

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
*za gradbeništvo
in geodezijo*



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Murovec, N., 2013. Odstranjevanje železa iz odpadne vode v livarski industriji. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Kompare, B.): 82 str.

University
of Ljubljana

Faculty of
*Civil and Geodetic
Engineering*



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Murovec, N., 2013. Odstranjevanje železa iz odpadne vode v livarski industriji. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Kompare, B.): 82 pp.

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

UNIVERZITETNI ŠTUDIJ
VODARSTVA IN
KOMUNALNEGA
INŽENIRSTVA

Kandidatka:

NIKA MUROVEC

**ODSTRANJEVANJE ŽELEZA IZ ODPADNE VODE V
LIVARSKI INDUSTRIJI**

Diplomska naloga št.: 217/VKI

**IRON REMOVAL FROM WASTEWATER GENERATED
IN FOUNDRY INDUSTRY**

Graduation thesis No.: 217/VKI

Mentor:
prof. dr. Boris Kompare

Predsednik komisije:
doc. dr. Dušan Žagar

Član komisije:
prof. dr. Franc Steinman

Ljubljana, 28. 11. 2013

ZAHVALA

Najlepša hvala mentorju prof. dr. Borisu Komparetu za vso strokovno pomoč in nasvete ter asistentu Renatu Babiču za vso pomoč pri delu v laboratoriju.

Zahvaljujem se ga. Vesni Kermavnar Fink, gdč. Sanji Ugrin in operaterjema na čistilni napravi, ki so mi omogočili raziskave in me strokovno usmerjali.

Posebna zahvala gre družini in prijateljem za vso podporo, ki so mi jo nudili v vseh letih šolanja.

Ta stran je namenoma prazna.

STRAN ZA POPRAVKE

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo
-----------------------	-------------------------	----------------	---------------

Ta stran je namenoma prazna.

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisana Nika Murovec izjavljam, da sem avtorica diplomske naloge z naslovom: »Odstranjevanje železa iz odpadne vode v livarski industriji«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

Ljubljana, November 2013.

Podpis: _____

Ta stran je namenoma prazna.

IZJAVA O PREGLEDU NALOGE

Nalogo so si ogledali učitelji:

Ta stran je namenoma prazna.

BIBLIOGRAFSKO – DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK: 628.3(043.2)
Avtor: Nika Murovec
Mentor: prof.dr. Boris Kompare
Naslov: Odstranjevanje železa iz odpadne vode v livarski industriji
Obseg in oprema: 19 pregl., 40 sl., 18 graf., 82 str.
Ključne besede: odpadna voda, ultrafiltracija, odstranjevanje železa, livarstvo, emulzija

Izvleček:

Industrijske odpadne vode v današnjem času predstavljajo velikega onesnaževalca za okolje. Obstaja mnogo tehnologij za čiščenje teh voda. Pri izgradnji novih naprav za čiščenje moramo upoštevati obstoječe standarde in zakonodajo RS na področju ravnanja z odpadnimi vodami. Podjetje, kjer sem opravljala raziskave, se ukvarja z livarstvom in je proizvajalec komponent za avtomobilsko in motorno industrijo. V livarni je za čiščenje odpadnih vod postavljena ultrafiltracijska čistilna naprava, težavo pa povzročajo previsoke koncentracije železa na iztoku iz čistilne naprave.

V diplomski nalogi sem najprej opisala in shematsko prikazala livarno in čistilno napravo ter naredila pregled tehnologij za čiščenje odpadnih vod, obremenjenih z železom. Za vse navedene tehnologije sem navedla opis postopka ter njihove prednosti in slabosti. Pri čiščenju livarskih odpadnih voda je potrebno železo oboriti iz topne dvovalentne v netopno trivalentno obliko, nato pa železo oz. železove okside z različnimi filtri odstranimo. Pri eksperimentalnem delu sem poiskala izvore železa v livarni in njihove vnose v odpadno vodo. V laboratoriju sem merila pH, temperaturo, električno prevodnost, koncentracijo železa ter skupni organski ogljik – TOC. Z najbolj obremenjenimi vodami sem naredila en filtracijski cikel na membranski čistilni napravi in spremljala učinek čiščenja. Na koncu sem s pomočjo poskusov ter na podlagi cene, učinkovitosti čiščenja, vpliva pH, za kakšne koncentracije železa se tehnologija uporablja in razmerja med porabljenim oksidantom in očiščenim železom izbrala najprimernejšo tehnologijo za čiščenje.

Ta stran je namenoma prazna.

BIBLIOGRAPHIC – DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 628.3(043.2)
Author: Nika Murovec
Supervisor: Prof. Boris Kompare, p.H.D.
Title: Iron removal from wastewater generated in the foundry industry
Notes: 19 tab., 40 fig., 18 graph., 82 p.
Key words: wastewater, ultrafiltration, iron removal, foundry, emulsions

Abstract:

Nowadays, industrial wastewater significantly contaminates our environment. There are many technologies for cleaning these waters. When we are constructing a new treatment plant we must take into consideration the existing standards and laws of the Republic of Slovenia. The company where I did my research is specialised in foundry industry and it is the manufacturer of the components for automotive and motorcycle industry. Wastewaters in the foundry are cleaned with ultrafiltration treatment plant. But there is a problem caused by excessively high concentrations of iron in the permeate.

In my graduation thesis I first described and schematically showed the foundry and the treatment plant. In the selected sources and reference materials I looked for all the available technologies for removing iron from wastewater. I described all the technologies of the process and their advantages and disadvantages. During cleaning iron must precipitate from the soluble divalent to the insoluble trivalent form by oxidation, then the iron or iron oxide is removed with different filters. In experimental work I found the source of the iron in the foundry. In the laboratory I measured pH, temperature, electrical conductivity, concentration of iron and total organic carbon – TOC. With most congested waters I've done one filtration cycle at the membrane treatment plant with water containing the highest concentration of iron. I monitored the effect of cleaning. Finally, I chose the most appropriate technology for cleaning based on the pre-selected criteria.

Ta stran je namenoma prazna.

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 PRAVNI PREDPISI NA PODROČJU RAVNANJA Z ODPADNIMI VODAMI IZ LIVARN BARVNIH KOVIN	3
2.1.1 Okoljevarstveno dovoljenje	3
2.1.2 Uredba o taksi za obremenjevanje okolja	3
2.1.3 Uredba o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odp.voda	4
2.1.4 Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odp. vode iz livarn barvnih kovin	5
2.1.5 Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odp. vod.....	5
2.2 ŽELEZO V ODPADNI VODI.....	6
2.2.1 Pourbaix–ov diagram.....	6
2.3 ODSTRANJEVANJE ŽELEZA IZ ODPADNE VODE	9
2.3.1 Oksidacija s filtracijo z zelenim peskom	9
2.3.2 Aeracija s filtracijo	9
2.3.3 Kemijska oksidacija s filtracijo	10
2.3.4 Ionska izmenjava	11
2.3.5 Mehčanje vode z apnom	11
2.4 LIVARSKA INDUSTRIJA	14
2.5 OLJNO – VODNE EMULZIJE.....	15
2.6 ČIŠČENJE ODPADNIH VODA Z ULTRAFILTRACIJO.....	18
2.7 OPIS IN SHEMATSKA PREDSTAVITEV LIVARNE	22
2.8 OPIS IN SHEMATSKA PREDSTAVITEV ULTRAFILTRACIJSKE ČIST. NAPRAVE.....	26
2.9 VIRI IN KOLIČINE ODPADNIH VOD V LIVARNI	34

3. EKSPERIMENTALNI DEL	36
3.1 Standardne raztopine	37
3.2 Iskanje vira železa po lokacijah	38
3.3 Iskanje vira železa znotraj livarne 2	41
3.4 Meritve železa skozi celoten cikel na UF ČN	45
3.5 Določevanje TOC – Celotnega organskega ogljika	48
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	51
4.1 Standardne raztopine	51
4.2 Rezultati iskanja vira železa po lokacijah	52
4.3 Rezultati iskanja vira železa znotraj livarne 2	56
4.4 Rezultati meritev skozi celoten cikel na ČN	59
4.5 Rezultati določevanja TOC	69
5 IZBIRA NAJBOLJŠE TEHNOLOGIJE	70
6 ZAKLJUČEK	76
VIRI	78

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Rezultati poskusa OV na iztoku iz ČN	13
Preglednica 2: Volumni posod na ČN.....	29
Preglednica 3: Količine OV	35
Preglednica 4: Standardne raztopine	37
Preglednica 5: Koncentracije in oznake pripravljenih standardnih raztopin.....	38
Preglednica 6: Datum in lokacija vzorčenja.....	39
Preglednica 7: Analizne metode.....	40
Preglednica 8: Datum in lokacija vzorčenja.....	42
Preglednica 9: Datum, ura in lokacija vzorčenja.....	49
Preglednica 10: Železo v standardnih raztopinah.....	51
Preglednica 11: Rezultati meritev temperature, pH in električne prevodnosti OV po lokacijah	52
Preglednica 12: Rezultati meritev železa raztopljenega v OV po lokacijah	54
Preglednica 13: Rezultati meritev T, pH in električne prevodnosti OV znotraj livarne 2	56
Preglednica 14: Rezultati meritev železa raztopljenega v OV znotraj livarne 2	58
Preglednica 15: Seznam opravil na ČN.....	59
Preglednica 16: Temperatura, pH in električna prevodnost čez cikel na ČN.....	60
Preglednica 17: Celotno in raztopljeno železo v OV čez cikel na ČN.....	64
Preglednica 18: Rezultati meritev TOC	69

KAZALO GRAFIKONOV

Grafikon 1: Koncentracija železa v standardnih raztopinah	51
Grafikon 2: Primerjava temperatur OV po lokacijah	52
Grafikon 3: Primerjava pH OV po lokacijah	53
Grafikon 4: Primerjava električne prevodnosti OV po lokacijah	54
Grafikon 5: Primerjava koncentracij železa iz OV po lokacijah	55
Grafikon 6: Primerjava temperature OV izpod strojev znotraj livarne 2	56
Grafikon 7: Primerjava pH OV izpod strojev znotraj livarne 2	57
Grafikon 8: Primerjava električne prevodnosti OV izpod strojev znotraj livarne 2	57
Grafikon 9: Primerjava koncentracij železa OV izpod strojev znotraj livarne 2	58
Grafikon 10: Pretok čez cikel na ČN	60
Grafikon 11: Temperatura vode čez cikel na ČN	62
Grafikon 12: pH vode čez cikel na ČN	63
Grafikon 13: Električna prevodnost čez cikel na ČN	63
Grafikon 14: Koncentracija železa čez cikel na ČN	65
Grafikon 15: Koncentracija železa na iztoku čez cikel na ČN	66
Grafikon 16: Koncentracija raztopljenega železa čez cikel na ČN	67
Grafikon 17: Delež raztopljenega in neraztopljenega železa čez cikel na ČN	67
Grafikon 18: Učinkovitost čiščenja železa iz OV	68
Grafikon 19: TOC čez cikel na ČN	69

KAZALO SLIK

Slika 1: Pourbaixov diagram za železo v prisotnosti vode pri 25 °C	7
Slika 2: Nemešljivi tekočini v štirih različnih fazah	16
Slika 3: Emulzije, ki se uporabljajo med metalurškim procesom litja	16
Slika 4: Prikaz uporabljenih olj, maziv in zaščit pri postopkih litja	17
Slika 5: Prikaz območja čiščenja posamezne tehnologije in velikosti delcev, ki jih odstranjujemo	18
Slika 6: Shematski prikaz membranskega procesa z ločitvijo v dve frakciji	19
Slika 7: Dinamična filtracija	21
Slika 8: Talilni peči na lokaciji 2	22
Slika 9: Livarski stroj in voda, ki se zbira pod livarskimi stroji.....	23
Slika 10: Prikaz postopkov: peskanje in rotovibriranje.....	23
Slika 11: Razlika med peskanim in mehansko obdelanim izdelkom	24
Slika 12: Pralni stroj in prikaz črpanja vode iz stroja.....	24
Slika 13: Že napolnjene posode in zbirno mesto odpadkov	25
Slika 14: Proizvodna dvorana v kateri se nahaja ČN in prostor, kjer se nahaja črpališče.....	26
Slika 15: Prikaz poteka OV do ČN	27
Slika 16: Zbirni jašek in prikaz dodajanja vode iz kubičnih zbiralnikov v jašek	28
Slika 17: Shema obstoječe ČN v podjetju na lokaciji 2	28
Slika 18: Usedalnik (separator) Resy	30
Slika 19: Avtomatski tračni filter	30
Slika 20: Delovna posoda B6 in sodi, povezani z dozirno črpalko	31
Slika 21: Ultrafiltracijski moduli – 4 polimerni in 2 keramična modula	32
Slika 22: Shema povezave modulov	33
Slika 23: Zbirna posoda za pranje B7 in pretok permeata	33
Slika 24: Viri OV, ki se čistijo na ČN in njihov količinski delež	34
Slika 25: Viri OV za odvoz in njihov količinski delež.....	35
Slika 26: Die Lubric, Ultra Safe, Transtherm in Waylubric	38
Slika 27: Multimeter Multiline P3, sonda Sentix 41 in sonda Tetracon 325	40
Slika 28: Spektro – fotometer DR 2800	41
Slika 29: Potek meritev koncentracije železa v posameznih vzorcih.....	41
Slika 30: Shema livarskih strojev v livarni 2	43
Slika 31: Vzorci odpadne vode izpod livarskih strojev.....	44
Slika 32: Delo v laboratoriju	44
Slika 33: Ugotavljanje koncentracije železa v OV pod livarskimi stroji	45
Slika 34: Fotometer WTW Photolab S12 in vzorci vode iz vtoka, delovne posode in iztoka	46
Slika 35: Mesta za vzorčenje.....	47
Slika 36: Analizator TOC.....	50
Slika 37: Kalijev permanganat	72
Slika 38: Antracit in zeleni pesek.....	72
Slika 39: Tehnološka shema razželezenja vode s KMnO ₄ in z zelenim peskom	74
Slika 40: Prikaz različnih ČN za odstranjevanje železa iz vode	75

Ta stran je namenoma prazna.

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Kratica	Opis kratice
O/V emulzije	Oljno – vodne emulzije
UF	Ultrafiltracija
OV	Opadna voda
PE	Poslovna enota
ČN	Čistilna naprava
KPK	Kemijska potreba po kisiku
BPK ₅	Biološka potreba po kisiku v 5. dneh
TLS	Težkohlapne lipofilne snovi
B1	Zbirni jašek
B2	Jašek
B4	Izravnalna posoda
B5	Posoda za olje
B6	Delovna posoda
B7	Zbirna posoda za pranje
B9	Posoda za oljni koncentrat
E-pH	Pourbaixov diagram
Q	Pretok
c(Fe)	Koncentracija železa
TOC	Skupni organski ogljik
HVAC	Heating, ventilation, air conditioning, cooling – Gretje, prezračevanje, hlajenje
ISO	International organization of standardization
FKKT	Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
ZZZV	Zavod za zdravstveno varstvo
Ur.l.	Uradni list
RS	Republika Slovenija
DL	Die Lubric 70 50
U	UltraSafe 620
T	Transtherm 525
W	Waylubric
AQ	Aquaplus 22
Podjetje XY	Podjetje, kjer sem opravljala diplomsko nalogo
Podjetje 1	Podjetje na lokaciji 1
Podjetje 2	Podjetje na lokaciji 2

Ta stran je namenoma prazna.

UPORABLJENI SIMBOLI

Simbol	Veličina	Enota
V	Volumen	m ³
Fe ²⁺	Divalentno železo	mg/L
Fe ³⁺	Trivalentno železo	mg/L
NO ₂	Nitriti	mg/L
P	Fosfor	mg/L
SO ₄	Sulfati	mg/L
KPK	Kemijska potreba po kisiku	mg/L
BPK ₅	Biološka potreba po kisiku v 5. dneh	mg/L
AOX	Adsorbiljivi organski halogeni	mg/L
σ	Električna prevodnost	μS/cm
T	Temperatura	°C
pH	pH	
TOC	Skupni organski ogljik	mg/L

Ta stran je namenoma prazna.

SLOVAR MANJ ZNANIH BESED IN TUJK

Degradacija -	Slabšanje oziroma zmanjšanje ekološke vrednosti okolja zaradi različnih škodljivih sprememb. Te spremembe so lahko biološke, fizikalne ali kemične. (Wikipedija)
Emulzija -	Zmes dveh nemešljivih tekočin, od katerih je ena dispergirana v drugi, v obliki tekočin kapljiv ali tekočih kristalov. (Wikipedija)
Filtracija -	Postopek ločevanja tekočine in trdne snovi suspendirane v njej, pri katerem tekočina prehaja skozi medij (filter), ki je neprepusten za trdno snov. (Wikipedija)
Iztok -	Očiščena odpadna voda, ki se odvaja iz zadnje stopnje čistilne naprave.
Koagulant -	Z dodajanjem se negativno nabiti delci nevtralizirajo. Običajno je to kovinski ion. (FKKT MB)
Korozija -	Je razdiralni napad na kovino in najpogosteje temelji na elektrokemijskih reakcijah, ki potekajo zaradi termodinamske nestabilnosti materiala v nekem okolju. (Wikipedija)
Legura -	Tudi zlitina. Je trdna raztopina dveh ali več kovin. Dobimo jih, če osnovni kovini dodamo enega ali več zlitinskih (legirnih) elementov. (Wikipedija)
Mejna vrednost -	Največja dovoljena količina.
Monitoring -	Je sistem meritev stanja okolja. Njegov cilj je predvsem varstvo okolja in večja učinkovitost pri okoljevarstvenih akcijah. (Wikipedija)
Parameter -	Spremenljivka, katere vrednost je določena s posebnimi pogoji.
Permeat -	Tok tekočine, ki prehaja skozi membrano.
Tehnološka voda -	Primerno obdelana voda, pripravljena za uporabo v določenem tehnološkem postopku.
Žlindra -	Delno steklast stranski produkt taljenja rude, s katerim dosežemo ločitev željenih kovinskih frakcij od neželjenih. (Wikipedija)

Ta stran je namenoma prazna.

1 UVOD

Zaradi človekove dejavnosti, načina življenja in hitrega gospodarskega razvoja nastaja vrsta onesnaženj, med drugim tudi odpadne vode (v nadaljevanju OV), ki lahko v naravnih vodah porušijo naravno ravnotežje. Potrebno je zmanjševati količino porabljene vode in skrbeti, da bo vanjo prišlo čimmanj onesnaženja. V industriji mnogokrat spremenimo tehnološke procese, da bi v največji možni meri varčevali z vodo in preprečili, da bi nepotrebne snovi prišle v OV.

Industrijske OV so – v nasprotju s hišnimi – tako kot po količini kot po sestavi različne za vsako industrijsko panogo in tudi za vsako podjetje. Iz obratov lahko odtekajo enakomerno ali sunkovito, preko vsega leta ali pa le sezonsko.

Roš in Simončič (2001) zagovarjata, da »če ne moremo preprečiti nastajanja OV, jih moramo prečistiti do take stopnje, da ne bodo povzročale škode v okolju. Za čiščenje uporabljamo vrsto fizikalnih, kemijskih in bioloških postopkov, s katerimi odstranjujemo iz vode posamezna onesnaževala. Gre za kombinacijo ločenih procesov čiščenja, ki so dimenzionirani za pridobitev iztoka določene kakovosti iz vtoka, znane kakovosti in pretoka. Sestava OV, ki pritekajo iz industrije je odvisna od vrste industrije in uporabljenih tehnoloških postopkov, njihov volumen pa je v sorazmerju s količino porabljene uporabne vode.« [1]

V podjetju XY, kjer sem opravljala analize OV, imajo problem s prevelikimi koncentracijami železa na iztoku iz čistilne naprave (v nadaljevanju ČN). Gre za ultrafiltracijsko (v nadaljevanju UF) ČN, ki čisti vse OV, ki nastajajo v livarni. Za čiščenje se uporabljata dve vrsti modulov – keramični in polimerni. Dovoljena količina železa, ko jo ima lahko voda na iztoku, je 2 mg/L. Vrednosti monitoringov pa vedno kažejo višje vrednosti, zato je rešitev problema nujna, da se odpravijo nesoglasja z zakonodajo.

Večina OV nastane v livarni zaradi mazanja orodja z mazivi, saj je potrebno pri vsakem strelu orodje namazati, da se ulitek ne zalepi na orodje. Na strel se v odvisnosti od zahtevnosti in velikosti ulitka porabi od 1 do 3 litre maziva. Nekaj OV nastane tudi pri hlajenju, čiščenju hladilnih banj in puščanju sistema za hlajenje celic, vendar je slednjih precej manj.

V livarni se proizvajajo samo aluminijeve zlitine, nič ni železnih. V podjetju XY ne vedo, kje je vir železa, ki prihaja v OV, zato je v moji diplomski nalogi velik poudarek na iskanju vira železa. Predpostavka je, da je vir železa najverjetneje v jeklenih orodjih, s katerimi se dela, v ceveh, po katerih voda teče do ČN, ali pa v obdelavi vlivancev z jeklenimi orodji, kjer nastajajo obruski jekla. Večina OV torej nastane pri delu z livarskimi stroji. OV se zbira v zbiralnih posodah pod livarskimi stroji, od tam pa po ceveh teče do ČN.

Namen diplomske naloge je poiskati vir železa v livarni in izbrati najustreznejšo tehnologijo za čiščenje tovrstnih OV.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 PRAVNI PREDPISI NA PODROČJU RAVNANJA Z ODPADNIMI VODAMI IZ LIVARN BARVNIH KOVIN

2.1.1 Okoljevarstveno dovoljenje

Za obratovanje naprave, ki odvaja industrijsko OV v javno kanalizacijo, mora upravljavec naprave pridobiti okoljevarstveno dovoljenje. Upravljavec naprave mora izvajati ukrepe za zmanjševanje emisije snovi in toplote in ravnanje z OV skladno s predpisi, ki urejajo emisije snovi pri odvajanju OV iz posameznih vrst naprav. V Okoljevarstvenem dovoljenju ministrstvo določi vrsto naprave, za katero velja dovoljenje; lokacijo naprave; lokacije iztokov in merilnih mest; zmogljivost naprave in vrsto tehnološkega procesa, zaradi katerega nastaja v napravi OV; največjo letno količino OV razen za padavinsko OV; največjo letno količino nevarnih snovi v industrijski OV– mejne vrednosti iz 10. člena te uredbe, če gre za mešanico OV; program monitoringa; največji dnevni pretok in čas veljavnosti dovoljenja. [2]

2.1.2 Uredba o taksi za obremenjevanje okolja (Ur.l. RS št. 123/2004)

Ta uredba določa višino, način obračunavanja, odmere in plačevanja takse za obremenjevanje z odvajanjem OV v sladke površinske in podzemne vode, ki so glede na obliko pojavljanja izvirne, podzemne in površinske, tekoče in stoječe, ter v teritorialno morje ter merila za znižanje in oprostitev plačevanja takse. Je prva od taks, ki je bila uvedena na podlagi Zakona o varstvu okolja in je nadomestila t. i. vodno povračilo za onesnaževanje voda.

Tehnološka OV je voda, ki po uporabi v industrijski, obrtni oziroma obrti podobni, gospodarski ali kmetijski dejavnosti vsebuje naslednje snovi: snovi, ki se oksidirajo kot kemijska potreba po kisiku (v nadaljevanju: KPK), fosfor, dušik, organske halogenske spojine kot adsorbirani organsko vezani halogeni, živo srebro in njegove spojine, izražene kot Hg, kadmij in njegove spojine, izražene kot Cd, krom in njegove spojine, izražene kot Cr (VI), nikelj in njegove spojine, izražene kot Ni, svinec in njegove spojine, izražene kot Pb, baker in njegove spojine, izražene kot Cu in strupene snovi za vodne bolhe. Tehnološke OV so tudi tekočine, ki se zbirajo in odtekajo iz objektov za obdelavo, skladiščenje in odlaganje odpadkov.

S to uredbo je bil uveden eden pomembnejših principov varovanja okolja, to je princip, po katerem onesnaževalec plača takso skladno z višino onesnaževanja, ki ga povzroča, obenem pa je možno takso uporabiti za zmanjšanje tega onesnaženja.

Zato so bili zavezanci razdeljeni v dve osnovni kategoriji:

- Zavezanci za tehnološke OV (pretežno industrija)
- Zavezanci za komunalne OV (izvajalci javne službe odvajanja in čiščenja komunalnih in padavinskih OV, ki pa potem breme takse porazdelijo med uporabnike svojih storitev)

Zavezanec za plačilo takse za odvajanje tehnološke OV je pravna oseba ali samostojni podjetnik posameznik, ki mora izvajati obratovalni monitoring za OV skladno z zakonom. [2]

2.1.3 Uredba o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja odpadnih voda (Ur.l. RS št. 104/09, 14/2010)

Zakon o vodah je uvedel Sklad za vode, v katerem se zbirajo sredstva za financiranje različnih projektov upravljanja voda. Vir Sklada za vode so vodna povračila. V skladu z Uredbo o okoljski dajatvi za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja OV se okoljska dajatev plačuje tudi za odvajanje industrijske, komunalne in padavinske OV (okoljske dajatve za obremenjevanje voda). Okoljska dajatev za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja OV kot namenski vir financiranja izvajanja Nacionalnega programa varstva okolja se je izkazala za zelo učinkovito, saj so vsi zavezanci za plačilo takse za komunalno OV v vseh preteklih letih uveljavljali oprostitev plačila takse. Na tem področju so bila tako vsa zbrana sredstva v celoti namensko porabljena za izvedbo sanacijskih in drugih del za zmanjševanje obremenjevanja okolja na področju odvajanja in čiščenja OV.

Ta uredba določa vrsto onesnaževanja, osnovo za obračun okoljske dajatve, njeno višino in način njenega obračunavanja, odmere ter plačevanja, obveznost plačevanja, zavezance za posamezno okoljsko dajatev, prejemnike in plačnike okoljskih dajatev za odvajanje industrijske in komunalne odpadne vode v javno kanalizacijo, površinske vode ali posredno v podzemne vode (v nadaljnjem besedilu: odvajanje OV). Okoljska dajatev se plačuje za onesnaževanje okolja zaradi odvajanja OV.

Osnova za obračun okoljske dajatve je seštevek enot obremenitve doseženih z odvajanjem OV. Zavezanec za plačilo okoljske dajatve zaradi industrijske OV je pravna ali fizična oseba, ki zaradi izvajanja svoje dejavnosti povzroča onesnaževanje okolja.

