

Projekt hibridnoga membranskog sustava za pripremu vode za injekcije

Benčić, Pavao

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:449208>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Pavao Benčić

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić, dipl. ing.

Student:

Pavao Benčić

Zagreb, 2022.

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

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Hrvoju Juretiću na savjetima, uloženom trudu, vremenu i stručnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem svojoj majci Ivanki Benčić, koja mi je bila odgojna uloga tijekom cijelog života i zahvaljujući njoj ostvareni su ciljevi koje sam si zacrtao.

Također zahvaljujem djevojci Vanesi, bratu Ivanu i prijateljima na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

Pavao Benčić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

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



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

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 - 04 / 22 - 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Pavao Benčić** JMBAG: 0035212856

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Projekt hibridnoga membranskog sustava za pripremu vode za injekcije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Design of hybrid membrane-based water for injection purification system**

Opis zadatka:

Voda za injekcije namijenjena je pripravi lijekova za parenteralnu primjenu kao i za otapanje i razrjeđivanje pripravaka za parenteralnu primjenu te se najčešće dobiva destilacijom pročišćene vode. Nedavna revizija poglavlja Europske farmakopeje o vodi za injekcije dopušta njezino dobivanje korištenjem reverzne osmoze u kombinaciji s drugim odgovarajućim tehnologijama obrade voda kao što su elektrodeionizacija, ultrafiltracija i dr. Pri tome se izbjegavanjem destilacije otvara mogućnost za smanjenje ugljičnog otiska uz smanjenje kapitalnih i operativnih troškova.

Potrebno je dimenzionirati hibridni membranski sustav kapaciteta 5 m³/h za dobivanje pročišćene vode koja je po kvaliteti jednaka ili bolja od kvalitete vode za injekcije dobivene postupkom destilacije. Na raspolaganju je pitka voda iz sustava javne vodoopskrbe.

Rad treba sadržavati:

1. Osnovni proračun postrojenja;
2. Tehnološku shemu postrojenja s posudama, armaturom i opremom za automatski rad;
3. Prikaz utroška energije i kemikalija;
4. Prikaz smještaja postrojenja.

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

Zadatak zadan:

29. rujna 2022.

Datum predaje rada:

1. prosinca 2022.

Predviđeni datumi obrane:

12. – 16. prosinca 2022.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS TEHNIČKE DOKUMENTACIJE	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	XI
SUMMARY	XII
1. UVOD	1
1.1. Uloga i značaj vode u proizvodnji i izradi farmaceutskih proizvoda	2
1.2. Vrste i zahtjevi na kvalitetu vode za farmaceutsku uporabu	2
1.3. Voda za farmaceutsku uporabu u Europskoj farmakopeji.....	3
1.3.1. Pročišćena voda	4
1.3.2. Visokopročišćena voda	4
1.3.3. Voda za injekcije.....	4
1.3.4. Voda za izradu ekstrakata	5
1.3.5. Voda za razrjeđivanje koncentriranih otopina za hemodijalizu.....	5
2. TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE SUSPENDIRANIH TVARI.....	6
2.1. Filtracija.....	6
2.1.1. Filtarska sredstva	7
2.1.2. Vrste filtracijskih uređaja za obradu vode	8
2.1.3. Granulacijska filtracija vode	8
2.1.3.1. Tlačni višeslojni filtri	8
2.1.3.2. Gravitacijski višeslojni filtri.....	9
2.1.4. Membranska filtracija vode	10
2.1.4.1. Način rada membranske filtracije	11
2.1.4.2. Smjer strujanja kod membranske filtracije.....	15
2.1.4.3. Mehanizmi blokiranja membrana.....	15
2.1.4.4. Protupranje membrana	17
2.1.4.5. Mikrofiltracija	19
2.1.4.6. Ultrafiltracija	19
2.1.4.7. Nanofiltracija i reverzna osmoza.....	20
2.2. Ionska izmjena.....	22
2.2.1. Vrste i primjena ionskih izmjenjivača	23
2.2.1.1. Slabo kiseli kationski izmjenjivač (K1)	23

2.2.1.2. Jako kiseli kationski izmjenjivač (K2)	23
2.2.1.3. Slabo bazni anionski izmjenjivač (A1)	24
2.2.1.4. Jako bazni anionski izmjenjivač (A2)	24
2.2.2. Regeneracija.....	24
2.3. UV dezinfekcija i oksidacija.....	26
2.4. Elektrodeionizacija (EDI).....	26
3. PRORAČUN POSTROJENJA	28
3.1. Reverzna osmoza.....	29
3.1.1. Predobrada vode.....	31
3.1.1.1. Ionsko umekšavanje	31
3.1.1.2. Uklanjanje slobodnog klora	37
3.1.1.3. Prefiltracija mehaničkim filterom	40
3.1.1.4. UV reaktor.....	41
3.1.2. Reverzna osmoza – prvi prolaz.....	42
3.1.3. Međuobrada vode.....	44
3.1.3.1. Otplinjavanje CO ₂	44
3.1.3.2. Podizanje pH vrijednosti	45
3.1.4. Reverzna osmoza – drugi prolaz.....	46
3.1.5. Ukupna bilanca RO sustava	49
3.2. Uređaj za kontinuiranu elektrodeionizaciju (C-EDI)	49
3.3. Spremnici za prihvrat obrađene vode	51
3.3.1. Spremnik umekšane vode	51
3.3.2. Spremnik vode za injekcije.....	52
3.4. Dodatna zaštitna oprema na mjestu punjenja vode za injekcije	52
3.5. Dimenzioniranje cjevovoda.....	53
3.6. Selekcija potrebnih pumpi za vodu	58
3.7. Sanitacija vrućom vodom	62
3.8. Prikaz utroška kemikalija	63
3.9. Prikaz utroška energije	63
4. ZAKLJUČAK	65
LITERATURA.....	66
PRILOZI.....	67

POPIS SLIKA

Slika 1. Molekula vode.....	1
Slika 2. Višeslojna tlačna filtracija.....	9
Slika 3. Gravitacijska višeslojna filtracija.....	10
Slika 4. Načini rada membrane	13
Slika 5. Volumeni vode u jednom ciklusu rada membranskog sustava.....	14
Slika 6. Smjerovi strujanja na membrani u formi šupljeg vlakna	15
Slika 7. Koncentracijska polarizacija	16
Slika 8. Adsorpcija na stijenke pora, blokiranje pora i stvaranje kolača.....	17
Slika 9. Membranski element.....	20
Slika 10. Reverzna osmoza	21
Slika 11. UV dezinfekcija i oksidacija	26
Slika 12. Shematski prikaz postupka elektrodeionizacije	27
Slika 13. Shematski prikaz tehnološkog postupka pripreme vode za injekcije.....	29
Slika 14. Sučelje računalnog programa WAVE.....	30
Slika 15. Ovisnost pada tlaka o protoku za PPD mehaničke filtre.....	41
Slika 16. Shematski prikaz prvog prolaza RO sustava.....	42
Slika 17. Krivulja s nominalnim vrijednostima uklanjanja CO ₂	45
Slika 18. Shematski prikaz drugog prolaza RO sustava.....	47
Slika 19. Shematski prikaz RO sustava.....	49
Slika 20. Sučelje računalnog softvera za odabir C-EDI uređaja	50
Slika 21. Ovisnost pada tlaka o protoku za PPC mehaničke filtre.....	53
Slika 22. Radna karakteristika pumpe P ₁	58
Slika 23. Radna karakteristika pumpe P ₂	59
Slika 24. Radna karakteristika pumpe P ₃	60
Slika 25. Radna karakteristika pumpe P ₄	61
Slika 26. Radna karakteristika pumpe P ₅	61

POPIS TABLICA

Tablica 1. Pregled monografija voda za farmaceutsku uporabu u farmakopejama	3
Tablica 2. Usporedni pregled osnovnih zahtjeva za fizikalno-kemijsku i mikrobiološku kvalitetu pročišćene vode i vode za injekcije	5
Tablica 3. Pregled tehnoloških postupaka za pripremu vode	6
Tablica 4. Fenomenološke jednadžbe	12
Tablica 5. Tipične vrijednosti za postupke membranske filtracije.....	19
Tablica 6. Ionski izmjenjivači u tehnologiji pripreme vode.....	25
Tablica 7. Sastav vodovodne vode	28
Tablica 8. Tehnički podaci odabranih membranskih elemenata	30
Tablica 9. Tehnički podaci dozirne pumpe DME 940-4	36
Tablica 10. Rok trajanja otopine natrijevog bisulfita u ovisnosti o njenoj masenoj koncentraciji	38
Tablica 11. Tehnički podaci dozirne pumpe DDC 6-10	40
Tablica 12. Tehničke karakteristike UV reaktora E 10	42
Tablica 13. Promjena parametara kvalitete vode na prvom prolazu RO sustava.....	43
Tablica 14. Procesni parametri prvog prolaza RO sustava	44
Tablica 15. Promjena parametara kvalitete vode na drugom prolazu RO sustava.....	48
Tablica 16. Procesni parametri drugog prolaza RO sustava	48
Tablica 17. Kriteriji kvalitete ulazne vode za C-EDI uređaj	50
Tablica 18. Tehničke karakteristike UV reaktora E 5	52
Tablica 19. Prikaz utroška kemikalija	63
Tablica 20. Prikaz snage primarnih potrošača	64
Tablica 21. Prikaz utroška energije	64

POPIS TEHNIČKE DOKUMENTACIJE

1. TEHNOLOŠKA SHEMA

2. SMJEŠTAJ POSTROJENJA

POPIS OZNAKA

Latinične oznake	Jedinica	Opis
A	-	Fenomenološki koeficijent
AT	val/L	Ukupna anionska tvrdoća vode
AT ₁	val/L	Sadržaj aniona jakih mineralnih kiselina u vodi
A _f	m ²	Površina filtra
A _{iz}	m ²	Površina poprečnog presjeka ionskog izmjenjivača
A _m	m ²	Površina membrane
BT	val/L	Bazna tvrdoća vode
CaT	val/L	Kalcijeva tvrdoća
C _{c1}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u koncentratu prvog prolaza
C _{c2}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u koncentratu drugog prolaza
C _{izl}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u permeatu RO sustava
C _{izl/1}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u permeatu prvog prolaza
C _{izl/1'}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u permeatu prvog prolaza nakon postupaka međuoobrade
C _k	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u koncentratu
C _{Mg²⁺}	mg/L	Koncentracija magnezija u vodi
C _{NaHSO₃}	g/L	Koncentracija 20 %-tne otopine NaHSO ₃
C _{max(Cl₂)}	mg/L	Maksimalna dozvoljena koncentracija slobodnog rezidualnog klora u vodovodnoj vodi
C _p	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u permeatu
C _{pw}	J/(kg K)	Specifični toplinski kapacitet vode
C _u	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari u ulaznoj vodi
C _{ul}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari na ulazu u RO sustav
C _{ul/1}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari na ulazu u membranski modul prvog prolaza
C _{ul/2}	mg/L	Koncentracija otopljenih tvari na ulazu u membranski modul drugog prolaza
d _{iz}	m	Promjer ionskog izmjenjivača
d _u	m	Stvarni unutarnji promjer cijevi
d _v	m	Stvarni vanjski promjer cijevi
d _{u'}	m	Unutarnji promjer cijevi izračunan na temelju preporučene brzine strujanja
E _{el_uk}	kWh	Ukupna potrošnja energije električnog grijača
E _{opt-im}	val	Ionsko opterećenje iskazano jedinicom ekvivalent
E _{opt-NaCl}	val	Količina NaCl za regeneraciju ionske mase iskazana jedinicom ekvivalent

E_{p_uk}	kWh	Ukupna potrošnja energije pumpi
$E_i(\text{Ca}^{2+})$	g/val	Ekvivalentna težina kalcija
$E_i(\text{Mg}^{2+})$	g/val	Ekvivalentna težina magnezija
E_{uk}	kWh	Ukupna potrošnja energije
e_{uk}	kWh/m ³	Ukupna specifična potrošnja energije
FCE	μS/cm	Ekvivalentna električna vodljivost ulazne vode
G_{c_CEDI}	μS/cm	Električna vodljivost koncentrata C-EDI uređaja
G_{p_CEDI}	μS/cm	Električna vodljivost permeata C-EDI uređaja
h_{im}	m	Visina ionske mase
h_{iz}	m	Visina ionskog izmjenjivača
J_p	L/(m ² s)	Fluks permeata
K_k	val/L	Efektivni korisni kapacitet ionske mase
L_m	L/(m ² s bar)	Permeabilnost membrane
$M(\text{Ca}^{2+})$	g/mol	Molarna masa kalcija
$M(\text{Mg}^{2+})$	g/mol	Molarna masa magnezija
MgT	val/L	Magnezijeva tvrdoća
m-alk	val/L	m-alkalitet vode
$m_{\text{NaCl}(100\%)}$	kg	Masa 100 %-tnog NaCl za regeneraciju ionske mase
$m_{\text{NaCl}(26\%)}$	kg	Masa 26 %-tne otopine NaCl za regeneraciju ionske mase
m_w	kg	Masa vode
N_{ciklus}	ciklus/dan	Broj ciklusa jednog ionskog izmjenjivača po danu
$n(\text{Cl}_2)$	mol	Množina klora
$n(\text{NaHSO}_3)$	mol	Množina natrijevog bisulfita
$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5)$	mol	Množina natrijevog metabisulfita
P	Pa	Pogonski tlak
P_{ef}	Pa	Efektivni tlak
P_w	W	Snaga grijača za zagrijavanje vode na potrebnu temp.
p_i	Pa	Tlak na ulazu u membranu
p_u	Pa	Tlak na izlazu iz membrane
Q_{c1}	m ³ /h	Ukupni volumni protok koncentrata prvog prolaza
Q_{c2}	m ³ /h	Ukupni volumni protok koncentrata drugog prolaza
$Q_{c1/bac}$	m ³ /h	Volumni protok koncentrata prvog prolaza koji se odbacuje
$Q_{c1/rec}$	m ³ /h	Volumni protok koncentrata prvog prolaza u recirkulaciji
$Q_{c2/bac}$	m ³ /h	Volumni protok koncentrata drugog prolaza koji se odbacuje
$Q_{c2/rec}$	m ³ /h	Volumni protok koncentrata drugog prolaza u recirkulaciji
Q_f	m ³ /h	Kapacitet filtra
Q_{isp_br}	m ³ /h	Volumni protok za brzo ispiranje ionske mase

