



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Magistrsko delo

SINTEZA SEPARACIJSKIH PROCESOV ZA ČIŠČENJE ODPADNIH OLJNIH EMULZIJ

September, 2016

Gorazd Pecko Škof



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Gorazd Pecko Škof

Sinteza separacijskih procesov za čiščenje odpadnih oljnih emulzij

Magistrsko delo

Maribor, 2016



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Sinteza separacijskih procesov za čiščenje odpadnih oljnih emulzij

Magistrsko delo podiplomskega študijskega programa

Študent: Gorazd Pecko Škof

Študijski program: podiplomski magistrski študijski program Kemija in kemijska tehnika

Predvideni strokovni naslov: magister znanosti s področja kemijske tehnike

Mentor: red. prof. dr. Zdravko Kravanja

Somentorica: red. prof. dr. Zorka Novak Pintarič

Maribor, 2016



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo
Smetanova ulica 17
2000 Maribor, Slovenija

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 44/2015) in sklepa 11. redne seje Senata Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru z dne 6. 6. 2016

izdajam naslednji
s k l e p

odobri se tema za magistrsko delo

z naslovom

»Sinteza separacijskih procesov za čiščenje odpadnih oljnih emulzij«,

ki ga bo izdelal

Gorazd Pecko Škof, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Mentor: red. prof. dr. Zdravko Kravanja

Somentorica: Zorka Novak Pintarič

Rok za zaključek študija je 30. 9. 2016

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice univerze v roku 5 delovnih dni.

Datum: 10. 6. 2016

Kraj: Maribor

Obvestiti:

- člane komisije,
- kandidata-tno,
- arhiv.



FAKULTETA ZA KEMJO IN
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DEKAN

red. prof. dr. Zdravko Kravanja

Bren
Po pooblastilu dekana
prodekan
prof. dr. Urban Bren

Kazalo

Kazalo	I
Zahvala	II
Povzetek.....	III
Abstract.....	IV
Seznam tabel.....	V
Seznam slik.....	VI
Uporabljeni simboli in kratice	VII
1 Uvod.....	1
1.1 Opredelitev problema.....	1
1.2 Pregled literature	2
1.3 Namen, hipoteze in cilji	4
2 Teoretični del.....	5
2.1 Metode čiščenja OOE	5
2.1.1 Primarna obdelava	5
2.1.2 Sekundarna obdelava	6
2.1.3 Terciarna obdelava.....	7
3 Metode dela	9
3.1 Matematično programiranje.....	9
3.2 Program GAMS	9
3.3 Pregled zakonodaje	10
4 Eksperimentalni del.....	12
4.1 Študijski primer.....	12
4.1.1 Razvoj superstrukture	13
4.1.2 Razvoj matematičnega modela	15
4.1.3 Rezultati študijskega primera z diskusijo	18
4.2 Industrijski primer.....	22
4.2.1 Opis postopka	24
4.2.2 Rezultati industrijskega primera z diskusijo.....	28
4.2.3 Vloga pri izvedbi industrijskega primera	29
5 Zaključek.....	30
6 Literatura	31
7 Priloge	33
7.1 Priloga 1	33
7.2 Priloga 2	34
8 Življenjepis.....	56

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju red. prof. dr. Zdravku Kravanji za strokovno pomoč, svetovanje, zaupanje in potrpežljivost pri snovanju magistrske naloge. Hvala tudi somentorici red. prof. dr. Zorki Novak Pintarič za strokovno pomoč in koristne napotke.

Posebna zahvala je namenjena ženi Lidiji za vso podporo in vzpodbude v času podiplomskega študija.

Hvala tudi staršem, ki so pravilno načrtali mojo življensko pot.

Povzetek

Namen magistrskega dela je bil izvesti optimalno povezavo različnih tehnologij čiščenja odpadnih oljnih emulzij (OOE) za zmanjševanje okoljske obremenitve skladno z ekološkimi standardi in zakonsko regulativo, ob doseganju ustrezne ekonomske učinkovitosti. Izdelali smo optimizacijski model in z uporabo mešanega celoštevilčnega linearnega programiranja (MILP) posamezne sklope v procesu čiščenja združili v enoten tehnološki sklop – superstrukturo. Za sledenje učinkovitosti čiščenja OOE smo izmed zakonsko predpisanih parametrov, ki jih je potrebno spremljati v okviru obratovalnega monitoringa odpadnih vod, izbrali parameter KPK – kemijsko potrebo po kisiku, katerega mejna vrednost za izpuščanje odpadnih voda v vodotoke znaša 120 mg/L. Poleg tega, da smo uporabili celoten spekter tehnologij čiščenja OOE, smo z namenom pridobitve različnih kombinacij posameznih separacijskih tehnik, izvedli analizo parametrov s spreminjanjem vrednosti vhodnega KPK med 1.000 in 109.000 mg/L. V magistrskem delu prikazujemo učinkovito kombiniranje tehničnih rešitev in ekonomskih kazalcev učinkovitosti postopkov obdelave. Rezultati optimiranja kažejo, da se z naraščajočimi vrednostmi parametra KPK vhodnega toka povečujejo investicijski in obratovalni stroški, vključno s porabo električne energije, kar bistveno vpliva na ekonomsko učinkovitost čiščenja OOE.

Ključne besede: odpadne oljne emulzije, superstruktura, MILP, KPK

UDK: 544.77.052.12:519.852(043)

Abstract

The aim of this master thesis was to synthesize economically efficient combinations of different separation techniques for the treatment of oil-in-water emulsions (OWE) to reduce the environmental burden and achieve ecological standards complying legal regulations. We have combined individual cleaning technologies into a single technological set - superstructure. Then, we have developed a mixed-integer linear programming (MILP) model for the defined superstructure. For tracking the effectiveness of cleaning OWE, we selected the parameter COD - chemical oxygen demand, which is one of basic parameters to be monitored. In the context of the operational monitoring of wastewater, we set the threshold for the discharge of waste water to 120 mg/L. We used the full spectrum of cleaning technologies in order to identify different combinations capable of treating OWE with different input COD concentrations. We carried out an analysis of process parameters by varying the values of input COD between 1.000 and 109.000 mg/L. The master thesis indicates that economically effective combination of technical solutions can be identified. The results of the optimization show that with increasing inlet COD concentration investment and operating costs, including electricity consumption, are also increasing, which significantly affects the economics of the OWE treatment process.

Key words: oil-in-water emulsions, superstructure, MILP, COD

UDK: 544.77.052.12:519.852(043)

Seznam tabel

Tabela 3-1. Parametri in mejne vrednosti.....	11
Tabela 4-1. Kombinacije separacijskih procesov	19

Seznam slik

Slika 4-1. Predobdelava	13
Slika 4-2. Vmesna obdelava.....	14
Slika 4-3. Končna obdelava	14
Slika 4-4. Letni dobiček v odvisnosti od naraščajoče vrednosti vhodnega KPK	20
Slika 4-5. Letni strošek električne energije v odvisnosti od naraščajoče vrednosti vhodnega KPK.....	21
Slika 4-6. Shema tehnološkega postopka obdelave OOE	23
Slika 4-7. Rezervoar B	24
Slika 4-8. Uparjalnik MKR ET	25
Slika 4-9. Procesna shema	26
Slika 4-10. TB 250/PCS 500.....	27
Slika 4-11. Kolona z aktivnim ogljem	27
Slika 7-1. Superstruktura postopka obdelave odpadnih oljnih emulzij	33

Uporabljeni simboli in kratice

Simboli

c_1	prihodek za predelavo OOE (€)
$c_{14/15}$	strošek kemikalij (€)
c_{44}	strošek aktivnega oglja (€)
c_{elec}	cena električne energije (€)
$c_{elec,fix}$	strošek električne energije (omrežnina, ...) (€)
c_{other}	obratovalni stroški (€)
$c_{COD,i}$	vrednost KPK toka i (mg/L)
$c_{COD,i}^{up}$	zgornja meja za KPK toka i (mg/L)
D_k	amortizacija k
E_{elec}	poraba električne energije (W)
e_{cp}	specifična poraba električne energije (Wh/g) – kemijska predobdelava
e_{mp}	specifična poraba električne energije (Wh/g) – mehanska predobdelava
$f_{aca,c}$	specifična poraba aktivnega oglja (/)
$f_{cp,c}$	specifična poraba kemikalij (/)
$f_{aca,r}$	preostanek KPK v izpustu (/) – adsorpcija na aktivno oglje
$f_{cp,r}$	preostanek KPK v izpustu (/) – kemijska predobdelava
$f_{mp,r}$	preostanek KPK v izpustu (/) – mehanska predobdelava
P	letni dobiček (€)
$q_{m,i}$	masni pretok toka i (g/s)
$q_{m,i}^{up}$	zgornja meja toka i (g/s)
$r_{aca,s}$	delež ustvarjene gošče – adsorpcija na aktivno oglje
$r_{mp,s}$	delež ustvarjene gošče – mehanska predobdelava
$r_{cp,s}$	delež ustvarjene gošče – kemijska predobdelava
Y_j	binarna procesna spremenljivka toka j

Kratice

ACA	adsorpcija na aktivno oglje
API	American Petroleum Institute
BT	biološko čiščenje
CP	kemijska predobdelava
CMP	kemijsko-mehanska predobdelava
EC	elektrokoagulacija
KPK	kemijska potreba po kisiku
MIP	mešano celoštevilsko programiranje
MILP	mešano celoštevilsko linearno programiranje
MP	mehanska predobdelava
OOE	odpadna oljna emulzija
RO	reverzna osmoza
ST	posnemanje
TOC	celotne organske snovi
UF	ultrafiltracija
VD	vakuumsko uparjanje

1 Uvod

Osnovni cilj magistrskega dela je izdelati optimizacijski model, ki bo omogočal izbor ustreznih tehnologij in sintezo optimalnega procesa za čiščenje odpadnih oljnih emulzij (OOE) glede na dane vhodne pogoje.

Z izvedbo superstrukture in uporabo mešanega celoštevilčnega linearnega programiranja (MILP) in optimiranja želimo doseči optimalno povezavo različnih tehnologij čiščenja odpadnih oljnih emulzij v enoten tehnološki sklop - superstrukturo, kar bo omogočalo izpolnjevanje zakonsko predpisanih omejitev pri iztoku odpadne vode po čiščenju v vodotok, ob ustrezni ekonomski učinkovitosti. Pri izboru zakonsko predpisanih parametrov za kontrolo ustreznosti odpadnih vod po čiščenju, se bomo omejili na parameter kemijska potreba po kisiku (KPK). Tako bomo nadzorovali vhodni KPK ob nespremenjenem procesnem pretoku OOE skozi predpostavljeno superstrukturo različnih tehnologij čiščenja.

Pred izborom posameznih tehnologij bomo proces čiščenja OOE razdelili v tri sklope:

- predobdelava,
- vmesna obdelava in
- končna obdelava,

kar nam bo omogočilo racionalizacijo pri izbiri posameznih sklopov superstrukture ob spremenljivih vrednostih vhodnega KPK.

Na osnovi pridobljenih podatkov bomo izvedli občutljivostno analizo.

1.1 Opredelitev problema

Oljne emulzije so v osnovi sestavljene iz dveh komponent, mineralnega ali sintetičnega olja in vode, dodani pa so lahko tudi bakteriocidi, inhibitorji, emulgatorji ter druge komponente za ohranjanje stabilnosti oljne emulzije. Uporabljajo se v sklopu različnih tehnoloških postopkov kovinske, farmacevtske in kozmetične industrije. Med navedenimi prevladuje kovinska industrija, kjer se oljne emulzije uporabljajo pri postopkih mehanske obdelave površine kot sredstvo za hlajenje, mazanje in preprečevanje korozije. Oljne emulzije so v času uporabe izpostavljene različnim obremenitvam (povišana temperatura, ...), kar vodi k spremembam njihovih lastnosti in posledično do zmanjšane uporabnosti v izbranem delovnem procesu. Posledično je potrebno oljne emulzije redno izmenjevati, tako nastale odpadne oljne emulzije (OOE) pa pred odstranitvijo, zaradi škodljivih vplivov na okolje, ustrezno obdelati. Pri obdelavi oziroma čiščenju OOE je v večini primerov zaradi različnih obremenitev in dodatkov v času uporabe ter prevladujočega deleža sintetičnih olj, ki izpodrivajo mineralna, potrebno izbrati souporabo različnih fizikalnih in kemijskih postopkov čiščenja oziroma večstopenjsko tehnologijo čiščenja na osnovi koncentracije in fizikalnih lastnosti olj (delež

sintetičnih/mineralnih olj) v emulziji ter velikosti kapljic. Le tako je možno dosegati predpisane zakonodajne zahteve, ki so vpeljane za preprečevanje škodljivih vplivov na okolje.

1.2 Pregled literature

Aktualni pristopi na obravnavanem področju temeljijo na eksperimentalnem testiranju različnih separacijskih tehnologij v laboratoriju ali na pilotnih napravah, z ovrednotenjem učinkovitosti čiščenja OOE na osnovi tipičnih parametrov, kot so KPK, prevodnost in motnost. Obdelavo odpadnih vod iz proizvodnje rastlinskih olj s kombinacijo ultrafiltracije in adsorpcije z aktivnim ogljem ter pozitivne učinke kombiniranja dveh separacijskih procesov so predstavili Mohammadi in drugi [1]. Ugotovili so, da dodatek aktivnega oglja v prahu deluje kot adsorbent za povečanje učinka čiščenja, hkrati pa zmanjšuje debelino pogače na površini membrane in tako vpliva na povečanje toka permeata. Poleg standardnih parametrov – KPK in celotne organske snovi (TOC), so spremljali tudi koncentracijo fosfata (PO_4^{3-}) in klorida (Cl) ter določili visoko stopnjo čiščenja. Primerjava rezultatov glede na učinkovitost čiščenja pokaže, da je kombinacija ultrafiltracije in adsorpcije boljša kot uporaba posameznega procesa, medtem ko je učinkovitost ultrafiltracije višja kot pri klasičnem biološkem čiščenju. Ezzati in drugi [2] so preučevali vpliv različnih faktorjev na določitev optimalnih operativnih pogojev – razmerje med vodo in emulgatorji v vhodno/izhodnem toku, delovni tlak in temperatura, izbranih po Taguchi-jevem postopku za minimiziranje števila eksperimentov. Bensadock in drugi [3] so za obdelavo mineralnih olj v emulzijah kombinirali postopka koagulacije in flotacije s stisnjemim zrakom. Kot učinkovit koagulant so izbrali kalcijev klorid, saj so, v primerjavi z železovim kloridom in žveplov kislino določili višjo učinkovitost separacije in manjšo motnost, a vseeno precej visok KPK po obdelavi. Zato so koagulacijo kombinirali s flotacijo, ki pa se je izkazala kot učinkovita le z mikro mehurčki zraka (50 μm) in visokim tlakom (6,5 bar). Učinkovitost postopkov kemijske in elektrokoagulacije na čiščenje OOE z dodanimi hidroliziranimi aluminijevimi solmi so preučevali Canizares in drugi [4]. Ugotovili so, da imata največji vpliv na učinkovitost čiščenja koncentracija aluminija in pH. Glede na proces pH narašča pri elektrokoagulaciji zaradi tvorbe aluminijevega hidroksida in pada pri klasičnem postopku, zaradi kislih lastnosti aluminijevih soli. Za učinkovit proces obdelave je potrebno vzdrževati vrednost pH med 5 in 9, pri čemer pa zaradi preostanka kloridov pride do povečanega učinka čiščenja, kar se kaže s spremembo KPK-ja. Učinkovitost ultrafiltracije s primerjavo keramičnih in polimernih membran so predstavili Vatai in drugi [5]. Opozorili so na problem majhnega toka permeata, kot posledico mašenja membran in s tem povezane omejitve pri uporabi postopka ultrafiltracije. Ugotovili so, da je optimalna učinkovitost keramičnih membran, v primerjavi s polimernimi, dosežena pri nižjih količinah vtoka in manjših membranskih tlakih. Gutierrez in drugi [6] so poročali o specifični porabi energije in vrednostih KPK ter motnosti, ki so jih dobili po obdelavi OOE s postopki centrifugiranja, ultrafiltracije in uparjanja. Preučevali so vpliv dodatka koagulantov v obliki kalcijevih soli na porazdelitev velikosti kapljic, kar naj bi v kombinaciji s preostalimi postopki znatno povečalo učinkovitost čiščenja. Z zasledovanjem parametra KPK so pokazali, da je, ne glede na dodatek koagulanta, najmanj učinkovit postopek centrifugiranje, najbolj pa

vakuumsko uparjanje. Prav tako Gutierrez in drugi [7] so izvedli vakuumsko uparjanje površinsko aktivnih snovi in OOE v laboratorijskem merilu, pri čemer so zasledovali vpliv delovnega tlaka in temperature ter prisotnost različnih površinsko aktivnih snovi na učinkovitost uparjanja. Spremljali so vrednosti KPK v kondenzatu po uparjanju in potrdili možnost uporabe odpadne vode v zaprtih tokokrogih, saj je bila učinkovitost čiščenja v vseh primerih zelo visoka (98 % zmanjšanje vrednosti KPK). Gutierrez in drugi [8] so preučevali vpliv aditivov na obdelavo OOE z vakuumskim uparjanjem na odpadnih emulzijah iz procesov obdelave bakra in laboratorijsko pripravljenih emulzijah ter [9] razvili procesno shemo za obdelavo OOE iz procesov obdelave bakra, ki je vključevala štiri stopnje čiščenja: destabilizacijo, centrifugiranje, ultrafiltracijo in uparjanje. Vpliv različnih obratovalnih parametrov, kot sta padec tlaka čez membrano in Reynoldovo število toka permeata, na mikrofiltracijo OOE so izvedli Singh in drugi [10]. V obdelani odpadni vodi so kontrolirali elektroprevodnost, raztopljene snovi in KPK ter ugotovili, da je proces mikrofiltracije učinkovit in ekološko sprejemljiv način obdelave OOE. Matos in drugi [11] so preiskovali vpliv flokulantov na proces ultrafiltracije aktivne gošče iz procesa obdelave odpadne vode z uporabo organskih membran. Optimalno doziranje flokulantov so določili na osnovi srednje velikosti delcev flokulanta in ugotovili, da se količina permeata poveča skoraj do 70 % v primerjavi z količino permeata, ko flokulant ni dodan. Opazili so tudi manjše povečanje toka permeata in več kot 98 % stopnjo čiščenja, kar so potrdili s sledenjem vrednostim KPK. Pregled različnih metod čiščenja OOE iz procesov obdelave v kovinski industriji ter kombiniranje le-teh za doseganje boljših učinkov čiščenja z namenom zmanjševanja vpliva na okolje so podali Coca in drugi [12]. Gutierrez in drugi [13] so obravnavali vakuumsko uparjanje koncentriranih emulzij formuliranih s površinsko aktivnimi snovmi na laboratorijskem nivoju in spremljali vpliv obratovalnih pogojev na proces uparjanja, saj so opazili vpliv površinsko aktivnih snovi na temperaturo uparjanja in stopnjo odparevanja vode, predvsem pri nizkih tlakih. Obdelavo OOE s hibridnim procesom kemijsko-mehanske predobdelave (koagulacija/centrifugiranje) in ultrafiltracije so preučevali Matos in drugi [14], pri čemer so se osredotočili na optimiranje kvalitete in toka permeata ter na statistično analizo variance (ANOVA) obratovalnih parametrov. Allende in drugi [15] so izvedli optimizacijo kombiniranja procesov (koagulacija-centrifugiranje/ultrafiltracija) obdelave OOE z uporabo Taguchi-jevega eksperimentalnega pristopa. Ovrednotili so učinek predobdelave na mašenje membran, za določitev mehanizma mašenja in izbora najboljše tehnike čiščenja površine membrane ter izvedli statistično analizo variance in ocenili okoljski vpliv. Silva in drugi [16] so izdelali študijo za obdelavo OOE z namenom dobiti kvalitetno vodo za ponovno uporabo. V ta namen so za zmanjševanje motenj na membrani kombinirali predobdelavo z elektrokoagulacijo in reverzno osmozo. Vpliv površinsko aktivnih snovi na ultrafiltracijo OOE z uporabo keramičnih cevni membran so preučevali Matos in drugi [17]. Ob tem so upoštevali tudi vpliv lastnosti OOE (koncentracija, zeta potencial, velikost kapljic, ...) in membran (velikost por, ...) na sam proces ultrafiltracije ter za vsako OOE regulirali tok permeata in vrednost KPK.