Prejemnik okoljske dajatve za industrijsko OV je občina, kjer OV nastaja. [2]

2.1.4 Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadne vode iz livarn barvnih kovin (Ur.l. RS, št. 45/2007, 51/2009)

Za mojo nalogo je najpomembnejša Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju OV iz livarn barvnih kovin. Ta uredba je določena za naprave za litje, pretaljevanje in kovanje barvnih kovin ter naprave za proizvodnjo polizdelkov iz barvnih kovin v zvezi z emisijo snovi in toplote pri odvajanju industrijske OV. Določbe se uporabljajo za odvajanje OV iz livarn ulitkov, in sicer za naprave za litje in pretaljevanje barvnih kovin iz primarnih surovin in naprave za proizvodnjo polizdelkov iz barvnih kovin z iztiskanjem, kovanjem, toplim in hladnim valjanjem ter vlečenjem. Določene so mejne vrednosti parametrov OV iz livarn ulitkov, ki se odvaja neposredno in posredno v vode ali odvaja v javno kanalizacijo. [2]

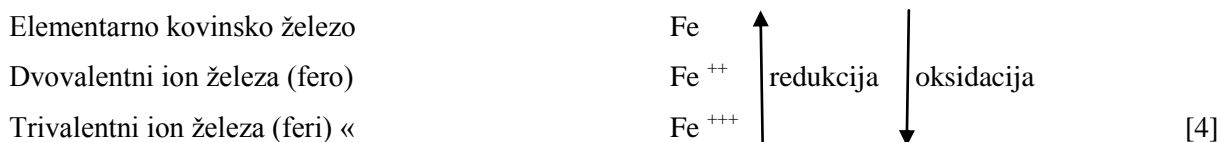
2.1.5 Uredba o emisiji snovi in toplote pri odvajanju odpadnih vod v vode in javno kanalizacijo (ur.l.št. : 47/2005, 45/2007, 79/2009)

V tej uredbi so navedene mejne vrednosti emisije snovi v vode in v javno kanalizacijo, mejne vrednosti emisije toplote v vode, vrednotenje emisije snovi in toplote, prepovedi, omejitve in druge ukrepe zmanjševanja emisije snovi in toplote pri odvajanju OV ter vsebina okoljevarstvenega dovoljenja in primeri naprav, za katere okoljevarstvenega dovoljenja ni potrebno pridobiti. Industrijska OV je voda, ki nastaja predvsem pri uporabi v industriji, obrtni ali obrti podobni oziroma drugi gospodarski dejavnosti in po nastanku ni podobna komunalni OV. Industrijska OV je voda, ki nastaja pri uporabi v kmetijski dejavnosti, ter zmes industrijske OV s komunalno ali padavinsko OV ali z obema, če se pomešane vode po skupnem iztoku odvajajo v javno kanalizacijo ali v vode. Industrijska OV so tudi hladilne vode in tekočine, ki se zbirajo in odtekajo iz obratov ali naprav za predelavo, skladiščenje ali odlaganje odpadkov. [2]

Nadzor okoljskih parametrov (spremljanje in merjenje okoljskih parametrov) v podjetju 2 izvajajo z zakonsko predpisanimi meritvami, ki jih izvajajo zunanje pooblašene ustanove, s količinskim in stroškovnim spremljanjem, s pregledom ustreznosti delovanja v skladu z okoljsko zakonodajo in predpisi, rednim sistematičnim vrednotenjem rezultatov notranjih presoj, poročil o izrednih razmerah, zbranih mnenj in pritožb zainteresirane javnosti in pregleda izvajanja okoljskih programov ter z inšpekcijskimi pregledi. [3]

2.2 ŽELEZO V ODPADNI VODI

Kot pravi Lorber (2001) se »železo nahaja v naravi v stanjih, ki so med seboj povezana na sledeči način:



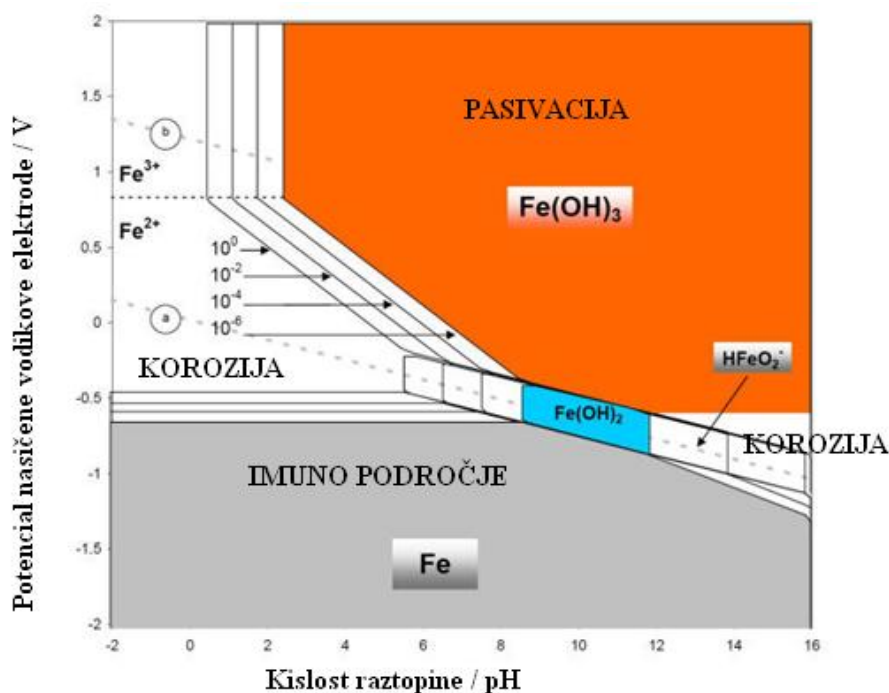
Judd in Jefferson (2003) trdita, da je »železo ena izmed najbolj razširjenih kovin v zemeljski skorji. V številnih naravnih vodah ga najdemo v koncentracijah med 0,5 in 50 mg/l. V podtalni vodi so topne oblike železa v glavnem v obliki Fe^{2+} . Le ta se ob stiku z zračnim kisikom ali drugim oksidantom oksidira do Fe^{3+} in izloči kot netopni hidratiziran oksid. V pitni vodi je železo lahko prisotno tudi kot posledica uporabe sredstev za pripravo vode - koagulantov, ki ga vsebujejo, ali kot posledica korozije vodovodnega omrežja (rja). Korozija se pojavi zaradi električnega potenciala med različnimi kovinami. Korozijska celica je sestavljena iz anode (oksidacija ene kovine) in katode (redukcija druge kovine). Železo, prisotno v vodi, je lahko zaradi visokega oksidacijskega potenciala razlog za korozijo.« [5]

2.2.1 Pourbaix–ov diagram

Ravnotežja med kovino, kovinskimi kationi in drugimi kationi oziroma anioni v odvisnosti od potenciala E in pH raztopine dajejo Pourbaixovi diagrami. Pourbaixov diagram dejansko kaže obnašanje kovin v korodirnem mediju pri različnih vrednostih kislosti in električnega potenciala. V diagramu so tri območja: **imunost, pasivnost in korozija**.

V območju imunosti kovina ne korodira, na njej poteka katodna reakcija. V pasivnem območju se kovina prevleče s pasivno plastjo. Zaščita je dobra, dokler je pasivna plast nepoškodovana. V pasivnem območju kovina ni odporna proti elektrolitu, temveč je od njega le ločena s pasivnim filmom. V območju korozije kovina prehaja v raztopino z anodno reakcijo ali pa nastanejo topni korozijski produkti.

Slika 1 prikazuje E – pH diagram za železo v prisotnosti vode pri 25 °C. Izračunan je bil na podlagi upoštevanja vseh možnih učinkov, povezanih z železom v mokrih pogojih. Sivo območje je območje, kjer je železo stabilno in ga imenujemo imuno območje. Oranžno območje pa je območje pasivacije, kjer nastaja rja. [6]



Slika 1: Pourbaixov diagram za železo v prisotnosti vode pri 25 °C [6]

Kawamura (2000) navaja, da »prisotnost železa v vodi vpliva na njen okus, barvo in vonj, ne povzroča pa zdravstvenih težav. Voda s koncentracijo železa 0,1 mg/L in več povzroča obarvanje perila pri pranju (rjavkasti madeži), madeže na sanitarni opremi, plavalnih bazenih in podobno. Okus ljudje zaznajo običajno nad koncentracijo 0,3 mg/L. V vodah, ki vsebujejo železove spojine se lahko razvijajo železove bakterije, ki povzročajo obloge, korozijo cevi in spreminjajo organoleptične lastnosti vode (videz, okus in vonj).« [7]

»Za meritve koncentracije železa v vodi se uporablja spektro-fotometer. Meri intenzivnost barve v vzorcu vode. To intenzivnost merilna naprava poveže s koncentracijo železa, ki se jo izračuna na podlagi odstotka prenosa svetlobe skozi vzorec in kalibracijske krivulje. Vzorec pripravimo s pomočjo reagentov.« trdi Hammer (2001). [8]

»Ob zaznanih spremembah lastnosti vode oz. laboratorijsko ugotovljenih preseženih vrednosti železa je potrebno takojšnje ugotavljanje in posledično odpravljanje vzrokov za presežene mejne vrednosti železa v vodi. Ugotoviti je treba, ali je vzrok primaren (surova voda) oz. ali je železo prisotno sekundarno zaradi neustrezne priprave vode ali pa je posledica slabega stanja oz. korozije cevi. Ukrep, ki ga izberemo in izvedemo, je odvisen od ugotovljenega vzroka. [9]

Lorber (2001) zagovarja, da se »Pri izboru in načrtovanju tehnologije za odstranjevanje železa iz vode opiramo predvsem na kemično analizo surove vode. Pomembno je, da vemo v kakšni obliki se nahaja v vodi, prav tako pa moramo poznati analizo vseh prisotnih anionov in kationov v vodi. Da dosežemo optimalno pripravo vode, optimiziranje stroškov investicije, vzdrževalnih in obratovalnih stroškov, je potrebno zelo dobro poznavanje tehnologij in kompleksen pristop k rešitvi problema.« [4]

2.3 ODSTRANJEVANJE ŽELEZA IZ ODPADNE VODE

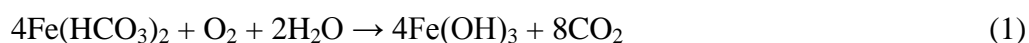
Večina sistemov za odstranjevanje železa deluje na principu pretvorbe raztopljenega Fe^{2+} v netopno Fe^{3+} , ki ga iz vode odstranimo s filtri. Železo lahko po obarjanju filtriramo z različnimi filtri pod ustreznimi pogoji. Učinkoviti oksidanti, ki jih uporabljamo in pospešujejo čiščenje, so klor, klorov dioksid, kalijev permanganat in ozon. [10]

2.3.1 Oksidacija s filtracijo z zelenim peskom

Gre za postopka oksidacije in filtracije, ki sta združena v eno enoto. Iz OV lahko očistimo železo s $c(\text{Fe})$ od 15 do 25 mg/L. Odstranjujemo lahko Fe^{2+} in Fe^{3+} . Za filter se najpogosteje uporablja manganov zeleni pesek, ki je temno zelen in zrnat in ima zmožnost odstranjevanja železa. Prednosti tehnološkega postopka z zelenim peskom so zanesljivost delovanja, neobčutljivost procesa, tako glede vsebnosti železa kot glede nihanja pH vrednosti vode in visoka kvaliteta produkta v povezavi z enostavnim delovanjem. Z avtomatskim spiranjem filtrov imamo večje stroške in posledično nižje stroške vzdrževanja. Gre za enostavno metodo, ki je pri odstranjevanju železa iz vode najpogostejša izbira. [5,7,8]

2.3.2 Aeracija s filtracijo

Oksidacijo lahko dosežemo z aeracijo. Ta postopek je uporaben, ko je $c(\text{Fe})$ od 5 do 10 mg/L. Ni primerna za vode, ki vsebujejo železove bakterije, saj lahko pride do mašenja. Preverjati moramo pretok (v nadaljevanju Q). Če je Q prevelik, je prisotno premalo kisika, če pa je Q premajhen, lahko pride do korozije v distribucijskem sistemu. V tem primeru se kot oksidacijsko sredstvo uporablja atmosferski zrak, ki ga v vodo dovajamo s pomočjo kompresorja ali injektorskega sistema. Prezračevanje zagotavlja kisik, ki je potreben za pretvorbo železa iz topne v netopno obliko. Delce potem odstranimo s filtracijo. Je najcenejši postopek, učinkovitost čiščenja je odvisna od pH-ja vode, višji kot je pH, boljši so rezultati. Kemijska enačba za odstranjevanje železa iz vode z aeracijo je:



1 mg/L kisika oksidira 7 mg/L divalentnega železa. V primerih, ko je koncentracija železa višja od 5 mg/L, pa uporabimo še filtracijo. Periodično pranje filtra je zelo pomembno za vzdrževanje. Gre za cenovno najugodnejšo rešitev, saj med delovanjem ne potrebujemo nobenih kemikalij. Postopek ima tudi nekaj pomanjkljivosti. Vpliv pH na učinek čiščenja je velik, pH mora biti nad 6.8, najbolj optimalni pogoji so pri pH med 7.5 in 8.5.

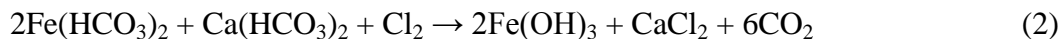
Aeracija je počasnejša kot pri postopkih, ki jim dodajamo kemikalije. Ni primerno za visoke $c(\text{Fe})$, voda pa ne sme vsebovati drugih nečistoč, saj pride do mašenja filtrov. [5,7,8]

2.3.3 Kemijska oksidacija s filtracijo

Uporablja se za OV s $c(\text{Fe})$ nad 10 mg/L. Kemijska oksidacija se uporablja tudi za organsko onesnažene vode in vode z železovimi bakterijami. Uporabljamo različne oksidante: ozon, klor, kalijev permanganat idr., ki železo spremenijo v delce. Voda se na koncu prefiltrira na različnih filtrihi.

2.3.3.1 Kloriranje

Kloriranje je pogosto uporabljen postopek, saj je hitrejši kot aeracija. Hitrost oksidacije je odvisna od pH. Če hočemo, da železo oksidira v 15 do 30 minutah, mora biti pH med 8.0 in 8.5. Enačba se glasi:

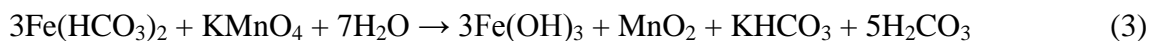


1 mg/L klora oksidira 1,58 mg/L železa. Po kloriranju vodo prečistimo še s flokulacijo in filtracijo. Več kot je dodanega klora, hitrejša je reakcija. Po reakciji klor odstranimo. Postopek je uporaben, če se železo nahaja v vodi v obliki Fe^{2+} . Doziranje je enostavno, oprema preprosta, cena pa ugodna.

Uporabimo lahko tudi klorov dioksid, ki je močan oksidant za dezinfekcijo vode. 1 mg/L klorovega dioksida oksidira 0,83 mg/L železa. Ta postopek ima visoke obratovalne stroške in je trikrat dražji od kloriranja. [5,7,8]

2.3.3.2. Kalijev permanganat

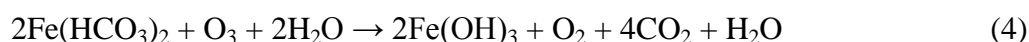
Kalijev permanganat je kristal ali prah temno vijola barve. Je močan oksidant, ki povzroči hitro reakcijo pri velikem razponu pH. Oksidacija pri pH 7,0 poteče v petih minutah. Železo se oksidira v netopno obliko. Kemijsko enačbo zapišemo kot:



1 mg/L kalijevega permanganata oksidira 1,06 mg/L železa. V praksi potrebujemo še manjšo količino, kot je zahtevana v teoriji. Oksidaciji sledi filtracija. Delci kovin niso dovolj veliki in težki, da bi se usedli z gravitacijo. KMnO_4 ne smemo predozirati, saj bi se voda v distribucijskem sistemu obarvala roza. Če pa je KMnO_4 premalo, železo ne bo oksidiralo. Je zelo učinkovit oksidant, dražji od klora ampak ima zaradi manj zahtevane opreme nižje stroške. Na koncu največkrat sledi filter iz manganovega zelenega peska. [5,7,8]

2.3.3.3. Ozon

Gre za drago metodo, ki oksidira anorganske in organske snovi, odstranjuje barvo, vonj in okus. Ker nima rezidualnega delovanja, ga lahko sekundarno kombiniramo s kloriranjem. Ozon se proizvaja v posebnih generatorjih, kjer se v prisotnosti močnega električnega polja cepijo molekule kisika (O_2) na posamezne atome (O), ki se nato združujejo v molekule ozona (O_3). Če ga dodamo preveč, se voda obarva roza.



1 mg/L ozona oksidira 2,3 mg/L železa. [5,7,8]

2.3.4 Ionska izmenjava

»Ionsko izmenjavo uporabljamo, ko je koncentracija železa v vodi manj kot 5 mg/L. V procesu se onesnažena voda preceja skozi ionske izmenjevalce, ki so običajno v granulirani obliki. Omogoča nam odstranitev tako anionov kot kationov. Za izmenjavo se najpogosteje uporabljajo sintetični organski polielektroliti s fiksnimi skupinami za ioniziranje in izmenljivim kationom ali pa z izmenljivim anionom.« trdi Bertok (2007).

Je adsorpcijski proces, pri katerem poteka adsorpcija ionov na trdni nosilec na osnovi elektrostatičnih privlakov. Poteka brez prisotnosti kisika, uporablja se predvsem za čiščenje industrijskih vod. Če je prisoten kisik, lahko pride do mašenja. Čiščenje je drago, z vsakim čiščenjem pa se zmanjšuje zmogljivost. Uporabno je za $c(Fe)$ od 1 do 5 mg/L, drugače pride do mašenja. Učinkovitost čiščenja je odvisna od $c(Fe)$, trdote vode in pH. Če se med procesom pojavi oksidacija (voda pride v stik z zrakom), pride do mašenja. V primeru prisotnosti kisika uporabimo za odstranjevanje filtracijo. Postopek ima veliko slabosti: uporaben samo, ko je prisotno raztopljeno železo, samo za nizke $c(Fe)$, pogosto pride do mašenja, ki je velikokrat ireverzibilno. [5,7,8]

2.3.5 Mehčanje vode z apnom

Apno uporabljamo za organsko vezano železo. Ko je pH med 8.8 in 9.6, je učinkovitost odstranjevanja železa iz vode med 92 in 100 %.

V podjetju na lokaciji 2 prihaja do prevelikih koncentracij železa v permeatu, torej v vodi, ki se že prečisti na ultrafiltracijski ČN. Poskusili so že z nekaj metodami čiščenja, a so koncentracije še vedno previsoke. Za interne analize imajo v laboratoriju na voljo majhen WTW–fotometer za hitre teste. S temi internimi analizami se stalno spremlja količina železa v permeatu. Mejna vrednost količine železa, ki jo ima lahko OV pri iztoku v kanalizacijo, je v zakonodaji zapisana kot 2 mg/L. V podjetju 2 potekajo dogovori z Zavodom za zdravstveno varstvo, da bi dvignili dovoljeno mejno vrednost na iztoku na 4 mg/L. Iz monitoringov je razvidno, da je povprečna količina železa na iztoku nekje med 6 in 8 mg/L, najvišje vrednosti se dvignejo tudi do 11 mg/L.

ZZZV letno opravlja emisijski monitoring, ki preverja vse parametre OV. Če bi letne količine OV presegle 4000 m³, bi se monitoring opravljal dvakrat letno. Na podlagi rezultatov meritev ocenijo, ali vzorec vode ustreza okoljevarstvenemu dovoljenju, uredbi o emisiji snovi in toplote v vode in javno kanalizacijo in uredbi o odvajanju vode iz livarn barvnih kovin. Vzorec se odvzema na časovno proporcionalen način, odvzemno mesto zraven ČN pa je urejeno tako, da je možno odvzeti reprezentativen vzorec. Volumen posameznega vzorca je 500 ml, čas med vzorci pa 15 minut. [11]

V preglednici 1 je poročilo o preizkusu OV iz decembra 2012 in januarja 2013. Parametri, označeni z zvezdico, spadajo med nevarne snovi. Pri suspendiranih snoveh, usedljivih snoveh in železu rezultati presegajo dovoljene mejne vrednosti. Pri suspendiranih in usedljivih snoveh je vrednost nad mejno le pri drugem merjenju, železo pa presega vrednost pri obeh merjenjih.

Roš in Drolc (2004) zagovarjata, da je »Kemijska potreba po kisiku (KPK) merilo za organsko onesnaženost v OV. Rezultata meritev sta pokazala, da je v KPK 11.000 oz. 24.200 mg O₂/L. Predvidena vrednost KPK v OV je med 10.000 in 25.000 mg O₂/L, v permeatu pa 5.000 mg O₂/L. Določevanje KPK zagotovi hitro oceno celotne organske snovi v vzorcu. Ta postopek, čigar osnova je kemijska oksidacija, nam da rezultat v 3 do 4 urah.«

Standardno delovno navodilo za določevanje KPK najdemo v SIST EN ISO 6060. Za določevanje imamo na voljo več oksidantov: KMnO₄, K₂Cr₂O₇, NaOCl, idr. Razmerje med KPK in biološko potrebo po kisiku v 5 dneh pri surovi OV je običajno 2:1. Biološka razgradnja nam pove, ali je mogoče OV biološko očistiti. Prve informacije o razgradnji OV daje razmerje KPK in BPK₅.

Preglednica 1: Rezultati poskusa OV na iztoku iz ČN [11]

Parameter	Enota	Rezultat 1 (07.12.2012)	Rezultat 2 (08.01.2013)	Mejna vrednost
<i>Suspendirane snovi</i>	<i>mg/L</i>	23	89	80
<i>Usedljive snovi</i>	<i>ml/L</i>	<0,1	14	10
Baker*	mg/L	<0,05	0,06	0,5
Cink*	mg/L	0,40	0,59	2
Kadmij*	mg/L	<0,001	< 0,001	/
Krom 6+*	mg/L	<0,005	< 0,005	/
Nikelj*	mg/L	0,015	0,008	0,5
Svinec*	mg/L	0,018	0,029	/
Železo	mg/L	7,6	2,8	2
Amonijev dušik	mg/L N	68,4	56,2	/
Nitriti*	mg/L N	0,069	0,13	/
Fluoridi	mg/L	<2,0	< 2,0	/
Fosfor -celotni	mg/L P	18,4	23,7	/
Sulfat	mg/L SO ₄	30	23	600
KPK	mg/L O ₂	24 200	11 000	/
BPK 5	mg/L O ₂	11 400	4 600	/
Celotni ogljikovodiki (mineralna olja)*	mg/L	< 0,1	< 0,1	10
AOX*	mg/L Cl	< 0,06	0,12	1
Lahkohlapni klorirani ogljikovodiki*	mg/L Cl	< 0,010	< 0,010	0,1

2.4 LIVARSKA INDUSTRIJA

Agencija Republike Slovenije za okolje pravi, da je »livarstvo dejavnost vlivanja kovinskih izdelkov in sodi v metalurgijo. Vлива se lahko železne zlitine ali druge, predvsem aluminij, medenino in bron. Vlivamo lahko v modele brez tlaka, pod tlakom ali v centrifugi, v pesek (peščeni liv), obstaja tudi gravitacijsko litje v trajne forme. Glede na slovensko zakonodajo, morajo upoštevati Uradni list, kjer so postavljene mejne vrednosti fizikalno-kemijskih parametrov v vodah, katere je še mogoče izpuščati v površinske vode.« [12]

Evropsko livarstvo je tretja največja industrija na svetu za železne in druga največja za neželezne ulitke. Letna proizvodnja ulitkov v razširjeni Evropski uniji je do 11, 7 milijona ton železnih in 2, 8 milijona ton neželeznih ulitkov. Čeprav je obseg proizvodnje v preteklih petih letih ostal sorazmerno stabilen, je skupno število livarn upadlo (zdaj je skupaj okoli 3.000 enot), kar se kaže tudi v številkah zaposlovanja (zdaj je skupaj okoli 260.000 zaposlenih). To je mogoče pojasniti s postopnim izpopolnjevanjem in avtomatizacijo livarskih enot. Vendar je livarstvo še vedno pretežno industrija malih in srednje velikih podjetij, saj 80 % podjetij zaposluje manj kot 250 oseb. [12]

Podjetje XY, kjer sem delala diplomsko nalogo, je proizvajalec aluminijevih industrijskih komponent za avtomobilsko in motorno industrijo. Glavna proizvodna lokacija in sedež podjetja je na eni lokaciji (lokacija 1), del proizvodnje aluminijevih komponent pa na drugi (lokacija 2), kjer je postavljena tudi ČN za OV. Gre za UF ČN s kombinacijo polimernih in keramičnih modulov. Komponente izdelujejo iz aluminijevih legur po tehnologiji visokotlačnega litja z dodatno mehansko obdelavo. Letni obseg proizvodnje v letu 2002 je bil na nivoju 2.500.000 ton aluminijastih izdelkov.

