualne monitoring tehnike:

1) analiza uzoraka na terenu (*on-site off-line* merenja) i 2) u laboratoriji.

Shodno načinu uzorkovanja i analize ove tehnike se dalje mogu klasifikovati kao:

- ***Instrumenti koji se koriste za periodične kampanje***

prenosni, podesivi na mernoj lokaciji, uzorak se analizira *in-situ*, pogodni za proveru i za kalibraciju.

- ***Laboratorijske analize uzoraka uzetih iz fiksnih, in-situ, on-line uzorkivača***

zapremina uzorka proporcionalna vremenu ili protoku.

- ***Laboratorijske analize trenutnih uzoraka***

uzorak reprezentativan samo za vreme u kome je uzet.



Kontinualne monitoring tehnike imaju prednost u odnosu na diskontinualne tehnike merenja

- *pružaju veći broj podataka*
- *daju brz odgovor*
- *podaci su statistički pouzdaniji*
- *mogu da istaknu periode nepovoljnih operacionih uslova*
- *pogodnije su u svrhu kontrole i evaluacije procesa.*

relevantnu kontrolu procesa obrade otpadne vode nije moguće zamisliti bez kontinualnog monitoringa

Kontinualne monitoring tehnike mogu imati i neke nedostatke:

- *visoka cena,*
- *smanjena osetljivost usled čega ne mogu biti od velike koristi za veoma stabilne procese,*
- *tačnost on-line analizatora procesa može biti manja od diskontinualnih laboratorijskih analiza,*
- *promene i nadogradnje postojećeg kontinualnog monitoringa mogu biti teške ili čak nepraktične.*



Kada se razmatra korišćenje kontinualnog monitoringa smatra se dobrom praksom da se uzmu u obzir sledeći faktori*:

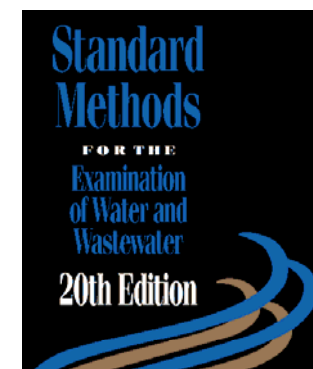
- kontinualni monitoring može biti zakonska obaveza za sektor;
- kontinualni monitoring se može dati kao deo BAT tehnika za sektor;
- potreban nivo merne nesigurnosti;
- lokalni faktori mogu podstaći upotrebu kontinualnog monitoringa;
- poverenje javnosti (obično je veće kada se koristi kontinualni monitoring);
- ponekad je kontinualni monitoring najekonomičnija opcija (npr. za kontrolu procesa);
- stepen rizika po životnu sredinu vezan za emisiju otpadnih voda;
- verovatnoća periodičnih poremećaja;
- mogućnost kontrole ili ublažavanja vanredne emisije otpadnih voda;
- dostupnost opreme za kontinualno merenje;
- uslovi za određivanje ukupnog opterećenja;
- pouzdanost opreme za kontinualni monitoring;
- zahtevi za trgovinu emisijom;
- mogućnost sistema da brzo reaguje na osnovu podataka kontinualnog monitoringa.

**BREF-Reference Document on the General Principles of Monitoring, july 2003.*

Direktna merenja bi trebala biti izvedena u skladu sa standardima za diskontinualna ili kontinualna merenja



GVE i povezane procedure za procenu usaglašenosti obično su zasnovane na standardnim metodama.



- Ako se nestandardizovane metode merenja još uvek koriste za određivanje emisije, merenje se može vršiti
 - *u skladu sa nacrtom standarda i smernica u praksi ili*
 - *u skladu sa opšte prihvaćenom praksom merenja.*



Kontinualno merenje emisije
određene supstance

- *neophodno,*
- *pogodne tehnike nisu na raspolaganju*
- *ne mogu se koristiti iz tehničkih razloga*

***indikatorske
komponente***

- ***Indikatorske komponente*** su individualne hemijske supstance koje se javljaju u kvantitativnom nivou, a reflektuju određene fizičko-hemijske karakteristike grupe hemijskih supstanci kojoj pripadaju.