Q_{izl}	m^3/h	Volumni protok permeata RO sustava
$Q_{izl/1}$	m^3/h	Volumni protok permeata prvog prolaza
Q_k	m^3/h	Volumni protok koncentrata
Q_{ot-1}	m^3/h	Volumni protok 26 %-tne otopine NaCl
Q_{ot-2}	m^3/h	Volumni protok 20 %-tne otopine NaHSO ₃
Q_p	m^3/h	Volumni protok permeata
Q_{pr}	m^3/h	Projektni volumni protok ionskog izmjenjivača
Q_{p_1}	m^3/h	Volumni protok permeata RO sustava koji se obrađuje u C-EDI uređaju
Q_{p_2}	m^3/h	Volumni protok permeata RO sustava za elektrode
Q_{p_CEDI}	m^3/h	Volumni protok permeata C-EDI uređaja
Q_{san}	m^3/h	Volumni protok punjenja spremnika vruće vode za sanitaciju
Q_u	m^3/h	Volumni protok ulazne zahvaćene vode
Q_{ul}	m^3/h	Volumni protok vode u RO sustav
$Q_{ul/1}$	m^3/h	Volumni protok vode u membranski modul prvog prolaza
$Q_{ul/2}$	m^3/h	Volumni protok vode u membranski modul drugog prolaza
Q_w	J	Toplina za zagrijavanje vode na potrebnu temp.
q_{mCl_2}	g/h	Maseni protok slobodnog rezidualnog klora
q_{mNaHSO_3}	g/h	Maseni protok 100 %-tnog NaHSO ₃ za uklanjanje 1 mg slobodnog rezidualnog klora
$q_{mNaOH(100\%)}$	kg/h	Maseni protok 100 %-tnog NaOH
$q_{mNaOH(30\%)}$	kg/h	Maseni protok 30 %-tne otopine NaOH
$q_{vNaOH(30\%)}$	L/h	Volumni protok 30 %-tne otopine NaOH
R	-	Faktor zadržavanja
R_A	1/m	Otpor zbog adsorpcije
R_C	1/m	Otpor zbog stvaranja kolača
R_{CP}	1/m	Otpor zbog koncentracijske polarizacije
R_M	1/m	Otpor čiste membrane
R_P	1/m	Otpor blokiranja unutar pora
R_{iz}	-	Omjer ionskog opterećenja i sredstva za regeneraciju
r_{NaCl}	kg/m^3	Regeneracijska doza 100 %-tnog NaCl
r_{NaOH}	kg/m^3	Koncentracija 100 %-tnog NaOH za korekciju pH vrijednosti
s	m	Debljina stijenke cijevi
TMP	bar	Transmembranski tlak membrane
t_f	h	Trajnost filtarskog uloška
t_w	s	Vrijeme zagrijavanja vode na potrebnu temperaturu
UT	val/L	Ukupna tvrdoća vode

$V_{\text{NaCl}(10\%)}$	m^3	Volumen 10 %-tne otopine NaCl za regeneraciju ionske mase
$V_{\text{NaCl}(26\%)}$	m^3	Volumen 26 %-tne otopine NaCl za regeneraciju ionske mase
V_{ciklus}	m^3	Volumen produktne vode tijekom jednog ciklusa rada ionskog izmjenjivača
V_{im}	m^3	Volumen ionske mase
V_{isp}	m^3	Volumen umekšane vode za ispiranje ionske mase
V_{k}	m^3	Volumen koncentrata
$V_{\text{ot-1}}$	m^3	Volumen spremnika za 26 %-tnu otopinu NaCl
$V_{\text{ot-2}}$	m^3	Volumen spremnika za 20 %-tnu otopinu NaHSO_3
$V_{\text{ot-3}}$	m^3	Volumen spremnika za 30 %-tnu otopinu NaOH
V_{p}	m^3	Volumen permeata
V_{pr}	m^3	Volumen vode za pranje membrane
V_{rah}	m^3	Volumen umekšane vode za rahljenje ionske mase
V_{reg}	m^3	Ukupni volumen umekšane vode za regeneraciju ionske mase
V_{tek}	m^3	Volumen tekućine u cijevima i opremi
V_{u}	m^3	Volumen ulazne vode
V_{uk}	m^3	Dnevni volumen obrađene vode
V_{vs}	m^3	Volumen spremnika vruće vode za sanitaciju
$V_{\text{v-reg}}$	m^3	Teorijski volumen umekšane vode za razrjeđenje 26 %-tne otopine NaCl
$V_{\text{v-reg/s}}$	m^3	Stvarni volumen umekšane vode za razrjeđenje 26 %-tne otopine NaCl
V_{w}	m^3	Volumen vode
v_{f}	m/h	Brzina filtracije
v_{l}	m/h	Linearna brzina
v_{s}	BV/h	Specifična brzina
w_{p}	m/s	Preporučena brzina strujanja
w_{stv}	m/s	Stvarna brzina strujanja unutar cijevi
Y	-	Faktor konverzije
Y_1	-	Faktor konverzije prvog prolaza
Y_2	-	Faktor konverzije drugog prolaza
Y_{uk}	-	Ukupni faktor konverzije RO sustava
Y_{CEDI}	-	Faktor konverzije C-EDI uređaja
$Z(\text{Ca}^{2+})$	val/mol	Oksidacijski broj iona kalcija
$Z(\text{Mg}^{2+})$	val/mol	Oksidacijski broj iona magnezija

Grčke oznake

Δp	Pa	Pad tlaka
Δp_f	Pa	Pad tlaka filtra
μ	Pa s	Kinematička viskoznost
Π	Pa	Osmotski tlak
$\rho_{\text{NaCl}(10\%)}$	kg/L	Gustoća 10 %-tne otopine NaCl pri $\vartheta \approx 14,5 \text{ }^\circ\text{C}$
$\rho_{\text{NaCl}(26\%)}$	kg/L	Gustoća 26 %-tne otopine NaCl pri $\vartheta \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$
$\rho_{\text{NaOH}(30\%)}$	kg/L	Gustoća 30 %-tne otopine NaOH pri $\vartheta \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$
ρ_w	kg/m ³	Gustoća vode
ϑ_{kon}	°C	Konačna temperatura vode
$\vartheta_{\text{poč}}$	°C	Početna temperatura vode
ϑ_w	°C	Temperatura vode
τ_1 -ciklus	h	Vrijeme trajanja jednog ciklusa ionskog izmjenjivača
τ_f	h	Radni period filtra
τ_r	h	Vrijeme rada ionskog izmjenjivača

SAŽETAK

Cilj ovog diplomskog rada bio je dimenzionirati hibridni membranski sustav kapaciteta 5 m³/h za dobivanje vode koja je po kvaliteti jednaka ili bolja od kvalitete vode za injekcije dobivene postupkom destilacije. Voda za injekcije namijenjena je pripravi lijekova za parenteralnu primjenu kao i za otapanje i razrjeđivanje pripravaka za parenteralnu primjenu te se najčešće dobiva destilacijom pročišćene vode. Na temelju nedavnih revizija poglavlja Europske farmakopeje, voda za injekcije može se također dobiti korištenjem reverzne osmoze u kombinaciji s ostalim pogodnim tehnologijama, kao što su elektrodeionizacija, ionska izmjena i dr. Opće je poznato da su troškovi energije u području destilacije enormno veliki, a primjenom navedenih tehnologija za dobivanje vode za injekcije otvara se mogućnost za smanjenje ugljičnog otiska uz smanjenje kapitalnih i operativnih troškova.

U prvom dijelu rada opisana je važnost i uloga vode u proizvodnji i izradi farmaceutskih proizvoda te su navedeni zahtjevi koji se postavljaju na različite vrste voda u farmaceutskoj industriji. Zatim su teorijski prikazana i opisana brojna tehnološka rješenja koja se mogu primijeniti za dobivanje vode određene kvalitete.

U drugom dijelu rada dimenzioniran je sustav za pripremu vode za injekcije. Za potrebe proračuna ionskog izmjenjivača i reverzne osmoze korišten je računalni program WAVE (Water Application Value Engine, DuPont), koji je poslužio za modeliranje i provjeru rada sustava, kao i poboljšanje iskoristivosti procesa, uz fokus na što manju potrošnju energije. Također su u radu prikazani proračuni i ostalih tehnoloških procesa, a potrebna oprema izabrana je iz kataloga raznih proizvođača. Radu je priložena tehnološka shema postrojenja s posudama, armaturom i opremom za automatski rad zajedno s tlocrtnim prikazom smještaja postrojenja.

Ključne riječi: voda za injekcije, reverzna osmoza, elektrodeionizacija, ionska izmjena, UV dezinfekcija, vakuumsko otplinjavanje, sanitacija vrućom vodom.

SUMMARY

The goal of this master's thesis was to design a hybrid membrane-based system with a capacity of 5 m³/h to obtain water of equal or better quality than the quality of water for injection achieved by the distillation process. Water for injection is intended for the preparation of drugs for parenteral administration as well as for dissolving and diluting preparations for parenteral administration and is most often obtained by distilling purified water. Based on the recent revisions of the chapters of the European Pharmacopoeia, water for injection can also be obtained using reverse osmosis in combination with other suitable technologies, such as electrodeionization, ion exchange, etc. It is generally known that energy costs in the field of distillation are enormously high, and by applying aforementioned technologies for acquiring water for injection opens up the possibility to reduce carbon footprint while reducing capital and operating costs.

In the first part of the thesis, the importance and role of water in the production and manufacture of pharmaceutical products is described, and the requirements set for different types of water in the pharmaceutical industry are listed. Then, numerous technological solutions that can be applied to obtain water of a certain quality are theoretically presented and described.

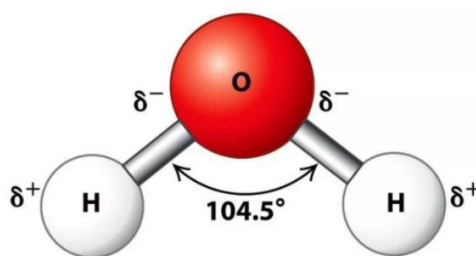
In the second part of the work, the system for the preparation of water for injections was dimensioned. The computer software WAVE (Water Application Value Engine, DuPont) was used for the calculation of ion exchange and reverse osmosis, which was served for modeling and checking the operation of the system, as well as improving the utilization of the process, with a focus on the lowest possible energy consumption. Calculations of other technological processes were also presented in the work, and the necessary equipment was selected from the catalogs of various manufacturers. The P&I diagram of the system as well as the plant layout with the equipment and piping are enclosed.

Key words: water for injection, reverse osmosis, electrodeionization, ion exchange, UV disinfection, vacuum degassing, hot water sanitation.

1. UVOD

Voda je kemijski spoj dva atoma vodika i jednog atoma kisika i jedan od osnovnih uvjeta života. Molekula vode, H_2O , najrasprostranjenija je molekula na površini Zemlje (70-75 % Zemljine površine sastoji se od vode u kapljevitom i čvrstom stanju). Zemljina hidrosfera sadrži približno $1,41 \cdot 10^{21}$ kg vode u svim agregatnim stanjima, a uglavnom se nalazi u oceanima (97 % ukupne količine je slana voda koja pokriva približno 71 % površine Zemlje). Samo 2 % postoji u čvrstom stanju kao polarni led i ledenjaci. Podzemne vode, jezera, rijeke, vlaga u tlu i vodena para u atmosferi čine vrlo mali preostali dio. Osim što je najrasprostranjenija tvar na Zemljinoj površini, voda je jedini kemijski spoj koji se u prirodi nalazi u sva tri agregatna stanja – čvrsto, kapljevito i plinovito [1].

Vodu karakterizira svojstvo polarnosti, odnosno neravnomjernost razdiobe električnog naboja unutar molekule. Uzrokovana je odjeljivanjem električnog naboja zbog neravnomjerne raspodjele elektrona u molekuli. Molekula vode na jednom svom dijelu ima slabi, djelomično negativni naboj (atom kisika u vodi), dok na drugim dijelovima molekule djelomično pozitivni naboj (vodikovi atomi u vodi). Prema tome, kad se molekule vode nađu u blizini, njihovi pozitivni i negativno nabijeni dijelovi molekula privlače se sa suprotno nabijenim dijelovima susjednih molekula. Svaka molekula vode veže se privlačnim silama (vodikova veza) s četiri ostale molekule vode. Vodikova veza je djelomično ionska (90%) i djelomično kovalentna (10%) [2].



Slika 1. Molekula vode

Najznačajnije svojstvo po kojem se voda ističe jest da je njena gustoća u čvrstom stanju manja od gustoće u tekućem stanju. Gustoća vode najveća je na $3,984$ °C (tzv. anomalija vode) pa je led manje gustoće od tekuće vode i na njoj pliva. Također valja spomenuti i druga svojstva vode kao što su veliki specifični toplinski kapacitet, visoko talište i vrelište, velika toplina isparavanja (specifična toplina otapanja iznosi svega 15 % latentne topline isparavanja), velika površinska napetost, velika viskoznost, veliki dipolni moment, velika dielektrična konstanta itd. [1].

1.1. Uloga i značaj vode u proizvodnji i izradi farmaceutskih proizvoda

Voda je najzastupljenija polazna sirovina u proizvodnji i izradi farmaceutskih proizvoda/preparata i ljekovitih supstanci. U većini slučajeva voda koja se primjenjuje u farmaceutskoj industriji zahtjeva veći stupanj čistoće od vode za piće iz gradskog vodovoda.

Osnovni razlozi za široku primjenu vode u farmaciji su ranije navedena svojstva, kao i sposobnost da otopi veliki broj ljekovitih tvari te relativno niska cijena (varijacija u ovisnosti o kvaliteti), a koristi se za sljedeće potrebe [3]:

- Izrada preparata: otopine, suspenzije, ekstrakti, parenteralni preparati, preparati za uši i nos gdje se voda koristi kao pomoćna tvar, odnosno otapalo
- Sinteza ljekovitih i pomoćnih tvari
- Rekonstrukcija nekih preparata, npr. antibiotski sirupi
- Pranje i čišćenje posuđa, ambalaže, proizvodnih uređaja i prostora
- Sterilizacija (sterilizacija zasićenom vodenom parom)
- Analiza ljekovitih tvari i farmaceutskih preparata
- ...