Razvoj tehnološko zahtevnih delov iz aluminijevih zlitin je podprt z najnovejšimi znanji in tehnologijami s področja visoko tlačnega litja in obdelave aluminija. Izdelki so najpogosteje namenjeni vgradnji v elektromehanske sisteme za upravljanje z vozili. Izdelani so iz lahkih aluminijevih zlitin, kar zagotavlja manjšo skupno maso vozila, manjšo porabo goriva in manjše obremenjevanje okolja s škodljivimi emisijami. [13]

Leta 1990 se je zaradi povpraševanja začela izdelava izdelkov za potrebe HVAC (Heating, ventilation, air conditioning, cooling = gretje, prezračevanje, hlajenje). Podjetje XY je že več kot desetletje eden izmed glavnih dobaviteljev za svetovno znane proizvajalce v avtomobilski industriji (Audi, Volkswagen, Renault), klimatizaciji, ogrevanju in prezračevanju. V poslovni enoti na lokaciji 2

izdelujejo komponente za avtomobilsko industrijo, HVAC industrijo, belo tehniko, črpalke in električno orodje. [13]

Pri načrtovanju in izvajanju vseh postopkov proizvodnje, logistike in upravljanja se je potrebno držati obstoječih standardov. Certifikati skladnosti za lokacijo 2 so ISO 9001 (zahteve za sistem vodenja kakovosti), ISO 14001 (varovanje okolja) ter ISO/TS 16949 (vodenje kakovosti v avtomobilski industriji). [14]

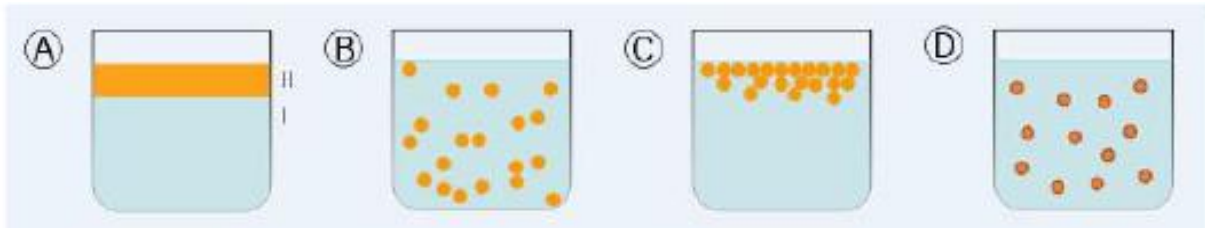
2.5 OLJNO-VODNE EMULZIJE

Križanova (2010) povzema, da se »med postopki litja uporabljajo oljno-vodne emulzije (v nadaljevanju O/V emulzije), kot maziva in hladilna sredstva med procesi hladnega valjanja. Emulzije so heterogeni, grobo disperzni sistemi, sestavljeni iz dveh ne-mešajočih se tekočin, od katerih je ena enakomerno razpršena, dispergirana, druga pa je v obliki kapljic. Faza, ki je razpršena v drugi, v obliki kapljic, se imenuje dispergirana oz. notranja faza, medtem ko je kontinuirana faza, zunanja faza ali disperzno sredstvo. Ena tekočina je hidrofobna (na primer olje), druga pa hidrofilna, običajno voda. Kadar je zunanja faza oljna, imenujemo takšno emulzijo emulzija vode v olju, v obratnem primeru pa govorimo o emulziji olja v vodi. Da bi dosegli razpršenost ene faze v drugi, je potrebna mehanska obdelava (mešanje), da bi sistem stabilizirali, pa snov, ki je sposobna vzpostaviti stik med obema, to je emulgator.« [14]

Po uporabi postanejo hladilno-mazalna sredstva manj učinkovita zaradi toplotne degradacije in onesnaževanja, zato jih je potrebno iz sistema odvajati in pred izpustom v okolje ustrezno obdelati. Proizvodni proces je razdeljen na več delov: metalurški proces, čiščenje, mehanska obdelava, penetracija in pranje ulitkov. Vsak proces ima svoj delež pri onesnaževanju vode in nastajanju O/V emulzij. OV, ki se stekajo na UF ČN na lokaciji 2, nastajajo med metalurškimi procesi, čiščenjem, mehansko obdelavo in pranjem. [14,15]

Na sliki 2 sta prikazani dve nemešljivi tekočini v štirih različnih fazah:

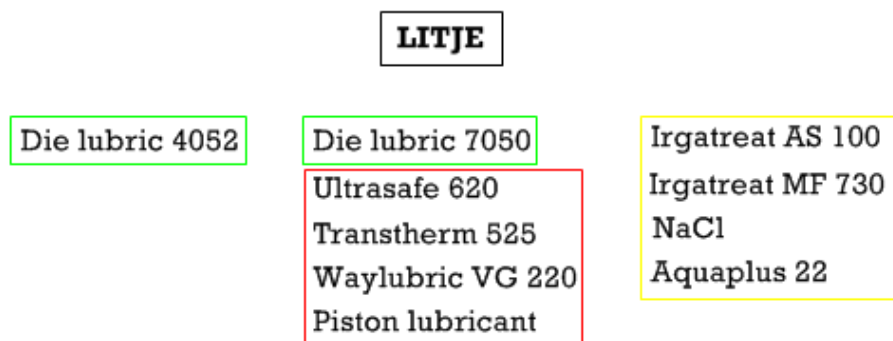
- a.) Popolnoma ločeni fazi
- b.) Emulzija
- c.) Nestabilna emulzija in
- d.) Stabilna emulzija z dodatkom emulgatorja



Slika 2: Nemešljivi tekočini v štirih različnih fazah [14]

2.5.1 Emulzije, uporabljene med postopki litja

Med livarskim postopkom se uporabljajo različne emulzije. Na sliki 3 so poimenovane vse emulzije, ki se uporabljajo med postopki litja. Z zeleno barvo so označena sredstva, ki jih v proces dodajamo in predstavljajo osnovno sredstvo v posameznem tipu OV. Rdeče barve so sredstva, ki v proces vstopajo zaradi nepravilnosti, npr. puščanja, rumena pa so sredstva, ki se uporabljajo v pripravi tehnoloških vod in ne vplivajo na obremenitev ČN.



Slika 3: Emulzije, ki se uporabljajo med metalurškim procesom litja

2.5.1.1 Osnovna sredstva

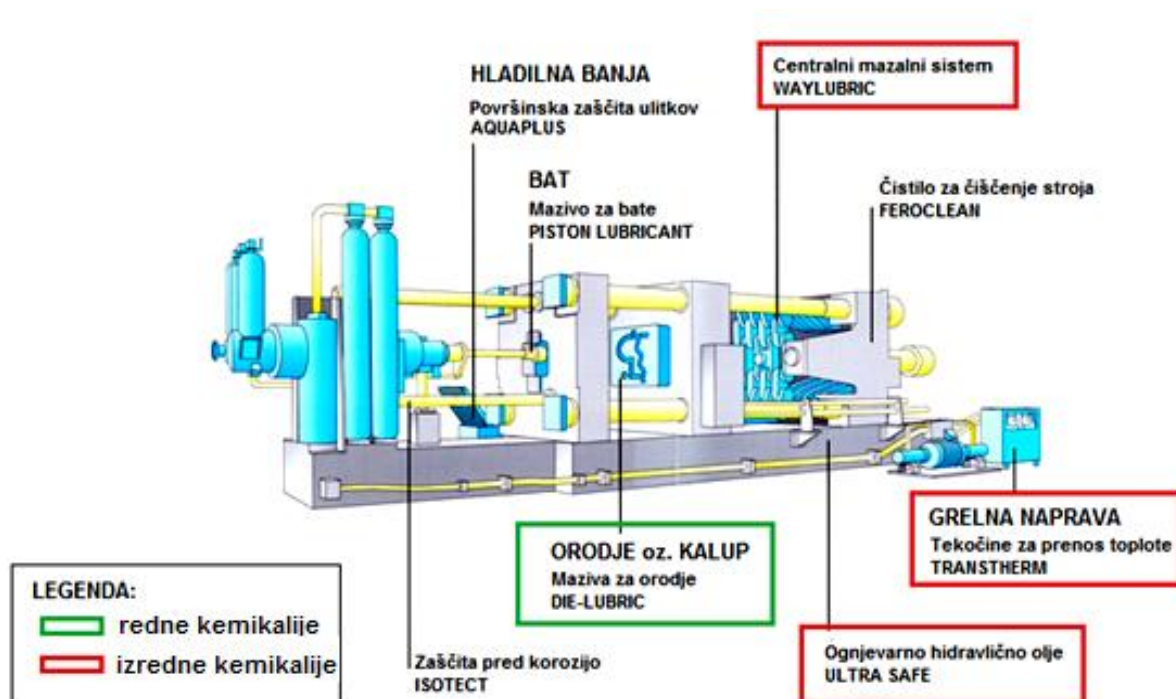
Mower (2003) navaja, da se »Die Lubric 70 50 uporablja kot emulzija za hlajenje in mazanje orodij, površina ulitkov je zaradi nje zelo čista in svetla. Die Lubric 40 52 se uporablja v emulziji za mazanje stroja, zelo razredčenega se uporablja pri tlačnem litju aluminijevih in magnezijevih zlitin. Mejne vrednosti koncentracij vodnih raztopin obeh maziv se gibljejo med 1,0 ter 1,9 %. Obe mazivi sta emulziji z neionogenim emulgatorjem (polisiloksan), mazivu Die Lubric 40 52 je dodan tudi vosek. Vosek vpliva na mazalno sposobnost maziva in je zaželena komponenta le pri litju določenih ulitkov na starejših strojih, saj vpliva na nadaljnje operacije in na končno kakovost ulitka. Polisiloksani so najnovejši zaščitni premazi visoke zmogljivosti. Vključujejo vrste anorganskih ali organsko-

anorganskih hibridnih siloksanskih premazov z visoko zaščito proti ultravijolični svetlobi, toploti, izpostavljenosti kemikalijam in oksidaciji.«

2.5.1.2 Ostala sredstva

Transtherm 525 je olje za segrevanje orodja, zaradi velike odpornosti proti oksidaciji in staranju ima dolgo dobo uporabe. Ultra Safe 620 je hidravlično olje, ki se uporablja za mazanje stroja med hidravličnim delovanjem. Iz stroja izhaja v primeru počenih cevi, načeloma pa ne bi smelo. Aquaplus 22 je tekoč koncentrat korozijsko-zaščitnega sredstva za hlajenje ulitkov. [14]

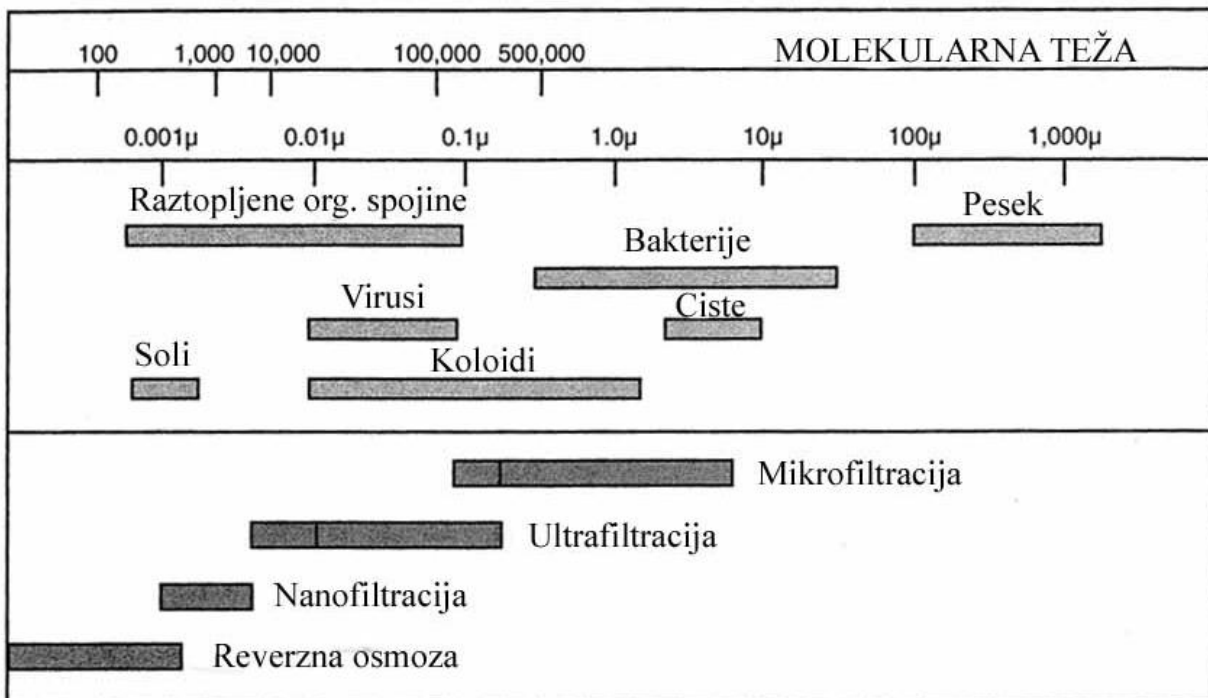
Na sliki 4 so poimenovana vsa olja, maziva in zaščite, ki se dodajajo med postopki litja. Označene so tudi kemikalije, ki se jih dodaja redno ali izredno. Večina OV nastane zaradi mazanja orodja, nekaj pa tudi zaradi hlajenja in puščanja sistema za hlajenje celic.



Slika 4: Prikaz uporabljenih olj, maziv in zaščit pri postopkih litja [Petrofer Chemie, 2012]

2.6 ČIŠČENJE ODPADNIH VODA Z ULTRAFILTRACIJO

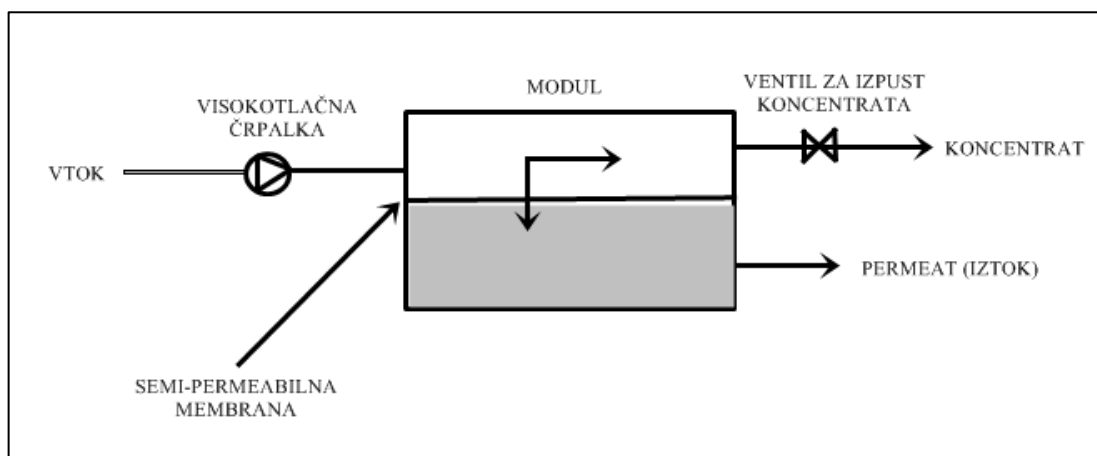
Križanova (2010) v svoji diplomski nalogi povzema, da so »membranski procesi razmeroma nova metoda separacijskih procesov. Membranske filtracije so postale tehnično pomemben proces šele pred 35 leti. Danes se membranski procesi uporabljajo na različnih področjih in njihova uporabnost še vedno raste. Delujejo na osnovi različnih separacijskih principov in mehanizmov, s katerimi se lahko odstranijo delci različnih velikosti. Osnova vsakega membranskega procesa je membrana, ki je polprepustna meja med dvema fazama. Membrana prepušča eno komponento bolj kot drugo zaradi fizikalnih ali kemičnih lastnosti membrane in komponent, ki prehajajo skozi. Razvrstitev membranskih separacijskih procesov je odvisna od tipa gonilne sile skozi membrano. Gonilne sile procesov so lahko tlačne, koncentracijske ali temperaturne razlike. V tlačnih membranskih procesih ločujemo oz. koncentriramo snovi zaradi sejalnega efekta – torej na osnovi velikosti delcev, ki jih odstranjujemo oz. velikosti por membrane. Glede na razvrstitve velikosti por membrane od največjih do najmanjših ločimo mikrofiltracijo, UF, nanofiltracijo in reverzno osmozo.« [14]



Slika 5: Prikaz območja čiščenja posamezne tehnologije in velikosti delcev, ki jih odstranjujemo [Vickers, 2005]

UF je membranski proces, ki se glede na velikost por membrane nahaja med NF in MF. Omogoča separacijo molekul z molskimi masama med 1.000 in 20.000 kg/kmol. [14]

Male in enostavne molekule (voda) prehajajo skozi membrano, večje in kompleksnejše molekule pa ostajajo na površini membrane. Nizko molekularno frakcijo, ki prehaja skozi membrano, imenujemo filtrat ali permeat, makromolekularno frakcijo, ki ostaja na površini, pa koncentrat ali retentat (slika 6).



Slika 6: Shematski prikaz membranskega procesa z ločitvijo v dve frakciji [16]

Z UF odstranijo snovi z visoko molekularno maso, koloidne materiale ter organske in anorganske polimerne molekule, od molekul z nizko molekularno maso organskega izvora in ionov kot so natrij, kalcij, magnezijev klorid in sulfat. Ker se odstranijo le molekule z visoko molekularno maso, je razlika v osmotskem pritisku po površini UF membrane zanemarljiva, zato že aplikacija nizkih tlakov zadošča za doseganje visoke stopnje pretoka skozi membrano. Pretok skozi membrano je opredeljen kot količina prepuščene tekočine, ki je proizvedena na enoto površine membrane na časovno enoto. Na splošno je tok izražen v enoti »litri na kvadratni meter na dan« ali »kubični metri na kvadratni meter na dan«. [17]

»Z UF se iz vode odstranijo suspendirane snovi in vsi delci velikosti nad 0,05 μ m:

- kalnost, koloidne snovi, alge;
- vse bakterije, praživali(ameba, ciste giardia, kriptosporidiji);
- virusi (najmanjši organizmi, velikost 0,025 μ m);
- organske makromolekule (osnova za stranske produkte dezinfekcije).«

2.6.1 Prednosti ultrafiltracije

Vickers (2005) pravi, da je »UF okolju prijazna, zahteva od 50-80 % manj prostora kot konvencionalne naprave, lahko je popolnoma avtomatizirana, je cenovno primerljiva z drugimi procesi čiščenja OV, odstranjuje praživali, je široko uporabna zaradi različnih oblik in tipov membran ter jo lahko kombiniramo z drugimi postopki čiščenja. Ne potrebuje dodajanja kemikalij pri predčiščenju kot na primer pri koagulaciji, saj temelji na fizičnem odstranjevanju, velikost por je zelo enakomerna, zato so membrane sposobne popolnega odstranjevanja delcev in mikroorganizmov (večjih od velikosti por v membrani), kvaliteta očiščene vode ni odvisna od kvalitete surove vode, pranje membran pa ne vpliva na nadaljno kakovost obdelane vode.«

2.6.2 Slabosti ultrafiltracije

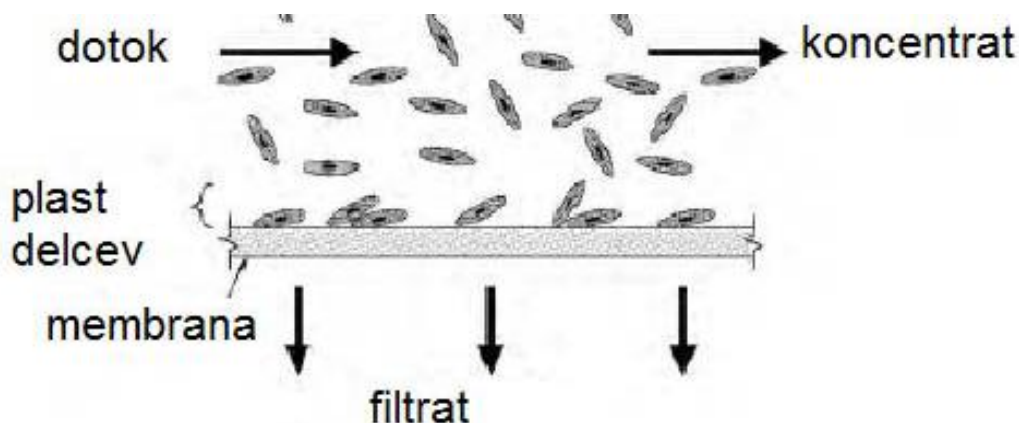
Bauman (2010) trdi, da »ima tudi UF nekaj slabosti. Rabi več elektrike, lahko zahteva predčiščenje (da preprečimo zamašitev membran), zahteva menjavo membrane na 3 do 5 let, tvori obloge, izkoristki pa so znatno manjši od 100 % (pretok vode skozi membrano se s časom zmanjšuje).«

2.6.3 Dinamična filtracija

»Glede na smer toka ločimo dva načina izvedbe filtracije:

- *Statično filtracijo* (ang. Dead-end filtration), pri kateri napajalni tok teče čelno,
- *Dinamično filtracijo* (ang. Crossflow filtration), pri kateri napajalni tok teče vzdolžno, oziroma prečno.«

Pri dinamični filtraciji teče napajalni tok vzporedno s površino membrane, kot je prikazano na sliki 7. Pri tem načinu filtracije se pojavita tako tok filtrata kot koncentrata. Pri tej vrsti filtracije se snovi v idealnih pogojih ne nabirajo na površini membrane. Ker se ustvari ravnotežje med učinkom odnašanja snovi in odlaganja na membrani, ostaja debelina odloženih snovi konstantna. Ko se tvori sloj odloženih snovi, začetni tok filtrata pada, dokler se ne ustvari ravnotežje med odlaganjem in odnašanjem. Tako stanje imenujemo stacionarna faza. Dinamična filtracija lahko deluje dalj časa brez prekinitve, v primerjavi s statično.



Slika 7: Dinamična filtracija [EPA, 2005]

2.7 OPIS IN SHEMATSKA PREDSTAVITEV LIVARNE

Metalurške procese razdelimo na pripravo taline ter na litje. Pri pripravi taline uporabljamo 2 postopka: taljenje in razplinjevanje. Pri taljenju je osnova aluminijeva legura, ki jo pred taljenjem speremo z žlindro. Žlindra je delno steklast stranski produkt taljenja rude, s katerim dosežemo ločitev zelenih kovinskih frakcij od neželenih. Postopek se izvaja v talilnih pečeh, ki so prikazane na sliki 8. Talilni peči delujejo v odvisnosti od količinske potrebe v danem trenutku. Občasno delujeta istočasno, občasno pa ena ali druga, glede na potrebe. Iz peči v posebnih livarskih loncih razvozijo talino do posameznih livarskih celic.



Slika 8: Talilni peči na lokaciji 2

Razplinjevanje je pomembno za čistost materiala, saj z njim dosežemo ustrezno viskoznost, zmanjšamo količino nezaželenih primesi in zmanjšamo poroznost materiala.

Litje poteka z avtomatiziranimi livarskimi stroji, ki so sestavljeni iz livarske celice, obsekovalne hidravlične stiskalnice, robotske roke ter mazalne in izpihvalne glave. Po ulivanju se talina ulije v livarsko formo, kjer se strdi in obdrži obliko. Na sliki 9 je največji livarski stroj v livarni na lokaciji 2 in voda, ki se zbira pod livarskimi stroji. Ta voda se zbira v odpadni jaških, od koder jo prečrpavajo na ČN. Velikost livarskih strojev se giblje od 400 do 2.200 ton zapiralne sile. Vsak livarski stroj je osnovan kot 1 delovna celica.



Slika 9: Livarski stroj in voda, ki se zbira pod livarskimi stroji

Čiščenje se deli na obsekovanje in površinsko obdelavo z rotovibriranjem ali peskanjem. Rotovibriranje izvajamo z vibriranjem ulitkov skupaj s plastičnimi brusnimi telesi, pri peskanju pa uporabljamo granulato, ki gladi površine izdelka in odstranjuje mehanske delce.



Slika 10: Prikaz postopkov: peskanje in rotovibriranje

Sledi obdelava, ki poteka v obdelovalnih centrih z namenskimi orodji. Oblikuje se želena končna oblika, ki jo dosežemo s skupino procesov, kot so: struženje, rezkanje, vrtanje, brušenje, itd. Pri mehanski obdelavi nastajajo odpadne emulzije na obdelovalnih strojih ter pralne vode z dodatki detergentov. Na sliki 11 lahko vidimo razliko med peskanim in mehansko obdelanim izdelkom.



Slika 11: Razlika med peskanim in mehansko obdelanim izdelkom

Zadnji postopek je pranje izdelkov. Čistost končnega izdelka mora biti skladna s standardi naročnikov. Pralni stroji se razlikujejo po obratovalni temperaturi vode, delovnem tlaku in velikosti. Slika 12 prikazuje enega izmed pralnih strojev in črpanje OV iz strojev v kubične zabojnike.



Slika 12: Pralni stroj in prikaz črpanja vode iz stroja

Že napolnjene kubične zabojnike za zbiranje vode nato odpeljejo na zbirno mesto odpadkov, ki se nahaja pred proizvodnim obratom.



Slika 13: Že napolnjene posode in zbirno mesto odpadkov

OV torej nastajajo pri obratovanju livarskih strojev, med pranjem livarskih orodij ter mehansko obdelavo. O/V emulzije so sestavljene iz hladilno – mazalnih emulzij za tlačna orodja, hidravličnega olja, premazov za bate in gravure, termičnega olja, hladilne emulzije za mehansko obdelavo ulitkov in pralnih raztopin. Vse vode se stekajo v odpadni jašek, od koder se prečrpavajo na ČN. Mesečna količina vode, ki se prečisti na ultrafiltracijski ČN je nekje med 140 in 240 m³.

Livarna 2 ima 10 obratujočih livarskih strojev (od katerih vsaj 4 delujejo 24 ur 7 dni v tednu), 24 obdelovalnih strojev za mehansko obdelavo ter 4 pralne stroje.

2.8 OPIS IN SHEMATSKA PREDSTAVITEV ULTRAFILTRACIJSKE ČISTILNE NAPRAVE

Poskus, da vidimo, koliko železa se odstrani iz OV z UF, bom izvajala na obstoječi ČN.

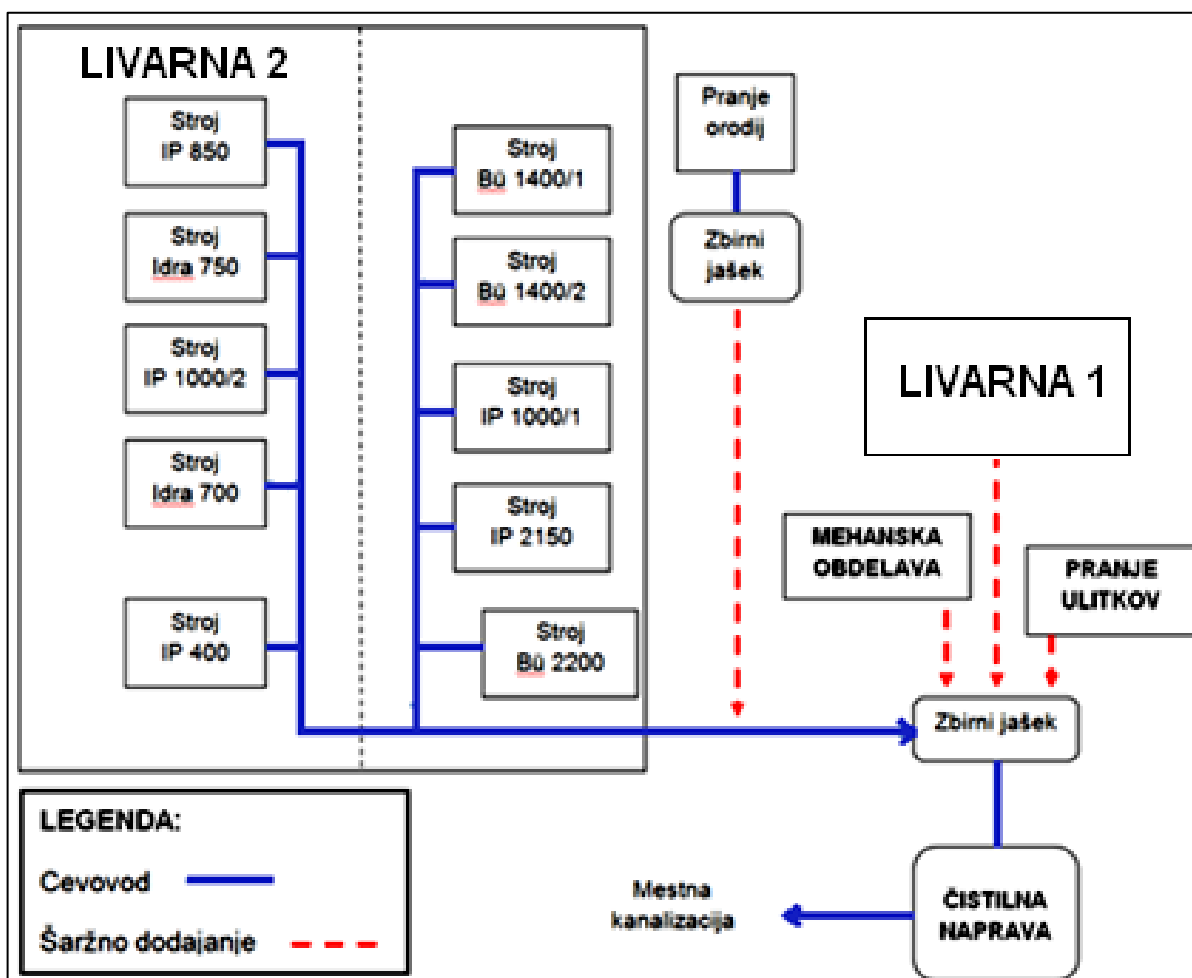
V podjetju na lokaciji 2 imajo dinamični način filtriranja. OV se deloma prečisti, retentat pa se vrača nazaj v dotočno vodo, da se ponovno očisti. Tak sistem je za zelo obremenjene OV bolj učinkovit, saj so večji izkoristki (manj gošče), mašenje modulov pa je manjše v primerjavi s statično (dead end) filtracijo.

