

Obrada otpadne vode autopraonice potopnom membranskom filtracijom

Ivanović, Eugen

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:219764>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Eugen Ivanović

Zagreb, 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Slaven Dobrović, dipl. ing.

Student:

Eugen Ivanović

Zagreb, 2021.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se obitelji na podršci tijekom studiranja, mentoru dr. sc. prof. Slavenu Dobroviću za veliku pomoć pri izradi rada i strpljenju te prijateljima i društvu iz učionice 219 za motivaciju potrebnu za završiti fakultet.

Eugen Ivanović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:



Procesno-energetski, konstrukcijski, inženjersko modeliranje i računalne simulacije i brodstrojarski

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 21 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 21 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Eugen Ivanović** JMBAG: 0035207646

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Obrada otpadne vode autopraonice potopnom membranskom filtracijom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Submerged membrane filtration of car wash wastewater**

Opis zadatka:

Zaštita i odgovorno upravljanje vodnim resursima nužni je dio daljeg razvoja komunalnog, uslužnog i industrijskog sektora današnjice. U domeni otpadnih voda to ne znači samo odgovarajuću obradu i uklanjanje određenih zagadivala nego i iscrpljivanje mogućnosti ponovne upotrebe obrađene vode za istu ili sličnu namjenu. Autopraonica, bez obzira radi li se o samouslužnom ili automatskom tipu usluge mjesto je značajne potrošnje vode i velikih mogućnosti ponovnog korištenja obrađene vode.

U okviru diplomskog rada potrebno je ispitati praktičnu provedivost potopne membranske filtracije za obradu otpadnih voda nastalih u procesu pranja automobila. Za potrebe ispitivanja potrebno je koristiti pilot uređaj za potopnu membransku filtraciju opremljen za nadzirani automatski rad s mogućnošću kontinuiranog mjerenja i zapisa protoka i pada tlaka kroz membranu te razine i temperature vode. Kvalitetu sirove i obrađene vode potrebno je pratiti laboratorijski, s naglaskom na mutnoću vode i sadržaj suspendiranih tvari.

Po provedenom ispitivanju s minimalno dva uzorka realne otpadne vode potrebno je ocijeniti postupak obrade sa sljedećim elementima:

- održavanje povoljnog radnog stanja membrane u pogledu permeabilnosti;
- mogućnosti za ponovnu uporabu u pogledu kvalitete efluenta membranske filtracije;
- utrošak kemikalija i energije za obradu.

Nadalje, potrebno je predložiti koncept unaprijedenog sustava za prihvata i obradu otpadne vode u koji je uključena membranska filtracija i ponovno korištenje dijela otpadne vode autopraonice. Koncept je potrebno idejno razraditi te proračunati bilancu vode, energije i kemikalija kao osnovu za izradu tehnno-ekonomske analize zahvata.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

Datum predaje rada:

Predvideni datumi obrane:

6. svibnja 2021.

8. srpnja 2021.

12. – 16. srpnja 2021.

Zadatak zadao:

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Slaven Dobrović

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK	V
SUMMARY	VI
1. UVOD	7
2. Teorija	8
2.1. Filtracija.....	9
2.2. Mutnoća vode	9
2.3. Ukupne suspendirane tvari	9
2.4. Membranski procesi	9
2.4.1. Vrste membranskih postupaka	10
2.5. Membranska filtracija	10
2.6. Mehanizmi blokiranja pora.....	10
2.6.1. Kemijski potpomognuto pranje.....	11
3. Eksperimentalni dio	12
3.1. Membranski pilot uređaj	12
3.2. Opis pilot ispitivanja	14
3.3. Ispitna otpadna voda i plan ispitivanja.....	17
3.4. Laboratorijski analitički uređaji.....	20
3.2.1. pH vrijednost.....	20
3.2.2. Električna vodljivost	21
3.2.3. Ukupni sadržaj suspendiranih tvari (TSS).....	22
3.2.4. Mutnoća vode, NTU metoda	24
3.2.5. Ukupni organski ugljik (TOC).....	25
4. Obrada mjernih podataka	27
5. Rezultati i rasprava.....	32
5.1. Određivanje inicijalne permeabilnosti membrane	32
5.2. Inicijalni filtracijski ciklus s demineraliziranom vodom	33
5.3. Obrada otpadne vode niže mutnoće (lokacije A)	34
5.3.1. Analiza pada permeabilnosti.....	38
5.4. Obrada otpadne vode veće mutnoće (lokacije A).....	39
5.4.1. Analiza pada permeabilnosti.....	43
5.5. Obrada otpadne vode lokacije B	44
5.5.1. Analiza pada permeabilnosti.....	48
5.6. Obrada otpadne vode lokacije B (protočno).....	48
5.6.1. Analiza pada permeabilnosti.....	54
5.7. Obrada otpadne vode lokacije B uz koagulaciju	56
5.7.1. Analiza pada permeabilnosti.....	60
6. Provjera permeabilnosti membrane poslije	62
7. Koncept unaprijeđenog sustava za prihvata i obradu otpadne vode.....	63
8. ZAKLJUČAK.....	66

POPIS SLIKA

Slika 1.	Pregled uobičajenih postupaka u obradi voda [12]	8	
Slika 2.	Recirkulacijski tip rada.....	13	
Slika 3.	Protočni tip rada.....	13	
Slika 4.	Radna operacija filtracije.....	15	
Slika 5.	Radna operacija protustrujnog pranja.....	16	
Slika 6.	Ispitni pilot uređaj, Laboratorij za vodu godrivo i mazivo FSB	16	
Slika 7.	Pogled u spremnik sirove vode s potopnom membranom.....	17	
Slika 8.	Osnovna tehnološka shema sustava za obradu otpadne vode.....	19	
Slika 9.	pH-metar	20	
Slika 10.	Konduktometar.....	21	
Slika 11.	Uređaj za ispiranje filtera.....	22	
Slika 12.	Precizna vaga	23	
Slika 13.	Filteri nakon filtriranja	23	
Slika 14.	Turbidimetar	25	
Slika 15.	TOC analizator.....	26	
Slika 16.	Pripremljeni uzorci za TOC analizu	26	
Slika 17.	Pojednostavljena osnovna shema sustava za obradu otpadnih voda.....	27	
Slika 18.	Računalo	Slika 19. Električni ormar s PLC uređajem.....	28
Slika 20.	Graf linearne funkcijske povezanosti viskoznosti o temperaturi.....	30	
Slika 21.	Početno stanje radnih karakteristika membrane.....	32	
Slika 22.	Filtriranje demineralizirane vode	34	
Slika 23.	Prikaz fluksa i TMP-a 65NTU	35	
Slika 24.	Prikaz permeabilnosti 65NTU	36	
Slika 25.	Fluks i TMP vode veće mutnoće.....	40	
Slika 26.	Permeabilnost vode veće mutnoće	41	
Slika 27.	Fluks i TMP sirove vode lokacije B	45	
Slika 28.	Permeabilnost sirove vode lokacije B	46	
Slika 29.	Povećanje TSS-a u spremniku sirove vode	50	
Slika 30.	Fluks i TMP sirove vode lokacije B, protočno	52	
Slika 31.	Permeabilnost sirove vode lokacije B, protočno.....	53	
Slika 32.	JAR test.....	56	
Slika 33.	Fluks i TMP koagulirane vode.....	58	
Slika 34.	Permeabilnost koagulirane vode	59	
Slika 35.	Fluks pri protoku 300 L/h.....	60	
Slika 36.	Usporedba početne i završne permeabilnosti membrane	62	
Slika 37.	Jednosmjerni sustav upravljanja vodom autopraonica	63	
Slika 38.	Shema unaprijedenog sustava	64	

POPIS TABLICA

Tablica 1. Plan ispitivanja.....	18
Tablica 2. Svojstva demineralizirane vode	33
Tablica 3. Svojstva vode ni	34
Tablica 4. Podatci sirove vode i filtrata 65NTU	37
Tablica 5. Faktor separacije R sirove vode (65NTU) lokacije A.....	37
Tablica 6. Analiza ciklusa pri protoku 100L/h.....	38
Tablica 7. Analiza ciklusa pri protoku 200 L/h.....	39
Tablica 8. Svojstva vode 650NTU	39
Tablica 9. Izmjereni analitički podatci uzoraka vode.....	42
Tablica 10. Faktor separacije R sirove vode(65NTU) lokacije A	42
Tablica 11. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100L/h	43
Tablica 12. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 200L/h	44
Tablica 13. Svojstva sirove vode lokacije B	44
Tablica 14. Podatci sirove vode lokacije B.....	47
Tablica 15. Faktor separacije R sirove vode lokacije B	47
Tablica 16. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100L/h	48
Tablica 17. Podatci sirove vode lokacije B, protočno	49
Tablica 18. Faktor separacije R sirove vode lokacije B, protočno.....	51
Tablica 19. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100 L/h	54
Tablica 20. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 200L/h	54
Tablica 21. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 300L/h	55
Tablica 22. Podatci koagulirane sirove vode	57
Tablica 23. Faktor separacije sirove vode lokacije B, koagulacija	57
Tablica 24. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100 L/h	60
Tablica 25. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 200 L/h	61
Tablica 26. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 300 L/h	61

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
m	kg	masa
V	m ³	volumen
p	Pa	tlak
h	m	visina stupca vode
μ	Pa s	viskoznost
ρ	kg/m ³	gustoća
Q	m ³ /s	protok
t	s	vrijeme
θ	°C	temperatura
J _p	m ³ /(s m ²)	fluks
L _p	m ³ /(s m ² Pa)	permeabilnost
TMP	Pa	transmembranski tlak
TSS	kg/m ³	ukupne suspendirane tvari
TOC	kg/m ³	ukupni organski ugljik
σ	S/m	električna vodljivost
R	%	faktor separacije
m _{kraj}	kg	krajnja masa staklenog filtera s uzorkom
m _{poč}	kg	početna masa staklenog filtera
V _{filtrata}	m ³	profiltrirani volumen uzorka kroz stakleni filter
p ₂	Pa	vakuum koji mjeri PT osjetnik
A	m ²	površina membranskog elementa
J _{p,T0}	m ³ /(s m ²)	fluks pri temperaturi 20°C
μ _{T0}	Pa s	viskoznost pri temperaturi 20°C
J _{p,T1}	m ³ /(s m ²)	fluks pri realnoj temperaturi
μ _{T1}	Pa s	viskoznost pri realnoj temperaturi
TSS _{poč}	kg/m ³	početna vrijednost ukupno suspendiranih tvari
TSS _{kraj}	kg/m ³	krajnja vrijednost ukupno suspendiranih tvari
NTU _{poč}	NTU	početna mutnoća vode
NTU _{kraj}	NTU	krajnja mutnoća vode
ΔL _p	%	pad permeabilnosti
BW _i	%	uspješnost protustrujnog pranja
L _{p,poč}	m ³ /(s m ² Pa)	početna vrijednost permeabilnosti
L _{p,kraj}	m ³ /(s m ² Pa)	krajnja vrijednost permeabilnosti
L _{p,poč,i-1}	m ³ /(s m ² Pa)	početna vrijednost permeabilnosti prethodnog ciklusa
L _{p,poč,i}	m ³ /(s m ² Pa)	početna vrijednost permeabilnosti trenutnog ciklusa

SAŽETAK

U ovom radu su dani rezultati ispitivanja praktične provedivosti membranske filtracije otpadne vode nastale pranjem automobila, prikupljene s dvije različite lokacije grada Zagreba. Filtriranje je provedeno potopnim mikrofiltracijskim membranskim elementom površine 5,6 m² pri različitim radnim uvjetima. Za potrebe ispitivanja korišten je membranski pilot uređaj opremljen za nadzirani automatski rad s mogućnošću kontinuiranog mjerenja i zapisa protoka kroz membranu, tlaka na usisu crpke, visine stupca vode membranskog reaktora te temperaturu vode. Varirani radni uvjeti uključivali su iznos protoka kroz membranu, odnosno fluks, te koncentraciju suspendiranih tvari otpadne vode, dok je trajanje ciklusa pranja kao i režim protustrujnog pranja bio konstantan.

Mjerenja su se za danu kvalitetu vode provodila kroz nekoliko uzastopnih filtracijskih ciklusa pri odabranom protoku filtrirane vode. Analizom zapisa mjernih operativnih veličina opserviralo se radno stanje membrane u pogledu permeabilnosti za svaki ciklus te se zaključilo o pitanjima očuvanja permeabilnosti membrane, odnosno povoljnih radnih uvjeta u pogledu utroška energije za filtracijski proces. Izabranim radnim uvjetima nastojala se osigurati uspješnost filtracijskog procesa uz nenarušene permeabilnosti membrane do koje može doći nakupljanjem suspendiranih čestica na mikrofiltracijskom membrani. Praćenje uspješnosti filtracijskog procesa provodilo se laboratorijski, mjerenjem suspendiranih čestica na standardnom staklenom filtru te turbidimetrijom.

Na temelju rezultata, potvrđeno je da se primjenom membranske filtracije omogućuje ponovno korištenje obrađene vode u procesu pranja automobila. Niski sadržaj suspendiranih tvari te rezidualni deterdženti ovakvu vodu čine vrlo primjerenom u operacijama predpranja i pranja vozila, dok bi se čista voda niskog saliniteta koristila samo za završno ispiranje vozila. U tom pogledu predložen je koncept unaprijeđenog sustava za prihvat i obradu otpadne vode autopraonica, s membranskom rekuperacijom vode od preko 50%. Ovakvo rješenje dio je kružnog gospodarenja vodom održivih društava jer čuva resurse, smanjuje opterećenje sustava odvodnje te pruža značajne uštede u poslovanju autopraonica.

SUMMARY

This paper provides the test results of membrane filtration's practical feasibility of wastewater, which was collected from washing cars, from two different locations in the city of Zagreb. Filtration was performed with 5.6 m² submerged microfiltration membrane element under different operating conditions. Submerged membrane pilot test unit was equipped for controlled automatic operation with continuous monitoring of water flow, transmembrane pressure (TMP), height of the wastewater level in the tank and water temperature. Testing was conducted with variation of membrane flux (MF) and the concentration of suspended solids, while the duration of the washing cycle and backwash regime was kept constant.

Each group of testing cycles was performed in series for chosen water flux and the quality of wastewater. The analysis of monitored TMP and MF during the filtration cycle gave information about the membrane permeability and level of membrane clogging. The aim of the testing was to determine the filtration conditions for successful separation of suspended solids without significant deterioration of membrane functional characteristics due to the accumulation of suspended solids on the membrane. Efficiency of the filtration process was monitored in the laboratory through total suspended solids glass filtration method and by turbidimetry of the filtered water.

The results of the submerged membrane filtration testing confirmed that this treatment could allow the reuse of treated water in car wash units. Low concentrations of suspended solids and detergent residuals make filtered water suitable in pre-washing and washing processes while final rinsing of the vehicle requires clean, low salinity water. In that regard, improved car wash wastewater management, could save more than 50% of water by treatment and reuse suggested with this work. This solution saves resources, reduces the load to the municipal wastewater system, provides significant savings in car washing processes and therefore is part of the circular management of sustainable societies.

Key words

Membrane filtration, submerged microfiltration membrane, backwash, flux, transmembrane pressure, membrane clogging, separation of suspended solids, improved wastewater management, reuse of treated water

1. UVOD

Zaštita i odgovorno upravljanje vodnim resursima nužni je dio daljnjeg razvoja komunalnog, uslužnog i industrijskog sektora. U domeni otpadnih voda to ne znači samo odgovarajuću obradu i uklanjanje određenih zagađivača, nego i iscrpljivanje mogućnosti ponovne upotrebe obrađene vode za istu ili sličnu namjenu. S obzirom na nužnost primjene održivih principa u svakodnevnom postupanju s vodom, u fokusu su sve više rješenja koja osim što smanjuju zagađenje okoliša vodom, ujedno i omogućuju ponovno korištenje obrađene vode. Osim same vode, postupkom obrade se može omogućiti i ponovna uporaba nekih aktivnih tvari u vodi, kao što je deterdžent ili sredstvo za pranje u konkretnom slučaju autopraonica. Autopraonica, bez obzira radi li se o samouslužnom ili automatskom tipu usluge, mjesto je značajne potrošnje vode i velikih mogućnosti ponovnog korištenja obrađene vode. Ponovna uporaba obrađene otpadne vode ima svoje zahtjeve, odnosno obrada otpadne vode mora ukloniti one tvari i sadržaje koji bi narušili funkcije u korištenju. Konkretni slučaj pranja vozila u principu zahtijeva vode različitih kvaliteta, od manje čiste za predpranje i pranje do vrlo čiste demineralizirane za završno ispiranje.

U okviru danog ispitivanja, filtracija se koristila kao proces uklanjanja suspendiranih tvari iz vode, odnosno smanjenja mutnoće vode. Razmatrani proces mikrofiltracije utječe samo na sadržaj suspendiranih tvari u vodi, odnosno ne utječe na otopljene tvari u vodi, čiji se sastav također promijenio. Suspendirane tvari čine čestice nečistoća, dok su glavne otopljene tvari natrijev klorid, nastao korištenjem soli za posipanje kolnika u zimskim uvjetima te rezidual deterdženata.

2. Teorija

Autopraonice su veliki potrošači vode, što uključuje pripremu vode za pranje kao i nastajanje značajnih količina otpadnih voda od pranja vozila. [1]

Procesi obrade vode uključuju brojne procese koji mogu biti mehaničke, kemijske i biološke prirode te se njima ispunjavaju različiti zadaci u pogledu smanjenja sadržaja ili uklanjanja određenih nečistoća ili zagađivača. [2] Slika 1 daje pregled i primjenu osnovnih, odnosno uobičajenih postupaka u obradi vode.

Pregled uobičajenih postupaka u obradi voda		
Postupak	Opis	Primjena u obradi voda
Adsorpcija	Nakupljanje tvari na granici između dviju faza	Uklanjanje otopljenih organskih tvari iz vode pomoću aktivnog ugljena u granulama ili prahu
Aeracija	Dovođenje u kontakt kapljevine sa zrakom pri čemu se plin prenosi iz jedne faze u drugu	Uklanjanje plinova iz podzemnih voda (npr. CO ₂ , H ₂ S); oksigenacija vode radi deflorizacije i demanganizacije
Biološka filtracija	Brzi filtar s ispunom od aktivnog ugljena koji uklanja čestice i biorazgradivu organsku tvar	Uklanjanje biorazgradive organske tvari nakon ozonizacije
Dezinfekcija	Dodavanje klora, klorovog dioksida, ozona i UV zračenja	Inaktivacija patogenih organizama poput virusa, bakterija i protozoa
Filtracija (granulirani medij)	Uklanjanje čestica propuštanjem vode kroz sloj zmatog materijala	Uklanjanje čvrstih tvari nakon koagulacije, flokulacije, sedimentacije i flotacije
Filtracija (membranska)	Uklanjanje čestica propuštanjem vode kroz porozne membrane (zadržavanje na principu isključivanja po veličini)	Koristi se za uklanjanje mutnoće, virusa, bakterija i protozoa (<i>Cryptosporidium parvum</i>)
Flokulacija	Agregacija čestica koje su prethodno kemijski destabilizirane u postupku koagulacije	Koristi se za stvaranje većih čestica koje se onda mogu lakše ukloniti drugim postupcima, kao što su taloženje i filtracija
Flotacija	Uklanjanje finih i flokuliranih čestica specifičnih težina manjih od vode (ili pri vrlo malim brzinama taloženja)	Uklanjanje čestica nakon koagulacije i flokulacije (za sirove vode niske mutnoće, boje i sadržaja ukupnog organskog ugljika)
Ionska izmjena	Postupak u kojem se ioni na netopivoj izmjenjivačkoj masi izmjenjuju s ionima iz otopine	Uklanjanje tvrdoće, nitrata, prirodnih organskih tvari, bromida; potpuna demineralizacija
Kemijska oksidacija	Dodavanje oksidacijskih sredstava radi postizanja promjene u kemijskom sastavu spoja ili skupine spojeva	Oksidacija željeza i mangana za naknadno uklanjanje drugim postupcima; kontrola mirisa; uklanjanje amonijaka
Kemijsko taloženje	Dodavanje kemikalija s ciljem uklanjanja određenih konstituenata taloženjem čvrste faze	Uklanjanje teških metala, fosfora itd.
Koagulacija	Postupak destabilizacije koloidnih tvari kako bi se omogućio rast čestica za vrijeme flokulacije	Dodavanje kemikalija kao što su željezov klorid, aluminijev sulfat i dr. s ciljem destabiliziranja čestica
Reverzna osmoza	Membranski postupak za izdvajanje otopljenih tvari iz vode	Priprema pitke vode iz morske i bočate vode; umekšavanje vode; uklanjanje pesticida, prirodnih organskih tvari i sl.
Sedimentacija	Gravitacijsko uklanjanje taloživih čvrstih tvari	Uklanjanje čestica > 0,5 mm u pravilu nakon koagulacije i flokulacije
Stabilizacija	Dodavanje kemikalija obrađenoj vodi s ciljem postizanja blage tendencije prema taloženju CaCO ₃	Stabilizacija obrađene vode prije njezina upuštanja u distribucijski sustav
UV oksidacija	Primjena UV svjetla za oksidaciju kompleksnih organskih molekula i spojeva	Oksidacija N-nitrozodimetilamina (NDMA)