1.3 Namen, hipoteze in cilji

Hipoteze:

- možno je izdelati superstrukturo, ki vključuje alternativne tehnologije čiščenja OOE;
- izdelano superstrukturo je mogoče zapisati z matematično formulacijo modela (MILP) z ustreznimi enačbami, neenačbami, namensko funkcijo in spremenljivkami;
- z razvitim modelom bo mogoče generirati ustrezno procesno rešitev na osnovi definiranih vhodnih in izhodnih vrednosti KPK;
- model bo omogočal izvedbo občutljivostne analize, s katero bomo podali izbiro različnih kombinacij posameznih tehnologij čiščenja OOE, glede na variacijo vhodnih vrednosti KPK;
- z razvitim modelom bo mogoče generirati ustrezno procesno rešitev na osnovi definiranih vhodnih in izhodnih vrednosti KPK, maksimalne energijske učinkovitosti in ekonomske upravičenosti investicije.

2 Teoretični del

Pri čiščenju odpadnih oljnih emulzij (OOE) je v večini primerov, zaradi različnih obremenitev in dodatkov v času uporabe potrebno izbrati večstopenjsko tehnologijo čiščenja, saj je le tako možno dosegati predpisane zakonske norme. Izbira ustrezne tehnologije (eno ali večstopenjske) čiščenja OOE je odvisna predvsem od koncentracije in fizikalnih lastnosti olj (delež sintetičnih/mineralnih olj) v emulziji ter velikosti kapljic. Oljne emulzije so v času uporabe izpostavljene različnim obremenitvam (povišana temperatura, tlak, ...), kar vodi k spremembam njihovih lastnosti in posledično do zmanjšane uporabnosti v izbranem delovnem procesu.

2.1 Metode čiščenja OOE

Tehnologija čiščenja OOE je lahko enostopenjska ali večstopenjska, pri čemer ločimo tri nivoje obdelave – primarni, sekundarni in terciarni. Na izbiro posameznega nivoja in števila stopenj obdelave vpliva predvsem sestava emulzije.

2.1.1 Primarna obdelava

V sklopu primarne obdelave je predvidena odstranitev dispergiranih delcev (prosta olja in različni trdi delci – ostružki, ipd.) iz oljne emulzije s procesoma gravitacije ali centrifugalne separacije.

1. Gravitacija je najbolj razširjena metoda za odstranjevanje prostih olj iz OOE in temelji na razliki v gostoti med dvema fazama. Odstranitev oljnih kapljic, ki se med procesom dvignejo na površino obdelovane emulzije, se izvede s posnemanjem. Za uspešno ločevanje dveh faz sta, poleg različne gostote, pomembna tudi velikost delcev in viskoznost ter primerna hidravlična izvedba in ustrezen zadrževalni čas emulzije. Naprave za izvedbo procesa gravitacije tako temeljijo na koalescenci oljnih kapljic. Glede na izvedbo ločimo: American Petroleum Institute (API) separatorje, ploščne koalescente in flotacijske enote. V primeru API separatorjev in ploščnih koalescentov potrebujemo veliko prostora za postavitve same naprave, ker je učinkovitost odstranjevanja v veliki meri odvisna od zadrževalnega časa.
2. Centrifugalna separacija je proces, ki, podobno kot gravitacija, temelji na različni gostoti dveh faz, a s povečano učinkovitostjo zaradi delovanja centrifugalne sile ob uporabi centrifug ali hidrociklonov – v sami napravi je ob delovanju centrifugalne sile težja vodna faza potisnjena ob steno, medtem ko je lažja oljna faza zbrana ob središču vrtenja. Pomembna prednost centrifugiranja je tako v prihranku časa separacije in v relativno majhnem prostoru, potrebnem za postavitve naprave, kar skupno pomeni obdelavo velikih volumnov OOE ob nizkih procesnih stroških. Ločimo šaržne in kontinuirne centrifuge. Slednje so v glavnem v uporabi v industrijskih procesih kot cevne in diskaste centrifuge. Pri cevni centrifugi lahka oljna faza tvori notranjo plast,

težja vodna faza pa zunanjo, ki se, ob konstantnem dotoku, sproti odvaja. Diskaste centrifuge so sestavljene iz 30 do 50 koničnih perforiranih diskov, ki omogočajo prehod lahki oljni fazi k središču centrifuge, težja vodna faza pa se zbira ob zunanjem delu. Hidrocikloni delujejo na principu injiciranja OOE tangencialno glede na kroženje v napravi, pri čemer se težja vodna faza giblje k steni in zbira na dnu naprave, medtem ko se lažja oljna faza zbira in odstranjuje na vrhu. Hidrocikloni se uporabljajo predvsem v kovinski industriji pri ločevanju olj in trdnih delcev. So cenejši kot centrifuge, a s slabšo ločitvijo faz oz. nižjo koncentracijo olja v gošči.

2.1.2 Sekundarna obdelava

Namen sekundarne obdelave je v cepitvi OOE in odstranitvi dispergirane olja na osnovi kemijskih (koagulacija in flukolacija), fizikalnih (filtracija in membranska separacija) ali električnih metod. Sekundarno obdelavo predstavlja tudi flotacija, ki je sicer mehanska metoda, a je ponavadi učinkovita le z uporabo kemikalij.

1. Kemijska obdelava OOE ne povzroča separacije, a vodi do izboljšanih rezultatov fizikalne separacije z ustvarjanjem večjih oljnih kapljic. Pomen procesa je v destabilizaciji dispergirane faze z zmanjševanjem površinskega potenciala oljnih kapljic, ki privede do cepitve emulzije in koalescence kapljic, ki se mehansko odstranijo z različnimi tehnikami. Kemijsko obdelavo predstavljata procesa koagulacije in flokulacije, z uporabo anorganskih soli – koagulantov in organskih polimerov – flokulantov in sta v večini primerov povezana. Dodatek koagulantov k OOE povzroča znižanje efektivne širine dvojne plasti okoli oljnih kapljic in zmanjšuje površinski potencial le-teh. To vodi k zmanjševanju zeta potenciala in združevanju posameznih kapljic. Polielektroliti in organski polimeri kot flokulanti v povezavi spreminjajo površinski potencial oljnih kapljic in tvorijo skupke kapljic s premostitvenimi mehanizmi.
2. Flotacija je fizikalno kemijski proces, ki poveča učinkovitost ločevanja, ko je razlika v gostoti obeh faz premajhna za ločitev. Osnovo procesa flotacije predstavljajo drobni zračni mehurčki, ki se vežejo z oljnimi kapljicami ali lahkiimi trdnimi delci, da se hitreje dvignejo na površino OOE, kjer oblikujejo zračno peno in jo enostavno posnamejo s površine. Glede na izvedbo ločimo dva glavna tipa flotacije, ki se razlikujeta predvsem v načinu mešanja in velikosti mehurčkov:
 - a) flotacija z induciranim zrakom – proces mehanskega mešanja zrak in tekoče faze za inducirane formacije mehurčkov v tekočo fazo in
 - b) flotacija z raztopljenim zrakom – proces uvajanja komprimiranega zraka v tekočo fazo (raztapljanje) v obliki drobnih zračnih mehurčkov.

3. Filtracija je proces ločevanja OOE s pretokom skozi filtrirno pogačo iz granulata za adsorpcijo oljnih kapljic ali povečevanje koalescence le-teh in zbiranju očiščene tekoče faze na izhodu iz filtra.
4. Membranski procesi, kot so nanofiltracija, mikrofiltracija, ultrafiltracija in reverzna osmoza, ki jo obravnavamo kot terciarni proces, temeljijo na membrani kot aktivni ali pasivni oviri za ločevanje dveh faz in so primerni za ločevanje širokega spektra OOE. Membrane delimo na organske (polimerne – polisulfon, PVF, ...) in anorganske (keramične, steklene, kovinske). Bistvena razlika med membranskimi tehnologijami je v velikosti por uporabljene membrane in posledično različnimi delovnimi tlaki ter razmerjem med koncentratom in permeatom. Membrana pa predstavlja tudi največjo pomanjkljivost membranskih procesov, saj se med samim procesom, zaradi povečevanja gel plasti, pore mašijo in preprečujejo pretok permeata, kar vpliva na življensko dobo membrane in posledično na povečanje obratovalnih stroškov.

2.1.3 Terciarna obdelava

Končna stopnja čiščenja OOE je potrebna le v primerih, ko je potrebno za ponovno uporabo ali izpust v kanalizacijo izboljšati kvaliteto iztoka, zmanjšati KPK, anorganske soli in suspendirane kovine.

1. Uparjanje je proces prenosa toplote, ki spremeni agregatno stanje vsaj ene komponente v tekoči mešanici, in je namenjeno odstranitvi hlapne tekočine iz mešanice. Preostanek je lahko v tekoči ali trdni obliki in v kombinaciji obeh. Zaradi velike porabe energije je uparjanje primerno za male volumne OOE. Glede na mehanizem prenosa toplote ločimo različne tipe uparjalnikov, pri čemer so v industrijski rabi najbolj pogosti uparjalniki, ki za ogrevanje uporabljajo paro. Uparjanje je trostopenjski proces – v prvi stopnji poteka prenos vode na površino tekočega vzorca, v drugi stopnji voda prehaja skozi tanko plast olja in v tretji pride do uparjanja površinske vode. Uparjalniki tako ne odstranjujejo olja in tekočine, ampak zmanjšujejo volumen odpada in posledično znižujejo stroške odstranjevanja.
2. Adsorpcija na aktivno oglje je proces odstranjevanja po primarni in sekundarni obdelavi preostalih raztopljenih organskih spojin. Glavna slabost tega procesa so visoki nabavni stroški aktivnega oglja in stroški odstranitve onesnaženega oglja ali desorpcije. Z namenom zmanjševanja stroškov proizvodnje aktivnega oglja tečejo postopki preverjanja ustreznosti uporabe kanalizacijske gošče kot surovega materiala v proizvodnji aktivnega oglja.
3. Biološka obdelava je primerna za tekočine z nizko vsebnostjo olj, kot so polysintetične ali sintetične tekočine, uporabljene pri mehanski obdelavi kovinskih materialov. Proces je stroškovno ugoden, saj predstavlja glavno porabo vzdrževanje populacijskih

enot. Najpomembnejša procesna parametra za zagotavljanje visoke učinkovitosti sta temperatura in pH.

4. Reverzna osmoza je sicer membranski proces z uporabo membran z nizkim premerom por in velikimi delovnimi tlaki, kar omogoča izredno učinkovito odstranjevanje soli oz. vseh suspendiranih delcev (> 95%). Zaradi podobnih težav, kot jih imajo preostali membranski procesi (mašenje, ...), se reverzna osmoza največkrat uporablja kot končna stopnja v hibridnih procesih.

3 Metode dela

V tem poglavju bomo predstavili metode dela, ki smo jih uporabili za izvedbo študijskega in industrijskega primera ter izvedli pregled zakonodaje za področje odpadnih voda. V našem eksperimentalnem delu si bomo kot vodilno omejitev za načrtovanje postavili vrednost KPK odpadne vode, ki je tudi zakonsko regulirana.

3.1 Matematično programiranje

Mešano celoštevilsko programiranje – splošni problem [18]:

$$\begin{array}{ll}
 \min Z = f(\mathbf{y}, \mathbf{x}) & \\
 \text{p.p.} & \text{(MIP)} \\
 \mathbf{h}(\mathbf{y}, \mathbf{x}) = \mathbf{0} & \text{bilance, načrtovalske enačbe} \\
 \mathbf{g}(\mathbf{y}, \mathbf{x}) \leq \mathbf{0} & \text{specifikacije, logični pogoji} \\
 \mathbf{y} \in \mathbf{Y} & \text{prostor topologije} \\
 \mathbf{x} \in \mathbf{X} & \text{prostor parametrov}
 \end{array}$$

Splošni problem se pretvori v mešano celoštevilski linearni (MILP) problem, v kolikor so \mathbf{h} , \mathbf{g} in f linearni.

Mešano celoštevilsko linerano programiranje – splošni problem [18]:

$$\begin{array}{ll}
 \min Z = \mathbf{a}^T \mathbf{x} + \mathbf{c}^T \mathbf{y} & \\
 \text{p.p.} & \text{(MILP)} \\
 \mathbf{B}\mathbf{y} + \mathbf{A}\mathbf{x} \leq \mathbf{b} & \\
 \mathbf{y} \in \{0,1\}^t \quad \mathbf{x} \geq \mathbf{0} &
 \end{array}$$

Pri čemer je \mathbf{x} vektor kontinuirnih spremenljivk in \mathbf{y} je vektor t binarnih spremenljivk.

Linearno programiranje (LP) nastopi v primeru, ko ni binarnih spremenljivk (\mathbf{y}) in celoštevilsko programiranje (IP), ko ni kontinuirnih spremenljivk (\mathbf{x}).

3.2 Program GAMS

Programski paket GAMS (General Algebraic Modeling System) so začeli razvijati v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja pri Svetovni banki in je posebej zasnovan modelirni jezik, ki omogoča modeliranje in reševanje raznovrstnih optimizacijskih problemov (LP, NLP,

MILP, MINLP). Predstavlja vez med uporabnikom in optimizacijskimi programi (Baron, Dicopt, ...).

Model v modelirnem jeziku GAMS je sestavljen iz sledečih osnovnih komponent:

1. vhodni podatki (zaporedja, spremenljivke, enačbe, modelni in rešitveni stavek),
2. izhodni podatki (izpis modela, simboli, enačbe, statusno poročilo, rezultati).

3.3 Pregled zakonodaje

Upravljaev naprave, podjetje EKO ekoinženiring d.o.o., je zavezano, da v času obratovanja naprave zagotovi izvedbo prvih meritev in obratovalnega monitoringa skladno s predpisi, ki urejajo obravnavano področje.

Način in čas izvedbe prvih meritev in obratovalnega monitoringa predpisuje Pravilnik o prvih meritvah in obratovalnem monitoringu odpadnih voda (Ur.l.RS, št. 94/2014 in 98/2015) [19], medtem ko so obseg parametrov in mejne vrednosti le-teh določeni v Uredbi o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (Ur.l.RS, št. 64/2012, 64/2014 in 98/2015) [20].

Pričakovana letna količina odpadne vode v proučevanem primeru znaša 2.200 m³, zato mora upravljaev naprave v skladu s preglednico 2 iz priloge 1 Pravilnika o prvih meritvah in obratovalnem monitoringu odpadnih voda (Ur.l.RS, št. 94/2014 in 98/2015) [19], po vzpostavitvi stabilnih obratovalnih razmer, zagotoviti izvedbo prvih meritev v obdobju med tremi in devetimi meseci po prvem zagonu naprave. V sklopu prvih meritev je potrebno odvzeti en trenutni vzorec industrijske odpadne vode.

Za izvedbo prvih meritev in obratovalnega monitoringa je potrebno zagotoviti stalno, ustrezno veliko, dostopno in opremljeno merilno mesto, tako da je mogoče meritve izvajati tehnično ustrezno in brez nevarnosti za izvajalca meritev.

Obseg parametrov in mejne vrednosti določene v Uredbi o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (Ur.l.RS, št. 64/2012, 64/2014 in 98/2015) [20] so podane v tabeli 3-1.

Tabela 3-1. Parametri in mejne vrednosti

Parameter	Izražen kot	Enota	Mejna vrednost	
			iztok v vode	iztok v kanalizacijo
Temperatura	-	°C	30	40
pH - vrednost	-	-	6,5 – 9,0	6,5 – 9,5
Neraztopljene snovi	-	mg/L	80	(a)
Usedljive snovi	-	mL/L	0,5	10 (b)
Strupenost za vodne bolhe	S _D	-	3	-
Kemijska potreba po kisiku – KPK	O ₂	mg/L	120 (c)	-
Biokemijska potreba po kisiku – BPK ₅	O ₂	mg/L	25 (c)	-
Celotni ogljikovodiki (mineralna olja)	-	mg/L	5 (č)	20

Opombe [20]:

(a) ... mejna vrednost se določi na podlagi mnenja upravljavca javne kanalizacije in upravljavca čistilne naprave kot vrednost, pri kateri ni škodljivega vpliva na objekte javne kanalizacije ali obratovanja čistilne naprave;

(b) ... pri odvajanju industrijske odpadne vode v javno kanalizacijo se lahko na podlagi vloge upravljavca naprave za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja za posamezno napravo v okoljevarstvenem dovoljenju določi največjo vrednost koncentracije usedljivih snovi, ki je večja od predpisane mejne vrednosti teh parametrov onesnaženosti, če:

- sta vlogi za pridobitev okoljevarstvenega dovoljenja priloženi mnenji upravljavca javne kanalizacije in upravljavca komunalne ali skupne čistilne naprave, da predlaganemu odvajanju industrijske odpadne vode ne nasprotujeta, in
- upravljavec javne kanalizacije in upravljavec komunalne ali skupne čistilne naprave v svojem mnenju opredelita največjo vrednost koncentracije teh parametrov onesnaženosti, pri kateri ni škodljivega vpliva na objekte javne kanalizacije ali na obratovanje komunalne ali skupne čistilne naprave;

(c) ... mejna vrednost parametra onesnaženosti je tretjina mejne vrednosti tega parametra pri neposrednem ali posrednem odvajanju v vode, če gre za odvajanje neposredno v vodotok s prispevno površino, manjšo od 10 km², razen če gre za obstoječi iztok iz obstoječe naprave. Če je tako izračunana mejna vrednost nižja od okoljskega standarda kakovosti za parameter onesnaženosti, ki je predmet izračuna, se za mejno vrednost tega parametra onesnaženosti šteje okoljski standard kakovosti za ta parameter na mestu iztoka ali za prvi dolvodni ekološki tip vodotoka, če vodotok na mestu iztoka ni razvrščen v ekološki tip;

(č) ... mejna vrednost parametra onesnaženosti je desetina mejne vrednosti tega parametra pri neposrednem ali posrednem odvajanju v vode, če gre za odvajanje neposredno v vodotok s prispevno površino, manjšo od 10 km², razen če gre za obstoječi iztok iz obstoječe naprave. Če je tako izračunana mejna vrednost nižja od okoljskega standarda kakovosti za parameter onesnaženosti, ki je predmet izračuna, se za mejno vrednost tega parametra onesnaženosti šteje okoljski standard kakovosti za ta parameter na mestu iztoka ali za prvi dolvodni ekološki tip vodotoka, če vodotok na mestu iztoka ni razvrščen v ekološki tip.