1.2. Vrste i zahtjevi na kvalitetu vode za farmaceutsku uporabu

Postoji veliki broj različitih vrsta vode za farmaceutsku uporabu koje se međusobno razlikuju prema fizikalno-kemijskim i mikrobiološkim kriterijima. S obzirom na kvalitetu vode za farmaceutske proizvode u čiji sastav ulazi i/ili za čiju proizvodnju se koristi, potrebno je posebnu pažnju posvetiti proizvodnji, čuvanju, distribuciji i kontroli kvalitete vode. Izbor odgovarajuće kvalitete ovisi prvenstveno od njene namjene, ali se uzimaju i drugi faktori poput ekonomskih. Tako npr. prilikom izbora vode koja se koristi kao polazna sirovina i/ili pomoćna tvar za proizvodnju ili izradu ljekovitih tvari i farmaceutskih preparata, potrebno je razmotriti njihove osobine i namjenu, odnosno put primjene, kao i fazu u postupku proizvodnje ili izrade tokom koje će se voda koristiti [2].

U ovisnosti o tome jesu li zahtjevi za kvalitetu voda definirani u monografijama farmakopeja, one se mogu podijeliti na farmakopejske i nefarmakopejske. Pregled monografija voda za farmaceutsku upotrebu u Europskoj (Ph. Eur. 9.4), Američkoj (USP 40) i Internacionalnoj (7th ed.) farmakopeji prikazan je u tablici 1. Sadržaj monografije varira u ovisnosti od farmakopeje, ali one obično navode definicije, osobine, postupke dobivanja, podatke o upotrebi, zahtjeve na kvalitetu, označavanje, način čuvanja i dr. [2].

Tablica 1. Pregled monografija voda za farmaceutsku uporabu u farmakopejama

Farmakopeja	Originalni naziv monografije	
The European Pharmacopoeia, Ninth Edition (Ph. Eur. 9.4)	Water purified (<i>Aqua purificata</i>)	
	Water highly purified (<i>Aqua valde purificata</i>)	
	Water for preparation of extracts (<i>Aqua ad extracta praeparanda</i>)	
	Water for injections (<i>Aqua ad iniectionem</i>) Haemodialysis solutions, concentrated, water for diluting (<i>Aqua ad dilutionem solutionum concentratarum ad haemodialysim</i>)	
The United States Pharmacopoeia (USP 40)	Vode koje imaju monografije u farmakopeji (<i>Monographed Waters</i>)	Vode „in bulk” i para (<i>Bulk Monographed Waters and Steam</i>) Sterilne vode (<i>Sterile Monographed Waters</i>)
	Vode koje se koriste u proizvodnji (<i>Nonmonographed Manufacturing Waters</i>)	
	Vode koje nemaju monografije u farmakopeji (<i>Nonmonographed Waters</i>)	
	Vode koje se koriste u analitičke svrhe (<i>Nonmonographed Analytical Waters</i>)	
		Purified Water Water for Injection Water for Hemodialysis Pure Steam Sterile Purified Water Sterile Water for Injection Bacteriostatic Water for Injection Sterile Water for Irrigation Sterile Water for Inhalation Drinking Water Hot Purified Water Distilled Water Freshly Distilled Water Deionized Water Freshly Deionized Water Deionized Distilled Water Filtered Water High-Purity Water Ammonia-Free Water Carbon Dioxide-Free Water Ammonia- and Carbon Dioxide-Free Water Deaerated Water Recently Boiled Water Oxygen-Free Water Water for Bacterial Endotoxins Test Organic-Free Water Lead-Free Water Chloride-Free Water Hot Water
The International Pharmacopoeia, Seventh Edition (2017)	Purified water (<i>Aqua purificata</i>) Sterile water for injections (<i>Aqua sterilizata pro iniectione</i>) Water for injections (<i>Aqua pro iniectione</i>)	

U daljnjem tekstu rada bit će prikazane vrste i zahtjevi na kvalitetu vode koje navodi Europska farmakopeja (Ph. Eur. 9.4).

1.3. Voda za farmaceutsku uporabu u Europskoj farmakopeji

Europska farmakopeja (Ph. Eur. 9.4.) navodi pet monografija vode za farmaceutsku uporabu:

- Pročišćena voda (engl. *Water purified*)
- Visokopročišćena voda (engl. *Water highly purified*)
- Voda za izradu ekstrakata (engl. *Water for preparation of extracts*)
- Voda za injekcije (engl. *Water for injections*)
- Voda za razblaživanje koncentriranih otopina za hemodijalizu (engl. *Haemodialysis solutions, concentrated, water for diluting*)

1.3.1. Pročišćena voda

Pročišćena voda koristi se za izradu medicinskih/ljekovitih proizvoda za koje se ne zahtjeva sterilnost, osim ukoliko to nije drugačije propisano i odobreno. Postoje dvije vrste pročišćene vode, različitih namjena [3]:

- Pročišćena voda „*in bulk*“ koja se dobije određenim postupkom obrade vode, kao npr. ionska izmjena, reverzna osmoza, destilacija ili neki drugi pogodni proces. Voda mora odgovarati zahtjevima odgovarajućih propisa nadležnih regulacijskih tijela za vodu.
- Pročišćena voda u kontejnerima koja predstavlja pročišćenu vodu „*in bulk*“ prenijetu u kontejnere, a čuva se pod uvjetima koji osiguravaju određenu mikrobiološku kvalitetu.

Pregled osnovnih zahtjeva za fizikalno-kemijsku i mikrobiološku kvalitetu pročišćene vode prema Ph. Eur. 9.4. prikazani su u tablici 2.

1.3.2. Visokopročišćena voda

Visokopročišćena voda je namijenjena za pripremu onih medicinskih proizvoda kod kojih je neophodno koristiti vodu visoke biološke kvalitete, osim u slučajevima kada se zahtjeva priprema vode za injekcije. Visokopročišćena voda dobiva se iz vode koja odgovara zahtjevima nadležnih regulacijskih tijela za vodu, RO postupak u dva prolaza u kombinaciji s drugim pogodnim postupcima kao što su ultrafiltracija i ionska izmjena.

Granice prihvatljivosti prisustva bakterijskih endotoksina, nitrata, teških metala i aluminija visokopročišćene vode su identične granicama za pročišćenu vodu, dok su zahtjevi za el. provodljivost i mikrobiološku kontaminaciju ove vode rigorozniji, s graničnim vrijednostima koje su identične onima za vodu za injekcije [3].

1.3.3. Voda za injekcije

Voda za injekcije koristi se za pripremu lijekova za parenteralnu primjenu (voda za injekcije „*in bulk*“) i za rekonstituciju, odnosno razblaživanje tvari ili preparata za parenteralnu primjenu (sterilna voda za injekcije). Postoje dvije vrste voda za injekcije, različitih namjena [3]:

- Voda za injekcije „*in bulk*“ dobije se iz vode koja odgovara zahtjevima odgovarajućih propisa nadležnih regulacijskih tijela za vodu (voda za piće) ili iz pročišćene vode. Prema monografiji Ph. Eur. 9.4., vodu ove kvalitete bilo je moguće dobiti isključivo postupkom destilacije. Međutim, izmjenama je predviđena mogućnost da se voda za injekcije „*in bulk*“ dobije i drugim postupcima pripreme vode koji su ekvivalentni

postupku destilacije (prema efektivnosti pripreme), kao što je RO postupak u dva prolaza u kombinaciji s elektrodeionizacijom (EDI postupak), ultrafiltracijom, nanofiltracijom i drugim potrebnim postupcima obrade vode.

- Sterilna voda za injekcije je voda za injekcije „in bulk“ prebačena u odgovarajuće kontejnere, zatvorena i sterilizirana pod uvjetom koji osiguravanju da kvaliteta odgovara zahtjevima za bakterijske endotoksine.

Pregled osnovnih zahtjeva za fizikalno-kemijsku i mikrobiološku kvalitetu vode za injekcije prikazani su u tablici 2. Usporedbom podataka prikazanih u tablici 2. može se primijetiti da su granične vrijednosti sadržaja ukupnog organskog ugljika, nitrata i aluminija identične za vodu za injekcije i pročišćenu vodu, ali su zahtjevi u pogledu el. provodljivosti i mikrobiološke kontaminacije za vodu za injekcije stroži u odnosu na pročišćenu vodu.

Tablica 2. Usporedni pregled osnovnih zahtjeva za fizikalno-kemijsku i mikrobiološku kvalitetu pročišćene vode i vode za injekcije

Parametar	Pročišćena voda	Voda za injekcije
Ukupni organski ugljik (TOC)	$\leq 0,5$ mg/l	$\leq 0,5$ mg/l
El. provodljivost	$\leq 5,1$ μ S/cm	$\leq 1,3$ μ S/cm
Teški metali	$\leq 0,1$ ppm	-
pH-vrijednost	-	-
Nitrati	$\leq 0,2$ ppm	$\leq 0,2$ ppm
Aluminij	≤ 10 ppb	≤ 10 ppb
Mikrobiološka kontaminacija	≤ 100 CFU/ml	≤ 10 CFU/ml
Bakterijski endotoksini	$\leq 0,25$ IU/ml	$\leq 0,25$ IU/ml

1.3.4. Voda za izradu ekstrakata

Voda namijenjena za izradu ekstrakata odgovara kvaliteti pročišćene vode „in bulk“, pročišćene vode u kontejnerima ili je voda namijenjena vodi za piće [3].

1.3.5. Voda za razrjeđivanje koncentriranih otopina za hemodijalizu

Voda za razrjeđivanje otopina za hemodijalizu dobiva se iz vode za piće, destilacijom, reverznom osmozom, ionskom izmjenom ili drugim pogodnim postupkom. Proizvodnju, distribuciju i čuvanje ove vode treba izvoditi u uvjetima koji minimiziraju rizik od kemijske i mikrobiološke kontaminacije [3].

2. TEHNOLOGIJE ZA UKLANJANJE SUSPENDIRANIH TVARI

Vode u prirodi sadrže veliki broj suspendiranih tvari, kao i otopljene organske i anorganske spojeve. S druge strane vode koje se primjenjuju u industriji, energetici, pa i domaćinstvu vezane su uz određene zahtjeve na kvalitetu vode, propisane raznim pravilnicima i normama. Ovisno o kvaliteti sirove vode koja je na raspolaganju i zahtijevanoj kvaliteti obrađene vode, primjenjuju se različiti tehnološki postupci. U tablici 3. nalazi se pregled tehnoloških postupaka pripreme vode [1].

Tablica 3. Pregled tehnoloških postupaka za pripremu vode

R A S P O N V E L I Č I N A P R I R O D N I H N E Č I S T O Ć A				
Grube disperzije anorganskog i organskog porijekla	Koloidne disperzije		Molekularne disperzije	Plinovi
10 - 10 ⁻³ mm	<u>Organske</u> Huminske tvari 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ mm	<u>Anorganske</u> Gline, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ mm	Otopljene soli – ioni 10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁷ mm	CO ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ S, CH ₄
T E H N O L O Š K I P O S T U P C I P R I P R E M E V O D E				
ZADRŽAVANJE NA SITIMA SEDIMENTACIJA CENTRIFUGALNA SEPARACIJA	FLOKULACIJA I KOAGULACIJA SEDIMENTACIJA FILTRACIJA MEMBRANSKI POSTUPCI OKSIDACIJSKI POSTUPCI		IONSKA IZMJENA MEMBRANSKI POSTUPCI	RAZNI POSTUPCI OTPLINJAVANJA

U nastavku ovog poglavlja bit će objašnjene teorijske osnove tehnoloških postupaka koji se mogu primijeniti u postupku dobivanja vode za injekcije zahtijevane kvalitete.

Iako je postupak destilacije jako koristan za dobivanje vode određene kvalitete, u ovom radu neće se razmatrati, već će rad biti fokusiran na ostale tehnološke postupke (reverzna osmoza, ionska izmjena, elektrodeionizacija te ostali postupci obrade vode).

2.1. Filtracija

Filtracija je postupak kojim se iz raznih mješavina (npr. suspenzije i onečišćeni plinovi) odvajaju čestice tvari pomoću različito izvedenih šupljikavih pregrada (filtarskog sredstva), koje propuštaju samo tekućinu (filtrat). Suspendirane tvari zadržavaju se na filtru, a tekućina smanjene koncentracije suspendiranih tvari izlazi iz filtra [4].

Rad filtracijskoj uređaja može se podijeliti na dva perioda [1]:

- Period filtracije (funkcionalni period) u trajanju od minimalno 8 do 24 h (moguće i više)
- Period regeneracije, pranja filtracijske ispune s ciljem obnove funkcionalnosti uz prihvatljive procesne uvjete (stupanj zadržavanja suspendiranih tvari i pad tlaka).

Parametri filtracijskog uređaja su sljedeći [1]:

- Površina filtra, A_f [m^2]
- Brzina filtracije, v_f [m/h]
- Kapacitet filtra, Q_f [m^3/h]
- Pad tlaka filtra, Δp_f [Pa]
- Kvaliteta efluenta – mutnoća vode [NTU] i sadržaj suspendiranih tvari [mg/l]
- Radni period filtra, τ_f [h]
- Trajnost filtarskog uložka, t_f [h]
- Operativni troškovi, [kWh/m^3 , kn/m^3]

2.1.1. Filtarska sredstva

Kao filtarska sredstva koriste se: propusne pregrade od papira i raznih tkanina, plastične folije, porozne membrane, različito tkane mreže od metala, slojevi zrnatih čestica, razni standardizirani umeci i talog koji se stvara pri filtraciji.

Kod postupka filtracije filtarska sredstva mogu se koristiti na više načina [4]:

- a) Čestice dolaze u kontakt s pregradom pri čemu se zaustavljaju na površini te pregrade i stvaraju kompaktni sloj taloga, koji zatim postaje i filtarsko sredstvo. Stvoreni sloj taloga naziva se „kolač“, a postupak se naziva filtracija kroz kolač. Tijekom protoka filtrata kroz kolač dolazi do zadržavanja i sitnih čestica koje su prošle kroz otvore pregrade. Kod ovog postupka kontinuirano raste gustoća i debljina kolača.
- b) Čestice se zaustavljaju i talože po dubini filtarskog sredstva, što je slučaj npr. kada je filtarsko sredstvo sloj zrnatih čestica. Postupak se naziva dubinska filtracija, kod koje debljina i gustoća taloga kontinuirano raste unutar filtarskog sredstva. U toku procesa dolazi do smanjenja propusnih međuprostora (pora), a to rezultira odvajanjem i sitnijih čestica.

