



PONOVNA UPORABA OČIŠČENE INDUSTRIJSKE ODPADNE VODE Z UPORABO MEMBRANSKIH FILTRACIJ NA PRIMERU GORENJA, d. d.

**Damijan POVODNIK¹, Jasmina KORENAK²,
izr. prof. dr. Claus HELIX NIELSEN³, doc. dr. Irena PETRINIČ⁴**

Povzetek

Ustaljen način obdelave odpadne vode iz kovinske industrije na splošno temelji na fizikalno-kemijski obdelavi. Čeprav se lahko očiščene odpadne vode neposredno odvajajo, obstaja v tej panogi vse večje zanimanje za ponovno uporabo vode. To zahteva dodatno obdelavo na običajen način očiščene odpadne vode. V tem prispevku smo raziskali tehnično in ekonomsko izvedljivost postopka s procesom ultrafiltracije kot predobdelave, s katero odstranimo vse snovi, večje od 0,4 μm , kar preprečuje zamašitev membran pred končnim procesom povratne osmoze, s katero pridobimo permeat, ki izpolnjuje merila za ponovno uporabo. Rezultati kažejo, da s postopkom obdelave UF in RO odstranimo nad 95 % onesnaževalcev iz odpadne vode, kar zadošča za ponovno uporabo v obravnavanih postopkih površinske obdelave kovin. Opravili smo tudi analizo ekonomske izvedljivosti, ki je temeljila na zmo-gljivosti ponovne uporabe za 30.000 m³ očiščene vode/leto za dve izbrani proizvodni liniji v podjetju Gorenje v Velenju. Če primerjamo trenutne stroške vode s potrebnimi naložbami za izvajanje procesov UF in RO, naša analiza kaže, da obstaja potencial za izvajanje tega procesa v kovinski industriji.

Ključne besede: industrijska odpadna voda, membranska filtracija, ponovna uporaba odpadne vode, povratna osmoza, ultrafiltracija

- 1 Damijan Povodnik, univ. dipl. ekon., inž. kem. tehnol., vodja CČN, Gorenje d.d., Velenje
- 2 Jasmina Korenak, univ. dipl. inž. kem. tehnol., Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Laboratorij za vodno biofiziko in membranske procese
- 3 Izr. prof. dr. Claus Helix Nielsen, vodja laboratorija, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Laboratorij za vodno biofiziko in membranske procese; Tehnična univerza na Danskem, Kgs. Lyngby, Oddelek za okoljski inženiring
- 4 Doc. dr. Irena Petrinič, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Laboratorij za vodno biofiziko in membranske procese



Abstract

Conventional treatment of wastewater from the metal finishing industry is generally based on physical-chemical treatment. Although the effluents from this can be discharged directly there is an increasing interest in industrial water reuse. This requires further water treatment. Here we studied the technical and economic feasibility of adding an ultrafiltration process as a pretreatment to remove all substances $> 0.4 \mu\text{m}$ and to prevent membrane fouling before a final reverse osmosis process resulting in permeate that would meet reuse criteria. The results show that the UF-RO treatment removed above 95% of the contaminants from the effluent which is sufficient for reuse in the studied metal finishing process. We performed an economic feasibility analysis based on a reuse capacity for 30.000 m³/year of treated water for two selected production lines at the Gorenje facility at Velenje, Slovenia. Comparing the current water with the investment required to implement the UF-RO processes our analysis shows that there is a potential for implementing this process in the metal finishing industry.

1. UVOD

Zaradi onesnaževanja v preteklosti je onesnaženost okolja s težkimi kovinami velik ekološki in gospodarski problem v večini držav EU in tudi v Sloveniji. Vodna okolja so pod vse večjimi pritiski zaradi odvajanja industrijskih in komunalnih odpadnih voda ter kmetijske proizvodnje zaradi uporabe rastlinskih gnojil in fitofarmaceutskih sredstev ter tudi zaradi čezmernega lokalnega odvzema vode [9]. Pričakuje se tudi povečanje vpliva podnebnih sprememb na vodno okolje in oskrbo s pitno vodo [13].

V zadnjem desetletju se je močno povečalo zanimanje za dodatno obdelavo vode za ponovno uporabo, saj sta skupnost in industrija spoznali, da je to lahko učinkovit pristop pri ohranjanju omejenih količin vode in pri kakovostni oskrbi z vodo [7]. Ponovna uporaba večje količine odpadne vode praviloma vključuje potrebo po dodatni regeneraciji/obdelavi razpoložljive odpadne vode za izpolnitev zahtev po višji kakovosti vode za dejavnosti, ki rabijo vodo. Omejitev pri tem predstavljajo stroški regeneracije/obdelave odpadne vode, saj ti eksponentno naraščajo z večanjem učinkovitosti odstranjevanja onesnažil [4].

Kot vir vode za različne industrijske panoge se pogosto uporablja pitna voda, ki pa velikokrat ne izpolnjuje vseh zahtev kakovosti proizvodnje, zato se mora ta voda pogosto dodatno očistiti [8]. V tehnologijah površinske zaščite kovin se uporabljena voda v izpiralnih kopelih med postopki čiščenja ali galvanskimi procesi onesnaži. V tako nastali odpadni vodi so lahko prisotna različna onesnažila, kot so olja in masti in druge organske spojine, težke kovine, kot so krom, baker, cink, svinec, nikelj in železo, in tudi drugi kationi in anioni, odvisno od vrste postopka čiščenja in vrste procesa [17].

Zaradi zelo nevarnih lastnosti trdnih in tekočih odpadkov, ki nastajajo v kovinskopredelovalni industriji, in zaradi pritiskov s strani države, ki postavlja vse ostrejšje mejne vrednosti za dovoljene izpuste v okolje, so ukrepi za preprečevanje onesnaženja postali pomembno orodje

pri doseganju okoljskih in gospodarskih izboljšav v kovinski industriji [3]. Fizikalno-kemijski način obdelave je učinkovit in daleč najpogosteje uporabljen način za čiščenje odpadne vode v kovinskopredelovalni industriji [11], ker je relativno enostaven in poceni za izvajanje in delovanje. V procesih obarjanja se uporabljajo namenske kemikalije, ki reagirajo z neželenimi raztopljenimi spojinami in tvorijo netopne oborine [5].