Slika 1. Pregled uobičajenih postupaka u obradi voda [12]

2.1. Filtracija

Filtracija je proces u kojem se koristeći porozni medij, odnosno filter separiraju suspendirane tvari iz medija. Produkt filtracije je pročišćena tekućina, odnosno filtrat. Filter sadrži filtracijski medij u obliku papira, staklenog vlakna, tekstila, membrane ili kvarcnog pjeska. [3] [9]

2.2. Mutnoća vode

Zamućenje vode dolazi kao posljedica visoke koncentracije suspendiranih tvari u mediju. Zamućenje, odnosno mutnoća vode se izražava u jedinicama NTU (engl. *Nephelometric Turbidity Unit*). Mutnoća vode ili medija je optički fenomen koji je rezultat raspršenosti ulaznog svjetla posredstvom suspendiranih tvari. Mjeri se turbidimetrom. [3][4][9]

2.3. Ukupne suspendirane tvari

TSS (engl. *Total Suspended Solids*), odnosno ukupne suspendirane tvari jesu sve čestice zadržane na membrani od staklenih vlakana. Izražava se u mg/L te se određuje nakon sušenja filtarske membrane pri temperaturama od 100°C. Masa filtarske membrane se oduzima od početnje mase čistog filtera te se dijeli s volumenom profiltriranog medija. [3][5] [9]

2.4. Membranski procesi

Membranski procesi jesu mehanizmi zadržavanja, odnosno separacije čestica i otopljenih tvari. Dije se po parametru veličina pora na mikrofiltraciju (>50nm), ultrafiltraciju (2-50 nm), nanofiltraciju (<2 nm) i reverznu osmozu (<1 nm). [6] [9]

Najvažniji parametri membranskog procesa su slijedeći:

- Fluks, odnosno specifični protok filtrata kroz membranu. Fluks je definiran kao omjer protoka kroz membranu i površine membrane. Iskazuje se u $L/(m^2 h)$,
- transmembranski tlak membrane (TMP) je pad tlaka uslijed transporta filtrata kroz membranu. Definiran je razlikom tlakova uzvodno i nizvodno od membrane. Iskazuje se u jedinici Paskal (Pa),
- permeabilnost membrane, odnosno specifična produktivnost membrane koja označava stupanj začepljenja membrane. Definirana je omjerom fluksa i TMP-a, mjerna jedinica je $L/(m^2 h Pa)$. [6]

2.4.1. Vrste membranskih postupaka

Membranska mikrofiltracija uklanja sve tvari veće od 50 nm. Mikrofiltracijom se separiraju bakterije, flokulirane tvari i suspendirane tvari. Veličine permeabilnosti su veće od 500 L/(h m² bar) te transmembranski tlakovi jesu u intervalu između 0,1 i 2 bara. [6][7]

Membranska ultrafiltracija se primjenjuje za separaciju tvari između 2 nm i 50 nm. Separiraju se tvari poput suspendiranih tvari, koloida, proteina, bakterija i virusa te većih organskih tvari pomoću fizičke barijere. Vrijednosti permeabilnosti su u granici između 10 L/(h m² bar) i 600 L/(h m² bar), a transmembranski tlak je između 0.2 i 5 bara. [6][7]

Nanofiltracija je moguće separirati otopljene tvari veličine čestica do 2nm. Osim isključena dimenzijom, na proces separacije utječe naboj čestica te druga svojstva tvari i materijala membrane. Nanofiltracijom se separiraju polivalentne soli te se smanjuje sadržaj organskih tvari. Vrijednosti permeabilnosti iznose 1,4 do 20 L/(h m² bar), a transmembranski tlak je između 3,5 i 20 bara. [6][7]

Reverzna osmoza predstavlja filtraciju najmanjih tvari, manjih od 1nm promjera. Reverznom osmozom se provodi desalinizacija (separacija polivalentnih i monovalentnih soli), odnosno uklanjaju se sve tvari iz vode osim plinova. Vrijednost permeabilnosti iznosi od 0,05 do 1,4 L/(h m² bar), dok je transmembranski tlak u granicama od 10 do 100 bara. [6][7]

2.5. Membranska filtracija

Membranska filtracija uključuje mikro i ultrafiltraciju, a glavni mehanizam separacije je prosijavanje u kojem membranska struktura čini fizičku barijeru pomoću koje se separiraju nepoželjne čestice i otopljene tvari iz radnog medija. Membrane su najčešće izrađene od polimera (PES, PVDF ili PEHD) i keramike. [6][8][9]

2.6. Mehanizmi blokiranja pora

Mehanizmi blokiranja pora dijele se na potpuno blokiranje, standardno blokiranje, umjereno blokiranje ili blokiranje uslijed formiranja kolača. [6]

Uslijed blokiranja membrana postaje sve više začepljena, odnosno fluks pada, dok tlak raste, stoga se moraju regenerirati određenim postupcima. Regeneracija membrana se provodi ispiranjem tlačne strane vodom, protustrujno pranje filtratom (engl. *backwash*) ili mogu se koristiti različita kemijska sredstva (CEB i/ili CIP). [6][9]

2.6.1. *Kemijski potpomognuto pranje*

CEB (engl. *Chemically Enhanced Backwash*) je postupak koji se provodi svakih 10 do 500 mehaničkih pranja, odnosno filtracija, uvođenjem kiseline ili lužine ovisno želi li se ukloniti kamenac i mineralne nakupine ili organske nakupine. Postupak se provodi tako što se unese određena koncentracija skupa s filtratom za vrijeme povratnog pranja membrane te se ostavi od 10 do 30 minuta za potrebno vrijeme reakcija. [6]

CIP (engl. *Clean in Place*) postupak se provodi ukoliko nije moguće provođenje CEB postupka. Ovim postupkom može doći do veće promjene kvalitete vode jer se postupak provodi recirkulacijskim pranjem membrane pomoću kemijskih sredstava. [6]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Membranski pilot uređaj

Membranski pilot uređaj korišten za postupak mikrofiltracije shematski prikazan na Slika 8 sastoji se od:

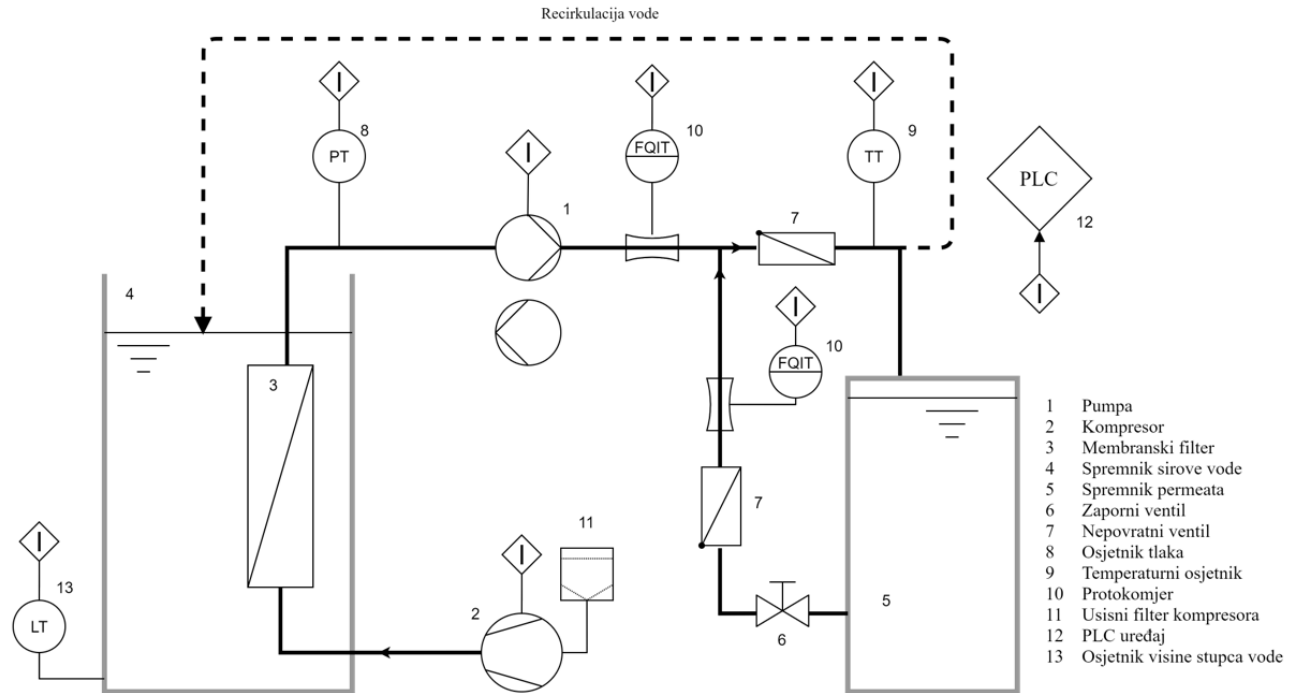
- spremnika sirove vode volumena 350 L u kojemu se nalazi potopni mikrofiltracijski membranski element
- spremnika filtrata volumena 100L
- dodatnog spremnika sirove vode volumena 500 L
- dvosmjerne crpka proizvođača Motek snage 0.45 kW korištene za osiguravanje dostatnog protoka kroz sustav
- puhalo proizvođača Nitto Kohki snage 130 W korišteno za propuhivanje zraka kojim se uklanjaju suspendirane čestice na površini membranskog elementa.

Dodatno, u pilot uređaj su ugrađeni sljedeći mjerni instrumenti:

- temperaturni osjetnik proizvođača Danfoss, tip MBT 358
- dva protokomjera E-Modul 3021 proizvođača Gemu, od čega je jedan za mjerenje protoka vode u režimu filtracije, dok je drugi namijenjen za mjerenje protoka filtrata u režimu protustrujnog pranja
- osjetnik tlaka proizvođača Danfoss, tip AKS 33
- osjetnik visine stupca vode u spremniku sirove vode proizvođača Danfoss
- nepovratni i zaporni ventili.

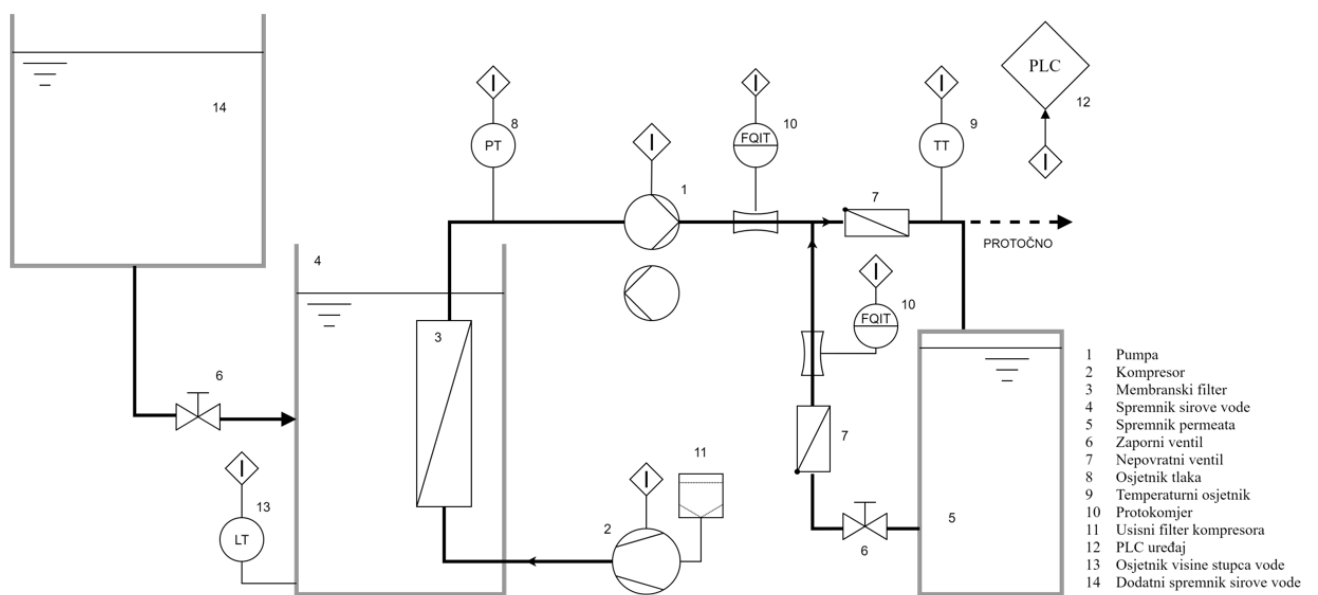
Osjetnici, crpka i puhalo su spojeni na upravljačku jedinicu tipa PLC (engl. *programmable logic controller*) koji je spojen i na računalo koje služi za pohranu i obradu mjernih podataka. PLC jedinica sadrži radni algoritam upravljanja crpkom i kompresorom, u što su uključeni vremenski intervali rada u pojedinim operacijama. Konstrukcijska izvedba instalirane crpke omogućuje dvosmjerni tok što znači da se jednostavnim promjenom pola istom crpkom može izvesti protustrujno pranje membrane. Pilot uređaj se koristio na dva načina rada procesa:

- recirkulacijski uz zadržavanje istih uvjeta sirove vode
- protočni tip uz kontinuirano ugušćenje sirove vode



Slika 2. Recirkulacijski tip rada

Rad pilot uređaja u recirkulacijskom režimu, prikazano na slici 2, znači da se obrađena voda recirkulira u glavni spremnik sirove vode. To znači da membrana radi u istim radnim uvjetima jer nema promjene koncentracije suspendiranih tvari u radnom membranskom spremniku sirove vode (4). Ujedno se i razina vode spremnika (4) tijekom rada filtra drži konstantnom.



Slika 3. Protočni tip rada

Rad pilot uređaja u protočnom režimu rada je naglašen na slici 3, gdje se obrađena voda ne vraća u spremnik, nego se iz sustava odvodi, a razliku se nadopunjuje iz spremnika dodatne sirove vode (14). Protočni tip rada funkcionira na sljedeći način:

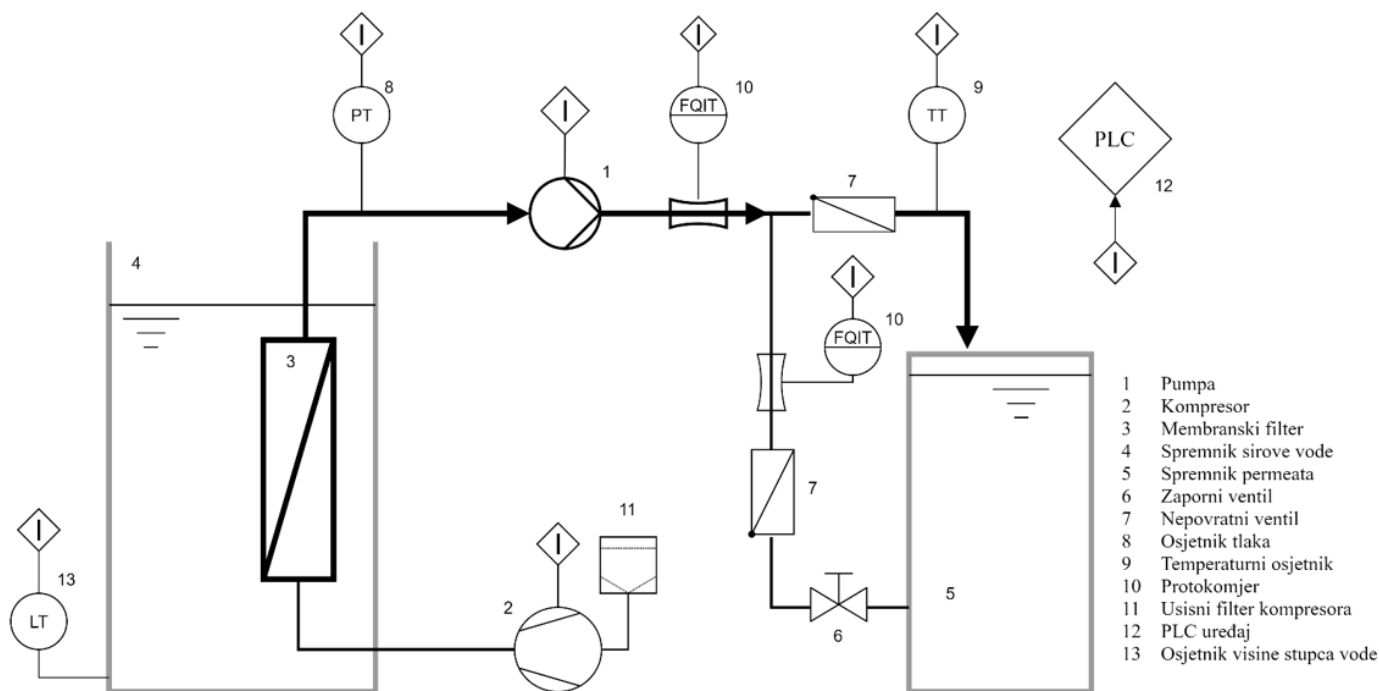
- otvori se zaporni ventil (6) dodatnog spremnika sirove vode (14)
- tok sirove vode iz dodatnog spremnika (14) teče u glavni spremnik sirove vode (4) uslijed razlika hidrostatskog tlaka
- filtrat iz glavnog spremnika (4) odlazi u odvod.

3.2. Opis pilot ispitivanja

Ispitivanje se provodi u ciklusima filtracije, odnosno rada membranskog elementa u trajanju od 15 minuta (Slika 4) između kojih je interval protustrujnog pranja membrane u trajanju od 15 sekundi (Slika 5), gdje se pomoću povratnog pranja filtratom i propuhivanjem zrakom površina membranskog elementa oslobađa od nakupljenih čestica suspendiranih tvari.

Radna operacija filtracije prikazana na slici 4, čini osnovnu funkciju membranskog elementa. Proces rada je sljedeći:

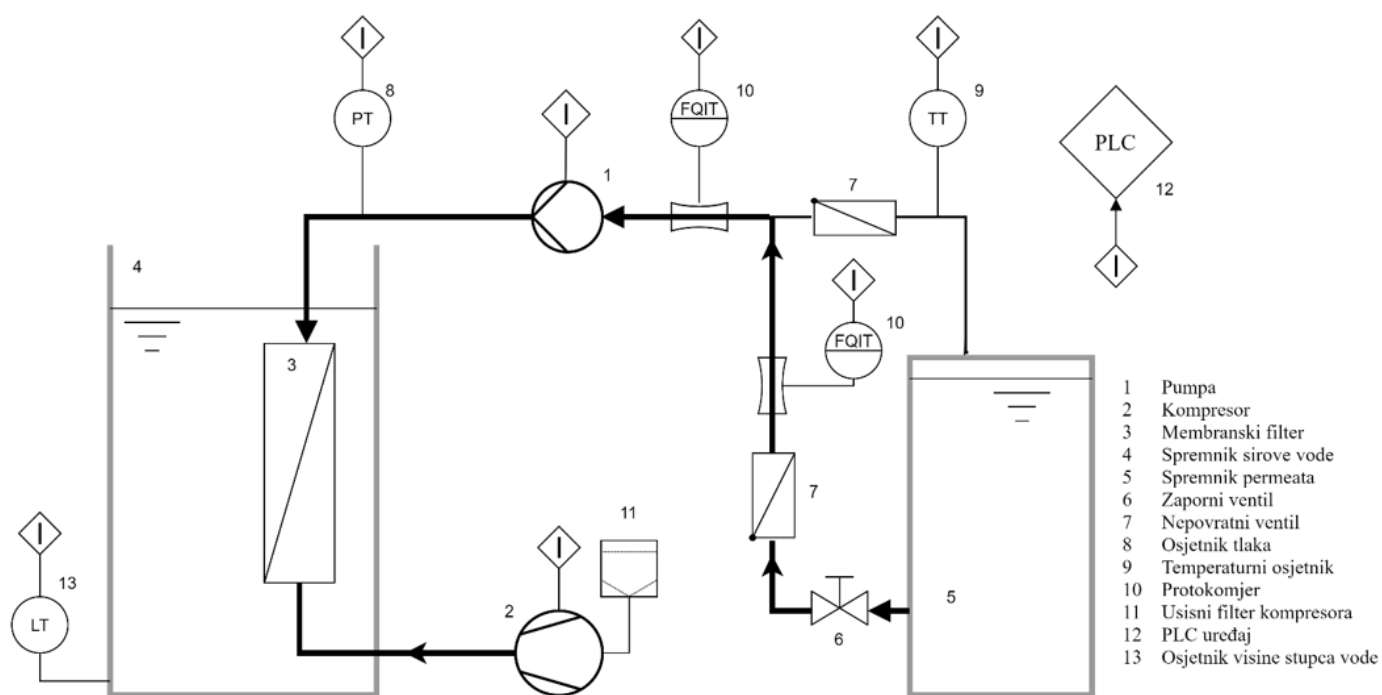
- Filtrirana voda se crpi iz glavnog spremnika sirove vode (4) preko potopnog mirkofiltracijskog membranskog elementa (3) pomoću crpke (1).
- U usisnom vodu se nalazi osjetnik tlaka (8) kojim se mjeri podtlak potreban za ostvaren protok filtracije koji se prati protokomjerom (10). Na istom vodu se prati i temperatura vode putem osjetnika temperature (9).
- Obrabena voda primarno popunjava volumen spremnika filtrata (5), a potom ovisno o načinu rada ide u recirkulaciju ili se odvaja iz sustava.