- c) Čestice se odvajaju isključivo pomoću propusne pregrade (membrana). Postupak se naziva i membranska filtracija, a veličina odvojenih čestica ovisi isključivo o veličini pora na membrani.

2.1.2. Vrste filtracijskih uređaja za obradu vode

U tehnologiji pripreme vode koriste se načelno dvije različite vrste filtracijskih uređaja [1]:

1. Filtri s granuliranim filtracijskim materijalom:

- Tlačni višeslojni filtri
- Gravitacijski višeslojni filtri

2. Membranski filtri:

- Mikrofiltracija
- Ultrafiltracija
- Nanofiltracija
- Reverzna osmoza

U nastavku rada prikazan je princip rada svake navedene filtracijske tehnologije u obradi vode, a posebna pozornost posvećena je reverznoj osmozi jer je primjena tog postupka neophodna za pripremu vode u farmaceutskoj industriji.

2.1.3. Granulacijska filtracija vode

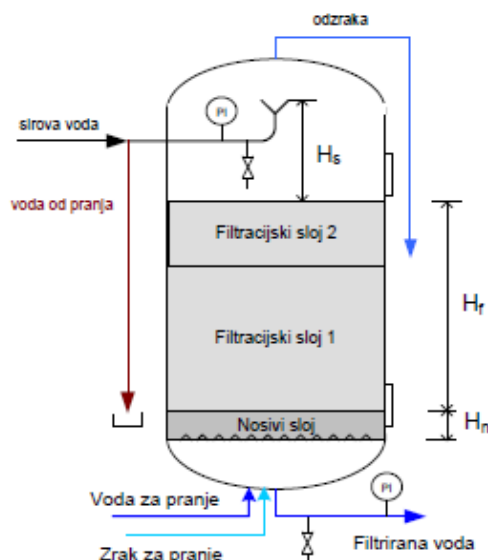
2.1.3.1. Tlačni višeslojni filtri

Tlačni višeslojni filter je zatvoreni (čelični) cilindrični spremnik u koji se voda dovodi pod tlakom. Filtracija nastaje zbog razlike tlaka na dovodu i odvodu vode. Filtracijom preko slojeva filtracijskih materijala tlačnih filtera uklanjaju se iz vode prije svega mutnoća, koloidne tvari, nepoželjna boja, mikrobiološko onečišćenje, amonijevi ioni, željezo, mangan, smanjuje se kiselost vode itd. U potpunosti su ispunjeni vodom i rade pod tlakom oko 8 bar. Tlačni filter je polu-kontinuirani tip uređaja jer se nakon svakog filtracijskog ciklusa pristupa pranju sustavom zrak-voda. Filtracijski ciklus može trajati od 10 minuta do 8 ili više sati [5].

Najrašireniji filtracijski materijal koji se primjenjuje jest kvarcni pijesak jer zadovoljava najširi spektar zahtjeva na kvalitetu materijala, no valja spomenuti i druge materijale kao što su hidroantracit, aktivni ugljen, staklo, keramika, zeolit i drugi materijali. Veličina čestica najčešće se kreće u granicama od 0,5 mm do 3 mm [1].

Brzina filtracije iznosi od 8 do 30 m/h. Slojevi zrnatih čestica povremeno se regeneriraju, tako da je u pravilu smjer protoka čiste vode ili zraka za regeneraciju obrnut od smjera protoka suspenzije koja se filtrira [1].

Na slici 2. nalazi se shematski prikaz višeslojne tlačne filtracije.



Slika 2. Višeslojna tlačna filtracija

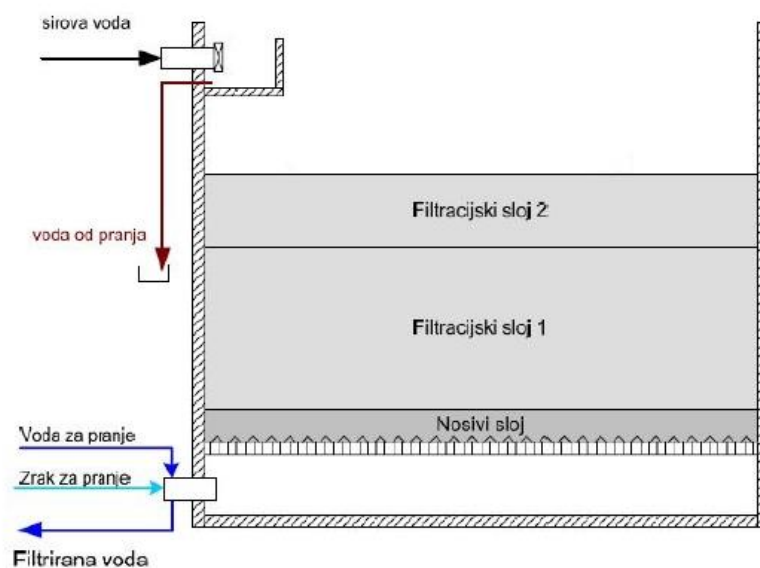
2.1.3.2. Gravitacijski višeslojni filtri

Gravitacijski višeslojni filter jest otvoreni spremnik u kojem dolazi do učina filtracije zbog djelovanja gravitacije pri visinskoj razlici dovoda i odvoda vode na filteru. Gravitacijska filtracija odvija se u filterima koji se grade kao otvoreni armiranobetonski spremnici u čijem je donjem dijelu smješten drenažni sustav (nosivi sloj) za odvod filtrirane vode. Na nosivi sloj se polaže sloj filtracijskog materijala. Pri projektiranju glavni parametri su brzina filtracije, dopušteni hidraulički gubici na filteru i optimalno vrijeme rada filtera između dva pranja [5].

Sloj zrnatih čestica visok je i do 3 m, a brzina filtracije kreće se u granicama od 5 do 7 m/h. Najčešća primjena zrnatih čestica jest kombinacija kvarcnog pijeska i hidroantracita. Važna karakteristika ovih filtera je da je granulacija hidroantracita uvijek veća od granulacije pijeska pa su tako i prema DIN normi 19643 predviđene kombinacije granulacije kao [6]:

- Hidroantracit \varnothing 0,8–1,6 mm + kvarcni pijesak \varnothing 0,4–0,8 mm
- Hidroantracit \varnothing 1,4–2,5 mm + kvarcni pijesak \varnothing 0,63–1,0 mm
- Hidroantracit \varnothing 1,4–2,5 mm + kvarcni pijesak \varnothing 0,71–1,25 mm

Na slici 3. nalazi se shematski prikaz gravitacijske višeslojne filtracije.



Slika 3. Gravitacijska višeslojna filtracija

2.1.4. Membranska filtracija vode

Membrana je „srce“ svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza, odnosno priječi prolaz česticama i otopljenim tvarima.

Membrane se mogu klasificirati prema različitim kriterijima, a to su [7]:

- Mehanizam separacije
- Fizikalna morfologija
- Kemijska priroda
- Geometrija

Klasifikacija membrana prema separacijskom mehanizmu može se podijeliti na tri glavna mehanizma separacije koja ovise o specifičnim svojstvima komponenata koje treba selektivno ukloniti ili zadržati pomoću membrane [7]:

- a) Separacija temeljena na velikoj razlici u veličini čestica i veličina pora membrane, tzv. efekt prosijavanja – mikrofiltracija i ultrafiltracija.
- b) Separacija koja se temelji na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom – tzv. mehanizam otapanja/difuzije – nanofiltracija i reverzna osmoza.

- c) Separacija koja se temelji na razlici u naboju čestica koje treba separirati – često nanofiltracijske membrane posjeduju naboj pa su dvovalentni ioni (kalcij, magnezij i sulfati) preferencijalno separirani.

Klasifikacija membrana prema morfologiji [7]:

- a) Anizotropne membrane (različita poroznost po poprečnom presjeku membrane)
- Asimetrične membrane – od jednog materijala
 - Sastavljene membrane – kompozitne
- b) Izotropne membrane (jednaka poroznost po cijelom presjeku membrane)

Klasifikacija membrana prema kemijskoj prirodi [7]:

- a) Organske membrane
- Aromatski poliamidi, poliakrilnitril (PAN), polisulfon (PSF), polietersulfon (PES), politetrafluoretilen (PTFE), poliviniliden fluorid (PVDF), polietilen (PE)...
- b) Anorganske
- Najvećim dijelom keramičke, oksidi, nitridi i karbidi Al, Zr i Ti
 - Primjenjuju se za separaciju organskih otapala koje nije moguće separirati polimernim membranama

Klasifikacija membrana prema geometriji [7]:

- a) „Flat“ membrane koje su plosnatog oblika (u obliku plahte)
- b) Cilindrične membrane

2.1.4.1. Način rada membranske filtracije

Najvažniji parametri membranskog procesa su [1]:

- Fluks permeata ili specifični protok permeata kroz membranu, J_p [$L\ m^{-2}\ s^{-1}$]
- Permeabilnost membrane (specifična produktivnost membrane), L_p [$L\ m^{-2}\ s^{-1}\ bar^{-1}$]
- Transmembranski tlak membrane – pad tlaka utrošen za transport filtrata/permeata kroz membranu, TMP [bar]

Prijenos mase kroz membranu događa se kao rezultat pokretačke sile koja djeluje na komponente u ulaznoj struji. Pokretačka sila može bit tlak na ulaznoj strani membrane ili podtlak na izlaznoj strani membrane (strana permeata) [1].

Proporcionalnost između fluksa i pokretačke sile dana je sljedećim izrazom:

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (1)$$

gdje je A fenomenološki koeficijent, a dX/dx pokretačka sila izražena kao gradijent od X (temperatura, koncentracija, tlak) duž koordinate x okomite na transportnu barijeru.

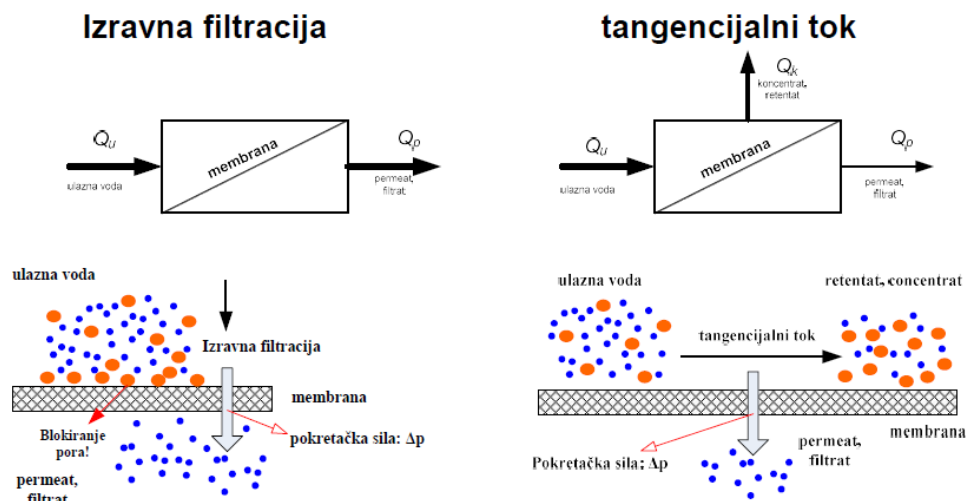
Fenomenološki koeficijent koji povezuje fluks i silu jesu [7]:

- Difuzijski koeficijent, D (Fickov zakon)
- Koeficijent permeabilnosti, L_p (Darcyev zakon)
- Toplinska difuzivnost, λ (Fourierov zakon)
- Kinematička viskoznost, ν (Newtonov zakon)
- Električna vodljivost, $1/R$ (Ohmov zakon)

Tablica 4. Fenomenološke jednadžbe

Maseni fluks	$J_m = -D \cdot dc/dx$	Fick
Volumni fluks	$J_v = -L_p \cdot dp/dx$	Darcy
Toplinski fluks	$J_m = -\lambda \cdot dT/dx$	Fourier
Fluks kol. gibanja	$J_m = -\nu \cdot dv/dx$	Newton
Električni fluks	$J_m = -1/R \cdot dE/dx$	Ohm

Pri radu membrane može doći do formiranja tangencijalnog toka pri čemu nastaje i određena količina koncentrata (retentata), dok je izravna filtracija bez formiranja toka koncentrata (retentata). Na idućoj slici prikazane su dvije spomenute varijante rada membrana.



Slika 4. Načini rada membrane

Uspješnost filtracije vode pomoću membranskih filtara može se opisati preko nekoliko faktora. Prvi od njih jest faktor konverzije ili iskorištenje:

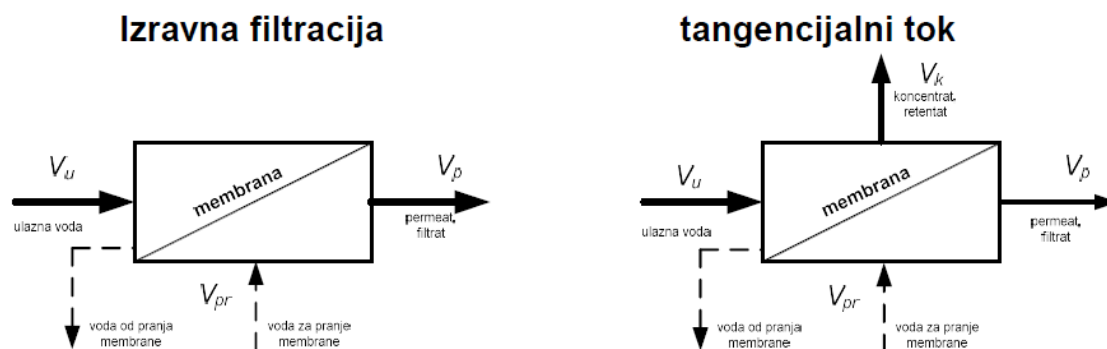
$$Y = \frac{Q_p}{Q_u}, \quad (2)$$

pri čemu je Q_u protok ulazne zahvaćene vode, a Q_p se odnosi na protok permeata.