Da bi povečali kakovost očiščene odpadne vode po izvedeni fizikalno-kemijski obdelavi, se ti postopki pogosto nadgrajujejo z membranskimi postopki obdelave. Vse pogosteje se uporabljajo tlačni membranski procesi, kot sta povratna osmoza (RO) in nanofiltracija (NF). Izbira membran in sistemov je odvisna tudi od lastnosti vode, ki se obdeluje, in lahko zahteva tudi dodatno predobdelavo, kar pa seveda neizogibno povzroča dodatne stroške. Na drugi strani pa so lahko skupni stroški obratovanja in vzdrževanja tudi nižji zaradi stabilnejšega delovanja celotnega sistema, z nižjimi frekvencami čiščenja in daljšo življenjsko dobo membran [14]. Kot zelo učinkoviti metodi za predobdelavo pred čiščenjem vode z RO-membranami sta se pokazali mikrofiltracija (MF) in ultrafiltracija (UF) [2]. Uporaba UF omogoča na primer zmanjševanje stroškov (0,92 US \$/m³ [1]) na napravah RO za približno 20 % [18].

Tem razmišljanjem smo se priključili tudi strokovnjaki iz Gorenja, tako da bi se odpadna voda iz tehnologij lakiranja, emajliranja in galvaniziranja, ki se po očiščenju trenutno izpušča v reko Pako, lahko z dodatnimi postopki čiščenja uporabila kot vir potrebne vode v teh tehnologijah površinske obdelave in bi s tem nadomestila večji del potrebne pitne vode, ki se odvzema naravi.

V Gorenju smo v letu 2010 skupaj s strokovnjaki s Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru (FKKT, UM) in tujim partnerjem, zasebnim podjetjem Pantarein Bvba iz Belgije, ki je specializirano za izvajanje membranskih filtracij, uspeli pridobiti evropska sredstva za sofinanciranje prijavljenega razvojno-raziskovalnega projekta Eureka z naslovom Ponovna uporaba očiščene industrijske odpadne vode z uporabo membranskih filtracij (angl. Reuse of purified industrial waste water using membrane filtration - IWW-REUSE).

S tem projektom smo želeli natančneje proučiti in potrditi možnost uporabe membranskih tehnologij s kombinacijo ultrafiltracije in nanofiltracije oz. povratne osmoze za čiščenje po klasičnem postopku predhodno očiščene odpadne vode do takšne mere, da bo ustrezala pogojem za ponovno uporabo v proizvodnji Gorenja.

Z morebitno uvedbo ponovne uporabe očiščene odpadne vode v proizvodnjo Gorenja želimo zmanjšati obremenjevanje okolja na dveh področjih:

- na vhodu kot zmanjšanje porabe pitne vode in
- na izhodu kot zmanjšanje obremenjevanja okolja zaradi bistveno manjše količine izpuščene odpadne vode v reko Pako.

Podjetje bi s tem lahko zmanjšalo tudi znesek za plačevanje okoljskih dajatev in zaradi še odgovornejšega odnosa do okolja povečalo svoj ugled v širšem in ožjem okolju.



2. MOŽNOSTI PONOVNE UPORABE OČIŠČENE INDUSTRIJSKE ODPADNE VODE V GORENJU

V Gorenju uporabljamo za svoje namene pitno vodo, ki nam jo dobavlja Komunalno podjetje Velenje. Voda ima relativno nizko trdoto in izpolnjuje osnovne zahteve, ki jih postavljajo tehnologi za nemoteno obratovanje linij za predobdelavo in obdelavo v oddelkih površinske zaščite. Tam, kjer tehnologija zahteva višjo kakovost vode, jo pripravljajo z dodatnim čiščenjem s povratno osmozo (RO) ali ionsko izmenjavo (praviloma je zahtevana kakovost za tako pripravljeno vodo prevodnost manjša od 50 ali celo manjša od 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Tehnološka industrijska odpadna voda nastaja v oddelkih površinske zaščite:

- galvanska obdelava,
- emajliranje in
- lakiranje.

Odpadna voda, ki nastaja v teh tehnologijah, vsebuje: kisline, baze, kovine (predvsem železo, krom, nikelj, cink, aluminij, titan, cirkonij in baker), fosfate, nitrato, nitrite, fluoride, sulfate, borate, silikate, karbonate, kloride, razgradljive tenzide, maščobe, soli organskih kislin in delce emajlov.

Ta odpadna voda se očisti v lastni centralni čistilni napravi (CČN), ki je avtomatska in obsega naslednje fizikalno-kemijske postopke:

- pretočna redukcija kromatov,
- pretočno obarjanje raztopljenega niklja,
- šaržna obdelava Cr^{6+} in Ni koncentratov,
- izločanje mineralnih olj,
- pretočna nevtralizacija z obarjanjem težkih kovin in netopnih soli,
- šaržna obdelava kiso-alkalnih koncentratov,
- usedanje in dehidracija mulja,
- končna kontrola.

Upravljanje celotne čistilne naprave poteka preko krmilnih omar, ki so locirane ob razstrupljevalnem delu, črpališču, nevtralizacijskih bazenih in ob filtrirni stiskalnici. Le-te omogočajo krmiljenje:

- s krmilnikom (vgrajenim v vsako krmilno omaro),
- z od krmilnika neodvisnim mešanjem in doziranjem kemikalij,
- z osebnim računalnikom (lociranim v upravljalnem prostoru),
- z namensko programsko opremo.

Očiščena industrijska odpadna voda, katere kakovost je skladna z zakonskimi predpisi, ki jih povzema pridobljeno okoljevarstveno dovoljenje, za iztok odpadne vode v vodotok, se odvaja neposredno v vodotok Paka.

3. MEMBRANSKE FILTRACIJE

Membranski procesi so filtracijski postopki, pri katerih je za ločevanje snovi uporabljena selektivno prepustna membrana. Membrana določene snovi zadrži, nekatere pa prepušča.

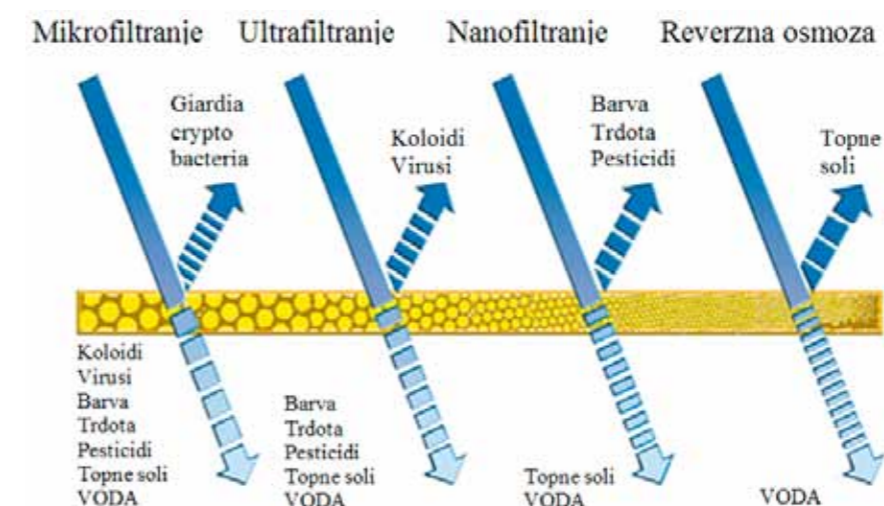
Ko govorimo o membranskih filtracijah, ne govorimo samo o filtriranju, kot ga poznamo pri klasičnem pojmovanju, ko s pomočjo filtra iz tekočine odstranjujemo netopne snovi. Pri membranskih filtracijah so pore v membranah tako majhne, da lahko pri povratni osmozi kot najbolj fini znani membranski filtraciji odstranimo tudi skoraj vse v vodi topne snovi.

