

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**UPORABA KONCENTRATA REVERZNE OSMOZE V
PIVOVARNIŠKI INDUSTRIJI**

DIPLOMSKO DELO

Urban Ajdnik

Mentor: prof. dr. Gregor Drago Zupančič

Nova Gorica, 2013

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Urban Ajdnik

Zahvala

Za strokovne napotke in pomoč se zahvaljujem mentorju prof. dr. Gregor D. Zupančiču, dr. Nini Novak za pomoč v laboratoriju na IOS, d.o.o. in Mateju Stražiščarju, Blažu Medji ter ostalim zaposlenim v Pivovarni Union d.d.

Hvala vsem, ki so mi v času študija in ob nastajanju diplomske naloge stali ob strani, še posebno najbližnjim.

POVZETEK

Pivovarna Union potrebuje za lastne potrebe poleg navadne – sveže tudi mehčano oziroma demineralizirano vodo; le-to pridobivajo z membransko tehnologijo reverzne osmoze. Po vstopu vode iz vodnjaka, ki jo črpajo iz podtalnice Ljubljanskega polja, nastajata pri procesu obdelave oziroma pridobivanja mehčane vode dva proizvoda: permeat kot glavni in koncentrat kot stranski proizvod. Problem nastane, ker zaradi dveh zaporednih procesov obdelave nastaja z minerali nasičen koncentrat, ki pa direktno ni uporaben. Ves nastali stranski proizvod se obravnava kot odpadek, zato ga spuščajo v kanal. Za pitje ta raztopina ni primerna, saj vsebuje antiskalante. Koncentrat je možno kemijsko obdelati z dodajanjem lužine, torej kemijskim obarjanjem. Pri tem nastane raztopina s povišano pH vrednostjo in oborjene mineralne snovi (pretežno spojine kalcija in magnezija). Pri obarjanju na pH vrednost med 9,40 in 11,3 nastane raztopina trdote okrog 20 °dH, ki se jo lahko ponovno obdela z reverzno osmozo. Druga možnost se ponuja pri pH vrednosti med 11,6 in 12,0 s trdoto vode med 2 °dH in 4 °dH. Slednja je primerna za t. i. CIP pranja, ki so sestavni del čiščenja sistema v Pivovarni Union. Obe možnosti sta dobri in izvedljivi, vendar izbiro postopka v večini določa ekonomija.

Ključne besede: Reverzna osmoza, koncentrat, obarjanje, CIP

SUMMARY

Brewery Union water demands do not consider only tap water; for operating needs, they are also producing de-ionized water with reverse osmosis membrane technology. After pumping the water from the well, which is basically connected to the underground waters of Ljubljana basin, water is treated by membrane technology. They produce de-ionized water and concentrate as a byproduct, which has high mineral concentrations and cannot be used directly for drinking because of its antiscalant content. Due to its properties, concentrate is considered as waste and is discharged into the sewer system. Concentrate can be chemically treated with alkali, which causes chemical precipitation; final product is a mixture of alkaline solution and precipitate (mostly calcium and magnesium minerals). At pH between 9.4 and 11.3 alkaline water solution is produced with total hardness 20 °dH that can be used again in reverse osmosis process, and between pH 11.6 and 12.0, a water solution with total hardness values between 2-4 °dH is produced. This can be used in CIP cleaning process, which is already used in Brewery Union. Both options are good, however the feasibility is determined by economics.

Keywords: Reverse osmosis, concentrate, precipitation, CIP

KAZALO VSEBINE

1. UVOD	1
1.1 CILJI IN NAMEN NALOGE	1
2. TEORETIČNE OSNOVE	2
2.1 UPORABA VODE IN NASTANEK KONCENTRATA.....	2
2.2 OSNOVE REVERZNE OSMOZE.....	3
2.2.1 <i>Osmotski tlak</i>	3
2.2.2 <i>Reverzna osmoza</i>	3
2.2.3 <i>Nanofiltracija</i>	5
2.3 OBDELAVA KONCENTRATA S KEMIJSKO DEMINERALIZACIJO	6
2.3.1 <i>Nukleacija in teorija rasti kristalov</i>	7
2.3.1.1 Supersaturacija	7
2.3.1.2 Nukleacija	8
2.3.2 <i>Zgoščenost CaCO₃</i>	8
2.3.3 <i>Faktorji, ki vplivajo na obarjanje</i>	10
2.3.4 <i>Obarjanje CaCO₃</i>	10
2.4 CIP – PRANJE	12
2.5 UPORABA KEMIJSKO OBDELANEGA KONCENTRATA.....	13
2.5.1 <i>Ponovna uporaba z reverzno osmozo</i>	13
2.5.2 <i>Uporaba v CIP sistemu</i>	13
2.6 KVALITETA VODE	13
2.6.1 <i>pH in prevodnost</i>	13
2.6.1.1 pH vrednost	13
2.6.1.2 Prevodnost.....	14
2.6.2 <i>Trdota</i>	14
2.6.3 <i>Alkalnost</i>	14
3. MATERIALI IN METODE	16
3.1 RO PIVOVARNE UNION	16
3.2 OBARJANJE	17
3.3 PILOTNA NAPRAVA RO	18
3.4 ANALIZNE METODE	20
3.4.1 <i>Kvantitativna analiza</i>	20
3.4.2 <i>Kvalitativna analiza</i>	20
3.4.2.1 pH in prevodnost	21
3.4.2.2 Dolčevanje trdote	21
3.4.2.3 Usedanje	23
3.4.2.4 Določitev koncentracije NaOH.....	23
4. REZULTATI IN RAZPRAVA.....	24
4.1 REZULTATI ANALIZE VODE RO3 PIVOVARNE UNION	24
4.1.1 pH vrednost.....	24
4.1.2 Prevodnost.....	25
4.1.3 Trdota	27
4.2 REZULTATI OBARJANJA	30
4.2.1 <i>Preskus obarjanja pri različnih pH vrednostih</i>	30
4.2.2 <i>Obarjanje v reaktorju</i>	31
4.2.2.1 Območje pH 9,40 - 11,3	31
4.2.2.2 Območje pH 11,6 - 12,0	33
4.2.3 <i>Usedanje v pilotnem reaktorju za obarjanje</i>	35
4.2.4 <i>Nabiranje soli na stenah reaktorja</i>	37
4.2.5 Koncentracija NaOH	38

4.3 DELOVANJE PILOTNE NAPRAVE RO.....	38
4.3.1 Preskus delovanja pilotne RO	38
4.3.2 RO obarjenega koncentrata KRO3 na pilotni RO	39
4.3.2.1 Analiza vode iz dotočne posode pilotne RO	40
4.3.2.2 Analiza permeata pilotne RO	40
4.3.2.3 Analiza koncentrata pilotne RO	41
4.3.3 RO s svežo vodo razredčenega obarjenega koncentrata KRO3	43
5. ZAKLJUČKI	45
6. VIRI	46

SEZNAM PREGLEDNIC

PREGLEDNICA 1: PH VREDNOSTI NA ANALIZIRANIH VZORČNIH MESTIH	24
PREGLEDNICA 2: PREVODNOST VODE NA ANALIZIRANIH VZORČNIH MESTIH	26
PREGLEDNICA 3: REZULTATI ANALIZE KARBONATNE TRDOTE NA VZORČNIH MESTIH	27
PREGLEDNICA 4: REZULTATI ANALIZE MAGNEZIJEVE TRDOTE NA VZORČNIH MESTIH	28
PREGLEDNICA 5: REZULTATI ANALIZE SKUPNE TRDOTE NA VZORČNIH MESTIH.....	29
PREGLEDNICA 6: REZULTATI ANALIZE VSEBNOSTI KLORIDNEGA IONA NA VZORČNIH MESTIH.....	29
PREGLEDNICA 7: ANALIZA OBARJANJA PH 9,40 - 11,3.....	31
PREGLEDNICA 8: ANALIZA SKUPNE TRDOTE PRED (ST_0) IN PO (ST_1) OBARJANJU	32
PREGLEDNICA 9: ANALIZA USEDANJA OBORINE*	33
PREGLEDNICA 10: ANALIZA OBARJANJA NA OBMOČJE PH 11,6 – 12,0	33
PREGLEDNICA 11: SPREMENJAVA SKUPNE TRDOTE PO OBARJANJU	34
PREGLEDNICA 12: USEDANJE OBORINE*	34
PREGLEDNICA 13: DOLOČEVANJE KONCENTRACIJE NAOH	38
PREGLEDNICA 14: ANALIZA PRESKUSA DELOVANJA PILOTNE RO*	39
PREGLEDNICA 15: ANALIZA PARAMETROV DOTOČNE POSODE PILOTNE RO	40
PREGLEDNICA 16: ANALIZA PARAMETROV PERMEATA PILOTNE RO	40
PREGLEDNICA 17: ANALIZA PARAMETROV KONCENTRATA PILOTNE RO	41
PREGLEDNICA 18: REZULTATI RO Z RAZREDČENIM OBORJENIM KONCENTRATOM KRO3	44

SEZNAM SLIK

SLIKA 1: SHEMA OBSTOJEČEGA SISTEMA OBDELAVE VODE	2
SLIKA 2: MEMBRANA REVERZNE OSMOZE (PIVOVARNA UNION D.D., 2004).....	5
SLIKA 3: OMEJITVENI FAKTORJI REVERZNE OSMOZE (PIVOVARNA UNION D.D., 2004).....	5
SLIKA 4: REAKTOR ZA OBARJANJE KONCENTRATA KRO3	18
SLIKA 5: PILOTNA NAPRAVA RO	19
SLIKA 6: SHEMA PILOTNE NAPRAVE RO.....	19
SLIKA 7: ODVISNOST TRDOTE OD PH VREDNOSTI	31
SLIKA 8: BISTRA RAZTOPINA (LEVO) IN OSTANEK OBORINE PO PRAZNJENJU (DESNO)	36
SLIKA 9: PRENOSNA ČRPALKA (LEVO) IN NAMEŠČENA NA VRH REAKTORSKE POSODE (DESNO)	36
SLIKA 10: ČRPANJE VODE V ZBIRALNIK	37
SLIKA 11: NABIRANJE KARBONATA NA JEKLU PILOTNEGA REAKTORJA ZA OBARJANJE	37
SLIKA 12: PREVODNOST KONCENTRATA PILOTNE RO GLEDE NA IZKORISTEK	41
SLIKA 13: KONCENTRACIJA Ca^{2+} IN Mg^{2+} V KONCENTRATU PILOTNE RO GLEDE NA IZKORISTEK.....	42
SLIKA 14: SKUPNA TRDOTA KONCENTRATA PILOTNE RO GLEDE NA IZKORISTEK.....	42
SLIKA 15: KONCENTRACIJA Cl^- KONCENTRATA PILOTNE RO GLEDE NA IZKORISTEK	43

1. UVOD

Voda za potrebe Pivovarne Union je črpana iz podtalnice Ljubljanskega polja; poraba sveže vode iz danega vira obsega okrog 600 000 m³ letno. Količina seveda niha glede na potrebe, torej obseg proizvodnje. Voda je prečrpvana v vodni stolp, od koder se vodi do naprav za pripravo tehnološke vode s postopki reverzne osmoze (RO) in nanofiltracije (NF), z namenom pridobivanja tehnološke (mehčane) vode za pridobivanje piva in ostalo potrošnjo. Letno se za pridobitev tehnološke vode obdela približno 450 000 m³ sveže vode, pri čemer nastane okrog 380 000 m³ želenega proizvoda.

Voda, načrpana iz vodnjakov je vodena na sistem RO, kjer procesi potekajo na štirih mestih: RO1 in RO2, NF in RO3. Končna proizvoda RO predstavlja permeat in koncentrat (z raztopljenimi snovmi visoko koncentrirana voda) kot stranski proizvod. Permeat je osnovna surovina za tehnološko vodo, vsi permeati pa se zberejo in z dodatkom sveže vode koncentrirajo na želeno vrednost glede na potrebe porabnikov. Na RO3 poteka reverzna osmoza koncentratov RO1, RO2 in NF z dodatkom sveže vode (*Slika 1*).

Po končani reverzni osmozi RO3 ostaja mineralno bogat koncentrat z visoko vsebnostjo ionov, ki se odvaja v kanal za odpadno vodo. Nastali koncentrat letno glede na proizvedene količine predstavlja relativno velike količine vode (60 000 m³), ki jo je mogoče na premišljen način še uporabiti. Poleg tega odpadna voda predstavlja strošek v obliki kanalčnine in okoljske dajatve zaradi izpusta.

1.1 Cilji in namen naloge

Cilj diplomske naloge je preučitev možnosti uporabe pridobljenega stranskega proizvoda - koncentrata RO3 (KRO3), kako ga čim bolje izkoristiti in zopet uporabiti v industriji Pivovarne Union. Poleg tega je potrebno preučiti možnost, ali dane možnosti glede na ugotovitve omogočajo uvajanje novega sistema za upravljanje z vodo v obstoječo infrastrukturo Pivovarne Union. Obstaja več vrst procesov demineralizacije koncentrata, kot so: adsorpcija, kemijskoobarjanje in ionska izmenjava ter celo kombinacije omenjenih procesov. Kemijske zahteve, izvedba ter volumni in vrste tekočih in trdnih ostankov, ki pri obdelavi nastajajo, se razlikujejo od metode obdelave in njene optimizacije, seveda se ne sme izpustiti ekonomskega vidika.

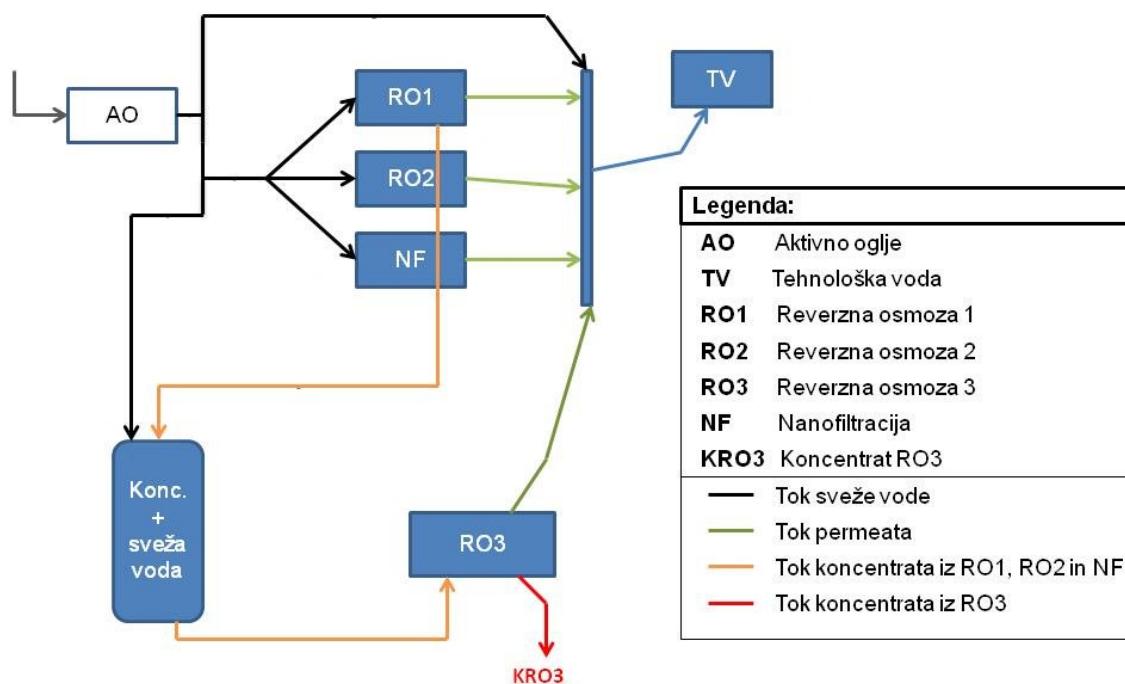
V diplomski nalogi je obravnavana kemijska demineralizacija koncentrata proizvodnega mesta RO3 z lužnatim obarjanjem in dve vrsti ponovne uporabe demineraliziranega koncentrata. Prva je ponovna reverzna osmoza za namen priprave tehnološke vode, druga pa direktna uporaba lužnate vode za CIP (Cleaning In Place) pranja.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Uporaba vode in nastanek koncentrata

Voda za potrebe Pivovarne Union se črpa v vodni stolp glede na nivo vode. Poraba sveže vode znaša glede na potrebe proizvodnje pribl. $600\,000\text{ m}^3$ letno. Del sveže vode se porabi za pripravo tehnološke (deionizirane) vode s postopki reverzne osmoze; del se je porabi za proizvodnjo piva, del pa za ostale potrebe.

Letno je na proces reverzne osmoze vodenih približno $450\,000\text{ m}^3$ sveže vode, pri čemer nastane okrog $380\,000\text{ m}^3$ tehnološke vode s približno 84 % izkoristkom. Voda se predhodno čisti s pomočjo filtra z aktivnim ogljem (AO), nečistoče in drobci aktivnega oglja pa se pred membransko filtracijo odstranjujejo na svečnem filtru. Reverzna osmoza Pivovarne Union poteka na štirih "progah": RO1 (reverzna osmoza 1), RO2 (reverzna osmoza 2), NF (nanofiltracija) in RO3 (reverzna osmoza 3) (*Slika 1*). Na slednjem poteka reverzna osmoza koncentratov (oranžna črta, ki povezuje "oblačke" RO1, RO2 in NF, *Slika 1*) iz RO1, RO2 in NF z dodatkom sveže vode (iz "oblačka" Konc. + sveža voda, na *Slika 1*). Kapaciteta ene proge znaša $42,8\text{ m}^3\text{h}^{-1}$ sveže vode, pri čemer nastane $30,0\text{ m}^3\text{h}^{-1}$ permeata in $12,8\text{ m}^3\text{h}^{-1}$ koncentrata (KRO3 – koncentrat reverzne osmoze 3). Na posamezni "progi" je vzporedno vezanih več enakih membran. Pred vodenjem sveže vode na membransko filtracijo se za daljšo življensko dobo membran dodaja sredstvo antiskalant.