Uz kontinuirane gubitke (odbacivanja) retentata ili koncentrata, potrebno je u obzir uzeti i gubitke od pranja membrane, gdje se umjesto protoka koriste volumeni, nastali u jednom ciklusu rada membranskog sustava koji obuhvaća sve standardne operacije rada, a tada se faktor konverzije može dobiti preko sljedećeg izraza:

$$Y = \frac{V_p - (V_k + V_{pr})}{V_u}, \quad (3)$$

gdje je V_u volumen ulazne vode, V_p volumen permeata, V_k volumen koncentrata, a V_{pr} volumen vode utrošen za pranje membrane. V_k je jednak nuli ako se radi o izravnoj filtraciji (nema formiranja tangencijalnog toka koncentrata).



Slika 5. Volumeni vode u jednom ciklusu rada membranskog sustava

Drugi koristan faktor kojim se opisuje uspješnost filtracije je faktor zadržavanja ili separacije prikazan sljedećom jednačinom:

$$R = \frac{c_u - c_p}{c_u} \cdot 100 [\%], \quad (4)$$

gdje je c_p koncentracija tvari u permeatu, a c_u koncentracija tvari u ulaznoj vodi.

Također se može napraviti bilanca tokova i tvari na membrani te iz nje dobiti nepoznati podatak ukoliko je isti potreban. Uz primjenu slike 4. navedeni tokovi jednaki su:

$$Q_u = Q_p + Q_k, \quad (5)$$

$$Q_u c_u = Q_p c_p + Q_k c_k. \quad (6)$$

Jednačina (5) označuje bilancu tokova, a (6) bilancu tvari na membrani.

Najvažniji parametri koji su opisani na početku ovog poglavlja (fluks, permeabilnost, transmembranski tlak) mogu se dobiti iz sljedećih izraza:

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m}, \quad (7)$$

$$L_p = \frac{J_p}{TMP}, \quad (8)$$

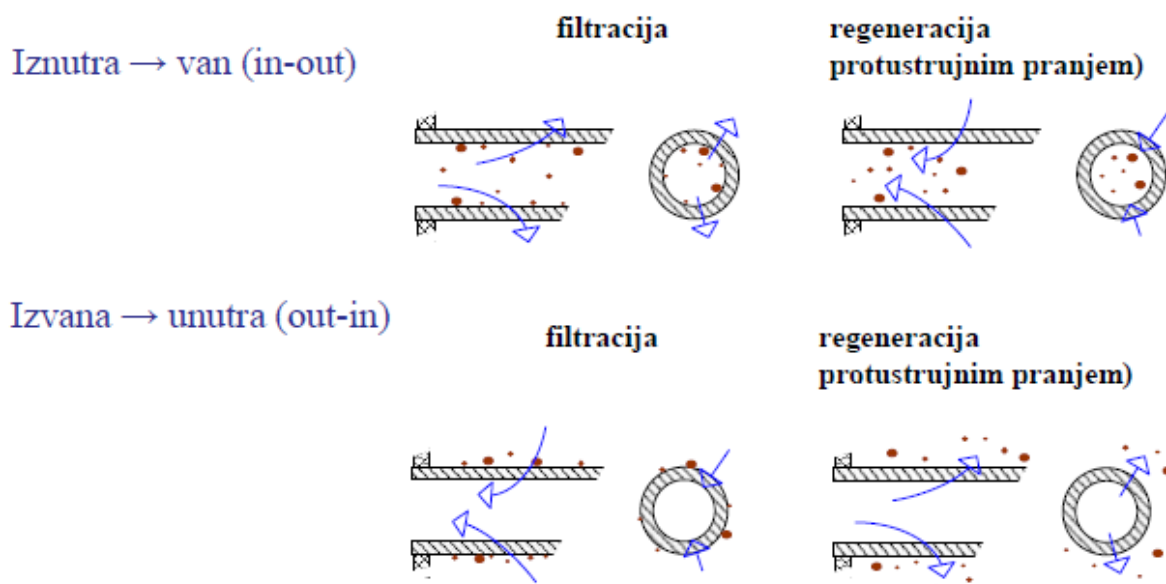
$$TMP = p_u - p_i, \quad (9)$$

gdje se A_m odnosi na površinu membrane, p_u na tlak prije membrane, a p_i tlak nakon membrane.

2.1.4.2. Smjer strujanja kod membranske filtracije

Načelno postoje dva načina strujanja na membrani u formi šupljeg vlakna pri filtraciji, a to je iznutra prema van te izvana prema unutra. Prvo spomenuto strujanje, odnosno iznutra prema van koristi se kod filtracije vode s malom količinom suspendiranih tvari. Vlakna se djelomično obnavljaju pomoću protupranja koje se izvodi u suprotnom smjeru od smjera filtracije. Način filtracija izvana prema unutra primjenjuje se kod visokog sadržaja suspendiranih tvari u vodi. Unutar cijevi je tlak na nižoj vrijednosti od vanjskog što osigurava strujanje. Čišćenje se također izvodi sa suprotne strane od filtracije, najčešće zrakom, no postoje i slučajevi gdje se kao medij za protupranje koristi i voda [8].

Sljedeća slika prikazuje smjerove strujanja na membrani u formi šupljeg vlakna [1].



Slika 6. Smjerovi strujanja na membrani u formi šupljeg vlakna

2.1.4.3. Mehanizmi blokiranja membrana

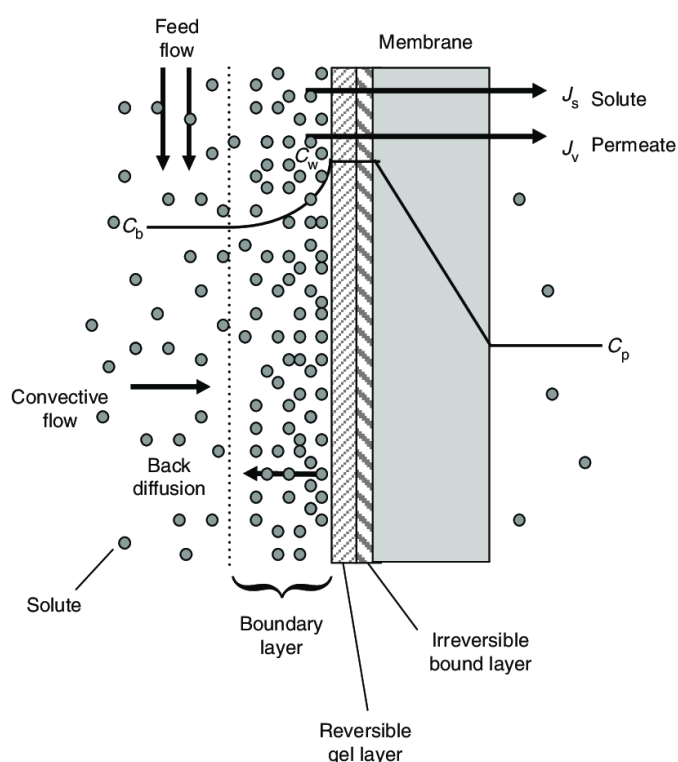
Svaki tip membrane ima individualne karakteristike blokiranja i generalno vrijedi da se guste membrane blokiraju u manjoj mjeri. Materijal membrana i karakteristike membrana imaju veliku ulogu u blokiranju, no dizajn modula i uvjeti rada su također važni [7].

Volumetrijski fluks permeata dan je sljedećim izrazom:

$$J_v = \frac{P_{ef}}{\mu \cdot (R_M + R_{CP} + R_A + R_P + R_C)}, \quad (10)$$

gdje je R_M otpor čiste membrane, R_{CP} otpor zbog koncentracijske polarizacije, R_A otpor zbog adsorpcije, R_P otpor blokiranja unutar pora, R_C otpor zbog stvaranja kolača, a P_{ef} predstavlja stvarni pogonski tlak.

Koncentracijska polarizacija je akumulacija zadržanih otopljenih tvari neposredno uz membransku površinu gdje se njihova koncentracija postupno povećava. U takvim uvjetima generirat će se difuzijski povratni protok natrag u masu otopine, ali nakon nekog vremena uspostavit će se stacionarno stanje, pri čemu će protok otopljene tvari prema površini membrane biti jednak zbroju protoka otopljene tvari kroz membranu i protoka s membranske površine natrag u masu otopine [7].



Slika 7. Koncentracijska polarizacija

Posljedice koncentracijske polarizacije su [7]:

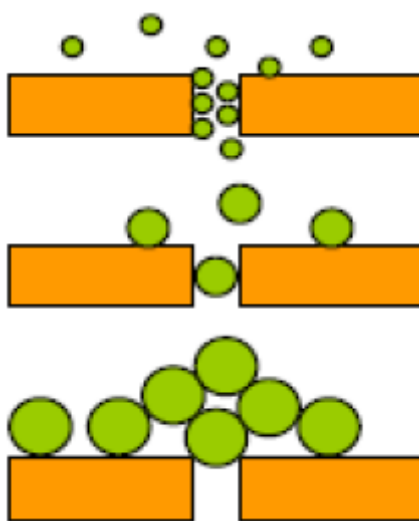
- Povećani osmotski tlak uz membransku površinu u odnosu na osmotski tlak u masi otopine i smanjeni čisti pogonski tlak s obje strane membrane
- Smanjeni protok vode kroz membranu
- Smanjeno zadržavanje otopljenih tvari, tj. povećan protok otopljenih tvari kroz membranu

- Povećana vjerojatnost prelaženja granice topljivosti umjereno topljivih soli na površini membrane što zbog moguće precipitacije soli može uzrokovati blokiranje membrane taloženjem kamenca

Adsorpcija na stijenke pora nastaje kada je promjer otopljenih tvari manji od promjera pora pri čemu se čestice otopljenih tvari talože na zidove membrane. Tada dolazi do promjene volumena pora što rezultira smanjivanjem promjera uz konstantan broj pora, a to utječe na povećanje hidrauličkog otpora strujanja, odnosno protok opada [9].

Do efekta začepljenja pora dolazi kada je promjer otopljenih tvari sličan promjeru pora pa dolazi do potpunog blokiranja pora, što rezultira smanjenjem poroznosti membrane, a time i velikim padom protoka [9].

Stvaranje kolača nastaje kada je promjer otopljenih tvari veći od promjera pora pa su zadržane mehanizmom prosijavanja i stvara se kolač na površini membrane. Ovisno o omjeru veličine pora i čestica dolazi do povećanja hidrauličkog otpora strujanja, odnosno do pada protoka [9].



Slika 8. Adsorpcija na stijenke pora, blokiranje pora i stvaranje kolača

2.1.4.4. Protupranje membrana

Zbog taloženja određene količine suspendiranih tvari i blokiranja pora membrane potrebno je izvesti proces protupranja membrane. Za većinu sustava protupranje se pokreće kada transmembranski tlak prijeđe određenu vrijednost, a kod sustava niskog tlaka, protupranje se izvodi svakih 30 do 120 min pogona u trajanju od 1 do 5 min [8].

Sustavi niskog tlaka koriste protupranje zrakom gdje je smjer strujanja kroz membranu izvana prema unutra. Protupranje obično započinje svakih 30 do 60 min i traje približno oko 3 min. Tijekom tog procesa membrana nije u pogonu. Zrak dolazi pod relativno velikom iznosu tlaka (6 – 7 bar) kroz unutarnju središnju cijev membrane te se kreće prema vanjskoj strani pri čemu ekspanzira i do 7 puta. Nakon pranja zrakom u membranu ulazi permeat s kojim se dodatno očiste nataložene tvari u trajanju od 30 sekundi. Voda za ispiranje se potom isprazni i membrana je spremna za novi ciklus filtracije [8].

Kada je potrebno regenerirati membranu koriste se postupci kemijskog potpomognutog pranja (CEB) i intenzivnog kemijskog čišćenja membrane (CIP).

CEB postupak se provodi nakon mehaničkog pranja filtratom uvođenjem kemijskog sredstva za čišćenje tako da se postigne željena pH vrijednost (ili koncentracija) i na način da se sredstvo uvede u membranu pomoću crpke za protupranje (važni protoci i vrijeme doziranja). Nakon što se kemijsko sredstvo u željenoj koncentraciji uvede u membranski element, ostavlja se vrijeme za reakciju (otapanje, oksidacija) u trajanju od 10 do 30 minuta. Nakon toga se ponovno obavlja protupranje filtratom te je modul spreman za rad. Učestalost je svakih 10-500 mehaničkih pranja, a sredstvo se mijenja sukcesivno, prema potrebi [1].

Kemijska sredstva za pranje su [1]:

- Kiselina – za uklanjanje kamenca i drugih mineralnih nakupina, koristi se HCl i H₂SO₄
- Lužina – za uklanjanje bioobraštaja i organskih nakupina, koristi se NaOH
- Hipoklorit – za mikrobiološko onečišćenje, koristi se otopina NaOCl

Intenzivno kemijsko pranje (CIP) se u pravilu provodi samo iznimno, u slučaju kad se propustilo napraviti pravodobni CEB postupak i kod nemarnog upravljanja uređajem. Moguće su iznenadne promjene kvalitete ulazne vode koje bi dovele do potrebe za intenzivnim pranjem. Za ovaj postupak nužna je ugradnja uređaja koji uključuje crpku za recirkulaciju sredstva za pranje, spremnik s grijačem i spojne elemente. Za potrebe pranja priprema se veća količina sredstava koje se cirkulira preko membrane [1].

U nastavku su navedene primjene i svojstva mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije te reverzne osmoze. Usporedba navedenih membranskih postupaka filtracije vode prikazana je u tablici 5.

Tablica 5. Tipične vrijednosti za postupke membranske filtracije

	Mikrofiltracija	Ultrafiltracija	Nanofiltracija	Reverzna osmoza
Veličina pora	> 50 nm	2 nm – 50 nm	< 2 nm	< 1 nm
Permeabilnost [L/(m ² h bar)]	> 500	10 - 600	1,4 - 20	0,05 – 1,4
Transmembranski tlak [bar]	0,1 – 2	0,2 – 5	3,5 – 20	10 - 100

2.1.4.5. Mikrofiltracija

Osnovna svojstva mikrofiltracije prikazana su u tablici 5.