- Date karakteristike moraju biti relevantne za sudbinu i transport posmatrane grupe supstanci tokom tretmana vode i da omogućavaju procenu stepena uklanjanja istih.





Kampanjski monitoring

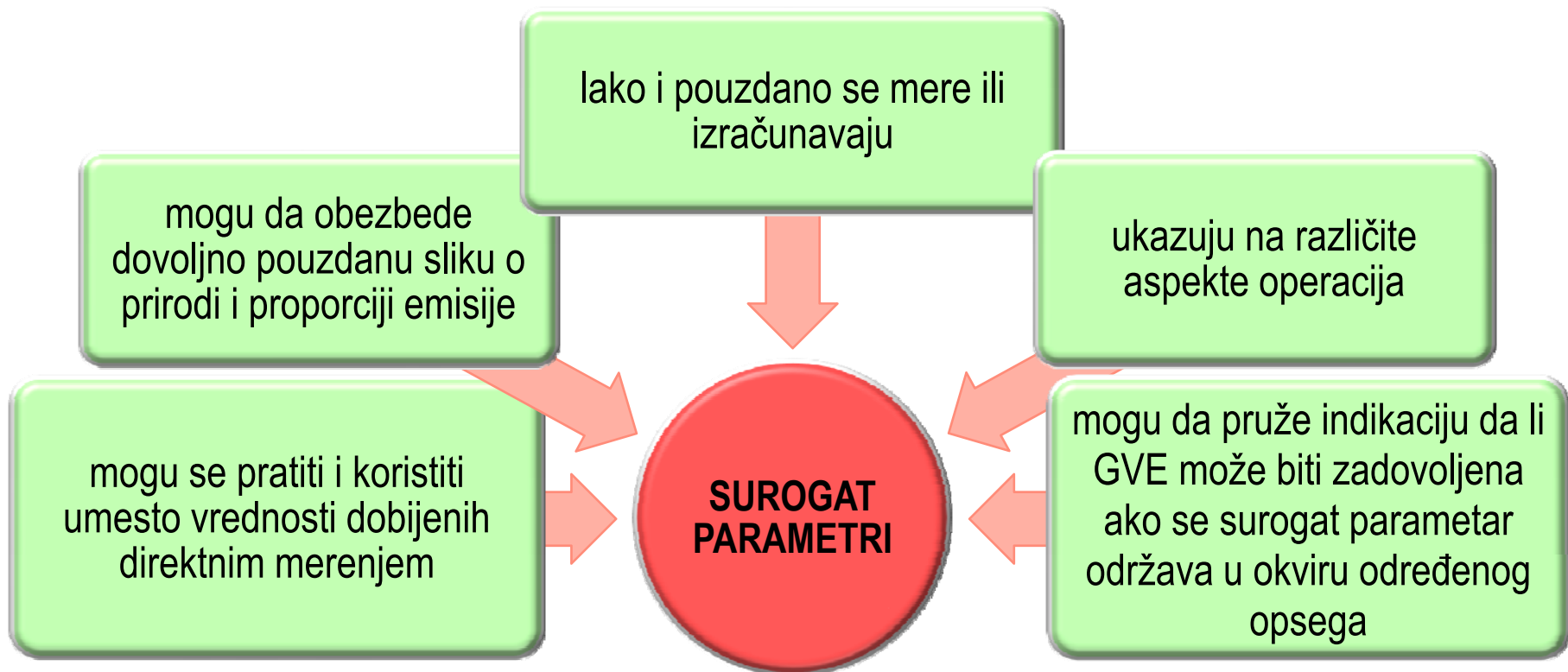
- Pruža više fundamentalnih informacija nego rutinski, dan-po-dan monitoring.
- Podrazumeva relativno detaljna, a ponekad i obimna i skupa merenja koja se obično ne mogu opravdati na redovnoj osnovi.

Kada se sprovodi?