Slika 1: Shema obstoječega sistema obdelave vode

Končni proizvod predstavlja t. i. permeat (deionizirana voda) s stalnimi vrednostmi raztopljenih mineralnih snovi ter koncentrat (stranski proizvod RO3), katerega vrednosti

lahko zaradi lastnosti dotočne – v tem primeru sveže vode, nihajo. TV predstavlja tehnološko vodo z različnimi vrednostmi raztopljenih snovi glede na namen nadaljnje uporabe. Ker proizvod ni predmet diplomske naloge je prikazan poenostavljeno – le kot TV. Permeat predstavlja osnovno surovino za tehnološko vodo. Le-ta se na želeno vrednost uravnava z dodatkom sveže vode. Tehnološka voda se uporablja za izplakovanje, hlajenje in pranje sistemov Pivovarne Union, brez redčenja kot demineralizirana voda ter voda za ostale potrebe. Mineralno bogat koncentrat z večinsko vsebnostjo Ca^{2+} in Mg^{2+} ionov pred izpustom v kanal uporablja za hlajenje par iz turbine.

Nastali koncentrat KRO3 predstavlja letno okrog 60 000 m³ tako rekoč odpadne vode, ki pa je lahko s primerno obdelavo ponovno koristno uporabljena. Kanaliziran koncentrat predstavlja izgubo že zaradi stroškov energije črpanja in delovanja membranske filtracije, kjer gre okrog 16 % uporabljene vode v nič, po drugi strani pa Pivovarna Union plačuje stroške in dajatve na račun izpustov vode v kanalizacijo (pribl. 2 €m⁻³).

Primeren način obdelave in ponovne uporabe KRO3 lahko razbremeni del sistema reverzne osmoze, saj se velik del vode TV porabi za CIP pranje, ki zahteva večje količine mehčane vode. Poleg tega bi se lahko zmanjšala poraba sveže vode in s tem stroški črpanja ter obdelave sveže vode, kot tudi stroški odpadne vode zaradi zmanjšanja izpusta v kanalizacijo (povzeto po Pivovarna Union d.d., 2006).

2.2 Osnove reverzne osmoze

2.2.1 Osmotski tlak

V primeru dveh s polprepustno membrano ločenih raztopin z različnimi koncentracijami soli, nastane med njima razlika v kemijskem potencialu. Ta zaradi membrane, ki je polprepustna, dovoljuje vodi, da preide (difundira) s strani z manj koncentrirano vodo na tisto, kjer je koncentracija soli višja, da bi celoten sistem na obeh straneh dosegel enako koncentracijo raztopine. Ta difuzijski masni prenos vode imenujemo osmotski tlak (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

2.2.2 Reverzna osmoza

Je proces ločevanja preko polprepustne membrane, ki deluje na principu zviševanja tlaka; med procesom je potrebno doseči višji tlak od naravno določenega t. i. osmotskega tlaka – v tem primeru čez membrano preide le voda in nekaj raztopljenih snovi (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

V kolikor je potrebno iz vode odstraniti soli, se mora obrniti naravni osmotski proces tako, da voda prehaja skozi membrano iz bolj koncentrirane strani na tisto z manj. Povišanje tlaka se tako izvaja na strani z višjo koncentracijo soli, s čemer se preseže vrednost osmotskega tlaka, kar je osnova za pojav reverzne osmoze (Chian E. S. K. in sod., 2007).

Izkoristek RO je definiran kot odstotek vode, pridobljen kot permeat (filtrirana voda). Višji kot je izkoristek, manjši je volumen koncentrata (stranski proizvod). Poleg tega v koncentratu narašča koncentracija raztopljenih snovi. Ta lastnost predstavlja problem, saj pri koncentriranju soli čez njihove topne zmožnosti vodi v njihovo izločanje (scaling). Te

se posledično nabirajo na membrano, kar zavira prehod čez le-to. To pa lahko posledično privede do slabšega izkoristka. V kolikor se membrane pri nalaganju oborin ne očistijo, lahko pride do situacije, kjer nalaganje soli ireverzibilno poškoduje membrane do meje neuporabnosti, zaradi česar je potrebna njihova zamenjava (Chian E. S. K. in sod., 2007).

Nabiranje koloidnih delcev in makromolekul oziroma njihova akumulacija na membranah in njihovi bližini povzroča slabše prehajanje permeata skozi le-te. Nekateri delci so dovolj majhni, da preidejo v samo membrano in njene pore. Tako lahko pride do znižanega toka permeata in slabše sposobnosti prepustnosti za soli (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Med samim procesom reverzne osmoze se koncentracija suspendiranih delcev in raztopljenih ionov povišuje premo sorazmerno z volumnom dovedene vode. Nabrani suspendirani delci na površini lahko blokirajo in otežujejo pretok skozi membrano; posledično lahko pride do padca tlaka sistema. V primeru nabiranja snovi na membrane, le-ta povzroča manjšo proizvodnjo stopnjo permeata in možno višjo potrebo po energiji zaradi zahteve po višjem tlaku za prehajanje vode; vsekakor pa skrajša življenjsko dobo membrane (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Kalcijev karbonat in kalcijev sulfat sta soli, ki se pri procesu RO pogosto izločata in lahko povzročata težave. Pojav je lahko nadzorovan z dodajanjem kisline (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Za preprečevanje izločanja soli zaradi prevelikih koncentracij in boljše izkoristke membran, se raztopinam pred procesom RO dodaja kemikalije: t.i. antiskalante. Ti zvišajo zmožnosti raztapljanja soli v vodi in omogočajo ustvarjanje višje koncentriranega ostanka kot sicer (Chian E. S. K. in sod., 2007).

Osmotski tlak je določen z Van't Hoffovo enačbo:

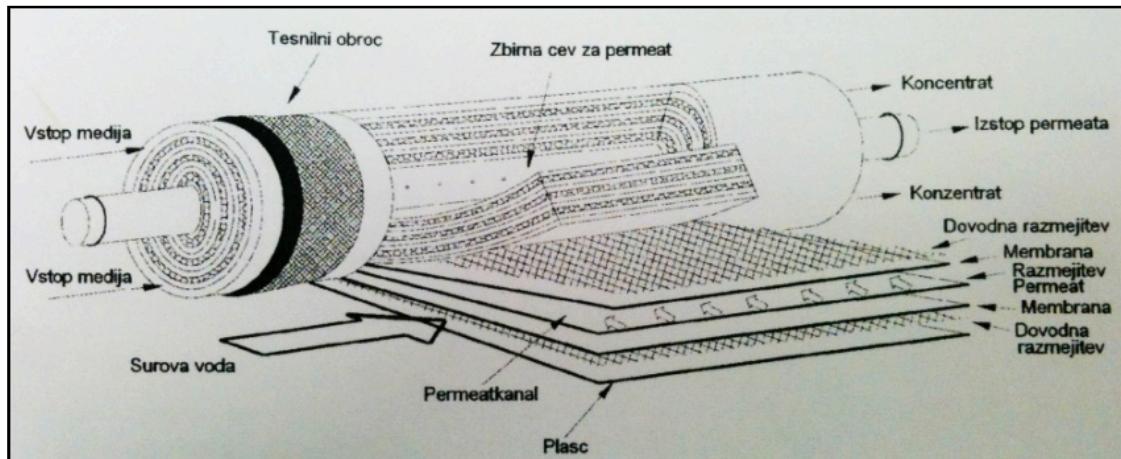
$$\Pi = iMRT^* \quad (1)$$

* Π predstavlja osmotski tlak, i Van't Hoffov faktor, M seštevek molov vseh raztopljenih ionov [mol m^{-3}], R je plinska konstanta idealnih plinov, T pa absolutna temperatura [K] (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Membrana RO

Membrana RO sestoji iz zelo tankega sloja nesimetrične strukture z izredno fino površino mikropor. Efektivnost je odvisna predvsem od prepustnosti in selektivnosti membrane (Pivovarna Union d.d., 2006).

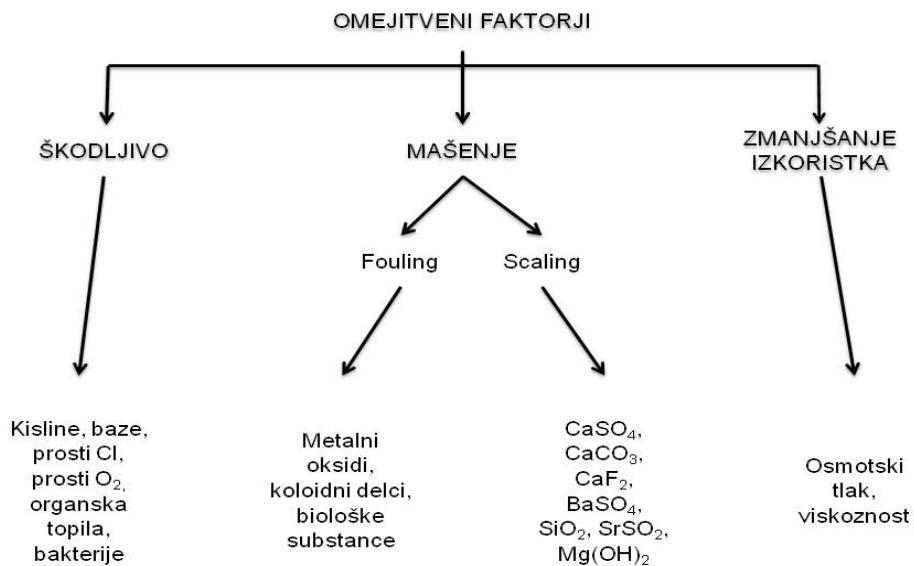
V Pivovarni Union uporabljajo membrane v obliki valja (spiral wound, *Slika 2*), te pa so sestavljene iz posameznih ploskih membran, navitih v krožni formi okrog zbirne cevi za permeat. Za ločevanje med permeatom in koncentratom se nahaja na notranji strani in zunanji strani t. i. tkivo (spacer). Sveža voda teče skozi modul v aksialni smeri, permeat pa se steka po notranji strani sloja proti centralni zbirni cevi in nato v aksialni smeri proti izstopnemu mestu za permeat. Ti elementi so vgrajeni v tlačne cevi, v katere se lahko vgradi do sedem elementov, ki so med seboj povezani s posebnimi sklopi (Pivovarna Union d. d., 2004).



Slika 2: Membrana reverzne osmoze (Pivovarna Union d.d., 2004)

Takšna oblika omogoča boljšo izrabo prostora kot druge zgradbe membran, poleg tega pa so cene izdelave v primerjavi z drugimi nižje; lahko je očiščena tako kemijsko, kot hidravlično. Poleg tega je sistem zgrajen iz zelo malo delov, kar omogoča hitro in enostavno menjavo membran (Pivovarna Union d.d., 2004).

Postopek ločevanja poteka na 0,20 µm debelem aktivnem sloju, ob tem pa dodatna sloja debeline 40,0 µm in 120 µm dajeta membrani podporo in povišano trdnost (Pivovarna Union d. d., 2004). Delovanje membran je odvisno tudi od omejitvenih faktorjev (Slika 3, Pivovarna Union d.d., 2004).



Slika 3: Omejitveni faktorji reverzne osmoze (Pivovarna Union d.d., 2004)

2.2.3 Nanofiltracija

Nanofiltracija je teoretično in praktično proces reverzne osmoze, vendar s to razliko, da se uporabijo membrane z večjo prepustnostjo oziroma večjimi porami. Temu so prilagojeni tudi obratovalni pogoji in parametri.

Sveža voda iz rezervoarja se pred procesom NF ali RO vodi preko filtra z aktivnim ogljem, kjer se odstrani klor, ki ostane zaradi obdelave sveže vode s klorodioksidom ter nekatere organske snovi. V Pivovarni Union sta nameščeni dve identični RO, ki delujeta ločeno, in ena NF. Nastali koncentrat se odvaja v zbiralnik za koncentrat, ki je skupaj z dodatkom sveže vode vtok za RO3. Za cilje nadaljnje obdelave je potrebna določitev dinamike nastajanja koncentrata KRO3 glede na volumen in vsebnost. Dane vrednosti raztopljenih snovi narekujejo način obdelave. Posebna pozornost je namenjena nihanju koncentracij snovi v koncentratu, saj je od nje odvisen celoten proces nadaljnje obdelave. V kolikor so nihanja koncentracij raztopljenih snovi previsoka, lahko pride do zapletov sistema, zato bi bilo treba stalno meriti parametre in jih sproti nadzorovati. Še posebej nas zanimata prevodnost in totalna trdota, ki sta pomembna pokazatelja stanja snovi v koncentratu (Poglavlje 2.2.3 povzeto po Pivovarna Union d.d., 2006).

2.3 Obdelava koncentrata s kemijsko demineralizacijo

Uravnavanje pH vrednosti predstavlja dokaj enostaven pristop k zmanjševanju količine soli (CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2), ki lahko med RO tvorijo kristale (Bond R., 2007). Glede na pH vrednost namreč le-ta vpliva na topnost mineralov (Gabelich C.J. in sod., 2007).

Povezava RO z vmesno stopnjo, ki temelji na kemijski demineralizaciji, je v mnogih člankih predstavljena kot izredno dobra metoda za zmanjšanje količine koncentrata in odstranjevanje soli iz voda. Takšna metoda obsega odstranjevanje kationov mineralov (kot je med drugimi tudi kalcij - Ca^{2+}) v trdni oblici kot oborina koncentrata prve stopnje RO, kar nam omogoča nadaljnjo obdelavo vode s ponovno RO (Gabelich C.J. in sod., 2007).

Uspešna uvedba vmesnega koraka obdelave za kontinuirano demineralizacijo v sam proizvodnji sistem je odvisna od kvalitete kemijskegaobarjanja, njegove izpopolnjenosti in efektivnosti ter odstranjevanja oborine iz reaktorja (Rahardianto A. in sod., 2010).

Efektivno mehčanje vode z obarjanjem CaCO_3 se lahko doseže z uravnavanjem pH vrednosti s pomočjo NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 , Na_2CO_3 oziroma s kombinacijo omenjenih reagentov. Izbira kemikalije temelji na sestavi koncentrata in ceni reagentov. Nedavne laboratorijske raziskave kažejo, da imajo koncentrati običajno molarno razmerje med CO_3^{2-} in Ca^{2+} 1:1. V tem primeru lahko CO_3^{2-} ioni obarjajo >99.9 % Ca^{2+} ionov kot CaCO_3 (Gabelich C.J. in sod., 2011).

Umestitev vmesne obdelave z demineralizacijo in ponovno reverzno osmozo lahko na podlagi zadnjih raziskav ponuja vsaj zadovoljivo zmanjšanje koncentrata. Voda se med primarno RO razsoli do te mere, da ima proces minimalen vpliv na življensko dobo membran. Pri previsokih obratovalnih parametrih pride do izločanja soli in posledično tvorbe njihovih kristalov na površini membran. Z vmesno obdelavo se tako zniža koncentracija mineralov in poviša izkoristek (Rahardianto A. in sod., 2010).

Prejšnje laboratorijske in pilotne študije (Rahardianto A. in sod., 2010) so pokazale, da je kemijsko obarjanje učinkovita, vendar kemijsko intenzivna metoda. Na primer, mehčanje vode z obarjanjem, ki vključuje odstranjevanje Ca^{2+} ionov v obliki CaCO_3 se lahko uporabi za visoko nasičenje ali pa podzasičenje koncentrata. Mehčanje z obarjanjem temelji na

uporabi lužnatih kemikalij (Ca(OH)_2 , NaOH , Na_2CO_3) za dosego primerne stopnje zasičenosti, ki določa obarjanje. Dodatek kemikalij z bazičnimi lastnostmi mora obsegati vsaj stehiometrične količine, kjer je potrebno določiti, koliko kalcija se naj obori in kakšna je želena končna pH vrednost.

2.3.1 Nukleacija in teorija rasti kristalov

Obarjanje soli (kristalizacija) iz raztopine poteka v treh korakih. Pri močno koncentrirani raztopini, ki že vsebuje kristale snovi in jo želimo obarjati, se lahko rast kristalov pojavi direktno brez predhodnih korakov (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

1. Supersaturacija oz. višanje koncentracije na mejo obarjanja
2. Nukleacija
3. Rast kristalov

2.3.1.1 Supersaturacija

Opisuje visoko koncentrirano stanje raztopine do meje topnosti določene soli. Za določanje stanja saturacije se uporabi produkt ionske aktivnosti. Aktivnost iona v raztopini pa je povezana z njegovo molsko koncentracijo glede na koeficient aktivnosti (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (2)$$

a_i predstavlja ionsko aktivnost, γ_i koeficient aktivnosti, $[i]$ pa koncentracijo ionov soli. S koeficientom aktivnosti se določuje koncentracija ionov glede na vsebnost ionov, ki sodelujejo v kemijski reakciji. Pri razredčenih vodnih raztopinah se vrednost koeficiente aktivnosti določi kot 1, aktivnost in koncentracija pa se lahko spreminja. Z naraščanjem ionske moči (I) se elektrostatične interakcije med ioni zmanjšajo, koeficient aktivnosti pa se uporabi za prikaz aktivnosti iona. Na primer, koeficient aktivnosti za kalcij znaša 0,69 za $I = 10^{-4}$ (Stumm W. in Morgan J. J., 1996).

Reakcija topnosti zatopljenca A_xB_y ,



Produkt ionske aktivnosti,

$$IAP = \gamma_A [A]^x \gamma_B [B]^y = [A]^x [B]^y \quad (4)$$

Pri doseženem ravnotežju so raztopljeni ioni in trdna snov v ravnotežju, produkt ionske aktivnosti pa je določen glede na topnostni produkt ravnotežja K_{s0} . Stopnja raztopljenosti soli je določena s primerjavo njenega dejanskega produkta ionske aktivnosti z ravnotežjem topnostnega produkta (Stumm W. in Morgan J. J., 1996).

$IAP < K_{s0}$ raztopina je slabo zasičena

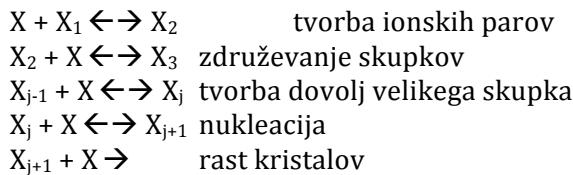
$IAP = K_{s0}$ raztopina je v ravnotežju (zasičena)

$IAP > K_{s0}$ raztopina je zelo zasičena

Proces določajo še drugi parametri, kot so kinetika, hidrodinamika in prisotnost nečistoč (Stumm W. in Morgan J. J., 1996).