Membrane za mikrofiltraciju dobivaju se postupcima sinteriranjem, izvlačenjem, jetkanjem i faznom inverzijom, a materijali mogu biti anorganske prirode – Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiC i drugi te organske – polimeri [7]:

- Hidrofobne polimerne membrane: PTFE, PVDF, PP i PE
- Hidrofilne polimerne membrane: PC, PSF/PES, PI/PEI, alifatski poliamidi, PEEK

Područja primjene mikrofiltracije [8]:

- Sterilizacija i bistrenje napitaka, hrane i farmaceutika
- Dobivanje ultračiste vode za potrebe elektronske industrije i farmaceutske industrije
- Obrada otpadnih voda
- Dobivanje pitke vode
- ...

2.1.4.6. Ultrafiltracija

Osnovna svojstva ultrafiltracije prikazana su u tablici 5.

Najčešći materijali za ultrafiltracijske membrane su polimeri i to polietersulfon (PES), poliviniliden fluorid (PVDF), te polietilen visoke gustoće (PEHD). Za posebne namjene koriste se keramičke membrane. Za potrebe prerade vode najčešće se koriste u obliku šupljih vlakana unutarnjeg promjera 0,8 mm. Uobičajeni broj takvih vlakana u membranskom modulu može biti i preko 10000. Postoje izvedbe i s višestrukim šupljinama [7].



Slika 9. Membranski element

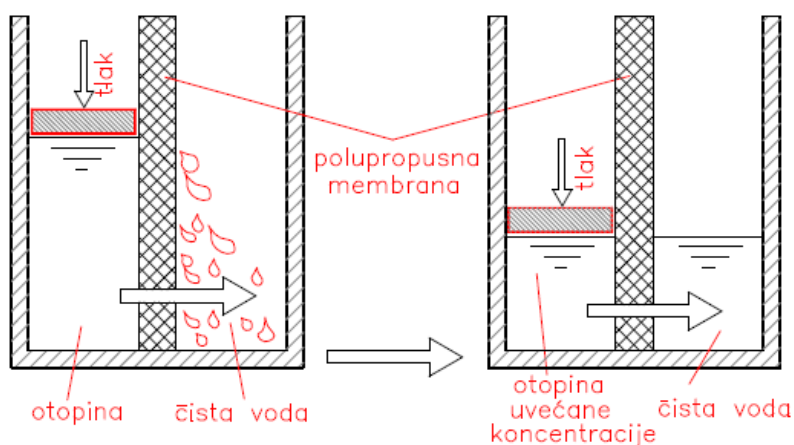
Područja primjene ultrafiltracije [8]:

- Industrija hrane – separacija mliječnih komponentata, koncentriranje škroba rajčice...
- Dobivanje ultračiste vode za potrebe farmaceutske industrije
- Biotehnologija – uklanjanje produkata iz fermentacijskih procesa
- Separacija emulzija ulje/voda
- Obrada otpadnih voda
- Pročišćavanje voćnih sokova i alkoholnih pića
- ...

2.1.4.7. Nanofiltracija i reverzna osmoza

Zapravo se radi o veoma sličnim procesima, no postoje i neke razlike. Razlika između nanofiltracije i reverzne osmoze jest veličina pora, odnosno tip korištenih membrana i transmembranski tlak, odnosno veličina otopljene tvari koju treba odvojiti ili separirati iz otapala. Prema tome, pri reverznoj osmozi potrebne su gušće membrane kod kojih je hidrodinamički otpor većeg iznosa [7].

Reverzna osmoza je tehnološki postupak koji se zasniva na fizikalnoj separaciji otopljenih tvari u vodi pomoću membrane. Naziv polazi od procesa osmoze, koja označuje izjednačenje koncentracije tvari dviju otopina različitih koncentracija, međusobno odijeljenih polupropusnom membranom. Proces osmoze odvija se do onog trenutka kada se koncentracije otopina s obje strane izjednače, odnosno dok hidrostatski tlak ne postane jednak osmotskom tlaku vodene otopine [1].



Slika 10. Reverzna osmoza

Dio vode koji prođe kroz membranu (permeat) ima vrlo mali sadržaj otopljenih tvari. Koncentracija tvari povećava se na strani slane otopine koja se poslije odstranjuje. Ovim postupkom moguće je iz bočate ili morske vode ukloniti i preko 99 % svih otopljenih tvari.

Pogonski tlak P mora uvijek biti veći od osmotskog tlaka Π . Efektivni tlak koji predstavlja stvarnu pogonsku silu procesa jednak je:

$$P_{\text{ef}} = P - \Pi. \quad (11)$$

Vodu koja ulazi u RO/NF membranu potrebno je prije obraditi nekim drugim postupcima predobrade vode kako bi se smanjio intenzitet blokiranja pora membrana. Vodu je također potrebno obraditi nakon prolaska kroz RO/NF membranu s ciljem podizanja pH vrijednosti iznad 6,5 te ponekad povećati tvrdoću (Ca i Mg) – samo za pitku vodu kao i smanjiti agresivnost vode u naknadnoj obradi [1].

Područja primjene nanofiltracijske membrane [7]:

- Desalinizacija bočate vode
- Obrada otpadnih voda
- Uklanjanje mikrozagađivala
- Umekšavanje vode
- Tekstilna industrija
- ...

Područja primjene RO membrane [1]:

- Desalinizacija slane (morske i bočate) vode
- Demineralizacija vode (prirodne vode)
- Uklanjanje organskih tvari
- Uklanjanje specifičnih onečišćenja iz otpadnih voda
- Sustavi za recikliranje i ponovnu uporabu vode
- Sustavi za rekuperaciju korisnih materijala iz otpadne vode
- ...

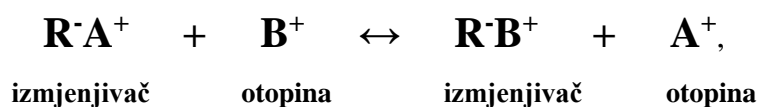
2.2. Ionska izmjena

Ionska izmjena je proces reverzibilne zamjene iona između čvrste (ionski izmjenjivač) i kapljevite faze – otopine u kojoj je izmjenjivač netopiv. Ionska izmjena se u tehnologiji obrade vode prvenstveno koristi za umekšavanje vode i demineralizaciju. Primjena u komunalnim sustavima je ograničena uglavnom na uklanjanje tvrdoće (umekšavanje vode u kućanstvima, praonice automobila) te na uklanjanje nitrata, barija, radija, arsena, perklorata i kromata. U industriji se koristi za demineralizaciju vode za kotlove te pripremu ultračiste vode za farmaceutsku industriju i industriju poluvodiča.

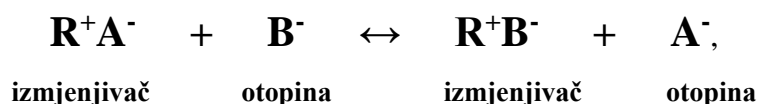
Ionski izmjenjivač (ionska masa) je materijal koji ima svojstvo reverzibilne izmjene iona u vodenim otopinama. Najtraženija kombinacija svojstava ionskih izmjenjivača su [1]:

- Hidrofilna struktura pravilne i reproducibilne forme
- Kontroliran i učinkovit kapacitet izmjene
- Reverzibilna i brza izmjena iona
- Kemijska stabilnost s obzirom na elektrolitne otopine
- Fizikalna stabilnost s obzirom na mehaničku čvrstoću i otpornost prema mrvljenju
- Termička stabilnost
- Odgovarajuća te ujednačena veličina zrna
- Izražena selektivnost

Ionska izmjena može biti kationska:



i anionska:



pri čemu je R izmjenjivač, a A i B se odnose na ione za izmjenu.

Potrebni volumen ionske mase za ionsko umekšavanje vode može se izračunati preko sljedećeg izraza:

$$V_{\text{im}} = \frac{Q_{\text{pr}} \cdot UT \cdot \tau_r}{K_k}, \quad (12)$$

gdje se Q_{pr} odnosi na projektni protok uređaja, UT je ukupna tvrdoća, τ_r je vrijeme rada ionskog izmjenjivača, a K_k je efektivni korisni kapacitet ionske mase.

2.2.1. Vrste i primjena ionskih izmjenjivača

Kationski izmjenjivači dijele se na slabo kiseli kationski izmjenjivač (K1) i jako kiseli kationski izmjenjivač (K2), dok se anionski dijeli na slabo bazni (A1) i jako bazni (A2) izmjenjivač.

2.2.1.1. Slabo kiseli kationski izmjenjivač (K1)

Slabo kisela izmjena koristi se za dekarbonizaciju fizikalno čistih (bistrih) voda. Uklanja uglavnom katione koji su vezani za bikarbonat. Ne dolazi do izmjene s drugim kationima ako voda ima vrijednost $\text{pH} < 6$ jer ionska masa ima veći afinitet prema vodikovim ionima, odnosno ova izmjena ovisi o pH vrijednosti vode. Ovim postupkom dobiva se dekarbonizirana voda vrlo male karbonatne tvrdoće koja se kreće u granicama od 0,04 do 0,2 mval/L [1].

Sastav dobivene dekarbonizirane vode je sljedeći:

- pH vrijednost = 4,1 – 4,5
- Ukupna tvrdoća (UT) = Ostatna tvrdoća (OT) + (0,04 – 0,2) mval/L

Volumen ionske mase filtra jednak je:

$$V_{\text{im}} = \frac{Q_{\text{pr}} \cdot m\text{-alk} \cdot \tau_r}{K_k}, \quad (13)$$

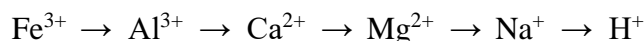
pri čemu m-alk označava m-alkalitet vode.

2.2.1.2. Jako kiseli kationski izmjenjivač (K2)

Jako kisela izmjena koristi se za uklanjanje svih kationa iz vode (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ ...). Dobivena voda je kisela ($\text{pH} < 3,8$) i naziva se dekationirana voda. Ionska masa otpušta proton (H^+) u širokom rasponu pH vrijednosti (od 1 do 14), tj. ima mali afinitet prema vodikovom ionu

i lako ga zamjenjuje za druge katione. Regeneracija se provodi primjenom klorovodične kiseline HCl (4–10 %) ili pomoću sumporne kiseline H₂SO₄ (2–4 %) [1].

Afinitet kationa prema ionskoj masi ovisi o valentnosti i atomskoj masi kationa:



Volumen ionske mase filtra jednak je:

$$V_{\text{im}} = \frac{Q_{\text{pr}} \cdot \text{BT} \cdot \tau_{\text{r}}}{K_{\text{k}}}, \quad (14)$$

gdje je BT bazna tvrdoća koja je jednaka sumi m-alkaliteta i anionske tvrdoće AT₁ (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻...).

2.2.1.3. Slabo bazni anionski izmjenjivač (A1)

Slabo bazna anionska izmjena koristi se za uklanjanje klorida, sulfata, nitrata i drugih anione jakih kiselina procesom adicije. Također se koristi i za uklanjanje organskih tvari iz vode koje posjeduju određeni naboj (huminske tvari). Regeneracija zasićene ionske mase provodi se najčešće pomoću natrijeve lužine NaOH u koncentraciji od 2–4 % [1].

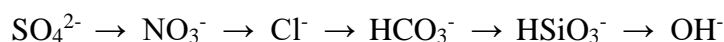
Volumen ionske mase jednak je:

$$V_{\text{im}} = \frac{Q_{\text{pr}} \cdot \text{AT}_1 \cdot \tau_{\text{r}}}{K_{\text{k}}}, \quad (15)$$

gdje AT₁ čine anioni mineralnih kiselina (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻...).

2.2.1.4. Jako bazni anionski izmjenjivač (A2)

Jako bazna anionska izmjena koristi se za odstranjivanje aniona jakih i slabih kiselina iz vode. Afinitet aniona prema ionskoj masi ovisi o valentnosti aniona i molekularnoj težini [1]:



$$V_{\text{im}} = \frac{Q_{\text{pr}} \cdot \text{AT} \cdot \tau_{\text{r}}}{K_{\text{k}}}, \quad (16)$$

Pri čemu AT predstavlja ukupnu anionsku tvrdoću koja je jednaka zbroju AT₁ (suma sadržaja Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) i AT₂ (sadržaj CO₂ i SiO₂).

2.2.2. Regeneracija

Tijekom rada ionskog izmjenjivača u jednom trenutku doći će do zasićenja ionske mase, odnosno više neće biti pogodnih iona za izmjenu jer je za odgovarajuću ionsku masu vezan

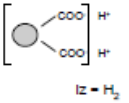
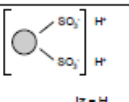
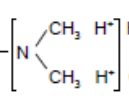
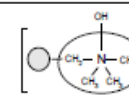
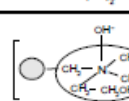
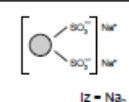
konačan broj mobilnih pogodnih iona. Nakon zasićenja, ionsku masu treba regenerirati otopinom koja sadrži visoku koncentraciju prvobitnih iona. Postoje dvije glavne metode procesa regeneracije [10]:

- Istostrujna regeneracija – otopina za regeneraciju struji u istom smjeru kao i voda koja se obrađuje postupkom ionske izmjene;
- Protustrujna regeneracija – otopina za regeneraciju struji u obrnutom smjeru od vode koja se obrađuje postupkom ionske izmjene.

Kod istosmjerne regeneracije javlja se problem kontaminacije donjih dijelova ionske mase s zaostalim ionima koji su ostali još od zadnjeg procesa ionske izmjene jer se nije pristupilo potpunoj regeneraciji ionske mase zbog prevelikog utroška zahtijevanih kemikalija. Zbog toga pri početku novog procesa dolazi do proboja kontaminirajućih iona. Kod protustrujne regeneracije ne javlja se ovaj problem, a i utrošak kemikalija manji pa je to pogodniji postupak od istostrujne regeneracije [10].

Na kraju dan je tablični prikaz svih vrsta ionske izmjene s pripadajućim svojstvima.