4 Eksperimentalni del

V eksperimentalnem delu smo razvili pristop, ki temelji na mešanem celoštevilskem linearnem programiranju (MILP) za izbor optimalnih tehnologij za obdelavo odpadnih oljnih emulzij (OOE).

Predlagani pristop temelji na metodi matematičnega programiranja in obsega tri glavne korake:

- razvoj superstrukture iz različnih separacijskih tehnik, npr. kemijska in/ali biološka obdelava, večstopenjsko vakuumsko uparjanje, ultrafiltracija, elektrokoagulacija, adsorpcija;
- modeliranje superstrukture s pristopom mešanega celoštevilskega linearnega programiranja (MILP) in
- reševanje modela z razpoložljivim optimizacijskim algoritmom.

Uporabo pristopa prikazujemo na študijskem in industrijskem primeru. Rezultate študijskega primera smo uporabili kot izhodišče za realno industrijsko aplikacijo.

4.1 Študijski primer

Namen našega dela je bil zasnovati izvorni sintezni pristop za celostno načrtovanje procesov vezanih na obdelavo odpadnih oljnih emulzij (OOE). Razvili smo mešani celoštevilski linearni model (MILP), temelječ na superstrukturi osnovnih separacijskih procesov.

Osnovne separacijske procese smo razdelili v tri glavne sklope:

- predobdelava,
- vmesna obdelava in
- končna obdelava,

ki so osnova za izbor optimalne kombinacije tehnologij za doseganje zakonsko zahtevanih normativov na osnovi predpisanih mejnih vrednosti. Zakonodaja sicer predpisuje širok nabor parametrov, ki jih je potrebno meriti v sklopu obratovalnega monitoringa odpadnih voda, vendar smo se osredotočili le na parameter kemijska potreba po kisiku (KPK), katerega mejna vrednost za izpuščanje odpadnih voda v vodotoke znaša 120 mg/L. Izvedli smo analizo parametrov s spreminjanjem vhodne vrednosti KPK OOE med 1.000 in 109.000 mg/L, z namenom pridobitve različnih kombinacij posameznih separacijskih tehnik. Dobljene optimalne rešitve kažejo, da lahko OOE uspešno in donosno obdelamo s kombiniranjem posameznih separacijskih tehnik.

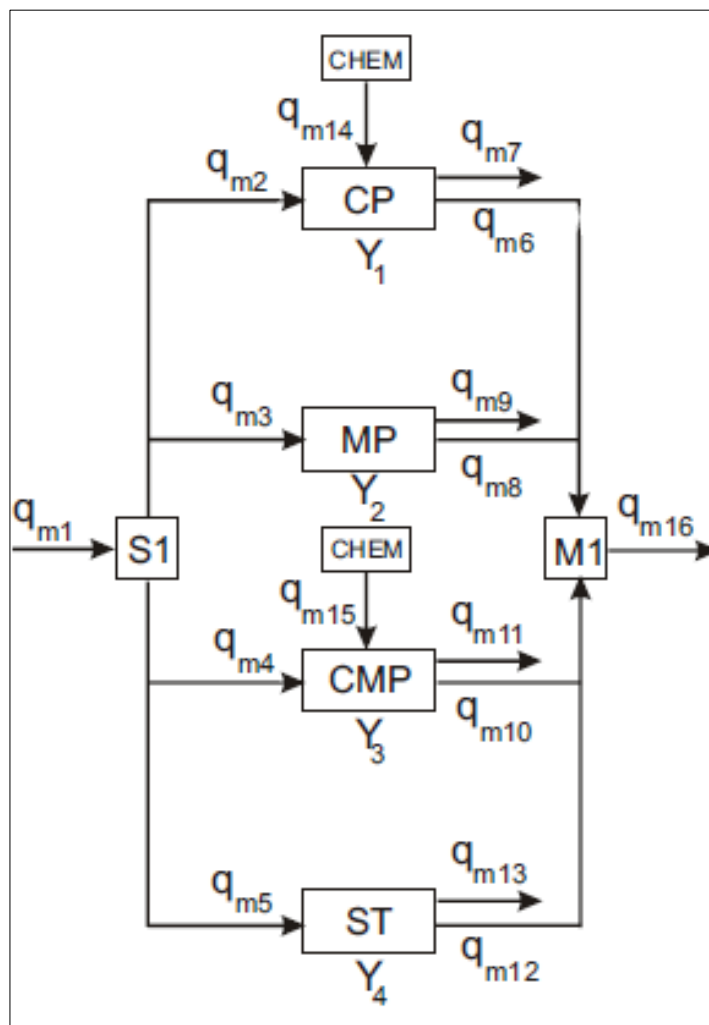
Čeprav je bil dosežen velik napredek v sklopu eksperimentalnih študij, ki obravnavajo obdelavo OOE, je le malo takšnih, ki učinkovito združujejo tako tehnične rešitve, kot ekonomske kazalce učinkovitosti postopkov obdelave. Cilj te raziskave je bil razviti ustrezen

model za izbiro tehnično in ekonomsko učinkovite tehnologije obdelave OOE z uporabo matematično programirnega pristopa v kombinaciji z laboratorijskimi poskusi.

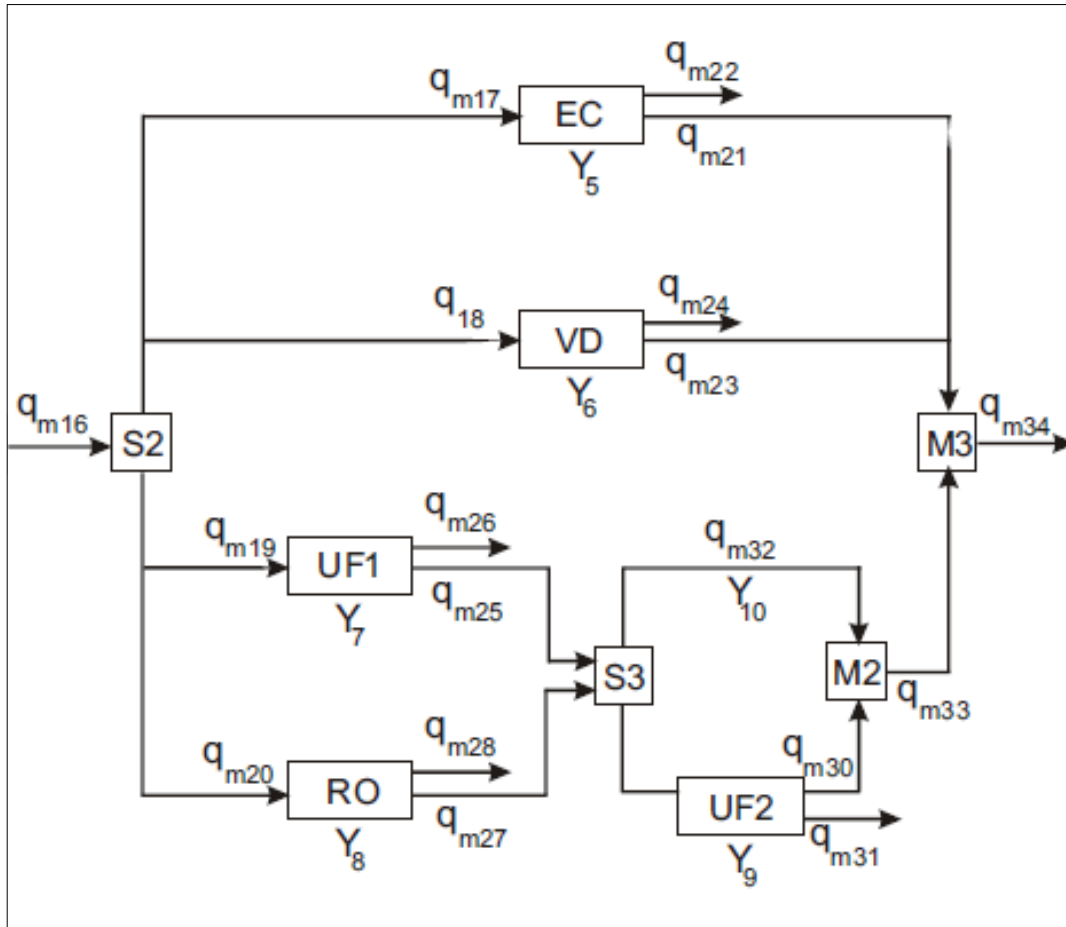
4.1.1 Razvoj superstrukture

Superstruktura za sintezo separacijskih postopkov za obdelavo OOE (priloga 1) vključuje tri glavne sklope različnih postopkov obdelave:

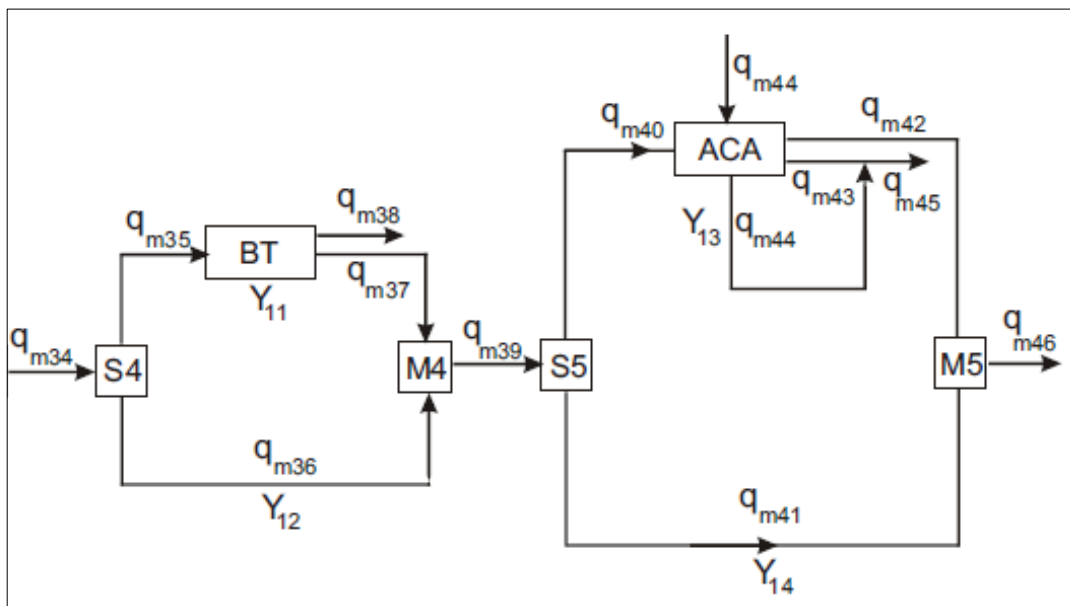
- predobdelava (slika 4-1),
- vmesna obdelava (slika 4-2) in
- končna obdelava (slika 4-3).



Slika 4-1. Predobdelava



Slika 4-2. Vmesna obdelava



Slika 4-3. Končna obdelava

Prvi sklop postopkov obdelave OOE je sestavljen iz kemijske predobdelave (CP), mehanske predobdelave (MP), kemijsko-mehanske predobdelave (CMP) in posnemanja (ST). Drugi sklop postopkov obdelave OOE je sestavljen iz elektrokoagulacije (EC), vakuumskega uparjanja (VD), ultrafiltracije (UF1) in reverzne osmoze (RO), z možnostjo izbire zaporedne vezave dodatne stopnje ultrafiltracije (UF2) ali tokovnega obvođa. Tretji sklop postopkov obdelave OOE vključuje biološko čiščenje (BT) ali tokovni obvod neposredno na končni postopek obdelave – adsorpcijo na aktivno oglje (ACA).

Razdelilniki z enim iztokom (S) in mešalniki z enim vtokom (M) omogočajo izbiro različnih možnosti obdelave v odvisnosti od vhodnih karakteristik OOE in zahtevane kakovosti odpadne vode.

4.1.2 Razvoj matematičnega modela

Matematični model obravnavane superstrukture vključuje modele separacijskih enot, razdelilnike z enim iztokom in mešalnike z enim vtokom ter namensko funkcijo izraženo kot največji letni dobiček.

Ločimo tri tipe modelov separacijskih enot, ki so pojasnjeni z naslednjimi enotami:

- a) model mehanske predobdelave,
- b) model kemijske predobdelave in
- c) model adsorpcije na aktivno oglje.

Model tipa a) za MP je bil uporabljen tudi za enote ST, EC, VD, UF1, UF2, RO in BT obdelavo, medtem ko je bil model b) za CP uporabljen tudi za CMP. V nadaljevanju predstavljamo model MP, model CP, model ACA, modela razdelilnikov z enim iztokom in mešalnikov z enim vtokom z enotami S1 in M1 ter namensko funkcijo.

a) Masne bilance mehanske predobdelave (MP):

$$q_{m,3} = q_{m,8} + q_{m,9} \quad (1)$$

$$q_{m,9} = r_{mp,s} \cdot q_{m,3} \quad (2)$$

kjer je spremenljivka $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i in $r_{mp,s}$ je delež proizvedene gošče.

Zgornja meja za skupni pretok vhodnega toka:

$$q_{m,3} \leq q_{m,3}^{\text{up}} \cdot Y_2 \quad (3)$$

kjer je Y_j binarna procesna spremenljivka j in $q_{m,i}^{\text{up}}$ (t/h) je zgornja meja toka i .

Koncentracija KPK izhodne odpadne vode iz mehanske predobdelave:

$$c_{\text{COD},8} = f_{mp,r} \cdot c_{\text{COD},3} \quad (4)$$

kjer je $c_{\text{COD},i}$ (mg/L) vrednost KPK toka i in $f_{mp,r}$ je preostanek KPK v izpustu.

Zgornja meja koncentracije KPK vhodnega toka:

$$c_{\text{COD},3} \leq c_{\text{COD},3}^{\text{up}} \cdot Y_2 \quad (5)$$

kjer je $c_{\text{COD},i}^{\text{up}}$ (mg/L) zgornja meja za KPK toka i .

Poraba električne energije pri mehanski predobdelavi:

$$E_{\text{mp}} = e_{\text{mp}} \cdot q_{m,3} \quad (6)$$

kjer je spremenljivka E_{mp} (kWh/h) poraba električne energije in e_{mp} (kWh/t) specifična poraba električne energije.

b) Masne bilance kemijske predobdelave (CP):

$$q_{m,2} + q_{m,14} = q_{m,6} + q_{m,7} \quad (7)$$

$$q_{m,14} = f_{\text{cp},c} \cdot q_{m,2} \quad (8)$$

$$q_{m,7} = r_{\text{cp},s} \cdot (q_{m,2} + q_{m,14}) \quad (9)$$

kjer je spremenljivka $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i , $f_{\text{cp},c}$ (t/t) specifična poraba kemikalij in $r_{\text{cp},s}$ delež ustvarjene gošče.

Zgornja meja celotnega masnega pretoka toka 2:

$$q_{m,2} \leq q_{m,2}^{\text{up}} \cdot Y_2 \quad (10)$$

kjer je Y_j binarna procesna spremenljivka j in $q_{c,i}^{\text{up}}$ (t/h) je zgornja meja toka i .

Koncentracija KPK v iztoku po kemijski predobdelavi:

$$c_{\text{COD},6} = f_{\text{cp},r} \cdot c_{\text{COD},2} \quad (11)$$

kjer je $c_{\text{COD},i}$ (mg/L) vrednost KPK toka i in $f_{\text{cp},r}$ je preostanek KPK v izpustu.

Zgornja meja koncentracije KPK vhodnega toka:

$$c_{\text{COD},2} \leq c_{\text{COD},2}^{\text{up}} \cdot Y_1 \quad (12)$$

kjer je $c_{\text{COD},i}^{\text{up}}$ (mg/L) zgornja meja za KPK toka i .

Poraba električne energije pri kemijski predobdelavi:

$$E_{\text{cp}} = e_{\text{cp}} \cdot (q_{m,2} + q_{m,14}) \quad (13)$$

kjer je spremenljivka E_{cp} (kWh/h) poraba električne energije in e_{cp} (kWh/t) je specifična poraba električne energije.

c) Masne bilance adsorpcije na aktivno oglje (ACA):

$$q_{m,40} = q_{m,42} + q_{m,43} \quad (14)$$

$$q_{m,43} = r_{aca,s} \cdot q_{m,40} \quad (15)$$

kjer je je spremenljivka $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i in $r_{aca,s}$ delež ustvarjene gošče.

Koncentracija KPK v iztoku po adsorpciji na aktivno oglje:

$$c_{COD,42} = f_{aca,r} \cdot c_{COD,40} \quad (16)$$

kjer je $c_{COD,i}$ (mg/L) vrednost KPK toka i in $f_{aca,r}$ je preostanek KPK v izpustu.

Poraba aktivnega oglja:

$$q_{m,44} = f_{aca,c} \cdot q_{m,40} \quad (17)$$

kjer je kjer je je spremenljivka $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i in $f_{ac,c}$ specifična poraba aktivnega oglja (t/t).

Iznos porabljenega aktivnega oglja in gošče:

$$q_{m,45} = q_{m,44} + q_{m,43} \quad (18)$$

kjer je spremenljivka $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i .

d) Masne bilance in logične omejitve za razdelilnik 1 (S1):

$$Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 = 1 \quad (19)$$

$$q_{m,2} + q_{m,3} + q_{m,4} + q_{m,5} = q_{m,1} \quad (20)$$

$$c_{COD,2} + c_{COD,3} + c_{COD,4} + c_{COD,5} = c_{COD,1} \quad (21)$$

kjer je Y_j binarna procesna spremenljivka j , spremenljivka $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i in $c_{COD,i}$ (mg/L) vrednost KPK toka i .

e) Masne bilance za mešalnik 1 (M1):

$$q_{m,6} + q_{m,8} + q_{m,10} + q_{m,12} = q_{m,16} \quad (22)$$

$$c_{COD,6} + c_{COD,8} + c_{COD,10} + c_{COD,12} = c_{COD,16} \quad (23)$$

kjer je spremenljivka $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i in $c_{COD,i}$ (mg/L) vrednost KPK toka i .

f) Dobiček kot namenska funkcija:

$$\begin{aligned} \max P = & q_{m,1} \cdot c_1 \cdot f_t - (q_{m,14} \cdot c_{14} + q_{m,15} \cdot c_{15} + q_{m,44} \cdot c_{44}) \cdot f_t - E_{elec} \cdot c_{elec} - c_{elec,fix} - \\ & - c_{other} - (D_{CP} \cdot Y_1 + D_{MP} \cdot Y_2 + D_{CMP} \cdot Y_3 + D_{ST} \cdot Y_4 + D_{EC} \cdot Y_5 + D_{VD} \cdot Y_6) - \\ & - (D_{UF1} \cdot Y_7 + D_{RO} \cdot Y_8 + D_{UF2} \cdot Y_{10} + D_{BT} \cdot Y_{11} + D_{ACA} \cdot Y_{13}) \end{aligned} \quad (24)$$

kjer je P letni dobiček (€), Y_j binarna procesna spremenljivka j , $q_{m,i}$ (t/h) masni pretok toka i , E_{cp} (kWh/h) poraba električne energije, c_1 prihodek za predelavo OOE (€), $c_{14/15}$ strošek kemikalij (€), c_{44} strošek aktivnega oglja (€), c_{elec} cena električne energije (€), $c_{elec,fix}$ strošek električne energije (omrežnina, ...) (€), c_{other} obratovalni stroški (€) in D_k amortizacija k .