2.3.1.2 Nukleacija

Pri zelo zasičeni raztopini nastane potencialna možnost obarjanja soli. Formacija soli se začne z nukleacijo, ki je definirana kot nastanek nove kristalne faze in se nadaljuje v rast kristalov. Sodelovanje ionov in molekul pri nukleaciji in rast kristalov so lahko predstavljeni z enačbami, kjer X predstavlja ion in oznako število ionov v ionskem oblaku (Bond R. in Veerapaneni S., 2007):



V prvem koraku se raztopljeni kationi in anioni začno združevati zaradi elektrostatičnega privlaka, zaradi česar tvorijo ionske pare. Ti se združujejo naprej s tvorbo prednukleacijskih skupkov, ki so z raztopino v dinamičnem ravnotežju. Skupki se tvorijo in razaplajo, dokler ni dosežena kritična velikost in je nukleus stabilen v trdni fazi. Ta se nato veča z rastjo kristalov, ko so nukleusu pridružijo novi ioni (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Lahko bi kategorizirali primarno in sekundarno nukleacijo; primarna se vrši v odsotnosti že izoblikovanih kristalov soli, sekundarna pa obsega nukleacijo, ki se pojavi v prisotnosti trdnih soli (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Nukleacija se pojavi, ko je kemijski potencial kristalizirane snovi v zelo zasičeni raztopini višji kot kemijski potencial v trdni fazi. Ta kemijska razlika se lahko izrazi kot:

$$\Delta\mu = RT \ln (\Omega/\Omega_0) = RT \ln S \quad (5)$$

kjer R predstavlja plinsko konstanto, T pa temperaturo [K]. Kemijski potencial je gonična sila formacije nukleusov za ponovno vzpostavitev ravnotežja raztopine; kemijski potencial se viša z visoko zgostitvijo in temperaturo (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Šele ko raztopina doseže zelo zgoščeno stanje, lahko pride do obarjanja, vendar je za tvorbo trdnih delcev potrebna minimalna aktivacijska energija. Nukleacija se pred prehodom te meje ne prične. Gibbsova prosta energija pove, kako daleč je kemijska reakcija od ravnotežja pri danih pogojih. Snovi, kot so antiskalanti, lahko zavirajo tvorbo kristalov (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Ko se kristali tvorijo in rastejo, se lahko prične obarjanje iz raztopine. Indukcijski čas t_{ind} , ki je potreben za začetek obarjanja, je definiran kot obdobje od začetka visoke zgostitve do pojava novih kristalov (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

2.3.2 Zgoščenost CaCO_3

Podatki o zgoščenosti se uporabljajo pri določevanju obarjanja in topnosti različnih snovi, ki se lahko uporabljajo za preprečevanje korozije in proti nalaganju teh snovi na površinah naprav in opreme (toplotni izmenjevalci, grelci) (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Iz voda, ki so zelo zgoščene s CaCO_3 , se snov potencialno zelo rada obarja, v tistih, kjer pa je zgostitev nizka, se snov potencialno dobro razaplja. Zgoščene vode, ki so s CaCO_3 v ravnotežju, imajo nagnjenje tako k obarjanju, kot razapljanju. Zgoščenost pove, ali ima snov v raztopini potencial za obarjanje ali ne (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Za določevanje zgoščenosti je potrebnih nekaj dodatnih parametrov: celotna alkalnost, celotni kalcij (Ca^{2+}), pH vrednosti in temperatura. Prav tako je potreben izračun ionske moči preko podatkov prevodnosti raztopine ali koncentracije celokupnih raztopljenih trdnih snovi. pH mora biti merjen v sistemu z uporabo pH metra, ki se prilagaja temperaturi. V kolikor je pH izmerjen pri drugačni temperaturi, je potrebna poprava izmerjenega pH (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

V glavnem obstajata dve glavni kategoriji prikaza zgostitve CaCO_3 : ena določa, ali ima voda težnjo k obarjanju ali razapljanju, druga pa določa količino CaCO_3 , ki se ali obori iz zelo zgoščene vode ali pa raztopi iz nizko zgoščene vode. Druga kategorija sicer prispeva več informacij, a je težje določljiva (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Omejitve

CaCO_3 se lahko obarja le iz visoko zgoščene raztopine, nikakor pa ne iz nizko zgoščene, vendar obstaja nekaj izjem. Obarjanje CaCO_3 iz visoko zgoščene raztopine je lahko zavrto s fosfati (polifosfati), naravno prisotnimi organskimi spojinami in magnezijem. Nasprotno lahko v nekaterih primerih pride do obarjanja pri nizko zgoščenih raztopinah, do česar pride zaradi visoke pH vrednosti. Tudi najzahtevnejše in sofisticirane računalniški izračuni ne morejo točno opisati dogajanja pri omenjenih izjemah, zato se parametri, ki vplivajo na obarjanje, nikakor ne morejo jemati kot absolutni. Potrebno jih je obravnavati v slogu priporočil za razumevanje in nadziranje obnašanja CaCO_3 v vodnih raztopinah (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Poleg omenjenega lahko pride do prisotnosti drugih faktorjev, kot so raztopljen kisik, koncentracija klora, sulfatov, gostota vode; ti pa lahko vplivajo na lastnosti vodne raztopine (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Indikatorji težnje vodne raztopine za obarjanje ali topnost CaCO_3 določajo, ali je voda glede na kalcijev karbonat zgoščena, ali nizko zgoščena oz. visoko zgoščena. Najbolj pogosto uporabljeni metodi za določevanje zgoščenosti sta Zgostitveni Indeks (Saturation Index - SI) in relativna zgostitev (Relative Saturation - RS) ali tudi Driving Force Index ter Ryznar indeks (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

Indeks zgostitve

$$SI = pH - pH_s^* \quad (6)$$

* pH = izmerjeni pH

pH_s = pH vode, če bi bila v ravnotežju z CaCO_3 pri obstoječih koncentracijah kalcijevega (Ca^{2+}) in bikarbonatnega (HCO_3^-) iona.

Pozitivna SI vrednost sporoča visoko oz. previsoko zgoščeno raztopino, negativna vrednost pa nizko zgoščeno. V kolikor je rezultat enak 0, je voda s CaCO_3 v ravnotežju (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

2.3.3 Faktorji, ki vplivajo na obarjanje

Temperatura

Stopnja nukleacije se viša z naraščajočo temperaturo. Liu S. T. in Nancollas G. H. (1975) sta določevala indukcijski čas za mavec ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) med 25 in 55 °C. Indukcijski časi so bili naslednji: 180 min pri 25 °C, 87 min pri 35 °C, 31 min pri 45 °C ter 10 min pri 55 °C.

Sudmalis M. in Sheikholeslami R. (2000) sta preučevala vpliv temperature na stopnjo obarjanja mavca in kalcijevega karbonata (CaCO_3) v temperaturno nadzorovanem testu pri 60 °C, 70 °C in 80 °C. Stopnja obarjanja CaCO_3 se je višala z rastočo temperaturo, medtem ko se za mavec med 60 °C in 80 °C ni spremenjala.

Antiskalanti

Liu S. T. in Nancollas G. H. (1975) sta raziskovala kinetiko obarjanja s pomočjo dodanih že nastalih kristalov mavca v prisotnosti in odsotnosti antiskalantov, kjer sta ugotovila, da količina dodanih kristalov vpliva na indukcijski čas. Pri isti koncentraciji antiskalanta in stalni temperaturi raztopine je indukcijski čas znašal 73 min pri koncentraciji kristalov 110 mgmL^{-1} ter 31 min pri 193 mgmL^{-1} . Brez antiskalanta je obarjanje takojšnje pri obeh koncentracijah dodanih kristalov. Brez dodatka le-teh je bila raztopina stabilna (ni bilo prehoda v obarjanje).

Odstranjevanje visoko zgoščenih soli z dodatkom že nastalih kristalov se uporablja za preprečevanje nalaganja na površinah toplotnih izmenjevalcev ali stenah izparjevalnikov za koncentriranje (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

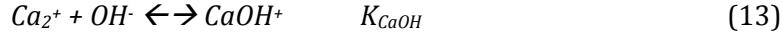
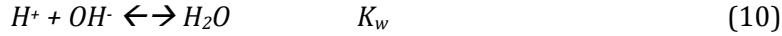
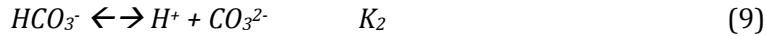
Antiskalanti in organske snovi nedvomno vplivajo na kinetiko obarjanja in morfologijo nastajajočih kristalov. Običajno se delovanje izraža v zavrtem obarjanju zaradi podaljševanja indukcijskega časa, ki se daljša s koncentracijo. Rast kristalov je neodvisna od koncentracije antiskalanta (Bond R. in Veerapaneni S., 2007).

2.3.4 Obarjanje CaCO_3

Kalcijev karbonat je v naravi zelo pogosto prisoten, poleg tega pa ima vlogo regulacije pH vrednosti in bazičnosti vodnih sistemov (Stumm W. in Morgan J. J., 1996). Mineral lahko adsorbira kovinske ione, anionske ligande in organske spojine. Trdo obliko lahko razdelimo na hidratno in anhidridno (Gal J. Y. in sod., 2002).

Ravnotežne enačbe karbonatnega sistema:





Ravnotežna konstanta K je odvisna od temperature, topnost kalcijevega karbonata se z višanjem temperature niža. V koncentriranih raztopinah so koeficient aktivnosti, topnost drugih podobnih ionskih soli, kot so $CaSO_4$, $MgCO_3$ in formacija ionskih parov, zelo važni podatki za ugotavljanje topnosti kalcijevega karbonata.

Lebron I. in Suarez D. L. (1998) sta preučevala vpliv parcialnega tlaka CO_2 in organskih ligandov na obarjanje kalcita. Preskus je potekal ob dodatku kalcitnih kristalov in P_{CO_2} med 0,035 kPa in 10,00 kPa ter raztopljenem organskem ogljiku med $0,24 \text{ mgL}^{-1}$ in $42,0 \text{ mgL}^{-1}$. Odkrila sta, da se pri konstantni zgostitvi in v odsotnosti raztopljenega organskega ogljika, stopnja obarjanja kalcita viša linearno s P_{CO_2} .

Lastnosti obarjanja $CaCO_3$ in $CaSO_4$

$CaCO_3$:

- topnost se z višanjem T znižuje,
- kinetika obarjanja se povija z razmerjem raztopljenih CO_3^{2-}/Ca^{2+} ,
- kinetika obarjanja se povija z delnim tlakom CO_2 ,
- adsorbira kovinske katione, anionske ligande in organske spojine,
- rast kristalov je močno inhibirana s Fe^{2+} .

$CaSO_4$:

- kinetika obarjanja je od T neodvisna do $80^\circ C$,
- kinetika obarjanje se viša z dozo kristalov soli,
- kinetika obarjanja je močno odvisna od superzasičenosti,
- kinetika obarjanja je odvisna od obarjanja $CaCO_3$.

Obarjanje s pomočjo kristalov soli

Prisotnost kristalne snovi v raztopini lahko povzroči obarjanje v zelo koncentrirani raztopini, za kar bi sicer bila potrebna aktivacijska energija za tvorbo trdne oblike soli. Pri vodenem procesu prihaja tekočina v reaktor pri dnu s takšnim pretokom, da se ne odnašajo kristali; največji nastajajo pri dnu, proti vrhu kolone pa so manjši. NaOH ali apno se dodaja pri dnu kolone, da se dosega superzasičenost. Obarjanje se pojavi, ko ioni zapustijo raztopino in se adsorbirajo na že tvorjene kristale. Obarjanje povzroča rast kristalov, ki se širijo, pri tem pa se zmanjšuje površina reaktorja. Periodično se odstranjujejo veliki kristali z dna kolone, dodajajo pa se novi kristali za nadaljnjo rast (Perez-Gonzalez A. in sod., 2012).

Kemijsko obarjanje

Gabelich C.J. in sod. (2007) so za dosego stalne pH vrednosti (9,2-11,3) ob dodajanju NaOH potrebovali 2-3 ure. Pri pregledu 3-mesečnih rezultatov so ugotovili, da prihaja do sezonskih variacij kvalitete vode (maksimalno 7 %). Odstranjevanje Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 in raztopljenega organskega ogljika se je poviševalo z naraščajočo pH vrednostjo. Minimalna ustaljena pH vrednost za obarjanje je znašala 10. Nad to vrednostjo je odstranjevanje Ca^{2+} kot CaCO_3 znašalo 94-97 %. Obdelana voda je vsebovala nizke vrednosti nekarbonatne trdote, zato so za obarjanje Ca^{2+} uporabili le NaOH.

2.4 CIP – pranje

Kratica CIP ozziroma z besedami v angleškem jeziku "Cleaning In Place" predstavlja metodo čiščenja zaprtih sistemov, katerih sestavni deli so po navadi rezervoarji in cevovodi. Čiščenje se izvaja avtomatsko s krogotokom čistilnih in drugih sredstev. Metoda se v večini uporablja v farmacevtski, kemijski in prehrambni industriji (Garcia L. A. in Diaz M., 2011).

Metoda se sestoji iz 5 glavnih korakov (Garcia L. A. in Diaz M., 2011):

1. predpranje: odstranjevanje večine nabranih snovi z vodo,
2. čiščenje: odstranjevanje ostale snovi z uporabo primernega sredstva (po navadi kislo in alkalno sredstvo, ki si sledita),
3. vmesno pranje: odstranjevanje ostankov čistilnega sredstva in ostalih nezaželenih snovi,
4. dezinfekcija: odstranjevanje mikroorganizmov z uporabo kemikalij ali topote,
5. končno pranje: odstranjevanje ostankov dezinfekcijskega sredstva z bakteriološko neoporečno vodo.

CIP naprave Pivovarne Union so vodene avtomatsko glede na meritev prevodnosti v realnem času, s čimer je zagotovljena optimalna poraba vode in čistilnih sredstev. Pranje s sistemom CIP je izredno velik porabnik vode, poraba niha sezonsko glede na proizvodnjo (Pivovarna Union d. d., 2006).

Zaradi boljših čistilnih učinkov raztopine zahteva metoda uporabo mehčane (deionizirane) oz. t. i. tehnološke vode z nižjo prevodnostjo. Zaradi tako pridobljene lastnosti raztopini ni potrebno dozirati dodatkov za izboljšanje učinkovitosti pranja. Naprave samodejno dozirajo čistilna (NaOH , HNO_3) in dezinfekcijska sredstva (na bazi oksidantov) glede na avtomatske meritve koncentracije že prisotnih sredstev v sklopu CIP sistema (Pivovarna Union, 2006).

Vse odpadne vode se po pranju zbirajo v rezervoarju odpadne vode, od koder jih prečrpajo v tank za nevtralizacijo; tam se pred izpustom v javni kanalizacijski kanal nevtralizirajo do predpisanih vrednosti. V večini primerov, kjer je le-to možno, poteka izpust kislih in lužnatih čistilnih raztopin sočasno. Tako se izognejo dodatnim stroškom kemikalij zaradi delne samonevtralizacije (Pivovarna Union d. d., 2006).

CIP pranje v čistilni fazi zahteva uporabo vode z nizko vsebnostjo raztopljenih mineralnih snovi, ki pa mora biti zaradi čistilnih lastnosti bazična. Pri reverzni osmozi nastaja, tako na dnevni, kot na letni ravni, velika količina stranskega proizvoda – koncentrata. V tem primeru se kot odlična rešitev ponuja kemijska demineralizacija koncentrata z dodajanjem luga, kjer pride do obarjanja raztopljenih mineralnih snovi. S primerno obdelavo se lahko tako pridobi alkalna vodna raztopina z nizko vsebnostjo ionov; torej vodo, ki je primerna za to stopnjo CIP pranja. S tem se zniža ali izniči stroške reverzne osmoze in zniža poraba

sveže vode za proizvodnjo deionizirane vode, obenem pa se porabi še stranski proizvod mehčanja vode (Pivovarna Union d.d., 2006).

2.5 Uporaba kemijsko obdelanega koncentrata

2.5.1 Ponovna uporaba z reverzno osmozo

Alkalna raztopina, katere pH vrednost ni previsoka (med 9,40 in 11,3), se lahko ponovno vodi na sistem reverzne osmoze ter glede na zahteve in potrebe pred membransko filtracijo zmeša s svežo vodo v primerenem razmerju. Tako sem v diplomski nalogi preskusil izkoristek in lastnosti obdelane vode ob različnih koncentracijah obdelanega koncentrata.

V primeru obdelave obarjenega koncentrata z reverzno osmozo se s pridom izkoristi dobršen del vode, ki bi se drugače vodila v kanal, s čimer se lahko zmanjša poraba sveže vode. Uvedbo rešitve v sistem Pivovarne Union seveda narekuje ekonomski vidik, kjer je potrebno upoštevati, da je vložek v membranske sisteme visok. Preučiti je potrebno ali se naložba dolgoročno sploh izplača, saj membranska tehnologija zahteva tudi kar nekaj vzdrževanja. Poleg tega se v sistem, ki ne prinaša prihrankov ali dobička, torej pusti finančno bilanco na ničli, ne splača vlagati.

2.5.2 Uporaba v CIP sistemu

Vodna raztopina z nizko skupno trdoto in visoko pH vrednostjo (11,6-12,0) lahko predstavlja odličen nadomestek za demineralizirano vodo, ki se pridobiva direktno iz tehnološke vode; poleg tega se zmanjša količina dodanega NaOH. Vgradnja sistema zahteva nižje stroške, saj gre predvsem za napeljavo dodatnega cevovoda in reaktorja z zbiralnikom, ki pa ne potrebuje toliko vzdrževanja kot membranska tehnologija. Tudi poraba vode se potencialno lahko zmanjša, poleg tega pa se razbremeni del obstoječega sistema reverzne osmoze. Po ekonomski plati se investicija verjetno povrne hitreje kot pri vlaganju v membranski sistem, ki je dražji.

2.6 Kvaliteta vode

Povzeto po: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition (APHA, AWWA, WPCF, 1998)*.

2.6.1 pH in prevodnost

2.6.1.1 pH vrednost

pH je definiran kot negativni desetiški logaritem koncentracije oksonijevih (H_3O^+) ionov, katerih visoka koncentracija v raztopini posledično vodi v kislost.

$$pH = \log[H_3O^+] \quad (14)$$

Na drugi strani poznamo še hidroksilne (OH^-) ione, katerih visoka koncentracija vpliva na bazičnost raztopine. pH lestvica ima merilo od 0-14, kjer števila od 0-6 predstavljajo kislost, okrog 7 nevtralnost in 8-14 bazičnost.

2.6.1.2 Prevodnost

Prevodnost je mera sposobnosti vodne raztopine za prevajanje električnega toka, ta pa je odvisna od prisotnosti ionov ter njihove koncentracije, mobilnosti in naboja. Upoštevati je potrebno tudi temperaturo meritev. Raztopine večine anorganskih snovi so relativno dobri prevodniki.