Najobičajnejša je delitev membranskih filtracij glede na velikost por, saj s tem določamo tudi kakovost produkta – permeata. Delimo jih na:

- mikrofiltracijo – MF (velikost por 100–1000 nm),
- ultrafiltracijo – UF (velikost por 10–100 nm),
- nanofiltracijo – NF (velikost por 1–10 nm) in
- povratno osmozo – RO (velikost por <1 nm).

Meja med posameznimi membranskimi filtracijami ni pri vseh avtorjih enako opredeljena.

Prikaz tega, kaj zadržijo posamezne mehanske filtracije, si lahko ogledamo na sliki 1.



Slika 1: Shematski prikaz membranske filtracije [6]



4. EKSPERIMENTALNI DEL

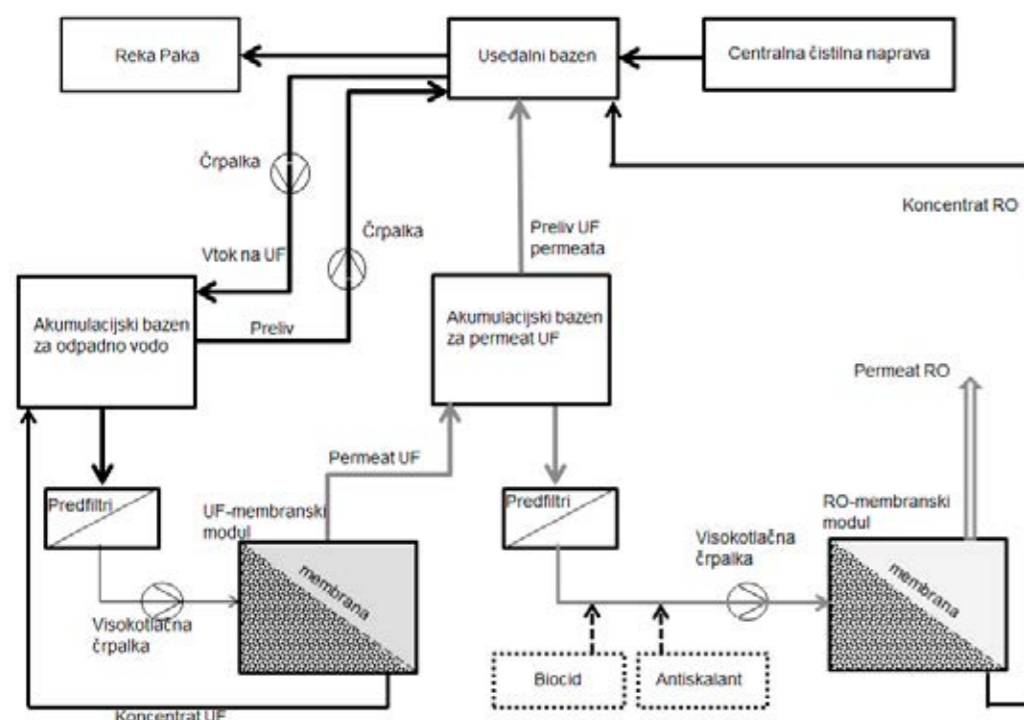
Prvo obdobje projekta je zajemalo predvsem fazo opredelitve. S postopki, ki so podrobno razloženi v poročilu projekta [15], smo z uporabo specifičnih laboratorijskih naprav določili optimalne parametre, pomembne pri postavitvi pilotne membranske filtracije. Glede na zahtevano čistost permeata smo se odločili, da se bomo v drugem sklopu projektne dela osredotočili na RO-membrane v kombinaciji predobdelave z UF-membranami.

4.1. Implementacijska faza izvajanja projekta

Na podlagi dobljenih meritev in delovnih izkušenj iz prvega dela projekta smo v tem delovnem sklopu postavili pilotno napravo z membransko enoto za čiščenje odpadne vode iz čistilne naprave s pomočjo ultrafiltracije (UF) in povratne osmoze (RO). Pri tem smo optimizirali obratovalne pogoje membranske enote zaradi zmanjšanja obratovalnih stroškov ob hkratnem zagotavljanju maksimalne učinkovitosti čiščenja.

4.1.1. Opis postavitve sistema čiščenja odpadne vode z napravo UF in RO

Postavitev sistema čiščenja te odpadne vode je prikazana na naslednji shemi (Slika 2).



Slika 2: Shematski prikaz procesa čiščenja z membransko filtracijo

Fizikalno-kemijsko predobdelana voda iz CCN Gorenje (vtok v UF) se je zbirala v posebnem rezervoarju, iz katerega se je preko visokotlačne črpalke vodila na UF-membranske module. Nastali permeat UF se je zbiral v zbirni posodi, koncentrat UF pa se je vračal nazaj v rezervoar odpadne vode. Na napravo RO se je preko visokotlačne črpalke črpal permeat UF. V dotok na

RO-membrano sta se stalno dozirala antiskalant ter biocid za zmanjševanje mašenja por na membranah [16]. Značilnosti uporabljenih UF- in RO-membran so prikazane v tabeli 1.

Tabela 1: Značilnosti uporabljenih modulov UF in RO

	UF	RO
Konfiguracija	Cevasta (Compact F5385)	Spiralna (ESPA2- LD- 4040)
Dobavitelj	Norit X-flow	Hydranautics
Membrana	Polivinilidenfluorid	Kompozitni poliamid
Aktivna površina membrane	0,17 m ² /modul	7,43 m ²
Najvišji tlak obratovanja	10 barov	41,6 bara
Najvišja temperatura obratovanja	40 °C	45 °C
pH-območje delovanja	1– 11	1– 13
Najvišji pretok permeata	-	3,6 m ³ /h

4.1.2. Postopki čiščenja za UF- in RO-membrane

Kemijsko čiščenje membran se mora redno izvajati, da preprečimo nepovratno mašenje membran in dosežemo optimalni pretok permeata. Čistilni reagenti, ki se pri tem uporabljajo, temeljijo na alkalnih, kislinskih in oksidativnih reagentih. Pogostost čiščenja smo določili s spremljanjem zniževanja pretoka permeata in smo ga izvajali trikrat tedensko.