- uvođenje i validovanje nove tehnike merenja;
- ispitivanje uzroka fluktuacije određenog parametra ili procena mogućnosti smanjenja raspona fluktuacije;
- definisanje surogat parametra i njegove veze sa procesnim parametrima ili drugim emisionim vrednostima;
- određivanje ili procena ekološkog uticaja emisije uključujući sprovođenje ekotoksikoloških analiza;
- pokretanje novog procesa bez prethodnog iskustva u vezi emisionih obrazaca;
- kada je potrebna preliminarna studija radi projektovanja ili unapređenja šeme prečišćavanja otpadnih voda i dr.

Surogat parametri

- Surogat parametri su merljive količine koje mogu biti usko povezane, direktno ili indirektno, sa konvencionalnim direktnim merenjima zagađujućih materija.



70-tih prvi radovi o surogat parametrima, sa posebnim kvantitativnim razmatranjima biorazgradljivosti i toksičnosti.

- BPK test kao surogat parametra za različite efluente koji sadrže
 - *biorazgradljive netoksične organske komponente*
 - *biološki razgradljive i*
 - *biološki nerazgradljive toksične organske komponente (Pitter i sar., 1974).*
- Potrošnja kiseonika
 - indeks biorazgradljivosti ili podložnosti tretmanu različitih organskih kontaminanata (*Helfgott i sar., 1977; Parker, 1982*),
 - parametar za određivanje toksičnosti metala (*Mowat, 1976*).

Ako je surogat parametar predložen za utvrđivanje vrednosti drugog parametra od interesa, njihov odnos mora biti pokazan, jasno identifikovan i dokumentovan.

Potrebna je evaluacija sledljivosti parametra na osnovu surogata.

Koraci definisanja surogat parametara (praćenje procesa obrade otpadnih voda)

1

- definisanje opštih operativnih uslova za svaki pojedinačni proces u okviru tretmana u skladu sa tehničkom specifikacijom za svaku operaciju

2

- za svaki jedinični proces definisanje surogat parametara koji demonstriraju merljivo uklanjanje pod normalnim operativnim uslovima i kvantifikuju specifično uklanjanje ($\Delta X = [X_{ulaz} - X_{izlaz}] / X_{ulaz}$)

3

- odabir odgovarajućih (održivih) surogat i operativnih parametara za svaki pojedinačan proces

4

- potvrda opštih operativnih uslova na postrojenju i stepena uklanjanja (ΔX) za odabrane surogat i operativne parametre

5

- redovno (dnevno, nedeljno) praćenje stepena uklanjanja (ΔX) odabranih surogat i operativnih parametara za svaki pojedinačni proces ili/i celokupan tretman

Paralelno:
*utvrđivanje prisustva i odabir indikatorskih komponenti u ulaznoj vodi
svake procesne jedinice*

- Za svaku odabranu komponentu u okviru pilot istraživanja određuje se efikasnost uklanjanja pri uobičajenim operativnim uslovima za svaki pojedinačni proces :

$$\Delta Y = [Y_{\text{ulaz}} - Y_{\text{izlaz}}] / Y_{\text{ulaz}}$$

- Broj indikatorskih komponenti: **3 - 6**
- Kriterijum: *“dobro uklanjanje” - komponente čija je efikasnost uklanjanja određenim procesom > 90%.*
- Na realnom postrojenju prati se *stepen uklanjanja (ΔY) odabranih indikatorskih komponenti* za svaki pojedinačni proces ili/i celokupan tretman, *na polugodišnjem ili godišnjem nivou.*

Surogat parametri

- *redovno praćenje*
- *adekvatno praćenje procesa obrade otpadnih voda*

Indikatorske komponente

- *periodično praćenje*
- *potvrda stepena uklanjanja različitih grupa jedinjenja*

Surogat parametar	Proces
Δ TOC	membranski bioreaktor
Δ UV	
Δ UV	ozonizacija i unapređeni procesi oksidacije (AOPs)
Δ boja	
Δ AOC	
Δ provodljivost	reversna osmoza



Surogat parametri mogu biti korisni za usaglašene ciljeve monitoringa ako:

su blisko i konstantno povezani sa direktnim vrednostima;

ih je ekonomičnije ili lakše pratiti od direktnih vrednosti, ili ako mogu da frekventnije pruže informacije;

su u stanju da budu u vezi sa navedenim ograničenjima;

se uslovi procesa kada je surogati dostupan poklapaju sa uslovima kada su obavezna direktna merenja;

dozvola omogućava korišćenje surogata za monitoring i propisuje vrstu/oblik surogat parametara;

je odobren za upotrebu, što podrazumeva da svaka dodatna merna nesigurnost zbog surogata mora biti beznačajna za regulatorne odluke;

je to pravilno opisano, uključujući periodične evaluacije i praćenja.