Definirana je kot recipročnost upornosti R:

$$G = \frac{1}{R} \quad (15)$$

Enota upornosti je Ω [ohm], torej je G [ohm $^{-1}$]. Prevodnost raztopine je merjena med dvema ploščatima fiksiranimi in kemično inertnimi elektrodama. Da se izognemo polarizaciji, na površini elektrod merimo prevodnost z izmeničnim signalom toka. Prevodnost raztopine je direktno proporcionalna na površino elektrode (A) in obratno sorazmerna z razdaljo med elektrodama (L).

$$G = k \cdot \frac{A}{L} \quad (16)$$

Konstanta proporcionalnosti (k^*) predstavlja prevodnost. Je karakteristična lastnost raztopine med elektrodama.

* k [mScm^{-1}]

2.6.2 Trdota

Prvotno je trdota predstavljala kapaciteto vode za obarjanje mila, ki se iz vode izloči v prisotnosti kalcijevih in magnezijevih ionov. Ostali polivalentni kationi lahko obarjajo mila, vendar se pogosto nahajajo v kompleksni obliki, zato je njihov vpliv in količino težko določiti. V trenutni praksi je celotna trdota definirana kot seštevek koncentracij kalcijevih in magnezijevih ionov, kar se izrazi kot CaCO_3 v mgL^{-1} . Ko je trdota numerično večja kot seštevek karbonatne in bikarbonatne alkalnosti, se vrednost proti celotni imenuje "karbonatna trdota"; preostanek pa "nekarbonatna trdota". Ko je trdota numerično enaka ali manjša kot seštevek karbonatne in bi-karbonatne trdote je vsa trdota karbonatna, pri čemer je nekarbonatna odsotna. Vrednost trdote se lahko giblje med 0 in stotinami mgL^{-1} , odvisno od raztopine.

2.6.3 Alkalnost

Alkalnost je lastnost vode, ki predstavlja njeno kapaciteto za nevtraliziranje kislin. Dobimo jo s seštevkom vseh titriranih lužin. Izmerjene vrednosti lahko nihajo glede na uporabljen

končni pH titracije. Lahko jo določamo le v primeru, ko poznamo kemijsko sestavo raztopine.

Alkalnost celinskih voda je primarno posledica prisotnosti karbonatnih, nekarbonatnih in hidroksilnih snovi, zato lahko pH vrednost vzamemo kot indikator koncentracije omenjenih snovi. Na merjene vrednosti lahko med drugim vpliva vsebnost fosfatov, silikatov, boratov in ostalih prisotnih lužin. Tako so alkalne tiste vode, ki imajo pH višji od nevtralnega.

3. MATERIALI IN METODE

3.1 RO Pivovarne Union

Sestoji se iz dveh identičnih setov membran, kjer je tlak zaradi trdnostnih razlogov omejen na 69 barov. Sveža voda je vodena s pomočjo črpalke najprej preko filtra z aktivnim ogljem Filtrasorb F100 (4700 L na filter). Pretok poteka od zgoraj navzdol, tlak pa mora znašati vsaj 5 barov. Nato je voda filtrirana še skozi svečni filter, kjer se na polipropilenske svečke nalagajo nečistoče, večje od 5 µm (svečni filter FF NF1, 41Pg 5 40-1 PK).

Pretok skozi membrano (permeat) znaša $30 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ (10°C), tlak pa mora znašati vsaj 2 bara. Temperatura okolice in vode mora znašati med 5 in 35°C . Izkoristek se giblje okrog 70 %, izračuna pa se kot rezultat deljenja količine permeata s količino koncentrata pomnožen s 100 %.

Kot antiskalant se dodaja Permetreat 191 v koncentraciji 4 mgL^{-1} (10 %). V toplejših mesecih se lahko izločanje antiskalanta zaradi višje temperature in s tem manjše topnosti soli povečuje, s tem pa možnost obarjanja in nalaganja na membrane.

Permeat RO se kontrolira z merjenjem prevodnosti, kjer vrednost ne sme prekoračiti zgornje vrednosti $50 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Vzorčenje procesa RO

Za ugotovitev stanja nastajanja koncentrata KRO3 in preverjanje delovanja sistema RO3 v Pivovarni Union sem opravil analizo obratovalnega cikla, ki traja 30 min s kontinuiranim vzorčenjem. Vzorčil sem na treh mestih: iz rezervoarja dotoka reverzne osmoze RO3, permeata in koncentrata KRO3, kot njena izhodna proizvoda. Vzorčenje na teh treh mestih sem opravil istočasno z namenom preverjanja masne bilance in ostalih parametrov procesa. V primeru odstopanj bi bilo potrebno pregledati delovanje sistema. Volumen odvzetega vzorca, ki znaša 500 mL, sem določil glede na potrebe kemijskih analiz.

Za delo sem potreboval homogen vzorec, zato sem pri vzorčenju zaradi natančnosti odvzel vzorec vsako minuto, kjer sem pridobil 30 vzorcev. Prvi vzorec predstavlja čas t_0 , drugi t_1 , vsak nadaljnji pa t_{n+1} . Vzorce sem odvzel na iztoku koncentrata KRO3 v kanal, iz rezervoarja dotoka RO3 in cevi za odvod permeata RO3 ter spravil v ustrezno označene plastenke, ki sem jih po vsakem vzorčenju zaprl. Odvzem sem izvedel trikrat na poljubne dni med obratovanjem RO3. S tem sem želel pridobiti reprezentativen vzorec celotnega procesa nastajanja koncentrata za nadaljnje določevanje parametrov obarjanja.

Vzorcem sem za dosego preverjanja in primerjave s kemijsko analizo določil pH vrednosti, trdote in prevodnosti. pH in prevodnost sem izmeril v vseh vzorcih, trdoto pa v vzorcih glede na opravljenia vzorčenja z začetkom pri t_0 in za vsak vzorec t_{n+5} . Posamezen parameter sem preveril glede na obremenitev sistema, kjer bi lahko ugotovil morebitna odstopanja. Pred vsakim merjenjem sem plastenko z vsebino dobro premešal, da sem analiziral čim bolj homogen vzorec.

Glede na vrednosti končnih rezultatov sem izračunal še povprečno vrednost in standardno deviacijo. Tako sem določil odstopanja in ugotovil relevantnost analize, oziroma pridobil odraz celotnega vzorčenja. Na koncu sem opravil še primerjavo parametrov ter pregledal odstopanja in njihovo analizo.

V primeru določitve reprezentativnega vzorca in s tem stalnih vrednosti sem lahko delo nadaljeval s preskusom obarjanja.

3.2 Obarjanje

Pred kemijsko obdelavo sem preskusil obnašanje oziroma lastnosti koncentrata ob različnih dodatkih lužine (NaOH). Preveril sem lastnosti nastale raztopine ob višanju pH vrednosti. Po predvidevanjih bi morala ob postopnem dodajanju lužine naraščati pH vrednost in prevodnost, ob tem pa bi se ob določeni točki zaradi visoke zasičenosti raztopine oborila večja količina raztopljenih mineralnih snovi. Omenjenih prehodov je več.

Tako z dodatkom lužine pridobim raztopino alkalne pH vrednosti z znižano ionsko vsebnostjo.

Obarjalni parametri in opis metode

Za potrebe obarjanja sem vodo črpal iz sistema pred izpustom koncentrata KRO3 v kanalizacijo. Pred začetkom črpanja sem moral počakati na zagon reverzne osmoze za odvzem KRO3, kjer sem po pričetku natekanja vode pustil, da se približno prvi dve minuti voda izteče v kanal. Tako sem dobil najbolj homogen vzorec, saj je lahko voda, ki se je natekla v prvih dveh minutah rahlo drugačne sestave – sistem se namreč na začetku reverzne osmoze izpere in takrat je voda lahko drugačna. Namen čakanja je pridobitev čim bolj homogenega vzorca.

Po končanem polnjenju reaktorja z volumnom reaktorske posode 1 m^3 (Slika 4) sem vključil krogotok črpalko in tako celotno vsebino premešal. Po 2 min mešanja sem z vrha reaktorja s pomočjo prenosne merilne naprave izmeril pH vrednost in prevodnost, ter podatke zapisal; poleg sem iz krogotoka v plastenko odvzel še 500 mL vzorca za laboratorijsko analizo. Nato sem pripravil potreben volumen NaOH z merilnim valjem ter odmerjeno količino zlil skozi odprtino na vrhu reaktorja, kjer je črpalka delovala ves čas. Okviren volumen dodanega NaOH sem izračunal na podlagi preskusa obarjanja ter podlagi povprečne vrednosti pH koncentrata KRO3 in želene končne vrednosti po obarjanju.

Začetni vrednosti sem v primeru, da je pH vrednost padla pod želeno, dodal lužino v volumnih po 25 mL . Parametra pH vrednost in prevodnost sem po dodatku NaOH meril vsaki 2 min, dokler se vrednosti niso umirile.

Po končanem obarjanju sem zopet izmeril pH in prevodnost, podatke zapisal in iz krogotoka odvzel v plastenko 500 mL vzorca. Tega sem nato spravil v hladilnik in analiziral, ko se je oborina povsem usedla na dno. Zanimal me je čisti supernatant brez oborine, ki bi lahko prikazala napačne rezultate. Poleg tega pa se pred nadaljnjo reverzno osmozo oborina odstrani, saj škoduje in zavira delovanje reverzne osmoze.

Poleg vzorca je bil odvzet še volumen 3000 mL za analizo usedanja. Vodo sem nalil v tri Imhoffove lije. Odčital in zapisal sem vrednosti po 15 min, 30 min in 60 min, ko se je vsebina dokončno usedla.



Slika 4: Reaktor za obarjanje koncentrata KRO3

Vzorčenje obarjanja

Pri obarjanju zaradi spremembe pH vrednosti pride do razlike v koncentracijah določenih snovi in prevodnosti. Za analizo stanja pred in po obarjanju sem moral odvzeti vzorce.

Kot prvi vzorec je bila odvzeta dotočna voda, torej pred obarjanjem. Ker sem potreboval čim bolj homogen vzorec, sem po napolnitvi reaktorja za 2 min vključil krogotok ter po pretečenem času odvzel v plastenko 500 mL tekočine in jo zaprl. Drugi oziroma končni vzorec sem odvzel po končanem obarjanju, ko se je pH vrednost umirila. Pri odvzemu je bil zaradi potrebe po čim bolj homogenem vzorcu vzpostavljen krogotok. Količina odvzetega vzorca je znašala 500 mL na plastenko.

Vzorce sem po odvzemu spravil in jih analiziral. pH vrednost in prevodnost sem zaradi občutljivosti parametrov izmeril takoj, trdoto pa v primeru pomanjkanja časa naslednji dan.

3.3 Pilotna naprava RO

Pilotna naprava (*Slika 5, Slika 6*) ima nameščeno membrano proizvajalca DOW Filmtec™, ki sestoji iz delov LE-4040, BW30-4040 in BW30-2540. Membrana je zgrajena iz tankega filma poliamidnega kompozita, maksimalna obratovalna temperatura znaša 45 °C, tlak 41 barov ter pretok $3,6 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ za element -4040 in $1,4 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ za -2540. Membrana prenese obratovalne vrednosti pH med 2 in 11, za čiščenje pa med pH 1 in 13.

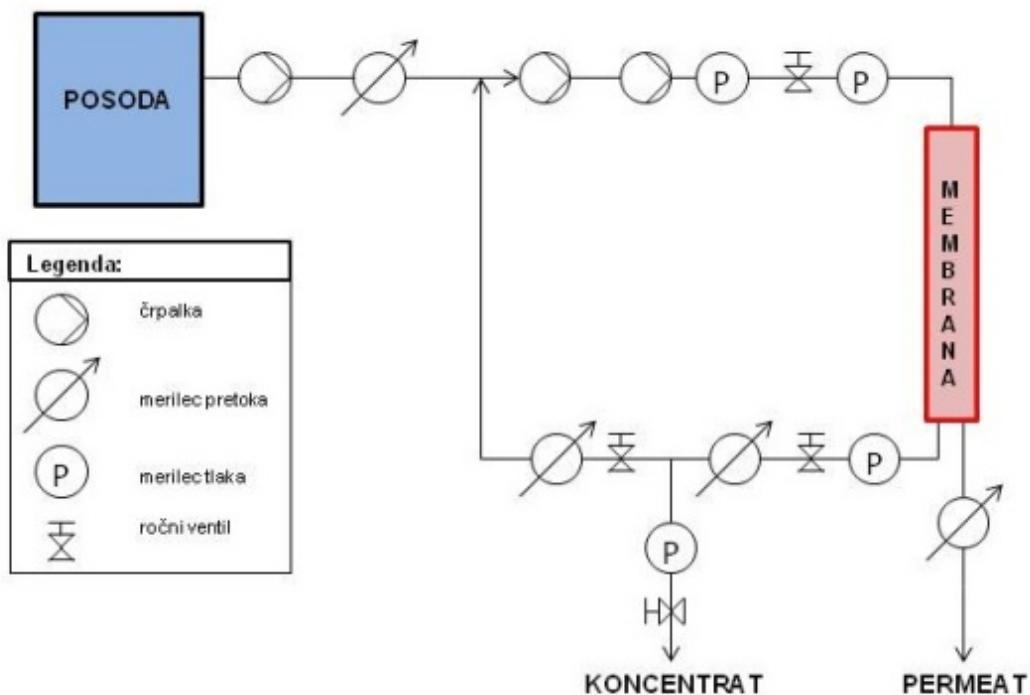


Slika 5: Pilotna naprava RO

Izkoristek sekundarne RO se izračuna po enačbi:

$$r = \frac{Q_p}{Q_f} * \quad (17)$$

*r=izkoristek [%], Qp=pretok permeata [$m^3 h^{-1}$] in Qf=pretok dotočne vode [$m^3 h^{-1}$]



Slika 6: Shema pilotne naprave RO

Vzorčenje pilotne naprave RO

Po zagonu pilotne naprave za ponovno reverzno osmozo obarjenega koncentrata KR03 sem po vzpostavitevi sistema na določen izkoristek odvzel po štiri vzorce, vsakega na 20 min. Tako sem v 1 h in 20 min odvzel v plastenke 4 vzorce z volumnom 500 mL. Vzorce permeata in koncentrata sem jemal na iztoku cevi, volumen vzorca dotoka pa sem odvzel pred prvo črpalko (*Slika 6*).

Čiščenje membrane

Membrano pilotne RO sem zaradi mašenja čistil s sredstvom Membranclean HC-S nemškega proizvajalca BWT (Best Water Technology). Sredstvo ima zelo nizek pH, tako da sem za pripravo raztopine v dotočno posodo (*Slika 6, moder kvadrat*) RO zmešal sredstvo in vodo s pipe pod pH vrednostjo 2,5.

Po ustaljeni pH vrednosti sem vključil črpalke RO, iztoke permeata in koncentrata usmeril v kanal ter nastavil parametre tako, da je raztopina s čistilnim sredstvom krožila ob membrani, vendar čim manj čez le-to. Ob iztoku koncentrata sem spremjal pH vrednost, saj le-ta ob višanju nad vrednostjo tiste iz dotočne posode kaže na raztopljanje soli, nabranih na membrani.

Ko se je raztopina porabila, sem v dotočno posodo natočil vodo iz pipe, dodal antiskalant in tako ob istih nastavitevah spral membrano. Ob spremljaju pH in višanju le-tega na vrednost tistega v dotočni posodi sem določil, če je membrana že oprana sredstva za čiščenje.

3.4 Analizne metode

3.4.1 Kvantitativna analiza

Mesečne in letne vrednosti

Mesečne in letne vrednosti so odvzete iz kontrolnih števcev. Analiza mora obsegati najvišje in najnižje vrednosti obremenitve zaradi porabe v proizvodnji in polnilnici, kjer se ugotavlja tudi povprečne vrednosti glede na obratovalni čas oziroma obseg porabe. Ob vikendih (sobota, nedelja) je poraba vode manjša, zato ta čas ni relevanten. Možne in predvidene so sezonske variacije količin in koncentracij zaradi letnih časov ter različnega obratovanja in s tem porabe.

3.4.2 Kvalitativna analiza

Metode sem izvedel po standardnih postopkih analize vod in odpadnih voda (APHA, AWWA, WPCF. 1998).

3.4.2.1 pH in prevodnost

Pri svojem delu sem potreboval podatke pH vrednosti, za kar sem uporabljal več-funkcijsko prenosno napravo HQ40d proizvajalca HACH. Meril sem s pH elektrodo oznake PHHC281 in elektrodo za meritev prevodnosti CDC401. Napravo sem kalibriral z raztopinama proizvajalca HACH pH vrednosti 4,01 (kalijev hidrogen ftalat proizvajalca ITRIJ) in 7,00 (kalijev dihidrogen fosfat znamke ITRIJ). Sondo pH metra sem shranjeval v 1,44 M raztopino KCl (HACH); elektrodo za prevodnost sem umeril z raztopino NaCl ($491 \pm 2,50 \text{ mgL}^{-1}$ NaCl, $1000 \pm 10,00 \mu\text{Scm}^{-1}$ znamke HACH). Pred vsako novo meritvijo sem sondu opral z na novo merjenim vzorcem.

Pri vseh titracijah sem uporabljal avtomatske titratorje znamke BRAND, in sicer Titrette VSL 059 (25 mL in 50 mL), Burette digital 2 (50 mL) in pripomoček za doziranje stalnih količin Dispensette (0-2 mL).

3.4.2.2 Določevanje trdote

Trdote sem navadno analiziral dan po vzorčenju, saj je v istem dnevu zmanjkalo časa za dodatne analize; poleg tega se trdota oz. koncentracija raztopljenih snovi v vzorcih ni spremenjala. Vzorci so bili spravljeni v hladilniku (4°C), s čimer sem se izognil segrevanju in tako morebitnemu izločanju snovi iz odvzetega vzorca.