Letni dobiček je definiran kot razlika med prihranki od obdelave oljne emulzije in materialnimi, obratovalnimi stroški in amortizacijo.

4.1.3 Rezultati študijskega primera z diskusijo

Glavni cilj optimizacije procesa za obdelavo odpadnih oljnih emulzij (OOE) je bil doseči zakonodajno predpisane vrednosti parametra KPK v odpadni vodi (120 mg/L) ter hkrati najvišji možni dobiček izbrane kombinacije različnih tehnologij. Problem obstoječega postopka je bil v dejstvu, da imajo zbrane OOE različno sestavo ter so lahko tudi predhodno obdelane s kemikalijami, zato sta posledici veliko variiranje in visoke vrednosti KPK vhodnega toka (do 300.000 mg/L). Za doseganje optimalnih rezultatov je potrebno meriti in spremljati vrednosti KPK vhodnega toka. Navedena dejstva je bilo potrebno upoštevati pri vključevanju posameznih procesov v superstrukturni model za optimizacijo celotnega procesa obdelave OOE z vrednostmi KPK vhodnega toka med 1.000 in 109.000 mg/L. Pri OOE z vrednostmi KPK vhodnega toka večjimi od 110.000 mg/L so bili rezultati obdelave, z namenom zniževanja vrednosti KPK odpadne vode pod 120 mg/L, negativni. OOE z vrednostmi KPK vhodnega toka večjimi od 110.000 mg/L, potrebuje dodatno predobdelavo (redčenje oz. obtakanje z industrijsko vodo, ...), da se vrednost KPK vhodnega toka ustrezno zniža.

Rezultati optimizacije procesa kažejo na zmanjševanje vrednosti letnega dobička kot funkcije povečevanja vrednosti KPK vhodnega toka za obdelavo OOE. Prav tako se s povečevanjem vrednosti KPK vhodnega toka povečuje tudi kompleksnost izbranih ločevalnih procesov za obdelavo OOE, kar se kaže v povečanih investicijskih in obratovalnih stroških, predvsem v obliki porabe električne energije. Predvsem je preskok v zmanjšanem dobičku in povečanih stroških poslovanja opazen pri OOE z vrednostmi KPK vhodnega toka višjimi od 60.000 mg/L. Za doseganje ustrezne vrednosti KPK odpadne vode, je potrebno nadgraditi obstoječi izbor procesov s procesom vakuumskega uparjanja, ki ima med obravnavanimi separacijskimi procesi najvišje investicijske in obratovalne stroške. Pomembno vodilo v procesu obdelave OOE, je dejstvo, da vse obravnavane kombinacije separacijskih procesov obsegajo predobdelavo in končno obdelavo, kar je nedvoumno povezano z mejno vrednostjo KPK odpadne vode.

a) Izbor separacijskih procesov

Optimalne kombinacije separacijskih procesov so izvedene na osnovi različnih vrednosti vhodnega KPK OOE in so prikazane v tabeli 4-1.

Tabela 4-1. Kombinacije separacijskih procesov

KPK (mg/l)	Predobdelava				Vmesna obdelava					Končna obdelava	
	CP	MP	CMP	ST	EC	VD	UF1	RO	UF2	BT	ACA
1.000											
5.000											
10.000											
15.000											
20.000											
25.000											
30.000											
35.000											
40.000											
45.000											
50.000											
55.000											
60.000											
65.000											
70.000											
75.000											
80.000											
85.000											
90.000											
95.000											
100.000											
105.000											
109.000											

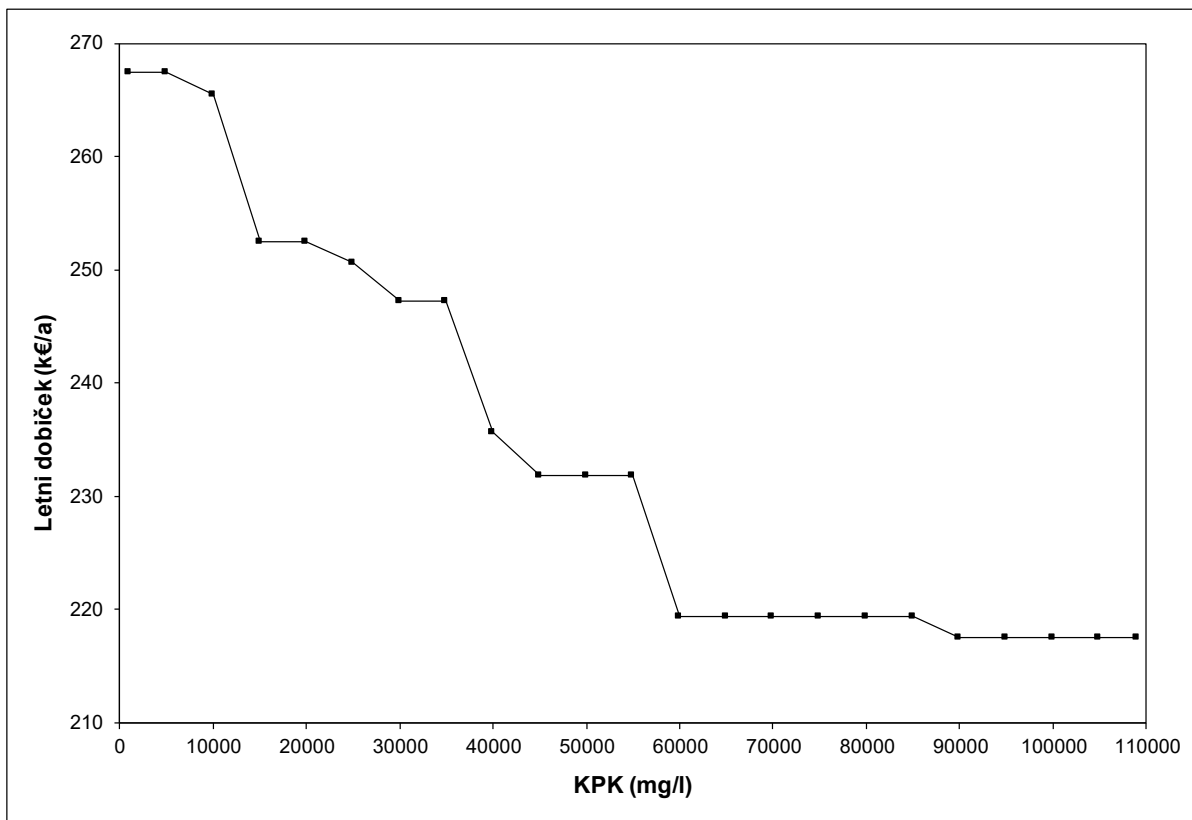
Zgornja tabela, ki prikazuje različne kombinacije separacijskih procesov, vezane na spreminjajoče se vrednosti vhodnega KPK OOE, prikazuje sledeče:

1. vse izbrane kombinacije združujejo vse tri sklope obdelave – predobdelavo, vmesno obdelavo in končno obdelavo,
2. vse izbrane kombinacije vsebujejo v sklopu končne obdelave separacijski proces adsorpcijo na aktivnem oglju,
3. nobena izbrana kombinacija ne vsebuje procesov mehanske obdelave, posnemanja ali elektrokoagulacije,

4. kombinacije pri vrednostih KPK vhodnega toka med 40.000 mg/L in 55.000 mg/L obsegajo v sklopu vmesne obdelavo dva separacijska procesa – osnovna ultrafiltracija ali reverzna osmoza je dopolnjena z dodatno ultrafiltracijo in
5. kombinacije pri vrednostih KPK vhodnega toka višjih od 60.000 mg/L vsebujejo v sklopu vmesne obdelave uparjanje.

b) Ekonomika

Rezultati ekonomske analize so podani na sledečih slikah v obliki letnega dobička (k€/leto) (slika 4-4) in letni porabi električne energije (k€/leto) (slika 4-5) in temeljijo na naraščajoči vrednosti KPK odpadne vode po čiščenju OOE za optimirano kombinacijo separacijskih procesov (tabela 4-1).

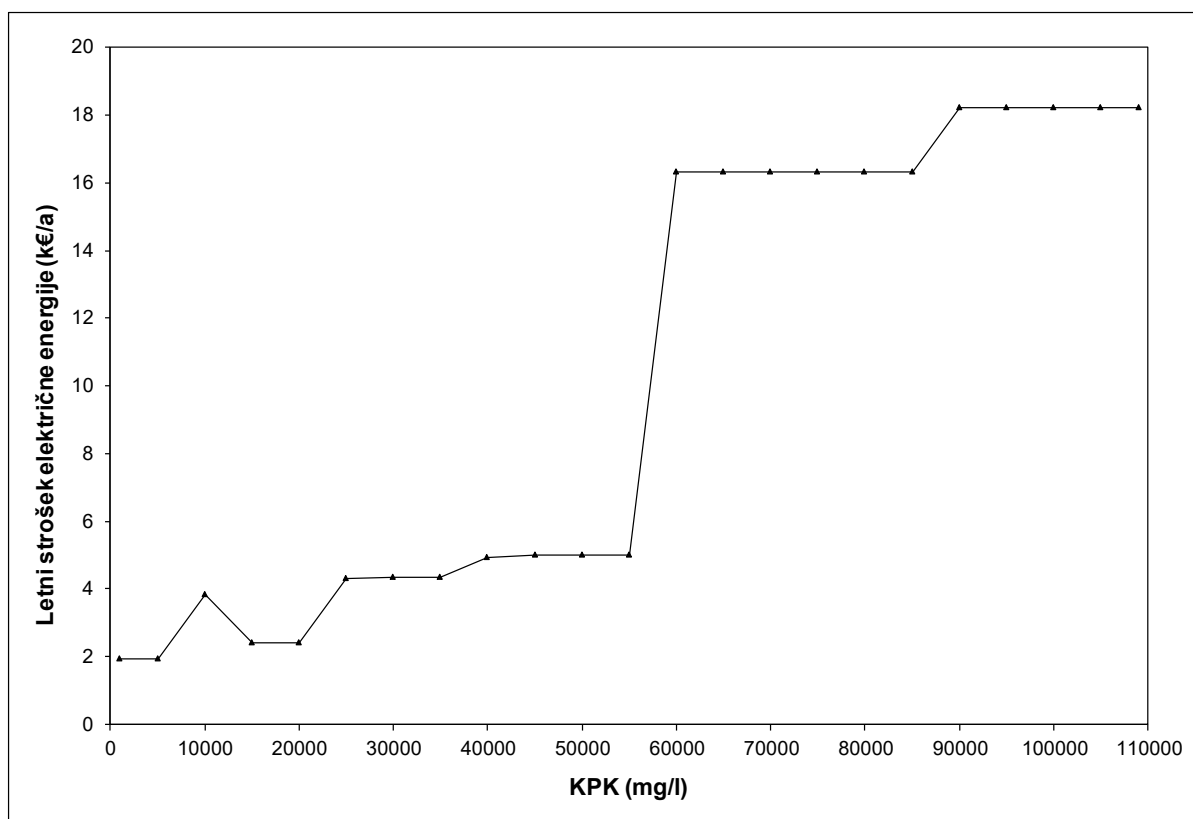


Slika 4-4. Letni dobiček v odvisnosti od naraščajoče vrednosti vhodnega KPK

Na grafičnem prikazu je opazno zmanjševanje letnega dobička z naraščanjem vhodnih vrednosti KPK, kar je posledica uporabe zahtevnejših separacijskih procesov in z njimi povezanih naraščajočih investicijskih in obratovalnih stroškov. Večji padci so opazni na treh nivojih:

1. v sklopu končne obdelave je potrebno dodati biološko čiščenje (BT) – vhodna vrednost KPK znaša 15.000 mg/L,
2. v sklopu vmesne obdelave je potrebno dodati dodatno stopnjo ultrafiltracije (UF2) – vhodna vrednost KPK znaša 40.000 mg/L in

3. v sklopu vmesne obdelave preostale postopke nadomesti uparjanje (VD) – vhodna vrednost KPK znaša 60.000 mg/L.



Slika 4-5. Letni strošek električne energije v odvisnosti od naraščajoče vrednosti vhodnega KPK

Na grafičnem prikazu je opazno povečevanje letnega stroška električne energije z naraščanjem vhodnih vrednosti KPK. Največja sprememba v obliki drastičnega porasta letnega stroška električne energije se zgodi pri vpeljavi uparjanja (VD) v sklop vmesne obdelave pri vhodni vrednosti KPK 60.000 mg/L in je posledica porabe električne energije pri procesu uparjanja.

4.2 Industrijski primer

Podjetje EKO ekoinženiring d.o.o. se v sklopu dejavnosti odpadki ukvarja z zbiranjem in predelavo odpadnih oljnih emulzij (strojne emulzije, ki ne vsebujejo halogenov – klasifikacijska številka 12 01 09*), zaoljenih vod (z oljem onesnažena voda iz naprav za ločevanje olja in vode – klasifikacijska številka 13 05 07*) in vodno pralnih tekočin (klasifikacijska številka 12 03 01*). Za dejavnost zbiranja in predelave odpadkov imajo v podjetju pridobljeno okoljevarstveno dovoljenje.

Odpadne oljne emulzije predstavljajo izrabljene emulzije, ki se v različnih industrijskih procesih obdelave materialov onesnažijo s hidravličnimi olji, trdnimi, predvsem kovinskimi, delci in drugimi snovmi, ki povzročajo spremembe lastnosti OOE do te mere, da le-te ne služijo več primarnim namenom uporabe, kot so mazanje, hlajenje, zmanjševanje trenja in obrabe, korozijska zaščita, pralno sredstvo za čiščenje površine.

Obdelava OOE temelji na fizikalnih postopkih predelave – flotacija, uparjanje in adsorpcija. Celoten tehnološki postopek obdelave OOE je prikazan na sliki 4-6 in podrobneje opisan pod točko 4.2.1 Opis postopka.

Oznake na sliki 4-6:

F1 – mrežasti filter 1

F2 – mrežasti filter 2

F3 – predfilter iz nerjavnega jekla

F4 – vrečasti filter

11 – IBC kontejner

R13 – zbirni rezervoar za OOE

R14 – zbirni rezervoar za očiščene industrijske odpadne vode

R15 – zbirni rezervoar za očiščene industrijske odpadne vode

A – rezervoar (rezervni)

B – rezervoar za izvedbo flotacije

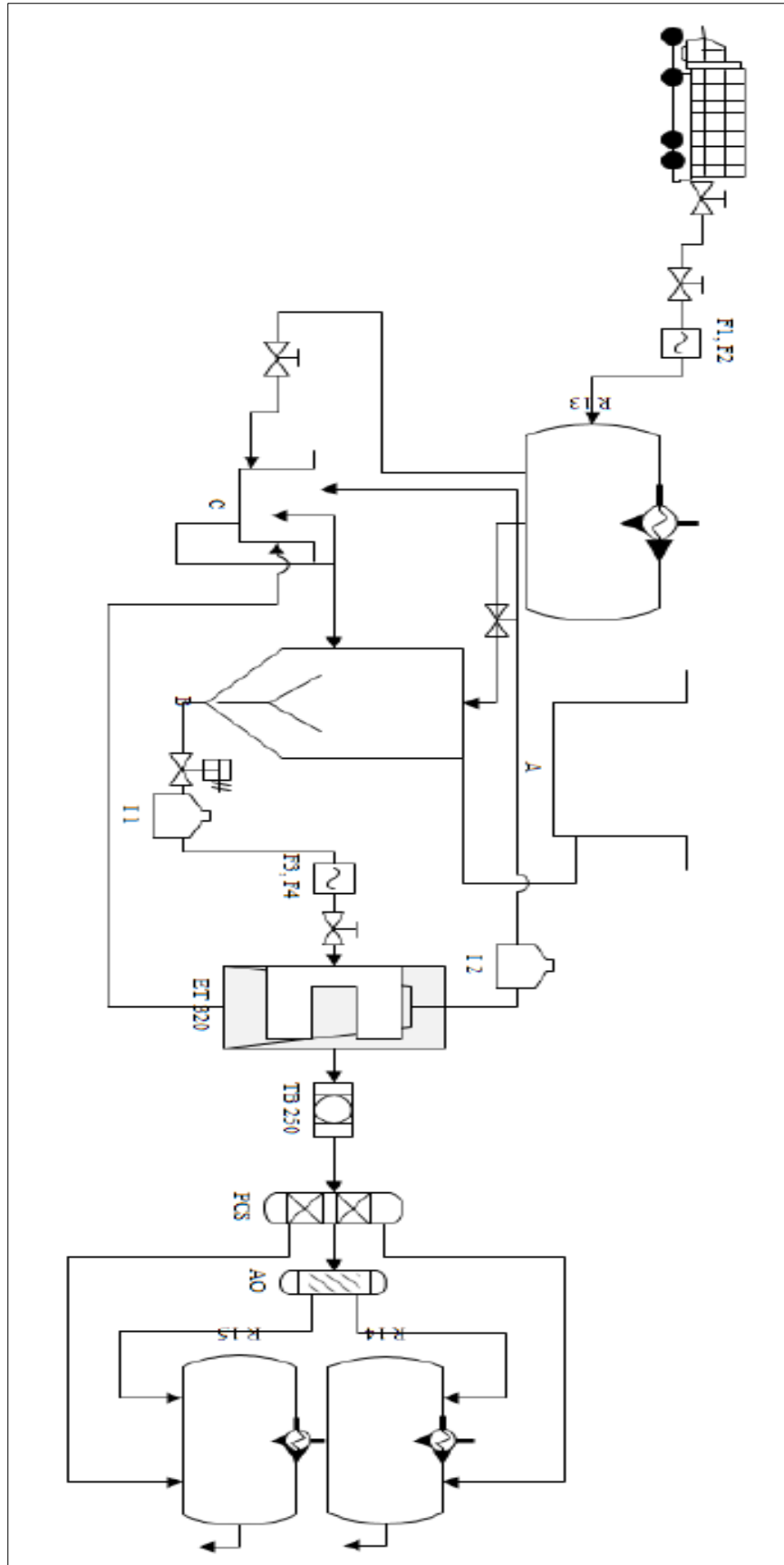
C – rezervoar za zbiranje gošče

ET 320 - uparjalnik

TB 250 – lamelni separator olj

PCS – procesna enota z aktivnim lignitom

AO – kolona z aktivnim ogljem



Slika 4-6. Shema tehnološkega postopka obdelave OOE

4.2.1 Opis postopka

Primarno obdelavo OOE predstavljajo fizikalni separacijski procesi, katerih namen je odstranjevanje trdnih delcev s filtracijo in gravitacijsko separacijo. Tako se pri zaoljenih odpadnih vodah in izrabljenih emulzijah odstranijo večji trdni delci in prosto plavajoča olja, vključno s hidravličnimi olji iz emulzij ali suspenzij.

Zbiranje in transport OOE se izvaja s tovornjakom – cisterno, iz katerega se na zbirni ploščadi na lokaciji obrata za predelavo OOE izvede prečrpavanje OOE preko dveh kovinskih mrežastih filtrov (F1, F2) z različnimi dimenzijami por, ki sta nameščena na zbirni ploščadi. Filtracija, namenjena ločevanju kovinskih in drugih trdnih delcev večjih dimenzij, ki so suspendirani v OOE v tekoči fazi, se izvaja s prečrpavanjem OOE skozi prvi mrežasti mehanski filter z velikostjo por 4 mm do 5 mm ter nadalje skozi drugi mrežasti mehanski filter prostornine 0,5 m³ z velikostjo por 2 mm do 3 mm. Filtra sta opremljena s priklopi, ki omogočajo direktno sklopitev cevi iz cisterne s prvim mehanskim filtrom, kar zagotavlja nemoteno prečrpavanje OOE v sistem za čiščenje OOE in preprečuje neželen izliv OOE v okolje.