Slika 4. Radna operacija filtracije

Radna operacija protustrujnog pranja prikazana je na slici 5, ima za svrhu regenerirati membranu koja je u radnom ciklusu filtracije nakupila suspendirane čestice što je dovelo do promjene radne karakteristike membrane, odnosno do promjene permeabilnosti membrane. Ova operacija omogućena jednostavnim promjenom smjera vrtnje crpke, što usis pretvara u tlačnu stranu crpke. Istovremeno povratnom strujanju uključuje se i puhalo kojim se pomoću zraka koje se dobavlja unutar kućišta membrane pomaže uklanjanju odvojenih suspendiranih čestica s membrane. Nakon radne operacije povratnog pranja, ponovno slijedi radna operacija filtracije. Za povratno pranje membranskog elementa proces je sljedeći:

- Otvaranje zapornog ventila (6).
- Filtrat iz spremnika filtrata (5) se koristi za protustrujno ispiranje membranskog elementa (3) smještenog u spremniku sirove vode (4).
- Za vrijeme prostrujnog ispiranja membrane se uključuje i puhalo (2) koje dobavlja zrak u kućište membrane, odnosno u prostor s prljave strane membrane.



Slika 5. Radna operacija protustrujnog pranja



Slika 6. Ispitni pilot uređaj, Laboratorij za vodu godrivo i mazivo FSB



Slika 7. Pogled u spremnik sirove vode s potopnom membranom

3.3. Ispitna otpadna voda i plan ispitivanja

Za potrebe pilot ispitivanja koristila se realna otpadna voda iz dvije odabrane autopraonice u gradu Zagrebu. Svaki uzorak volumena 1000 litara je dovezen i pohranjen u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje gdje su se unutar dva tjedna provodila ispitivanja. U periodu ispitivanja nisu primijećene promjene u kvaliteti vode, niti su uočeni procesi biološke razgradnje.

Uzorak s prve lokacije (lokacije A) je prikupljen sa samog dna separatora ulja pa je sadržavao relativno veliku koncentraciju suspendiranih tvari. To je omogućilo ispitivanje rada membrane u uvjetima velikog opterećenja, odnosno velikog ugušćenja sirove vode u membranskom reaktoru do kojeg bi došlo ili velikim unosom nečistoća iz procesa pranja (radni strojevi sa blatnih puteva) ili velikim stupnjem ponovne uporabe vode. Na taj način su se srednji radni uvjeti mutnoće od 65 NTU podigli na čak 650 NTU što predstavlja vrlo teške uvjete za rad potpune membrane.

U tom pogledu, pilot ispitivanje je uključilo promjenu opterećenja membrane po dvije osnove:

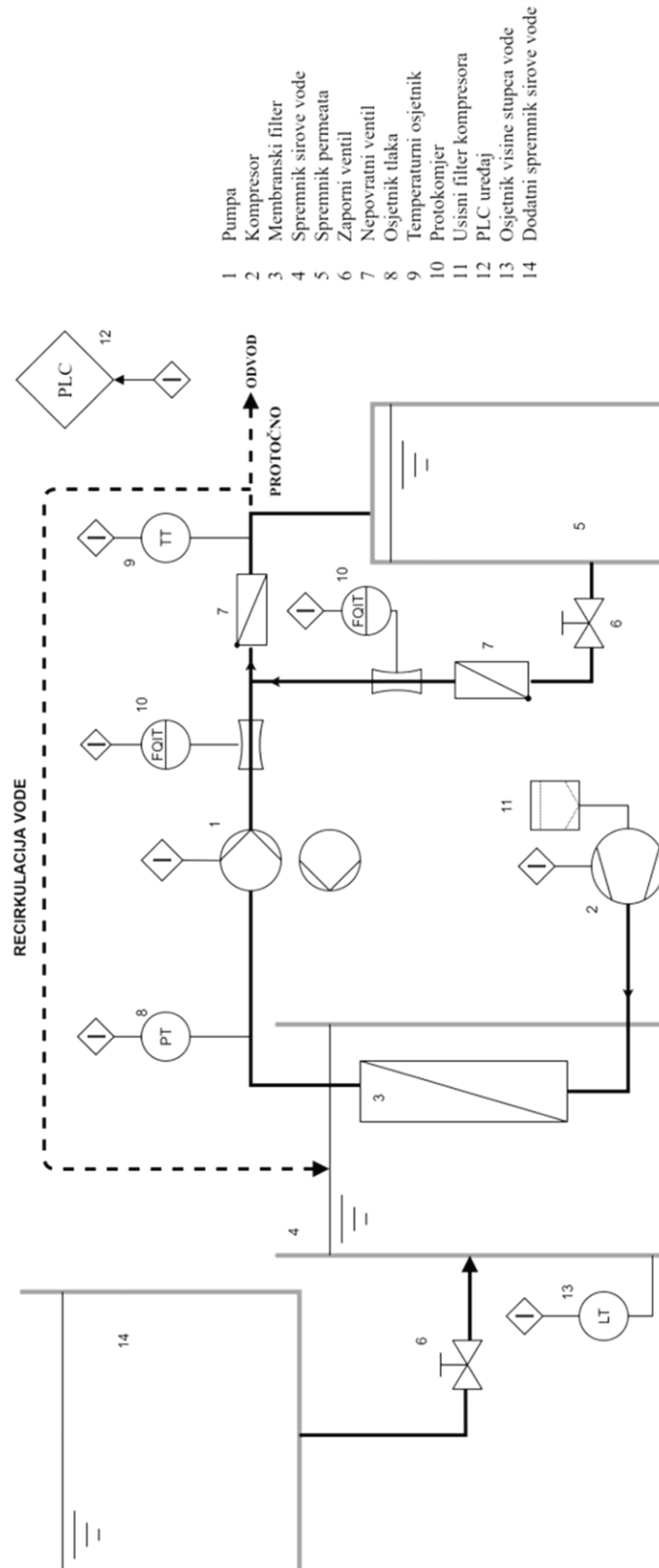
- promjena hidrauličkog opterećenja promjenom fluksa i
- promjenu opterećenja povećanim sadržajem suspendiranih tvari u sirovoj vodi.

Najveći dio ispitivanja se provodio bez korištenja kemikalija, tek se završnoj fazi ispitivanja s uzorkom otpadne vode s lokacije B koristio dodatak sredstva za koagulaciju.

Cjelokupno pilot ispitivanje je podijeljeno u šest cjelina koje karakterizira vrsta sirove vode, iznos protoka te način rada. Sve ukupno, proces filtracije se proveo šest puta (gdje je prvi proces filtracije bio s demineraliziranom vodom) u određenom broju ciklusa, određenog fluksa radnog medija. Trajanje svakog ciklusa filtracije je 15 minuta, dok je trajanje ciklusa povratnog pranja 15 sekundi.

Tablica 1. Plan ispitivanja

Plan ispitivanja					
Skupina ispitivanja	Vrsta vode	Režim rada	Broj ciklusa	Koagulacija	Protoci, L/h
1	Demineralizirana voda	Recirkulacija	10	NE	300
2	Otpadna voda manje mutnoće lokacije A	Recirkulacija	12	NE	100, 200
3	Otpadna voda veće mutnoće lokacije A	Recirkulacija	10	NE	100, 200
4	Otpadna voda lokacije B	Recirkulacija	6	NE	100
5	Otpadna voda lokacije B	Protočno	13	NE	100, 200, 300
6	Otpadna voda lokacije B	Recirkulacija	12	DA	100, 200, 300



- 1 Pumpa
- 2 Kompressor
- 3 Membranski filter
- 4 Spremnik sirove vode
- 5 Spremnik permeata
- 6 Zaporni ventil
- 7 Nepovratni ventil
- 8 Osjetnik tlaka
- 9 Temperaturni osjetnik
- 10 Protokomjer
- 11 Usisni filter kompresora
- 12 PLC uređaj
- 13 Osjetnik visine stupca vode
- 14 Dodatni spremnik sirove vode

Slika 8. Osnovna tehnološka shema sustava za obradu otpadne vode

3.4. Laboratorijski analitički uređaji

U okviru ovog pilot ispitivanja provodilo se praćenje kvalitete vode kroz slijedeće mjerne veličine:

- pH vrijednost
- električna vodljivost
- mutnoća vode
- ukupni sadržaj suspendiranih tvari (TSS)
- ukupni organski ugljik (TOC).

3.2.1. pH vrijednost

Vrijednost pH odgovara koncentraciji protona $[H^+]$ u vodi govori o kiselosti, odnosno lužnatosti vodene otopine. Prirodne vode se kreću u području neutralnosti kojim se smatra raspon od 6,5 do 8,5. Niže pH vrijednosti sugeriraju kiselost, a više lužnatost vodene otopine. U okviru ovog diplomskog rada koristio se pH-metar SevenCompact proizvođača Mettler Toledo, prikazan slikom 9. Mjerenje se provodi pomoću pH sonde koja se uranja u uzorak vode smješten na magnetskom mješaču vode.



Slika 9. pH-metar

3.2.2. Električna vodljivost

Električna vodljivost je obrnuto proporcionalna fizikalna veličina električnom otporu. U vodenim otopinama se intenzivno mijenja ovisno o sadržaju otopljenih soli. Električna vodljivost vode mjeri se konduktometrom te se izražava u jedinicama mS/cm.[11] Korišteni konduktometar je Knick Portamess 913 Cond, prikazan na slici 10. Postupak mjerenja se provodi uranjanjem konduktometrijske sonde u laboratorijsku čašu s uzorkom.



Slika 10. Konduktometar

3.2.3. Ukupni sadržaj suspendiranih tvari (TSS)

Ukupni sadržaj suspendiranih tvari (engl. *Total Suspended Solids*) je parametar kvalitete vode koji se mjeri filtracijom vode preko laboratorijskog filtra od staklenih vlakana.[12]

Suspendirane tvari u vodi uzrokuju njeno замуćenje, a mogu biti sastavljene od anorganskog materijala, organskog materijala ili biološkog materijala uključujući alge, viruse i bakterije.[12]

Čestice mogu na površini adsorbirati brojna onečišćenja poput teških metala, sintetskih organskih tvari te mikroorganizama koji mogu imati izravan utjecaj na ljudsko zdravlje.

Kontrolom količine suspendiranih tvari u vodi se ujedno i kontrolira proces obrade vode. [12]

Postupak mjerenja ide tako da se reprezentativni uzorak vode odgovarajućeg volumena ($V_{filtrata}$) filtrira preko prethodno ispranog, osušenog i izvaganog filtra ($m_{poč}$) od staklenih mikrovlakana.

Filtar s uzorkom sušen je u sušioniku na 103-105 °C, u vremenu od jedan sat. Nakon sušenja, filtari je ohlađen u eksikatoru na sobnu temperaturu, te izvagan (m_{kraj}). Količina suspendiranih tvari (TSS) određena je pomoću slijedećeg izraza (1): [12]

$$TSS [mg/L] = \frac{m_{kraj} - m_{poč}}{V_{filtrata}} \quad (1)$$



Slika 11. Uređaj za ispiranje filtera



Slika 12. Precizna vaga



Slika 13. Filteri nakon filtriranja

Slika 13 prikazuje filtere s uzorkom nakon krajnjeg vaganja. Boja filtera i vizualno pokazuje koji filteri su korišteni za analizu sirove vode jer na filteru zadržane suspendirane tvari daju jako obojenje. Filteri slabijeg obojenja pripadaju uzorcima filtrata zbog manje količine suspendiranih tvari, no mjerni podatak o sadržaju suspendiranih tvari slijedi iz mase osušenog staklenog filtra.

3.2.4. *Mutnoća vode, NTU metoda*

Mutnoća vode definira se kao izražaj optičkog svojstva koje uzrokuje raspršenje i apsorpciju zračenja, odnosno svjetla. Mutnoća u vodi posljedica je prisutnih suspendiranih ili koloidnih tvari kao što su čestice tla, gline, fino raspršen organski ili anorganski materijal, mikroskopski mikroorganizmi, alge ili planktoni. [12] Mutnoća je važan parametar u procesu proizvodnje i kontrole kvalitete pitke vode iako ne donosi nikakvu informaciju o temeljnim karakteristikama suspendiranih tvari budući da je raspršenje svjetlosti ukupni odziv svih čestica koji pak ovisi o njihovoj količini, veličini, indeksu loma i obliku.[12]

Postupak mjerenja mutnoće naziva se turbidimetrija. Turbidimetrija se zasniva na mjerenju intenziteta raspršenog svjetla koje je posljedica sudara svjetla sa česticama. Intenzitet raspršenja proporcionalan je zamućenju uzorka. Kroz vodu u kojoj nema suspendiranih čestica svjetlost (zračenje) prolazi nesmetano. Prolaskom svjetlosti kroz suspenziju dolazi do djelomične adsorpcije svjetla na suspendiranim česticama te do raspršenja ulaznog svjetla u svim smjerovima.[12] Za potrebe ovog ispitivanja mutnoća je mjerena pomoću laboratorijskog turbidimetra HACH 2100AN prikazan na slici 14.



Slika 14. Turbidimetar

3.2.5. Ukupni organski ugljik (TOC)

Ukupni organski ugljik (engl. *Total Organic Carbon*) predstavlja količinu ugljika u vodi otopljenim organskim spojevima te se često koristi kao mjerilo za kvalitetu vode. Organska zagađivala se ne mogu otkriti standarnim mjerenjima vodljivosti, a mogu prouzročiti velike probleme industrijskim sustavima. Ukupni organski ugljik mjerio se TOC analizatorom proizvođača Shimadzu prikazan na slici 15. Koristila se metoda NPOC (engl. *Non Purgable Organic Carbon*) kojom se zakiseljavanjem uzorka te naknadnim propuhivanjem sa zrakom nulte koncentracije ugljika postiže dobro razlikovanje organskog od anorganskog ugljika. [13][14][15]



Slika 15. TOC analizator

Priprema uzorka se provodi punjenjem epruveta malog volumena filtratom, odnosno sirovom vodom koja je prethodno profiltrirana PES (polietersulfon) filterom. Ovaj postupak je potreban jer se radi o otopljenom ugljiku pa je sve čestice koje bi u postupku mjerenja mogle pridonijeti sadržaju ugljika potrebno ukloniti.



Slika 16. Pripremljeni uzorci za TOC analizu

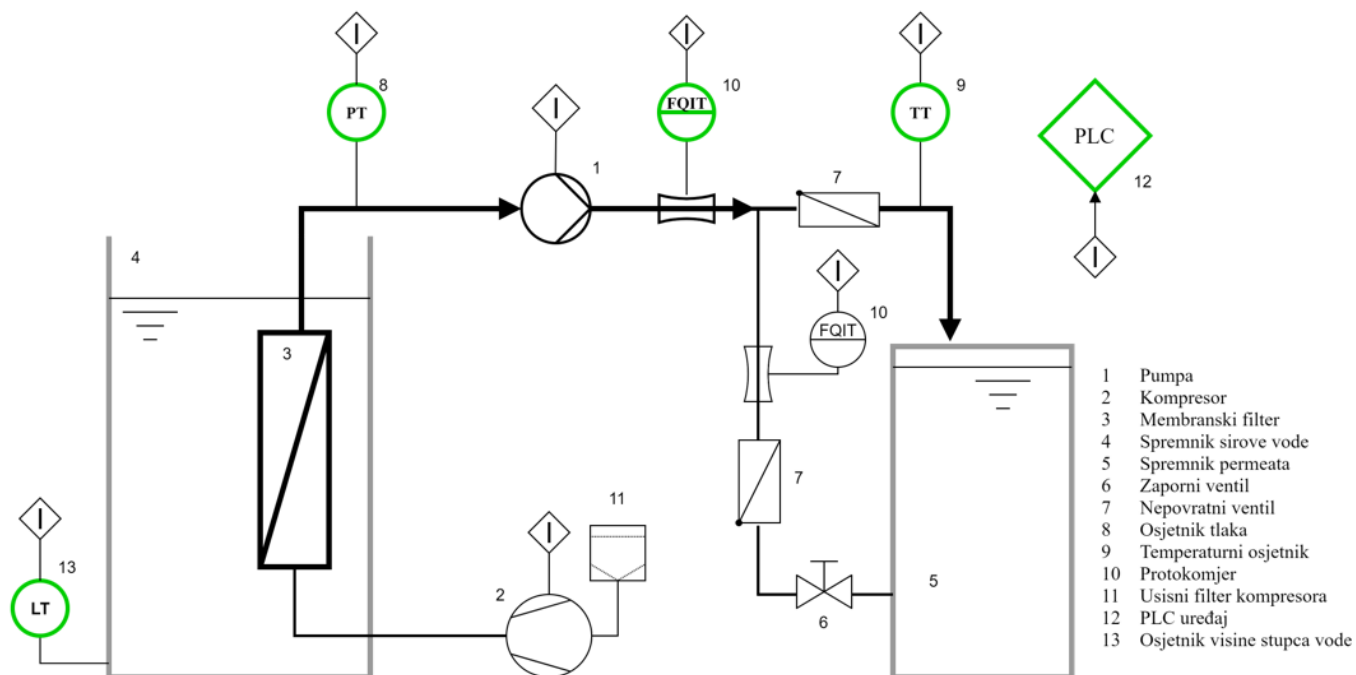
4. Obrada mjernih podataka

Shemom na slici 17 su prikazani mjerni instrumenti koji uključuju:

- osjetnik razine sirove vode LT (13)
- osjetnik tlaka PT (8)
- protokomjer FQIT (10)
- temperatura TT (9)

koji su svi povezani na PLC uređaj te preko njega na računalo za pohranu i obradu podataka.

Podatci se bilježe svakih 10 sekundi, odnosno 6 podataka u minuti. U programu MS Excelu funkcijom $=AVERAGE(OFFSET(\$A\$1,(ROW()-ROW(\$B\$1))*6,,6))$ se podatci temperature, tlaka, visine i protoka grupiraju i osrednjavaju za svaku minutu ciklusa procesa. Rezultat ove obrade podataka jesu prosječne minutne vrijednosti za sve mjerene veličine procesa.



Slika 17. Pojednostavljena osnovna shema sustava za obradu otpadnih voda



Slika 18. Računalo



Slika 19. Električni ormar s PLC uređajem

Vrijednosti koje su potrebne za obradu podataka i analizu primjenjivosti membranskog filtracijskog sustava poput transmembranskog tlaka, fluksa i permeabilnosti se računaju slijedećim formulama:

- Transmembranski tlak:

$$TMP = p_2 - p_1 \quad (2)$$

Gdje je p_1 hidrostatski tlak računat po slijedećoj formuli:

$$p_1 = \rho g h \quad (3)$$

Gustoća je uzeta 1000 kg/m^3 , gravitacijska konstanta je $9,81 \text{ m/s}^2$, a visina h je mjerena veličina.

- Fluks:

$$J_P = \frac{Q}{A} \quad (4)$$

Gdje je protok mjerena veličina, a površina membrane je $5,6 \text{ m}^2$.

- Permeabilnost:

$$L_P = \frac{J_p}{TMP} \quad (5)$$

Dodatno, kako bi mjerene i izračunate vrijednosti procesa filtracije bile usporedive, moramo normirati vrijednosti fluksa na istu temperaturu. Temperatura fluida izravno utječe na viskoznost vode, što pak izravno utječe na promjenu pada tlaka, koji je ključna mjerna veličina za ocjenjivanje stanja blokiranosti membrane. S obzirom da se dobar dio ispitivanja provodio u recirkulaciji te da se pri tom temperatura povećavala i za nekoliko stupnjeva, nužno je korigirati mjerene veličine kako bi se isključio utjecaj promjene temperature u radnom ispitnom vodenom mediju.