Čiščenje UF-membran

Za kemično čiščenje membran so se uporabljali alkalni reagent (Ultrasil 110), oksidativni reagent (NaOCl) ter reagent z nizkim pH (Ultrasil 73). Preizkušenih je bilo več kombinacij čiščenja. Najučinkovitejša metoda čiščenja je predstavljena v tabeli 2.

Tabela 2: Parametri kemijskega čiščenja UF-membran

Kemijsko čiščenje	Alkalno čiščenje	Kislinsko čiščenje
Reagent	Ultrasil 110 NaOCl	Ultrasil 73
Poraba	0,21 L/teden	0,45 L/teden
Frekvenca čiščenja	3/teden	3/teden
Postopek čiščenja	1. čiščenje z vodo (5 min.) 2. kislinsko čiščenje + HCl do pH 1 (30 min.) 3. počakati 30 min. 4. kislinsko čiščenje (30 min.) 5. spiranje z vodo (2 x 5 min.) 6. bazično čiščenje (30 min.) 7. spiranje z vodo (1 x 5 min.)	

Čiščenje RO-membran

Proces RO se je izvajal s stalnim pretokom permeata, ki je zagotavljal stopnjo čiščenja med 60 in 70 %. Vsakemu ciklu filtracije (povprečno 65 ur) je sledilo kemijsko čiščenje. Alkalni in kislinski reagent sta bila enaka kot za UF-membrane, medtem ko se je kot oksidant uporabljal reagent



Oxonia. Najučinkovitejša metoda čiščenja je predstavljena v tabeli 3.

Tabela 3: **Parametri kemijskega čiščenja RO-membran**

Kemijsko čiščenje	Alkalno čiščenje	Kislinsko čiščenje
Reagent	Ultrasil 110 NaOCl	Ultrasil 73
Poraba	0,21 L/teden 0,45 L/teden	3 L/teden
Frekvenca čiščenja	3/teden	3/teden
Postopek čiščenja	1. čiščenje z vodo (5 min.) 2. kislinsko čiščenje (30 min.) + HCl do pH 1,5 3. počakati 30 min. 4. kislinsko čiščenje (30 min.) 5. čiščenje z vodo (2 x 5 min.) 6. bazično čiščenje (30 min.) 7. čiščenje z vodo (1 x 5 min.)	

5. REZULTATI IN IZSLEDKI REZULTATOV

Naprej smo izvedli karakterizacijo kakovosti odpadne vode po izvedeni fizikalno-kemijski obdelavi, ker je ta voda predstavljala tudi vhodno surovino za UF- in RO-proces.

5.1. Obratovalni pogoji pilotne naprave UF in RO

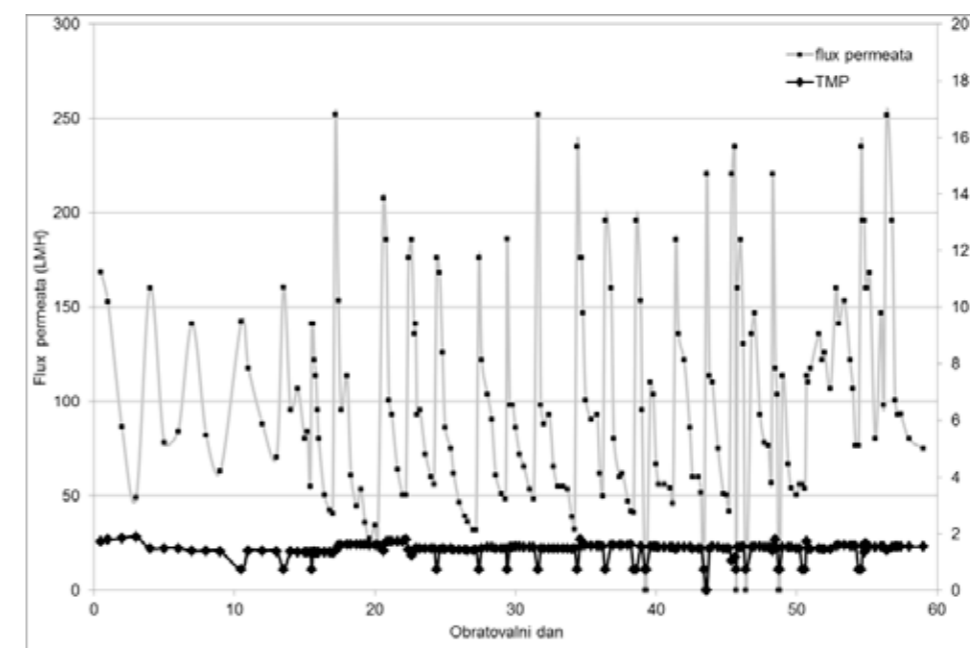
Po namestitvi in zagonu pilotne naprave UF in RO smo dva meseca vzdrževali postavljeni sistem, pri čemer smo vršili stalni 24-urni nadzor obratovanja naprav. Obe napravi sta obratovali v obtočnem tokovnem režimu (cross-flow) neprekinjeno celotno obdobje z vmesnimi cikli izpiranja/čiščenja, kadar se je pretok permeata zmanjšal na 70 %, da bi na ta način preprečili nepopravljivo mašenje membran.

Del pilotne naprave UF

Med izvajanjem ultrafiltracije, ki je obratovala s stalnim vstopnim pritiskom 2,5 bara, smo dnevno spremljali obratovalne parametre:

- pretok permeata,
- pretok cirkulacije,
- pritisk koncentrata.

Pretok permeata se je zaradi mašanja membrane zniževal. Medmembranski pritisk (TMP) je bil v območju med 0,7 in 1,7 bara. Tok permeata na napravi UF smo določali z neposrednim merjenjem pretoka permeata (v L/m²h). Povprečna vrednost pretoka permeata je bila 100,35 L/m²h (slika 3).



Slika 3: Obratovalni pogoji naprave UF

Permeat iz naprave UF smo zbirali v posebni posodi in črpali v napravo RO.