Na cikel se na ČN nanašamo na čas od konca prvega zgoščevanja do konca drugega zgoščevanja. To v praksi pomeni, da se tretji oz. četrti dan zvečer ustavi dopolnjevanje delovne posode s surovo (svežo) OV in se ohrani le zanka z retentatom. Po 6 oz. 8 urah se pretok zaradi vedno bolj koncentrirane OV tako zmanjša, da nadaljevanje UF ni smiselno, zaradi česar se proces ustavi. Takrat se zgoščena OV iz delovne posode prečrpa v posodo za olje (damo za odvoz), moduli se operejo in začnemo znova. Moduli se čistijo na 2 do 4 ure (odvisno od obremenjenosti OV in letnega časa) z bazično raztopino. Moduli se perejo večkrat dnevno, torej tudi med samim procesom UF.

Livarna 2 se deli na novi in stari del, v obeh skupaj je 10 obratujočih livarskih strojev (glej sliko 15), od katerih 4 delujejo 24 ur, 7 dni v tednu. Na ČN se mesečno očisti od 140 do 240 m³ odpadnih O/V emulzij. Cikel čiščenja traja 3 dni, v posameznem ciklu pa se očisti 30 m³ vode. ČN se nahaja v proizvodni dvorani, črpališče pa je zunaj na prostem (slika 14).



Slika 14: Proizvodna dvorana v kateri se nahaja ČN in prostor, kjer se nahaja črpališče



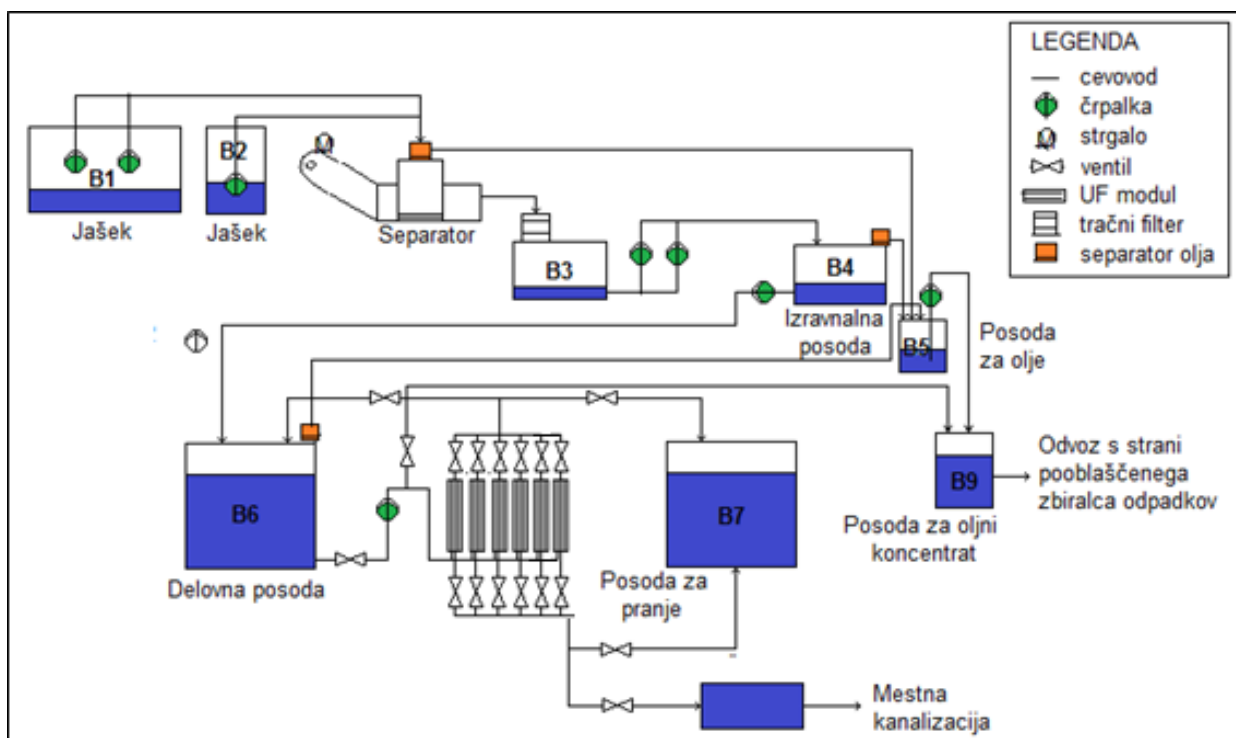
Slika 15: Prikaz poteka OV do ČN [Ugrin,2013]

Zaoljene OV iz livarne 2 se zbirajo pod livarskimi stroji od koder so črpajo po cevovodu do zbirnega jaška B1 (slika 16). Vode iz pranja livarskega orodja, mehanske obdelave, pranja ulitkov v pralnih strojih in livarne 1 pa niso neposredno povezane z zbirnim jaškom, ampak se zbirajo v kubičnih zabojnikih (slika 16). Te vode nato šaržno dodajamo v zbirni jašek. Od tu se vode črpajo naprej do ČN. V črpališče se izlivajo tudi zabojniki z OV, pobrano pri strojih. Paziti je potrebno, da v črpališče ne padajo kosi kovin in krp.



Slika 16: Zbirni jašek in prikaz dodajanja vode iz kubičnih zbiralnikov v jašek

Na sliki 17 je prikazana shema UF ČN, ki se nahaja na lokaciji 2.



Slika 17: Shema obstoječe ČN v podjetju na lokaciji 2

Volumni posod na ČN so podani v preglednici 2.

Preglednica 2: Volumni posod na ČN

Posoda	Volumen [m ³]
Jašek 1	2 m ³
Jašek 2	0,6 m ³
Resy separator	3 m ³
Posoda B3	1 m ³
Posoda B4	11 m ³
Posoda B5	0,9 m ³
Posoda B6	8 m ³
Posoda B7	0,6 m ³
Posoda B8	1 m ³

Tehnični podatki UF modula ČN so sledeči:

- Sestava modula – akrilonitril ko-polimer, ohišje PVC
- Površina modula 6,1 m²
- Maksimalni vstopni tlak 2,1 bar
- Maksimalna delovna temperatura 45 °C
- Dovoljen pH 1,5 - 13

V jašku B2 se zbirajo razlite OV, ki jih pri določenem dvigu nivoja vode prečrpavajo v usedalnik. Zaoljena odpadna vode se iz jaška B1 najprej prečrpa na separator oziroma usedalnik. Resy-jev separator olja in usedlin (slika 18) je narejen tako, da lahko sprejme tudi večje količine olja in suspendiranih snovi, ki lahko nastanejo pri generalnem pranju ali v primeru pokanja hidravličnih cevi. Separator ima površinsko posnemanje olja, ki je izvedeno tako, da črpalka preko plavača stalno črpa tekočino s površja. Olje in odpadne emulzije gredo v oljni separator, olje se zbira in odteče v posodo B5. V separatorju je tudi strgalo, ki postrga z dna koščke kovin in prah ter jih izcedi in izvrže v za to predviden kontejner. Vodna faza odteče nazaj v usedalnik.



Slika 18: Usedalnik (separator) Resy

Emulzije iz usedalnika se prelijejo preko avtomatskega tračnega filtra (slika 19), kjer odstranimo iz emulzije trdne delce, ki bi lahko kasneje poškodovali UF membrane. Filtracijski trak se, ko je onesnažen, avtomatsko odvijaja in čvrsti delci padajo v kontejner. Očiščena emulzija gre v posodo B3, od kjer se preko črpalke črpa v izravnalno posodo B4.



Slika 19: Avtomatski tračni filter

V izravnalni posodi B4 je posnemovalec olja, ki s površine posnema plavajoče olje, ki gre v B5 – posodo za olje, od koder se zbrana olja prečrpajo v posodo za oljni koncentrat B9. Odpadna voda iz izravnalne posode B4 gre skozi filter vreče avtomatsko dopolnjuje delovno posodo B6 v odvisnosti od nivoja emulzije v B6. Posoda je opremljena z brez-kontaktnim zveznim merilcem nivoja.

V B6 (slika 20) sta nameščena toplotna izmenjevalca (možno je hlajenje in gretje emulzije) in pH sonda. pH sonda je povezana z dozirno črpalko, ki dozira natrijevo lužino (slika 21). Lužina pripomore k optimizaciji pH-ja, ki je ključen za boljšo učinkovitost ločevanja. Če je pH večji od 9,5 ali manjši od 6,5, se voda avtomatsko preusmeri v obstoječe črpališče OV. Razlog za spremembo pH vrednosti je lahko takrat, ko se za pranje UF modulov koristijo kislina ali alkalna sredstva.



Slika 20: Delovna posoda B6 in sodi, povezani z dozirno črpalko

Iz delovne posode B6 črpalka potiska emulzijo skozi UF module. 4 moduli so polimerni (polisulfonski), 2 pa sta keramična (slika 21). Moduli prepuščajo vodo, olja pa ne. V B6 se odpadna emulzija koncentrira, pretok skozi module se s časom zmanjšuje. Ko učinkovitost ločevanja pade pod določen nivo se vklopi proces zgoščevanja, dopolnjevanje delovne posode se izklopi. Zgoščevanje je smiselno le do določenega padca pretoka permeata. Takrat se goščo izpodrine iz modulov v delovno posodo B6, od koder se prečrpa v posodo za skladiščenje olja B9.



Slika 21: Ultrafiltracijski moduli – 4 polimerni in 2 keramična modula

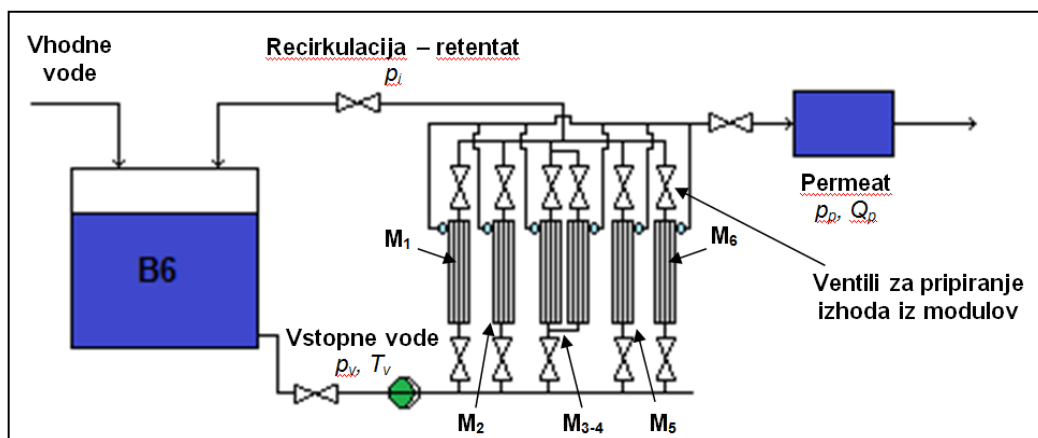
2.8.1 Polimerne membrane

Na Wikipediji (2013) sem prebrala, da so »polimerne membrane membrane, ki imajo obliko polimernih interfaz, ki lahko selektivno prenašajo nekatere kemijske snovi pred drugimi. Obstaja več mehanizmov, ki vplivajo na njihovo delovanje. So ene najbolj uporabnih in dolgoročno uspešnih strategij za ravnanje z O/V emulzijami. Polimerne membrane so z ekonomskega vidika bolj ustrezne v primerjavi z drugimi membranami, vendar pa imajo nižje termične in mehanske odpornosti, zato jih je potrebno pogosteje menjavati, težje jih je vzdrževati. Uporabne so za več različnih ločevanj, vključno z ločevanjem OV. 4 membrane na ČN so iz polisulfona. To je hidrofoben material, ki je odporen na povišane temperature in različne pH vrednosti. Lahko se uporabljajo močnejša čistilna in dezinfekcijska sredstva pri čiščenju, ne da bi membrane poškodovali.«

2.8.2 Keramične membrane

2 modula na ČN sta keramična. Voigt (2007) pravi, da se »taki moduli uporabljajo pri visokih temperaturah in visokih vrednostih pH. Sestavljena je iz keramičnih delcev, ki imajo znane velikosti, da ustvarijo filtrirno plast z dobro opredeljenimi velikostmi por in so običajno le nekaj μm debeline. Omogočajo višje pretoke zaradi večje poroznosti in bolj hidrofilne površine v primerjavi z organskimi membranami. Njihova krhkost zahteva skrbno ravnanje. Gre za relativno drag sistem, vendar življenjska doba membrane lahko traja do 10 let. V številnih študijah so potrdili, da so keramične membrane boljše od polimernih za separacijo O/V emulzij, saj so znane pozitivne lastnosti, kot so odpornost na kemikalije, stabilnost in širši razpon pH vrednosti. «

Na sliki 22 je shematsko prikazana še povezava modulov.



Slika 22: Shema povezave modulov

UF moduli se ireverzibilno mašijo, z mašenjem pa se zmanjša njihova učinkovitost, izkoristek je znatno manjši od 100 %. Redno čiščenje je nujno, uporabljajo se mehke vode iz posode za pranje z ročno dodanimi pralnimi sredstvi. Po čiščenju se vode iz modulov izpodrine v B7 (slika 23) od koder se črpajo v B9. Ko so moduli čisti, se začne nov cikel koncentriranja. To je zelo pomembno, saj je na tak način omogočeno, da pride še do gravitacijskega ločevanja olja in vode. Da bi bilo to ločevanje še bolj intenzivno, se oljni koncentrat segreje do 90 °C. Tako pred praznjenjem te posode najprej odčrpamo vodo v Resyjeve separator in nato olje v tovornjake za odvoz. Moduli se na ČN perejo dnevno.



Slika 23: Zbirna posoda za pranje B7 in pretok permeata

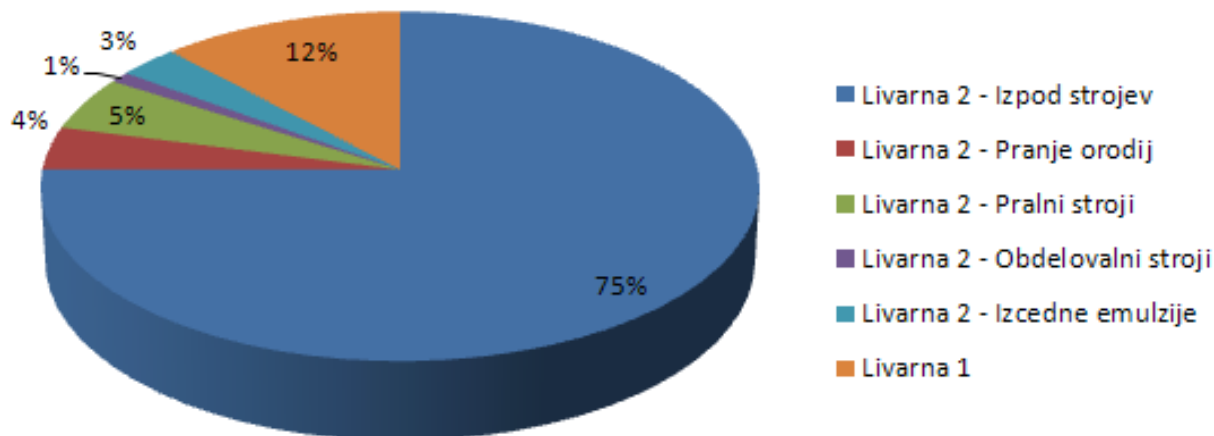
Permeat nato po cevovodu steče do posode končne kontrole (slika 23). V končni posodi je pH sonda, ki preverja pH OV, ki se odvaja v mestno kanalizacijo. Največ problemov povzroča občasno previsoka koncentracija železa v OV. Mejna vrednost železa, ki ga ima voda lahko na iztoku v kanalizacijo, zapisana v zakonodaji, je 2 mg/L. V livarni 2 so zaprosili za dovoljenje za povečanje te koncentracije na 4 mg/L.

Olje in goščo iz posode B9 s tovornjaki odpeljejo na sežig.

Tehnološka OV iz ČN odteka v tovarniško kanalizacijo. Vzorčenje poteka na talnem jašku na zelenici izven stavbe. Industrijske OV se dolvodno združijo s fekalnimi OV v končnem jašku, ki predstavlja skupen iztok, ki vodi na KČN.

2.9 VIRI IN KOLIČINE ODPADNIH VOD V LIVARNI

12 % OV, ki se čistijo na ČN, pripeljejo iz livarne 1, 88 % pa nastaja v livarni 2. Največji delež (75 %) na ČN priteče iz odpadnega jaška izpod strojev v livarni, 4 % iz pranja orodij v livarni, 5 % iz pralnih strojev, 1 % iz obdelovalnih strojev, 3 % pa je izcednih emulzij iz mehanske obdelave.



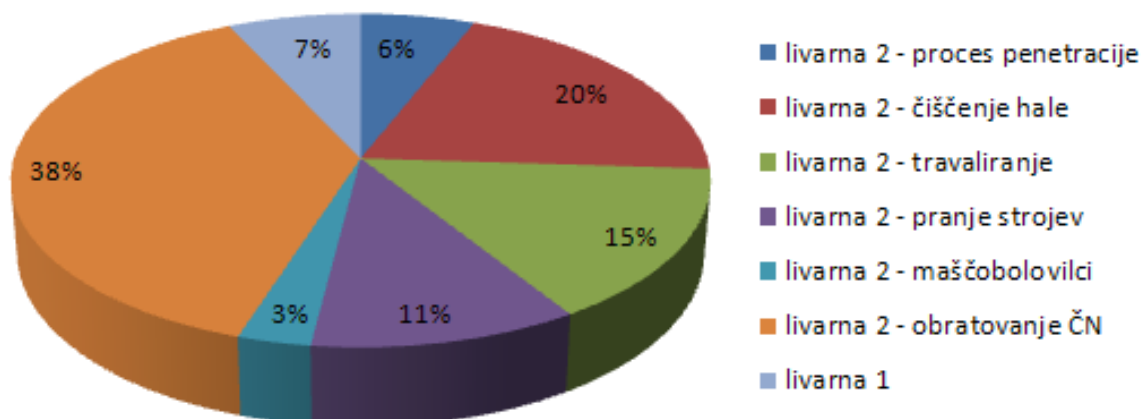
Slika 24: Viri OV, ki se čistijo na ČN in njihov količinski delež

Skupno se letno na UF ČN prečisti okrog 3.400 m³ OV. V preglednici 3 so prikazane okvirne letne količine za posamezen vir, kjer te vode nastajajo.

Preglednica 3: Količine OV

Serijska	Lokacija	Količina [m ³]
1	Livarna 2	2.550
2	Livarna 1	408
3	Pralni stroji	170
4	Pranje orodij	136
5	Izcedne emulzije	102
6	Obdelovalni stroji	34

Vode, ki jih na ČN ne morejo prečistiti, se odvažajo na čiščenje drugam. V kubičnih zabojnikih jih odpeljejo v obrate, kjer imajo ustrezne, bolj napredne tehnologije za čiščenje. 38 % teh vod je iz ČN, 20 % iz čiščenja hale, 15 % iz travaliranja (postopek, pri katerem odstranimo ostre robove na ulitkih), 11 % iz pranja strojev, 7 % iz livarne 1, 6 % iz procesa penetracije ter 3 % iz maščobolovilcev.



Slika 25: Viri OV za odvoz in njihov količinski delež

Ta stran je namenoma prazna.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Standardne raztopine

V okviru preliminarnih analiz sem naredila meritve absorbance standardnega vzorca iz livarne 2. Na ta način sem se zanesljivo prepričala, da nič ne vpliva na rezultate meritev, glede na to, da so vode zelo obremenjene. Z dodajanjem znanih količin merjenca sem preverjala absorbanco. Slepí vzorec predstavlja teoretično sestavo OV iz livarne, to je mazivo mešano z vodo.

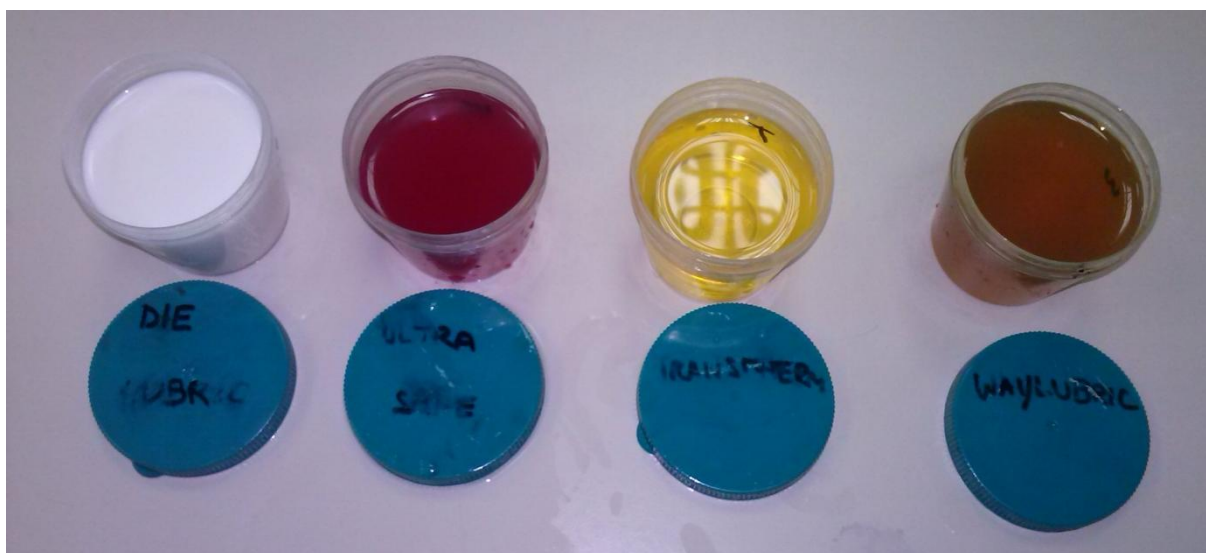
Standardni vzorec je sestavljen iz delno mehčane vode (voda, ki se uporablja v livarni), 1,5 % osnovnega maziva Die Lubric 70 50 (DL 70 50) ter dodatnih kemikalij s koncentracijo 0,2 %. Dodala sem Ultrasafe 620 (US 620), Transtherm 525 (T 525) in Waylubric (W), ki so prikazani na sliki 26. Slepí vzorec vsebuje samo vodo in osnovno mazivo. V preglednici 4 je prikazano, katere kemikalije vsebuje posamezen vzorec. Če bi se vrednost železa pri vzorcih 2 - 5 povišala, je kriva posamezna komponenta. Če vrednost ostane enaka, je vir železa drugje. Če pa bi rezultati zelo variirali, metoda ni primerna za take vode. Pri 2 - 4 vzorcu dodajamo po eno komponento, pri vzorcu 5 pa dodamo vse naenkrat.

Preglednica 4: Standardne raztopine

Vzorec	Die Lubric 70 50	UltraSafe 620	Transtherm 525	Waylubric
1	x			
2	x	x		
3	x		x	
4	x			x
5	x	x	x	x

Preglednica 5: Koncentracije in oznake pripravljenih standardnih raztopin

Vzorec	Dodana kemikalija	Koncentracija
2	Ultrasafe 620	0,2 %
3	Transtherm 525	0,2 %
4	Waylubric	0,2 %



Slika 26: Die Lubric, Ultra Safe, Transtherm in Waylubric

3.2 Iskanje vira železa po lokacijah

Prve meritve sem izvajala na lokaciji livarne 2. Namen prvih meritev je bil, da bi ugotovili, kje železo nastaja in kaj je največji vir nastanka vod, ki vsebujejo velike koncentracije železa. Vzela sem 6 različnih vzorcev vode (preglednica 6), ki sem jih nesla v laboratorij na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo. S spektro-fotometrom sem ugotavljala, koliko mg/L železa se nahaja v posameznem vzorcu vode.

Preglednica 6: Datum in lokacija vzorčenja

Serijska	Datum in ura vzorčenja	Vir odpadne vode
1	13. 5. 2013 med 10. in 11. uro dopoldne	Livarna 2
2		Livarna 1 (nov)
3		Livarna 1 (star)
4		Pranje orodja
5		Izcedne vode
6		Pranje ulitkov

3.2.1 Vzorčenje

Preden sem napolnila vzorčevalne posode, sem jih oprala z vodo, ki sem jo vzorčila, da bi preprečila kontaminacijo vzorca. Posode sem napolnila čisto do vrha, saj kisik vpliva na razgradnjo snovi, ki se nahajajo v vodi. Do meritev sem vzorce hranila na hladnem, da so obdržali enake lastnosti, kot so jih imeli med vzorčenjem. Takoj po vzorčenju sem z multimetrom izmerila vrednost pH, temperaturo in električno prevodnost, meritve železa pa sem izvedla en dan kasneje.

Na sliki 16 je prikazano mesto vzorčenja. Vode iz livarne 2 po cevovodu pritečejo do zbirnega jaška. Vzorec te vode sem vzela pod mrežastim pokrovom na levi sliki, na mestu kjer pritečejo iz cevovoda. Vode iz livarne 1, pranja orodja in izcednih vod sem vzela iz kubičnih zabojnikov, ki so prikazani na desni sliki. Vzorec vode iz mehanske obdelave pa sem vzela neposredno iz enega od pralnih strojev, ki se nahaja znotraj proizvodnega obrata.

3.2.2 Analizne metode

Temperaturo, pH in električno prevodnost sem izmerila z multimetrom z različnima sondama. Analizne metode so podane v preglednici 7.