Slika 4-7. Rezervoar B

Mehanskima filtroma na zbirni ploščadi sledi zbirni rezervoar (R13) prostornine 30 m³, v katerem se izvaja gravitacijska separacija na osnovi sedimentacije trdnih delcev in ločevanja tekočih faz OOE (prosta olja in zaoljena voda ali emulzija), katerega omogoča razlika v gostoti tekočih faz, ustrezna velikost oljnih kapljic – $D_p \geq 150\mu\text{m}$ in viskoznost. Zbirni rezervoar je posredno ogrevan s toplo vodo iz sistema centralnega ogrevanja, kar ugodno vpliva na gravitacijsko separacijo v rezervoarju. Po končani separaciji oziroma ločitvi posameznih faz se OOE transportira po sistemu v 25 m³ rezervoar z oznako B (slika 4-7), medtem ko se ločena

oljna gošča s trdnimi delci in prosto plavajočimi olji iz rezervoarja R13 prečrpa v 9 m³ rezervoar z oznako C.

Rezervoar B je namenjen za izvedbo postopka flotacije s komprimiranim zrakom, pri katerem se izločijo trdne snovi in tekočine z nizko specifično težo, ki niso emulgirane oziroma v koloidni obliki. Osnova za učinkovito flotacijo oziroma ločitev trdnih snovi in tekočin so drobni plinski mehurčki, ki z vzgonom kontrolirano v obliki aglomeratov plinski mehurček/hidrofobna snov potujejo skozi celotno tekočinsko fazo na površino. Na površini OOE v rezervoarju B se tvori flotat – aerirana pena, ki se odstrani s posnemanjem. Nastala oljna gošča, ki se loči od preostale emulzije, se lahko iz rezervoarja B v rezervoar C odvede nivojsko na treh nivojih (24,4 m³, 11,4 m³ in 1,7 m³).

Preostala emulzija se prečrpava šaržno v uparjalnik MKR ET 320 (slika 4-8) preko IBC kontejnerja 11, ki je namenjen za varnostno regulacijo tlaka v sistemu in zaščitnega sistema za filtracijo – prefilter F3 iz nerjavnega jekla (350 µm velike pore) in vrečasti filter F4 (100 µm velike pore).

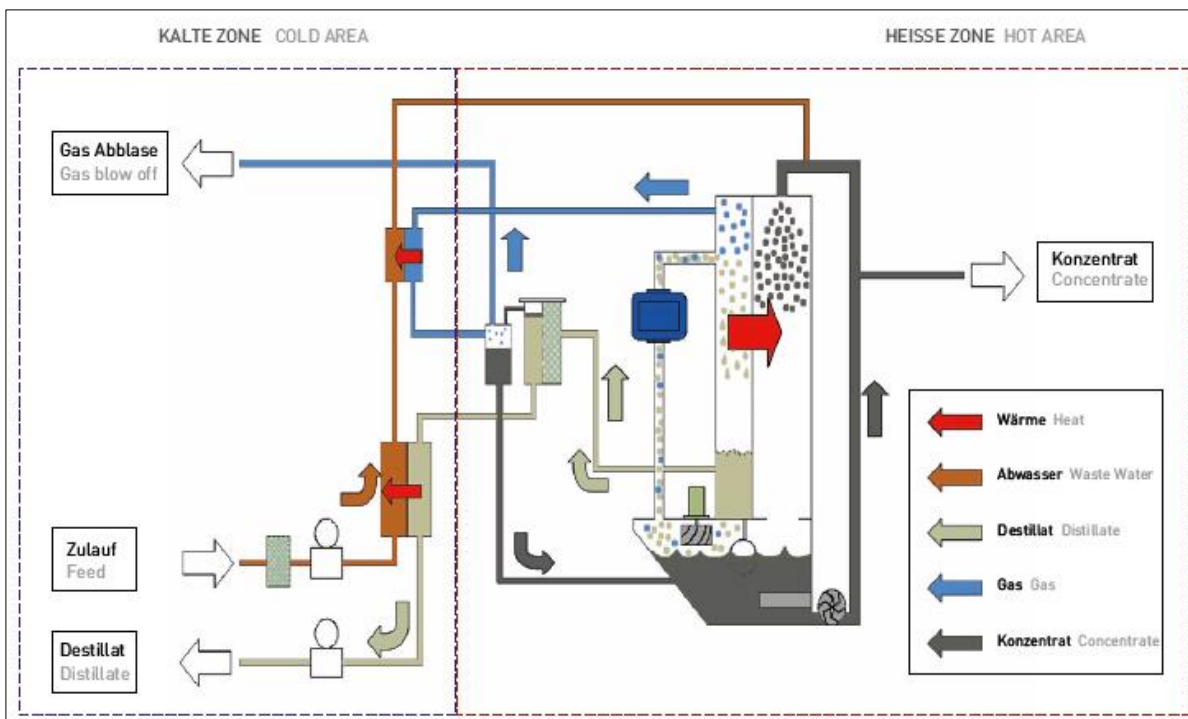


Slika 4-8. Uparjalnik MKR ET

Pri procesu uparjanja (slika 4-9) na uparjalniku MKR ET 320, s kapaciteto predelave 320 l napajalne raztopine na uro, iz OOE, torej predhodno obdelanih odpadnih emulzij, vodno pralnih tekočin in zaoljenih vod, ločujemo koncentrat (oljna gošča) od destilata (vod). Za uspešnost procesa je ključnega pomena visoka toplotna prehodnost, kar se doseže s predhodno obdelavo OOE (odstranitev trdnih delcev in delno olj). Uparjalnik MKR ET 320 je zasnovan na principu učinkovite rabe toplotne energije, potrebne za uparjanje, in je tako opremljen s

specifičnimi grelnimi elementi in tremi toplotnimi izmenjevalci. Učinkoviti rabi energije sledi tudi zasnova procesa, ki omogoča šaržno dovajanje napajalne emulzije in kontinuirno odvajanje koncentrata iz procesnega rezervoarja, kar preprečuje koncentriranje emulzije in zmanjšanje toplotne prehodnosti. Med procesom uparjanja lahko kot posledica vrenja emulzije nastaja pena, ki povzroča težave v parni fazi. Nastanek pene se preprečuje z dodatkom antipenilcev in posebnim mehanskim rotirajočim elementom.

Pri procesu uparjanja nastalo količino koncentrata reguliramo glede na stanje vhodne OOE, pri čemer se giblje delež koncentrata med 3 % in 15 % od celotne količine predelane emulzije. Odvajanje koncentrata je izvedeno avtomatsko po visokotemperaturni povezavi do rezervoarja C, ki je namenjen zbiranju oljne gošče. V rezervoar C se odvajajo tudi hlapi, ki zaradi parnega tlaka ne kondenzirajo in celotna obdelovana količina OOE iz procesnega rezervoarja v primeru samodejne zaustavitve naprave ali v primeru čiščenja uparjalnika. V rezervoarju C se tako zbira odpadna oljna gošča oziroma koncentrat, težje kondenzirajoče komponente in odpadek po čiščenju uparjalnika. V rezervoarju C se s komprimiranim zrakom in vročim koncentratom izvede ločevanje oljne gošče od preostale vodne faze. Le-to se nato odvaja nivojsko na petih različnih nivojih (0 m^3 , $0,5 \text{ m}^3$, $1,5 \text{ m}^3$, $3,0 \text{ m}^3$ in $5,0 \text{ m}^3$) in ponovno vrača v sistem za čiščenje OOE.



Slika 4-9. Procesna shema

Enoti uparjalnika MKR ET 320 sledi lamelni (koalescentni) separator olj TB 250 (slika 4-10), kapacitete do 450 litrov destilata na uro, v katerega se nastali destilat odvaja avtomatsko. Prehajanje destilata čez več paralelno nameščenih plošč z veliko površino, v sklopu lamelnega separatorja, omogoča koalesciranje oljnih kapljic v večje globule. Za ustrezno koalescenco je

potreben laminarni tok, ki zagotovi, da majhne kapljice dosežejo površino posamezne plošče in tvorijo oljni film, ki se postopoma dviga proti površini separatorja, od koder se odvaja v zbirno ročko.



Slika 4-10. TB 250/PCS 500



Slika 4-11. Kolona z aktivnim ogljem

Za dodatno čiščenje destilata lamelnemu separatorju sledi enota PCS 500 (Precision Cleaning System) (sliki 4-10), ki je namenjena terciarnemu čiščenju po principu adsorpcije in biološke razgradnje organskih snovi. Sestavljena je iz dveh komor napolnjenih z "aktivnim" lignitom (HOK). Na površini HOK, ki je primarno namenjen adsorpciji organskih snovi, so naseljene populacije mikroorganizmov, katerih naloga je aerobna razgradnja dela organskih snovi. Stabilno stanje mikroorganizmov in uspešna aerobna razgradnja sta omogočena z vpihovanjem zraka v enoto PCS 500.

Iz enote PCS 500 se odpadna voda preko kolone z aktivnim ogljem (4-11), ki je namenjena končnemu čiščenju destilata za doseganje zakonodajnih zahtev pred izpustom v vodotok, prečrpava v enega od dveh 30 m³ zbirnih rezervoarjev (R14 in R15) za očiščene industrijske odpadne vode.

4.2.2 Rezultati industrijskega primera z diskusijo

Upravljaivec naprave, podjetje EKO ekoinženiring d.o.o., je zavezan, v času obratovanja naprave, zagotoviti izvedbo prvih meritev in obratovalnega monitoringa skladno s predpisi, ki urejajo obravnavano področje.

Pričakovana letna količina odpadne vode znaša 2.200 m³, zato mora upravljaivec naprave v skladu s preglednico 2 iz priloge 1 Pravilnika o prvih meritvah in obratovalnem monitoringu odpadnih voda (Ur.l.RS, št. 94/2014 in 98/2015) [19], po vzpostavitvi stabilnih obratovalnih razmer, zagotoviti izvedbo prvih meritev v obdobju med tremi in devetimi meseci po prvem zagonu naprave. V sklopu prvih meritev je potrebno odvzeti en trenutni vzorec industrijske odpadne vode.

Celoten sistem čiščenja je izveden tako, da je zadoščeno predpisanim normam vezanim na veljavno zakonodajo, torej na Uredbo o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (Ur.l.RS, št. 64/2012, 64/2014 in 98/2015) [20].

Kljub ustreznosti sistema čiščenja, se pred vsakokratnim izpustom prečiščene odpadne vode izvede analiza sledečih parametrov, ki po Uredbi o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (Ur.l.RS, št. 64/2012, 64/2014 in 98/2015) [20] predstavljajo obseg parametrov obratovalnega monitoringa:

- temperatura (T),
- pH,
- neraztopljene snovi,
- usedljive snovi,
- strupenost,
- KPK,
- BPK₅ in
- celotni ogljikovodiki.

4.2.3 Vloga pri izvedbi industrijskega primera

V podjetju EKO ekoinženiring d.o.o. smo se odločili za izvedbo projekta obnovitve in nadgradnje obstoječe naprave ter spremembe posameznih separacijskih procesov v sklopu tehnologije za obdelavo OOE. Obstoječa tehnologija predelave OOE je temeljila na kemijsko mehanski obdelavi OOE z uporabo kemikalij (koagulant in flokulanti).

Izoblikovala se je delovno raziskovalna skupina, katere del sem bil kot tehnični vodja, za izvedbo projekta od idejne zasnove do realizacije. Idejni zasnovi je sledila izvedba študije ustreznosti posameznih tehnologij čiščenja ter odločitev o vrsti posegov v obstoječo napravo in novih separacijskih procesih. Nadaljni postopki so vsebovali kontakte s proizvajalci izbrane opreme, pridobivanje ponudb in izbor najboljšega ponudnika. Sledila je priprava prostora za postavitev novih tehnoloških enot (uparjalnik, PCS, kolona AO, filtri) in obnovitvena dela na rezervoarju B (flotacija). Po dobavi tehnoloških enot se je izvedel zagon novega tehnološkega procesa za obdelavo OOE. Sodeloval sem tudi pri načrtovanju in izvedbi ustreznih meritev.

5 Zaključek

V magistrskem delu smo izvedli optimalno sintezo postopka za čiščenja odpadnih oljnih emulzij za zmanjševanje okoljske obremenitve ob doseganju veljavnih ekoloških standardov in ustrezne ekonomske učinkovitosti.

Uporabili smo superstrukturni pristop. Le ta sestoji iz i) postavitve ustrezne superstrukture, ki jo tvorijo različne separacijske tehnologije, ii) matematičnega modela in iii) reševanja postavljenega matematično optimizacijskega problema.

Superstrukturo smo opisali s tremi glavnimi sklopi različnih postopkov obdelave:

- predobdelava,
- vmesna obdelava in
- končna obdelava.

Predobdelava je sestavljena iz kemijske predobdelave, mehanske predobdelave, kemijsko-mehanske predobdelave in posnemanja. Vmesno obdelavo tvorijo elektrokoagulacija, vakuumsko uparjanje, ultrafiltracija in reverzna osmoza, z možnostjo zaporedne vezave dodatne stopnje ultrafiltracije ali tokovnega obvoda. Končna obdelava vključuje biološko čiščenje ali tokovni obvod neposredno na končni postopek obdelave z adsorpcijo na aktivno oglje. Posamezni členi superstrukture so razdelilniki z enim vtokom in mešalniki z enim iztokom, ki omogočajo izbiro različnih možnosti obdelave v odvisnosti od vhodnih karakteristik odpadnih oljnih emulzij in zahtevane kakovosti odpadne vode.

Problem vključuje tako diskretno (izbor opreme) kot zvezno odločanje (pretoki). Tovrstne probleme matematično opisujemo z uporabo mešano celoštevilске nelinearne ali linearne formulacije. Ker je v našem primeru model linearen, smo razvili mešano celoštevilski linearni programirni (MILP) model.

Za doseganje učinkovitosti čiščenja odpadnih oljnih emulzij smo optimiranje izvajali ob zakonsko predpisani vrednosti parametra KPK – kemijske potrebe po kisiku, katerega mejno vrednost za izpuščanje odpadnih voda v vodotoke smo nastavili na 120 mg/L.

Sintezo postopka čiščenja odpadnih oljnih emulzij smo izvedli ob spreminjanju vrednosti vhodnega KPK med 1.000 in 109.000 mg/L in tako kot rezultate sinteze pridobili rešitve celotne družine najustreznejših kombinacij separacijskih tehnologij za podan razpon vhodnega KPK.

Rezultati optimiranja kažejo, da se z naraščajočimi vrednostmi parametra KPK vhodnega toka povečujejo investicija in obratovalni stroški, vključno s porabo električne energije, kar bistveno vpliva na ekonomsko učinkovitost čiščenja odpadnih oljnih emulzij.

Optimalne rešitve, dobljene iz predlaganega MILP sinteznega modela, kažejo, da lahko odpadne oljne emulzije uspešno obdelamo z celovitim postopkom za obdelavo, ki ga sestavljajo ustrezne kombinacije obstoječih separacijskih tehnologij, ob najvišjem dobičku in najmanjšem vplivu na okolje.

Sintezno metodo smo uspešno aplicirali v podjetju EKO ekoinženiring d.o.o., kjer sem kot tehnični vodja skrbel za izvedbe projekta obnovitve in nadgradnje obstoječe naprave ter spremembe posameznih separacijskih procesov v sklopu tehnologije za obdelavo OOE.

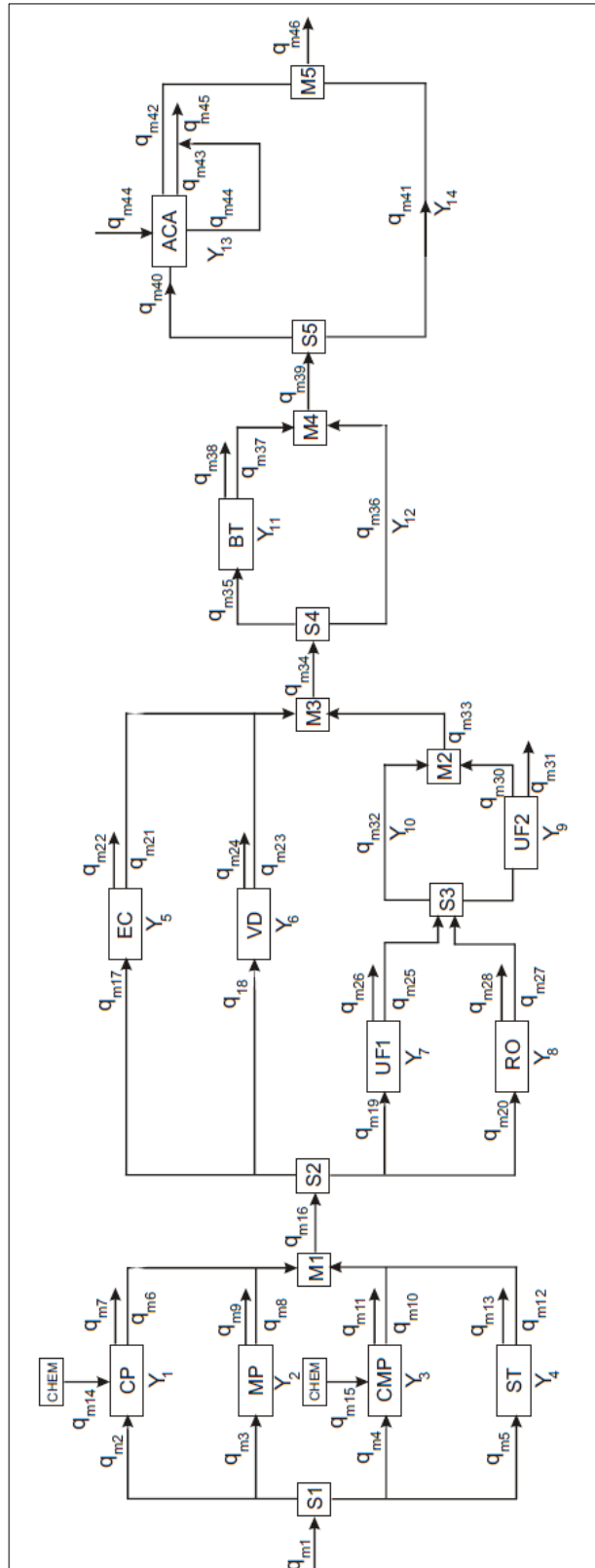
6 Literatura

- [1] Mohammadi T., Esmaelifar A., 2005, Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process, *Journal of Membrane Science* 254, 129-137.
- [2] Ezzati A., Gorouhi E., Mohammadi T., 2005, Separation of water in oil emulsions using microfiltration, *Desalination* 185, 371-382.
- [3] Bensadok K., Belkacem M., Nezzal G., 2007, Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation, *Desalination* 206, 440-448.
- [4] Cañizares P., Martínez F., Jiménez C., Sáez C., Rodrigo M. A., 2008, Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, *Journal of Hazardous Materials* 151, 44-51.
- [5] Vatai G., Koris A., Gaspar I., Tekič M. N., 2009, Ultrafiltration of oil-in-water emulsion: Comparison of ceramic and polymeric membranes, *Desalination and water treatment* 3, 162-168.
- [6] Gutiérrez G., Lobo A., Allende D., Cambiella A., Pazos C., Coca J., Benito J. M., 2008, Influence of Coagulant Salt Addition on the Treatment of Oil-in-Water Emulsions by Centrifugation, Ultrafiltration, and Vacuum Evaporation, *Separation Science and Technology* 43, 1884-1895.
- [7] Gutiérrez G., Benito J. M., Coca J., Pazos C., 2010, Vacuum evaporation of surfactant solutions and oil-in-water emulsions, *The Chemical Engineering Journal* 162, 201-207.
- [8] Gutiérrez G., Cambiella A., Benito J. M., Coca J., 2007, The effect of additives on the treatment of oil-in-water emulsions by vacuum evaporation, *Journal of Hazardous Materials* 144, 649-654.
- [9] Gutiérrez G., Lobo A., Benito J. M., Coca J., Pazos C., 2011, Treatment of a waste oil-in-water emulsion from a copper-rolling process by ultrafiltration and vacuum evaporation, *Journal of Hazardous Materials* 185, 1569-1574.
- [10] Singh V., Purkait M.K., Das C., 2011, Cross-Flow Microfiltration of Industrial Oily Wastewater: Experimental and Theoretical Consideration, *Separation Science and Technology* 46, 1213-1223.
- [11] Matos M., Benito J.M., Cambiella A., Coca J., Pazos C., 2011, Ultrafiltration of activated sludge: Flocculation and membrane fouling, *Desalination* 281, 142-150.
- [12] Coca J., Gutiérrez G., Benito J. M., 2011, Treatment of oily wastewaters, *Water Purification and Management*, 1-55.
- [13] Gutiérrez G., Benito J. M., Coca J., Pazos C., 2014, Evaporation of aqueous dispersed systems and concentrated emulsions formulated with non-ionic surfactants, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 69, 117-128.
- [14] Matos M., Garcia C.F., Suarez M.A., Pazos C., Benito J.M., 2015, Treatment of oil-in-water emulsions by a destabilization/ultrafiltration hybrid process: Statistical analysis of operating parameters, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 59, 116-123.