Neutralizacija utjecaja promijenjene viskoznosti uslijed promjene temperature fluida se provodi na način da se fluks normira na 20°C. Normalizaciju radimo preko slijedeće formule:

$$J_{p_{T_0}} \mu_{T_0} = J_{p_{T_1}} \mu_{T_1} \quad (6)$$

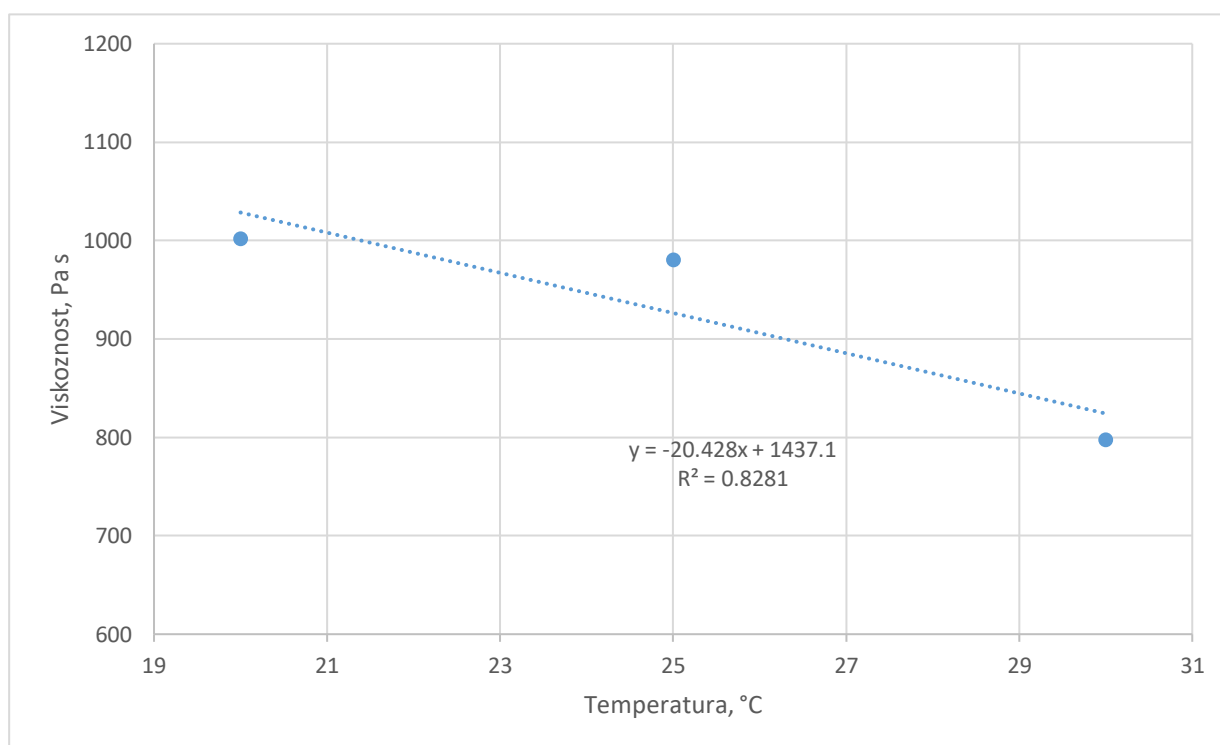
$$J_{p_{T_0}} = J_{p_{T_1}} \frac{\mu_{T_1}}{\mu_{T_0}} \quad (7)$$

Za opservirani fluks $J_{p_{T_1}}$ pri nekoj radnoj temperaturi fluida T_1 , odgovara određena viskoznost fluida μ_{T_1} pri toj temperaturi. Kako bi dobili željenu korigiranu vrijednost fluksa $J_{p_{T_0}}$ s kojom možemo prosuđivati o stanju membrane bez utjecaja temperature potrebno je izračunati vrijednost $J_{p_{T_1}}$ prema formuli (7).

Sve nulte vrijednosti jednadžbi (6) i (7) jesu na temperaturi od 20°C, a vrijednosti indeksa T_1 su vrijednosti pri radnim temperaturama za koje postoje kontinuirani podaci dobiveni osjetnikom TT (9).

Za vrijednosti viskoznosti prema Termodinamičkim toplinskim tablicama (Fakultet strojarstva i brodogradnje) za temperature 20 °C, 25 °C i 30 °C pripremljena je linearna funkcija.

$$y = k x + l \quad (8)$$



Slika 20. Graf linearne funkcijske povezanosti viskoznosti o temperaturi

Slika 20 prikazuje linearnu funkciju po kojoj se viskoznost mijenja u ovisnosti o temperaturi radnog medija.

Vrijednosti viskoznosti (y) su izračunate iz jednadžbe pravca $y = -20,428 x + 1437,1$ za danu radnu temperaturu vodenog medija $T_1(x)$.

Na ovaj način su načinjene temperaturne korekcije svih mjernih vrijednosti fluksa što je u konačnici isključilo temperaturu kao varijablu iz razmatranja pojave blokiranja membrana odnosno očuvanja radnih karakteristika permeabilnosti. Drugim riječima, umjesto jednadžbe (9), u razmatranjima otpora strujanjima na membrani (blokiranje pora) koristi se jednadžba (10).

$$J_P = \frac{TMP}{R_m \mu(T)} \quad (9)$$

$$J_P = \frac{TMP}{R_m} \quad (10)$$

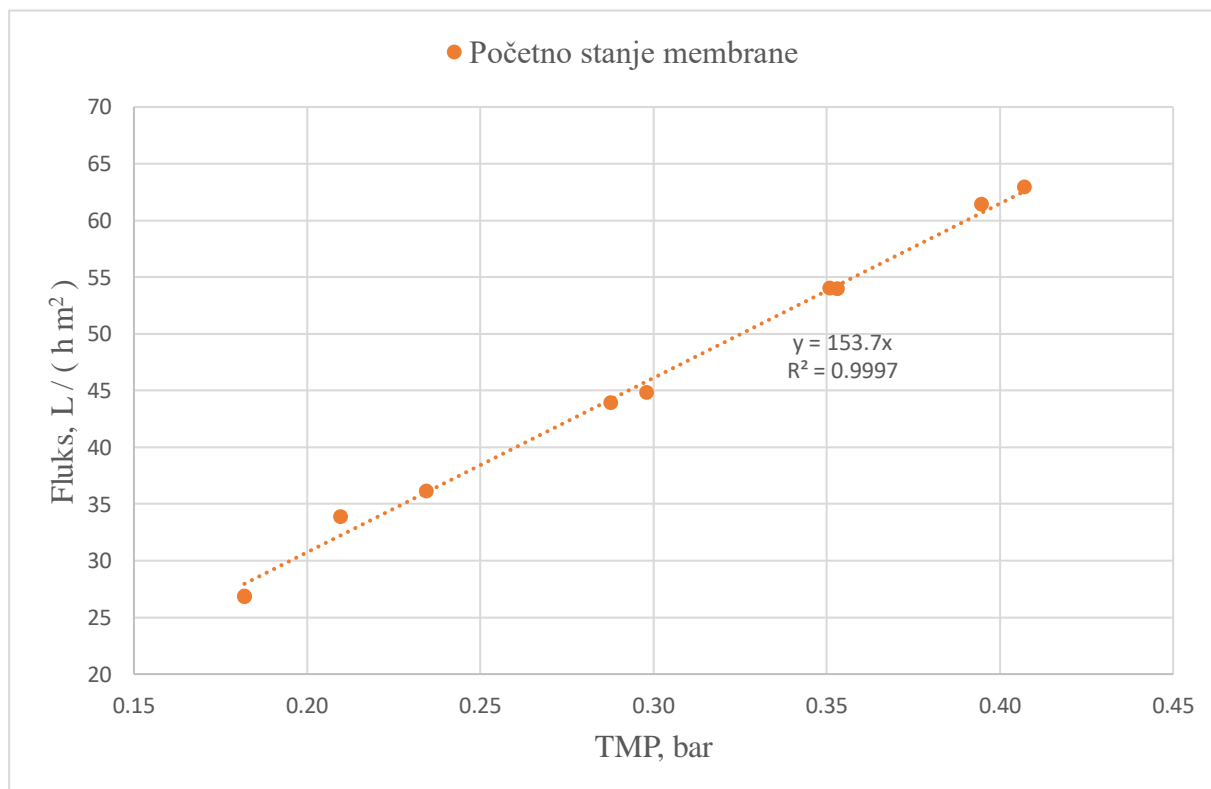
5. Rezultati i rasprava

5.1. Određivanje inicijalne permeabilnosti membrane

Prije pilot ispitivanja na radnom mediju otpadne vode, provedena su inicijalna ispitivanja membranskog elementa sa čistom demineraliziranom vodom. Ova ispitivanja su potrebna kako bi se ustanovila radna karakteristika membrane, odnosno funkcionalna veza fluksa i transmembranskog tlaka (permeabilnost membrane) u uvjetima bez suspendiranih čestica. Na ovaj način se utvrđuje samo hidrodinamički otpor na membrani, tj. onaj otpor na koji radnim uvjetima ne možemo utjecati. Svaka promjena permeabilnosti u radu membrane, bilo smanjenjem fluksa, povećanjem TMP (ili oboje) posljedica je blokiranja pora membrane do čega dolazi nakupljanjem čestica na membrani.

Uz cikluse filtriranja od dvije minute, odabrani su protoci od 150, 200, 250, 300 i 350 L/h te su zabilježene vrijednosti pada tlaka. Ispitivanje je provedeno u recirkulacijskom načinu rada.

Rezultati mjerenja su prikazani u slijedećem dijagramu. Na ordinati je fluks ($L/h \text{ m}^2$) vode, a na apscisi je transmembranski tlak (TMP, bar).



Slika 21. Početno stanje radnih karakteristika membrane

Kao što je i očekivano, u radnom području membrane dobivena je linearna ovisnost transmembranskog tlaka o protoku preko membrane, odnosno fluksu. Karakteristika pravca će se tijekom vremena mijenjati uslijed nakupljanja suspendiranih tvari i nataloženih čestica na površini membrane. Očekivani rezultat će biti smanjenje permeabilnosti membrane i narušavanje radne karakteristike membranskog elementa.

5.2. Inicijalni filtracijski ciklus s demineraliziranom vodom

Osim zapisa same funkcionalne veze protoka i tlaka, inicijalno ispitivanje membrane uključuje i rad u filtracijskim ciklusima i protustrujnim pranjem s demineraliziranom vodom, na isti način kako će se kasnije raditi sa radnom otpadnom vodom.

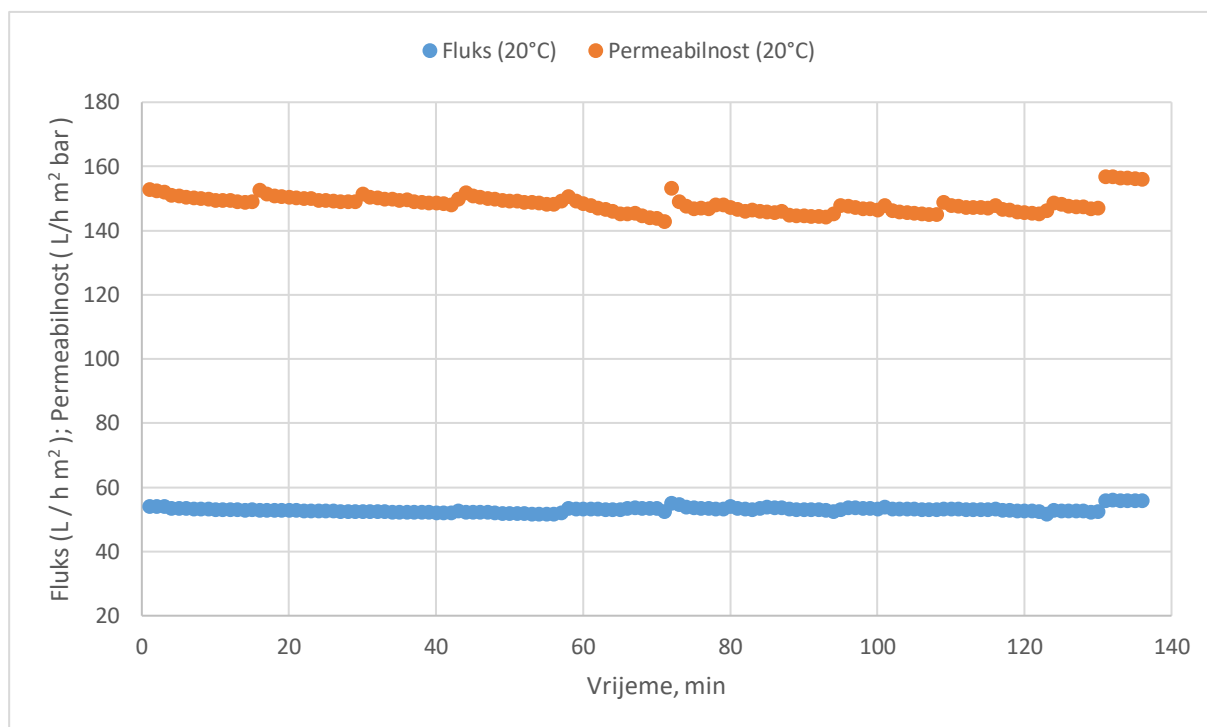
Pokus se provodi filtriranjem demineralizirane vode u 10 ciklusa u trajanju od 15 minuta, pri protoku vode od 300L/h.

Svojstva demineralizirane vode jesu slijedeća:

Tablica 2. Svojstva demineralizirane vode

Demineralizirana voda	
pH	5,45
mutnoća, NTU	0,172
el. vodljivost, $\mu\text{S}/\text{cm}$	36,4

Na ordinati grafa su prikazane vrijednosti fluksa ($\text{L}/(\text{h m}^2)$) i permeabilnosti ($\text{L}/(\text{h m}^2 \text{ bar})$), dok je na apscisi vrijeme (min). Varijable su svedene na temperaturu od 20°C , kako bi se neutralizirala promjena temperature radne tvari kroz cikluse procesa filtriranja.



Slika 22. Filtriranje demineralizirane vode

Primjetne su ustaljene vrijednosti fluksa, odnosno permeabilnosti, što potvrđuje ispravno stanje membranskog elementa, kao i mjernih instrumenata pilot uređaja.

5.3. Obrada otpadne vode niže mutnoće (lokacije A)

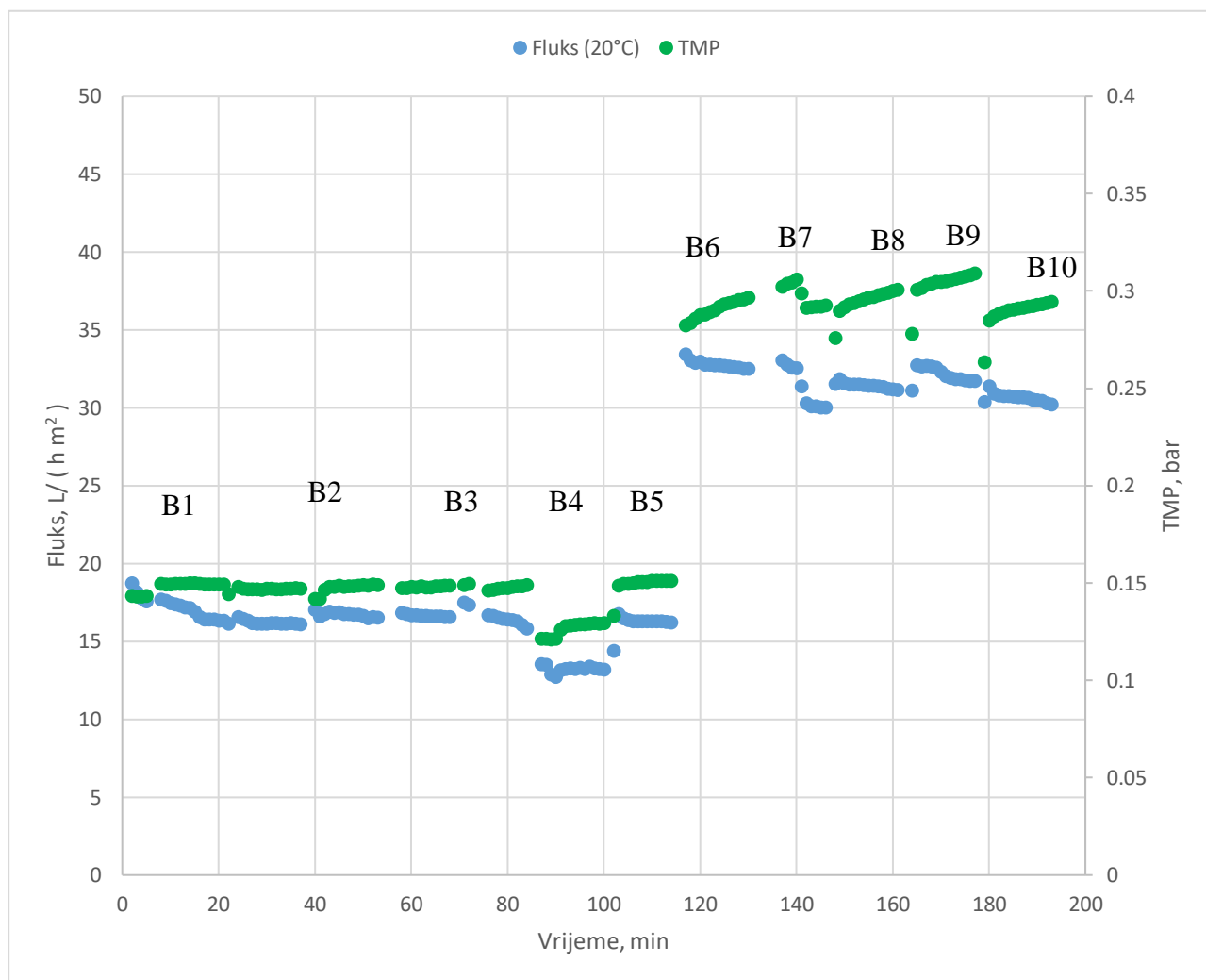
Prvo ispitivanje je recirkulacijskog tipa, odnosno filtrat se povratim vodom recirkulira u glavni spremnik sirove vode. Na taj način se održava konstantna visina stupca sirove vode u glavnom spremniku te je fizikalno-kemijski sastav vode u spremniku nepromjenjen kroz cjelokupan proces filtracije.

Za prvi ciklus filtriranja se koristi sirova voda sljedećih svojstava:

Tablica 3. Svojstva vode ni

Sirova voda #1	
pH	7,44
mutnoća, NTU	62,13
el. vodljivost, mS/cm	0,927
Ukupno suspendirane tvari (TSS) mg/L	48,525
NPOC mg/L	85,423

Mjerenje se odvijalo u 12 ciklusa u trajanju od 15 minuta, s povratnim pranjem duljine 15 sekundi. Prvih 7 ciklusa je pri protoku vode od 100 L/h, dok je u drugih 5 ciklusa prisutan protok od 200 L/h sirove vode.