Preglednica 7: Analizne metode

Parameter	Enota	Aparatura	Sonda
Temperatura	°C	WTW Multiline P3	pH- electrode Sentix 41
pH		WTW Multiline P3	pH- electrode Sentix 41
Električna prevodnost	μS/cm	WTW Multiline P3	Tetracon 325



Slika 27: Multimeter Multiline P3, sonda Sentix 41 in sonda Tetracon 325

3.2.3 Analiza – delo v laboratoriju

Dan kasneje, 14. 5. 2013, sem v laboratoriju na fakulteti s spektro-fotometrom DR 2800 (slika 28) izmerila, koliko mg/L železa se nahaja v vsakem izmed vzorcev. Meritve morajo biti opravljene čimprej po odvzemu vzorca, da železo ne pride iz dvovalentne v trivalentno obliko. Če je v vzorcu prisotno železo, se le-ta po tem, ko mu dodamo reagent, obarva oranžno. Najprej sem v čaše vlila vseh 6 vzorcev in jih označila s številkami. Ker so bili vzorci zelo motni, sem jih razredčila. Naredila sem 20-kratno razredčitev, kar pomeni, da sem 5 ml vzorca OV zmešala s 95 ml destilirane vode. Vzorec številka 5 je bil najbolj moten, zato sem naredila 100-kratno razredčitev vzorca. Po razredčitvi sem vsak vzorec pretočila v 2 kiveti s prostornino 25 ml. Eno kiveto sem pustila tako kot je, v drugo pa sem dodala reagent in vse skupaj dobro premešala, da se je tekočina homogenizirala. Nato sem počakala 3 minute, da je reakcija potekla. Najprej sem v spektro-fotometer postavila kiveto s slepim vzorcem, s katero sem umerila merilno napravo na vrednost 0.00 mg/L Fe²⁺. Na koncu sem v merilnik postavila še vzorec z reagentom in odčitala posamezne vrednosti dvovalentnega železa v vzorcih. Prikaz poskusa je na sliki 29, rezultati meritev pa v preglednici 12.



Slika 28: Spektro-fotometer DR 2800



Slika 29: Potek meritev koncentracije železa v posameznih vzorcih

Že iz slike 29 je vidno, da je koncentracija najvišja pri 1. in 4. vzorcu. Več kot je železa raztopljenega v vodi, bolj oranžno se obarva, ko dodamo reagent.

3.3 Iskanje vira železa znotraj livarne 2

Predpostavka je, da je vir železa najverjetneje v jeklenih orodjih, s katerimi se dela, ceveh, po katerih voda teče do ČN ali pa v obdelavi vlivancev z jeklenimi orodji, kjer nastajajo obruski jekla. Preverila sem, kakšne so koncentracije železa v OV pod livarskimi stroji. OV se pod livarskimi stroji zbira v zbiralnih posodah, od tu pa naprej po ceveh steče do ČN.

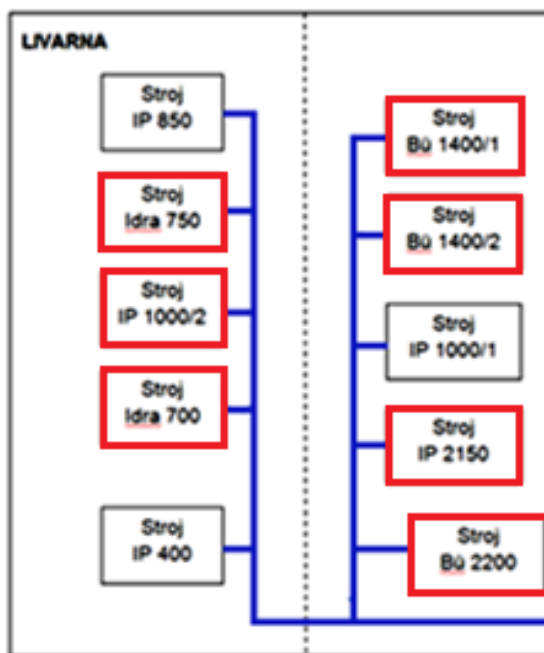
3.3.1 Vzorčenje

Drugi odvzem vzorcev je potekal 30. 5. 2013 med 10. in 12. uro dopoldne v livarni 2. Vzorčila sem na istem vzorčnem mestu kot prvič, na mestu, kjer vode po cevovodu pritečejo v zbirni jašek. Vzorce vode sem shranila v steklene vzorčevalne posode in jih do meritev naslednji dan hranila na hladnem.

Preglednica 8: Datum in lokacija vzorčenja

Serijska	Datum in ura vzorčenja	Ime livarskega stroja
1	30. 5. 2013 med 10. – 12. uro dopoldne	IP 400
2		Idra 700
3		Idra 750
4		IP 850
5		IP 1000/1
6		IP 1000/2
7		Bo 1400/1
8		Bo 1400/2
9		IP 2150
10		Bo 2200

Prve meritve so pokazale najvišjo koncentracijo Fe^{2+} v OV v livarni 2. V livarni se nahaja 10 livarskih strojev, izpod katerih sem vzela vzorce OV. Na dan merjenja je delovalo 7 strojev, zato sem lahko vzela le 7 od 10 vzorcev OV. Na sliki 30 so z rdečo barvo obrobljeni stroji, ki so na dan vzorčenja delovali.



Slika 30: Shema livarskih strojev v livarni 2

Takoj po odvzemu vzorcev sem izmerila pH, temperaturo in električno prevodnost. Meritve sem izvajala z istim multimetrom kot pri prvih meritvah.

31. 5. 2013 sem v laboratoriju na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo ponovno izvajala meritve koncentracije Fe^{2+} v OV. Uporabila sem enak postopek kot prvič. Zaradi motnosti vzorcev sem pred meritvami naredila 20-kratno razredčitev. Rezultati so prikazani v preglednici 14. Zopet je podanih le 7 vrednosti od 10, ker 3 livarski stroji med vzorčenjem niso delovali.

Na sliki 31 so v steklenih vzorčevalnih posodah vzorci vode izpod livarskih strojev. Vzorci pod številko 3, 7, 8 in 9 so obarvani rahlo roza. Razlog za roza obarvanje je v prisotnosti emulzije v vodi. Emulzija v OV predvidoma ne bi smela biti prisotna. To pomeni, da emulzije nekje med postopkom puščajo in se stekajo v vodo pod strojem. Roza barva je namenjena za to, da puščanje takoj opazimo in lahko hitro ukrepamo.



Slika 31: Vzorci odpadne vode izpod livarskih strojev



Slika 32: Delo v laboratoriju

Na sliki 33 vidimo, da ima voda v vzorcu številka 6 najbolj intenzivno oranžno barvo. Ko vzorcu dodamo reagent, se ta obarva. Vzorec 6 je izpod stroja IP 1000/2 s koncentracijo Fe^{2+} 35.8 mg/L.



Slika 33: Ugotavljanje koncentracije železa v OV pod livarskimi stroji

3.4 Meritve železa skozi celoten cikel na UF ČN

Iz predhodnih meritev sem ugotovila, da voda z najvišjimi koncentracijami železa nastaja v livarni 2. Na podlagi te ugotovitve sem se odločila, da naredim meritve koncentracij železa čez celoten cikel na ČN, torej od trenutka, ko vode spustimo na ČN, do trenutka, ko se ustavi dopolnjevanje delovne posode in s tem nehamo dodajati nove vode v proces čiščenja. Na ČN smo dodajali samo najbolj obremenjene vode, torej samo vode, ki nastajajo v livarni 2. V preglednici 15 je napisan seznam opravil, ki so bila opravljena tekom vzorčenja. Enkrat dnevno se je izvajalo spiranje modulov. V preglednici 15 je podan preostanek v B4 (B4), tlak na vtoku (p_v), tlak na iztoku (p_i), temperatura emulzije in permeata (T_e/T_p), pretok (Q), pH ter številka na iztoku, iz katere lahko izračunamo, koliko vode se na ČN prečisti v enem dnevu.

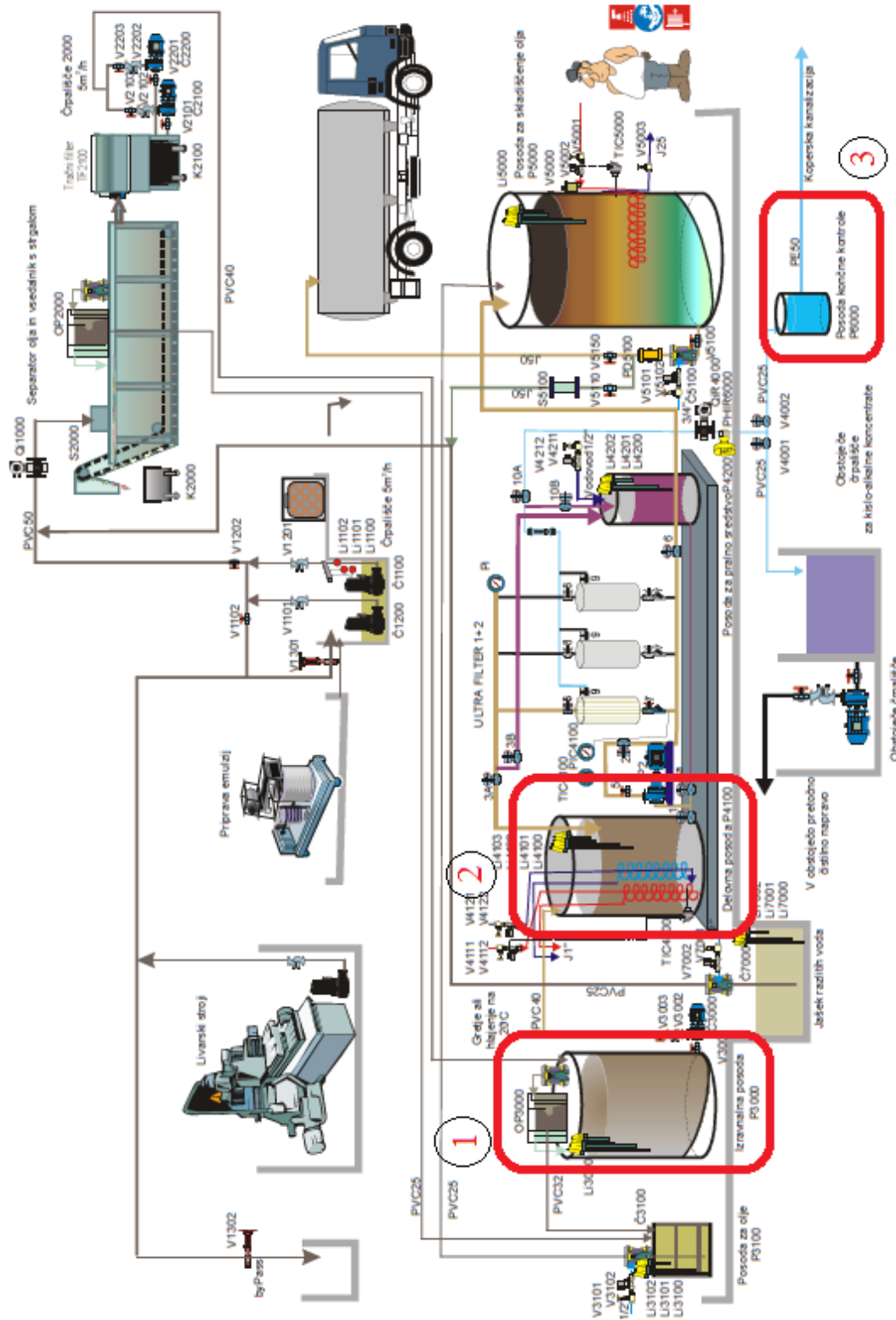
Cikel na ČN se nanaša na čas od prvega do drugega zgoščevanja, kar v praksi pomeni, da se tretji oziroma četrti dan ustavi dopolnjevanje delovne posode. Vzorčenje je potekalo 4 dni, od srede 11. 9. 2013 do sobote 14. 9. 2013, v sredo sem vzorčila dvakrat, v četrtek in petek trikrat, v soboto pa enkrat, in sicer na treh mestih, kot je prikazano na sliki 35: iz dopolnjevalne posode – vode na vtoku (1), iz delovne posode – koncentrirane vode (2) ter na iztoku – prečiščene vode (3). Na sliki 34 je vidno, kakšne so bile vzorčene vode (7- vtok, 8 -delovna posoda, 9 - iztok). Vzorci iz vtoka in delovne

posode so bili motni, sivkaste barve. Vzorci vode iz iztoka pa so bili obarvani rahlo rumeno. Vzorčila sem ob 6.00 preden se moduli operejo, ob 9.00 ter ob 14.00. Spiranje oz. pranje modulov se običajno izvaja enkrat dnevno, ob 6.00 zjutraj. Z rezultati na vhodu in izhodu lahko izračunamo, kakšen je dejanski odstotek čiščenja. Rezultati iz delovne posode pa povedo, za koliko se koncentracija dejansko poveča tekom cikla.

Meritve so potekale po enakem vrstnem redu kot pri prejšnjih meritvah. Vzorcem sem takoj izmerila temperaturo, pH, električno prevodnost in koncentracijo celotnega železa. V ponedeljek, 3 dni po zadnjem vzorčenju, sem v laboratoriju na fakulteti izmerila koncentracije raztopljenega železa ter TOC. Železo sem merila dvakrat, da sem lahko primerjala dobljene rezultate in s tem izračunala, koliko železa je raztopljenega v vodi in koliko ne. Meritve celotnega železa sem opravljala s fotometrom WTW Photolab S12, ki je prikazan na sliki 34. V 10 ml kivete sem dala 5 ml vzorca in 3 kapljice reagenta Fe – 1AN. Po treh minutah sem kiveto postavila v merilnik in odčitala vrednost koncentracije železa v vzorcu. Ker je najvišja vrednost, ki jo fotometer še lahko izmeri, 5 mg/L železa sem nekatere vzorce razredčila 10-krat oz. 20-krat. Vzorce sem razredčila v merilni bučki, ki sem jo napolnila z ustrezno količino vzorca in destilirano vodo.



Slika 34: Fotometer WTW Photolab S12 in vzorci vode iz vtoka, delovne posode in iztoka



Slika 35: Mesta za vzorčenje

3.5 Določevanje TOC – Celotnega organskega ogljika

Za določevanje celotnega organskega ogljika (v nadaljevanju TOC) se uporablja analizator TOC (slika 36), ki omogoča določanje celotnega, organskega in anorganskega ogljika. TOC je tudi eden od parametrov pri monitoringu OV. Testi so hitri, trajajo od 5 do 10 minut. Metoda je v skladu s karakteristikami SIST ISO 8245.

Organsko onesnaženje v vodah lahko ovrednotimo v obliki TOC. Je metoda, ki v nasprotju s KPK ali BPK neposredno meri količino organskega onesnaženja. Prednost določanja TOC je velika natančnost, potreben je manjši volumen vzorca, metoda ima tudi zagotovljeno boljšo avtomatizacijo. Meritev poteka tako, da v vzorcu najprej zmerimo celotno količino ogljika (anorganskega in organskega – TC), nato izmerimo sam anorganski del (IC) in iz razlike izračunamo vsebnost organskega ogljika (TOC). Anorganski ogljik je običajno v vodnih vzorcih površinskih in odpadnih vod prisoten kot CO_2 , HCO_3^- in/ali CO_3^{2-} . Vse tri oblike so v ravnotežju, njihova vsebnost je odvisna od fizikalno-kemijskih pogojev in prisotnosti drugih soli.

3.5.1 Princip

Iz navodil analizatorja sem prebrala, da »vzorec doziramo v sežigno komoro v toku nosilnega plina (zrak), kjer se pri temperaturi 680 °C oksidira celotni ogljik (organski in anorganski) v CO_2 . Nastali CO_2 v nosilnem plinu se ohladi in posuši, odstranijo se halogeni. Nato ga vodimo v infra-rdečo celico, kjer se določi njegova koncentracija. Nastali analogni signal potuje v procesor, kjer nastane lik določene površine, ki je proporcionalna koncentraciji. Pred meritvijo vzorca moramo pripraviti umeritvene krivulje v ustreznem primerljivem koncentracijskem območju. Koncentracijo anorganskega ogljika določimo podobno, le da se vzorec nakisa pri 200 °C, kar povzroči pretvorbo anorganskega ogljika v CO_2 , ki ga določimo enako kot celotni ogljik.

Koncentracijo organskega ogljika izračunamo po enačbi (5):

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad (5)$$

Ker moramo vzorec pred analizo filtrirati preko 0,02 mm filtra (zahteva aparature), iz njega odstranimo vse neraztopljene snovi. To pomeni, da dejansko določimo raztopljeni organski ogljik (DOC). «

3.5.2 Postopek

Vzorke zajemamo v stekleno embalažo, volumen, ki ga potrebujemo za meritve je 100 ml. Destabiliziran vzorec je na temperaturi 4 °C obstojen do enega tedna, če pa ga stabiliziramo s HCl in s tem znižamo pH na 2, je obstojen do 28 dni. V zamrzovalnik ga postavimo najkasneje 15 minut po vzorčenju. Umazanja z rok ali rokavic ne sme pridi stik z vodo, ki jo vzorčimo. Vzorec hranimo na temnem, stran od sončne svetlobe in pazimo, da ne pride v stik s kisikom.

Pri meritvah TOC sem vzela OV na vtoku, v delovni posodi ter na iztoku iz ČN. Vzorce sem vzela enkrat na dan, vsakič ob 14.00. Ta postopek sem ponavljala 3 dni čez celoten cikel, tako da sem na koncu imela 9 vzorcev OV. Na podlagi rezultatov sem ugotovila, kakšno je začetno, vmesno in končno stanje OV.

Preglednica 9: Datum, ura in lokacija vzorčenja

Vzorec	Datum vzorčenja	Ura vzorčenja	Lokacija
4	11. 9. 2013	14.00	Vtok
5	11. 9. 2013	14.00	Delovna posoda
6	11. 9. 2013	14.00	Iztok
13	12. 9. 2013	14.00	Vtok
14	12. 9. 2013	14.00	Delovna posoda
15	12. 9. 2013	14.00	Iztok
22	13. 9. 2013	14.00	Vtok
23	13. 9. 2013	14.00	Delovna posoda
24	13. 9. 2013	14.00	Iztok



Slika 36: Analizator TOC

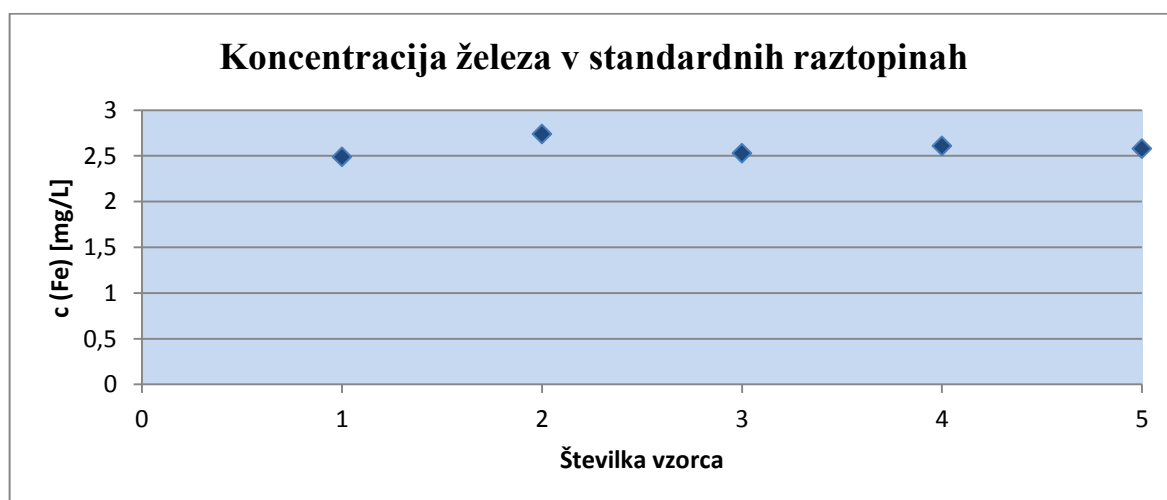
4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Standardne raztopine

Preglednica 10: Železo v standardnih raztopinah

Vzorec	Oznaka	c (Fe) [mg/L]
1	Die Lubric	2,49
2	Ultrasafe	2,74
3	Transtherm	2,53
4	WayLubric	2,61
5	Mix	2,58

Ko sem mehčani vodi dodala 1,5-odstotno raztopino osnovnega maziva Die Lubric in izmerila koncentracijo železa, je bila le ta 2,49 mg/L. Prvi vzorec predstavlja slepi vzorec. Nato sem mu dodajala posamezne komponente s koncentracijo 0,2 % in za vsako s fotometrom izmerila koncentracijo železa. Vrednosti železa so po dodajanju različnih komponent slepemu vzorcu skoraj nespremenjene, kar pomeni, da vir železa v vodi ni v mazivih in emulzijah, ampak nekje drugje. Vrednosti so zapisane v preglednici 10 in prikazane na grafikonu 1. Na koncentracijo železa najbolj vpliva dodajanje osnovnega sredstva Die Lubric 70 50, ki ga med postopki med vsemi uporabljenimi dodatki uporabimo v največji količini.



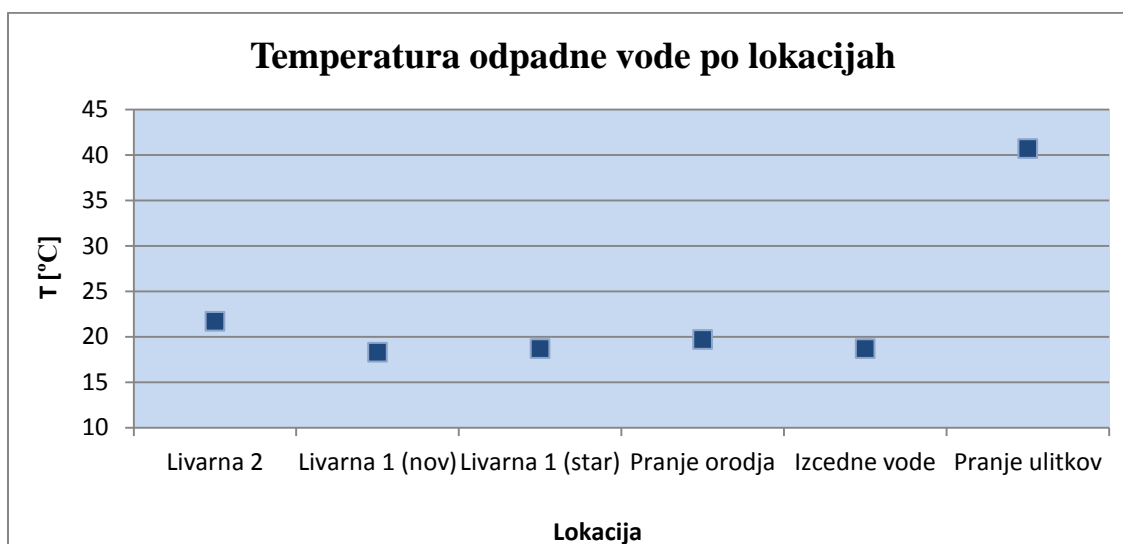
Grafikon 1: Koncentracija železa v standardnih raztopinah

4.2 Rezultati iskanja vira železa po lokacijah

Preglednica 11: Rezultati meritev temperature, pH in električne prevodnosti OV po lokacijah

Serijska	Lokacija	Temperatura [°C]	pH	Električna prevodnost [μS/cm]
1	Livarna 2	21,7	5,12	1560
2	Livarna 1 (nov)	18,3	5,81	1206
3	Livarna 1 (star)	18,7	9,23	490
4	Pranje orodja	19,7	5,21	1363
5	Izcedne vode	18,7	8,85	1860
6	Pranje ulitkov	40,7	9,02	835

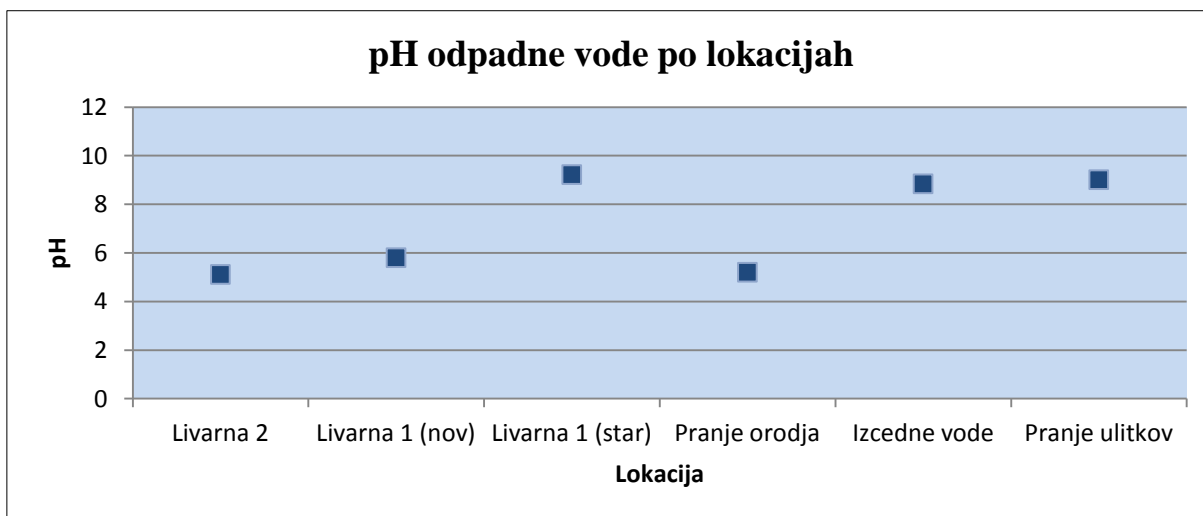
4.2.1 Temperatura OV po lokacijah



Grafikon 2: Primerjava temperatur OV po lokacijah

Temperatura vode (v nadaljevanju T) je pomemben faktor, saj vpliva na kemijske, biološke in fizikalne spremembe v vodi. V Uradnem listu je dovoljena meja na iztoku iz livarn barvnih kovin 30 °C, če odvajamo neposredno in posredno v vode in 40 °C če odvajamo v kanalizacijo. Pri naraščanju T je pospešena razgradnja organskih snovi in poraba kisika. Rezultati meritev kažejo enakomerno T pri vseh vzorcih. Edino odstopanje je pri vzorcu iz pranja ulitkov, kjer je T vode višja, 40,7 °C.