- [15] Allende D., Pando D., Matos M., Carleos C.E., Pazos C., Benito J.M., 2015, Optimization of a membrane hybrid process for oil-in-water emulsions treatment using Taguchi experimental design, *Desalination and water treatment* 57, 1-10.
- [16] Silva J.R.P., Mercon F., Silva L.F., Cerqueir A.A., Ximango P.B., Marques M.R.C., 2015, Evaluation of electrocoagulation as pre-treatment of oil emulsions, followed by reverse osmosis, *Journal of Water Process Engineering*, 126-135.
- [17] Matos M., Gutiérrez G., Lobo A., Coca J., Pazos C., Benito J.M., 2016, Surfactant effect on the ultrafiltration of oil-in-water emulsions using ceramic membranes, *Journal of Membrane Science* 520, 749-759.
- [18] Kravanja Z., Pintarič Z.N., 2006, Optimiranje procesov (zbrano gradivo), Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru.
- [19] Pravilnik o prvih meritvah in obratovalnem monitoringu odpadnih voda (Ur.l.RS, št. 94/2014 in 98/2015).
- [20] Uredbi o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih voda v vode in javno kanalizacijo (Ur.l.RS, št. 64/2012, 64/2014 in 98/2015).
- [21] Škof G., Novak-Pintarič Z., Kravanja Z., 2012, Synthesis of separation process for waste treatment of oil-in-water emulsions, *Chemical Engineering transactions* 29, 1555-1560.

7 Priloge

7.1 Priloga 1



Slika 7-1. Superstruktura postopka obdelave odpadnih oljnih emulzij

7.2 Priloga 2

Model - GAMS

```
* #####
* ##### FLOWSHEET SYNTHESIS MODEL #####
* #####
```

```
SET S Stream number /1*71/;
```

\$ontext

LEGEND

```
CP - chemical pretreatment
MP - mechanical pretreatment
CMP - chemical mechanical pretreatment
SK - skimming
EC - electrocoagulation
VD - vacuum distillation
MF1 - membrane filtration
RO - reverse osmosis
MF2 - membrane filtration
BT - biological treatment
ACA - active coal adsorption
```

\$offtext

SCALARS

```
EINCOME emulsion income cost in k€ per t /0.1/
*CCOST chemicals cost in k€ per t /0.0073/
CCOST chemicals cost in k€ per t /0.337/
ACCCOST active coal cost in k€ per t /1.86/
ECOST electricity cost in k€ per kWh /0.000111/
EFCOST electricity fix cost in k€ /0.444/
Icp investment cost for CP in k€ /0/
Imp1 investment cost for MP in k€ /0/
Icmp investment cost for CMP in k€ /0/
Isk investment cost for SK in k€ /0/
Iec investment cost for EC in k€ /50/
Ivd investment cost for VD in k€ /180/
Imf1 investment cost for MF1 in k€ /100/
Iro investment cost for RO in k€ /120/
Imf2 investment cost for MF2 in k€ /80/
Ibt investment cost for BT in k€ /50/
Iaca investment cost for ACA in k€ /10/
fcpc consumption of chemicals for CP in t per t /0.022/
fcmpe consumption of chemicals for CMP in t per t /0.022/
rcps formation of sludge for CP in t per t /0.15/
rmps formation of sludge for MP in t per t /0.10/
rcmps formation of sludge for CMP in t per t /0.15/
rsk formation of sludge for SK in t per t /0.05/
frcp removal efficiency of COD for CP /0.30/
frmp removal efficiency of COD for MP /0.15/
frcmp removal efficiency of COD for CMP /0.45/
frsk removal efficiency of COD for SK /0.10/
```


ecp	consumption of electricity for CP in kWh per t /1.7/
emp	consumption of electricity for MP in kWh per t /5.5/
ecmp	consumption of electricity for CMP in kWh per t /7.2/
esk	consumption of electricity for SK in kWh per t /0.5/
recs	formation of sludge for EC in t per t /0.15/
rvds	formation of sludge for VD in t per t /0.08/
rmfs1	formation of sludge for MF1 in t per t /0.20/
rros	formation of sludge for RO in t per t /0.15/
rmfs2	formation of sludge for MF2 in t per t /0.20/
frec	removal efficiency of COD for EC /0.60/
frvd	removal efficiency of COD for VD /0.90/
frmf1	removal efficiency of COD for MF1 /0.63/
fro	removal efficiency of COD for RO /0.70/
frmf2	removal efficiency of COD for MF2 /0.34/
eec	consumption of electricity for EC in kWh per t /0.4/
evd	consumption of electricity for VD in kWh per t /50/
emf1	consumption of electricity for MF1 in kWh per t /3/
ero	consumption of electricity for RO in kWh per t /3/
emf2	consumption of electricity for MF2 in kWh per t /3/
oec	operating costs for EC in k€ per t /0.01/
ovd	operating costs for VD in k€ per t /0.008/
omf1	operating costs for MF1 in k€ per t /0.005/
oro	operating costs for RO in k€ per t /0.005/
omf2	operating costs for MF2 in k€ per t /0.005/
rbts	formation of sludge for BT in t per t /0.10/
frbt	removal efficiency of COD for BT /0.60/
ebt	consumption of electricity for BT in kWh per t /2/
obt	operating costs for BT in k€ per t /0.005/
racas	formation of sludge for ACA in t per t /0.10/
facc	active coal consumption in t per t /0.003/
frac	removal efficiency of COD for ACA /0.95/
sltr	sludge treatment cost k€ per t /0.093/;

POSITIVE VARIABLE

Qm(S)	total flowrate of stream in t per h
EPCP	electricity for CP in KW
EPMP	electricity for MP in KW
EPCMP	electricity for MP in KW
EPSK	electricity for MP in KW
EPEC	electricity for MP in KW
EPVD	electricity for MP in KW
EPMF1	electricity for MP in KW
EPRO	electricity for MP in KW
EPMF2	electricity for MP in KW
EPBT	electricity for MP in KW
COD(S)	chemical oxygen demand mgO ₂ per L
OCEC	operating costs electrocoagulation
OCVD	operating costs vacuum distillation
OCMF1	operating costs membrane filtration 1
OCRO	operating costs reverse osmosis
OCMF2	operating costs membrane filtration 2
OCBT	operating costs biological treatment;

VARIABLE

PROFIT objective variable in k€ per yr;

BINARY VARIABLES

Y1 CP,Y2 MP,Y3 CMP,Y4 ST,Y5 VD,Y6 EC,Y7 UF1,Y8 UF2,Y9 RO,Y10 EC,Y11 UF1,Y12 UF2,Y13 RO,Y14 VD,Y15 UF1,Y16 UF2,Y17 RO,Y18 VD,Y19 EC,Y20 UF2,Y21 RO,Y22 VD,Y23 EC,Y24 UF1,Y25 RO,Y26 VD,Y27 EC,Y28 UF1,Y29 UF2,Y30 AC,Y31,Y32 bypass,Y33,Y34,Y35,Y36,Y37;

EQUATIONS

MT1,MT2,MT3,MT4,MT5,MT6,MT7,MT8,MT9,MT10,MT11,MT12,MT13,MT14,MT15,MT16,MT17,MT18,MT19,MT20, MT21,MT22,MT23,MT24,MT25,MT26,MT27,MT28,MT29,MT30,

MC1,MC2,MC3,MC4,MC5,MC6,MC7,MC8,MC9,MC10,MC11,MC12,MC13,MC14,MC15,MC16,MC17,MC18,MC19,MC20,MC21,MC22,MC23,MC24,MC25,MC26,MC27,MC28,MC29,MC30;

EQUATIONS

E1,E2,E3,E4,E5,E6,E7,E8,E9,E10,E11,E12,E13,E14,E15,E16,E17,E18,E19,E20,E21,E22,E23,E24,E25,E26,E27;

EQUATIONS

LOGSS1_y single-choice splitter1 logical constraints
 LOGSS1_Qm single-choice splitter1 logical constraints
 LOGSS1_COD single-choice splitter1 logical constraints
 MBCP chemical pretreatment CP mass balances
 MBCPC chemical pretreatment CP mass balances - chemicals
 MBCPS chemical pretreatment CP mass balances - sludge
 MBMP mechanical pretreatment CMP mass balances
 MBMPS mechanical pretreatment CMP mass balances - sludge
 MBCMP chemical mechanical pretreatment CMP mass balances
 MBCMPC chemical mechanical pretreatment CMP mass balances - chemicals
 MBCMPS chemical mechanical pretreatment CMP mass balances - sludge
 MBSK skimming SK mass balances
 MBSKS skimming SK mass balances - sludge
 QFEED2UP upper bound for feed2 total flow
 QFEED3UP upper bound for feed3 total flow
 QFEED4UP upper bound for feed4 total flow
 QFEED5UP upper bound for feed5 total flow
 COD2UP upper bound for chemical oxygen demand COD2
 COD3UP upper bound for chemical oxygen demand COD3
 COD4UP upper bound for chemical oxygen demand COD4
 COD5UP upper bound for chemical oxygen demand COD5
 CPOUTCOD6 outlet value for chemical oxygen demand COD6
 MPOUTCOD8 outlet value for chemical oxygen demand COD8
 CMPOUTCOD10 outlet value for chemical oxygen demand COD10
 SKOUTCOD12 outlet value for chemical oxygen demand COD12
 CECP consumption of electricity
 CEMP consumption of electricity
 CECMP consumption of electricity
 CESK consumption of electricity
 MBSM1_Qm mass balance in single-choice mixer1
 MBSM1_COD mass balance in single-choice mixer1
 *-----
 LOGSS2_Y single-choice splitter2 logical constraints

LOGSS2_Qm single-choice splitter2 logical constraints
 LOGSS2_COD single-choice splitter2 logical constraints
 MBEC electrocoagulation EC mass balances
 MBECS electrocoagulation EC mass balances - sludge
 MBVD vacuum distillation VD mass balances
 MBVDS vacuum distillation VD mass balances - sludge
 MBMF1 membrane filtration MF mass balances
 MBMFS1 membrane filtration MF mass balances - sludge
 MBRO reverse osmosis RO mass balances
 MBROS reverse osmosis RO mass balances - sludge
 MBMF2 membrane filtration MF mass balances
 MBMFS2 membrane filtration MF mass balances - sludge
 ECOUTCOD21 outlet value for chemical oxygen demand COD21
 VDOUTCOD23 outlet value for chemical oxygen demand COD23
 MF1OUTCOD25 outlet value for chemical oxygen demand COD25
 ROOUTCOD27 outlet value for chemical oxygen demand COD27
 MF2OUTCOD30 outlet value for chemical oxygen demand COD30
 CEEC consumption of electricity
 CEVD consumption of electricity
 CEMF1 consumption of electricity
 CERO consumption of electricity
 CEMF2 consumption of electricity
 OCECeq operating costs for EC
 OCVDeq operating costs for VD
 OCMF1eq operating costs for MF1
 OCROeq operating costs for RO
 OCMF2eq operating costs for MF2
 *-----
 *-----
 LOGSS5_Y single-choice splitter5 logical constraints
 MBS5 mass balance in splitter5
 MBS5_COD mass balance in splitter5
 QFEED40UP upper bound for feed40 total flow
 COD40UP upper bound for chemical oxygen demand COD40
 QFEED41UP upper bound for feed41 total flow
 COD41UP upper bound for chemical oxygen demand COD41
 MBACA active coal adsorption ACA mass balances
 MBACAS active coal adsorption ACA mass balances - sludge
 ACAOUTCOD42 outlet value for chemical oxygen demand COD42
 CC coal mass consumption
 UC used coal outlet
 MBSM5_Qm mass balance in single-choice mixer5
 MBSM5_COD mass balance in single-choice mixer5
 QFEED39UP upper bound for feed39 total flow
 COD39UP upper bound for chemical oxygen demand COD39
 SLUDGE TOTAL SLUDGE
 OBJ PROFIT;
 *-----
 * S1
 LOGSS1_Y.. $Y1+Y2+Y3+Y4=E=1$;
 LOGSS1_Qm.. $Qm('2')+Qm('3')+Qm('4')+Qm('5')=E=Qm('1')$;
 LOGSS1_COD.. $COD('2')+COD('3')+COD('4')+COD('5')=E=COD('1')$;

*chemical pretreatment CP mass balances

$$\text{MBCP}.. \text{Qm}('2') + \text{Qm}('14') = \text{E} = \text{Qm}('6') + \text{Qm}('7');$$

$$\text{MBCPC}.. \text{Qm}('14') = \text{E} = \text{fcpc} * \text{Qm}('2');$$

$$\text{MBCPS}.. \text{Qm}('7') = \text{E} = \text{rcps} * (\text{Qm}('2') + \text{Qm}('14'));$$

*upper bound for feed2 total flow

$$\text{QFEED2UP}.. \text{Qm}('2') = \text{L} = \text{Qm}.\text{UP}('2') * \text{Y1};$$

*CP outlet COD

$$\text{CPOUTCOD6}.. \text{COD}('6') = \text{E} = (1 - \text{frcp}) * \text{COD}('2');$$

*upper bound for COD2

$$\text{COD2UP}.. \text{COD}('2') = \text{L} = \text{COD}.\text{UP}('2') * \text{Y1};$$

*CP consumption of electricity

$$\text{CECP}.. \text{EPCP} = \text{E} = \text{ecp} * (\text{Qm}('2') + \text{Qm}('14'));$$

*-----

*mechanical pretreatment MP mass balances

$$\text{MBMP}.. \text{Qm}('3') = \text{E} = \text{Qm}('8') + \text{Qm}('9');$$

$$\text{MBMPS}.. \text{Qm}('9') = \text{E} = \text{rmps} * \text{Qm}('3');$$

*upper bound for feed3 total flow

$$\text{QFEED3UP}.. \text{Qm}('3') = \text{L} = \text{Qm}.\text{UP}('3') * \text{Y2};$$

*MP outlet COD

$$\text{MPOUTCOD8}.. \text{COD}('8') = \text{E} = (1 - \text{frmp}) * \text{COD}('3');$$

*upper bound for COD3

$$\text{COD3UP}.. \text{COD}('3') = \text{L} = \text{COD}.\text{UP}('3') * \text{Y2};$$

*MP consumption of electricity

$$\text{CEMP}.. \text{EPMP} = \text{E} = \text{ecp} * \text{Qm}('3');$$

*-----

*chemical mechanical pretreatment CMP mass balances

$$\text{MBCMP}.. \text{Qm}('4') + \text{Qm}('15') = \text{E} = \text{Qm}('10') + \text{Qm}('11');$$

$$\text{MBCMPC}.. \text{Qm}('15') = \text{E} = \text{fcmpc} * \text{Qm}('4');$$

$$\text{MBCMPS}.. \text{Qm}('11') = \text{E} = \text{rcmps} * (\text{Qm}('4') + \text{Qm}('15'));$$

*upper bound for feed4 total flow

$$\text{QFEED4UP}.. \text{Qm}('4') = \text{L} = \text{Qm}.\text{UP}('4') * \text{Y3};$$

*CMP outlet COD

$$\text{CMPOUTCOD10}.. \text{COD}('10') = \text{E} = (1 - \text{frcmp}) * \text{COD}('4');$$

*upper bound for COD4

$$\text{COD4UP}.. \text{COD}('4') = \text{L} = \text{COD}.\text{UP}('4') * \text{Y3};$$

*CMP consumption of electricity

$$\text{CECMP}.. \text{EPCMP} = \text{E} = \text{ecmp} * (\text{Qm}('4') + \text{Qm}('15'));$$