Prvo vzorčenje obsega 30 vzorcev, kjer sem za potrebe analize trdot določil vsak peti odvzeti vzorec, torej prvega, označenega z številko 0 in vsakega, ki je bil odvzet naslednjih 10 min. Obdelava vseh vzorcev za potrebe podatkov o trdotah ne bi bila smiselna, saj se predvideva, da se šarže reverzne osmoze vsako minuto bistveno ne bi smele spremenjati. Poleg tega pa bi tako obširne analize vzele ogromno časa. Tako je bilo prvič za določanje trdot odvzetih 6 vzorcev; označenega z 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min in 50 min oziroma po označbah 0., 5., 10., 15., 20. in 25. vzorec. Ker nisem predvideval, da 30 vzorcev skupaj z ničelnim predstavlja čas, krajši od ene ure, torej 59 min, sem pri naslednjih dveh vzorčenjih dodal 31. vzorec za čas 60 min. Tako sem dobil bolj primerno analizo vzorcev, saj so mi po prvem vzorčenju zaradi pomanjkljivega načrta ostali zadnji štirje vzorci (26., 27., 28., in 29.), torej zadnje 4 min. Z dodatkom še enega vzorca sem tako lahko enakomerno na vsakih 10 min analiziral tudi zadnji vzorec, torej 31., ki predstavlja čas 60 min.

Omenjena sprememba sicer ni imela velikega vpliva in ni prinesla sprememb, vendar je doprinesla k bolj natančni in formalni analizi.

Karbonatna trdota

S titracijsko metodo določevanja m-vrednosti ugotavljamo kvantitativno vsebnost v vodi prisotnih hidroksidov, karbonatov in bikarbonatov. Test sem izvajal s titracijskim indikatorjem metiloranž in 0,1 M HCl za permeat ter 1 M HCl za koncentrat. Uporabljena višja koncentracija zmanjša volumen uporabljenega titranta zaradi predvidevanih visokih vrednosti hidroksidov, karbonatov in bikarbonatov. Prav tako sem za določevanje vrednosti v koncentratu uporabil za polovico manjši volumen vzorca (50 mL namesto 100

mL). Za titracijo sem uporabljal avtomatski titrator Mettler DL 25. Vzorcu sem dodal nekaj kapljic indikatorja in titriral permeat z 0,1 M, koncentrat pa z 1 M HCl, dokler se vzorec ni obarval iz rumene v čebulno barvo (APHA, AWWA, WPCF., 1998).

Magnezijeva trdota

Za titriranje sem uporabljal amonoksalat, amonijakov pufer, indikator eriokromčrno T in kompleksom II (EDTA). 50 mL vzorca sem dodal enako količino HCl, kot sem jo porabil pri določevanju karbonatne trdote. Nato sem dodal 5 mL amonoksalata in pustil stati 10 min, da nastane oborina. Po pretečenem času sem dodal še 1 mL amonijakovega pufra ter noževno konico eriokromčrno T ter titriral do modrega obarvanja. Rezultat v mL porabljenega EDTA sem pomnožil z 2 in faktorjem 0,56 (APHA, AWWA, WPCF., 1998).

Skupna trdota

Skupna trdota predstavlja vsoto karbonatne in nekarbonatne trdote preučevane vode, ki sem jo določal s kompleksometrično titracijo. Določevanje sem izvajal z indikatorjem eriokromčrno T, amonijačnim pufrom in titrantom kompleksom II (EDTA), za kar sem uporabljal avtomatski titrator Mettler DL 50. Zaradi predvidevane višje skupne trdote v koncentratu sem uporabljal manjši volumen vzorca (10 mL) kot pri permeatu (100 mL). Vzorcu sem dodal noževno konico indikatorja in 2 mL amonijakovega pufra ter titriral ob povečanem mešanju do pojava modre barve.

Iz rezultata, podanega v mL kompleksona II, sem izračunal skupno trdoto tako, da sem volumen pomnožil s faktorjem 0,56 (pri koncentratu sem množil še z 10 zaradi manjšega volumna vzorca). Skupno trdoto sem izrazil v nemških stopinjah, kjer 1°dH izraža $10 \text{ mgL}^{-1} \text{ CaO}$ vzorca (APHA, AWWA, WPCF., 1998).

Kloridni ion

S titracijsko metodo sem določeval koncentracijo kloridnega (Cl^-) iona v vodi. Pri metodi sem uporabljal 10 % indikator kalijev kromat (K_2CrO_4) in titriral z 0,1 M AgNO_3 , za kar sem uporabljal avtomatski titrator Mettler DL 25. Zaradi predvidenih višjih vrednosti v koncentratu sem volumen vzorca zmanjšal z 100 mL (za permeat) na 50 mL. Vzorcu sem dodal 1 mL 10 % K_2CrO_4 in titriral z 0,1 M AgNO_3 do pojava prve svetlo rjave oborine.

Dobljen rezultat v mL porabljenega titranta sem pomnožil s faktorjem 35,5 (pri koncentratih sem množil še z 2 zaradi zmanjšanja volumna) in izrazil v $\text{mgL}^{-1} \text{ Cl}^-$ (APHA, AWWA, WPCF., 1998).

Hitri test Ca, Mg in skupna trdota

Za vzorce, pri katerih pH je bil povišan na podlagi dodatka NaOH, standardne metode nisem mogel uporabiti, saj le-ta temelji na dodajanju kislega reagenta. Ta v mojem primeru najprej nevtralizira lužino, zato so podatki neuporabni.

V ta namen sem uporabljal kivetni test LCK327 proizvajalca HACH LANGE, s katerim je možno izmeriti skupno trdoto v nemških stopinjah ($^{\circ}\text{dH}$) ter koncentracijo magnezijevih in kalcijevih ionov. Za uporabo kivetnih testov sem uporabljal fotometer DR 2800 proizvajalca HACH LANGE.

3.4.2.3 Usedanje

Meritve usedanja oborine iz reaktorja sem meril z Imhoffovim lijem volumna 1 L. Za realnejše in čim bolj reprezentativne rezultate sem hkrati uporabljal 3 lije. Iz vzorčnega mesta sem naenkrat odvzel volumen 3 L (kar predstavlja celokupni volumen lijev) in z njim čim hitreje napolnil merilce usedanja.

Po napolnitvi le-teh sem pričel meriti čas; podatke sem odčitaval po 15 min, 30 min, in 60 min, kjer sem rezultate zapisoval v mL L^{-1} oborine, ki se je usedla.

3.4.2.4 Določitev koncentracije NaOH

Za določitev koncentracije natrijevega hidroksida sem na analitski tehniki stehtal 1 g in ga razredčil s približno 100 mL deionizirane vode. Temu sem dodal še nekaj kapljic indikatorja metiloranž. Vzorec sem titriral z 1 M HCl do preskoka barve iz vijoličaste barve do razbarvanja (APHA, AWWA, WPCF., 1998).

Izračun koncentracije NaOH

Količino porabljene HCl sem pomnožil s faktorjem 4 in delil z odtehtano maso natrijevega hidroksida (1 g).

4. REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Rezultati analize vode RO3 Pivovarne Union

V kolikor sem želel začeti s praktičnim delom, torej pilotnima preskusoma, je bilo potrebno najprej podrobno analizirati kvaliteto in kvantiteto vode. V Pivovarni Union želijo v infrastrukturo vzpostaviti sistem obdelave vode, ki v osnovi temelji na zaključeni diplomski nalogi. Tako sem moral najprej pridobiti podatke o količini vode, ki se med procesom kanalizira in tako odvaja iz sistema. Informacije o količinah so merjene avtomatsko s statičnimi merilniki, tako da sem moral računalniške podatke obdelati in pregledati. Še posebej so me zanimali povprečne količine glede na različna časovna obdobja.

S primerjavo rezultatov analize parametrov koncentrata in permeata RO3 sem lahko preveril, ali prihaja do kakšnih odstopanj. Torej ali sistem RO3 deluje bolj kot ne stalno, ali ima odstopanja in prihaja do razlik med različnimi šaržami. V kolikor bi prišlo do omenjene situacije, bi bilo kasneje potrebno prilagajati celoten sistem, kar pa bi otežilo delo tako meni, kot zapletlo celotno načrtovanje in izvedbo sistema strokovnjakom, zaposlenim v PU. Težava bi se pojavila, saj bi odstopanja med šaržo pomenila, da je nekje v sistemu napaka oziroma, da delovanje ni stalno. Po opravljenem vzorčenju so bile plastenke spravljene v hladilnik za nadaljnje analize.

4.1.1 pH vrednost

pH vrednost sem meril takoj po opravljenem vzorčenju zaradi nestalnosti parametra. pH (*Preglednica 1*) se po pričakovanjih med procesom samim bistveno ne spreminja, saj znašajo pH vrednosti dotoka v povprečju $6,39 \pm 0,02$ in $6,50 \pm 0,01$. pH vrednosti permeata znašajo $5,05 \pm 0,07$, $4,91 \pm 0,06$ in $5,06 \pm 0,05$; pH koncentrata KRO3 se giblje v vrednostih $6,70 \pm 0,00$, $6,70 \pm 0,01$ in $6,79 \pm 0,03$. Iz dobljenih rezultatov lahko sklepam, da se nadaljnja voda, ki jo bom uporabil zaobarjanje v pH vrednosti, ne bo bistveno spreminala.

Preglednica 1: pH vrednosti na analiziranih vzorčnih mestih

		1. vzorčenje			2. vzorčenje			3. vzorčenje		
Vzorec	t [min]	dotok	perm.	konc.	dotok	perm.	konc.	dotok	perm.	konc.
0	0	6,3	5,2	6,7	6,6	5,3	6,6	6,5	5,2	6,6
1	2	6,4	5,3	6,7	6,3	5,1	6,7	6,5	5,1	6,7
2	4	6,4	5,0	6,7	6,3	5,0	6,7	6,5	5,1	6,7
3	6	6,4	5,0	6,7	6,3	5,0	6,7	6,5	5,1	6,7
4	8	6,4	5,0	6,7	6,3	4,8	6,7	6,5	5,0	6,8
5	10	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
6	12	6,4	5,1	6,7	6,4	4,8	6,7	6,5	5,1	6,8
7	14	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,9

		1. vzorčenje			2. vzorčenje			3. vzorčenje		
Vzorec	t [min]	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.
8	16	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
9	18	6,4	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
10	20	6,4	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
11	22	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
12	24	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
13	26	6,4	5,1	6,7	6,4	4,8	6,7	6,5	5,0	6,8
14	28	6,4	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
15	30	6,4	5,1	6,7	6,4	4,8	6,7	6,6	5,0	6,8
16	32	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
17	34	6,41	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
18	36	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
19	38	6,4	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
20	40	6,4	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
21	42	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
22	44	6,4	5,1	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,1	6,8
23	46	6,4	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
24	48	6,4	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
25	50	6,4	4,9	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
26	52	6,3	4,9	6,7	6,4	4,8	6,7	6,5	5,0	6,8
27	54	6,4	4,9	6,7	6,4	4,8	6,7	6,5	5,0	6,8
28	56	6,4	5,0	6,7	6,4	5,0	6,7	6,5	5,0	6,8
29	58	6,3	5,0	6,7	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
30	60	/	/	/	6,4	4,9	6,7	6,5	5,0	6,8
povpr. vr.		6,39	5,05	6,70	6,39	4,91	6,70	6,50	5,06	6,79
stand. deviac.		0,02	0,07	0,00	0,02	0,06	0,01	0,01	0,05	0,03

4.1.2 Prevodnost

Prevodnost (*Preglednica 2*) sem prav tako zaradi spremenljivosti izmeril takoj po opravljenem vzorčenju. Prevodnost dotoka se giblje v povprečnih vrednostih $1462 \pm 29,11 \mu\text{Scm}^{-1}$, $1355 \pm 24,47 \mu\text{Scm}^{-1}$ in $1302 \pm 48,29 \mu\text{Scm}^{-1}$. Permeat dosega prevodnost $62,7 \pm 1,57 \mu\text{Scm}^{-1}$, $58,5 \pm 3,60 \mu\text{Scm}^{-1}$ in $59,0 \pm 2,60 \mu\text{Scm}^{-1}$, koncentrat KRO3 pa $2193 \pm 29,56 \mu\text{Scm}^{-1}$, $2016 \pm 29,12 \mu\text{Scm}^{-1}$ in $1936 \pm 61,00 \mu\text{Scm}^{-1}$.

Odstopanja so lahko rezultat več vzrokov. Voda se črpa iz podtalnice, kjer veljajo naravnni procesi in nestalne koncentracije snovi, zato lahko pride do večjih razlik v pH vrednosti in prevodnosti med različnimi šaržami reverzne osmoze. Vzorci so bili po odvzetju nekaj časa na sobni temperaturi, saj je bilo potrebno izmeriti pH vrednost in prevodnost 93 vzorcev enega za drugim. Za vsako nadaljnje merjenje je bila erlenmajerica oplaknjena z naslednjih merjenim vzorcem, vendar zaradi izredne podobnosti vzorcev zaradi tega ne bi smelo prihajati do večjih odstopanj. Prav tako ne morem izključiti napak meritve naprave,

čeprav sem sondo za prevodnost kalibriral enkrat tedensko, sondu za pH merjenje pa pred vsako novo serijo meritev.

Do manjših razlik v isti šarži verjetno prihaja tudi zaradi sistema samega, saj noben sistem ni popoln in zato prihaja v njem samem do manjših odstopanj.

Preglednica 2: Prevodnost vode na analiziranih vzorčnih mestih

[μScm^{-1}]		1. vzorčenje			2. vzorčenje			3. vzorčenje		
Vzorec	t [min]	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.
0	0	1468	72,0	2210	1381	95,6	2016	1191	74,9	1769
1	2	1463	63,0	2200	1389	58,4	2077	1199	55,0	1814
2	4	1468	63,8	2200	1343	56,6	2097	1214	54,9	1841
3	6	1472	62,5	2120	1333	58,0	2005	1233	55,2	1864
4	8	1471	61,9	2120	1292	56,1	1969	1250	56,2	1886
5	10	1477	62,3	2220	1315	56,0	1965	1268	56,4	1919
6	12	1478	62,8	2210	1321	56,8	1981	1276	57,0	1930
7	14	1471	63,3	2210	1328	56,1	1988	1279	57,5	1906
8	16	1475	62,9	2210	1337	57,2	2005	1296	57,7	1891
9	18	1477	63,1	2210	1344	57,0	2020	1306	58,4	1909
10	20	1478	63,2	2210	1351	58,2	2028	1315	58,9	1920
11	22	1485	63,4	2220	1362	57,9	2043	1327	59,6	1923
12	24	1487	62,9	2230	1366	58,2	2057	1332	59,7	1948
13	26	1483	63,1	2210	1323	57,1	2036	1335	59,9	1960
14	28	1481	63,6	2210	1309	56,7	1945	1339	60,0	1960
15	30	1479	63,3	2210	1321	58,3	1948	1346	60,3	1968
16	32	1481	63,3	2200	1329	57,4	1972	1348	60,5	1977
17	34	1486	63,6	2210	1344	58,4	1980	1356	60,5	1976
18	36	1489	63,4	2220	1349	58,9	1993	1363	60,8	1993
19	38	1485	65,0	2210	1358	58,7	2008	1367	61,0	1994
20	40	1481	64,2	2200	1366	59,3	2009	1366	61,2	1997
21	42	1483	63,4	2200	1370	59,6	2018	1368	61,8	1999
22	44	1488	63,4	2200	1374	59,6	2023	1373	61,4	1998
23	46	1484	62,4	2230	1378	40,8	2026	1377	61,5	1996
24	48	1448	62,0	2260	1374	40,4	2041	1365	61,8	2006
25	50	1387	59,3	2167	1382	60,7	2037	1281	59,0	2058
26	52	1377	58,3	2130	1386	61,2	2041	1258	56,5	1968
27	54	1386	58,7	2127	1389	61,3	2046	1259	55,1	1980
28	56	1380	57,8	2120	1389	60,4	2045	1257	55,7	1889
29	58	1383	57,8	2126	1392	61,6	2046	1261	55,0	1890
30	60				1396	60,7	2057	1262	55,0	1891
povpr. vr.		1462	62,7	2193	1355	58,5	2016	1302	59,0	1936
stand. deviac.		29,11	1,57	29,56	24,47	3,60	29,12	48,29	2,60	51,61

4.1.3 Trdota

Karbonatna trdota (*Preglednica 3*)

Najmanj nihajo vrednosti permeata, kjer večjih sprememb ni zaznati tako kot med posameznimi šaržami delovanja RO3. Povprečne vrednosti se gibljejo med $1,63 \pm 0,06$ °dH in $2,01 \pm 0,08$ °dH. Pri pregledu vrednosti sicer naletim na kakšno večje odstopanje, ki pa je osamljen primer in se ne ponavlja, zato gre verjetno za napako. Vrednosti karbonatne trdote za dotok v povprečju obsegajo vrednosti med $40,00 \pm 4,594$ °dH in $50,21 \pm 3,298$ °dH. Koncentrat prav tako drži bolj ali manj stalne vrednosti karbonatne trdote; povprečne vrednosti segajo med $59,92 \pm 1,760$ °dH in $68,1 \pm 5,17$ °dH.

Iz rezultatov lahko ugotovim, da pri samem procesu prihaja do nekaj razlik v vrednostih parametrov, vendar lahko opazim, da se nihanja pojavijo že pri vstopni vodi. Trend si vzporedno sledi tudi v vrednostih koncentrata; v tisti šarži, kjer karbonatna trdota zaseda višje vrednosti pri dotoku, opazim tudi povišane vrednosti pri koncentratu KRO3.

Pri tem se karbonatna trdota permeata med šaržami bistveno ne razlikuje, poleg tega pa gre tu za izredno nizke vrednosti.