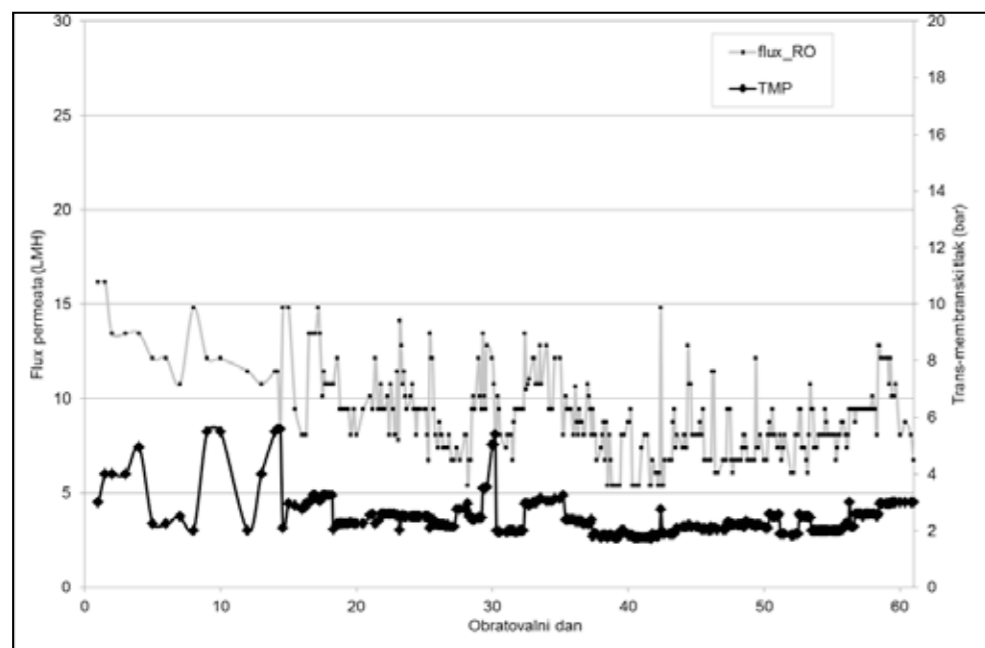
Del pilotne naprave RO

Na pilotni napravi RO smo dnevno spremljali obratovalne parametre:

- pritisk pred in za mehanskim filtrom,
- pritisk pred in za RO-membrano,
- pretok permeata in koncentrata,
- pretok cirkulacije.

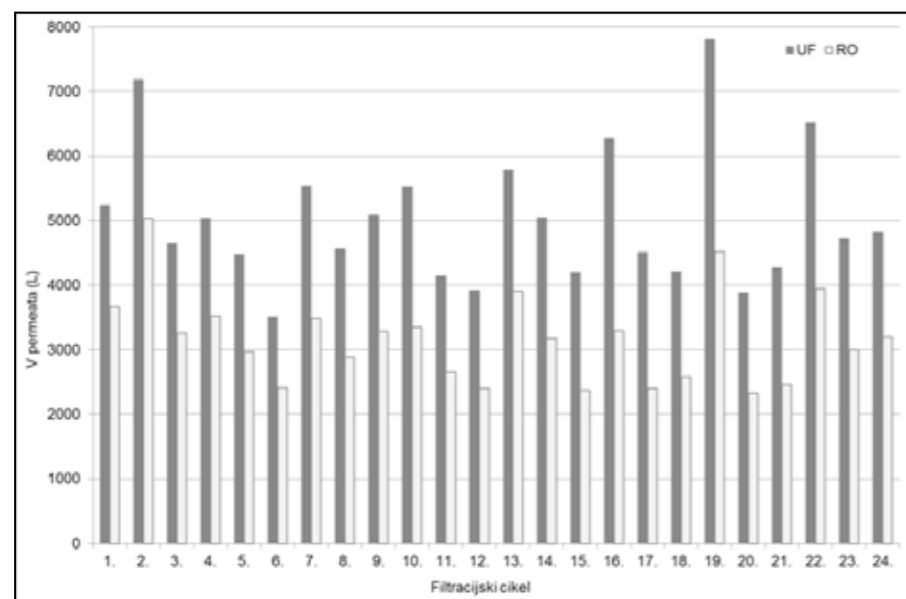
Na napravi smo imeli možnost spreminjanja vstopnega pritiska, ki je vplival na pretok permeata in pretok cirkulacije. Spreminjali smo lahko tudi stopnjo čiščenja (angl. Recovery).

Med obratovanjem se je vzdrževal vstopni pritisk med 5 in 8 bari. Tlačna razlika pa je bila med 0,5 in 1 barom. Naprava RO je obratovala s 70-odstotno stopnjo čiščenja, povprečni pretok permeata je bil 9 L/m²h, povprečni TMP je bil 2,4 bara (slika 4).



Slika 4: Obratovalni pogoji naprave RO

Količina proizvedenega permeata na filtracijski cikel je predstavljena na sliki 5. Povprečna proizvedena količina permeata je bila 5030 L (naprava UF) oz. 3170 L (naprava RO).



Slika 5: Proizvedena količina permeata na filtracijski cikel na napravi UF in RO

Vršila se je tudi fizikalno-kemijska analiza vzorcev vode. Vzorčenje na napravah se je izvajalo po razporedu, prikazanem v tabeli 4.

Tabela 4: Razpored vzorčenja

Parameter	Vtok na napravo UF	Permeat UF	Permeat RO	Koncentrat RO
Prevodnost	1 x dnevno, zjutraj			
pH-vrednost	1 x dnevno, zjutraj			
KPK	1 x tedensko, prvi delovni dan v tednu, zjutraj			

Prevodnost odpadne vode na iztoku iz čistilne naprave je bila v povprečju od 2300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 3500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. V permeatu po ultrafiltraciji ni prišlo do opaznega zmanjšanja prevodnosti, medtem ko se je v permeatu iz povratne osmoze vrednost prevodnosti zmanjšala na povprečno od 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Vrednost KPK v odpadni vodi na iztoku iz čistilne naprave po fizikalno-kemijski obdelavi je bila v povprečju med 100 in 150 $\text{mg}/\text{L O}_2$. Največja vrednost KPK v permeatu UF je bila 126 mg/L , medtem ko je bila v permeatu RO vrednost večinoma pod mejo detekcije ($<10 \text{ mg}/\text{L O}_2$).

V našem primeru je nastal problem zaradi visokih vrednosti KPK v koncentratu iz RO, ki bi se naj izpuščal iz CČN, saj so vrednosti v nekaj primerih presegle dovoljene mejne vrednosti za izpust v reko.

5.2. Učinkovitost čiščenja odpadne vode

Povprečno učinkovitost čiščenja za vrsto spojin smo določili na podlagi štirih 24-urnih vzorčenj, ki smo jih izvedli v 61-dnevnem obratovanju pilotne naprave v laboratoriju analize kemije, Gorenje, d. d.

V tabeli 5 so prikazane povzete povprečne vrednosti vtoka v napravo UF in RO (iztok iz CČN oziroma permeat iz UF) in iztoka iz RO (permeat iz RO), iz katerih smo lahko izračunali učinek odstranjevanja posameznih komponent.