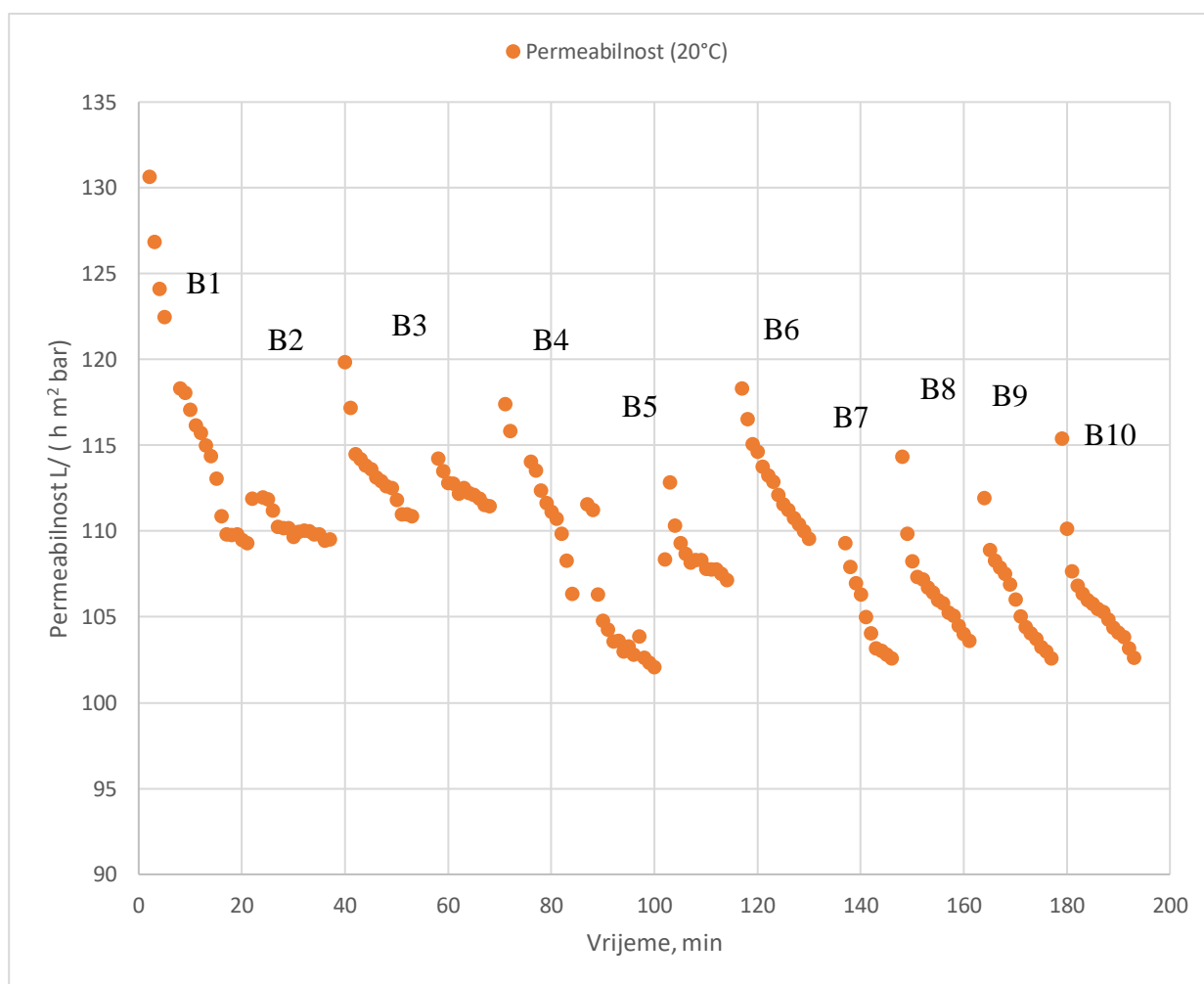


Slika 23. Prikaz fluksa i TMP-a 65NTU

U dijagramu sa slike 23 na lijevoj ordinati su prikazane vrijednosti fluksa ($L/h m^2$), a na desnoj ordinati je TMP. Na svim veličinama je provedena korekcija temperature na $20^\circ C$ kako bi se neutralizirala promjena viskoznosti radnog medija tijekom procesa. Protok od $100 L/h$ vode se u osmom ciklusu povećava na $200 L/h$, što je rezultiralo bržom promjenom radnih karakteristika tijekom filtracije. Međutim, primjetno je kako protupovratno pranje pozitivno djeluje u smislu regeneracije membrane, odnosno vraćanja radnih karakteritike s početka radnog ciklusa.

Prikazi sa slike 23 i 24 pokazuju da se kod većeg fluksa pojačava promjena radne karakteristike membrane tijekom filtracijskog ciklusa iste dužine.

Promjene radnih karakteristika membrane uzrokovane su suspendiranim tvarima u sirovoj vodi koje ostaju na površini membranskog filtra, što dovodi do postupnog blokiranja pora, vidljivog kroz pad protoka i porast TMP-a.



Slika 24. Prikaz permeabilnosti 65NTU

Slika 24 prikazuje permeabilnost ciklusa filtracije. Primjetan je veći gradijent pada permeabilnosti kroz cikluse pri većem fluksu vode. Rezultat ispitivanja pokazuje da sirova voda svojstava navedenih u Tablica 3 neće prouzročiti velike promjene radne karakteristike membrane.

Rezultati laboratorijske analize uzoraka vode tijekom završne faze pokusa su prikazani u slijedećoj tablici. A1 je sirova voda, dok su B1, B2, B8, B9 filtrati, gdje brojevi iza slova B označavaju broj ciklusa u kojemu su prikupljeni. Na pH vrijednost i električnu vodljivost mikrofiltracija nema utjecaja, dok se mutnoća vode smanjuje na vrijednosti ispod 1 NTU. Količina ukupnih suspendiranih tvari filtrata je niže vrijednosti od uzorka sirove vode, ali nakupljanjem suspendiranih tvari na membrani tijekom više ciklusa filtracije može doći do proboja čestica kroz membranu te do pojave mjerljivih sadržaja suspendiranih tvari u filtratu.

Tablica 4. Podatci sirove vode i filtrata 65NTU

#1;#1	pH	NTU	el. vodljivost, mS/cm	TSS, mg/L	NPOC, mg/L
A1	7,440	62,133	0,927	48,525	85,423
B1	7,547	0,997	0,920	1,707	99,93
B2	7,753	0,779	0,520	2,461	33,35
B8	7,613	0,648	0,756	1,8	33,15
B9	7,467	0,625	0,528	1,4	21,37

Tablica 5 prikazuje faktor separacije (R) za mutnoću (NTU) i ukupne suspendirane tvari (TSS) filtrata (B#) s obzirom na uzorak sirove vode (A1) izračunat prema slijedećim formulama:

$$R(TSS)[\%] = \frac{TSS_{poč} - TSS_{kraj}}{TSS_{poč}} * 100\% \quad (11)$$

$$R(NTU)[\%] = \frac{NTU_{poč} - NTU_{kraj}}{NTU_{poč}} * 100\% \quad (12)$$

Tablica 5. Faktor separacije R sirove vode (65NTU) lokacije A

#1;#1	R(NTU), %	R(TSS), %
B1	98,4	96,5
B2	98,7	94,9
B8	99,0	96,3
B9	99,0	97,1

5.3.1. Analiza pada permeabilnosti

U ovom poglavlju se dodatno analizira pad permeabilnosti kroz jedan ciklus te se uspoređuje uspješnost povratnog pranja s obzirom na regeneraciju membrane filtera. Analiza se provodi tablično pomoću slijedećih formula.

$$\Delta L_P(\%) = \frac{L_{P,poč} - L_{P,kraj}}{L_{P,poč}} \quad (13)$$

$$BW_i(\%) = \frac{L_{P,poč,i-1} - L_{P,poč,i}}{L_{P,poč,i-1}} \quad (14)$$

U tablicama 6 i 7 dani su prikazani izračunati podatci. U prvom ciklusu pad permeabilnosti iznosi 6,43% što se tumači neustaljenim radnim uvjetima s početka procesa što se boljom regulacijom protoka u slijedećim ciklusima nije ponovilo. U slijedećim ciklusima pad permeabilnosti kretao se unutar prihvatljivog raspona od 2 do 5,65%.

Račun uspješnosti povratnog pranja za niže vrijednosti protoka nije konzistentan te ne može poslužiti za neke posebne zaključke.

Tablica 6. Analiza ciklusa pri protoku 100L/h

Ciklus 100L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	117,82	111,68	117,18	108,47	110,21
Krajnja permeabilnost	110,24	109,60	110,95	102,35	107,49
Pad permeabilnosti,	6,43%	1,86%	5,32%	5,64%	2,47%
Uspješnost BW-a	-	94,79%	104,93%	92,56%	101,61%

Vrijednosti ciklusa obrade vode pri većem protoku, prikazane u Tablica 7 pokazuju veću konzistentnost. Pad permeabilnosti u pojedinom ciklusu se kreće oko 5%, dok je uspješnost regeneracije uglavnom potpuna.

Tablica 7. Analiza ciklusa pri protoku 200 L/h

Ciklus 200L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	116,64	108,06	110,82	109,71	111,07
Krajnja permeabilnost	109,99	102,81	104,04	102,95	103,21
Pad permeabilnosti,	5,71%	4,86%	6,12%	6,16%	7,08%
Uspješnost BW-a	-	92,65%	102,55%	99,00%	101,24%

5.4. Obrada otpadne vode veće mutnoće (lokacije A)

Druga skupina ispitivanja se odnosi na otpadnu vodu bitno većeg sadržaja suspendirane tvari. Radilo se o otpadnoj vodi iz autopraonice koja je prikupljena iz donje zone separatora ulja pa su vrijednosti mutnoće sa 65 u prvom skupini porasli na deseterostuko veću vrijednost mutnoće od 650 NTU-a.

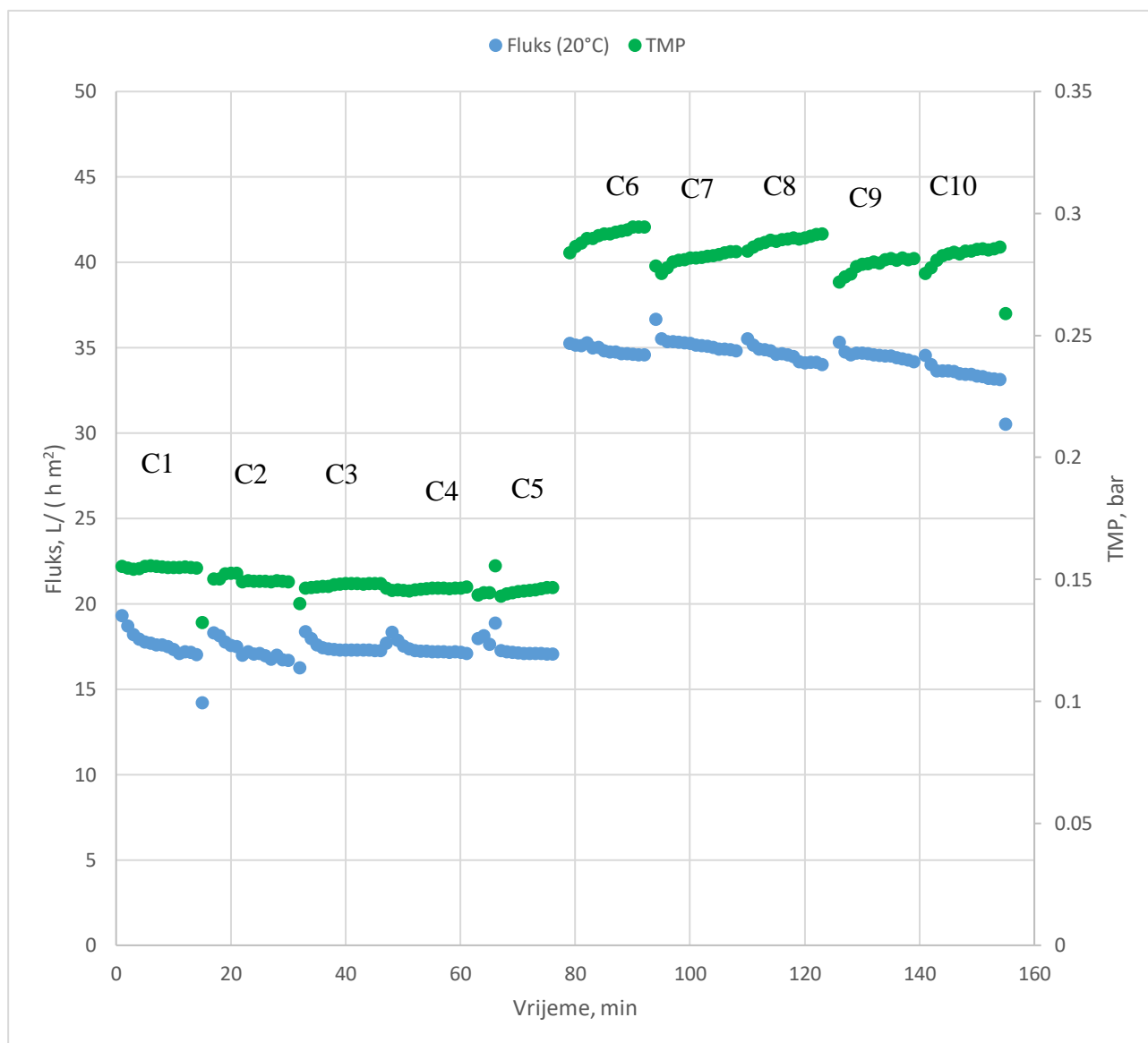
Svojstva sirove vode su slijedeća:

Tablica 8. Svojstva vode 650NTU

Sirova voda #1.1	
pH	7,62
mutnoća, NTU	653
el. vodljivost, mS/cm	0,855
TSS, mg/L	930
NPOC, mg/L	8,033

Mjerenja su uključila 10 ciklusa u trajanju od 15 minuta, uz povratno pranje u trajanju od 15 sekundi. Prvih 5 ciklusa je na protoku od 100 L/h, dok je drugih 5 ciklusa protok povećan na 200L/h vode. Mjerenje je recirkulacijskog tipa, odnosno visina stupca sirove vode je konstantna kroz cijeli proces filtracije.

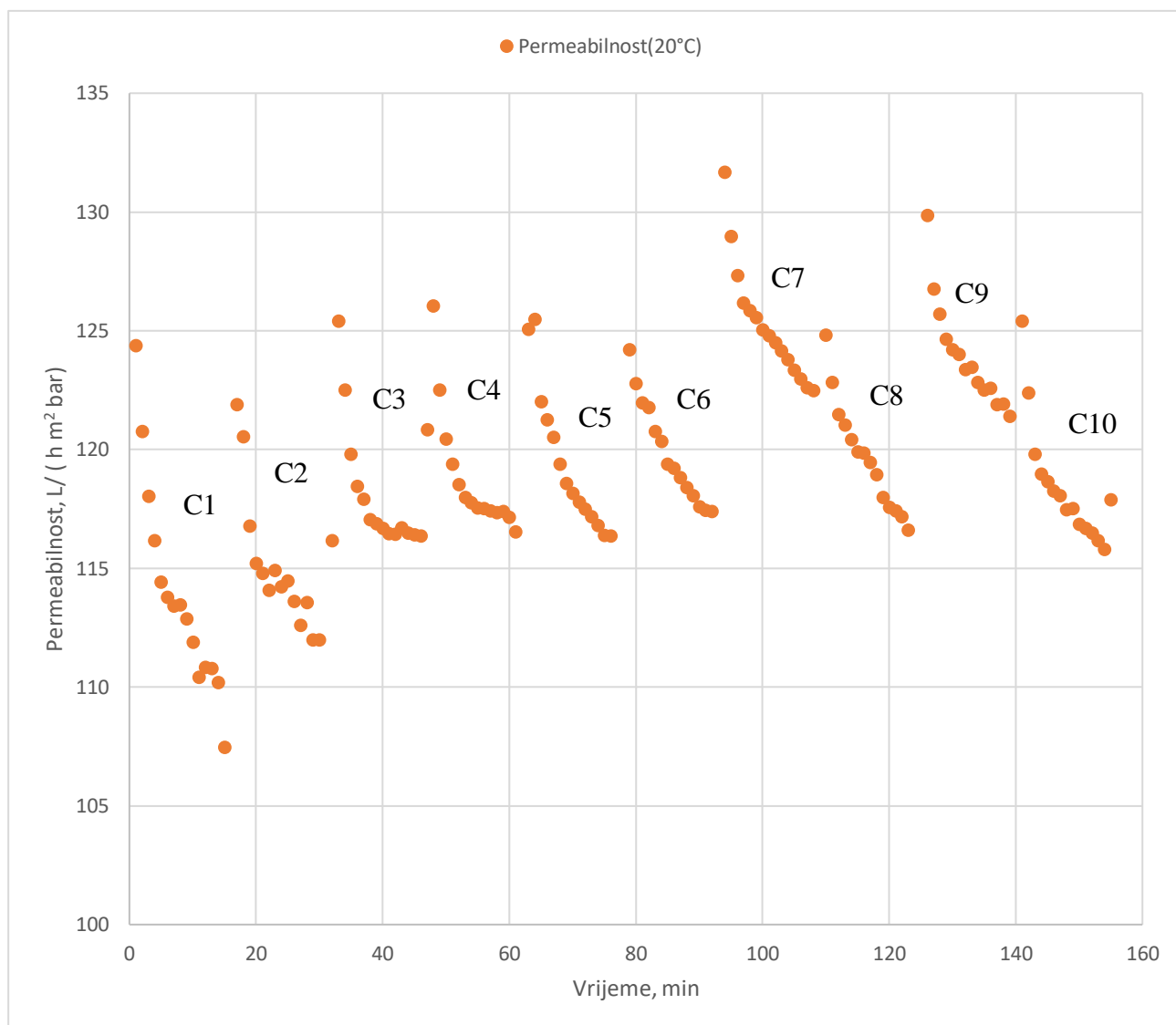
Dijagram sa slike 25 prikazuje fluks ($L/h m^2$) i TMP (bar) u vremenu od 160 minuta pri 20 °C.



Slika 25. Fluks i TMP vode veće mutnoće

Tijekom prvih pet ciklusa, uz protok 100 L/h može vidljiv je relativno mali pad fluksa, dok je TMP približno konstantan tijekom ciklusa. Podizanjem protoka s 100 L/h na 200 L/h uočena je snažnija promjena i fluksa i transmembranskog tlaka unutar ciklusa. Naravno da je veći protok kroz membranu u uvjetima visoke koncentracije suspendiranih tvari u sirovoj vodi doveo do bržeg blokiranja pora membrane te brže promjene važnih radnih karakteristika membrane.

Dijagram sa slike 26 prikazuje permeabilnost $L/(h m^2 bar)$ u vremenu, svedenu na viskozitet vode pri temperaturi od 20 °C.



Slika 26. Permeabilnost vode veće mutnoće

U sljedećoj tablici dani su podatci laboratorijske analize uzoraka sirove vode i filtrata. Vrijednosti pH, vodljivosti i NPOC se ne mijenjaju, jer proces obrade vode filtriranjem na njih bitno ne utječe. Mutnoća vode se u odnosu na početne vrijednosti (650 NTU) uzorka otpadne vode, bitno smanjila, kao i sadržaj suspendiranih tvari.

Tablica 9. Izmjereni analitički podatci uzoraka vode

#1;#2	pH	NTU	el. vodljivost, mS/cm	TSS, mg/L	NPOC, mg/L
A2	7,623	653,33	0,855	930	8,033
C1	7,587	7,633	0,840	4,4	8,52
C5	7,727	1,073	0,762	1,6	9,56
C6	7,783	1,350	0,751	0,4	9,49
C10	7,793	1,055	0,712	0,4	9,11

U ovoj skupini ciklusa obrade vode ne primjećuje se značajan proboj suspendiranih čestica u filtratu.

Tablica 10 prikazuje faktor separacije R (%) filtrata (C#) s obzirom na uzorak sirove vode (A2) lokacije A. S obzirom na početne i krajnje vrijednosti mutnoće (NTU) i ukupnih suspendiranih tvari (TSS), faktor separacije iznosi približno 1 u oba slučaja. Faktor separacije se računa prema formulama (11) i (12).

Tablica 10. Faktor separacije R sirove vode(650NTU) lokacije A

#1;#2	R(NTU), %	R(TSS), %
C1	98,8	99,5
C5	99,8	99,8
C6	99,8	100,0
C10	99,8	100,0

5.4.1. Analiza pada permeabilnosti

Tablice 11 i 12 prikazuju podatke pada permeabilnosti po ciklusima na različitim protocima te uspješnost povratnog pranja između dva susjedna ciklusa. U tablici 11 se opservira veći pad permeabilnosti u prvom ciklusu u odnosu na ostale cikluse, gdje je primjetna tendencija smanjenja pada permeabilnosti. Pad permeabilnosti u 2. ciklusu je 6,04%, u 5. ciklusu je 6,18%, dok u ostalim procesima pri istom protoku je ispod 5%. Uspješnost prvog povratnog pranja je 98,92% početne vrijednosti prvog ciklusa. Povratno pranje dugog ciklusa je bilo uspješnije, dok su povratna pranja ostalih ciklusa bila još uspješnija, odnosno pojavljuje se fenomen gdje je početna vrijednost permeabilnosti trenutno opažanog ciklusa veća od početne vrijednosti prethodnog ciklusa.

Tablica 11. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100L/h

Ciklus 100L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	121,05	119,74	121,35	123,00	124,19
Krajnja permeabilnost	109,47	112,51	117,87	117,03	116,51
Pad permeabilnosti,	9,56%	6,04%	2,87%	4,86%	6,18%
Uspješnost BW-a	-	98,92%	101,35%	101,36%	100,97%

Tablica 12 sadrži početne i krajnje vrijednosti permeabilnosti procesa filtriranja te uspješnosti povratnog pranja pri većem protoku. Može se primjetiti da se pad permeabilnosti nalazi unutar prihvatljivih 5,5% u svim radnim ciklusima ove skupine. Uspješnost povratnog pranja je i u ovoj skupini ispitivanja veća od 95%, što znači da se ne bilježi ireverzibilno blokiranje membrana u ovom režimu rada i pranja membrane.

Tablica 12. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 200L/h

Ciklus 200L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	122,98	129,31	123,04	127,44	122,53
Krajnja permeabilnost	117,47	122,68	117,06	121,73	116,62
Pad permeabilnosti,	4,48%	5,13%	4,85%	4,48%	4,82%
Uspješnost BW-a	-	105,15%	95,14%	103,58%	96,14%

5.5. Obrada otpadne vode lokacije B

U ovom ciklusu rada koristila se nova otpadan voda od pranja vozila, u nastavku pod oznakom voda lokacije B.