Preglednica 3: Rezultati analize karbonatne trdote na vzorčnih mestih

		1. vzorčenje			2. vzorčenje			3. vzorčenje		
Št.	t [min]	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.
0	0	52,08	2,24	75,0	45,4	1,70	60,5	31,36	1,57	62,72
5	10	52,64	1,96	66,6	37,6	1,50	59,4	35,28	1,62	56,56
10	20	50,40	1,96	76,7	42,0	1,60	61,6	45,92	1,60	59,36
15	30	52,08	1,96	67,2	38,1	1,70	57,7	44,24	1,68	58,24
20	40	53,76	1,96	56,5	39,2	1,70	61,0	45,92	1,65	63,28
25	50	40,32	1,96	66,6	45,4	1,60	64,4	39,20	1,60	59,92
30	60	/	/	/	42,6	1,60	61,6	38,08	2,50	59,36
Povpr.		50,21	2,01	68,1	41,5	1,63	60,9	40,00	1,75	59,92
St. dev.		3,298	0,08	5,17	2,73	0,06	1,45	4,594	0,22	1,760

*v °dH

Magnezijeva trdota (*Preglednica 4*)

Analiza vrednosti magnezijeve trdote permeata je zaradi takojšnjega modregaobarvanja indikatorja pokazala vrednost 0, torej brez magnezijevih ionov. Ker je omenjen vzorec mehčana, torej deionizirana voda, je izid pričakovani. Lahko, da so v permeatu prisotne zelo nizke koncentracije magnezijevih ionov, vendar jih pri svojih analizah nisem posebno preverjal, saj niso ključnega pomena pri tematiki diplomske naloge. Vrednosti v koncentratu KRO3 v povprečju predstavljajo vrednosti med $20,41 \pm 0,527$ °dH in

$23,15 \pm 0,832$ °dH. Majhna odstopanja so me po pregledu rezultatov presenetila, saj zna določevanje magnezijeve trdote kot analizna titracijska metoda pri neveščem uporabniku predstavljati dvom pri določevanju zaradi narave preskoka barve indikatorja. Potrebno je namreč intenzivno mešanje s prav tako relativno hitrim dodajanjem reagenta, kjer se barva rada hitro spreminja nazaj v vijolično. Tako se kot rezultat vpiše količina dodanega reagenta, ki obarva titracijsko raztopino v modro barvo

Rezultati analize za dotok se v povprečju gibljejo med $11,94 \pm 0,678$ °dH in $19,03 \pm 0,819$ °dH, kar je v povprečju gledano dokaj veliko odstopanje med šaržami. Razlike v vrednostih bi lahko bile vzrok nihanja naravnih koncentracij, vendar so verjetno rezultat že predhodno omenjene lastnosti določevanja magnezijeve trdote.

Preglednica 4: Rezultati analize magnezijeve trdote na vzorčnih mestih

Mg²⁺ [°dH]		1. vzorčenje			2. vzorčenje			3. vzorčenje		
Št.	t [min]	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.
0	0	20,29	0	23,55	19,7	0	21,40	10,15	0	17,25
5	10	19,98	0	22,55	18,9	0	19,40	12,10	0	20,49
10	20	19,20	0	23,58	18,1	0	20,70	12,60	0	20,53
15	30	18,82	0	24,80	19,0	0	19,70	12,34	0	21,87
20	40	19,10	0	22,27	17,9	0	20,30	12,45	0	21,06
25	50	16,78	0	22,12	17,6	0	20,50	12,57	0	22,27
30	60	/	/	/	18,1	0	20,90	11,35	0	19,38
Povpr.		19,03	0	23,15	18,5	0	20,41	11,94	0	20,41
St. dev.		0,819	0	0,832	0,63	0	0,527	0,678	0	1,196

Skupna trdota (Preglednica 5)

Izmerjene vrednosti glede na različne šarže nihajo, vendar lahko opazimo, da so nihanja dokaj nizka. Najmanjša nihanja je opaziti pri permeatu, kjer se povprečna vrednost giblje od $1,11 \pm 0,16$ °dH, pa vse do $1,30 \pm 0,10$ °dH. Pri tretjem vzorčenju se pojavi večje odstopanje, kjer je vrednost v primerjavi z ostalimi približno dvakrat manjša. Vrednost verjetno predstavlja mersko napako zaradi človeškega faktorja.

Največja nihanja se pojavijo pri vrednostih koncentrata KRO3, kjer se povprečna vrednost giblje med $53,67 \pm 3,469$ °dH in $73,40 \pm 0,800$ °dH.

Vrednosti skupne trdote za dotok v povprečju nihajo med $40,99 \pm 0,162$ °dH in $46,40 \pm 0,800$ °dH.

V primerjavi med različnimi šaržami sem prišel do sklepa, da vrednosti koncentracijsko med različnimi vzorčnimi mesti sovpadajo. Skupna trdota permeata je približno enaka, kar je razumljivo, saj mora biti sestava le tega zaradi namenske uporabe v stalnih koncentracijskih vrednostih. Kjer so v šarži vrednosti dotoka višje, so vrednosti v koncentratu temu primerno višje v primerjavi z različnimi vzorčenji.

Preglednica 5: Rezultati analize skupne trdote na vzorčnih mestih

ST [$^{\circ}$ dH]		1. vzorčenje			2. vzorčenje			3. vzorčenje		
Št.	t [min]	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.
0	0	46,70	1,40	74,10	43,70	1,20	67,90	38,42	0,55	59,02
5	10	46,90	1,50	73,90	40,30	1,10	65,70	39,76	1,19	53,82
10	20	46,80	1,30	73,90	41,80	1,10	66,30	41,72	1,22	57,06
15	30	47,20	1,30	74,10	40,20	1,20	62,60	42,34	1,25	52,42
20	40	46,80	1,30	73,40	41,70	1,20	65,00	42,34	1,25	56,91
25	50	44,00	1,20	71,00	42,70	1,20	64,20	43,40	1,22	49,90
30	60				42,80	1,20	60,70	38,92	1,11	46,54
Povpr.		46,40	1,30	73,40	41,89	1,17	64,63	40,99	1,11	53,67
St. dev.		0,800	0,10	0,800	1,012	0,04	1,824	0,162	0,16	3,469

Kloridni ion (Preglednica 6)

Med šaržami najmanj nihajo vrednosti koncentrata KRO3, kjer se povprečne vrednosti kloridnega iona gibljejo med $88,55 \pm 3,478 \text{ mgL}^{-1}$ in $103,17 \pm 1,2850 \text{ mgL}^{-1}$. Največja nihanja nosi permeat, kjer povprečna vrednost znaša od $2,51 \pm 0,58 \text{ mgL}^{-1}$, pa vse do $21,86 \pm 2,437 \text{ mgL}^{-1}$. Vrednosti posamezne šarže se po vrednostih ne razlikujejo veliko, kar lahko vzamemo kot homogeno delovanje posamezne šarže. Nihanja med posameznimi obratovanji reverzne osmoze pa so posledica narave permeata, saj gre za izredno mehko vodo z nizko prevodnostjo, kar lahko vpliva na obnašanje raztopine med analizo vzorca. Splošna nihanja so lahko odraz barvnega preskoka indikatorskega barvila, saj lahko pomanjkanje izkušenj kljub vednosti o značaju specifičnega odtenka vodi v sprejemanje rahlo drugegačnega, temnejšega odtenka v višje vrednosti analize. Rezultati dotoka sicer nihajo, vendar ne tako opazno kot permeata; povprečne vrednosti nihajo med $59,13 \pm 1,652 \text{ mgL}^{-1}$ in $76,33 \pm 1,144 \text{ mgL}^{-1}$.

Preglednica 6: Rezultati analize vsebnosti kloridnega iona na vzorčnih mestih

Cl- ION		1. vzorčenje			2. vzorčenje			3. vzorčenje		
Št.	t [min]	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.	dotok	perm.	konz.
0	0	68,87	3,20	104,45	59,70	21,30	96,00	56,80	8,17	81,65
5	10	67,45	1,20	103,05	59,70	28,20	89,40	57,51	8,52	84,49
10	20	67,45	2,49	102,35	63,90	20,40	93,60	58,93	8,17	89,46
15	30	67,45	3,55	103,75	66,03	23,40	81,00	61,06	8,88	91,59
20	40	68,87	2,49	105,15	74,70	18,00	91,50	61,06	8,52	91,59
25	50	63,90	2,13	100,24	64,80	22,50	87,30	61,06	7,46	93,72
30	60	/	/	/	76,68	19,20	89,40	57,51	7,10	87,33

<i>Povpr.</i>	67,33	2,51	103,17	66,50	21,86	89,74	59,13	8,11	88,55
<i>St. dev.</i>	1,144	0,58	1,2850	5,251	2,437	3,392	1,652	0,48	3,478

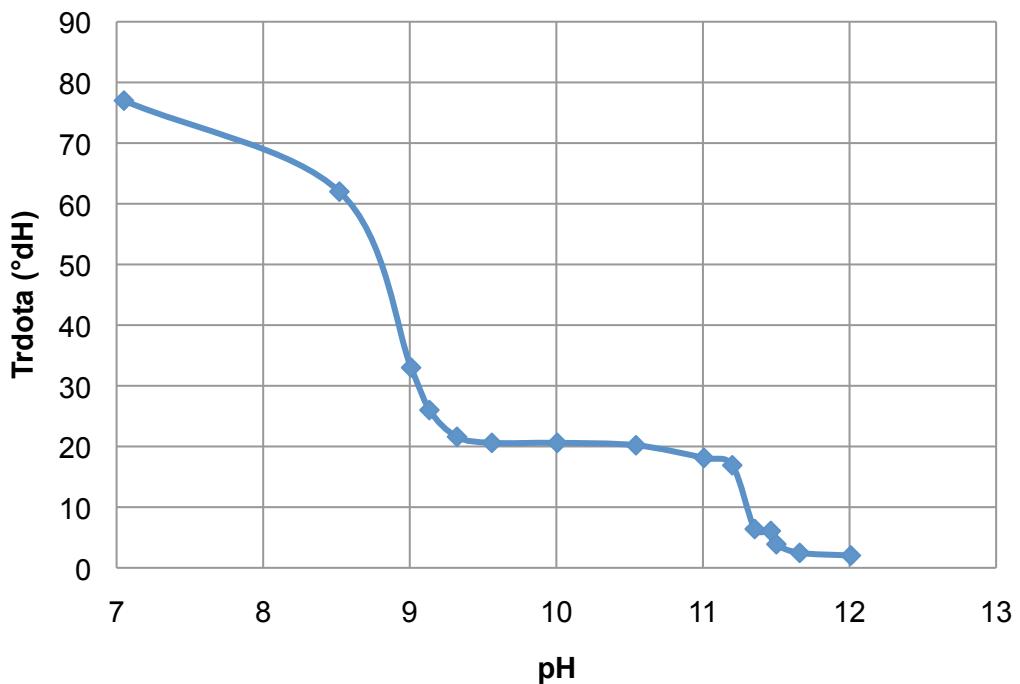
Glavni namen analize vode na treh (dotok, permeat, koncentrat KRO3) vzorčnih mestih je preverjanje stalnosti parametrov med posameznimi šaržami. Odstopanja med dnevi vzorčenja prikazujejo dobre stalne vrednosti izbranih parametrov, kar mi je omogočilo nemoteno nadaljnje delo. Pri večini odstopanj, sploh kjer prihaja do večjih odstopanj med vzorčenji predstavlja v večini človeški faktor. Titracije, sploh kar se tiče ugotavljanja prave spremembe barve indikatorja, terjajo izkušnje. Pri isti seriji analize sem vedno gledal, da je bil preskok barve zmeraj pričakovan in enakega odtenka. Zato lahko trdim, da lahko potrdim enakomerne koncentracije v posamezni šarži; zaradi omenjenih napak se pojavljajo odstopanja med posameznimi vzorčevalnimi dnevi.

4.2 Rezultatiobarjanja

4.2.1 Preskusobarjanja pri različnih pH vrednostih

Izvedel sem preskusobarjanja KRO3 vode; tako sem meril trdoto pri različnih pH vrednostih oziroma postopoma dodanih NaOH. Pri izvedbi sem uporabil 10 % NaOH, preveril pa sem vrednost pH, od začetne okrog 7,0 do 12.

Rezultat je prikazan v grafu (*Slika 7*), ki ponazarja, da dosežemo trdoto vode 20 °dH s povišanjem pH vrednosti med 9,40 in 11,3. Vse vrednosti pod 9,40 imajo vrednost trdote višjo, nad pH 11,3 pa nižjo. Ob podrobнем pregledu ugotovim, da gre za preskok vrednosti, ki nakazuje kemijsko reakcijo in se nadaljuje z daljšim platojem med omenjenima pH vrednostma ter vnovičnim padcem ob koncu linearne faze. Drugi plato predstavlja vrednosti pH med 11,6 in 12,0, kjer so pričakovane vrednosti trdote nekje med 2 °dH in 4 °dH.



Slika 7: Odvisnost trdote od pH vrednosti

4.2.2 Obarjanje v reaktorju

4.2.2.1 Območje pH 9,40 - 11,3

pH, prevodnost, dodatek NaOH in čas obarjanja

pH vrednosti dotočne vode (*Preglednica 7*) so po pričakovanju ob pregledu z minimalnimi odstopanjimi; vrednosti prevodnosti se prav tako nahajajo v mejah znanega, kot sem pričakoval po prvih analizah. Kjer je prevodnost nižja, bi morda lahko prišlo do rahlo nižje vrednosti ionov. Za obarjanje na želeno območje sem v povprečju porabil 2,06 kg oziroma 1416 mL NaOH (43,7 %) na 1 m³. Končna vrednost pH znaša v povprečju $9,5 \pm 0,2$; prevodnost se nahaja v okviru $2257 \pm 34,69 \mu\text{Scm}^{-1}$ od povprečja kot dotočna voda. Povprečen čas umiritve padanja pH vrednosti je trajal v povprečju $29 \pm 2,7$ min.

Preglednica 7: Analiza obarjanja pH 9,40 - 11,3

Št.	pH ₀	pH ₁	x ₀ [μS cm ⁻¹]	x ₁ [μS cm ⁻¹]	V _{NaOH} [mL]	m _{NaOH} [kg]	Čas [min]
1	6,6	9,4	1681	2190	1375	2,03	32
2	6,6	9,4	1996	2230	1425	2,05	26
3	6,7	9,3	1888	2320	1465	2,09	34
4	6,7	9,5	1885	2230	1450	2,07	29
5	6,7	9,7	1711	2280	1400	2,14	24
6	6,8	9,8	1842	2260	1400	2,04	28
7	6,7	9,7	1785	2290	1400	2,02	31
Povpr.	6,7	9,5	1827	2257	1416	2,06	29
St. dev.	0	0,2	86,73	34,69	25,92	0,032	2,7

Sprememba trdote

Pri preskusuobarjanja sem se osredotočil na vrednosti skupne trdote, zato sem pri primerjavi rezultatov obarjanja dotočne vode in supernatanta oborjenega analiziral iste parametre. Iz *Preglednice 8* je razvidno, da je bila dotočna voda (ST₀, *Preglednica 8*) v vrednostih trdote povprečno $59,3 \pm 4,00$ °dH; vendar, če primerjam z rezultati analize koncentrata KRO3, tudi tam naletimo na podobno odstopanje.

Najpomembnejša je končna vrednost skupne trdote po obarjanju, ki ima v povprečju vrednost $20,1 \pm 1,13$ °dH (ST₁, *Preglednica 8*).

Preglednica 8: Analiza skupne trdote pred (ST₀) in po (ST₁) obarjanju

Št.	ST ₀ [°dH]	ST ₁ [°dH]
1	52,9	20,5
2	53,8	19,4
3	62,3	22,7
4	62,4	21,0
5	58,0	18,0
6	67,2	20,0
7	58,5	19,0
Povpr.	59,3	20,1
St. dev.	4,00	1,13

Usedanje v Imhoffovem liju

Pri obdelavi vode z NaOH pride zaradi spremembe pH vrednosti doobarjanja v vodi raztopljenih soli, kjer na koncu dobimo oborino. Ker me zanima, koliko takšne snovi nastane ter v kolikšnem času, sem izvedel še preskus usedanja. Prav tako so ti podatki pomembni za nadaljnje načrtovanje sistema v Pivovarni Union. V Imhoffovem usedalniku se je vsebina posedla že pred časom 60 min; v povprečju se je na koncu usedlo v povprečju 2,1 mL snovi na 1 L, kar po izračunu znaša $2,1 \text{ L m}^{-3}$ (*Preglednica 9*).

Preglednica 9: Analiza usedanja oborine*

Št.	15 min	30 min	60 min
1	1,8	1,8	2,0
2	1,9	2,1	2,1
3	1,8	2,0	2,0
4	1,9	2,1	2,2
5	2,0	2,1	2,1
6	1,9	2,1	2,1
7	1,9	2,1	2,1
<i>Povpr.</i>	1,9	2,0	2,1
<i>St. dev.</i>	0,0	0,1	0,0

*v mL L^{-1}

4.2.2.2 Območje pH 11,6 – 12,0

pH, prevodnost, dodatek NaOH in čas obarjanja

Vrednosti pH in prevodnosti za dotočno vodo so v pričakovanih okvirjih (povprečno pH $6,7 \pm 0,1$ in $1785 \pm 78,78 \mu\text{Scm}^{-1}$) (*Preglednica 10*). Končna pH vrednost je v povprečju znašala $11,6 \pm 0,03$; prav tako pri prevodnosti ne prihaja do ogromnih razlik v povprečju $4080 \pm 63,33 \mu\text{Scm}^{-1}$ (*Preglednica 10*).

Preglednica 10: Analiza obarjanja na območje pH 11,6 – 12,0

pH_0	pH_1	$\chi_0 [\mu\text{Scm}^{-1}]$	$\chi_1 [\mu\text{Scm}^{-1}]$	$V_{\text{NaOH}} [\text{mL}]$	$m_{\text{NaOH}} [\text{kg}]$
6,7	11,6	1796	4100	2950	4,17
6,7	11,6	1796	4070	2925	4,14
6,6	11,6	1682	4250	2975	4,21
6,6	11,7	1652	4030	2950	4,20
6,7	11,6	1813	4010	2950	4,12
6,6	11,6	1972	4020	2975	4,10
<i>Povpr.</i>	6,7	11,6	1785	4080	4,16
<i>St. dev.</i>	0,1	0,03	78,78	63,33	13,89
					0,04

Sprememba skupne trdote

Skupna trdota (*Preglednica 11*) je pred obarjanjem (ST_0 , *Preglednica 11*) v povprečju znašala $56,3 \pm 1,61$ °dH. Po obarjanju (ST_1 , *Preglednica 11*) je skupna trdota znašala $4,8 \pm 0,3$ °dH. Skupna trdota je ob koncu obarjanja glede na pH vrednost v nekoliko višji povprečni vrednosti od pričakovane, ki bi glede na prvoten preskus znašala med 2 °dH in 4 °dH. Do razlike je verjetno prišlo, ker sem ciljal začetno vrednost pH platoja (pH 11,6). Za dosego nižjih vrednosti skupne trdote bi tako moral povečati količino dodanega NaOH oziroma doseči višjo pH vrednost, ki bi se bolj približala končni točki platoja (pH 12). Po rezultatih sodeč sem dosegel začetek platoja, kjer črta na grafu še ni popolnoma izravnana, zato bi verjetno z rahlim zvišanjem pH lahko oboril še nekaj soli in tako prišel do nižje skupne trdote (2 °dH ali 3 °dH). Čeprav skupna trdota ne dosega pričakovanih še nižjih vrednosti, gre tu predvsem še vedno za relativno zelo mehčano, torej demineralizirano vodo. V primerjavi z vodovodno vodo Pivovarne Union (12°dH) skupna trdota dosega več kot dvakrat nižje vrednosti. Poleg tega je pri temi diplomske naloge pomembnejša pH vrednost, ki se nanaša na možno nadaljnjo uporabe oborjene vode za potrebe CIP pranj; ravno ta pa ustreza kriterijem čiščenja cevnega sistema.