Tablica 6. Ionski izmjenjivači u tehnologiji pripreme vode

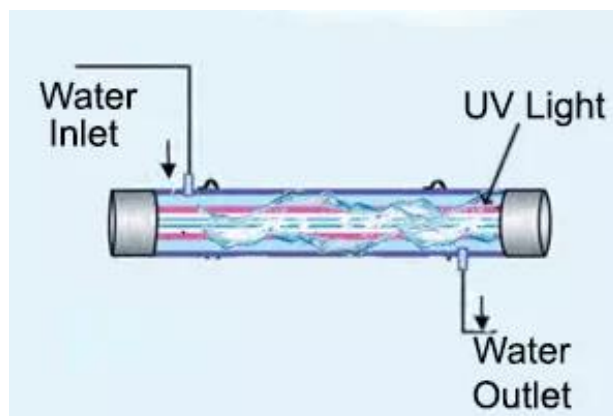
Kemijska karakteristika	Aktivna grupa	Karakteristika izmjene	Koristi kapacitet K_k [val/L]	Sredstvo za regeneraciju
Slabo kiseli kationski K1		Izmjena kationa slabih kiselina (kationa soli karbonatne tvrdoće) KT $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; NaHCO_3 .	1÷3	HCl (H_2SO_4)
Jako kiseli kationski K2		Izmjena svih kationa iz vode (Bazna tvrdoća: $\text{BT} = \text{m}^\circ \text{alk} + \text{AT}_1$): Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+	0,8÷2	HCl (H_2SO_4)
Slabo bazni anionski A1		Izmjena s anionima jakih mineralnih kiselina ($\text{AT}_1, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$)	0,8÷1,5	NaOH
Jako bazni anionski A2	<u>tip1</u> 	Izmjena svih aniona iz dekontaminirane vode: $\text{AT} = \text{AT}_1 + \text{AT}_2$	0,5÷1	NaOH
Jako bazni anionski A2	<u>tip2</u> 	Izmjena svih aniona iz dekontaminirane vode $\text{T} = \text{AT}_1 + \text{AT}_2$, slabije veže kremečnu kiselinu (HSiO_3^-)	0,5÷1,4	NaOH
Jako kiseli kationski		Izmjena soli ukupne tvrdoće ($\text{UT} = \text{CaT} + \text{MgT}$)	0,8÷2	NaCl

2.3. UV dezinfekcija i oksidacija

Ultraljubičasto (UV) zračenje primjenjuje se u tehnologiji obrade vode u postupku dezinfekcije i napredne oksidacije gdje usred djelovanja ultraljubičastog zračenja u prisustvu nekih tvari kao što su vodikov peroksid i ozon, nastaju slobodni radikali poput OH radikala, koji zatim kao jaki oksidansi omogućuju visok stupanj razgradnje prirodnih organskih tvari.

UV oksidacijska i dezinfekcijska tehnologija je jedan od načina uklanjanja živih organizama, kao što su bakterije, virusi, alge ili ciste nakon što bivaju izložene UV-C zračenju. UV zračenje na valnim duljinama od 250 – 270 nm razara DNA navedenih mikroorganizama te sprječava njihovu daljnju reprodukciju. UV sustavi su brzi i učinkoviti sa visokom stupnjem uklanjanja koji iznosi 99,99 % [11].

Kod korištenja UV tehnologije važno je voditi računa da je voda koja prolazi kroz uređaj već dodatno pročišćena određenim elementima predobrade jer će u suprotnom zbog prisutnosti velikog broja suspendiranih čestica UV sustav raditi sa smanjenom efikasnošću (čestice će raspršiti zračenje). Bitna prednost UV dezinfekcije u odnosu na ostale tehnologije dezinfekcije i oksidacije jest u tome da nema dodavanja određenih kemikalija, odnosno nema dodatnih troškova [12].



Slika 11. UV dezinfekcija i oksidacija

2.4. Elektrodeionizacija (EDI)

Elektrodeionizacija je kontinuirani elektro-kemijski proces uklanjanja iona iz vode korištenjem istosmjerne struje, ion-selektivne membrane i miješane ionsku masu [1].

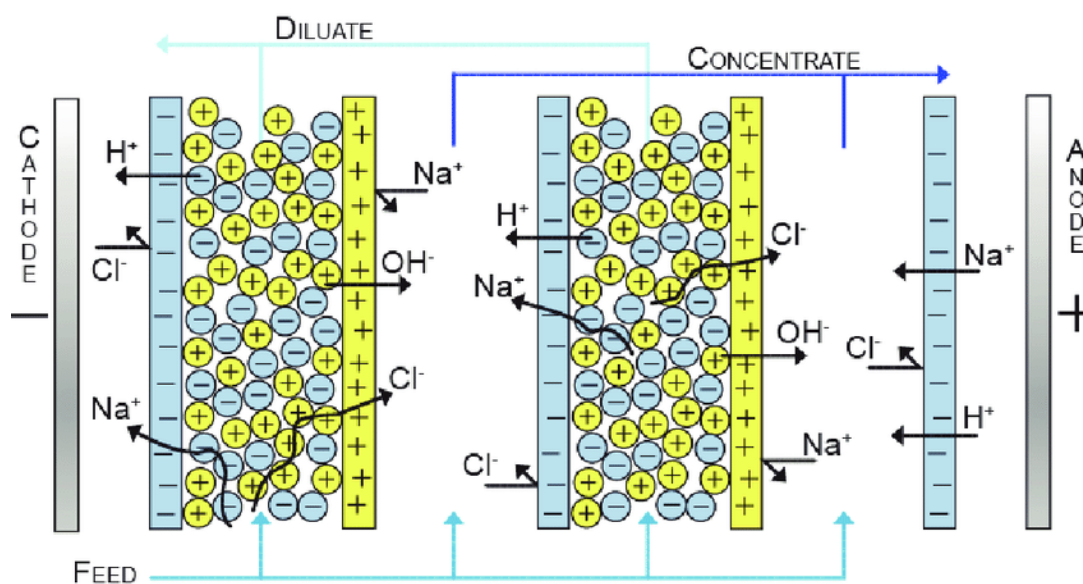
EDI modul sastoji se od skupa komora ispunjenih ionskom masom koje su razdvojene ion-selektivnim membranama (anionske membrane propuštaju samo anione, dok kationske membrane propuštaju samo katione). Voda ulazi u modul, gdje primijenjeno električno polje

tjera ione kroz ionsku masu i membrane. Na miješanoj ionskoj masi dolazi do izmjene iona koji ostaju na ionskoj masi, a zbog narinutog električnog polja dešava se prolazak iona kroz anionsku i kationsku membranu te odvajanje koncentrata od pročišćene vode. Jedan dio koncentrata se recirkulira i ponovno odvodi na pročišćavanje kako bi se količina otpadne vode smanjila. Drugi dio koncentrata se odbacuje ili se ponovno odvodi na reverznu osmozu [13].

Prva prednost EDI postupka je već spomenuta, a to je da je proces kontinuiran, odnosno ne dolazi do zasićenja ionske mase poslije kojega bi pogon trebao stati radi regeneracije. Sljedeća prednost je izostanak kemikalija koje se inače koriste kod regeneracije ionske mase u ionskim izmjenjivačima, dok se ovdje koristi konstantna istosmjerna električna struja, a s ekološkog stajališta to je također prednost jer doprinosi smanjenju opterećenja i zaštiti okoliša [14].

Iskoristivost uređaja ovisi o kvaliteti ulazne vode, a kreće se u rasponu od 90 do 95 %, dok se kvaliteta proizvedene vode u pogledu el. vodljivosti kreće se u rasponu od 0,055 do 0,065 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [1].

Na idućoj slici shematski je prikazan postupak elektrodeionizacije.



Slika 12. Shematski prikaz postupka elektrodeionizacije

3. PRORAČUN POSTROJENJA

Na raspolaganju je vodovodna voda koja ima sljedeći sastav:

Tablica 7. Sastav vodovodne vode

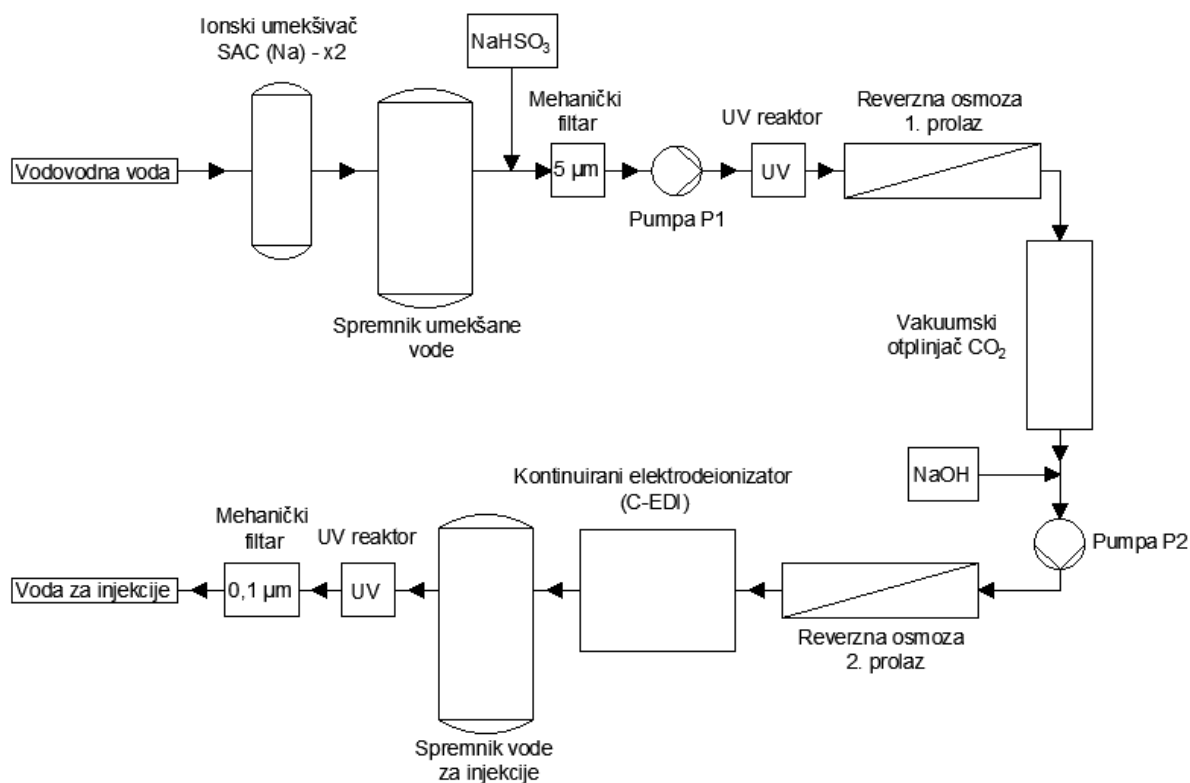
Pokazatelj	Vrijednost	Jedinice
Temperatura	14,5	°C
pH vrijednost	7,2	-
Ukupne suspenzije	2	mg/L
Električna provodljivost	734,03	μS/cm
Mutnoća	0,21	NTU
Otopljeni organski ugljik	0,62	mg/L
Slobodni rezidualni klor	0,14	mg/L Cl ₂
Amonij	0,052	mg/L NH ₄ ⁺
Kalcij	103,38	mg/L Ca ²⁺
Kalij	2,58	mg/L K ⁺
Natrij	13,44	mg/L Na ⁺
Magnezij	22,74	mg/L Mg ²⁺
Fluorid	0,083	mg/L F ⁻
Hidrogenkarbonat	389	mg/L HCO ₃ ⁻
Klorid	22,25	mg/L Cl ⁻
Nitrit	0,03	mg/L NO ₂ ⁻
Nitrat	13,54	mg/L NO ₃ ⁻
Sulfat	21,28	mg/L SO ₄ ²⁻
Silikati	8,13	mg/L SiO ₂
Ukupni koliformi	<1	CFU/100 mL
<i>Escherichia coli</i>	<1	CFU/100 mL

Kako je već ranije spomenuto, voda za injekcije mora zadovoljiti stroge kriterije kvalitete koji su prikazani u tablici 2. Tablica 7. prikazuje sastav vodovodne vode čiji je uzorak uzet unutar Grada Zagreba (Gornji Grad - Medveščak, Zelengaj), iz čega se može zaključiti kako predmetna voda ne zadovoljava spomenute kriterije kvalitete vode za injekcije pa se mora dodatno pročistiti odgovarajućim tehnološkim koracima.

Za pripremu vode za injekcije kapaciteta 5 m³/h odabrana je obrada vode pomoću reverzne osmoze (RO). Kako bi se postigla još bolja kvaliteta vode, koristi se i tehnologija kontinuirane elektrodeionizacije (C-EDI). Navedena tehnologija u skladu je sa stavkama opisanima u Europskoj farmakopeji, koja navodi tehnološka rješenja za određene vrste voda.

Bitno je naglasiti da će se sustav projektirati s obzirom na kontinuirani rad od 16 sati na dnevnoj razini, odnosno sustav će raditi 480 h mjesečno, dok će tijekom noćnih sati, kada je to potrebno, membranski elementi RO uređaja, kao i C-EDI uređaj, biti podvrgnuti sanitaciji vrućom vodom.

Sljedeća slika shematski prikazuje predloženi hibridni membranski sustav za pripremu vode za injekcije.



Slika 13. Shematski prikaz tehnološkog postupka pripreme vode za injekcije

3.1. Reverzna osmoza

Kako bi se dobila bolja kvaliteta vode, priprema vode reverznom osmozom odvija se u dva prolaza. Nakon predobrade, voda ulazi u sustav membranskih elemenata prvog prolaza, a zatim se permeat prvog prolaza uvodi u RO sustav drugog prolaza. Prvi uređaj za reverznu osmozu sadrži osam međusobno serijski povezanih membranskih elemenata, dok je konfiguracija drugog RO prolaza sačinjena od šest membrana, koje su također serijski povezane. U sklopu ovog rada odabrani su membranski elementi proizvođača FilmTec, model HSRO-390-FF. Prema specifikacijama proizvođača, radi se o visokokvalitetnim membranama koje omogućuju sanitaciju vodom visoke temperature ($\approx 80\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$), čime se uklanja potreba za korištenjem kemijskih sredstava. Detaljnije specifikacije nalaze se u sljedećoj tablici.

Tablica 8. Tehnički podaci odabranih membranskih elemenata

Materijal membrane	-	Poliamidni kompozit
Promjer membrane	inch	8
Površina membrane	m ²	36
Nominalno uklanjanje otopljenih tvari	%	99,7
Minimalno uklanjanje otopljenih tvari	%	99,5
Maksimalna radna temperatura	°C	45
Maksimalna temperatura sanitacije vrućom vodom	°C	85
Maksimalni radni tlak	bar	41
Maksimalni pad tlaka jednog elementa	bar	1
Maksimalni SDI indeks ulazne vode	-	5
Maksimalni udio slobodnog klora ulazne vode	ppm	0,1
Raspon pH vrijednosti ulazne vode u kontinuiranom radu	-	2–11

Proračun membranskog sustava reverzne osmoze izveden je pomoću računalnog programa WAVE, u vlasništvu kemijske korporacije DuPont. Pomoću navedenog programa moguće je rješavati mnogo različitih konfiguracija pripreme vode u ovisnosti o njoj primjeni pa je tako poslužio i za izradu ovog rada. Na sljedećoj slici prikazano je sučelje korištenog softvera.