Otpadna voda lokacije B ima sljedeća svojstva:

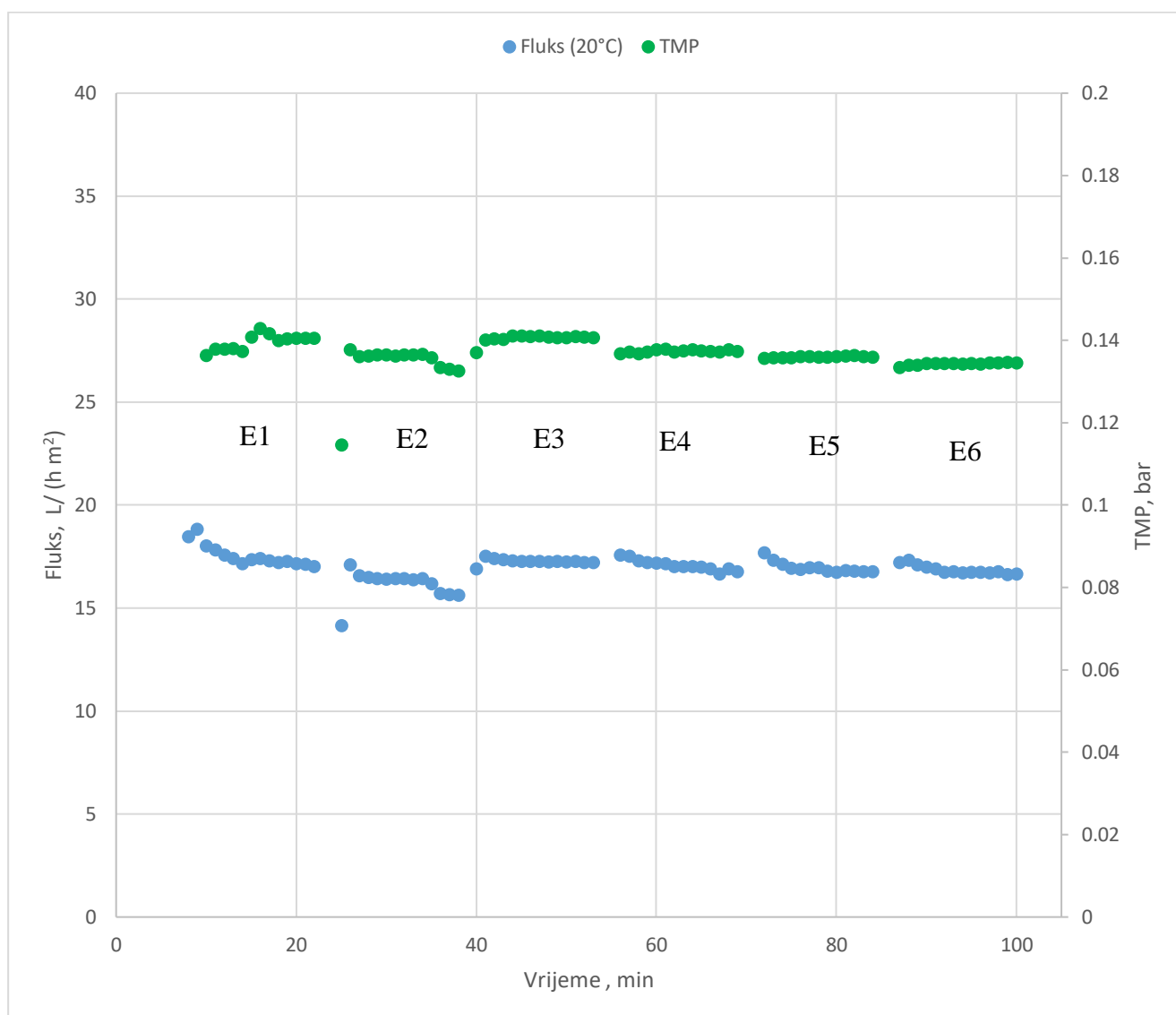
Tablica 13. Svojstva sirove vode lokacije B

Sirova voda 2	
pH	8,320
mutnoća, NTU	17,867
el. vodljivost, mS/cm	14,943
TSS, mg/L	37,5
NPOC, mg/L	6,211

Sirova voda lokacije B u usporedbi s prošlim uzorkom vode ima veći pH, nižu mutnoću, te znatno višu električna vodljivost. Visoka el. vodljivost rezultat je koncentracije otopljenih soli, koja je u vodu dospjela od automobila koji su prometovali u zimskom cestovnom režimu uz posipanje kolnika solju.

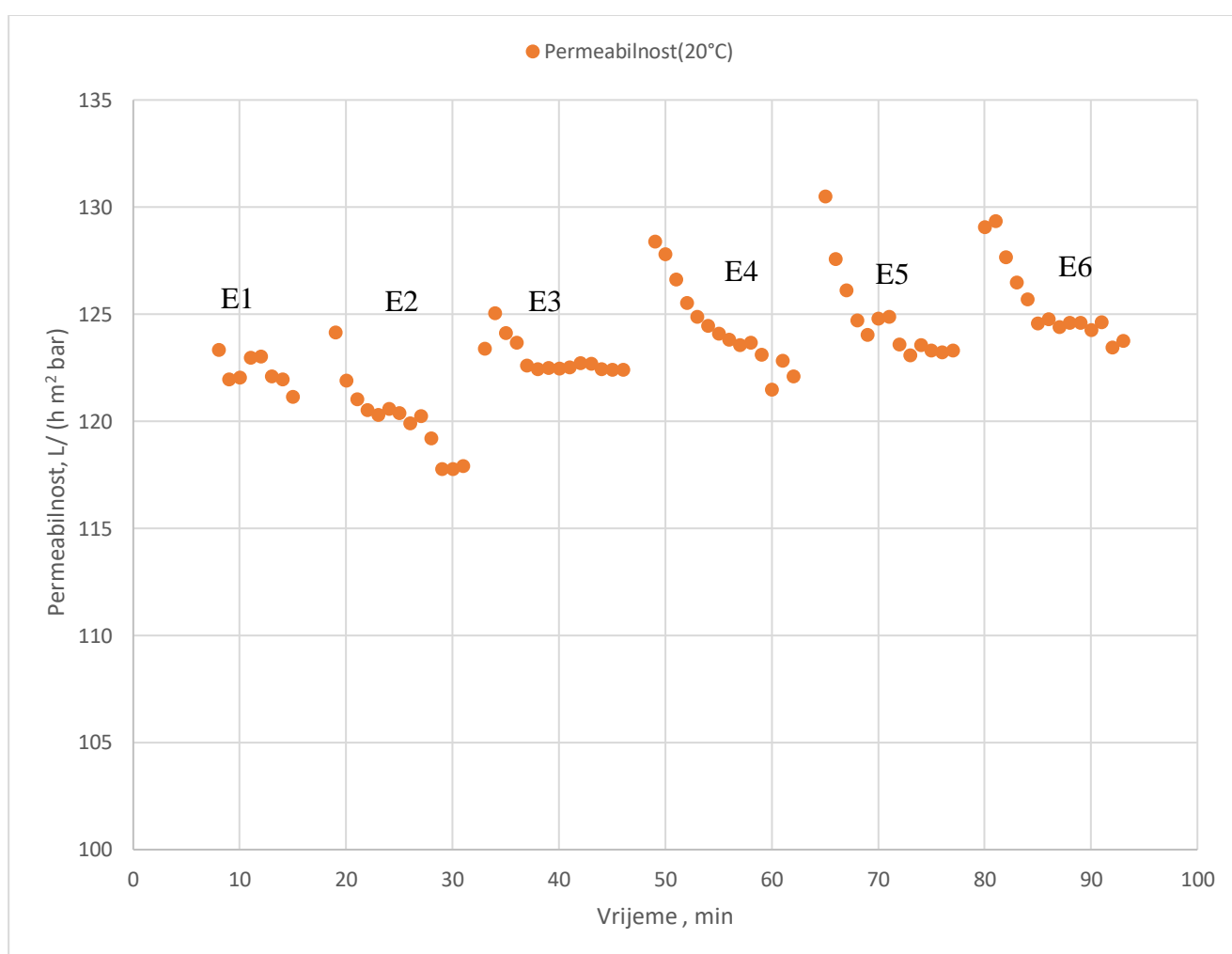
Proces filtracije otpadne vode se odvija u 6 ciklusa, svaki proces u trajanju 15 minuta, uz povratno pranje od 15 sekundi. Svih 6 ciklusa se odvijaju na protoku od 100L/h te je proces izvođen kao recirkulacijski s približno konstantnom visinom stupca vode unutar spremnika sirove vode i jednakih svojstava vode.

Graf sa slike 27 prikazuje fluks $L/(h\ m^2)$ i TMP (bar) korigiran na temperaturu $20^\circ C$, kako bi se neutralizirala promjena temperature radnog medija i posljedične promjene viskoznosti fluida kroz cijeli proces ispitivanja. Tijekom istog ciklusa fluks je konstantan te porast TMP-a je zanemariv. Membranski filter ima mali pad fluksa kroz ciklus, odnosno promjene radnih karakteristika membrane su zanemarive. Fluks je konstantan kroz cijeli proces mjerenja.



Slika 27. Fluks i TMP sirove vode lokacije B

Slika 28 prikazuje permeabilnost svedenu na 20 °C, koja zadržava konstantnu vrijednost kroz proces, odnosno pad permeabilnosti je prihvatljiv. Niski gradijenti pada permeabilnosti pokazuju na to da se membrana zanemarivo začepila u 1h i 30min te da se skoro svaki put približno 100% regenerirala povratnim pranjem.



Slika 28. Permeabilnost sirove vode lokacije B

U slijedećoj tablici dani su analitički podaci uzoraka filtrata. Vrijednosti sadržaja suspendiranih tvari kao i mutnoća vode doživjeli su najveći pad, dok se promjena ostalih parametara ne očekuje, osim ako nisu povezani uz suspendirani čestični sadržaj otpadne vode.

Tablica 14. Podatci sirove vode lokacije B

#2;#1	pH	NTU	el. vodljivost, mS/cm	TSS, mg/L	NPOC, mg/L
A3	8,320	17,867	14,943	37,5	6,211
E1	8,290	0,587	14,870	6	15,31
E6	8,233	0,575	9,740	4,4	5,47

Tablica 15 prikazuje faktor separacije R(%) za mutnoću (NTU) i ukupne suspendirane tvari (TSS) sirove vode s lokacije B računat prema formulama (11) i (12). Vrijednosti faktora separacije za vrijednosti mutnoće vode jesu 96.7(8)%, dok je faktor separacije za suspendirane tvari (TSS) nešto nižih vrijednosti s obzirom na prethodne procese te iznosi 84% za uzorak E1 i 88,3% za uzorak E6. Može se pretpostaviti da se radi o finijem granulacijskom području sadržanih suspendiranih čestica pa je za korištenu mikrofiltracijsku membranu stupanj separacije niži.

Tablica 15. Faktor separacije R sirove vode lokacije B

#1;#2	R(NTU); %	R(TSS); %
E1	96,7	84,0
E6	96,8	88,3

5.5.1. Analiza pada permeabilnosti

Pad permeabilnosti sirove vode lokacije B je prikazana u Tablica 16. Pad permeabilnosti svakog ciklusa je ispod 5% početne vrijednosti, što je unutar prihvatljivih vrijednosti.

Osim pada permeabilnosti, Tablica 16 prikazuje i uspješnost regeneracije membrane povratnim pranjem, koja se kreće oko 100%.

Tablica 16. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100L/h

Ciklus 100L/h	1	2	3	4	5	6
Početna permeabilnost	122,43	122,36	127,59	127,59	128,06	128,70
Krajnja permeabilnost	121,72	117,82	122,41	122,14	123,28	123,94
Pad permeabilnosti,	0,58%	3,71%	4,06%	4,28%	3,74%	3,70%
Uspješnost BW-a	-	99,94%	104,27%	100,00%	100,37%	100,50%

5.6. Obrada otpadne vode lokacije B (protočno)

Slijedeće ispitivanje sirove vode lokacije B se izvodilo kao protočni tip rada. Filtrat se ne vraća u glavni spremnik sirove vode, nego se odvodi u zaseban spremnik filtrata koji se koristi za povratno pranje (korišteno i u prijašnjim procesima) ili se odvodi u odvod (novo). U ovom mjerenju visina stupca sirove vode je regulirana plovkom, gravitacijskim dotokom svježije otpadne vode prema Slika 8.

Ovaj način rada membrane je korak bliže praktičnoj primjeni membrane na realnom sustavu za obradu i povrat otpadne vode.

Mjerenje se provelo kroz 13 ciklusa, s istim trajanjem ciklusa pranja i protupranja kao u svim prethodnim mjerenjima: filtracija u trajanju od 15 minuta, povratno pranje nakon filtracije u trajanju od 15 sekundi. Prvih 5 ciklusa je pri protoku od 100L/h, drugih 5 ciklusa je pri protoku od 200L/h, a zadnja 3 ciklusa su pri protoku od 300 L/h vode.

Dijagram sa Slika 30 prikazuje fluks [$L / (h m^2)$] i TMP (bar) pri temperaturi $20^{\circ}C$ u vremenu od 180 minuta pri različitim protocima vode. Do kraja petog ciklusa protok je $100L/h$ te se opserviraju konstantne vrijednosti fluksa i TMP-a. Nakon petog ciklusa dolazi do povećanja protoka na $200L/h$. Tijekom drugih pet ciklusa opserviraju se konstantne vrijednosti fluksa, ali dolazi do povećanja TMP-a. Tijekom zadnjih pet ciklusa dolazi do povećanja protoka s $200 L/h$ na $300 L/h$ te je primjetno povećanje TMP-a.

Na Slika 31 prikazana je permeabilnost [$L/(h m^2 bar)$] pri temperaturi $20^{\circ}C$. Pad permeabilnosti u pojedinom radnom filtracijskom ciklusu je sve intenzivniji kako se povećava fluks, odnosno intenzitet opterećenja membrane. Pad permeabilnosti je refleksija stanja membrane po pitanju blokiranosti membrane. Kod većih opterećenja, a radi se o izravnoj filtraciji bez križnog toka, do blokiranja pora membrana dolazi brže, pa su krivulje pada permeabilnosti na Slika 31 bitno strmije. U ciklusima gdje se protok povećao, pad permeabilnosti je relativno konstantan u odnosu na prethodne cikluse, ali regeneracija membrane nije uspješna kao u prethodnim ciklusima. Nadalje, početkom desetog ciklusa dolazi do dodatnog povećanja protoka na $300L/h$, gdje dolazi do pada permeabilnosti i nepotpune regeneracije membrane povratnim pranjem.

U slijedećoj tablici dani su analitički podatci uzoraka filtrata (F#) i sirove neobrađene vode (A4). Mutnoća vode filtrata (F) se smanjuje na osminu vrijednosti uzorka sirove vode (A4). Ukupne suspendirane tvari se smanjuju pri protocima od 100 i $200 L/h$, ali pri većem protoku od $300L/h$ dolazi do probijanja čestica kroz membranu filtra. Ovakav rezultat znači da se radi o potpunom nestanku funkcionalosti membrane te je jasno da se pri projektiranju membranskog uređaja treba voditi značajno manjim radnim fluksevima.

Tablica 17. Podatci sirove vode lokacije B, protočno

#2;#2	pH	NTU	el. vodljivost, mS/cm	TSS, mg/L	NPOC, mg/L
A4	8,133	8,390	14,527	14,5	6,298
F3	8,100	1,267	10,860	6	4,51
F5	8,117	1,077	11,800	5,2	5,44
F6	8,173	0,683	13,237	0,8	5,86
F10	8,197	1,153	11,747	11,2	4,84
F11	8,170	1,040	13,853	24,8	6,23
F12	8,183	1,560	14,743	93,2	6,54

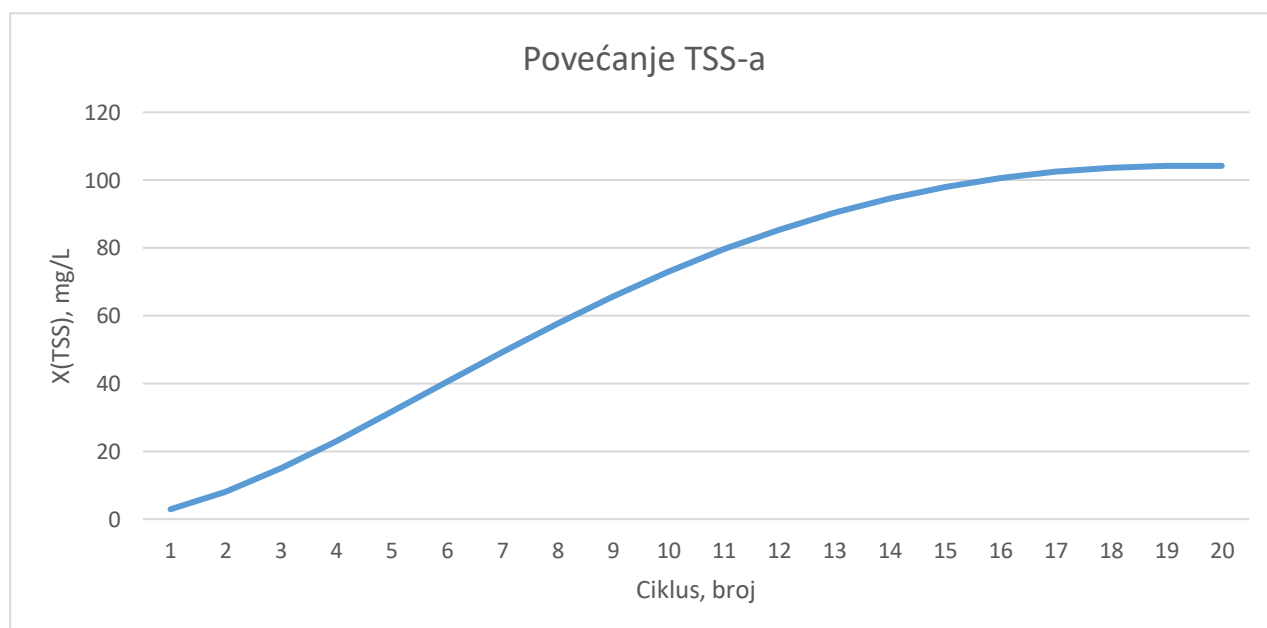
U protočnom načinu rada sa izdvajanjem bistre vode iz spremnika sirove vode s membranom, a bez uklanjanja zadržanih susšendiranih čestica dolazi do ugušćenja radnog medija, odnosno povećanja sadržaja suspendiranih tvari.