Preglednica 11: Sprememba skupne trdote po obarjanju

ST_0 [°dH]	ST_1 [°dH]	Čas [min]
58,5	4,2	56
55,6	5,2	54
52,9	4,7	49
56,2	4,8	62
58,9	4,6	58
55,6	5,2	63
<i>Povpr.</i>	56,3	4,8
<i>St. dev.</i>	1,61	0,3
		4,0

Usedanje v Imhoffovem liju

Celotna usedlina se je po 60 min že posedla, vrednosti pa so dosegale povprečno vrednost $43,2 \pm 0,60$ mLL⁻¹. Na 1 m³ dotočne vode količina po obarjanju nanese volumen 43,2 Lm⁻³, kar predstavlja veliko količino (*Preglednica 12*). V zakup je potrebno vzeti, da se podatek nanaša le na usedanje iz raztopine in ne še na dodatno sesedanje oborine, ki se je že usedla. V primeru, da bi obarjal na nekoliko višji pH (kot sem omenil že pri skupni trdoti), bi se verjetno pojavilo tudi nekaj več oborine pri usedanju zaradi višje količine oborjene snovi.

Preglednica 12: Usedanje oborine*

	15 min	30 min	60 min
	45,8	43,5	42,4
	46,2	43,4	43,6
	46,8	44,6	44,2
	46,5	44,2	42,3
	45,3	43,9	43,5
	46,7	44,7	43,0
<i>Povpr.</i>	46,2	44,1	43,2
<i>St. dev.</i>	0,45	0,45	0,60

*v mLL⁻¹

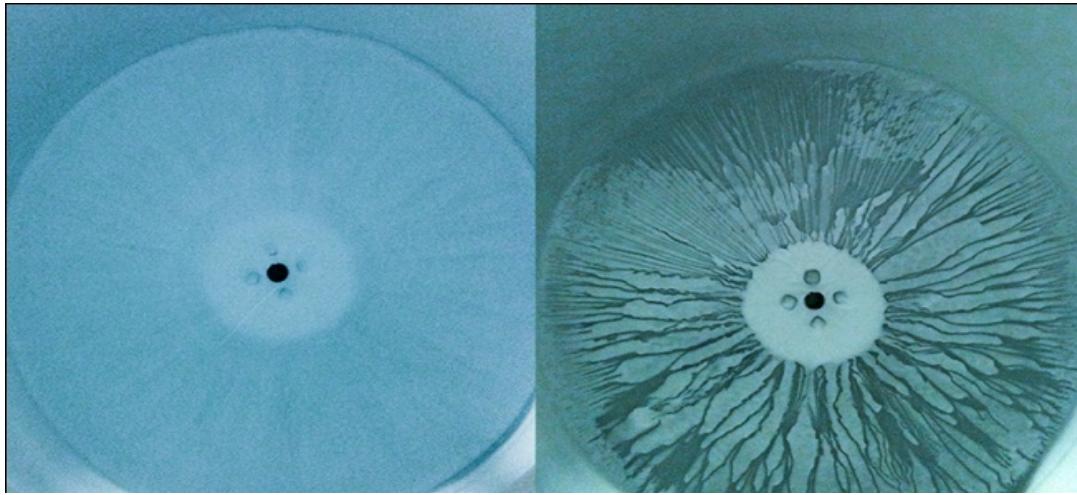
4.2.3 Usedanje v pilotnem reaktorju za obarjanje

Čeprav je usedanje v Imhoffovem liju trajalo manj kot 60 min, se je situacija v reakcijski posodi izkazala kot daljši proces. Oborina se ni usedla niti po treh urah oziroma se voda v reaktorju posledično ni zbistrla. Tako sem vsebino reakcijske posode pustil stati čez noč, oborina popolnoma usedla, vodna raztopina pa zbistrla.

4.2.4 Črpanje vode iz reaktorja

Po obarjanju in usedanju oborine je potrebno bistro raztopino ločiti od oborine oziroma prečrpati v nadomestni zbiralnik. Na voljo sem imel dva večja zbiralnika skupnega volumena 1,2 m³. Najprej sem preskusil možnost, da bi se ob odprtju ventila za iztok v kanal najprej odplaknila na dnu nabранa oborina, vendar sem prišel do zaključka, da zaradi oblike reaktorske posode to ni mogoče (*Slika 8*). Večina usedline po končanem odtekanju skoraj v celoti ostane v reaktorju; za preskus sem namreč izpraznil celotno vsebino reaktorja.

Kot naslednjo možnost sem uporabil prenosno ročno črpalko (*Slika 9*), ki sem jo pritrdil na zgornjo odprtino reaktorja, tako da je sesalni del segal nekaj 10 cm pod gladino vodne raztopine. Po vključitvi črpalke je pretok potekal nemoteno, vendar je po minuti črpanja prišlo do problema. Tok črpalke je bil premočan, poleg tega pa se je ustvaril vrtinec. Posledično se je oborina dvignila in pomešala z bistro raztopino, zaradi česar bi bilo potrebno spet čakati, da se celotna masa oborine spet posede, kar pa zahteva kar nekaj časa.

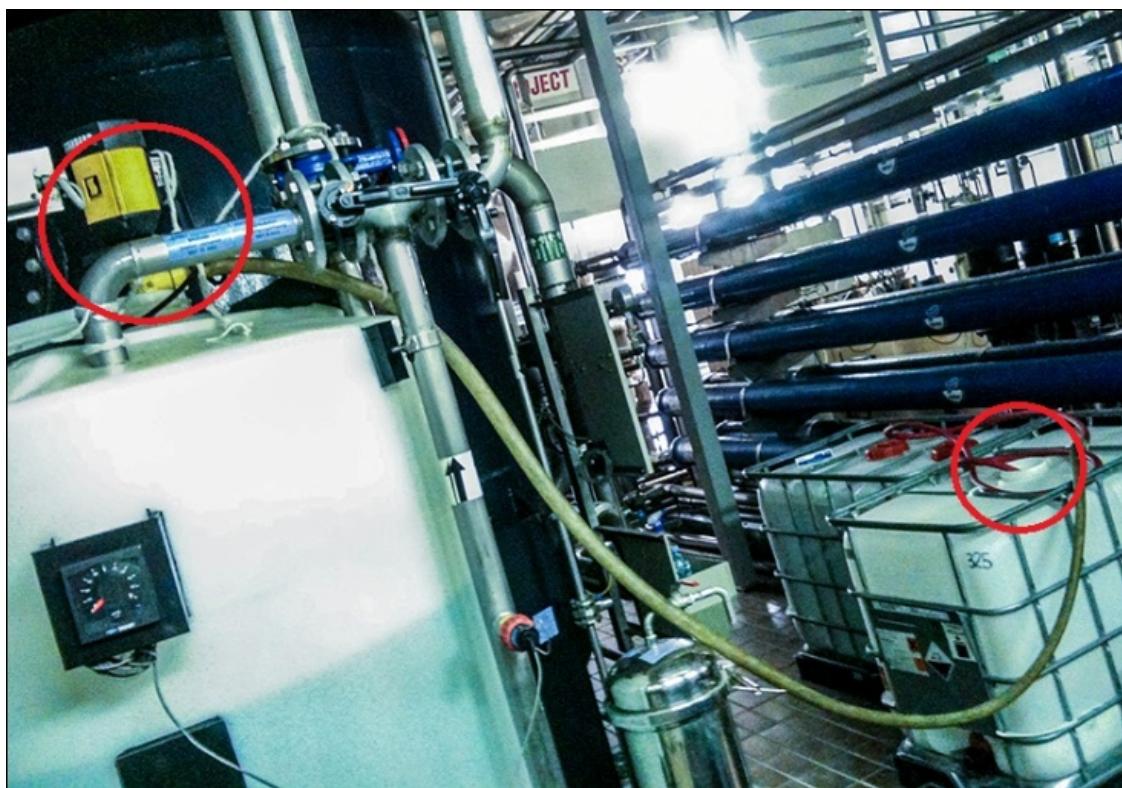


Slika 8: Bistra raztopina (levo) in ostanek oborine po praznjenju (desno)



Slika 9: Prenosna črpalka (levo) in nameščena na vrh reaktorske posode (desno)

Sesalni del črpalke se nahaja nižje kot iztok cevi v zbiralnik, zato sem prišel do sklepa, da lahko izkoristim tlačno lastnost, kjer se tekočina ob začetni pomoči toka izteka iz višjega območja na nižje – princip natege (Slika 10). Tako sem črpalko vključil le za nekaj sekund, da je voda stekla skozi cev in jo ugasnil. Na tak način sem lahko napolnil eno reaktorsko posodo naenkrat in izpraznil nekaj več kot polovico reaktorja. Pri praznjenju sem moral biti pozoren na nivo gladine oziroma globino, na katero je bil potopljen sesalni del črpalke. V primeru, da bi ta prišel nad gladino vode, bi moral ponovno zagnati črpalko, s tem pa bi zaradi bližine dna reaktorske posode tvegal pomešanje vsebine.



Slika 10: Črpanje vode v zbiralnik

4.2.4 Nabiranje soli na stenah reaktorja



Slika 11: Nabiranje karbonata na jeklu pilotnega reaktorja za obarjanje

Med obarjanjem je zaradi prisotnosti kristalov soli, kot je kalcijev karbonat, prišlo do nabiranja na površine krogotoka črpalk (scaling; *Slika 11*). Omenjena problematika se odpravlja s čiščenjem površin s HCl, ki nabранo snov raztopi in odstrani. Jeklene površine bi morale biti svetleče srebrno-kovinske barve (kot zgornji del vijaka in zunanji del reaktorske posode – *Slika 11*), tako pa so zaradi nabranega karbonata obarvane v belkasto megleno barvo.

4.2.5 Koncentracija NaOH

Ker v Pivovarni Union (PU) za lastne potrebe uporabljajo natrijev hidroksid (NaOH), sem ga pri svojem delu uporabljal tudi sam. Kemikalijo sem dobival razredčeno, saj takšno zaradi varnosti uporabljajo tudi v PU; razredčena je na koncentracijo pribl. okrog 43,72 %, saj v takšni obliki zaradi njenih lastnosti predstavlja manjšo nevarnost za zaposlene. Ker za uporabljen lug ni bilo podatka o njegovi koncentraciji, sem jo moral s titracijsko metodo določiti sam.

Preglednica 13: Določevanje koncentracije NaOH

m [g]	V _{1N HCl} [mL]	c [%]	m [kg]
1,0029	11,19	44,60	16,09
1,0566	11,47	43,41	16,86
1,002	10,77	43,00	16,63
1,002	10,99	43,87	16,52
<i>Povpr.</i>		43,72	16,53
<i>St. dev.</i>		0,515	0,220

Koncentracija lužine se je gibala med 43,0 % in 44,6 %, kar ni bistvena razlika (*Preglednica 13*). Podatek o koncentraciji NaOH je vsekakor pomemben; za potrebe obarjanja sem moral izračunati, kolikšen volumen luga potrebujem za dvig pH vrednosti na želeno raven in tako dosego zastavljenega cilja.

4.3 Delovanje pilotne naprave RO

Vodo sem v dotočno posodo RO načrpal z ročno črpalko do oznake 200 L in dodal 3 mL (priporočilo predstavnika podjetja najemodajalca naprave) antiskalanta Permetreat 191. Iztočne cevi sem usmeril v kanal in zagnal črpalke; ventile sem nastavil na čim manjši izkoristek ter spremjal stanje pH na iztoku. V sistemu je namreč ostala voda od prejšnje testne vode z drugačnimi parametri, katero sem moral izpustiti iz naprave. V primeru uspešnega preskusa delovanja sem lahko iztoke usmeril nazaj v dotočno posodo.

4.3.1 Preskus delovanja pilotne RO

Prvi preskus delovanja je potekal z vodovodno vodo in dodatkom antiskalanta, kjer sem iztok permeata in koncentrata usmeril nazaj v dotočno posodo, tako da je le ta krožila. Na tak način sem preveril nihanje parametrov treh vzorčnih mest – iztok permeata koncentrata in dotočne posode. V primeru, da ne prihaja do prevelikih nihanj, se lahko

izognemo porabi ogromnih količin testne vode, ki jo je seveda treba obarjati. Tako sem meril čas in vsakih 15 min odvzel vzorec na treh mestih. Rezultati so prikazani v *Preglednici 8*. Med samim jemanjem vzorcev izkoristka nisem prilagajal, temveč sem le odčitaval parametre števcov, saj so me zanimale le spremembe sestave ob nespremenjenem delovanju.

Vrednosti v dotočni posodi se po predvidevanjih bistveno ne razlikujejo, kar mi da jasno vedeti, da v sistemu ne pride do situacij, ki bi odločilno vplivale na sestavo v smislu zaostajanja tekočine in s tem snovi. pH vrednost v dotočni posodi je stalna, poleg tega pa prevodnost s povprečno vrednostjo $480 \pm 5,67 \mu\text{Scm}^{-1}$ niha izredno malo. Pri karbonatni trdoti vode iz dotočne posode v glavnini prav tako ne prihaja do večjih odstopanj, izjemo predstavljata le dve vrednosti, ki pa nista zaskrbljujoči. Vzrok verjetno predstavlja napaka pri titraciji. Prav tako lahko s primerjavo karbonatne in skupne trdote ugotovim, da se koncentracije ne spremenijo v smislu večjih odstopanj. Vrednosti permeata v glavnini ne nihajo, pH vrednost se sicer malo spreminja, in sicer s povprečno vrednostjo pH $6,0 \pm 0,1$. Takšno majhno nihanje v koncentracijah ionov ne predstavlja velikih razlik. Vrednosti karbonatne in skupne trdote so prav tako ničelne oziroma $0,1^\circ\text{dH}$ in to brez odstopanj, kar pomeni odlično delovanje membrane. Vzporedno z rahlo višjim pH lahko zaznam tudi povišano prevodnost za okrog $2 \mu\text{Scm}^{-1}$, kar pa je za tako majhne vrednosti neznatno povišanje. pH vrednost koncentrata ostaja skozi celotno testiranje skoraj nespremenjena, saj lahko tako minimalna odstopanja ($7,6 \pm 0,2$ pH) zanemarim. Prav tako ostaja skupna trdota skozi celotno testiranje enakih vrednosti (povprečje $19,8 \pm 0,2^\circ\text{dH}$). Vrednosti parametrov se nahajajo v *Preglednici 14*.

Preglednica 14: Analiza preskusa delovanja pilotne RO*

DOTOČNA POSODA				KONCENTRAT				PERMEAT				
pH	x [μScm^{-1}]	KT	ST	pH	x [μScm^{-1}]	KT	ST	pH	x [μScm^{-1}]	KT	ST	
7,7	482	20,2	13,0	7,0	641	28,0	19,6	6,2	10,4	0	0,1	
7,7	474	12,3	12,2	7,6	689	12,9	19,5	5,9	7,50	0	0,1	
7,7	476	16,8	12,3	7,7	707	26,3	19,7	6,1	10,1	0	0,1	
7,7	472	16,2	12,3	7,7	725	25,2	19,9	5,9	7,60	0	0,1	
7,7	488	16,2	12,5	7,7	653	17,4	19,9	5,8	7,40	0	0,1	
7,7	486	16,2	12,4	7,7	636	16,8	20,2	5,9	7,40	0	0,1	
<i>Povpr.</i>	7,7	480	16,3	12,5	7,6	675	21,1	19,8	6,0	8,40	0	0,1
<i>St. dev.</i>	0,0	5,67	1,46	0,20	0,2	31,8	5,40	0,2	0,1	1,23	0	0,00

*KT-karbonatna trdota, ST-skupna trdota; obe izraženi v $^\circ\text{dH}$

4.3.2 RO obarjenega koncentrata KRO3 na pilotni RO

Pri RO obarjenega KRO3 je šlo za preskuse pri različnih izkoristkih, torej je bil sistem nadzorovan tako, da je obratoval ves čas pri istem v naprej določenem izkoristku. Iztok koncentrata in permeata sta bila vodena nazaj v dotočno posodo, kjer se je voda po predvidevanjih preskusa delovanja zmešala na prvotno stanje.

4.3.2.1 Analiza vode iz dotočne posode pilotne RO

Dotočna voda (*Preglednica 15*) je v pH vrednosti in posledično tudi pri trdotah nihala, saj se je koncentrat malenkostno razlikoval pri vsaki šarži, poleg tega pa pri takoj veliki količini oborjena voda ne more imeti identičnih vrednosti parametrov. Iz *Preglednice 9* lahko ugotovim, da noben od parametrov dotočne vode ni odvisen od izkoristka kljub vzpostavljenemu krogotoku, kar pa sem glede na preskus delovanja pilotne RO že pričakoval.

Preglednica 15: Analiza parametrov dotočne posode pilotne RO

izkor. [%]	pH	χ [$\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$]	Ca^{2+} [mgL^{-1}]	Mg^{2+} [mgL^{-1}]	ST [$^{\circ}\text{dH}$]	Cl^- [mgL^{-1}]
17,41	10,0	2217,5	52,80	62,4	21,80	57,69
18,60	9,9	2152,5	58,00	58,0	21,50	57,16
18,97	9,5	2252,5	56,00	54,0	20,30	74,73
21,57	9,6	2332,5	60,40	78,8	23,64	72,23
30,56	9,6	2272,5	40,72	57,2	18,60	72,23
33,33	9,7	2245,0	40,28	56,0	18,40	69,40
35,26	9,7	2240,0				68,87
<i>Povpr.</i>	9,7	2244,6	51,37	61,1	20,71	67,47
<i>St. dev.</i>	0,1	35,408	7,244	6,36	1,607	5,742

4.3.2.2 Analiza permeata pilotne RO

Preglednica 16: Analiza parametrov permeata pilotne RO

izkor. [%]	pH	χ [$\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$]	Ca^{2+} [mgL^{-1}]	Mg^{2+} [mgL^{-1}]	ST [$^{\circ}\text{dH}$]	Cl^- [mgL^{-1}]
17,41	9,3	38,0	7,38	0	1,0	2,49
18,60	9,4	58,8	7,31	0	1,0	2,49
18,97	9,8	21,5	9,50	0	1,3	2,31
21,57	7,7	15,2	7,74	0	1,1	3,91
30,56	8,3	20,3	9,35	0	1,3	3,60
33,33	7,9	27,0	8,74	0	1,2	2,49
35,26						
<i>Povpr.</i>	7,9	30,1	8,34	0	1,2	2,88
<i>St. dev.</i>	0,8	12,2	0,86	0	0,1	0,58

Vrednosti pH in prevodnosti permeata (*Preglednica 16*) se lahko razlikujejo že zaradi parametrov dotočne vode, ki rahlo nihajo. Poleg tega sem imel pri merjenju teh vrednosti velikokrat težave, saj je permeat izredno mehka voda z nizko vsebnostjo ionov. Tudi elektroda prenosnega meritca ni namenjena za merjenje tako nizkih prevodnosti. Tako se mi je pri merjenju velikokrat dogajalo, da so bile vrednosti previsoke ali pa so šle proti ničli. Takrat sem meril ponovno, da se je vrednost normalizirala. Bolj pomembni so podatki, da voda glede na analizo ne vsebuje magnezijevih ionov, poleg tega pa tudi na

izredno nizko vrednost pade skupna trdota; v povprečju $1,2 \pm 0,1$ °dH. Tudi vsebnost kalcijevih ionov permeata je zadovoljivo stalna s povprečno vrednostjo $8,34 \pm 0,86$ mgL $^{-1}$.