Tabela 5: Učinek čiščenja naprave UF in RO

Parameter	Enota	Vtok na UF in RO	Permeat RO	Učinek čiščenja
Prevodnost*	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2605	188	92,78 %
Suspendirane snovi	mg/L	10	$<2^{**}$	90,00 %
Al celokupni	mg/L	$<0,10$	$<0,10$	-
Cd celokupni	mg/L	$<0,01$	$<0,01$	-
Co celokupni	mg/L	$<0,01$	$<0,01$	-
Cr celokupni	mg/L	$<0,01$	$<0,01$	-
Cu celokupni	mg/L	$<0,01$	$<0,01$	-
Fe celokupni	mg/L	0,49	$<0,05^{**}$	94,90 %
Ni celokupni	mg/L	0,11	$<0,05^{**}$	76,56 %
Pb celokupni	mg/L	$<0,05$	$<0,05$	-
Zn celokupni	mg/L	$<0,10$	$<0,10$	-
Amonijev dušik ($\text{NH}_4^+ -\text{N}$)	mg/L	0,24	$<0,1^{**}$	79,17 %
P celokupni	mg/L	0,40	$<0,04^{**}$	94,97 %
F ⁻	mg/L	3,8	0,18	95,36 %
$\text{NO}_2 -\text{N}$	mg/L	$<0,01$	$<0,01$	-
SO_4^{2-}	mg/L	880	$<10^{**}$	99,43 %
KPK	$\text{mg O}_2/\text{L}$	100	$<30^{**}$	85,00 %
BPK ₅	$\text{mg O}_2/\text{L}$	39,5	$<3^{**}$	96,20 %

* Meritve permeata UF.

** Za rezultate pod mejo detekcije je za izračun učinka čiščenja uporabljena vrednost »meja detekcije/2«.



Učinek čiščenja RO je bil zadovoljiv, saj je bila v povprečju dosežena 95-odstotna učinkovitost odstranjevanja. V nekaterih primerih (Ni, Si in amonij) je učinkovitost padla tudi pod 80 %, kar pa je bilo odvisno tudi od začetne koncentracije snovi. Hkrati pa je bila izmerjena vrednost pri niklju in amoniju pod mejo detekcije, zato bi bil lahko ta učinek tudi večji. Kakovost očiščene vode je dosegla zahteve in je bila primerna za ponovno uporabo v proizvodnji kot nadomestilo pitne vode.

Da bi ugotovili nagnjenost k tvorbi netopnih delcev, smo analizirali tudi parametre, ki vplivajo na mašenje membrane, to so kalcijeve soli, sulfati in silicij kot glavne snovi [12], ki to povzročajo in so prikazane v naslednji tabeli (tabela 6).

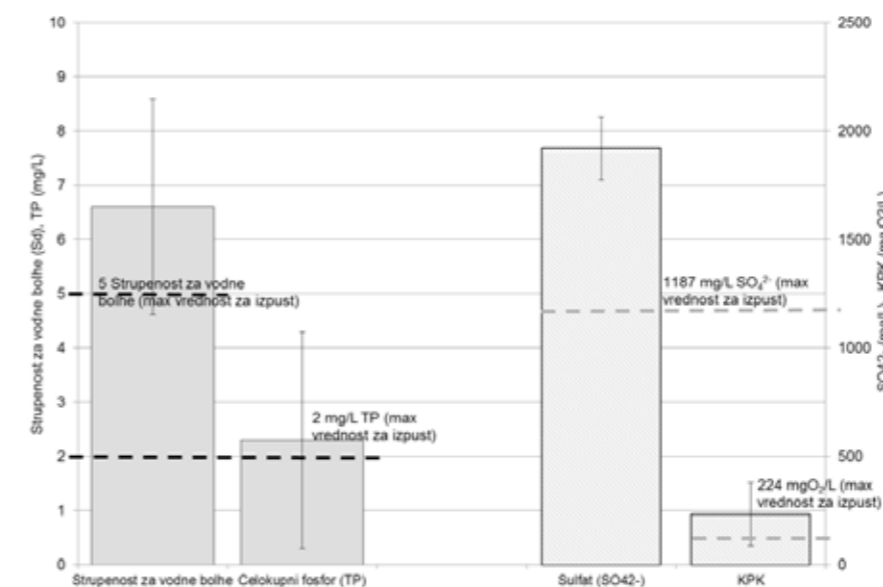
Tabela 6: Povprečne vrednosti snovi v permeatu UF in RO, ki vplivajo na mašenje membran

Parameter	Enota	Permeat UF	Permeat RO
Celokupna trdota	°dH	44,3	0,225
Karbonatna trdota	°dH	9,3	0,47
HCO ₃ ⁻	mg/L	202,9	10,1
Ba celokupni	mg/L	0,34	< 0,10
Ca celokupni	mg/L	284	1,29
K celokupni	mg/L	84	4,7
Mg celokupni	mg/L	14,05	0,085
Na celokupni	mg/L	364	16,43
Si celokupni	mg/L	3,72	1,0
Sr celokupni	mg/L	0,67	< 0,01
Cl ⁻	mg/L	552	25,8
Nitratni dušik (NO ₃ ⁻ -N)	mg/L	2,6	< 0,5

Pri vtoku v napravo RO so bile prisotne visoke koncentracije sulfatov in karbonatov, zato smo dodajali tej vodi tudi antiskalant (Aquatreat 415) in biocid (Aramis 553), da bi preprečili trajne poškodbe membrane.

Na izhodu iz naprave RO sta nastajala dva vodna tokova: koncentrat RO in permeat RO. Permeat RO je bil takšne kakovosti, da bi bil primeren za ponovno uporabo, kot stranski produkt pa je glede na vtočno količino nastajalo 30–40 % koncentrata RO. Pri tem se je pojavilo vprašanje, ali bomo koncentrat RO lahko izpuščali ali pa ga bomo morali ponovno obdelovati.

Fizikalno-kemijske analize vzorcev so v koncentratu RO pokazale čezmerno koncentracijo (glede na dovoljeno mejno vrednost za izpust v reko) nekaterih parametrov (sulfati, KPK, strupenost na vodne bolhe, celotni fosfor), kar je prikazano tudi na sliki 6.



Slika 6: Izmerjene vrednosti za test strupenosti, celokupni fosfor, sulfate in KPK v koncentratu RO

Povprečne koncentracije strupenosti za vodne bolhe in za ves fosfor so prikazane na levi y osi, medtem ko sta koncentracija sulfatov in KPK prikazani na desni y osi.

5.3. Ponovna uporaba očiščene vode

Da bi lahko ocenili možnost ponovne uporabe permeata RO, smo izbrali dve proizvodni liniji: linijo prašnega lakiranja v programu HZPA in linijo kromanja v obratu Galvana (tabela 7), ki sta lokacijsko najbližja obrata CČN.