*-----

*skimming ST mass balances

$$\text{MBSK}.. \text{Qm}('5') = \text{E} = \text{Qm}('12') + \text{Qm}('13');$$

$$\text{MBSKS}.. \text{Qm}('13') = \text{E} = \text{rsks} * \text{Qm}('5');$$

*upper bound for feed5 total flow

$$QFEED5UP.. Qm('5')=L=Qm.UP('5')*Y4;$$

*ST outlet COD

$$SKOUTCOD12.. COD('12')=E=(1-frsk)*COD('5');$$

*upper bound for COD5

$$COD5UP.. COD('5')=L=COD.UP('5')*Y4;$$

*ST consumption of electricity

$$CESK.. EPSK=E=esk*Qm('5');$$

*-----

* M1

$$MBSM1_Qm.. Qm('6')+Qm('8')+Qm('10')+Qm('12')=E=Qm('16');$$

$$MBSM1_COD.. COD('6')+COD('8')+COD('10')+COD('12')=E=COD('16');$$

* S2

$$LOGSS2_Y.. Y5+Y6+Y7+Y8+Y9+Y32=E=1;$$

$$LOGSS2_Qm.. Qm('16')=E=Qm('17')+Qm('18')+Qm('19')+Qm('20')+Qm('21')+Qm('70');$$

$$LOGSS2_COD.. COD('16')=E=COD('17')+COD('18')+COD('19')+COD('20')+COD('21')+COD('70');$$

*-----

*M2

$$E1.. Qm('17')+Qm('36')+Qm('40')+Qm('44')+Qm('48')=E=Qm('22');$$

$$E2.. COD('17')+COD('36')+COD('40')+COD('44')+COD('48')=E=COD('22');$$

*M3

$$E3.. Qm('18')+Qm('32')+Qm('41')+Qm('45')+Qm('49')=E=Qm('23');$$

$$E4.. COD('18')+COD('32')+COD('41')+COD('45')+COD('49')=E=COD('23');$$

*M4

$$E5.. Qm('19')+Qm('33')+Qm('37')+Qm('46')+Qm('50')=E=Qm('24');$$

$$E6.. COD('19')+COD('33')+COD('37')+COD('46')+COD('50')=E=COD('24');$$

*M5

$$E7.. Qm('20')+Qm('34')+Qm('38')+Qm('42')+Qm('51')=E=Qm('25');$$

$$E8.. COD('20')+COD('34')+COD('38')+COD('42')+COD('51')=E=COD('25');$$

*M6

$$E9.. Qm('21')+Qm('35')+Qm('39')+Qm('43')+Qm('47')=E=Qm('26');$$

$$E10.. COD('21')+COD('35')+COD('39')+COD('43')+COD('47')=E=COD('26');$$

*S3

$$E11.. Qm('27')=E=Qm('32')+Qm('33')+Qm('34')+Qm('35')+Qm('52');$$

$$E12.. COD('27')=E=COD('32')+COD('33')+COD('34')+COD('35')+COD('52');$$

$$E13.. 1=G=Y10+Y11+Y12+Y13+Y33;$$

*S4

$$E14.. Qm('28')=E=Qm('36')+Qm('37')+Qm('38')+Qm('39')+Qm('53');$$

$$E15.. COD('28')=E=COD('36')+COD('37')+COD('38')+COD('39')+COD('53');$$

$$E16.. 1=G=Y14+Y15+Y16+Y17+Y34;$$

*S5

$$E17.. Qm('29') = E = Qm('40') + Qm('41') + Qm('42') + Qm('43') + Qm('54');$$

$$E18.. COD('29') = E = COD('40') + COD('41') + COD('42') + COD('43') + COD('54');$$

$$E19.. 1 = G = Y18 + Y19 + Y20 + Y21 + Y35;$$

*S6

$$E20.. Qm('30') = E = Qm('44') + Qm('45') + Qm('46') + Qm('47') + Qm('55');$$

$$E21.. COD('30') = E = COD('44') + COD('45') + COD('46') + COD('47') + COD('55');$$

$$E22.. 1 = G = Y22 + Y23 + Y24 + Y25 + Y36;$$

*S7

$$E23.. Qm('31') = E = Qm('48') + Qm('49') + Qm('50') + Qm('51') + Qm('56');$$

$$E24.. COD('31') = E = COD('48') + COD('49') + COD('50') + COD('51') + COD('56');$$

$$E25.. 1 = G = Y26 + Y27 + Y28 + Y29 + Y37;$$

EQUATIONS LL1,LL2,LL3,LL4,LL5;

$$LL1.. Y5 + Y14 + Y18 + Y22 + Y26 = E = Y10 + Y11 + Y12 + Y13 + Y33;$$

$$LL2.. Y6 + Y10 + Y19 + Y23 + Y27 = E = Y14 + Y15 + Y16 + Y17 + Y34;$$

$$LL3.. Y7 + Y11 + Y15 + Y24 + Y28 = E = Y18 + Y19 + Y20 + Y21 + Y35;$$

$$LL4.. Y8 + Y12 + Y16 + Y20 + Y29 = E = Y22 + Y23 + Y24 + Y25 + Y36;$$

$$LL5.. Y9 + Y13 + Y17 + Y21 + Y25 = E = Y26 + Y27 + Y28 + Y29 + Y37;$$

*M7

$$E26.. Qm('52') + Qm('53') + Qm('54') + Qm('55') + Qm('56') + Qm('70') = E = Qm('57');$$

$$E27.. COD('52') + COD('53') + COD('54') + COD('55') + COD('56') + COD('70') = E = COD('57');$$

*-----

*vacuum distillation VD mass balances

$$MBVD.. Qm('22') = E = Qm('27') + Qm('65');$$

$$MBVDS.. Qm('65') = E = rvd * Qm('22');$$

*VD outlet COD

$$VDOUTCOD23.. COD('27') = E = (1 - frvd) * COD('22');$$

*VD consumption of electricity

$$CEVD.. EPVD = E = evd * Qm('22');$$

*operating costs for VD

$$OCVDeq.. OCVD = E = ovd * Qm('22');$$

*-----

*electrocoagulation EC mass balances

$$MBEC.. Qm('23') = E = Qm('28') + Qm('66');$$

$$MBECS.. Qm('66') = E = recs * Qm('23');$$

*EC outlet COD

$$ECOUTCOD21.. COD('28') = E = (1 - frec) * COD('23');$$

*EC consumption of electricity

$$CEEC.. EPEC = E = eec * Qm('23');$$

*operating costs for EC

$$\text{OCECeq. } \text{OCEC} = E = \text{oec} * \text{Qm}('23');$$

*-----

*membrane filtration UF1 mass balances

$$\text{MBMF1. } \text{Qm}('24') = E = \text{Qm}('29') + \text{Qm}('67');$$

$$\text{MBMFS1. } \text{Qm}('67') = E = \text{rmfs1} * \text{Qm}('24');$$

*UF1 outlet COD

$$\text{MF1OUTCOD25. } \text{COD}('29') = E = (1 - \text{frmf1}) * \text{COD}('24');$$

*UF1 consumption of electricity

$$\text{CEMF1. } \text{EPMF1} = E = \text{emf1} * \text{Qm}('24');$$

*operating costs for UF1

$$\text{OCMF1eq. } \text{OCMF1} = E = \text{omf1} * \text{Qm}('24');$$

*-----

*membrane filtration UF2 mass balances

$$\text{MBMF2. } \text{Qm}('25') = E = \text{Qm}('30') + \text{Qm}('68');$$

$$\text{MBMFS2. } \text{Qm}('68') = E = \text{rmfs2} * \text{Qm}('25');$$

*UF2 outlet COD

$$\text{MF2OUTCOD30. } \text{COD}('30') = E = (1 - \text{frmf2}) * \text{COD}('25');$$

*UF2 consumption of electricity

$$\text{CEMF2. } \text{EPMF2} = E = \text{emf2} * \text{Qm}('25');$$

*operating costs for UF2

$$\text{OCMF2eq. } \text{OCMF2} = E = \text{omf2} * \text{Qm}('25');$$

*-----

*reverse osmosis RO mass balances

$$\text{MBRO. } \text{Qm}('26') = E = \text{Qm}('31') + \text{Qm}('69');$$

$$\text{MBROS. } \text{Qm}('69') = E = \text{rros} * \text{Qm}('26');$$

*RO outlet COD

$$\text{ROOUTCOD27. } \text{COD}('31') = E = (1 - \text{frro}) * \text{COD}('26');$$

*RO consumption of electricity

$$\text{CERO. } \text{EPRO} = E = \text{ero} * \text{Qm}('26');$$

*operating costs for RO

$$\text{OCROeq. } \text{OCRO} = E = \text{oro} * \text{Qm}('26');$$

* bypass

$$\text{QFEED41UP. } \text{Qm}('70') = L = \text{Qm.UP}('70') * \text{Y32};$$

$$\text{COD41UP. } \text{COD}('70') = L = \text{COD.UP}('70') * \text{Y32};$$

*-----

* S8

$$\text{LOGSS5_Y. } \text{Y30} + \text{Y31} = E = 1;$$

$$\text{MBS5. } \text{Qm}('57') = E = \text{Qm}('58') + \text{Qm}('59');$$

$$\text{MBS5_COD. } \text{COD}('57') = E = \text{COD}('58') + \text{COD}('59');$$

```

*-----

*active coal adsorption ACA mass balances
MBACA.. Qm('58')=E=Qm('60')+Qm('61');
MBACAS.. Qm('61')=E=racas*Qm('58');

**ACA outlet COD
ACAOUTCOD42.. COD('60')=E=(1-fraca)*COD('58');

*upper bound for feed38 total flow
QFEED40UP.. Qm('58')=L=Qm.UP('58')*Y30;
COD40UP.. COD('58')=L=COD.UP('58')*Y30;

** coal consumption
CC.. Qm('62')=E=facc*Qm('58');

** used coal outlet
UC.. Qm('63')=E=Qm('61')+Qm('62');

* bypass
QFEED39UP.. Qm('59')=L=Qm.UP('59')*Y31;
COD39UP.. COD('59')=L=COD.UP('59')*Y31;
*-----

* M8
MBSM5_Qm.. Qm('59')+Qm('60')=E=Qm('64');
MBSM5_COD.. COD('59')+COD('60')=E=COD('64');

*-----

SLUDGE.. Qm('71') =E=Qm('7')+Qm('11');
*-----

* MEJE NA TOKOVIH
MT1.. Qm('17') =L= Qm.UP('17')*Y5;
MC1.. COD('17')=L= COD.UP('17')*Y5;

MT2.. Qm('18') =L= Qm.UP('18')*Y6;
MC2.. COD('18')=L= COD.UP('18')*Y6;

MT3.. Qm('19') =L= Qm.UP('19')*Y7;
MC3.. COD('19')=L= COD.UP('19')*Y7;

MT4.. Qm('20') =L= Qm.UP('20')*Y8;
MC4.. COD('20')=L= COD.UP('20')*Y8;

MT5.. Qm('21') =L= Qm.UP('21')*Y9;
MC5.. COD('21')=L= COD.UP('21')*Y9;

MT6.. Qm('32') =L= Qm.UP('32')*Y10;
MC6.. COD('32')=L= COD.UP('32')*Y10;

MT7.. Qm('33') =L= Qm.UP('33')*Y11;
MC7.. COD('33')=L= COD.UP('33')*Y11;

```


MT8.. $Q_m('34') = L = Q_m.UP('34') * Y_{12}$;
MC8.. $COD('34') = L = COD.UP('34') * Y_{12}$;

MT9.. $Q_m('35') = L = Q_m.UP('35') * Y_{13}$;
MC9.. $COD('35') = L = COD.UP('35') * Y_{13}$;

MT10.. $Q_m('36') = L = Q_m.UP('36') * Y_{14}$;
MC10.. $COD('36') = L = COD.UP('36') * Y_{14}$;

MT11.. $Q_m('37') = L = Q_m.UP('37') * Y_{15}$;
MC11.. $COD('37') = L = COD.UP('37') * Y_{15}$;

MT12.. $Q_m('38') = L = Q_m.UP('38') * Y_{16}$;
MC12.. $COD('38') = L = COD.UP('38') * Y_{16}$;

MT13.. $Q_m('39') = L = Q_m.UP('39') * Y_{17}$;
MC13.. $COD('39') = L = COD.UP('39') * Y_{17}$;

MT14.. $Q_m('40') = L = Q_m.UP('40') * Y_{18}$;
MC14.. $COD('40') = L = COD.UP('40') * Y_{18}$;

MT15.. $Q_m('41') = L = Q_m.UP('41') * Y_{19}$;
MC15.. $COD('41') = L = COD.UP('41') * Y_{19}$;

MT16.. $Q_m('42') = L = Q_m.UP('42') * Y_{20}$;
MC16.. $COD('42') = L = COD.UP('42') * Y_{20}$;

MT17.. $Q_m('43') = L = Q_m.UP('43') * Y_{21}$;
MC17.. $COD('43') = L = COD.UP('43') * Y_{21}$;

MT18.. $Q_m('44') = L = Q_m.UP('44') * Y_{22}$;
MC18.. $COD('44') = L = COD.UP('44') * Y_{22}$;

MT19.. $Q_m('45') = L = Q_m.UP('45') * Y_{23}$;
MC19.. $COD('45') = L = COD.UP('45') * Y_{23}$;

MT20.. $Q_m('46') = L = Q_m.UP('46') * Y_{24}$;
MC20.. $COD('46') = L = COD.UP('46') * Y_{24}$;

MT21.. $Q_m('47') = L = Q_m.UP('47') * Y_{25}$;
MC21.. $COD('47') = L = COD.UP('47') * Y_{25}$;

MT22.. $Q_m('48') = L = Q_m.UP('48') * Y_{26}$;
MC22.. $COD('48') = L = COD.UP('48') * Y_{26}$;

MT23.. $Q_m('49') = L = Q_m.UP('49') * Y_{27}$;
MC23.. $COD('49') = L = COD.UP('49') * Y_{27}$;

MT24.. $Q_m('50') = L = Q_m.UP('50') * Y_{28}$;
MC24.. $COD('50') = L = COD.UP('50') * Y_{28}$;

MT25.. $Q_m('51') = L = Q_m.UP('51') * Y_{29}$;
MC25.. $COD('51') = L = COD.UP('51') * Y_{29}$;

MT26.. $Qm('52') = L = Qm.UP('52') * Y33;$
 MC26.. $COD('52') = L = COD.UP('52') * Y33;$

MT27.. $Qm('53') = L = Qm.UP('53') * Y34;$
 MC27.. $COD('53') = L = COD.UP('53') * Y34;$

MT28.. $Qm('54') = L = Qm.UP('54') * Y35;$
 MC28.. $COD('54') = L = COD.UP('54') * Y35;$

MT29.. $Qm('55') = L = Qm.UP('55') * Y36;$
 MC29.. $COD('55') = L = COD.UP('55') * Y36;$

MT30.. $Qm('56') = L = Qm.UP('56') * Y37;$
 MC30.. $COD('56') = L = COD.UP('56') * Y37;$

*objective function

OBJ.. PROFIT=E=

*emulsion income

$Qm('1') * EINCOME * 1800$

*chemicals cost

$-Qm('14') * CCOST * 1800$

$-Qm('15') * CCOST * 1800$

*active coal cost

$-Qm('62') * ACCOST * 1800$

*electricity cost

$-(EPCP+EPMP+EPCMP+EPSK+EPEC+EPVD+EPMF1+EPRO+EPMF2+EPBT) * ECOST * 1800 + EFCOST$

* OPERATION COST- $(OCEC+OCVD+OCMF1+OCRO+OCMF2+OCBT) * 1800$

*investment cost - annual depreciation

$-(Icp * Y1 + Imp1 * Y2 + Icmp * Y3 + Isk * Y4) / 10$

$-(Iec * (Y14 + Y15 + Y16 + Y17 + Y34) + Imf1 * (Y18 + Y19 + Y20 + Y21 + Y35) + Iro * (Y26 + Y27 + Y28 + Y29 + Y37) + Imf2 * (Y22 + Y23 + Y24 + Y25 + Y36) + Ivd * (Y10 + Y11 + Y12 + Y13 + Y33)) / 10$

$-(Iaca * Y30) / 10$

*sludge treatment cost

$-Qm('71') * 0.54 * sltr * 1800;$

MODEL FLOW /ALL/;

*upper bounds

$Qm.FX('1') = 1.7;$

$Qm.up(s) = 1.7;$

$Qm.l(S) = 1.7;$

$COD.FX('1') = 9500;$

COD.UP(S) = 180000;
 COD.UP('23') = 50000; # EC največji možni vstopni KPK
 COD.UP('24') = 25000; # UF1
 COD.UP('26') = 20000; # RO
 COD.UP('25') = 25000; # UF2
 COD.UP('22') = 80000; # VD
 COD.UP('64') = 120; # effluent

*testing other than optimal options

*y1.fx = 1;
 *y5.fx = 0;
 *y6.fx = 0;
 *y9.fx = 0;
 y13.fx = 0;

OPTION OPTCR= 0;

*OPTION minlp = baron;

*OPTION minlp = dicopt;

*option nlp = conopt;

SOLVE FLOW MAXIMIZING PROFIT USING miP;

DISPLAY PROFIT.L;

display qm.l;

display y1.l, y2.l, y3.l, y4.l;

display y5.l, y14.l, y18.l, y22.l, y26.l;

display y6.l, y10.l, y19.l, y23.l, y27.l;

display y7.l, y11.l, y15.l, y24.l, y28.l;

display y8.l, y12.l, y16.l, y20.l, y29.l;

display y9.l, y13.l, y17.l, y21.l, y25.l;

display y32.l;

display y30.l, y31.l;

*\$ontext

parameters PRIH, kemikalije, AKOG, ELEKTR, OBRAT, INVEST, sltreat, PROF, vhdokpk, izhdokpk;

kemikalije = Qm.l('14')*CCOST*1800+Qm.l('15')*CCOST*1800;

PRIH = Qm.L('1')*EINCOME*1800;

AKOG = Qm.l('62')*ACCOST*1800;

ELEKTR = ((EPCP.l+EPMP.l+EPCMP.l+EPSK.l+EPEC.l+EPVD.l+EPMF1.l+EPRO.l+EPMF2.l)
 *ECOST*1800+EFCOST) ;

OBRAT = (OCEC.l+OCVD.l+OCMF1.l+OCRO.l+OCMF2.l)*1800;

INVEST = (Icp*Y1.l+Imp1*Y2.l+Icmp*Y3.l+Isk*Y4.l)/10+(Iec*(Y14.l+Y15.l+Y16.l+Y17.l+Y34.l)+
 Imf1*(Y18.l+Y19.l+Y20.l+Y21.l+Y35.l)+Iro*(Y26.l+Y27.l+Y28.l+Y29.l+Y37.l)+
 Imf2*(Y22.l+Y23.l+Y24.l+Y25.l+Y36.l)+
 Ivd*(Y10.l+Y11.l+Y12.l+Y13.l+Y33.l)/10+(Iaca*Y30.l)/10;

SLTREAT = Qm.L('71')*0.45*sltr*1800;

PROF = PRIH-kemikalije- AKOG- ELEKTR- OBRAT- SLTREAT-INVEST;

Vhodkpk = COD.l('1');

Izhodkpk = COD.l('64');

display PRIH, kemikalije, AKOG, ELEKTR, OBRAT, INVEST, SLTREAT, PROF;

*\$ontext

FILE RES1 /C:\\Users\\EKOLID\\Documents\\gamsdir\\projdir\\Rezultati.txt/;

PUT RES1; RES1.ND = 2; RES1.NJ = 2;

RES1.ND = 3;

PUT RES1 vhodkpk/

PUT RES1 izhodkpk/

PUT RES1 Profit.l/

PUT RES1 kemikalije/

PUT RES1 akog/

PUT RES1 elektr/

PUT RES1 obrat/

PUT RES1 sltreat/

PUT RES1 invest/

*\$offtext

DISPLAY COD.L;

OPTION DECIMALS=4;

DISPLAY QM.L;

Solution report – GAMS

General Algebraic Modeling System
 Solution Report SOLVE FLOW Using MIP From line 612

SOLVE SUMMARY

MODEL FLOW	OBJECTIVE PROFIT
TYPE MIP	DIRECTION MAXIMIZE
SOLVER CPLEX	FROM LINE 612

**** SOLVER STATUS	1 Normal Completion
**** MODEL STATUS	1 Optimal
**** OBJECTIVE VALUE	249.7067

RESOURCE USAGE, LIMIT	0.109	1000.000
ITERATION COUNT, LIMIT	1310	2000000000

IBM ILOG CPLEX 24.7.1 r56632 Released Mar 14, 2016 WEI x86 64bit/MS Windows
 Cplex 12.6.3.0

Space for names approximately 0.00 Mb
 Use option 'names no' to turn use of names off
 MIP status(101): integer optimal solution
 Cplex Time: 0.09sec (det. 43.40 ticks)
 Fixing integer variables, and solving final LP...
 Fixed MIP status(1): optimal
 Cplex Time: 0.00sec (det. 0.14 ticks)
 Proven optimal solution.