4.2.2 pH OV po lokacijah



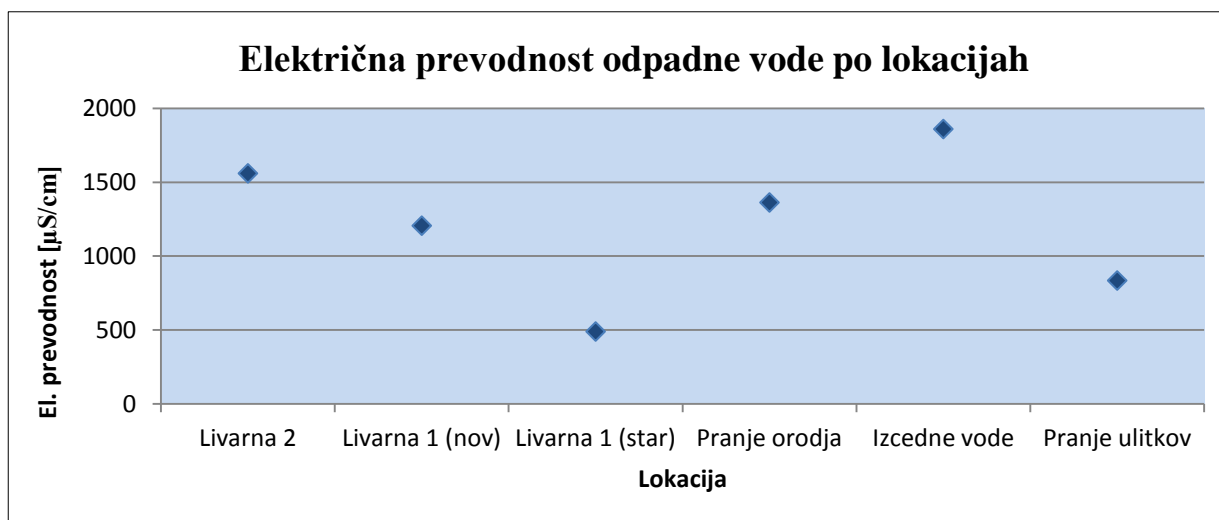
Grafikon 3: Primerjava pH OV po lokacijah

pH je splošen parameter, ki vpliva na mnoge biotske in kemijske procese v vodi. Je merilo za kislost ali alkalnost raztopine. Območje skale pri 25 °C je od 1 do 14, nevtralnno območje je 7. V uradnem listu je določen pH, ki mora biti na izpustu med 6,5 in 9,5. Korozija materialov je večja pri vodi z nizko pH vrednostjo. Na UF ČN dvignejo pH na 8,5, da dosežejo optimalne pogoje za čiščenje. Spremljanje vrednosti pH omogoča hitro in enostavno zaznavanje sprememb lastnosti vode. [21]

pH vpliva na naboj na površini membrane in posledično na mehanizem adsorpcije topljenca. Z višanjem pH narašča tudi stabilnost O/V emulzije. Pri višji vrednosti pH so kapljice olja večje, zato je prosta energija nižja in emulzija bolj stabilna. Gostota volumskega toka narašča z naraščanjem pH. [Razvanpour, Hasampour]. Vzorci so imeli pH vrednost od 5,12 do 9,23.

4.2.3. Električna prevodnost OV po lokacijah

Električna prevodnost je lastnost vode, da prevaja električni tok. Odvisna je od prisotnosti ionov v vodi. Je indikatorski parameter, njena sprememba pa kaže na morebitno onesnaženost vode. Vrednost oz. spremembo električne prevodnosti ocenjujemo v povezavi z vrednostmi ostalih parametrov. V primeru odstopanj od predpisanih vrednosti mora upravljavec takoj ugotoviti vzroke ter s pregledom celotnega sistema za oskrbo s pitno vodo preveriti njegovo stanje in ukrepati v skladu z ugotovitvami. Rezultat ugotovitev lahko narekuje prekinitvev ali omejitvev dobave ali drug ukrep. Najnižjo vrednost je imel vzorec 3, najvišjo pa vzorec 5. Vrednosti so med 490 in 1.860 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



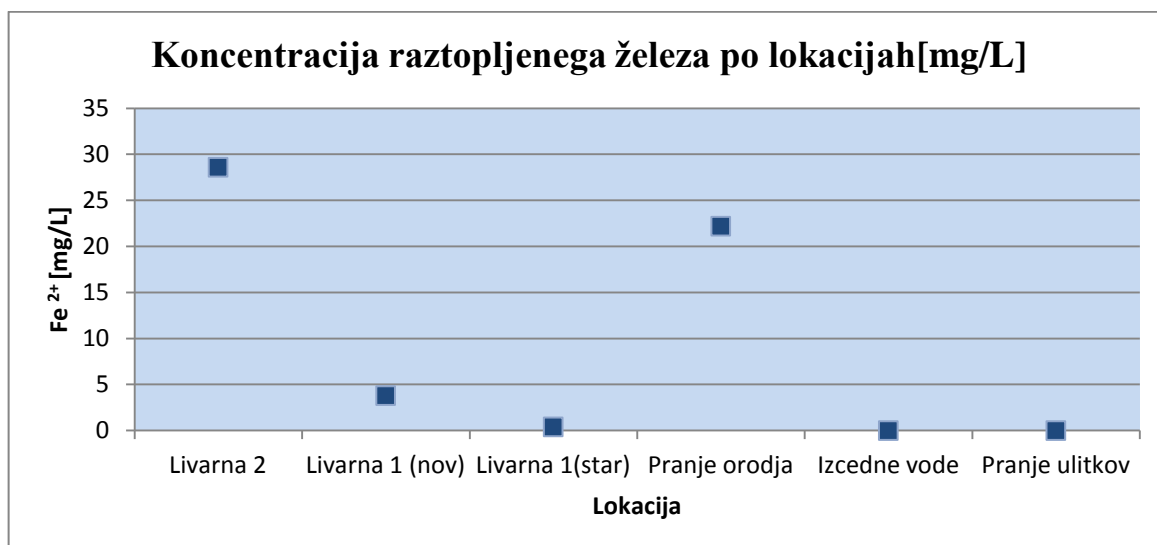
Grafikon 4: Primerjava električne prevodnosti OV po lokacijah

4.2.4. Železo OV po lokacijah

Rezultati so pokazali da imata najvišjo vsebnost železa v vodi vzorca 1 in 4. V prvem je prisotno 28,6 mg/L Fe^{2+} , v četrtem pa 22,2 mg/L Fe^{2+} .

Preglednica 12: Rezultati meritev železa raztopljenega v OV po lokacijah

Serijska	Lokacija	F20 Fe^{2+} [mg/L]	F100 Fe^{2+} [mg/L]	Fe^{2+} [mg/L]
1	Livarna 2	1,43	/	28,6
2	Livarna 1 (nov)	0,19	/	3,8
3	Livarna 1(star)	0,02	/	0,4
4	Pranje orodja	1,11	/	22,2
5	Izcedne vode	/	Vrednost je pod merilnim območjem	0
6	Pranje ulitkov	Vrednost je pod merilnim območjem	/	0



Grafikon 5: Primerjava koncentracij železa iz OV po lokacijah

Pri izcednih vodah in pranju ulitkov je koncentracija tako nizka, da se nahaja pod merilnim območjem spektro-fotometra, in je ni mogoče natančno določiti. Za mojo raziskavo so pomembne samo vode, ki vsebujejo preveč Fe²⁺, zato natančna določitev te vrednosti ni pomembna, ker že iz teh rezultatov vidimo, da je vsebnost Fe²⁺ zelo majhna. Pri 2. in 3. vzorcu gre za vode iz istega vira, le da je eden od vzorcev nov, drugi pa čaka na čiščenje že več kot leto dni. Iz rezultatov meritev lahko sklepamo, da se s staranjem koncentracije Fe²⁺ v vodi znižuje. Gre za posledico oksidacije in obarjenja železovega oksida. Nizka električna prevodnost je posledica tega, da je v določen vzorcu nizka vsebnost Fe²⁺ ionov. Najvišjo prevodnost ima vzorec s najvišjo koncentracijo Fe²⁺ ionov.

V nadaljevanju se bom osredotočila na OV iz livarne 2 in na vodo, ki nastaja pri pranju orodij. Na sliki 24 je vidno, da od vseh OV, ki se stekajo na ČN, 75 % vod nastaja v livarni 2, le 4 % pa pri pranju orodij v livarni. Iz tega sklepam, da najverjetneje problem na ČN predstavljajo vode iz livarne 2. Vzorec številka 1 je bil vzet iz stroja Idra 700, kjer nastajajo zelo obremenjene vode. Preverila bom, ali je visoka koncentracija Fe²⁺ v livarni 2 pravilo ali naključje ter ali prihaja do razlik v koncentraciji železa pri livarskih strojev. Sledijo meritve koncentracije Fe²⁺ še za ostale stroje in analiza vstopnih in OV pri posameznih strojih.

4.3 Rezultati iskanja vira železa znotraj livarne 2

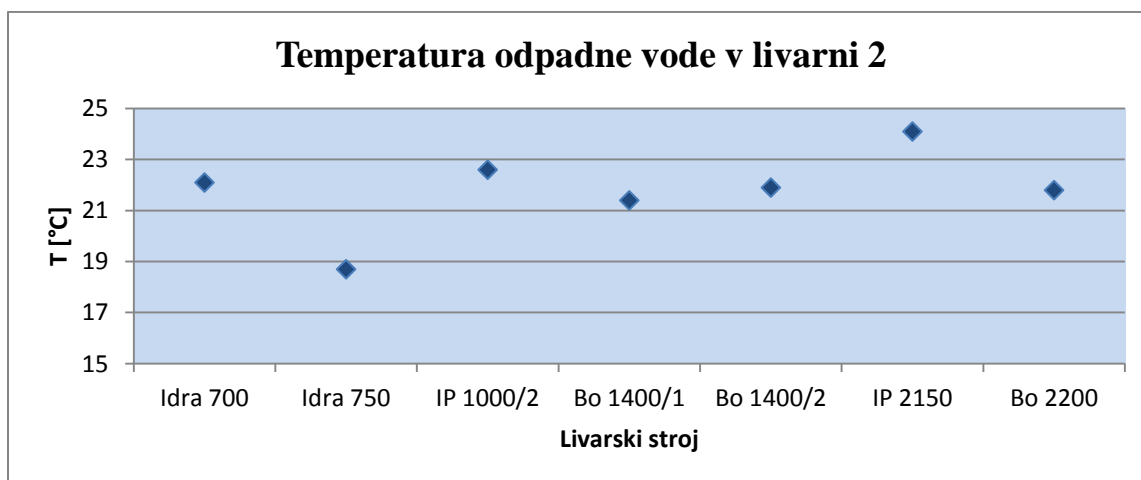
Rezultati so podani v preglednici 13. Pri 3 strojih, ki v času vzorčenja niso bili v delovanju, so polja meritev prazna. Vse izmerjene vrednosti so prikazane v grafikonu 6,7 in 8.

Preglednica 13: Rezultati meritev T, pH in električne prevodnosti OV znotraj livarne 2

Številka	Livarski stroj	Temperatura [°C]	pH	Električna prevodnost [μS/cm]
1	IP 400	/	/	/
2	Idra 700	22,1	6,42	1.874
3	Idra 750	18,7	5,47	1.660
4	IP 850	/	/	/
5	IP 1000/1	/	/	/
6	IP 1000/2	22,6	5,26	1.435
7	Bo 1400/1	21,4	6,48	1.165
8	Bo 1400/2	21,9	6,35	1.270
9	IP 2150	24,1	6,04	1.464
10	Bo 2200	21,8	6,34	1.541

4.3.1 Temperatura OV v livarni 2

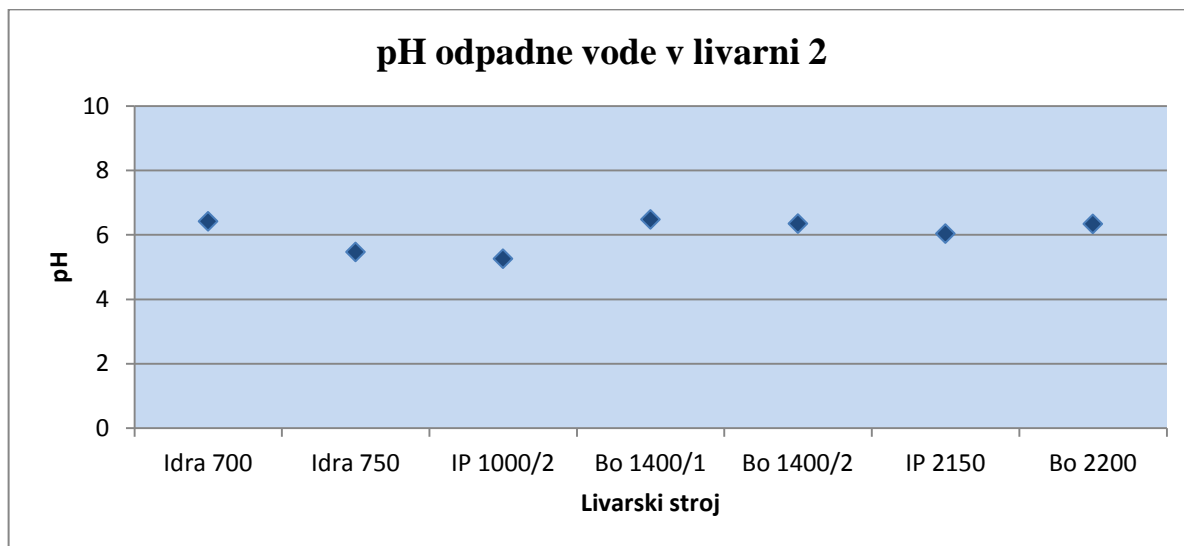
T vode pod livarskimi stroji je podobna, nahaja se med 18,7 in 24,1 °C.



Grafikon 6: Primerjava temperature OV izpod strojev znotraj livarne 2

4.3.2 pH OV v livarni 2

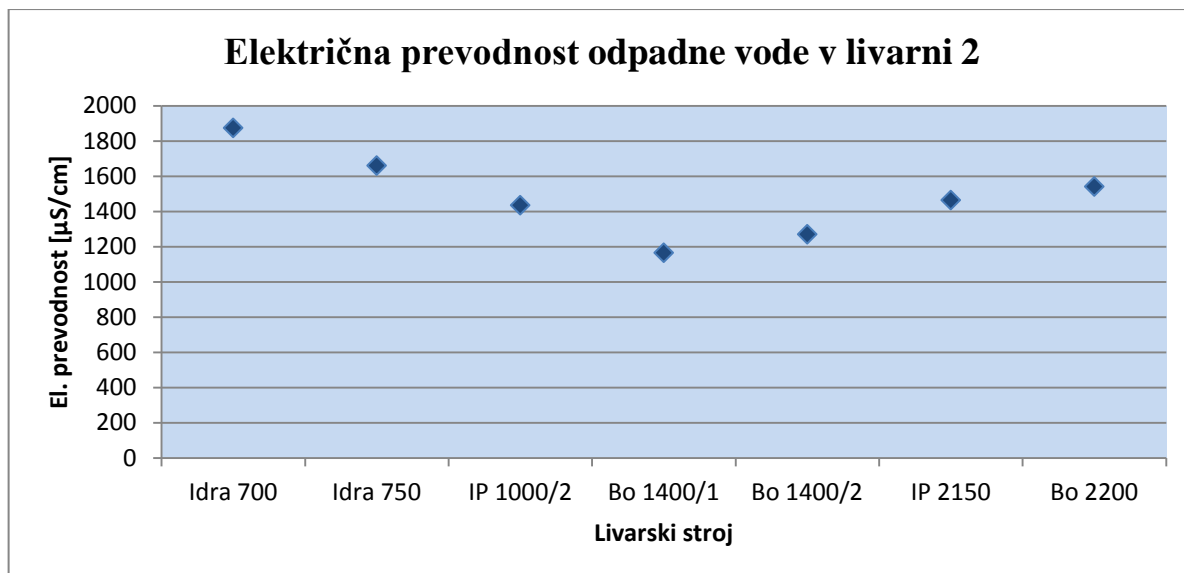
Vse OV so kisle, saj imajo pH nižji od nevtralne vrednosti 7. pH je v območju med 5,26 in 6,48.



Grafikon 7: Primerjava pH OV izpod strojev znotraj livarne 2

4.3.3 Električna prevodnost OV v livarni 2

Električna prevodnost je spet visoka, od 1.165 do 1.874 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Grafikon 8: Primerjava električne prevodnosti OV izpod strojev znotraj livarne 2

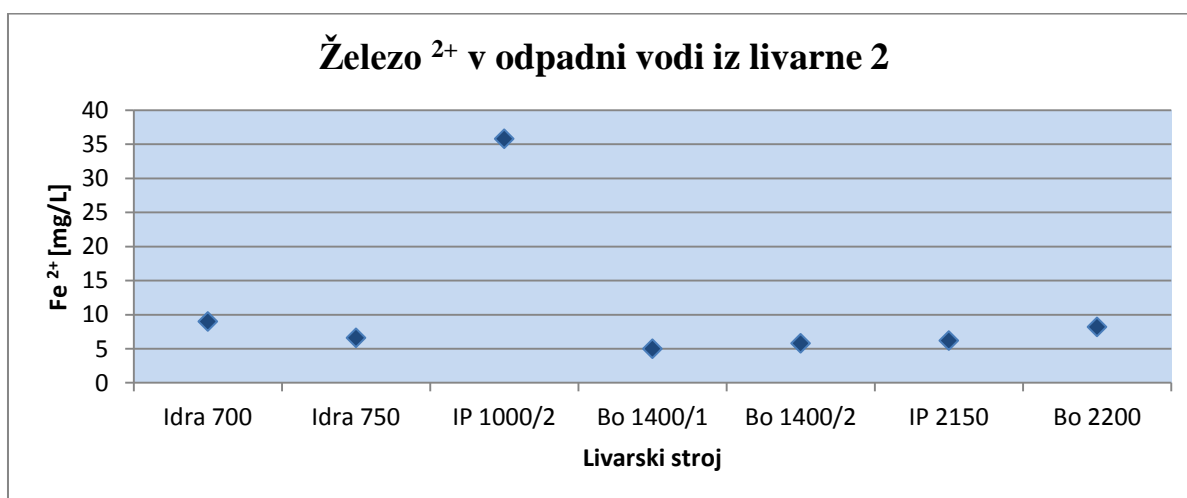
4.3.4 Železo OV v livarni 2

Koncentracije Fe^{2+} se nahajajo med 5 in 35,8 mg/L. Največ železa v OV je v vzorcu izpod livarskega stroja IP 1000/2.

Preglednica 14: Rezultati meritev železa raztopljenega v OV znotraj livarne 2

Številka	Livarski stroj	F20 - Fe^{2+} [mg/L]	Fe^{2+} [mg/L]
1	IP 400	/	/
2	Idra 700	0,45	9
3	Idra 750	0,33	6,6
4	IP 850	/	/
5	IP 1000/1	/	/
6	IP 1000/2	1,79	35,8
7	Bo 1400/1	0,25	5
8	Bo 1400/2	0,29	5,8
9	IP 2150	0,31	6,2
10	Bo 2200	0,41	8,2

Pri prvem merjenju železa je bila največja vrednost izpod stroja Idra 700. Prva vrednost je bila višja ker je bila pri prvem merjenju voda zelo onesnažena, prisotna je bila tudi gošča. Vrednosti so prikazane v grafikonu 9.



Grafikon 9: Primerjava koncentracij železa OV izpod strojev znotraj livarne 2

4.4 Rezultati meritev skozi celoten cikel na ČN

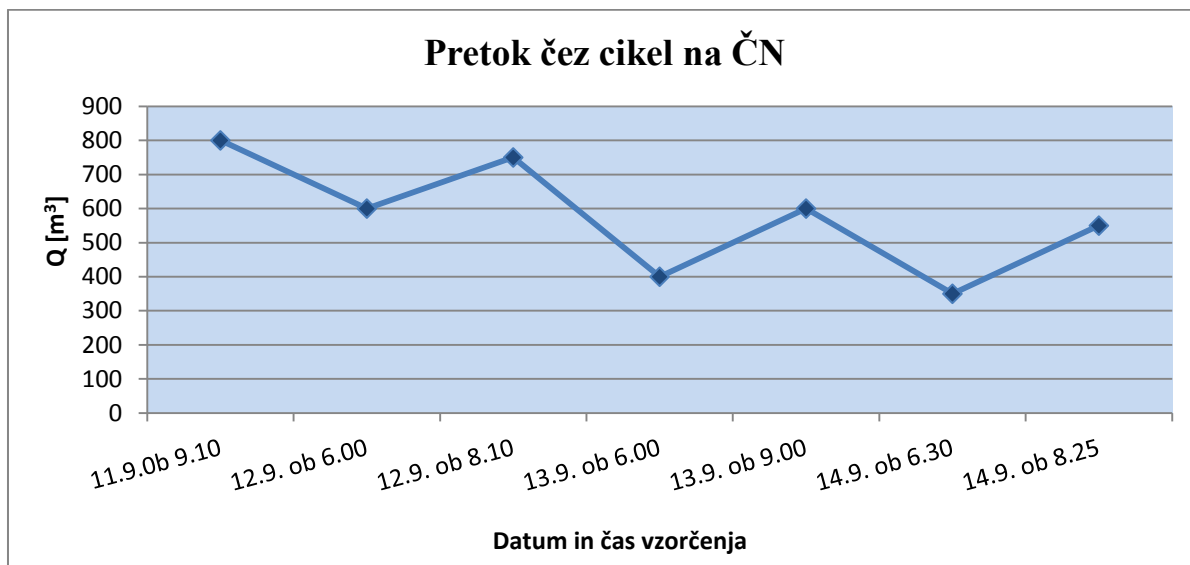
4.4.1 Seznam opravil čez cikel na ČN

Med vzorčenjem so se štirikrat spirali moduli, vsako jutro ob 6.00. Skozi celoten cikel se vodi dnevnih opravil, v katerih je zapisan preostanek vode v posodi B4, tlak na vtoku in iztoku, temperaturo emulzije in permeata, pretok, pH ter številka na števcu iztoka, iz katere lahko izračunamo, koliko vode se na ČN prečisti v enem dnevu.

Preglednica 15: Seznam opravil na ČN

Datum	B4 [m ³]	Ura	P _t	P _i	T _e /T _p	pH	Q	Št. iztok	Opravilo
11.9.13	5892	6.30	1,8	0,4	22/20	8,4		11166203	SPIRANJE
		9.10	1,8	0,4	30/30		800		
12.9.13	2599	6.00	1,6	0,4		8,2	600	11177883	SPIRANJE
		8.10	1,8	0,4	31/30		750		
13.9.13	4532	6.00	1,8	0,4	36/36	8,2	400	11186088	SPIRANJE
		9.00	1,8	0,4	38/38	8,4	600		
14.9.13	5060	6.30	1,6	0,3	39/39	8,2	350	11192754	SPIRANJE
		8.25	1,8	0,4	38/39		550		

Tlak na vtoku iz na iztoku je skoraj konstanten, prav tako pH. Temperatura voda iz dneva v dan narašča, najvišja je torej na koncu cikla. Pretok je najvišji na začetku. Po vsakem pranju modulov se vrednost poveča, nato pa do naslednjega dne pretok pada, kot je prikazano na grafikonu 10. Ko se moduli umažejo, ponovno izvedemo spiranje in s tem povečamo pretok.



Grafikon 10: Pretok čez cikel na ČN

4.4.2 Temperatura, pH in električna prevodnost čez cikel na ČN

Rezultati meritev, ki so trajale od 11. 9. 2013 do 14. 9. 2013 so prikazani v preglednici 16.