Tabela 7: Možnosti vračanja očiščene vode v ponovno uporabo v lakirnico HZPA in linijo kromanja Galvana glede na porabljene količine vode v letu 2012

Tehnološke vode	Količina odpadne vode, izpust na CČN (m ³ /leto)	Delež demin. vode < 20 µS/cm (m ³ /leto)	Delež uporabljene vode < 360 µS/cm (m ³ /leto)
Lakiranje HZPA	21.657	4.331	17.326
Linija kromanja Galvana	13.797	1.380	12.417
Skupaj	35.454	5.711	29.743
Potencialna količina vode za ponovno uporabo	29.743 m ³ /leto 38,7 % očiščene vode glede na celotno količino izpuščene vode iz CČN		

Z nadgradnjo čistilne naprave bi lahko v prvi fazi zagotovili povprečno med 29.000 in 30.000 m³ očiščene vode na leto in s tem nadomestili porabo pitne vode v omenjeni proizvodnji, hkrati pa v koncentratu, ki bi iztekal iz CČN, ne bi presegali dovoljene mejne vrednosti za izpust v reko.

V proizvodnji Gorenja, d. d., se v oddelkih površinske zaščite uporabljata pitna voda (< 360 µS/cm) in demineralizirana pitna voda (< 20 µS/cm). Ker prevodnost pada samo po stopnji RO, smo spremljali prevodnost permeata RO, da bi lahko na ta način ocenili možnosti permeata, da bi dosegal želene kriterije za ponovno uporabo.



Prevodnost permeata RO je bila v povprečju $130 \pm 30 \mu\text{S}/\text{cm}$ in je dosegala zelene kriterije in bi zaradi tega kot tudi zaradi nizke vsebnosti organskih snovi lahko ustrezala kot zamenjava za pitno vodo, ki se sedaj uporablja. Za izpolnjevanje kriterija po zamenjavi drugega dela demineralizirane vode ($<20 \mu\text{S}/\text{cm}$), ki se uporablja v teh obratih, bi bila potrebna dodatna stopnja poliranja.

5.4. Ekonomska izvedljivost

Za oceno ekonomske izvedljivosti ponovne uporabe vode v obliki permeata RO smo morali izračunati letne operativne stroške.

CČN letno očisti okoli 80.000 m^3 industrijske odpadne vode. Letni operativni stroški obratovanja CČN znašajo $13,18 \text{ €/m}^3$ oz. skupno okoli $1.054.000 \text{ €/leto}$ in zajemajo stroške pitne vode, okoljskih dajatev, stroške obratovanja CČN (tudi režijske stroške).

Karakteristike primera naprave UF in RO, ki bi imela zmogljivost proizvodnje permeata $30.000 \text{ m}^3/\text{leto}$, so predstavljene v naslednji tabeli (tabela 8).

Tabela 8: Karakteristike modulov UF in RO, učinka čiščenja in zmogljivosti polnilnih črpalk

Parameter	Enota	Enota UF	Enota RO
Zmogljivost	m^3/h	10	6,6
Tok	$\text{L}/\text{m}^2\text{h}$	56	8,9
Število modulov		8	20
Učinek čiščenja	%	65	55
Polnilna črpalka	m^3/h	18	12

Naprava UF in RO bi morala biti sestavljena iz 8 modulov UF in 20 RO. Sestavni deli takšne naprave so tudi črpalka za črpanje permeata UF na filtracijsko enoto RO, cirkulacijska črpalka za kroženje vode pri povišani hitrosti in pritisku preko membranskih modulov, rezervoar CIP (čiščenje na mestu, angl.: cleaning in place) z enotami za doziranje potrebnih kemikalij, merilna oprema (merilniki pretoka in pritiska) in puferski rezervoar za shranjevanje proizvedenega permeata. Investicijski in obratovalni stroški za vgradnjo takšnega sistema UF in RO za prvih deset let obratovanja so predstavljeni v tabeli 9.

Tabela 9: Pregled letnih stroškov in prihrankov

Vrsta stroška/prihranka	Letni znesek (€/leto)	Znesek na prostorninsko enoto (€/m ³)
STROŠKI		
^a Investicijski stroški (oprema, cevne povezave, rezervoarji, storitve ...)	52.176	1,739
Obratovalni stroški (^b energija, kemikalije) in vzdrževanje (vzdrževanje naprave, ^c zamenjava membranskih modulov ...)	50.880	1,696
Skupni stroški	103.042	3,435
PRIHRANKI		
^d Zamenjava 30.000 m^3 pitne vode s permeatom iz naprave UF in RO	53.340	1,778
Permeat RO kot vir za pridobivanje deionizirane vode	5.346	1,49

^a Upoštevana je 10-letna amortizacija investicije, časovno enakomerno; cevne povezave do končnih uporabnikov niso vključene.

^b Upoštevani so stroški za električno energijo v višini $0,1 \text{ €/kWh}$.

^c Upoštevana je 5-letna življenjska doba UF-membran in 4-letna življenjska doba RO-membran (zaradi ugotovitev testiranj na pilotni napravi je lahko življenjska doba membran bistveno krajša kot običajno).

^d Upoštevani so bili stroški pitne vode in okoljskih dajatev za rabo pitne vode in odvajanje odpadne vode.

Prihranki zaradi proizvodnje permeata, ki bi nadomestil pitno vodo na omenjenih proizvodnih linijah, bi znašali 53.340 €/leto oz. $1,778 \text{ €/m}^3$, ob upoštevanju stroškov nabave pitne vode in vseh dajatev za rabo pitne vode in za odvajanje odpadne vode v okolje.

Dodatno znižanje stroškov bi bilo zaradi znižanja stroškov pri pridobivanju deionizirane vode. V letu 2013 so v lakirnici HZPA uporabili 3.588 m^3 deionizirane vode ($< 20 \mu\text{S}/\text{cm}$). Trenutno se v Gorenju izvaja deionizacija pitne vode (okoli $360 \mu\text{S}/\text{cm}$) z namenskimi napravami RO oz. napravami za ionsko izmenjavo. Trenutni strošek za proizvodnjo deionizirane vode je $2,33 \text{ €/m}^3$ oz. 8.360 €/leto . Permeat RO iz predlagane naprave bi imel prevodnost pribl. $130 \mu\text{S}/\text{cm}$, ocenjeni stroški za dodatno deioniziranje bi bili zato okoli $0,84 \text{ €/m}^3$, kar bi pomenilo letno znižanje stroškov za 5.346 € (z 8.360 €/leto na 3.014 €/leto).

Stroški, prikazani v tabeli 9, so morda videti visoki, vendar pa bi stroški po izvedeni nadgradnji ostali ves čas enaki oziroma bi se lahko celo znižali. Izhajamo iz dejstva, da znašajo trenutni stroški čiščenja odpadne vode okoli $13,18 \text{ €/m}^3$ in vključujejo stroške čiščenja 80.000 m^3 odpadne vode ($1.054.400 \text{ €/leto}$) in stroške priprave 3.588 m^3 deionizirane vode.