MIP Solution:	249.706746	(1310 iterations, 79 nodes)
Final Solve:	249.706746	(0 iterations)

Best possible:	249.706746
Absolute gap:	0.000000
Relative gap:	0.000000

		LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
EQU	MT1	-INF	.	.	23.707
EQU	MT2	-INF	.	.	23.707
EQU	MT3	-INF	.	.	6.072
EQU	MT4	-INF	-0.170	.	.
EQU	MT5	-INF	.	.	23.707
EQU	MT6	-INF	.	.	.
EQU	MT7	-INF	.	.	.
EQU	MT8	-INF	.	.	.
EQU	MT9	-INF	.	.	.
EQU	MT10	-INF	.	.	.
EQU	MT11	-INF	.	.	.
EQU	MT12	-INF	.	.	.
EQU	MT13	-INF	.	.	.
EQU	MT14	-INF	.	.	10.044
EQU	MT15	-INF	.	.	10.044
EQU	MT16	-INF	.	.	.

		LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
EQU	MT17	-INF	.	.	10.044
EQU	MT18	-INF	.	.	17.635
EQU	MT19	-INF	.	.	17.635
EQU	MT20	-INF	-0.476	.	.
EQU	MT21	-INF	.	.	17.635
EQU	MT22	-INF	.	.	.
EQU	MT23	-INF	.	.	.
EQU	MT24	-INF	.	.	.
EQU	MT25	-INF	.	.	.
EQU	MT26	-INF	.	.	.
EQU	MT27	-INF	.	.	.
EQU	MT28	-INF	-0.721	.	.
EQU	MT29	-INF	.	.	7.591
EQU	MT30	-INF	.	.	.
EQU	MC1	-INF	.	.	.
EQU	MC2	-INF	.	.	.
EQU	MC3	-INF	.	.	.
EQU	MC4	-INF	-1,72E+05	.	.
EQU	MC5	-INF	.	.	.
EQU	MC6	-INF	.	.	.
EQU	MC7	-INF	.	.	.
EQU	MC8	-INF	.	.	.
EQU	MC9	-INF	.	.	.
EQU	MC10	-INF	.	.	.
EQU	MC11	-INF	.	.	.
EQU	MC12	-INF	.	.	.
EQU	MC13	-INF	.	.	.
EQU	MC14	-INF	.	.	.
EQU	MC15	-INF	.	.	.
EQU	MC16	-INF	.	.	.
EQU	MC17	-INF	.	.	.
EQU	MC18	-INF	.	.	.
EQU	MC19	-INF	.	.	.
EQU	MC20	-INF	-1,75E+05	.	.
EQU	MC21	-INF	.	.	.
EQU	MC22	-INF	.	.	.
EQU	MC23	-INF	.	.	.
EQU	MC24	-INF	.	.	.
EQU	MC25	-INF	.	.	.
EQU	MC26	-INF	.	.	.
EQU	MC27	-INF	.	.	.
EQU	MC28	-INF	-1,78E+05	.	.
EQU	MC29	-INF	.	.	.
EQU	MC30	-INF	.	.	.
EQU	E1
EQU	E2
EQU	E3
EQU	E4
EQU	E5	.	.	.	17.635
EQU	E6	.	.	.	EPS
EQU	E7	.	.	.	23.707
EQU	E8	.	.	.	EPS
EQU	E9
EQU	E10
EQU	E11
EQU	E12
EQU	E13	-1.000	.	+INF	.
EQU	E14
EQU	E15

		LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
EQU	E16	-1.000	.	+INF	.
EQU	E17	.	.	.	10.044
EQU	E18	.	.	.	EPS
EQU	E19	-1.000	-1.000	+INF	.
EQU	E20	.	.	.	17.635
EQU	E21	.	.	.	EPS
EQU	E22	-1.000	-1.000	+INF	.
EQU	E23
EQU	E24
EQU	E25	-1.000	.	+INF	.
EQU	E26	.	.	.	10.044
EQU	E27	.	.	.	EPS
EQU	LOGSS1_y	1.000	1.000	1.000	.
EQU	LOGSS1_Qm	.	.	.	-21.676
EQU	LOGSS1_COD	.	.	.	EPS
EQU	MBCP
EQU	MBCPC
EQU	MBCPS
EQU	MBMP	.	.	.	23.707
EQU	MBMPS	.	.	.	23.707
EQU	MBCMP
EQU	MBCMPC
EQU	MBCMPS
EQU	MBSK
EQU	MBSKS
EQU	QFEED2UP	-INF	.	.	21.336
EQU	QFEED3UP	-INF	.	.	.
EQU	QFEED4UP	-INF	.	.	20.237
EQU	QFEED5UP	-INF	.	.	21.676
EQU	COD2UP	-INF	.	.	.
EQU	COD3UP	-INF	-1.71E+05	.	.
EQU	COD4UP	-INF	.	.	.
EQU	COD5UP	-INF	.	.	.
EQU	CPOUTCOD6
EQU	MPOUTCOD8	.	.	.	EPS
EQU	CMPOUTCOD~
EQU	SKOUTCOD12
EQU	CECP	.	.	.	-0.200
EQU	CEMP	.	.	.	-0.200
EQU	CECMP	.	.	.	-0.200
EQU	CESK
EQU	MBSM1_Qm	.	.	.	23.707
EQU	MBSM1_COD	.	.	.	EPS
EQU	LOGSS2_Y	1.000	1.000	1.000	.
EQU	LOGSS2_Qm	.	.	.	23.707
EQU	LOGSS2_COD	.	.	.	EPS
EQU	MBEC
EQU	MBECS
EQU	MBVD
EQU	MBVDS
EQU	MBMF1	.	.	.	10.044
EQU	MBMFS1	.	.	.	10.044
EQU	MBRO
EQU	MBROS
EQU	MBMF2	.	.	.	17.635
EQU	MBMFS2	.	.	.	17.635
EQU	ECOUTCOD21
EQU	VDOUTCOD23
EQU	MF1OUTCOD~	.	.	.	EPS

		LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
EQU	ROOUTCOD27
EQU	MF2OUTCOD~	.	.	.	EPS
EQU	CEEC
EQU	CEVD
EQU	CEMF1	.	.	.	-0.200
EQU	CERO
EQU	CEMF2	.	.	.	-0.200
EQU	OCECeq
EQU	OCVDeq
EQU	OCMF1eq	.	.	.	-1.800.000
EQU	OCROeq
EQU	OCMF2eq	.	.	.	-1.800.000
EQU	LOGSS5_Y	1.000	1.000	1.000	.
EQU	MBS5	.	.	.	10.044
EQU	MBS5_COD	.	.	.	EPS
EQU	QFEED40UP	-INF	-0.721	.	.
EQU	COD40UP	-INF	-1.78E+08	.	.
EQU	QFEED41UP	-INF	.	.	13.663
EQU	COD41UP	-INF	.	.	.
EQU	MBACA	.	.	.	EPS
EQU	MBACAS	.	.	.	EPS
EQU	ACAOUTCOD~	.	.	.	EPS
EQU	CC	.	.	.	-3.348.000
EQU	UC	.	.	.	EPS
EQU	MBSM5_Qm	.	.	.	EPS
EQU	MBSM5_COD	.	.	.	EPS
EQU	QFEED39UP	-INF	.	.	10.044
EQU	COD39UP	-INF	.	.	.
EQU	SLUDGE
EQU	OBJ	-0.444	-0.444	-0.444	1.000
EQU	LL1
EQU	LL2
EQU	LL3
EQU	LL4
EQU	LL5

LOGSS1_y single-choice spliter1 logical constraints
 LOGSS1_Qm single-choice spliter1 logical constraints
 LOGSS1_COD single-choice spliter1 logical constraints
 MBCP chemical pretreatment CP mass balances
 MBCPC chemical pretreatment CP mass balances - chemicals
 MBCPS chemical pretreatment CP mass balances - sludge
 MBMP mechanical pretreatment CMP mass balances
 MBMPS mechanical pretreatment CMP mass balances - sludge
 MBCMP chemical mechanical pretreatment CMP mass balances
 MBCMPC chemical mechanical pretreatment CMP mass balances - chemicals
 MBCMPS chemical mechanical pretreatment CMP mass balances - sludge
 MBSK skimming SK mass balances
 MBSKS skimming SK mass balances - sludge
 QFEED2UP upper bound for feed2 total flow
 QFEED3UP upper bound for feed3 total flow
 QFEED4UP upper bound for feed4 total flow
 QFEED5UP upper bound for feed5 total flow
 COD2UP upper bound for chemical oxygen demand COD2
 COD3UP upper bound for chemical oxygen demand COD3

COD4UP	upper bound for chemical oxygen demand COD4
COD5UP	upper bound for chemical oxygen demand COD5
CPOUTCOD6	outlet value for chemical oxygen demand COD6
MPOUTCOD8	outlet value for chemical oxygen demand COD8
CMPOUTCOD10	outlet value for chemical oxygen demand COD10
SKOUTCOD12	outlet value for chemical oxygen demand COD12
CECP	consumption of electricity
CEMP	consumption of electricity
CECMP	consumption of electricity
CESK	consumption of electricity
MBSM1_Qm	mass balance in single-choice mixer1
MBSM1_COD	mass balance in single-choice mixer1
LOGSS2_Y	single-choice splitter2 logical constraints
LOGSS2_Qm	single-choice splitter2 logical constraints
LOGSS2_COD	single-choice splitter2 logical constraints
MBEC	electrocoagulation EC mass balances
MBECS	electrocoagulation EC mass balances - sludge
MBVD	vacuum distillation VD mass balances
MBVDS	vacuum distillation VD mass balances - sludge
MBMF1	membrane filtration MF mass balances
MBMFS1	membrane filtration MF mass balances - sludge
MBRO	reverse osmosis RO mass balances
MBROS	reverse osmosis RO mass balances - sludge
MBMF2	membrane filtration MF mass balances
MBMFS2	membrane filtration MF mass balances - sludge
ECOUTCOD21	outlet value for chemical oxygen demand COD21
VDOUTCOD23	outlet value for chemical oxygen demand COD23
MF1OUTCOD25	outlet value for chemical oxygen demand COD25
ROOUTCOD27	outlet value for chemical oxygen demand COD27
MF2OUTCOD30	outlet value for chemical oxygen demand COD30
CEEC	consumption of electricity
CEVD	consumption of electricity
CEMF1	consumption of electricity
CERO	consumption of electricity
CEMF2	consumption of electricity
OCECeq	operating costs for EC
OCVDeq	operating costs for VD
OCMF1eq	operating costs for MF1
OCROeq	operating costs for RO
OCMF2eq	operating costs for MF2
LOGSS5_Y	single-choice splitter5 logical constraints
MBACA	active coal adsorption ACA mass balances
MBACAS	active coal adsorption ACA mass balances - sludge
CC	coal mass consumption
SLUDGE	TOTAL SLUDGE
OBJ	PROFIT

VAR Qm total flowrate of stream in t per h

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1	1.700	1.700	1.700	158.324
2	.	.	1.700	.
3	.	1.700	1.700	.
4	.	.	1.700	.
5	.	.	1.700	.
6	.	.	1.700	-23.707
7	.	.	1.700	EPS
8	.	1.530	1.700	.
9	.	0.170	1.700	.
10	.	.	1.700	-23.707
11	.	.	1.700	EPS
12	.	.	1.700	-23.707
13	.	.	1.700	EPS
14	.	.	1.700	-606.940
15	.	.	1.700	-608.039
16	.	1.530	1.700	.
17	.	.	1.700	.
18	.	.	1.700	.
19	.	.	1.700	.
20	.	1.530	1.700	.
21	.	.	1.700	.
22	.	.	1.700	EPS
23	.	.	1.700	EPS
24	.	1.224	1.700	.
25	.	1.530	1.700	.
26	.	.	1.700	EPS
27	.	.	1.700	EPS
28	.	.	1.700	EPS
29	.	0.979	1.700	.
30	.	1.224	1.700	.
31	.	.	1.700	EPS
32	.	.	1.700	EPS
33	.	.	1.700	-17.635
34	.	.	1.700	-23.707
35	.	.	1.700	EPS
36	.	.	1.700	EPS
37	.	.	1.700	-17.635
38	.	.	1.700	-23.707
39	.	.	1.700	EPS
40	.	.	1.700	.
41	.	.	1.700	.
42	.	.	1.700	-13.663
43	.	.	1.700	.
44	.	.	1.700	.
45	.	.	1.700	.
46	.	1.224	1.700	.
47	.	.	1.700	.
48	.	.	1.700	EPS
49	.	.	1.700	EPS
50	.	.	1.700	-17.635
51	.	.	1.700	-23.707
52	.	.	1.700	-10.044
53	.	.	1.700	-10.044
54	.	0.979	1.700	.
55	.	.	1.700	.
56	.	.	1.700	-10.044
57	.	0.979	1.700	.
58	.	0.979	1.700	.

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
59	.	.	1.700	.
60	.	0.881	1.700	.
61	.	0.098	1.700	.
62	.	0.003	1.700	.
63	.	0.101	1.700	.
64	.	0.881	1.700	.
65	.	.	1.700	EPS
66	.	.	1.700	EPS
67	.	0.245	1.700	.
68	.	0.306	1.700	.
69	.	.	1.700	EPS
70	.	.	1.700	.
71	.	.	1.700	-90.396

		LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
VAR	EPCP	.	.	+INF	.
VAR	EPMP	.	2.890	+INF	.
VAR	EPCMP	.	.	+INF	.
VAR	EPSK	.	.	+INF	-0.200
VAR	EPEC	.	.	+INF	-0.200
VAR	EPVD	.	.	+INF	-0.200
VAR	EPMF1	.	3.672	+INF	.
VAR	EPRO	.	.	+INF	-0.200
VAR	EPMF2	.	4.590	+INF	.
VAR	EPBT	.	.	+INF	-0.200

EPCP electriciry for CP in KW
 EPMP electricity for MP in KW
 EPCMP electricity for MP in KW
 EPSK electricity for MP in KW
 EPEC electricity for MP in KW
 EPVD electricity for MP in KW
 EPMF1 electricity for MP in KW
 EPRO electricity for MP in KW
 EPMF2 electricity for MP in KW
 EPBT electricity for MP in KW

VAR COD chemical oxygen demand mgO2 per L

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
1	9.500.000	9.500.000	1.80E+05	EPS
2	.	.	1.80E+05	EPS
3	.	9.500.000	1.80E+05	.
4	.	.	1.80E+05	EPS
5	.	.	1.80E+05	EPS
6	.	.	1.80E+05	EPS
8	.	8.075.000	1.80E+05	.
10	.	.	1.80E+05	EPS
12	.	.	1.80E+05	EPS
16	.	8.075.000	1.80E+05	.
17	.	.	1.80E+05	EPS
18	.	.	1.80E+05	EPS
19	.	.	1.80E+05	EPS
20	.	8.075.000	1.80E+05	.
21	.	.	1.80E+05	EPS
22	.	.	80.000.000	EPS
23	.	.	50.000.000	EPS
24	.	5.329.500	25.000.000	.
25	.	8.075.000	25.000.000	.
26	.	.	20.000.000	EPS
27	.	.	1.80E+05	EPS
28	.	.	1.80E+05	EPS
29	.	1.971.915	1.80E+05	.
30	.	5.329.500	1.80E+05	.
31	.	.	1.80E+05	EPS
32	.	.	1.80E+05	EPS
33	.	.	1.80E+05	EPS
34	.	.	1.80E+05	EPS
35	.	.	1.80E+05	EPS
36	.	.	1.80E+05	EPS
37	.	.	1.80E+05	EPS
38	.	.	1.80E+05	EPS
39	.	.	1.80E+05	EPS
40	.	.	1.80E+05	EPS
41	.	.	1.80E+05	EPS
42	.	.	1.80E+05	EPS
43	.	.	1.80E+05	EPS
44	.	.	1.80E+05	EPS
45	.	.	1.80E+05	EPS
46	.	5.329.500	1.80E+05	.
47	.	.	1.80E+05	EPS
48	.	.	1.80E+05	EPS
49	.	.	1.80E+05	EPS
50	.	.	1.80E+05	EPS
51	.	.	1.80E+05	EPS
52	.	.	1.80E+05	EPS
53	.	.	1.80E+05	EPS
54	.	1.971.915	1.80E+05	.
55	.	.	1.80E+05	EPS
56	.	.	1.80E+05	EPS
57	.	1.971.915	1.80E+05	.
58	.	1.971.915	1.80E+05	.
59	.	.	1.80E+05	EPS
60	.	98.596	1.80E+05	.
64	.	98.596	120.000	.
70	.	.	1.80E+05	EPS

8 Življenjepis



Europass življenjepis

Osební podatki

Priimek / Ime	Gorazd PECKO ŠKOF
Naslov	Ruška cesta 55, 2000 MARIBOR, SLO
Telefon	+38651 233079
E-pošta	skofgorazd@gmail.com
Državljanstvo	slovensko
Datum rojstva	16.01.1977
Spol	M

Zaželena zaposlitev / zaželeno poklicno področje

Ekologija - varstvo okolja

Delovne izkušnje

Obdobje	- avgust 2012 do - - julij 2003 do julij 2012 - september 2001 do september 2002
Zaposlitev ali delovno mesto	- direktor (ekolog) - vodja dejavnosti Emisije in tehnološki procesi (Inštitut za varstvo okolja) - pripravnik
Glavne naloge in pristojnosti	- svetovanje, raziskave in razvoj na področju varstva okolja - emisije in tehnološki procesi - kontrola kakovosti in razvoj frit
Naziv in naslov delodajalca	- EKOLID Gorazd Pecko Škof s.p., Ruška cesta 55, 200 Maribor - Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Prvomajska ulica 1, 2000 Maribor - EMO Kemija d.o.o., Mariborska cesta 86, 3000 Celje
Vrsta dejavnosti ali sektor	- ekologija in varstvo okolja - varstvo okolja - proizvodnja frit
Izobraževanje in usposabljanje	
Naziv izobrazbe in / ali nacionalne poklicne kvalifikacije	univ. dipl. inž. kemijske tehnologije (VII)
Glavni predmeti / pridobljeno znanje in kompetence	kemijska tehnologija

Naziv in status ustanove, ki je podelila diplomo, spričevalo ali certifikat

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, UM

Stopnja izobrazbe po nacionalni ali mednarodni klasifikacijski lestvici

VII

Znanja in kompetence

Materni jezik(i)

slovenščina

Drug(i) jezik(i)

Samovrednotenje

Evropska raven ()*

Angleščina

Nemščina

Razumevanje		Govorjenje		Pisanje
Slušno razumevanje	Bralno razumevanje	Govorno sporazumevanje	Govorno sporočanje	
C1	C1	C1	C1	C1
C1	C1	C1	C1	C1

Organizacijska znanja in kompetence

- vodenje dejavnosti

Računalniška znanja in kompetence

- MicrosoftOffice – dobro poznavanje

Vozniško dovoljenje

B

IZJAVA

Podpisani **Gorazd PECKO ŠKOF**, univ.dipl.inž.kem.tehnol., vpisna številka: 95019917,

IZJAVLJAM,

da je magistrska naloga z naslovom

Sinteza separacijskih procesov za čiščenje odpadnih oljnih emulzij

- rezultat lastnega raziskovalnega dela,
- da so rezultati korektno navedeni in
- da nisem kršil avtorskih pravic in intelektualne lastnine drugih.

Maribor, september 2016

Gorazd Pecko Škof