Moguće prednosti i nedostaci primene surogat parametara

Prednosti	Nedostaci
ušteta troškova - veća ekonomičnost	sredstva potrebna za kalibraciju naspram direktnih merenja
mogućnost dobijanje kontinualnijih informacija nego u slučaju direktnih merenja	
mogućnost praćenja više izlivnih mesta sa istim ili čak i manjim resursima	mogu da se obezbede relativna merenja, a ne apsolutne vrednosti
ponekad su merenja tačnija od merenja direktnih vrednosti	
daju rano upozorenje o mogućim narušenim uslovima ili abnormalnim emisijama	mogu biti validni samo za ograničene uslove procesa
manje ometanje procesa rada, nego u slučaju direktnih merenja	manje poverenje javnosti nego za direktna merenja
informacije dobijene na osnovu više direktnih merenja se mogu kombinovati, čime se dobija kompletnija i korisnija slika procesa rada	ponekad manje precizni od direktnih merenja
ispravka pogrešnih podataka monitoringa	ponekad se ne mogu koristiti za pravne svrhe

Različite kategorije surogat parametara

Kvantitativni surogati

- daju pouzdanu kvantitativnu sliku o emisiji mogu biti zamena za direktna merenja.

Kvalitativni surogati

- daju pouzdane kvalitativne informacije o sastavu emisije.

Indikativni surogati

- daju informacije o radu postrojenja ili procesa, a samim tim daju indikativne informacije o emisiji.

Primeri korišćenja kvantitativnih, kvalitativnih i indikativnih surogat parametara

Surogat parametar	Direktna merenja	Napomena	Referenca
Kvantitativni surogati			
TOC/HPK	određivanje pojedinačnih organskih komponenti	ušteda vremena i sredstava	<i>BREF*</i>
UV aps. na 254, 350 i 580 nm	TOC/HPK	kraće vreme analize, izvršena korekcija na sadržaj suspendovanih materija	<i>Matsché i Stumwöhler, 1996</i>
UV apsorbanacija na 254 nm	TOC, HPK, ukupne suspendovane materije	brza procena opštih parametara	<i>El Khorassani i sar., 1999; Thomas and Constant, 2004</i>
	HPK	kraće vreme analize, za određivanje HPK je potrebno 2h digestije	<i>Pons i sar., 2004</i>
ukupna UV aps. (200-600 nm)	HPK	kraće vreme analize	<i>Pons i sar., 2004</i>
UV apsorbanacija na 260 nm	HPK	kraće vreme analize	<i>Chevakidagarn, 2005</i>
HPK, UV aps. na 260 nm	BPK ₅	HPK se česti primenjuje kao surogat parametar za BPK ₅ uz primenu odgovarajućih korelacionih faktora, npr: $BPK_5 = 0,08HPK(HPK/UV_{260})^{0,23}$	<i>Ping, 1996</i>
UV aps. na 550 nm	određivanje sadržaja suspendovanih materija	merenjem UV apsorbanacije na 550 nm sirovog uzorka (bez filtracije) može se proceniti sadržaj suspendovanih materija	<i>Chevakidagarn, 2007</i>