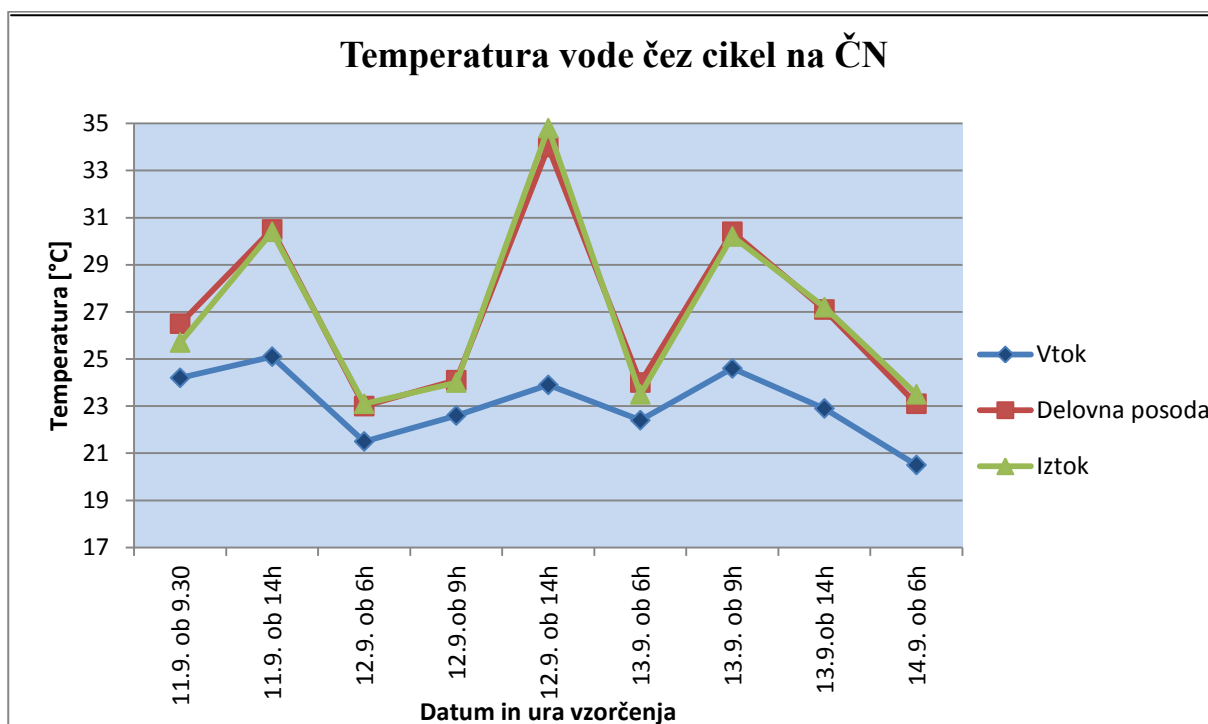
Preglednica 16: Temperatura, pH in električna prevodnost čez cikel na ČN

Št. vzorca	Mesto vzorčenja	Datum in ura	Temperatura (°C)	pH	El. Prev. (μS/cm)
1	Vtok	11.9.2013 ob 9.30	24,2	6,12	1573
2	Delovna posoda		26,5	7,92	2240
3	Iztok		25,7	8,56	2320
4	Vtok	11.9.2013 ob 14.00	25,1	5,92	1527
5	Delovna posoda		30,5	8,93	2410
6	Iztok		30,4	8,80	2490
7	Vtok	12.9.2013 ob 6.00	21,5	5,34	1018
8	Delovna posoda		23,0	8,58	1914
9	Iztok		23,1	8,96	2390

10	Vtok		22,6	5,54	894
11	Delovna posoda	12.9.2013 ob 8.00	24,1	8,45	2150
12	Iztok		24,0	8,94	2660
13	Vtok		23,9	5,29	1457
14	Delovna posoda	12.9.2013 ob 14.00	34,0	8,57	2180
15	Iztok		34,8	8,50	2730
16	Vtok		22,4	5,05	1469
17	Delovna posoda	13.9.2013 ob 6.00	24,0	7,83	2140
18	Iztok		23,5	8,68	2240
19	Vtok		24,6	5,37	1417
20	Delovna posoda	13.9.2013 ob 8.00	30,4	7,90	2570
21	Iztok		30,2	9,72	2660
22	Vtok		/	5,52	2830
23	Delovna posoda	13.9.2013 ob 14.00	/	8,12	2430
24	Iztok		/	8,53	6730
25	Vtok		20,5	7,41	1995
26	Delovna posoda	14.9.2013 ob 6.00	23,1	7,81	2330
27	Iztok		20,5	8,72	7590

4.4.2.1 Temperatura vode čez cikel na ČN

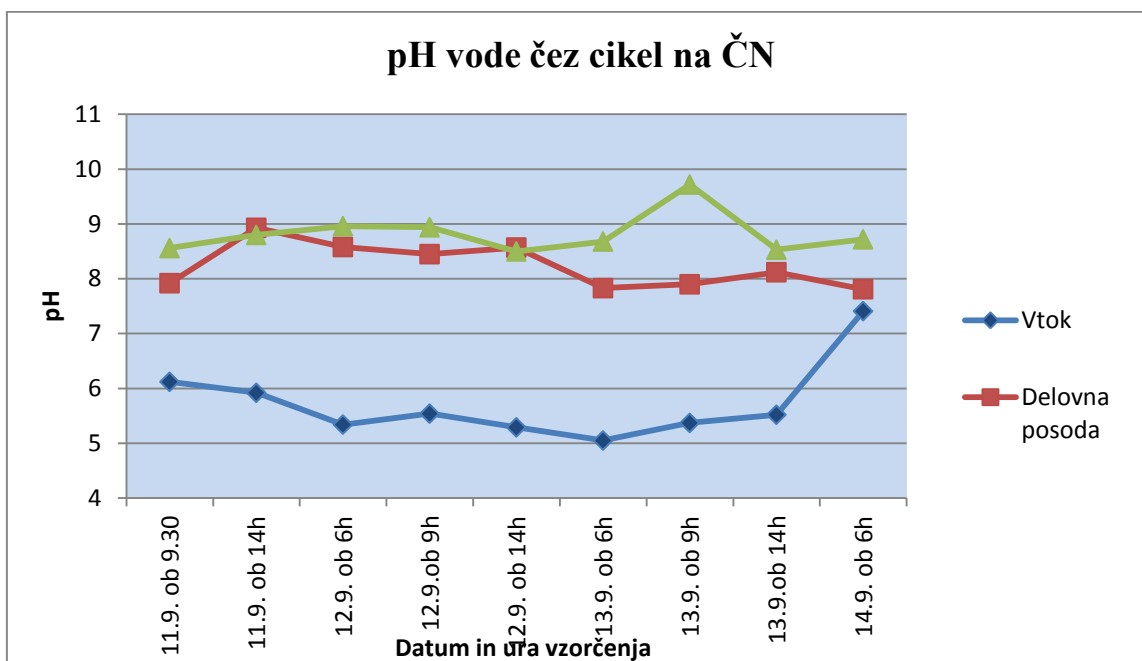
T nihajo v razponu od 20,5 do 34,8 °C. Iz grafikona 11 vidimo, da so T najnižje pri vodi na vtoku, nato pa se skozi proces čiščenja na ČN T viša. Največja razlika je med vodami na vtoku, pri vodah v delovni posodi ter na iztoku pa ni velike razlike. T je bila najvišja sredi cikla, 12. 9. ob 14.00. Takrat je bila tudi razlika med vodo na vtoku in iztoku najvišja. Ob 6.00 se vsak dan izvaja spiranje modulov na ČN. Med spiranjem so T OV najnižje, potem pa se čez dan višajo.



Grafikon 11: Temperatura vode čez cikel na ČN

4.4.2.2 pH vode čez cikel na ČN

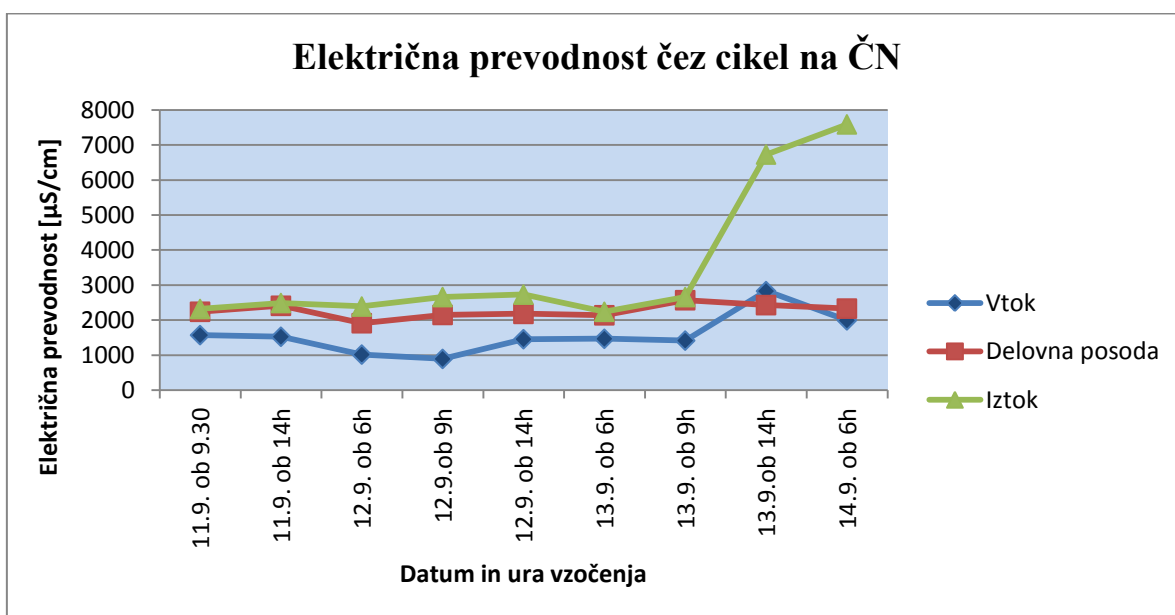
pH čez cikel niha med vrednostmi od 5,05 do 9,72. Najnižji pH imajo vode na vtoku v ČN, vrednosti čez cikel so enakomerne. Na ČN vstopijo vode s pH-jem, ki je nižji od nevtralnega, kar pomeni, da imamo opravka z zakisanimi vodami. Vodam se nato med čiščenjem zviša pH z dodajanjem bazičnih raztopin, s tem pa se poveča tudi učinek čiščenja. Na iztoku iz ČN je pH najvišji.



Grafikon 12: pH vode čez cikel na ČN

4.4.2.3 Električna prevodnost čez cikel na ČN

Električna prevodnost OV je najnižja pri vodah na vtoku, najvišja pa ponovno na vodah na iztoku. Vrednosti se skozi cikel enakomerno večajo, najvišje so na koncu cikla ko na iztoku električna prevodnost doseže vrednost več kot 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Grafikon 13: Električna prevodnost čez cikel na ČN

4.4.3 Železo čez cikel na ČN

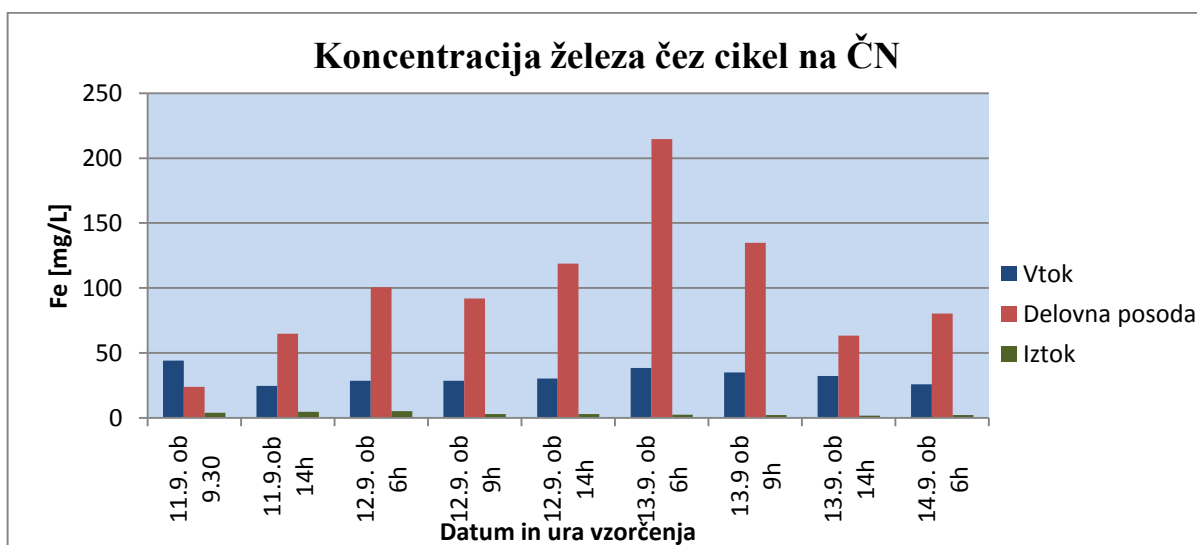
V preglednici 17 so zapisani rezultati meritev celotnega železa in raztopljenega železa Fe^{2+} v OV čez celoten cikel na ČN. Ob vsaki uri so podani 3 rezultati iz različnih mest vzorčenja – iz vtoka, delovne posode ter iztoka.

Preglednica 17: Celotno in raztopljeno železo v OV čez cikel na ČN

Št. vzorca	Mesto vzorčenja	Datum in ura	Razredčitev Fe [mg/L]	Fe [mg/L]	Razredčitev Fe^{2+} [mg/L]	Fe^{2+} [mg/L]
1	Vtok	11.9.2013 ob 9.30	10x - 4,41	44,1	25x - 0,21	5,25
2	Delovna posoda		10x - 2,38	23,8	25x - 0,41	10,25
3	Iztok		/	3,80	/	0,03
4	Vtok	11.9.2013 ob 14.00	10x - 2,45	24,5	25x - 0,44	11,00
5	Delovna posoda		10x - 6,48	64,8	25x - 0,58	14,5
6	Iztok		/	4,53	/	0,05
7	Vtok	12.9.2013 ob 6.00	10x - 2,86	28,6	25x - 0,30	7,5
8	Delovna posoda		20x - 5,03	100,6	25x - 0,62	15,5
9	Iztok		/	4,99	/	0,12
10	Vtok	12.9.2013 ob 8.00	10x - 2,84	28,4	25x - 0,35	8,75
11	Delovna posoda		20x - 4,60	92	25x - 0,53	13,25
12	Iztok		/	2,90	/	0,10
13	Vtok	12.9.2013 ob 14.00	10x - 3,02	30,2	25x - 0,63	15,75
14	Delovna posoda		20x - 5,94	118,8	25x - 0,70	17,5
15	Iztok		/	2,76	/	0,09
16	Vtok	13.9.2013 ob 6.00	10x - 3,84	38,4	25x - 0,98	24,5
17	Delovna posoda		40x - 5,37	214,8	25x - 0,37	18,5

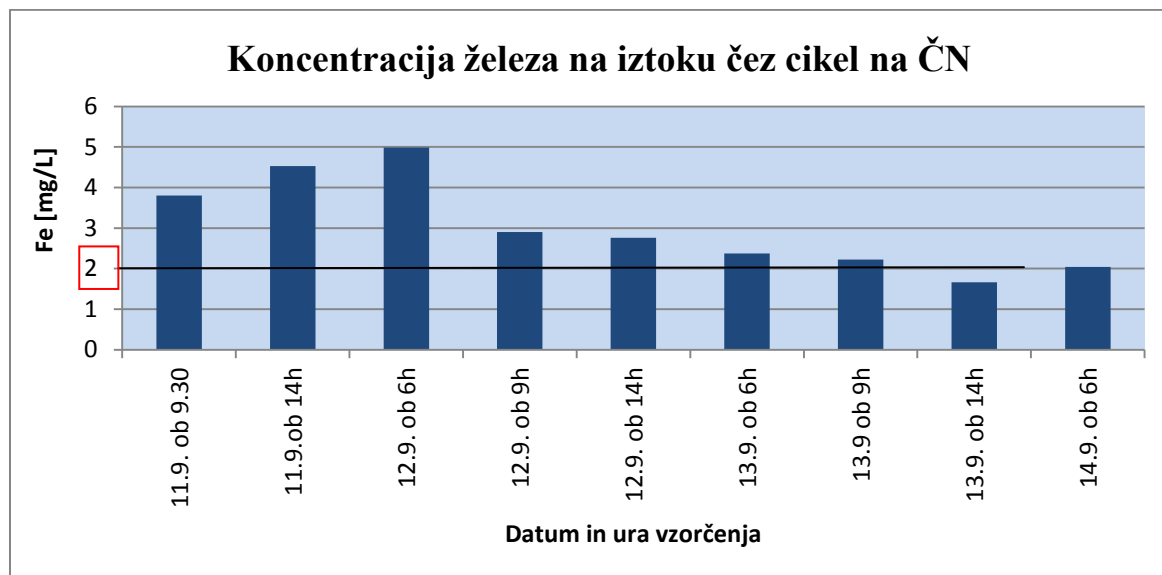
18	Iztok		/	2,37	/	0,08
19	Vtok	13.9.2013 ob 8.00	10x – 3,48	34,8	25x – 0,72	18
20	Delovna posoda		40x – 3,37	134,8	50x – 0,10	5
21	Iztok		/	2,22	/	0,02
22	Vtok	13.9.2013 ob 14.00	10x – 3,21	32,1	25x – 0,88	22
23	Delovna posoda		40x – 1,58	63,2	50x – 0,40	20
24	Iztok		/	1,66	/	0,05
25	Vtok	14.9.2013 ob 6.00	10x – 2,58	25,8	25x – 0,29	7
26	Delovna posoda		40x – 2,01	80,4	50x – 0,43	21,5
27	Iztok		/	2,04	/	0,17

Koncentracija celotnega železa je najvišja v delovni posodi, kjer vrednosti dosežejo tudi več kot 200 mg/L. Vrednosti so tam največje, ker se vode v delovni posodi koncentrirajo. Posledica tega je, da se v delovni posodi, dokler dovajamo vodo na vtoku, vrednost železa zaradi zgoščevanja skozi cikel večja. Na vtoku imajo vode približno enako vrednost skozi celoten cikel, nekje od 30 - 40 mg/L železa. Na ČN dodajamo samo vode iz livarne 2, ki imajo največjo vsebnost železa. Že v predhodnih raziskavah smo pri vodah iz livarne 2 dobili podobne vrednosti koncentracije železa.



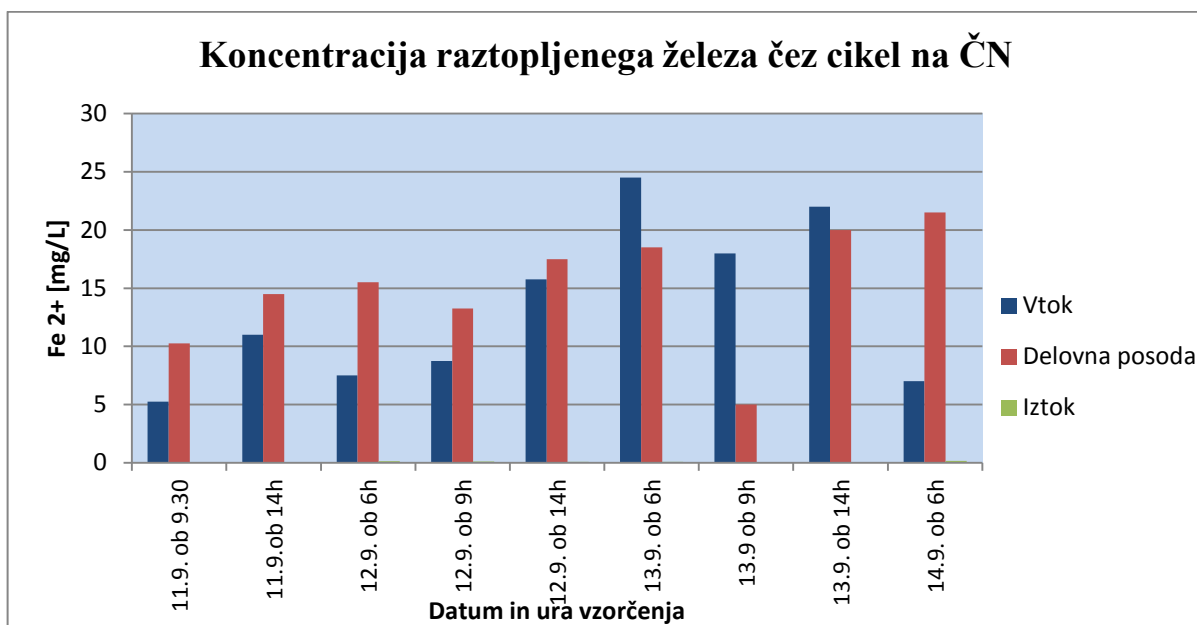
Grafikon 14: Koncentracija železa čez cikel na ČN

Na iztoku iz ČN bi morale po zakonodaji vode imeti vrednost železa manj kot 2 mg/L. Kot je vidno iz grafikona 15, večina izmerjenih vrednosti presega to mejo. Najvišje izmerjena vrednost je bila na začetku cikla, in sicer 4,99 mg/L.



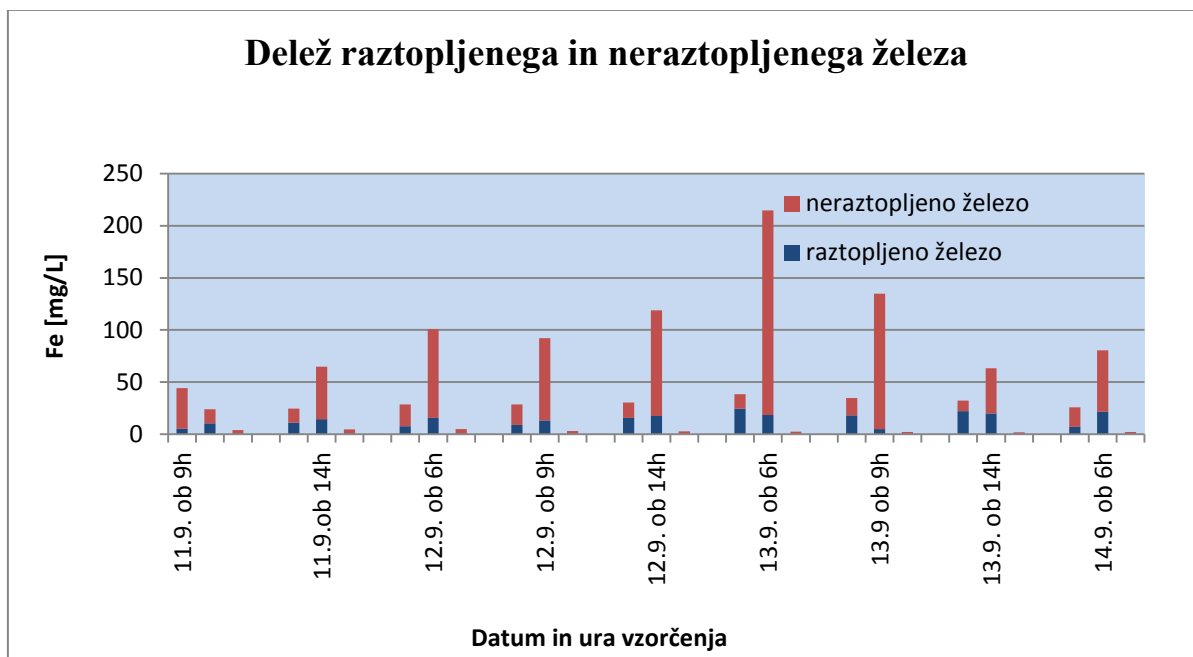
Grafikon 15: Koncentracija železa na iztoku čez cikel na ČN

V laboratoriju na fakulteti sem izmerila še vrednosti raztopljenega železa čez cikel na ČN. Vrednosti nekoliko bolj nihajo kot pri celotnem železu. Pričakovano so najnižje vrednosti v vodi na iztoku, pri vodah na vtoku in v delovni posodi pa se vrednosti razlikujejo. Ponekod so višje na vtoku, ponekod pa v delovni posodi, odvisno od vod, ki jih v času vzorčenja dovedemo na ČN. Najvišje vrednosti so na sredi cikla, ko poteka zgoščevanje in so vode v delovni posodi bolj koncentrirane.



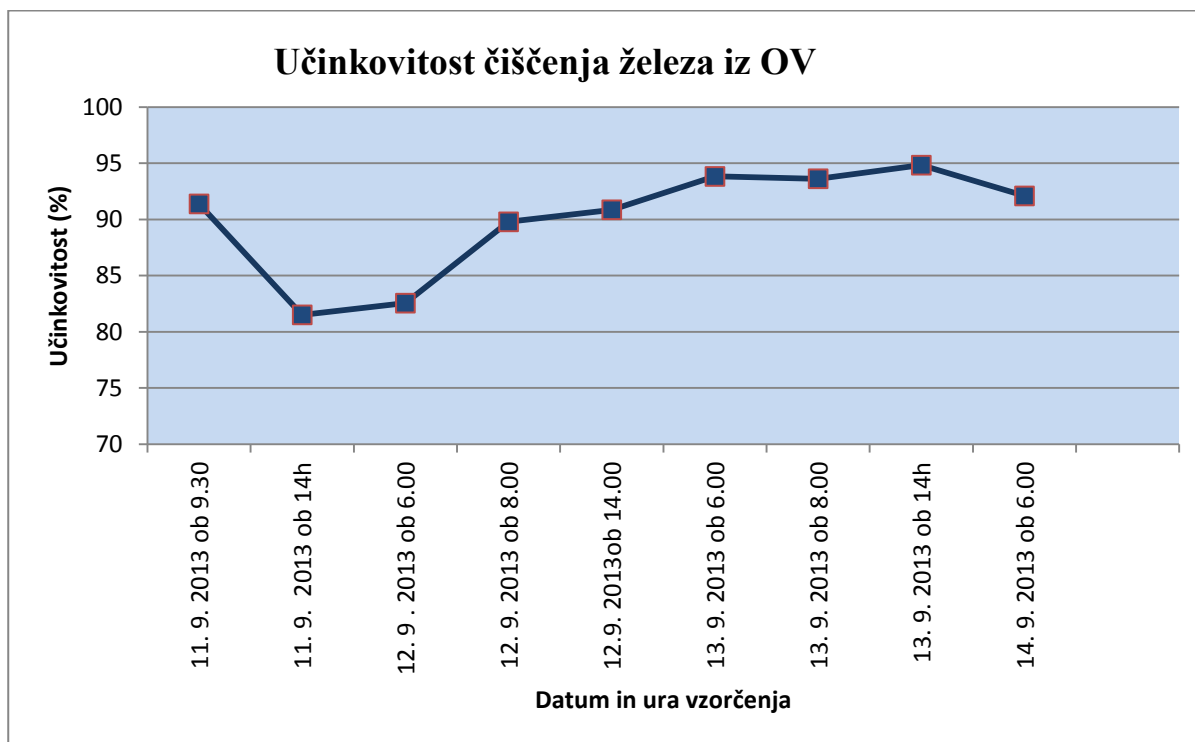
Grafikon 16: Koncentracija raztopljenega železa čez cikel na ČN

Iz celotnega železa lahko izračunam, koliko železa je v vodi raztopljenega in koliko ne. Železo, ki je raztopljeno, je potrebno pred filtriranjem najprej oboriti, da se spremeni v neraztopljenega. Na podlagi teh rezultatov bo izbira najbolj optimalne metode čiščenja lažja. Večina železa v OV se nahaja v neraztopljeni obliki.



Grafikon 17: Delež raztopljenega in neraztopljenega železa čez cikel na ČN

Iz rezultatov koncentracije železa na vtoku in iztoku sem izračunala učinkovitost čiščenja železa iz OV. Povprečen izkoristek je 90 %, najmanjša učinkovitost čiščenja je 81,5 %, največja pa 94,8 %. Na začetku je izkoristek najnižji, najvišji pa je na koncu čiščenja. Kljub temu, da je učinkovitost čiščenja razmeroma dobra, so zaradi zelo visokih vstopnih vrednosti železa v OV, koncentracije po čiščenju še vedno previsoke, zato je potrebno dodatno čiščenje. Rezultati so podani v grafikonu 18.



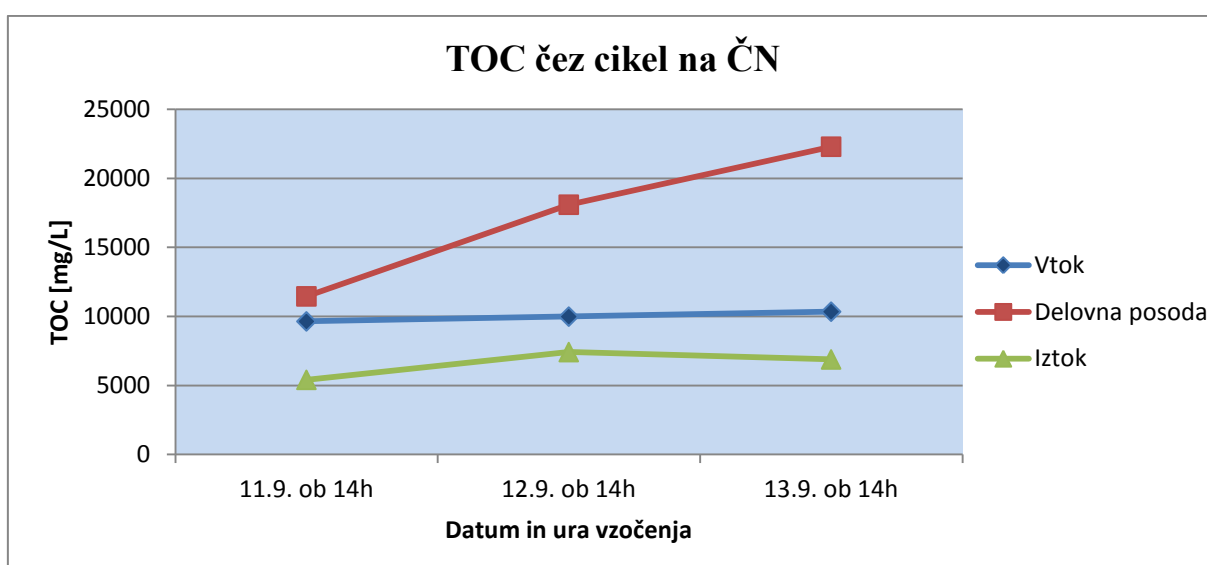
Grafikon 18: Učinkovitost čiščenja železa iz OV

4.5 Rezultati določevanja TOC

V preglednici 18 so zapisane vrednosti celotnega organskega ogljika. Za meritve TOC namesto KPK sem se odločila, ker naj bi se od dneva vzorčenja do dejanskih analiz vrednosti TOC manj spreminjale kot vrednosti KPK. S tem sem dobila bolj realne vrednosti. Glede na to, da so vrednosti KPK pri OV zelo visoke bi lahko prišlo tudi do 30 % napake pri meritvah. Vrednosti TOC se nahajajo v razponu od 5.415 do 22.300 mg/L. Vrednosti se čez cikel višajo, na koncu so vrednosti največje. Na iztoku je TOC pričakovano najnižji, najvišji pa je v delovni posodi, kjer se vode zgoščujejo in koncentrirajo.