Operativni stroški po nadgradnji sistema bi ostali približno enaki, $13,187 \text{ €/m}^3$. Ta vsota vsebuje letne obratovalne stroške standardne obdelave 80.000 m^3 odpadne vode ($1.054.400 \text{ €/leto}$) na fizikalno-kemijski način minus znižanje stroškov zaradi ponovne uporabe 30.000 m^3 očiščene vode na napravi UF in RO plus obratovalni stroški naprave UF in RO za obdelavo 30.000 m^3 odpadne vode na tej napravi (50.880 €/leto) in stroški deionizacije (3.014 €/leto) permeata RO.



Na investicijske stroške moramo gledati tudi z vidika hitrega povečevanja cene pitne vode za industrijsko uporabo in z vidika vpliva na okolje. V Velenju se je cena vode v letu 2013 povišala za 25,5 % [10], velika verjetnost pa je, da se bo cena v prihodnjih letih še višala. Zato menimo, da je kombinacija UF in RO lahko učinkovita in trajnostna tehnološka nadgradnja v kovinskopredelovalni in drugih panogah industrije, za katere je značilno veliko povpraševanje po vodi visoke kakovosti.

6. ZAKLJUČEK

S projektno nalogo smo dokazali učinkovito delovanje tehnologije čiščenja po klasičnem postopku predhodno očiščene odpadne vode iz Gorenja, d. d., s povratno osmozo ob uporabi ultrafiltracije kot stopnje predobdelave čiščenja odpadne vode, primerne za ponovno uporabo v oddelkih površinske zaščite v Gorenju, d. d.

Dokazana je bila učinkovitost naprave UF in RO, saj je bila dosežena povprečno 95-odstotna učinkovitost odstranjevanja snovi iz vode, s tem pa so bili doseženi tudi kriteriji za ponovno uporabo te vode.

Tehnologija ravno tako omogoča gospodarno delovanje, kar predvidevamo glede na potrebe kemičnega čiščenja membran, ki je predstavljalo približno 7,4 % časa med obratovanjem naprave RO ter 13 % časa med obratovanjem naprave UF.

Med izvedbo čiščenja odpadne vode s pilotno napravo UF in RO smo prišli tudi do zaključka, da koncentrat, ki nastaja pri filtraciji RO, po veljavnih predpisih ni primeren za izpuste v reko Pako, če izvedemo maksimalni možen odvzem čiste vode.

Najverjetnejše možnosti ravnanja glede koncentrata, ki nastaja pri stopnji RO:

- odvzem (in vračanje) samo takšne količine vode, da bodo vsi parametri pod MDK, z ustreznim zmanjšanjem stopnje čiščenja naprave RO (v našem primeru ≤ 40); uvesti dodatno stopnjo čiščenja koncentrata (obarjanje, absorpcija, ionska izmenjava ...);
- izpust v komunalno kanalizacijo (po letu 2017 oz. ko bo to mogoče) ter
- možnost dogovora z zakonodajalcem o dovolitvi izjeme, saj se emisija snovi v primerjavi s sedanjim stanjem ne bi povečala.

Po osnovnem pregledu stroškov morebitne nadgradnje lahko sklepamo, da bi investicija prinesla pozitivno vrednost zaradi znižanja stroškov zaradi manjše količine porabljene pitne vode in manjše količine odvedene odpadne vode v okolje ter pričakovanega povečanja stroškov za pitno vodo, dajatev ter strožjih predpisov.

Glede na stalno zaostrovanje zahtev po kakovosti izpustov zaradi višanja cen uporabe pitne vode in zaradi stalnih zahtev po zmanjšanju njene porabe je izvedba takšne tehnologije smiselna in potrebna.

LITERATURA IN VIRI

1. Alonso E., San G. J. & Riesco, P.: On the feasibility of urban wastewater tertiary treatment by membranes: a comparative assessment, *Desalination*, 141 (2001), 39–51.
2. Clever, M. et al.: Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis, 131, 2000, str. 325–336.
3. Daylan, B., Ciliz N. & Mammodov, A.: Hazardous process chemical and water consumption reduction through cleaner production application for a zinc metal finishing industry in Istanbul, *Resour. Conserv. Recycl.*, 81, 2013, str. 1–7.
4. Feng, X. & Chu, K. H.: Cost optimization of industrial wastewater reuse systems, *Process Saf. Environ. Prot.*, 82, 2004, str. 249–255.
5. Fu, F. & Wang, Q.: Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.*, 92, 2011, str. 407–418.
6. Germ, M., Mekuč, L. & Švigelj, J.: Filtracija tehnološke vode: Tehnični in ekonomski vidik, 2007.
7. Institute for Sustainability and Innovation, Guidance for the use of recycled water by industry, Victoria University, 2008. <http://www.vu.edu.au/sites/default/files/Guidance%20for%20the%20Use%20of%20Recycled%20Water%20by%20Industry.pdf>.
8. Karakulski, K., Gryta, M. & Morawski, A.: Membrane processes used for potable water quality improvement, *Desalination*, 145, 2002, str. 315–319.
9. Kazmierczyk, P., Tsutsumi, R. & Watson, D.: Sustainable consumption and production in South East Europe and Eastern Europe, Caucasus and Central Asia, European Environment Agency Report, Copenhagen, 2007. http://www.eea.europa.eu/publications/eea_report_2007_3.
10. Komunalno podjetje Velenje: Report, Velenje, 2013. <http://www.kpvelenje.si/images/stories/Dokumenti>.
11. Ku, Y. & Jung, I.-L.: Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.*, 35, 2001, str. 135–42.
12. Lewabrane: Membrane technology for water with fouling potential, *Filtration + Separation*, 50, 2013, 13.
13. Meglič, P.: Report on impact of Climate Change on drinking water resources, *Geol. Surv. Slov.*, 2011. <http://www.adaptalp.org/>.
14. Nederlof, M. M et al. Comparison of NF / RO membrane performance in integrated membrane systems, *Desalination*, 131, 2002, str. 257–269.
15. Petrinič, I., Povodnik, D. & Korenak, J.: Eureka, IWW Reuse, poročilo, 2012.
16. Petrinič I., Povodnik, D. & Korenak, J.: Eureka, IWW Reuse, zaključno poročilo, 2013.
17. Qin, J. et al.: Preliminary study of osmotic membrane bioreactor: effects of draw solution on water flux and air scouring on fouling, *Water Sci. Technol.*, 62, 2010, str. 1353–1360.
18. Redondo, J. A.: Brackish-, sea- and wastewater desalination, *Desalination*, 138, 2001, str. 28–31.