Surogat parametar	Direktna merenja	Napomena	Referenca
Kvantitativni surogati			
ukupna UV apsorbanacija	BPK ₅	utvrđena je korelacija od $r^2=0,67$ za opseg BPK ₅ 5-115 mg/l, srednja vrednost greške određivanja 28,8%.	<i>Chevalier i sar., 2002.</i>
ukupni adsorbabilni organohalo-geni, AOX	određivanje pojedinačnih organohalogenata	adsorbabilni halogeni na aktivnom uglju	<i>BREF*</i>
kontinualno merenje prašine	određivanje sadržaja teških metala	pokazatelj za emisiju teških metala kod difuznog zagađenja površinskih voda	<i>BREF*</i>
Kvalitativni surogati			
elektroprovodljivost	merenje koncentracije pojedinih metalnih komponenti	primena u praćenju procesa precipitacije i sedimentacije	<i>BREF*</i>
mutnoća	merenje koncentracije pojedinih metalnih komponenti	primena u praćenju procesa precipitacije, sedimentacije i flotacije	<i>BREF*</i>
mutnoća	određivanje sadržaja suspendovanih/ nesuspendovanih materija	primena u praćenju procesa precipitacije, sedimentacije i flotacije	<i>BREF*</i>
Indikativni surogati			
pad pritiska, protoka, pH i vlažnosti kompozitne filtracione jedinice			<i>BREF*</i>
pad pritiska i vizuelni pregled tekstilnog filtra;			<i>BREF*</i>
pH u procesu precipitacije i sedimentacije			<i>BREF*</i>
oksidoredukcioni potencijal (ORP) u procesu denitrifikacije (brzina denitrifikacije linearno opada sa porastom ORP)			<i>Csikor i sar., 1996</i>

BREF- Reference Document on the General Principles of Monitoring, juli 2003*

Primeri instalacija kod kojih se koriste različiti surogat parametri, kao i indikacije tipa surogata, su:

(a) reaktori za precipitaciju i sedimentaciju

- pH vrednost (indikativno)
- provodljivost (kvalitativno)
- mutnoća (kvalitativno)

(b) anaerobno/aerobno biološko prečišćavanje otpadnih voda

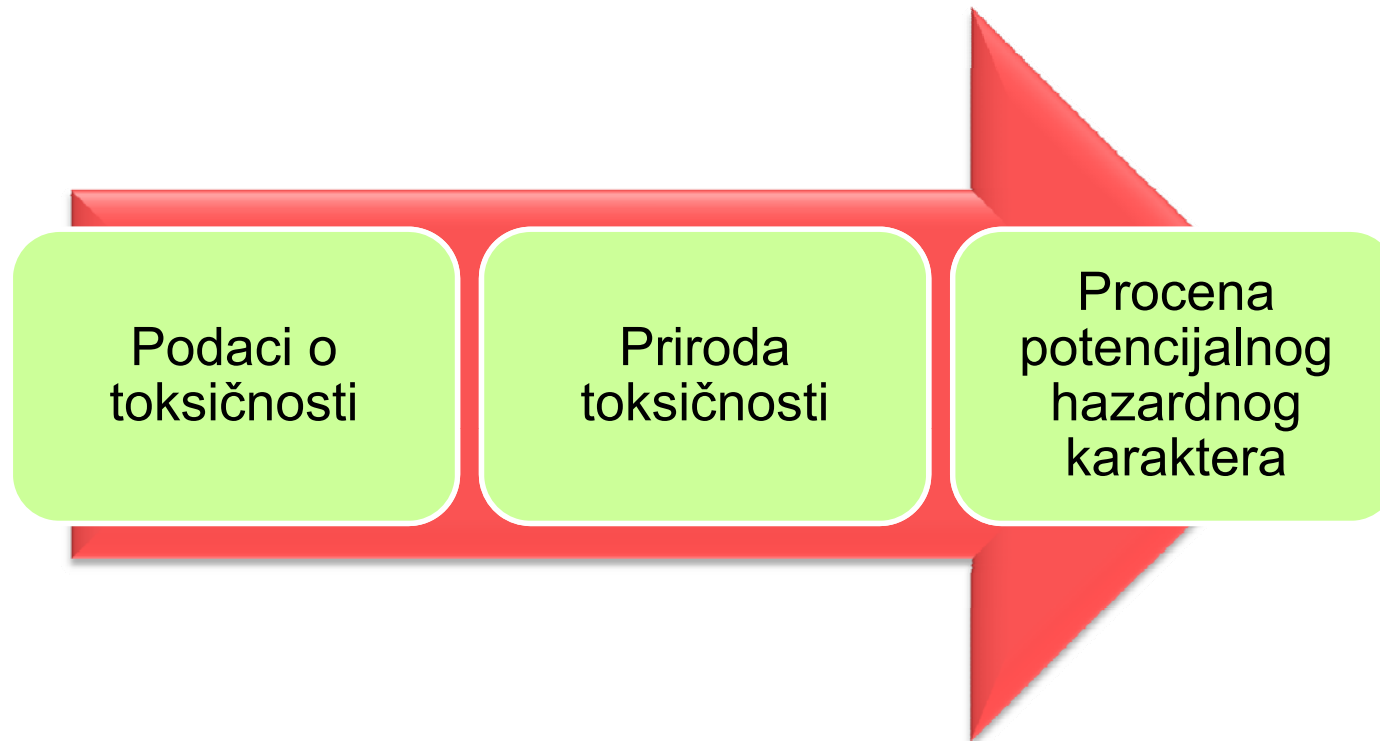
- TOC/HPK/BPK (kvantitativno)