Preglednica 18: Rezultati meritev TOC

Vzorec	Lokacija vzorčenja	TC [mg/L]	IC [mg/L]	TOC [mg/L]
4	Vtok	9.726	79	9.647
5	Delovna posoda	11.550	90	11.460
6	Iztok	5.510	95	5.415
13	Vtok	10.070	78	9.992
14	Delovna posoda	18.220	120	18.100
15	Iztok	7.490	65	7.425
22	Vtok	10.370	20	10.350
23	Delovna posoda	22.450	150	22.300
24	Iztok	7.010	120	6.890



Grafikon 19: TOC čez cikel na ČN

5 IZBIRA NAJBOLJŠE TEHNOLOGIJE

Za odstranjevanje železa iz OV se najpogosteje uporablja kombinacija oksidacije, ki ji sledi filtracija. Na voljo je veliko različnih načinov oksidacije ter filtrirnih medijev. Z oksidacijo železo spremenimo iz topne dvovalente v netopno trivalentno obliko. S filtrom pa obarjene delce nato odstranimo iz vode.

Oksidanti, ki se uporabljajo največkrat, so:

- Klor
- Kalijev permanganat
- Ozon
- Kisik

Za filter pa so največkrat uporabljeni:

- Minerali manganovega dioksida (npr. AD26)
- Antracit/silica pesek
- Zeleni pesek

Odločila sem se, da bom izbrala nekaj kriterijev, na podlagi katerih sem se odločila za izbiro najboljše tehnologije. Posebej sem ocenjevala oksidante in posebej filtrirne medije. Na podlagi kriterijev sem se odločila za najboljšo kombinacijo obeh.

Kriteriji za izbiro oksidanta so:

1. CENA – Sem spadajo stroški izvedbe in stroški delovanja. Pod stroške izvedbe spadajo investicijski stroški, pod stroške delovanja pa stroški vzdrževanja in upravljanja.
2. DELOVANJE ČN IN UČINEK ČIŠČENJA
3. ZA KAKŠNE KONCENTRACIJE ŽELEZA JE OKSIDANT PRIMEREN
4. RAZMERJE MED PORABLJENIM OKSIDANTOM IN OČIŠČENIM ŽELEZOM
5. VPLIV Ph NA UČINEK ČIŠČENJA

Preglednica 19: Primerjava oksidantov [5,6,7]

Kriterij	Kisik - aeracija	Kloriranje	Kalijev permanganat	Ozoniranje	Ionska izmenjava
1	Najcenejše – ne potrebujemo dodatnih kemikalij	Cenovno ugodno	Dražji od kloriranja in ozoniranja Nizki investicijski stroški – malo opreme	Drago – visoki inv. stroški in stroški vzdrž.	Drago
2	Zelo počasno – dolgi časi reakcij	Preprosta oprema Hitro	Stalno dodajanje $KMnO_4$	Voda se lahko obarva roza	Z vsakim čiščenjem se zmanjša učinek, samo za majhne $c(Fe)$
3	Ni za visoke koncentracije železa (5-10 mg/L)				Za $c(Fe) < 5$ mg/L
4	$X = 0,14 \frac{mg O_2}{mg Fe^{2+}}$	$X = 0,63 \frac{mg Cl}{mg Fe^{2+}}$	$X = 0,91 \frac{mg KMnO_4}{mg Fe^{2+}}$	$X = 0,43 \frac{mg O_3}{mg Fe^{2+}}$	
5	Višji pH pomeni boljši rezultat (7,5 – 8,5)	Če je pH od 8,0 – 8,5 reakcija poteče v 30 minutah	Če je pH 7,0 reakcija poteče v 5 minutah	Od 6,0 do 10,0	

Aeracija je zelo počasen proces, časi reakcij so predolgi. Potrebovali bi bazene za aeracijo, kar pa zaradi omejenosti s prostorom v Podjetju 2 ne bi bilo izvedljivo. Ozoniranje se je pred časom že poskušalo izvesti, ampak so bili učinki odstanjevanja železa iz vode slabi. Tudi cene vzdrževanja in investicije takega načina oksidacije so zelo visoki. Kloriranje in ionska izmenjava prideta v poštev predvsem, ko imamo opravka z odstranjevanjem dvovalentnega železa. V analizah sem na podlagi meritev ugotovila, da je na iztoku iz ČN raztopljenega železa v vodi malo, večina ga je v netopni trivalentni obliki. Koncentracije Fe^{2+} so se na iztoku gibale od 0,02 do 0,17 mg/L, skupna koncentracija železa pa med 1,66 in 4,99 mg/L.

Na podlagi teh ugotovitev sem za najprimernejši način oksidacije izbrala oksidacijo s kalijevim permanganatom. »Kalijev permanganat je brez vonja, črno-škrlatno-temno rumen kristalni prah s kemijsko formulo KMnO_4 . Uporablja se v 0,01 do 0,02 % vodni raztopini. Je brez vonja, dekompozicija nastopi pri 240 °C z izločanjem kisika, produkti so alkalni, ni gorljiv, ni nevarnosti eksplozije, relativna gostota je 1,45 - 1,6 g/cm³, topen v vodi: pri 20 °C 62,8; pri 65 °C 250,0. Je močan oksidant.« [Wikipedija]



Slika 37: Kalijev permanganat

Od vseh navedenih je drugi najmočnejši oksidant (takoj za ozonom), za izvedbo potrebujemo manj opreme, reakcije potečejo pri optimalnem pH-ju hitro. Čeprav je nekoliko dražje od ozoniranja in kloriranja, so učinki čiščenja zelo dobri. Odmerek KMnO_4 mora biti ves čas pod nadzorom, saj bi se lahko zaradi predoziranja voda v vodovodnem omrežju obarvala roza. Permanganat lahko tvori usedline, ki jih je težko odstraniti in lahko povzročijo mašenje filtra. Je enostaven za transportiranje, shranjevanje in uporabo in ima majhen vpliv na druge postopke čiščenja na ČN. [epa.gov]

Za filtracijo obarjenega železa se uporabljajo različni filtri. Najpogosteje gre za filtre iz mineralov manganovega dioksida, antracita ali zelenega peska. Največkrat se uporablja filtracija z zelenim peskom.



Slika 38: Antracit in zeleni pesek

»Manganov zeleni pesek je naravni temno–zeleni zrnati glaukonit (naravni mineral zelene barve, po kemični sestavi je železov, kalijev silikat), ki ima sposobnost odstranjevanja železa iz vode z oksidacijo in filtracijo. Topno železo se oksidira in obori s kontaktom z višjimi manganovimi oksidi na granulah zelenega peska. Hidrogen sulfid se oksidira v sulfat in tvori netopno oborino. Nastale oborine, ki se filtrirajo skozi sloj zelenega peska, odstranimo z občasnim povratnim pranjem. Ko se oksidirajoča plast zelenega peska iztroši, jo regeneriramo s šibko raztopino kalijevega permanganata. V uporabi sta dva tehnološka postopka uporabe manganovega zelenega peska.« trdi Lin (2001).

Pri filtraciji z zelenim peskom so stroški vzdrževanja majhni, saj je filtracija skoraj povsem avtomatizirana. Delovanje je zanesljivo, učinkovitost čiščenja je dokazano dobra, optimalen pH za čiščenje pa je v razponu od 6.5–8.5. Iz vode se odstrani železo s koncentracijami do 25 mg/L.

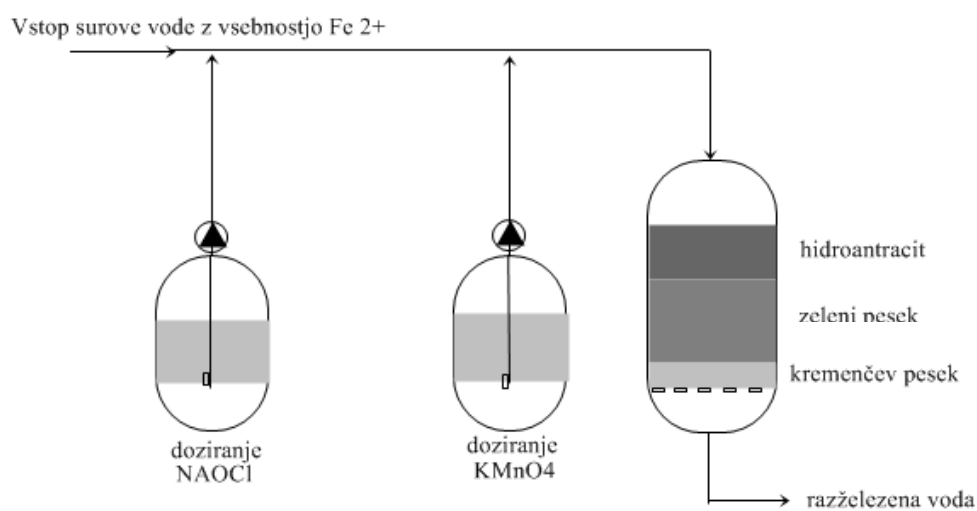
Oksidacija s KMnO_4 , ki ji sledi filtracija z zelenim peskom

Proces oksidacije je kemijski proces, filtracija pa je fizikalni proces. KMnO_4 se doda surovi vodi, ki oksidira topno železo v netopno. Ko je oksidacija končana, filter z zelenim peskom odstrani netopno snov. Ko filter povratno spiramo odstranimo obarjeno železo iz vode. Če pred čiščenjem vodo kloriramo, se lahko učinek še izboljša. Glede na to, da je pH na iztoku dosegel vrednosti tudi več kot 9,5, je potrebno pred čiščenjem vodi znižati pH, saj le tako lahko dosežemo optimalen učinek čiščenja. Vsaj enkrat mesečno moramo vzeti vzorce vode, da se prepričamo, da je železo po oksidaciji res v netopni obliki.

Prednosti oksidacije s KMnO_4 , ki ji sledi filtracija z zelenim peskom, so nizki stroški ter dokazana učinkovitost odstranjevanja železa in zanesljivost delovanja. Menjava filtrov je potrebna na 4–8 let. KMnO_4 se stalno dodaja v vodo, glede na koncentracijo železa, da pride do obarjanja. Občasno se odzame nekaj zelenega peska, ker le-ta raste, saj se na njem nabira rja, oz. železovi in manganovi oksidi, ki so zelene do črne barve. Lahko pa odzhamemo več peska in dodamo nekaj novega. Na ta način ni potrebno na vsakih par let menjati celotnega filtra in čakati, da se udela, pač pa je stalno v funkciji.

Na sliki 39 je tehnološka shema razželezenja vode s KMnO_4 in zelenim peskom. Surovi vodi najprej doziramo NaOCl. Za optimalen učinek čiščenja mora biti pH med 6.5 in 8.5. Med analiziranjem vode med ciklom na ČN so bile vrednosti na iztoku med 8,50 in 9,72, kar pomeni, da je pH previsok in ga je potrebno pred čiščenjem znižati. Nato se voda oksidira s KMnO_4 . Z 0,91 mg/L KMnO_4 lahko oksidiramo 1 mg/L Fe^{2+} . Pred tem lahko vodi dodamo še klor in naredimo čiščenje še bolj

ekonomično. Železo se spremeni v topne dvovalentne v netopno trivalentno obliko. Po končani oksidaciji z zelenim peskom odstranimo železo iz vode. Na iztoku iz ČN so bile vrednosti železa do 4,99 mg/L, s takim postopkom pa se lahko čisti vodo s koncentracijami železa tudi do 25 mg/L. Po končanem čiščenju morajo biti vrednosti čim nižje. V zakonodaji je mejna vrednost, ki jo ima lahko voda na iztoku iz podjetja, 2 mg/L. Voda po oksidaciji teče naprej do filtrirnega medija z zelenim peskom. Od tu pa bi voda stekla naprej v javno kanalizacijo.



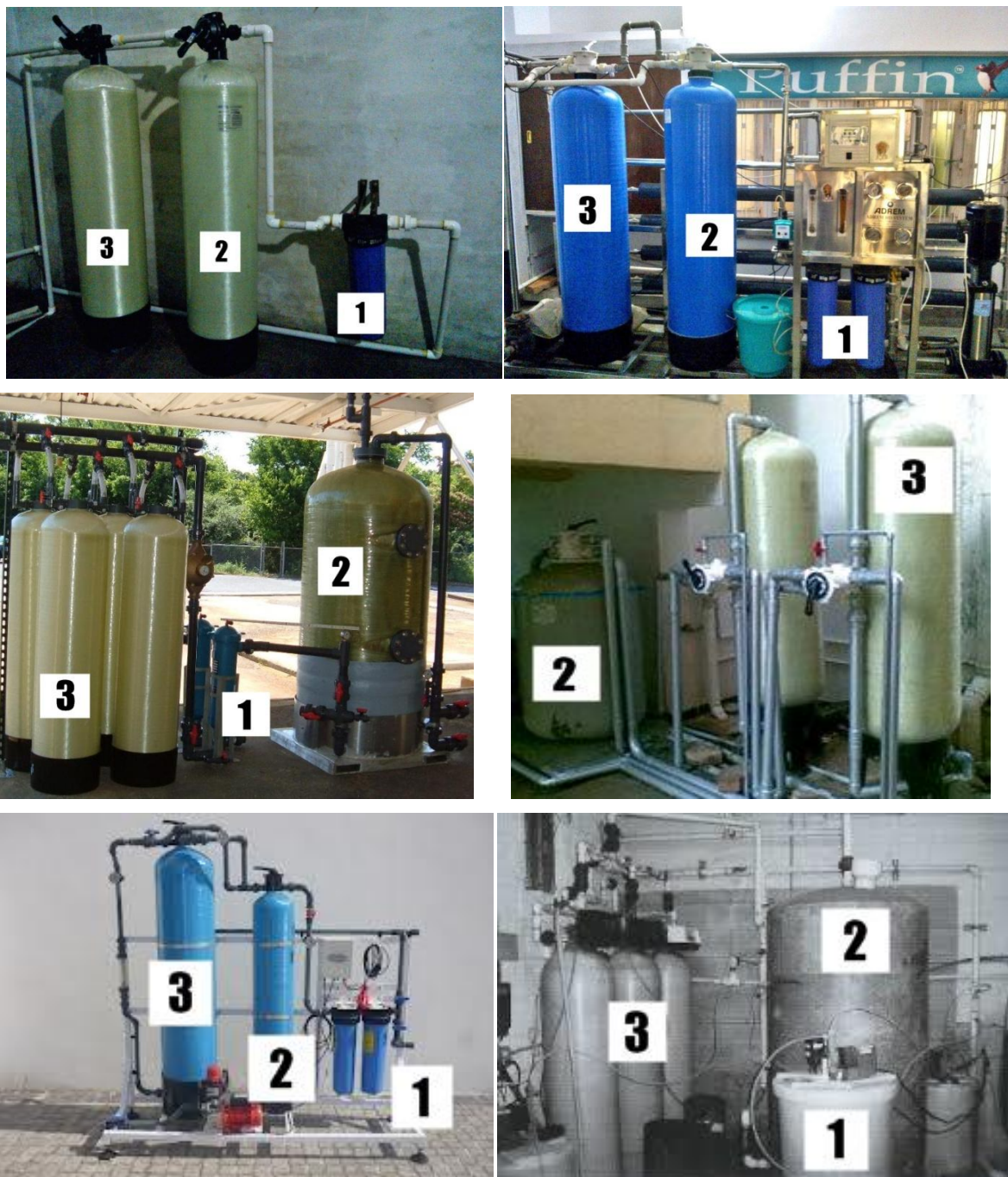
Slika 39: Tehnološka shema razželezenja vode s KMnO_4 in z zelenim peskom [Lorber, 2001]

ČN za odstranjevanje železa iz vode bi bila postavljena po končanem čiščenju na obstoječi UF ČN. Takrat so koncentracije železa veliko nižje kot v trenutku preden se voda prečisti na UF ČN. Rezultati meritev so pokazali, da imajo vode iz livarne 2 vrednosti železa tudi do 44 mg/L. Gre za zelo visoke koncentracije železa v OV. Nobena tehnologija ne odstranjuje železa iz vode s tako visokimi koncentracijami. Po končani UF so koncentracije nižje, med meritvami so bile do 5 mg/L. Če bi železo iz vode odstranjevali pred UF, bi imeli zaradi zelo obremenjenih vod veliko problemov z mašenjem filtrov. Vode na vtoku na ČN vsebujejo tudi veliko emulzij in olj, kar bi še bolj oviralo čiščenje. Zaradi teh predpostavk sem se odločila, da bi bilo čiščenje najbolj optimalno, če se oksidacija in filtracija postavita na koncu UF.

Na spodnjih slikah so prikazane nekatere že obstoječe ČN za odstranjevanje železa iz vode iz različnih podjetij. Prikazana je kombinacije čiščenja z oksidacijo in filtracijo.

Preglednica 20: Obrazložitev oznak na slikah obstoječih ČN

Oznaka	
1	Dodajanje kalijevega permanganata
2	Oksidacija
3	Filtracija



Slika 40: Prikaz različnih ČN za odstranjevanje železa iz vode

6 ZAKLJUČEK

Železo se iz OV odstranjuje na različne načine. Na voljo je veliko tehnologij, najpogosteje se uporablja kombinacija oksidacije in filtracije.

V zakonodaji je kot mejna vrednost železa, ki je na iztoku v javno kanalizacijo še lahko prisotna v vodi, 2 mg/L. V podjetju, kjer sem delala meritve, pa so koncentracije na iztoku višje. Podjetje se ukvarja z livarstvom, in sicer z litjem aluminijevih komponent. Med postopki litja se za nemoteno delovanje livarskih strojev uporabljajo oljno-vodne emulzije. OV se zbirajo pod livarskimi stroji od koder se stekajo po ceveh do obstoječe ultrafiltracijske ČN.

Cilj naloge je bil najti vir, kjer železo nastaja. V podjetju ne delajo nič železnih komponent, zato je treba iskati vir železa drugje. Predpostavila sem, da bi lahko bil vira železa v jeklenih ceveh, po katerih voda teče, pri delu z livarskimi stroji ali v opilkih, ki nastanejo pri mehanski obdelavi. OV nastajajo v livarni 1 in v livarni 2, ki sta na dveh različnih lokacijah. Večina OV nastane v livarni 2 pod livarskimi stroji, med pranjem orodij, v pralnih strojih, na obdelovalnih strojih, nastajajo pa tudi izcedne vode.

Eksperimentalni del sem razdelila na več sklopov. Najprej sem v predhodnih analizah ugotavljala ali emulzije, ki jih dodajajo med procesi obdelave, vplivajo na koncentracijo železa v OV. Rezultati so pokazali, da emulzije ne vplivajo na rezultate nadaljnjih analiz. Nato sem naredila analizo iskanja železa po vseh lokacijah, kjer OV nastajajo. Ugotovila sem, da so najvišje koncentracije železa v OV, ki nastaja pod livarskimi stroji v livarni na lokaciji 2 ter v OV, ki nastajajo pri pranju orodij. Prva vrednost je bila 28,6 mg/L železa, druga pa 22,2 mg/L.

Ker 75 % vseh OV nastaja v livarni 2 in ker so analize tam pokazale najvišjo vrednost, sem predpostavila, da je vir železa v livarni 2. Izpod vsakega livarskega stroja sem vzela vzorec vode in ponovno izmerila koncentracijo železa. Rezultati so pokazali najvišjo vrednost pod strojem IP1000/2, in sicer 35,8 mg/L.

Nato smo s sodelavci na ČN naredili en cikel na UF ČN samo iz OV, ki nastajajo v livarni 2. Vzeli smo najbolj obremenjene vode, nato pa sem 4 dni vzorčila OV na vtoku, v delovni posodi ter na iztoku. Iz rezultatov meritev sem ugotovila, kako koncentracije železa nihajo tekom cikla. Vzporedno sem merila tudi pH, temperaturo, električno prevodnost in TOC. Merila sem celotno železo in železo, ki je v vodi raztopljeno. Najvišji rezultati na vtoku so bili 44,1 mg/L, v delovni posodi do 214,8 mg/L,

na iztoku pa do 4,99 mg/L. Na iztoku bi po zakonodaji morale biti vrednosti nižje od 2 mg/L. TOC je bil na vtoku do 10.350 mg/L, v delovni posodi do 22.300 mg/L, na iztoku pa do 7.425 mg/L. V delovni posodi se tekom cikla vode koncentrirajo in zato so vrednosti tam višje kot na vtoku in na iztoku iz ČN.

Na podlagi meritev in dobljenih rezultatov sem naredila analize. S pomočjo izmerjenih parametrov in obstoječe literature sem izbrala tehnologijo, ki je po mojem mnenju za tovrstno vodo najbolj optimalna in bi prinesla najboljše rezultate čiščenja. Najboljšo primerno tehnologijo sem izbrala na podlagi kriterijev – cena, učinkovitost, za kakšne koncentracije železa je tehnologija primerna, razmerja med porabljenim oksidantom in očiščenim železom ter vpliv pH na čiščenje.

Odločila sem se za kombinacijo oksidacije s kalijevim permanganatom, ki ji sledi filtracija z zelenim peskom. Gre za najpogosteje uporabljeno tehnologijo, ki je dokazano učinkovita in zanesljiva. Gre za teoretično oceno najboljše izbire tehnologije. Preden bi ČN dopolnili še s procesom za odstranjevanje železa iz vode, bi naredili manjšo pilotno napravo, s pomočjo katere bi ugotovili učinkovitost čiščenja. Če vodi dodajamo še klor, je lahko čiščenje še bolj ekonomično in učinkovito. Oksidacija s filtracijo bi bila postavljena za trenutno UF ČN. Tam je OV že očiščena, v njeni ni več masti, olja in delcev, ki bi lahko ovirali čiščenje in zamašili filtre.

Glede na to, da trenutno stanje ni skladno z obstoječo zakonodajo, se na Podjetju XY zavzemajo, da bi čimprej rešili obstoječi problem. Na oddelku za okolje in kakovost se zavzemajo, da bi bilo onesnaževanje okolja v prihodnosti čim manjše ter da bi s pomočjo novih tehnologij odpravili napravnosti, ki v podjetju nastajajo.

Ta stran je namenoma prazna.

VIRI

- [1] Roš, M., Simončič, M., Šoštar-Turk, S., 2005. Priprava in čiščenje vod. Maribor. Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo Maribor, oddelek za tekstilstvo: 170 str.
- [2] Uradni listi RS, št: 123/2004, 104/2009, 14/2010, 45/2007, 79/2009, 51/2009, 47/2005.
<http://www.uradni-list.si/uradni-list> (Pridobljeno 7. 1. 2013.)
- [3] Poslovnik vodenja Podjetja XY. 2012.
- [4] Lorber, B., 2001. Razželezenje pitne vode z uporabo katalitičnih materialov, Zbornik referatov s posvetovanja 2.del, Slovenski kemijski dnevi 2001, Maribor: 204 str.
- [5] Judd, S., Jefferson, B., 2003. Membranes for industrial wastewater recovery and reuse. Pregledna monografija. New York, Elsevier advanced Technology: 291 str.
- [6] NACE Resource center. Pourbaix diagram. 2010.
<http://events.nace.org/library/corrosion/Thermo/ironE-pH.asp> (Pridobljeno: 13. 8. 2013.)
- [7] Kawamura, S., 2000. Integrated design and operation of water treatment facilities. New York: 523, 527 str.
- [8] Hammer, J. M., 2001. Water and wastewater technology. New jersey, Prentice hall: 30 str.
- [9] Pomen posameznih fizikalno – kemijskih parametrov. 2013.
<http://www.zzv-ms.si/si/pitna-voda/Pomen-posameznih-fizikalno-kemicnih-parametrov.htm>
(Pridobljeno: 6. 6. 2013.)
- [10] Water technology. 2012. <http://www.watertechonline.com/articles/an-in-depth-look-into-iron-and-manganese-treatment> (Pridobljeno: 6. 6. 2013.)
- [11] Poročilo o izvajanju monitoringa za podjetje XY. 2012.
- [12] Kovačnice in livarne. 2005. <http://okolje.arso.gov.si/ippc/tabela/16> (Pridobljeno: 15. 12. 2012.)
- [13] Zaradi varstva podatkov o podjetju URL spletne strani ni naveden
- [14] Križan, J., 2010. Vpliv obratovalnih pogojev na učinkovitost procesa ultrafiltracije oljno –vodnih emulzij. Diplomaska naloga. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Kemijska tehnika (samozaložba J.Križan): 115 str.
- [15] Murić, A., 2011. Primerjava keramičnih in polimernih ultrafiltracijskih modulov za čiščenje oljno vodnih emulzij. Diplomaska naloga. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Kemijska tehnologija (samozaložba A.Murić): 94 str.
- [16] Podbreznik, M., Bauman, M., Lobnik, A., 2007. Membranske tehnologije – možnosti je veliko. Ekolist: 23-26 str. http://www.ekolist.si/documents/07_S063-Podbreznik_Bauman_Lobnik.pdf
(Pridobljeno: 7. 1. 2013.)

[17] Applied membranes inc. Industry leader in RO expertise and membrane applications. 2013.
http://www.appliedmembranes.com/about_ultrafiltration.htm

(Pridobljeno: 4. 2. 2013.)

[18] Rižanski vodovod Koper. 2013. <http://www.rvk-jp.si/ultrafiltracija> (Pridobljeno: 18. 3. 2013.)

[19] Bauman, M., 2010. Membranske tehnologije v pripravi pitne vode. Strokovna monografija.

Maribor, Ios – Inštitut za okoljevarstvo in senzorje: 43-56 str.

[20] Synthetic membrane, 2013.

http://en.wikipedia.org/wiki/Polymeric_membrane#Polymeric_membranes (Pridobljeno: 23. 8. 2013.)

[21] Institut za varovanje zdravja Republike Slovenije. 2005. Opisi indikatorskih parametrov, ki jih najdemo v pitni vodi: 405-458 str.

[22]Ugrin, S., 2013. Predlog optimizacije predčiščenja na čistilni napravi kovinsko predelovalne industrije. Diplomski naloga. Nova Gorica, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju (samozaložba Ugrin S.): 105 str.

Ta stran je namenoma prazna.