Bilanca ulaznih i izlaznih tokova suspendiranih tvari za spremnik sirove vode s membranom dana je jednadžbom (15):

$$X(TSS)_i * V_{i-1} = X(TSS)_{i-1} * V_{i+1} - R(TSS) * X(TSS)_{i-1} * V_i \quad (15)$$

Iz jednadžbe (15) slijedi izraz kojim se opisuje povećanje koncentracije suspendiranih tvari u spremniku sirove vode u protočnom režimu rada. Izraz koristi činjenicu kako je volumen spremnika 200L upravo volumen filtrirane vode jednog ciklusa, odnosno novodobavljene sirove vode tijekom ciklusa. Uz srednji faktor separacije suspendirane tvari od 90%, dolazimo do slijedeće formule i grafa prikazanog na slici 29.

$$X(TSS)_i = \frac{X(TSS)_{i-1} * V_{i+1} - R(TSS) * X(TSS)_{i-1} * V_i}{V_{i-1}} \quad (16)$$



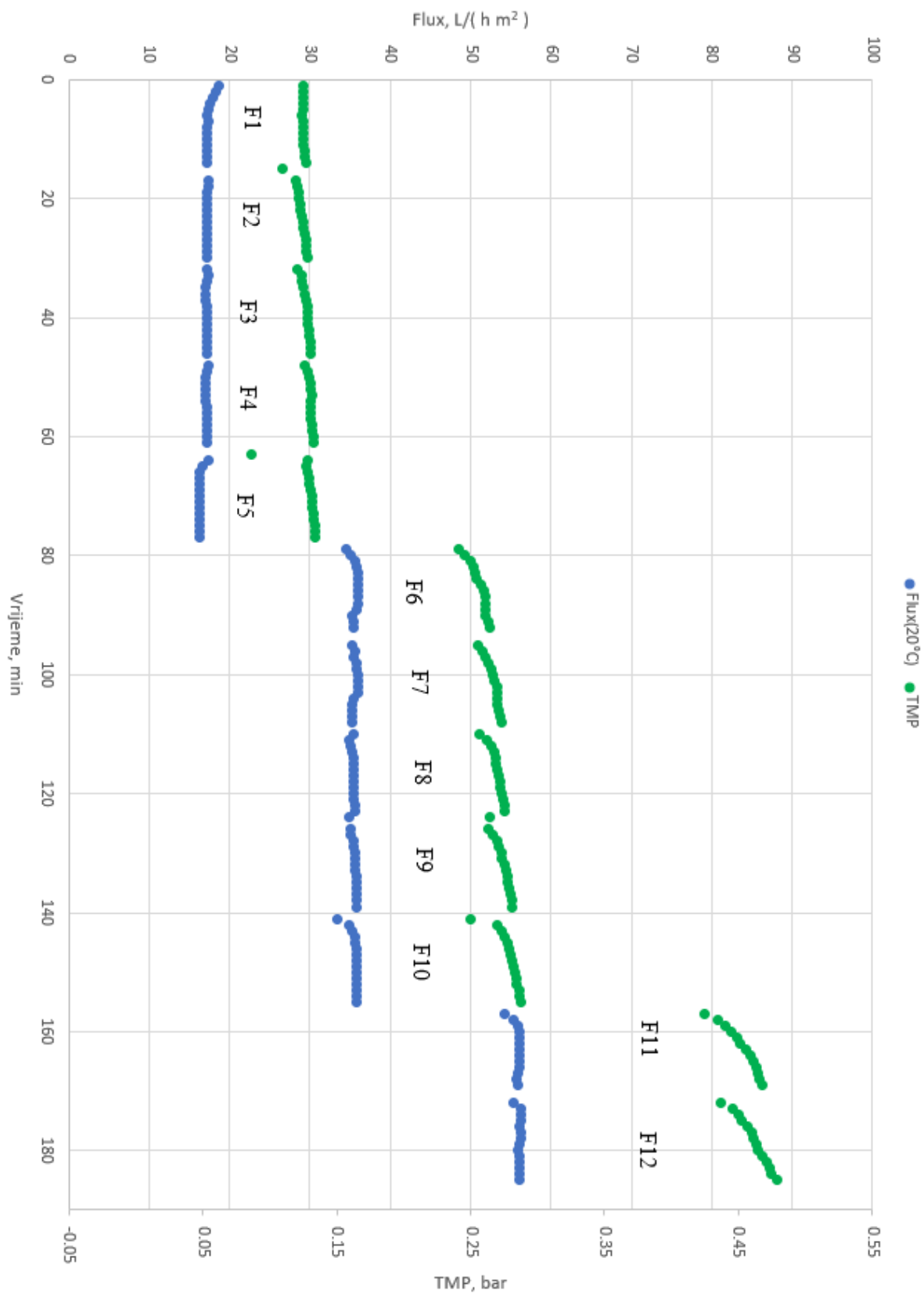
Slika 29. Povećanje TSS-a u spremniku sirove vode

Slika 29 prikazuje povećanje koncentracije ukupnih suspendiranih tvari u spremniku sirove vode svakog ciklusa, odnosno u 10. ciklusu je vrijednost 73 mg/L koncentracije ukupnih suspendiranih tvari, što je približno vrijednost navedena u tablici 17. Greška je vjerojatno u pretpostavkama izmijenjenih volumena.

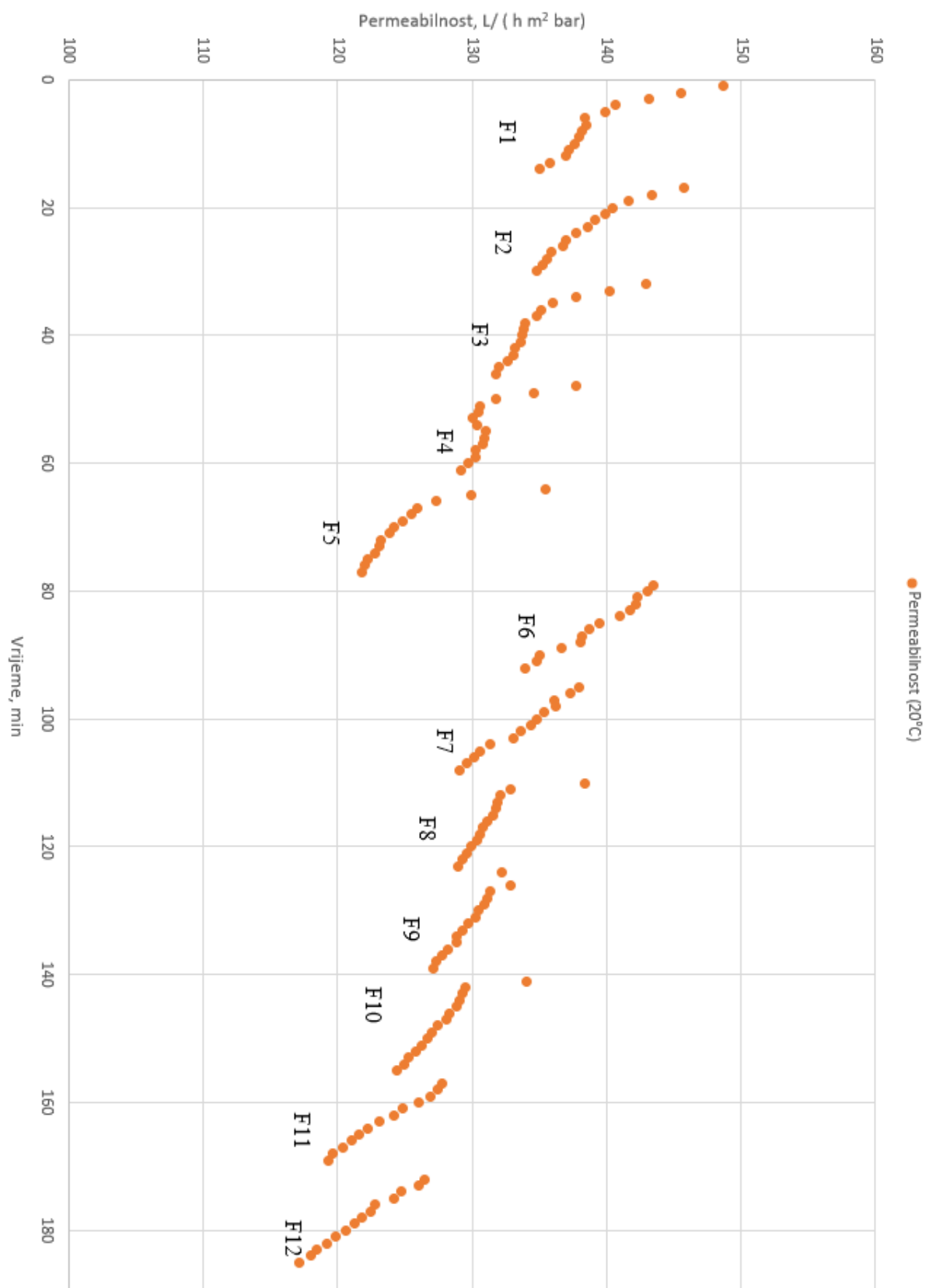
Tablica 18 prikazuje faktor separacije R za sirovu vodu lokacije B (protočnog tipa) za ukupne suspendirane tvari i mutnoću filtrata s obzirom na uzorak sirove vode računat prema formulama (11) i (12). Vrijednosti su niske (između 80% i 85%) za mutnoću, a vrijednosti faktora separacije za TSS variraju između 22,8% (za F10) i 94,5% (za F6).

Tablica 18. Faktor separacije R sirove vode lokacije B, protočno

#1;#2	R(NTU), %	R(TSS), %
F3	84,9	58,6
F5	87,2	64,1
F6	91,9	94,5
F10	86,3	22,8
F11	87,6	-
F12	81,4	-



Slika 30. Fluks i TMP sirove vode lokacije B, protočno



Slika 31. Permeabilnost sirove vode lokacije B, protočno

5.6.1. Analiza pada permeabilnosti

Pad permeabilnosti u procesu sa sirovom vode lokacije B protočnog tipa je približno jednak po vrijednostima u odnosu na prošle procese. Pri protocima od 100L/h pad permeabilnosti prikazan u Tablica 19 je prihvatljiv, dok uspješnost povratnog pranja je velika, odnosno vrijednosti su iznad 96%, što pokazuje na vrlo uspješno pranje membrane filtera i regeneracija membrane na bliske vrijednosti permeabilnosti u početku svakog slijedećeg ciklusa.

Tablica 19. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100 L/h

Ciklus 100L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	145,79	143,59	140,30	134,69	130,92
Krajnja permeabilnost	135,93	135,20	132,14	129,75	122,03
Pad permeabilnosti,	6,77%	5,84%	5,81%	3,66%	6,79%
Uspješnost BW-a	-	98,49%	97,71%	96,00%	97,20%

Tablica 20 prikazuje pad permeabilnosti pri protoku od 200L/h. Pad permeabilnosti je veći, ali je i dalje unutar granica prihvatljivosti. Uspješnost povratnog pranja je iznad 98% za svaki susjedni ciklus osim prvog povratnog pranja gdje je uspješnost 95,96%.

Tablica 20. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 200L/h

Ciklus 200L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	142,95	137,17	134,48	131,80	130,93
Krajnja permeabilnost	134,61	129,64	130,14	124,89	124,89
Pad permeabilnosti,	5,83%	5,49%	3,23%	5,24%	4,61%
Uspješnost BW-a	-	95,96%	98,04%	98,01%	99,34%

Prilikom većih protoka (300L/h), Tablica 21 prikazuje pad permeabilnosti koji iznosi više od 5% vrijednosti s početka istog ciklusa. Povratno pranje je uspješno 98,71%, odnosno prilikom 12. ciklusa početna vrijednost permeabilnosti iznosi 98,71% vrijednosti prethodnog ciklusa.

Tablica 21. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 300L/h

Ciklus 300L/h	1	2
Početna permeabilnost	127,39	125,75
Krajnja permeabilnost	119,79	117,88
Pad permeabilnosti,	5,97%	6,26%
Uspješnost BW-a	-	98,71%

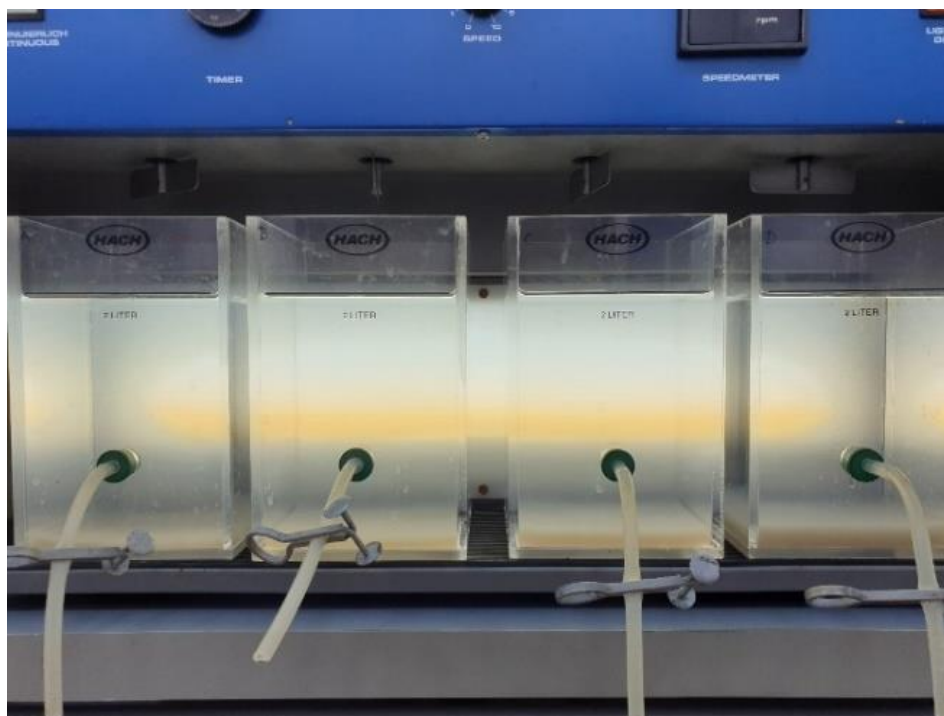
5.7. Obrada otpadne vode lokacije B uz koagulaciju

U procesima bistenja vode, bilo da se radi o filtraciji ili taloženju moguće je postići značajna poboljšanja dodatkom sredstava za koagulaciju i flokulaciju. Ovo ima posebnu važnost kad postoji izraženi koloidni karakter tvari koje se uklanjaju iz vode.

Zadnja faza ispitivanja za otpadnu vodu lokacije B uključila je dodatak sredstva za koagulaciju. Prethodno mjerenju na membranskom uređaju, proveo se JAR test, s ciljem utvrđivanja optimalne doze sredstva za koagulaciju.

Jar test se provodi s 4 posude s uzorcima iste sirove vode u koje se unose različite koncentracije koagulant. Odabrani koagulant se dozirao u koncentracije od 0,1% , 0,2% , 0,4% i 0,6% volumena sirove vode u JAR posudama. Proces se provodio u 4 faze. Prve 3 faze su provedene miješajući uzorke pri određenim brzinama vrtnje, dok je 4. faza bila faza sedimentacije uzorka. Nakon zadnje faze procesa koaguliranja, prikupljeni su uzorci te je izmjerena mutnoća. Doza uzorka s postignutom najmanjom mutnoćom je odabrana kao radna koncentracija za membransko pilot ispitivanje.

Nakon dodatka odgovarajuće količine koagulant i provedenog miješanja izvedeno je 15 filtarcijskih ciklusa koristeći iste periode filtracije i protupranja. Ispitivanje je provedeno uz recirkulaciju filtrirane vode.



Slika 32. JAR test

Rezultati ispitivanja uz primjenu koagulantu donose dvije značajne promjene. Prva je poboljšana separacija suspendiranih tvari na membrani, a druga je intenzivniji pad permeabilnosti tijekom ciklusa.

Kad se za otpadnu vodu s lokacije B usporede stupnjevi separacije za suspendirane tvari, onda je vidljivo da je dodatak koagulantu dao značajan doprinos te su za najmanje protoke postignuti stupnjevi separacije od preko 90%. Međutim, pad permeabilnosti postaje prevelik za jedan ciklus, pa je i kod najmanjeg protoka on u 15 minuta iznosi oko 10%. To znači da bi ili specifični protok kroz membranu trebalo smanjiti ili raditi uz kraće periode filtracije.

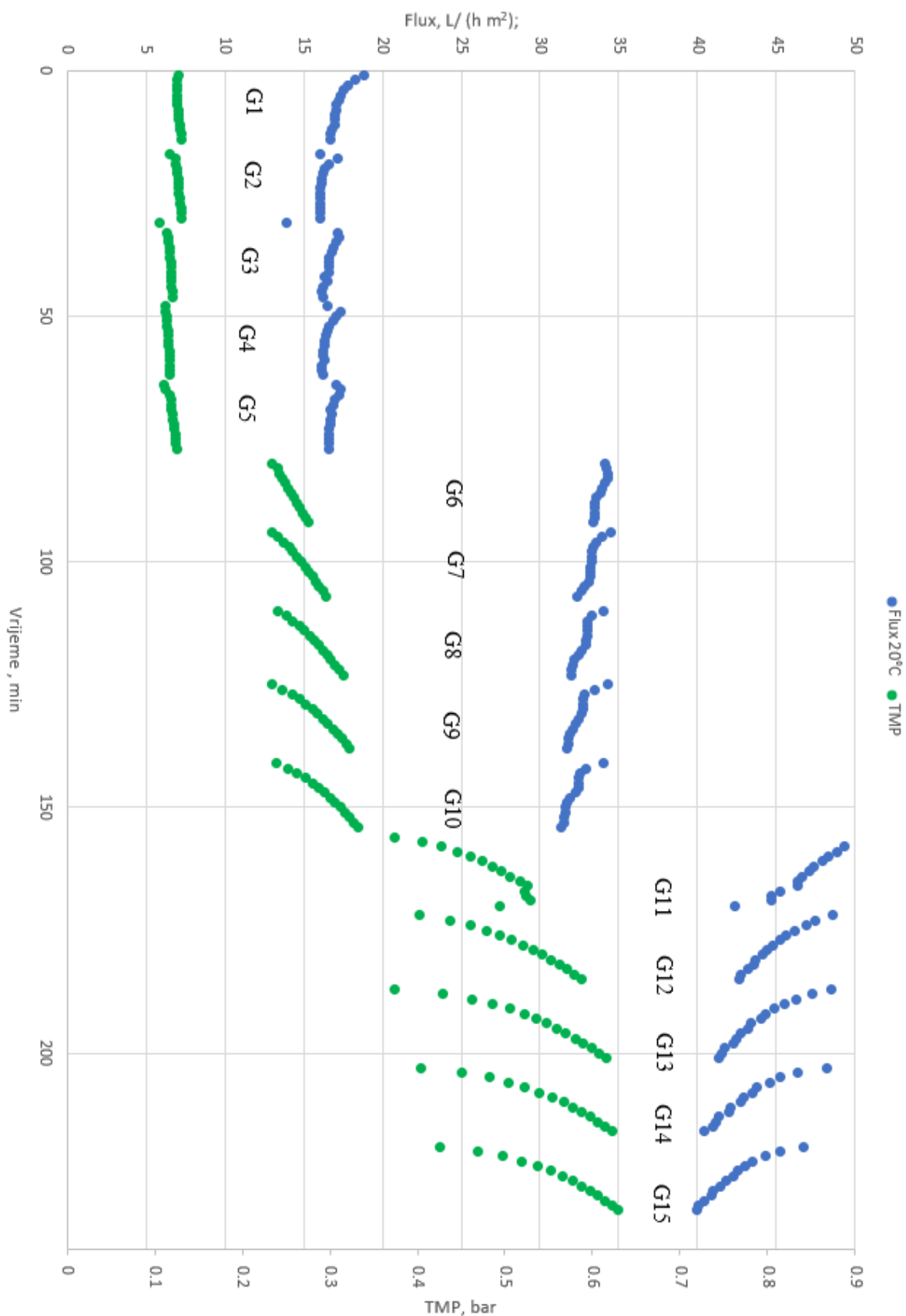
Tablica 22. Podatci koagulirane sirove vode

#2;#3	pH	NTU	el.vodljivost, mS/cm	TSS, mg/L	NPOC, mg/L
A5	7,420	33,300	15,213	155	6,998
G1	7,510	1,930	15,210	12	6,03
G5	7,567	1,260	14,880	18,4	6,01
G6	7,660	1,100	14,333	10	8,31
G10	7,710	1	14,183	-	8,20
G11	7,653	0,584	14,923	3,6	13,73
G15	7,74	0,87	14,420	18,8	24,01

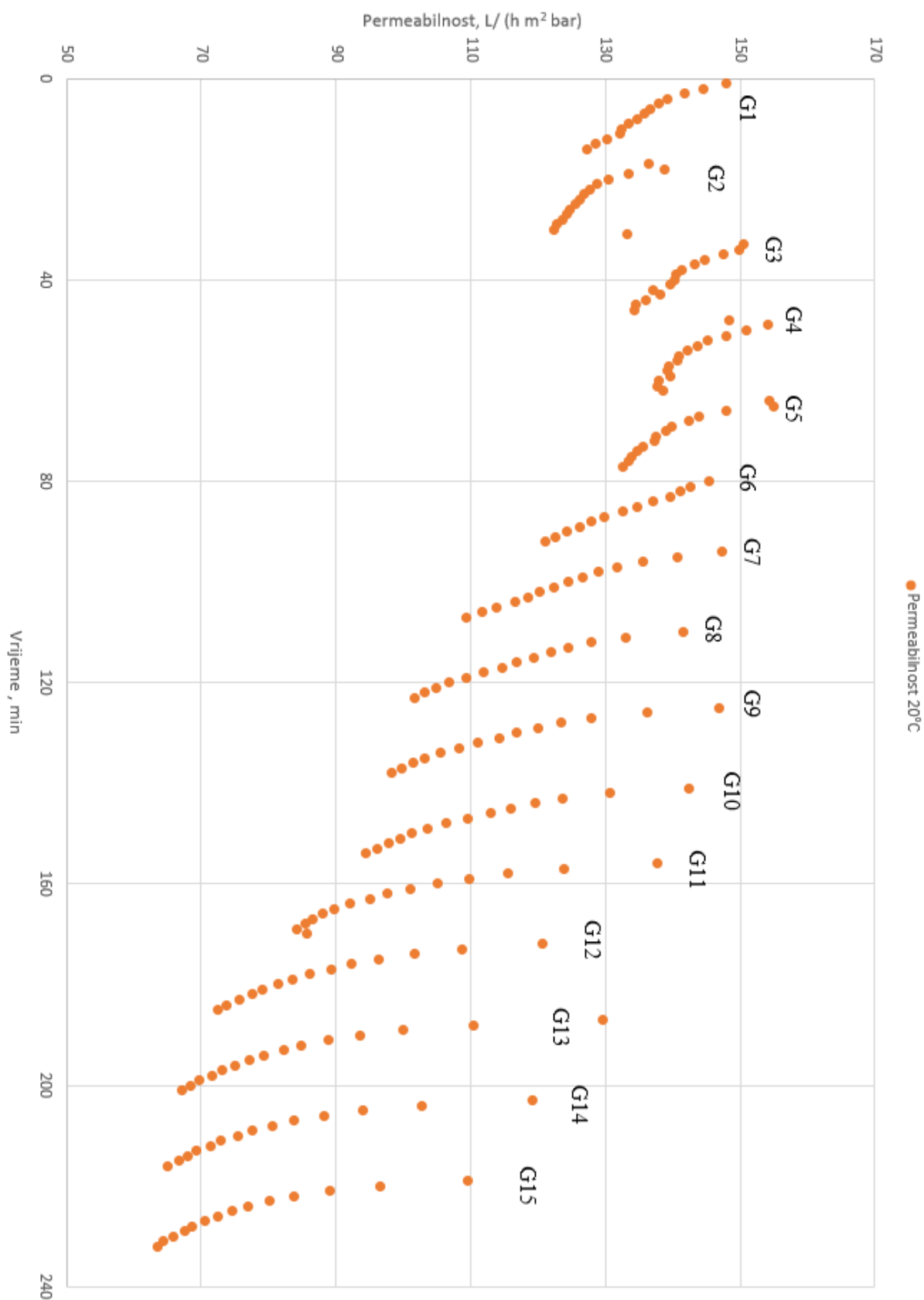
Tablica 23 prikazuje faktore separacije R prehodno koagulirane sirove vode s lokacije B, koji su računati prema formulama (11) i (12). Može se primijetiti visok faktor separacije u oba slučaja (NTU i TSS). Faktor separacije R(NTU) u svim ciklusima iznosi više od 90%, dok faktor separacije R(TSS) je jedino u 5. procesu manji od 90%.