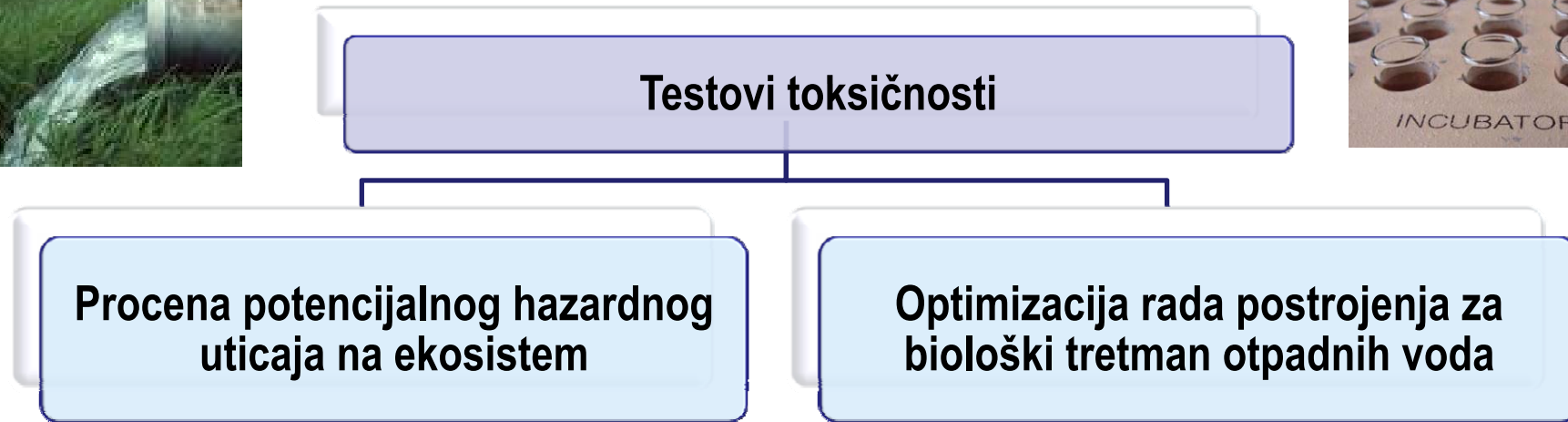
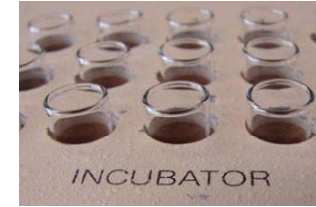


Parametri toksičnosti

specijalna grupa surogat parametara

- Povezuju toksičnost sa fizičko-hemijskim karakteristikama otpadnih voda, a u cilju određivanja jedne ili više komponenti koje prouzrokuju toksičnost efluenta.