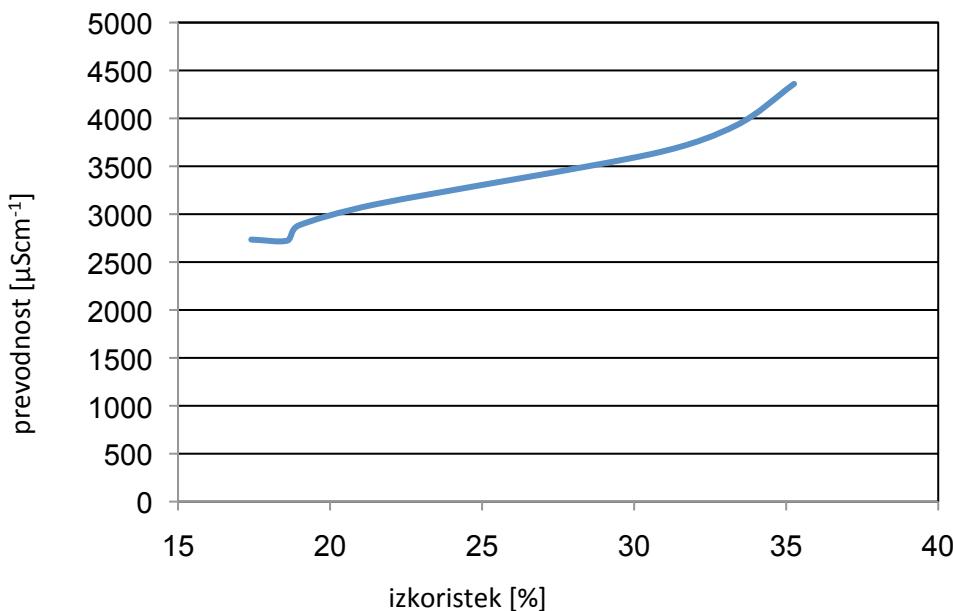
4.3.2.3 Analiza koncentrata pilotne RO

Rezultati analize koncentrata (*Preglednica 17*) pokažejo lepo skladanje z naraščajočim izkoristkom, zato nisem izračunaval nobenih povprečnih vrednosti in odklonov od le-tega; razen seveda pri pH vrednosti, ki pa se glede na izkoristke ne spreminja pretirano. Tako povprečna vrednost pH s standardno deviacijo znaša $9,6 \pm 0,1$.

Preglednica 17: Analiza parametrov koncentrata pilotne RO

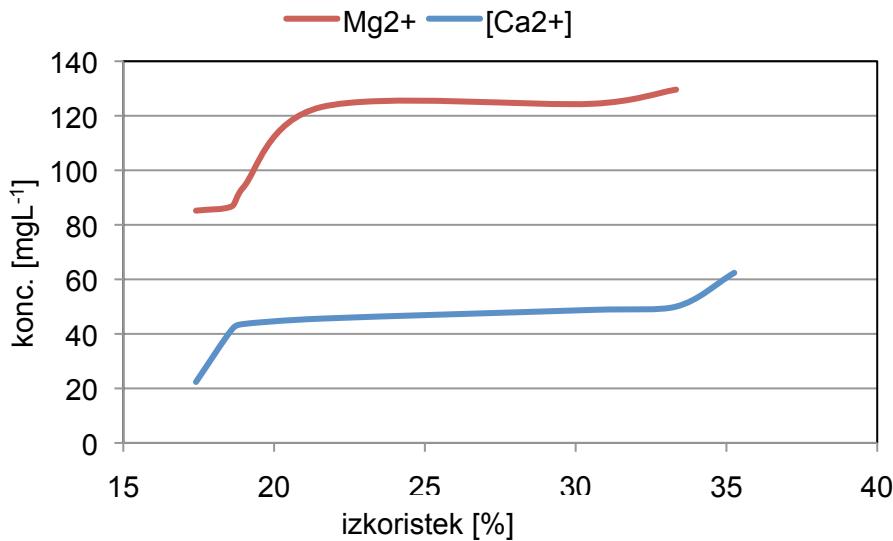
izkor. [%]	pH	\times [$\mu\text{S}\text{cm}^{-1}$]	Ca^{2+} [mgL $^{-1}$]	Mg^{2+} [mgL $^{-1}$]	ST [°dH]	Cl $^{-}$ [mgL $^{-1}$]
17,41	9,9	2735,0	22,36	85,20	22,8	73,84
18,60	9,8	2725,0	41,60	70,80	22,8	74,20
18,97	9,5	2882,5	43,60	86,80	27,1	95,50
21,57	9,6	3107,5	45,60	93,60	27,7	99,75
30,56	9,5	3627,5	48,80	123,2	34,3	124,4
33,33	9,6	3922,5	50,00	124,4	35,6	126,9
35,26	9,5	4360,0	62,40	129,6	36,7	142,0
<i>Povp.</i>	9,6					
<i>St. dev.</i>	0,1					

Prevodnost glede na izkoristek narašča skoraj linearno (*Slika 12*). Začetni klin je odraz preskoka vrednosti, zadnje vihanje navzgor pa nastane zaradi vrednosti izkoristka – z okrog 20 na 30 %.



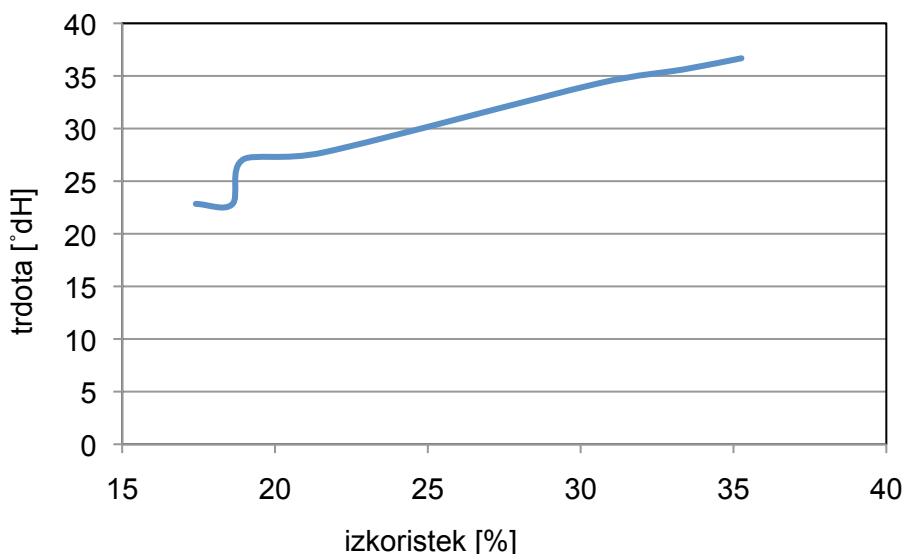
Slika 12: Prevodnost koncentrata pilotne RO glede na izkoristek

Koncentracije magnezijevih in kalcijevih ionov (*Slika 13*) po izkoristku naraščajo; graf ima dva preskoka. Do prvega pride med izkoristkoma 18,6 in 21,6 %, do drugega pa med 33,3 in 35,3 %.



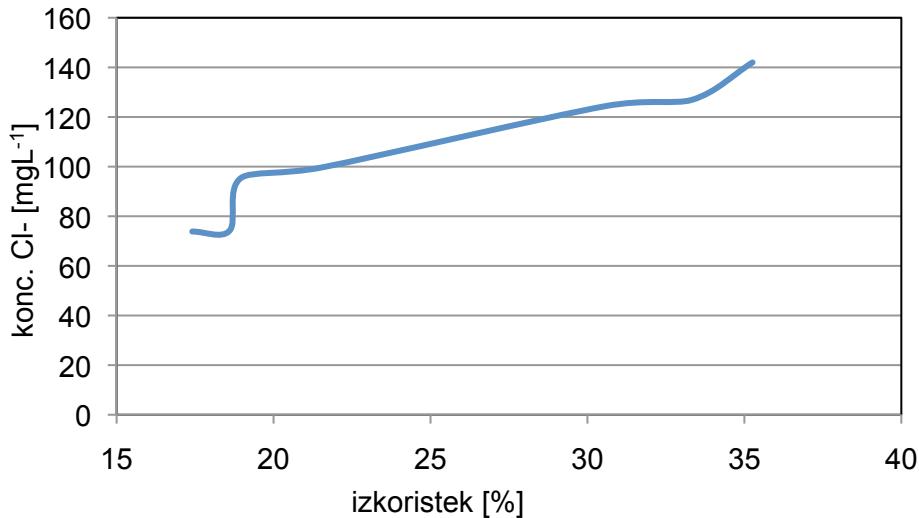
Slika 13: Koncentracija Ca^{2+} in Mg^{2+} v koncentratu pilotne RO glede na izkoristek

Skupna trdota glede na izkoristek (*Slika 14*) lepo narašča, kar sem lahko glede na koncentracijo kalcijevih in magnezijevih ionov tudi predvideval. Z višanjem izkoristka postaja koncentrat čedalje bolj zasičen z raztopljenimi snovmi, to pa se odraža tudi v večji količini nastalega permeata.



Slika 14: Skupna trdota koncentrata pilotne RO glede na izkoristek

Količina kloridnega iona narašča z izkoristkom (*Slika 15*), kjer pa prihaja do manjših nihanj.



Slika 15: Koncentracija Cl^- koncentrata pilotne RO glede na izkoristek

4.3.3 RO s svežo vodo razredčenega oborjenega koncentrata KRO3

Za potrebe morebitne uvedbe sistema reverzne osmoze sem preskusil še izkoristke in lastnosti dobljenih raztopin ob različnih mešanjih oborjenega koncentrata s svežo vodo. Tako sem z membransko tehnologijo obdelal raztopino v 15 %, 30 % in 60 % oborjenega koncentrata KRO3 razmerju s svežo vodo.

Vrednosti (*Preglednica 18*) permeata se po predvidevanjih ne spreminjajo. Zaradi težav z membrano, tudi pri različnih mešanjih supernatanta oborjenega koncentrata s svežo vodo, nisem prišel do izkoristkov, višjih od 17,04 %, kar je izredno malo.

Pilotna reverzna osmoza je pri preskusu sicer delovala normalno, vendar brez večjih razlik pri vrednostih koncentrata glede na mešanja. Za potrebe Pivovarne Union so izkoristki preslabi; pri obratovanju nastane premalo permeata, zato se investicija pri trenutnih rezultatih sploh ne bi izplačala. Oborjen koncentrat zahteva natančnejšo in obširnejšo raziskavo, kjer bi bilo potrebno preskusiti izkoristke še z drugačnimi, določenemu tipu vode/raztopine prilagojenimi membranami RO.

Preglednica 18: Rezultati RO z razredčenim oborjenim koncentratom KRO3

	mešanje	15%	30%	60%
Dotočna posoda	izkor. [%]	17,04	15,58	16,15
	pH	8,9	8,9	9,4
	$\times [\mu\text{S cm}^{-1}]$	1481	941,6	1481
	$\text{Ca}^{2+} [\text{mgL}^{-1}]$	72,4	88,4	82,0
	$\text{Mg}^{2+} [\text{mgL}^{-1}]$	15,28	6,080	42,80
	ST [$^{\circ}\text{dH}$]	13,7	13,8	21,4
	$\text{Cl}^- [^{\circ}\text{dH}]$	51	33	51
Koncentrat	pH	9,3	8,9	9,3
	$\times [\mu\text{S cm}^{-1}]$	1804	1156	1804
	$\text{Ca}^{2+} [\text{mgL}^{-1}]$	77,2	71,6	67,6
	$\text{Mg}^{2+} [\text{mgL}^{-1}]$	34,2	39,8	52,0
	ST [$^{\circ}\text{dH}$]	18,7	19,2	21,6
	$\text{Cl}^- [^{\circ}\text{dH}]$	61	42	61
Permeat	pH	9,2	7,5	9,2
	$\times [\mu\text{S cm}^{-1}]$	15,4	7,64	15,4
	$\text{Ca}^{2+} [\text{mgL}^{-1}]$	9,27	8,52	7,77
	$\text{Mg}^{2+} [\text{mgL}^{-1}]$	0	0	0
	ST [$^{\circ}\text{dH}$]	1,3	1,2	1,1
	$\text{Cl}^- [^{\circ}\text{dH}]$	2,5	2,5	2,3

5. ZAKLJUČKI

Koncentrat reverzne osmoze (KRO3), ki nastaja pri membranski filtraciji sveže vode v Pivovarni Union, je mogoče z izbranimi metodami v celoti ali vsaj delno koristno ponovno uporabiti. V sklopu diplomske naloge sem preučil dve najbolj uporabni možnosti; prva je obdelava koncentrata reverzne osmoze do stanja, kjer je obdelan koncentrat mogoče nadaljnje obdelati s ponovno reverzno osmozo, drugi pa obdelava do te mere, da je obdelan koncentrat možno uporabiti v sistemu CIP pranj. Obe možnosti sta se izkazali za izvedljivi.

Z kemijskimobarjanjem koncentrata KRO3 sem tako prišel do dveh različnih raztopin, ki pa jih lahko nadalje uporabimo. Skupna trdota prve raztopine znaša približno 20 °dH, kjer se pH nahaja v vrednostih med 9,40 in 11,3. Druga raztopina obsega pH vrednosti med 11,6 in 12,0. Tu sem prišel do ugotovitve, da se je zaradi narave obarjanja bolje približati pH 12,0; skupna trdota omenjene raztopine se nahaja med 2 °dH in 4 °dH.

Prvo raztopino je zaradi njenih lastnosti moč uporabiti v ponovnem procesu reverzne osmoze; pri preskušu z le oborjeno vodo sem dosegel izkoristek do 35 %; zaradi težav z mašenjem membrane pilotne naprave reverzne osmoze višjih izkoristkov nisem mogel doseči. Za potrebe Pivovarne Union so izkoristki preslabi, zato bi bilo potrebno opraviti bolj obširno raziskavo in preskusiti delovanje RO z drugačnimi, bolj prilagojenimi membranami.

Drugo raztopino se lahko uporabi za alkalni del CIP pranja, kjer bi bilo potrebno minimalno uravnavati pH vrednost z dodatkom NaOH.

Pri dejanski uporabi oborjenega koncentrata bo potrebno še razmisliti, kako hitro ločiti oborino od raztopine, saj je pri mojih preskusih usedanje kot tako trajalo več ur, za potrebe Pivovarne Union pa mora biti usedanje hitro; v roku manj kot ene ure.

Uporaba principov ene od zgoraj omenjenih dveh metod je v glavnem odvisna od ekonomske plati izvedbe v obstoječ sistem Pivovarne Union. Glavni ozir se nanaša na razmerja med višino naložbe, časom povračil vloženih sredstev, stroškov obratovanja in vzdrževanja ter končno, dejansko finančno sliko. V kolikor stroški vzdrževanja in obratovanja pretirano podaljšujejo čas povračila naložbe ali pa se ob povrnitvi vloženega kapitala izkaže, da v prihodnje ne bomo prihranili, oziroma posledično zaslužili nič, projektiranje in umestitev takšnega sistema ne prinaša finančnih koristi.

6. VIRI

APHA, AWWA, WPCF. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC.

Bond R., Veerapaneni S. 2007. Zero liquid discharge for inland desalination. AWWA Research Foundation, AWWA, & IWA Publishing, Denver, CO.

Chian E. S. K., et al. 2007. Reverse osmosis technology for desalination. Handbook of Environmental Engineering; Advanced Physicochemical Treatment Technologies. The Humana Press Inc. Totowa, NJ, 329-366.

Gabelich C.J. et al. 2011. Process evaluation of intermediate chemical demineralization for water recovery enhancement in production-scale brackish water desalting. *Desalination* 272, 36-45.

Gabelich C.J. et al. 2007. High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. *Journal of Membrane Science* 301, 131-141.

Gal J. Y., et al. 2002. Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Elaboration of an Experimental Method and a Scaling Model. *Water Research*, 755-763.

Garcia L. A., Diaz M. 2011. Cleaning in place. *Comprehensive Biotechnology*. 2nd edition. Engineering Fundamentals Biotechnology, 983-997.

Lebron I., Suarez D.L. 1998. Kinetics and mechanisms of precipitation of calcite as affected by P_{CO₂} and organic ligands at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 405–416.

Liu S. T., Nancollas G. H. 1975. A kinetic and morphological study of the seeded growth of calcium sulfate dihydrate in the presence of additives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 593–601.

Pivovarna Union, d. d. 2006. Tehnologija proizvodnega procesa: Opisni del.

Pivovarna Union, d. d. 2004. Navodila za upravljanje in vzdrževanje sistema reverzne osmoze in nanofiltracije.

Perez-Gonzalez A. et al. 2012. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water research* 46, 267-283.

Rahardianto A. et al. 2010. Accelerated desupersaturation of reverse osmosis concentrate by chemically-enhanced seeded precipitation. *Desalination* 264, 256-267.

Stumm W., Morgan J. J. 1996. Aquatic Chemistry. *Chemistry Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York: John Wiley and Sons.

Sudmalis M., Sheikholeslami R. 2000. Coprecipitation of CaCO₃ and CaSO₄. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78, 21-31.