Tablica 23. Faktor separacije sirove vode lokacije B, koagulacija

#1;#2	R(NTU), %	R(TSS), %
G1	94,2	92,3
G5	96,2	88,1
G6	96,7	93,5
G10	97,0	-
G11	98,2	97,7
G15	97,4	87,9

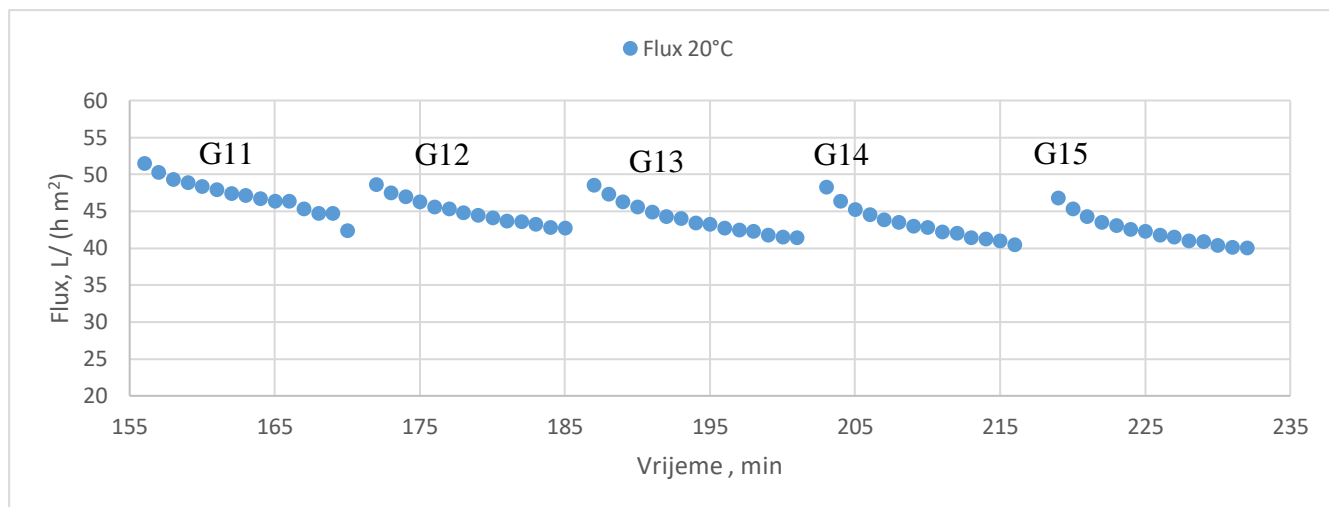


Slika 33. Fluks i TMP koagulirane vode



Slika 34. Permeabilnost koagulirane vode

Detaljniji prikaz vrijednosti fluksa pri najmanjem protoku dan je slikom 39.



Slika 35. Fluks pri protoku 300 L/h

5.7.1. Analiza pada permeabilnosti

Dodatak koagulanta pojačava separaciju, ali značajno utječe na brže blokiranje membrane. Vrijednosti pada permeabilnosti od gotovo 7 do 13% mogu biti kratkotrajno dopuštene, međutim važno je osigurati kvalitetno protustrujno ispiranje i potpuna regeneracija membrane nakon svakog ciklusa.

Tablica 24. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 100 L/h

Ciklus 100L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	144,81	136,23	149,34	151,16	152,40
Krajnja permeabilnost	128,72	126,09	134,97	138,03	133,36
Pad permeabilnosti,	11,11%	7,44%	9,63%	8,69%	12,49%
Uspješnost BW-a	-	94,08%	109,62%	101,22%	100,82%

Tablica 25 prikazuje pad permeabilnosti i uspješnost povratnog pranja pri protoku od 200L/h koagulirane sirove vode lokacije B. Ovaj režimu rada prati pad permeabilnosti od preko 20% što postaje kritično te se ne može prihvatiti u trajnim načinu rada. To posebno vrijedi ako se protustrujnim pranjem ne postiže potpuna regeneracija membrane.

Tablica 25. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 200 L/h

Ciklus 200L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	143,03	141,17	134,15	136,99	132,28
Krajnja permeabilnost	122,69	111,60	103,19	99,88	96,17
Pad permeabilnosti,	14,22%	20,94%	23,08%	27,09%	27,30%
Uspješnost BW-a	-	98,70%	95,03%	102,11%	96,56%

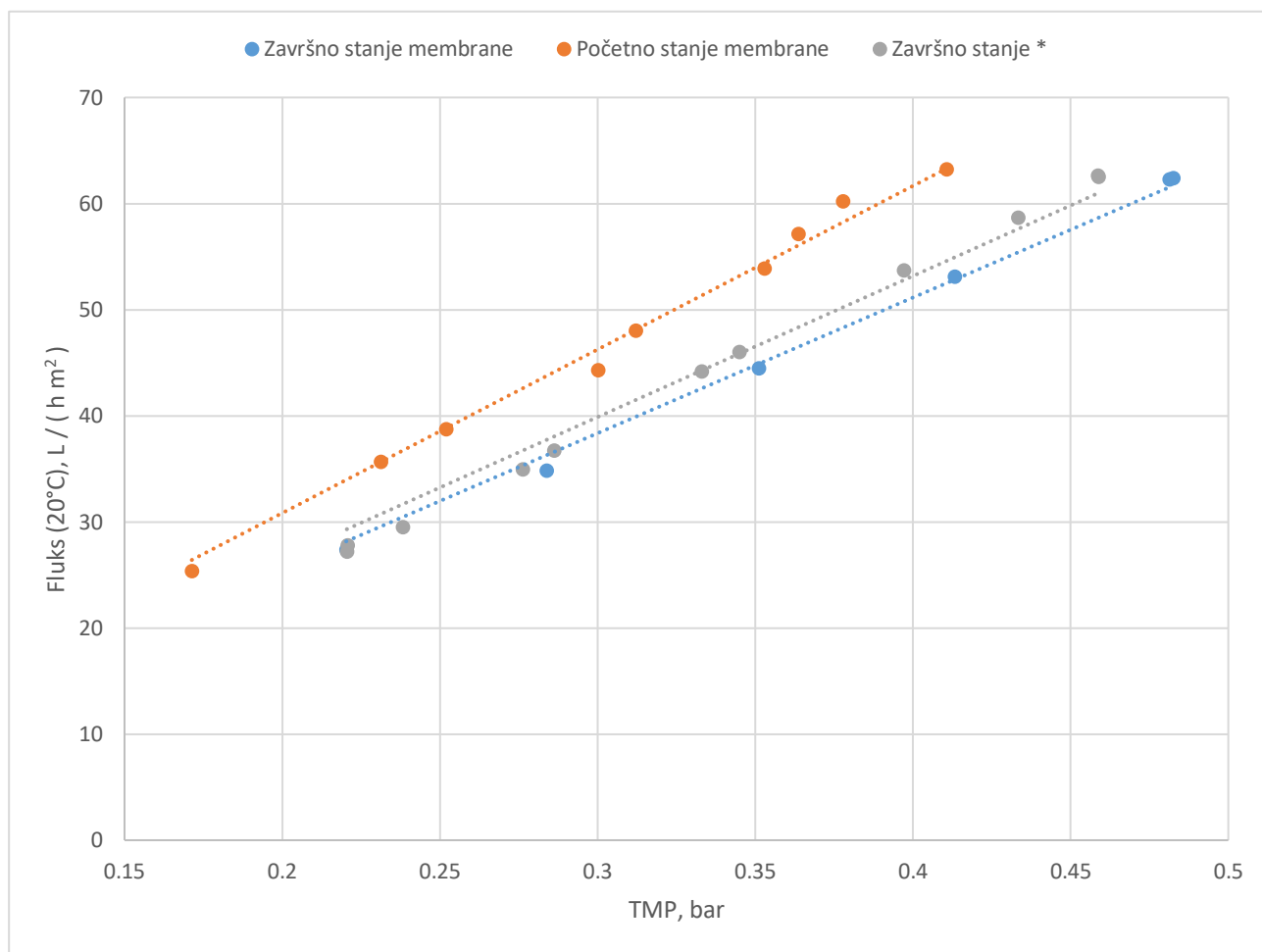
I konačno, u tablici 26 vidljivo je do čega dovodi ekstremno opterećenje membrane. Pad permeabilnosti od preko 30% i nemogućnost regeneracije membrane uobičajenim postupkom pranja stavljaju ovakav način rada van praktične primjenjivosti.

Tablica 26. Analiza promjene permeabilnosti pri protoku 300 L/h

Ciklus 300L/h	1	2	3	4	5
Početna permeabilnost	125,68	110,34	113,32	105,29	98,36
Krajnja permeabilnost	85,09	73,98	68,37	66,53	64,58
Razlika permeabilnosti	32,30%	32,95%	39,67%	36,81%	34,35%
Uspješnost BW-a	-	87,79%	102,70%	92,92%	93,41%

6. Provjera permeabilnosti membrane poslije

Nakon pilot ispitivanja s otpadnom vodom proveden je test permeabilnosti membrane s demineraliziranom vodom. Svrha postupke je utvrđivanje trajne blokiranosti pora membrane do koje je eventualno došlo tijekom pilot ispitivanja. Provjera se provela postupnim povećanjem protoka i utvrđivanjem potrebnog radnog tlaka.



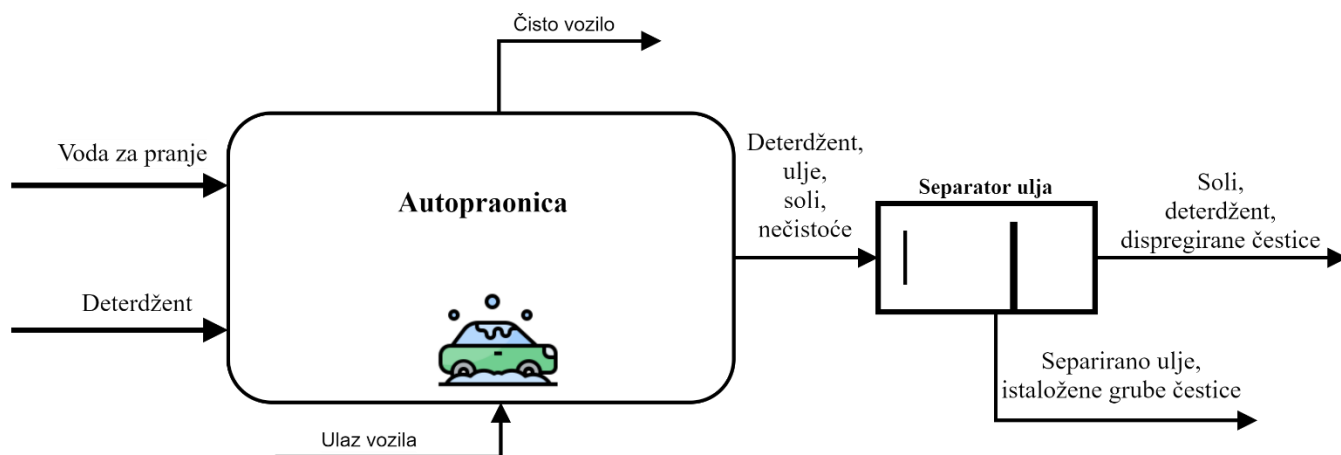
Slika 36. Usporedba početne i završne permeabilnosti membrane

Na grafu su prikazane tri karakteristike membrane, početno stanje prije prve obrade sirove vode, stanje nakon prvog tretmana demineraliziranom vodom i krajnje stanje membrane nakon druge izmjene demineralizirane voda u radnom spremniku.

7. Koncept unaprijeđenog sustava za prihvat i obradu otpadne vode

U ovom poglavlju je razrađen osnovni koncept unaprijeđenog sustava za tretman otpadne vode u autopraonicama.

Postojeći, uobičajeni sustav je jednosmjerni sustav koji uključuje separator za ulja i masti te primarni taložnik prikazan je slikom 37.



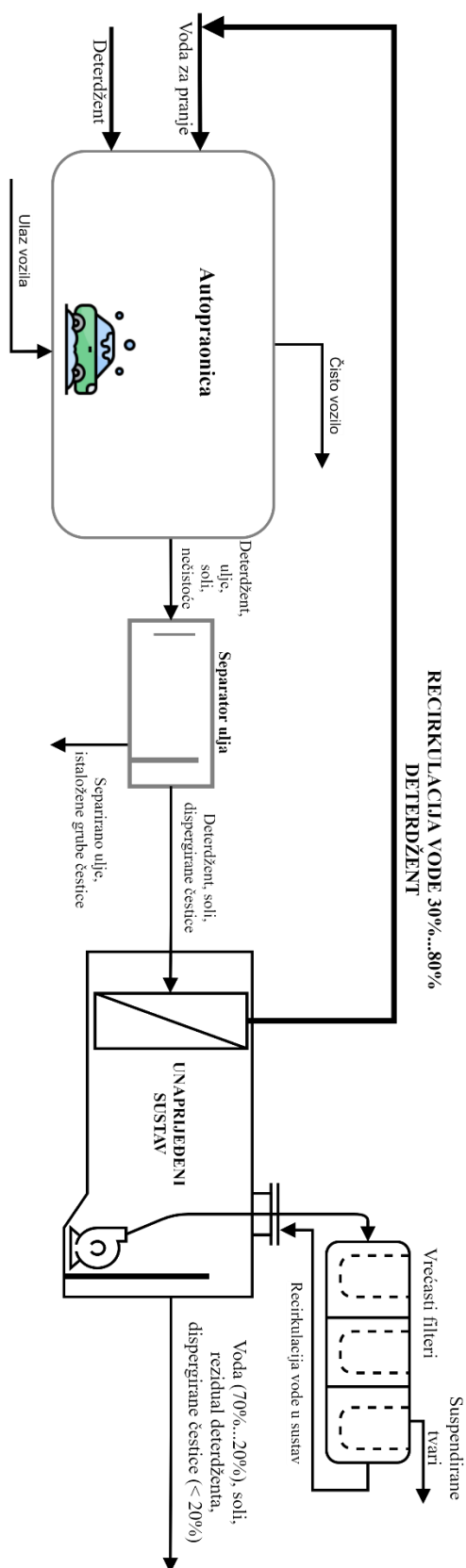
Slika 37. Jednosmjerni sustav upravljanja vodom autopraonica

Današnji uobičajeni sustav upravljanja vodom autopraonica prikazan je gornjom slikom. Sav utrošak vode namiruje se novom vodom iz vodovodnog priključka ili iz vlastitih izvora, dok se nastala otpadna voda, zajedno sa nečistoćama i rezidualima deterdženata odvodi preko separatora u odvodni sustav.

Separacija ulja i masti te grubo dispergiranih tvari jedino su rasterećenje za sustav odvodnje.

Proces pranja automobila ima svoje faze te se dobar dio potrošnje vode odnosi na predpranje i pranje. Glavni preduvjet za ovu namjenu je niski sadržaj suspendiranih tvari, što se razmatranom membranskom separacijom uspješno postiže. Na račun rezidualnog sadržaja deterdženata u filtriranoj otpadnoj vodi može se čak smanjiti potrošnja sredstava za pranje, posebno ako se voda koristi u središnjem procesu pranja automobila.

Slikom 38 predložen je novi koncept upravljanja vodom autopraonica, u kojem se procijenjuje potencijal uštede vode od 30 do 80 posto. Glavni ograničavajući faktor je sadržaj soli u vodi, u vrijeme zimskog posipavanja soli. Procijenjuje se da je tada filtriranu vodu moguće koristiti samo u fazi predpranja vozila.



Slika 38. Shema unaprijeđenog sustava

Slika 38. daje osnovnu shemu unaprijeđenog sustava prihvata i obrade vode u autopraonicama. Osim membranske filtracije i povrat vode u proces pranja, unaprijeđeni sustav uključuje i jednostavni sustav vrećastih filtara kojim se otpadna voda u membranskom reaktoru oslobađa suspendiranih tvari i time omogućuje povoljnije radne prilike za membranske elemente.

.

8. ZAKLJUČAK

U radu je prikazano ispitivanje membranske filtracije otpadne vode iz autopraonica s dvije lokacije u gradu Zagrebu. Svrha je bila postići kvalitetu obrađene vode podesnu za ponovnu upotrebu u procesu pranja automobila i na taj način omogućiti smanjenje potrošnje čiste vode. Iako rezultati ispitivanja pokazuju osjetljivost filtracijskog procesa na sadržaj suspendiranih tvari i intenzitet opterećenja membrane, može se pouzdano zaključiti kako se razmatranim membranskim postupkom može osigurati ponovno korištenje od 30 do 80 posto vode autopraonice.

Glavno ograničenje predstavlja povišeni salinitet otpadne vode od pranja do kojega dolazi u zimskim uvjetima kada se kolnici zasoljuju. Voda povišenog saliniteta može se koristiti za predpranje vozila, no detaljnu razradu ove mogućnosti treba razmotriti ovisno o tipu praonice i mogućnosti odvojenih opskrbe pojedinih faza pranja.

Ušteda vode je čisti ekonomski interes za upravitelja autopraonice, no to je ujedno i zajednički javni interes racionalnog korištenja ograničenih vodnih resursa.

Završno, ovakav koncept je praktična primjena principa cirkularnosti u proizvodnim i uslužnim djelatnostima, a ujedno i razvojni doprinos u smjeru poboljšanja ekološke i ekonomske održivosti društva u cjelini. [16]

LITERATURA

- [1] <https://www.azuvoda.hr/rije%C5%A1enje/uredaj-za-obradu-otpadnih-voda-iz-autopraonice/>
- [2] https://hr.wikipedia.org/wiki/Obrada_vode
- [3] https://e-ucenje-arhiva.fsb.hr/pluginfile.php/80080/mod_resource/content/1/pr04%202018_2019_E.pdf
- [4] <https://www.lenntech.com/turbidity.htm>
- [5] https://edgeanalytical.com/wp-content/uploads/Inorganic_SM2540.pdf
- [6] https://e-ucenje-arhiva.fsb.hr/pluginfile.php/80088/mod_resource/content/1/pr%20M%20filt%20podloga.pdf
- [7] <https://www.mrwa.com/WaterWorksMnl/Chapter%2019%20Membrane%20Filtration.pdf>
- [8] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/membrane-filter>
- [9] Ultrafiltration and Microfiltration Handbook - 2nd Edition - Munir Cheryan - Routledge
- [10] <https://en.wikipedia.org/wiki/PH>
- [11] https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektri%C4%8Dna_otpornost_i_provodnost
- [12] [Predavanja iz VGM-a, FSB](#)
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Total_organic_carbon
- [14] https://www.mt.com/hr/hr/home/library/know-how/process-analytics/thor_toc_faq.html
- [15] <https://core.ac.uk/download/pdf/34007986.pdf>
- [16] <https://watereurope.eu/european-commission-releases-a-new-circular-economy-action-plan/>