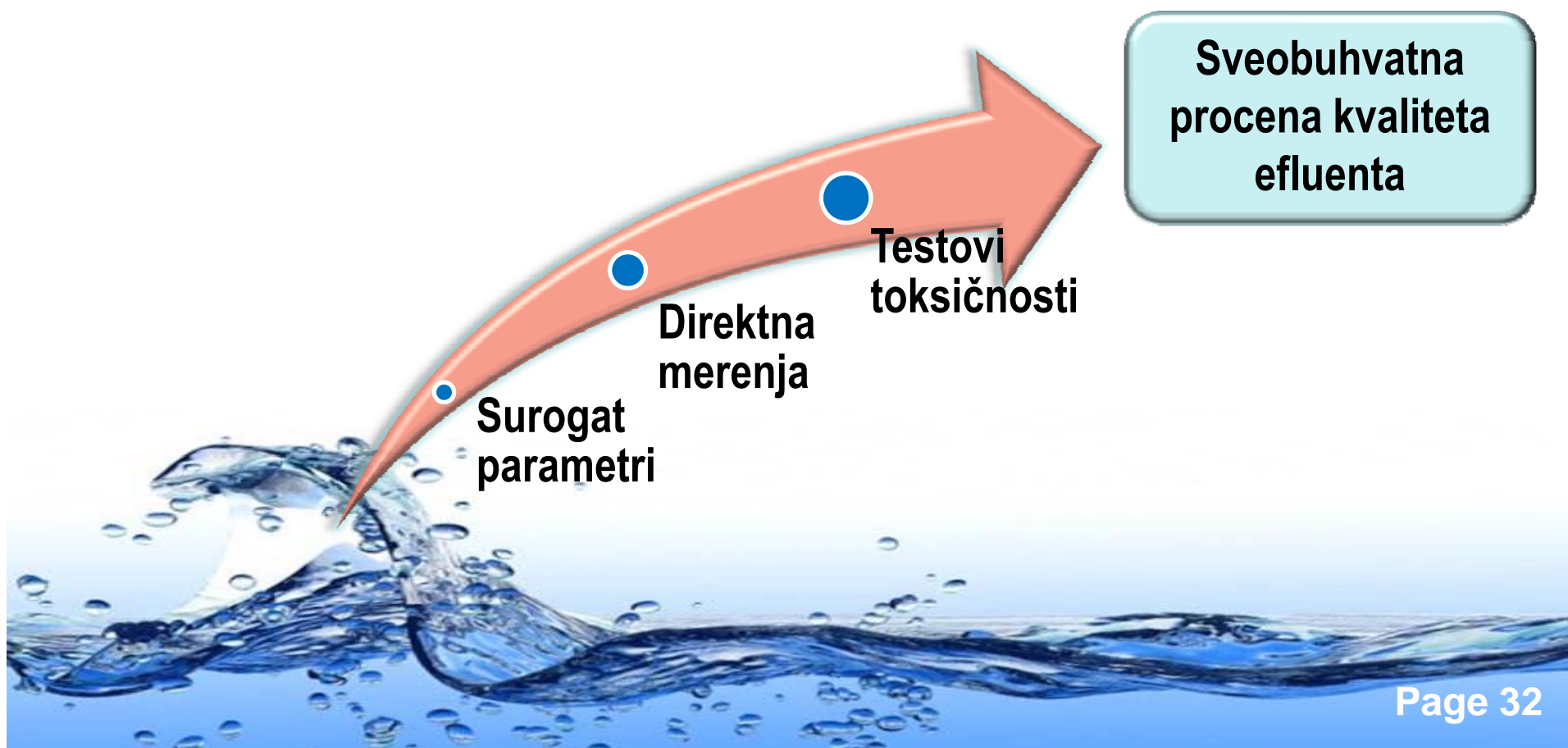




- Mnogi tipovi test vrsta i uslova testiranja koji se primenjuju u ispitivanju čistih voda mogu se adaptirati za otpadne vode...
 - test vrste i test procedure imaju različitu osetljivost ka toksikantima
 - ne postoji vrsta koja je osetljiva na sve toksikante
 - odabir odgovarajućeg test organizma, koji je uslovljen kako podnevljem (regionom), tako i vrstom testa koji se primenjuje

Primena modifikovanih monitoring procedura:

- pomaže identifikaciji toksikanata koji naročito imaju efekat na vrstu od interesa.
- pruža dodatne informacije pored onih koje se dobijaju merenjem sumarnih parametara.



HVALA NA PAŽNJI !