Slika 14. Sučelje računalnog programa WAVE

Proračun uključuje:

- Postupak predobrade vode prije ulaska u RO sustav
- RO sustav u dva prolaza s recikliranjem dijela koncentrata
- Međuoobrada vode između dva prolaza RO sustava, odnosno predobrada vode za C-EDI uređaj

3.1.1. Predobrada vode

Kako bi se povećala iskoristivost i sam životni vijek RO uređaja, moraju se poduzeti potrebni koraci predobrade vode s ciljem prevencije stvaranja negativnih pojava na membranskim elementima (npr. taloženje suspendiranih čestica koje blokiraju pore membrane ili stvaranje kamenca). U tu svrhu koriste se mehanički filtri različitih veličina pora (0,1–10 μm), ionski umekšivač, razne kemikalije te ostala oprema za nesmetan rad sustava.

3.1.1.1. Ionsko umekšavanje

Neke otopljene tvari u vodi, poput kalcija i magnezija, imaju tendenciju prema stvaranju taloga na membranskim elementima, čime dolazi do začepljenja pora koje se može primijetiti povećanjem fluksa, odnosno povećanim padom tlaka kroz RO sustav. Kako bi se spriječilo taloženje kalcijevih i magnezijevih soli na membranama potrebno je vodu prije ulaska u RO sustav obraditi jednom od tehnologija predobrade vode. Uporaba antiskalanta unutar farmaceutske industrije u području obrade vode nije preporučljiva, a da bi se spriječilo potencijalno taloženje kamenca, koristi se ionsko umekšavanje vode.

Kako bi se dobila kontinuirana proizvodnja vode za injekcije, potrebno je u liniju staviti dva identična umekšivača u paralelnom radu, s opcijom rada samo jednoga dok je drugi u postupku regeneracije. Za umekšavanje vode odabrana je jako kisela kationska masa u Na-formi AmberLite, HPR 1100 Na tvrtke DuPont.

Potrebno je proračunati ukupnu tvrdoću vode koristeći sljedeću jednadžbu:

$$UT = CaT + MgT, \quad (17)$$

pri čemu je MgT magnezijeva tvrdoća, a CaT kalcijeva tvrdoća.

Magnezijeva tvrdoća jednaka je:

$$MgT = \frac{c_{Mg^{2+}}}{E_t(Mg^{2+})}, \quad (18)$$

gdje je $c_{\text{Mg}^{2+}}$ masena koncentracija magnezija u vodi, a E_t je ekvivalentna težina magnezija koja se računa preko izraza:

$$E_t(\text{Mg}^{2+}) = \frac{M(\text{Mg}^{2+})}{Z(\text{Mg}^{2+})}, \quad (19)$$

pri čemu je $M(\text{Mg}^{2+})$ molarna masa magnezija ($M(\text{Mg}^{2+}) = 24,3 \text{ g/mol}$), a Z označava pozitivni cijeli broj čija vrijednost ovisi o kemijskom kontekstu. Pri računanju ekvivalentnih težina vrsta koje sudjeluju u reakcijama otapanja, odnosno taloženja, Z je jednak oksidacijskom broju iona, tj. ionskom naboju i ima jedinicu val/mol ($Z(\text{Mg}^{2+}) = 2 \text{ val/mol}$).

Kalcijeva tvrdoća računa se na isti način:

$$\text{CaT} = \frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{E_t(\text{Ca}^{2+})}, \quad (20)$$

gdje je $c_{\text{Ca}^{2+}}$ masena koncentracija kalcija u vodi, a $E_t(\text{Ca}^{2+})$ je ekvivalentna težina kalcija koja se računa preko izraza:

$$E_t(\text{Ca}^{2+}) = \frac{M(\text{Ca}^{2+})}{Z(\text{Ca}^{2+})}, \quad (21)$$

pri čemu je $M(\text{Ca}^{2+})$ molarna masa kalcija ($M(\text{Ca}^{2+}) = 40 \text{ g/mol}$), a oksidacijski broj iona kalcija jednak je 2 val/mol.

Uz proračunati iznos ukupne tvrdoće vode i poznate podatke dobivene pomoću računalnog programa WAVE – projektni protok $Q_{\text{pr}} = 10,81 \text{ m}^3/\text{h}$ i efektivni korisni kapacitet ionske mase $K_k = 1,42 \text{ val/L}$ te željeno vrijeme rada ionskog izmjenjivača $\tau_r = 10 \text{ h}$, može se dobiti volumen mase ionskog izmjenjivača V_{im} uz primjenu izraza (12).

Količina produktne vode tijekom jednog ciklusa rada ionskog izmjenjivača jednaka je:

$$V_{\text{ciklus}} = Q_{\text{pr}} \cdot \tau_r. \quad (22)$$

Zatim se može dobiti i podatak o ionskom opterećenju uz izraz:

$$E_{\text{opt-im}} = Q_{\text{pr}} \cdot \text{UT} \cdot \tau_r. \quad (23)$$

Potrebno je proračunati iznos površine poprečnog presjeka ionskog izmjenjivača koristeći:

$$A_{\text{iz}} = \frac{d_{\text{iz}}^2 \pi}{4}, \quad (24)$$

gdje je d_{iz} promjer ionskog izmjenjivača, a odabire se tako da se zadovolje kriteriji koje navodi proizvođač odabrane ionske mase:

- Visina ionske mase, $h_{im} = 700 - 2500$ mm
- Specifična brzina, $v_s = 6 - 60$ BV/h
- Linearna brzina, $v_l > 12$ m/h

Visina ionske mase jednaka je:

$$h_{im} = \frac{V_{im}}{A_{im}}. \quad (25)$$

Specifična brzina jednaka je:

$$v_s = \frac{Q_{pr}}{V_{im}}. \quad (26)$$

Linearna brzina jednaka je:

$$v_l = \frac{Q_{pr}}{A_{im}}. \quad (27)$$

Ukoliko su navedeni kriteriji ispunjeni, tada se može izračunati visina ionskog izmjenjivača:

$$h_{iz} = 2 \cdot h_{im}. \quad (28)$$

Nakon odabranog vremena rada ionskog izmjenjivača od $\tau_r = 10$ h doći će do zasićenja ionske mase te će se morati pristupiti procesu regeneracije. U sklopu ovog rada odabrana je istosmjerna regeneracije, a kako ne bi došlo do proboja kontaminirajućih iona donjih dijelova ionske mase pri početku novog procesa, koristi se veći utrošak kemikalija.

Za regeneraciju koristi se 10 %-tna otopina NaCl. Radi sigurnosti kod istosmjerne regeneracije potrošak soli biti će 200 kg 100 %-tnog NaCl/m³ ionske mase.

Interesantno je prikazati koliki je odnos ionskog opterećenja i sredstva za regeneraciju, odnosno koliki je višak doze NaCl u odnosu na punjenje ionskog izmjenjivača ionskom masom po jedinici ekvivalenta.

Nakon pretvaranja 200 kg/m³ u 3,42 val/L ($M(\text{NaCl}) = 58,44$ g/mol, $Z = 1$) te naknadnim množenjem s volumenom ionske mase može se dobiti traženi odnos preko sljedećeg izraza:

$$R_{iz} = \frac{E_{opt-im}}{E_{opt-NaCl}} \cdot 100 [\%]. \quad (29)$$

Kako je ranije navedeno, period rada ionskog izmjenjivača između procesa regeneracije jest 10 h, a uz primjenu računalnog programa WAVE vrijeme trajanja regeneracije približno iznosi 3 h, iz čega se može zaključiti kako će jedan ciklus trajati 13 h, a broj ciklusa jednog ionskog izmjenjivača po danu jednak je:

$$N_{\text{ciklus}} = \frac{24 \text{ h}}{\tau_{1\text{-ciklus}}}, \quad (30)$$

gdje je $\tau_{1\text{-ciklus}}$ vrijeme jednog ciklusa.

Slijedi proračun potrebne količine NaCl.

Potrebna masa 100 %-tnog NaCl jednaka je:

$$m_{\text{NaCl}(100\%)} = V_{\text{im}} \cdot r_{\text{NaCl}}, \quad (31)$$

gdje je r_{NaCl} regeneracijska doza NaCl [kg NaCl/m³ ionske mase].

Na raspolaganju je 26 %-tna otopina NaCl koja je potrebna za regeneraciju:

$$m_{\text{NaCl}(26\%)} = \frac{m_{\text{NaCl}(100\%)}}{0,26}. \quad (32)$$

Potrebno je izraziti 26 %-tnu otopinu NaCl u litrama:

$$V_{\text{NaCl}(26\%)} = \frac{m_{\text{NaCl}(26\%)}}{\rho_{\text{NaCl}(26\%)}} \quad (33)$$

gdje je $\rho_{\text{NaCl}(26\%)}$ gustoća 26 %-tne otopine NaCl pri temperaturi 20 °C (sobna temperatura), a iznosi 1,197 kg/L.

Tijekom regeneracije će se koristiti dostupna 26 %-tna otopina NaCl i umekšana voda kako bi se na kraju dobila 10 %-tna otopina NaCl koja se unosi u ionski izmjenjivač. Potrebni volumen vode dobiva se preko:

$$V_{\text{v-reg}} = V_{\text{NaCl}(26\%)} - V_{\text{NaCl}(10\%)}, \quad (34)$$

gdje je $V_{\text{NaCl}(10\%)}$ 10 %-tna otopina NaCl koja se može izračunati koristeći zakon razrjeđenja:

$$V_{\text{NaCl}(10\%)} = \frac{V_{\text{NaCl}(26\%)} \cdot \rho_{\text{NaCl}(26\%)} \cdot c_{\text{NaCl}(26\%)}}{\rho_{\text{NaCl}(10\%)} \cdot c_{\text{NaCl}(10\%)}} \quad (35)$$

pri čemu c označava masenu koncentraciju NaCl određenog masenog udjela, a $\rho_{\text{NaCl}(10\%)}$ je gustoća 10 %-tne otopine NaCl pri temperaturi 14,5 °C (projektana temperatura) te iznosi 1,073 kg/L.

Naime, izračunata vrijednost potrebne količine vode za razrjeđenje 26 %-tne otopine na 10 %-tnu je od teorijskog značaja, a pomoću računalnog programa WAVE dobila se veća vrijednost za cca. 10 %. Također, koristeći program WAVE dobiveni su potrebni volumeni vode za rahljenje i ispiranje ionske mase. Iznosi spomenutih parametara biti će dani u sklopu svih proračunatih vrijednosti.

Još je potrebno izračunati volumen spremnika za 26 %-tnu otopinu NaCl koristeći sljedeću jednadžbu:

$$V_{\text{ot-1}} = 1,2 \cdot V_{\text{NaCl}(26\%)} \quad (36)$$

Proračun potrebnih vrijednosti:

- Ekvivalentna težina magnezija (19), $E_t(\text{Mg}^{2+}) = 12,15 \text{ mg/mval}$
- Ekvivalentna težina kalcija (21), $E_t(\text{Ca}^{2+}) = 20 \text{ mg/mval}$
- Magnezijeva tvrdoća (18), $\text{MgT} = 1,872 \text{ mval/L}$
- Kalcijeva tvrdoća (20), $\text{CaT} = 5,169 \text{ mval/L}$
- Ukupna tvrdoća (17), $\text{UT} = 7,041 \text{ mval/L}$
- Volumen ionske mase (12), $V_{\text{im}} = 536 \text{ L}$
- Količina produktne vode tijekom jednog ciklusa rada (22), $V_{\text{ciklus}} = 108,1 \text{ m}^3$
- Ionsko opterećenje (23), $E_{\text{opt-im}} = 761,1 \text{ val}$
- Površina poprečnog presjeka ionskog izmjenjivača (uz odabrani promjer $d_{\text{iz}} = 750 \text{ mm}$) (24), $A_{\text{iz}} = 0,442 \text{ m}^2$
- Visina ionske mase (25), $h_{\text{im}} = 1213 \text{ mm}$ [KRITERIJ ZADOVOLJEN]
- Specifična brzina (26), $v_s = 20,2 \text{ BV/h}$ [KRITERIJ ZADOVOLJEN]
- Linearna brzina (27), $v_l = 24,5 \text{ m/h}$ [KRITERIJ ZADOVOLJEN]
- Visina ionskog izmjenjivača (28), $h_{\text{iz}} = 2426 \text{ mm}$
- Omjer sredstva za regeneraciju i ionskog opterećenja (29), $R_{\text{iz}} = 241 \%$
- Broj ciklusa rada jednog ionskog izmjenjivača po danu (30), $N_{\text{ciklus}} = 1,85 \text{ ciklus/dan}$
- Masa 100 %-tnog NaCl po ciklusu regeneracije (31), $m_{\text{NaCl}(100\%)} = 107,2 \text{ kg/reg}$
- Masa 26 %-tne otopine NaCl po ciklusu regeneracije (32), $m_{\text{NaCl}(26\%)} = 412,3 \text{ kg/reg}$

- Volumen 26 %-tne otopine NaCl po ciklusu regeneracije (33), $V_{\text{NaCl}(26\%)} = 344,5 \text{ L/reg}$
- Volumen 10 %-tne otopine NaCl po ciklusu regeneracije (35), $V_{\text{NaCl}(10\%)} = 1248,9 \text{ L/reg}$
- Teorijski volumen vode za razrjeđenje 26 %-tne otopine na 10 %-tnu (34), $V_{\text{v-reg}} = 904,4 \text{ L/reg}$
- Stvarni volumen vode za razrjeđenje 26 %-tne otopine na 10 %-tnu (WAVE), $V_{\text{v-reg/s}} = 1,05 \text{ m}^3/\text{reg}$
- Volumen vode za rahljenje ionske mase (WAVE), $V_{\text{rah}} = 8,5 \text{ m}^3/\text{reg}$
- Volumen vode za ispiranje ionske mase (WAVE), $V_{\text{isp}} = 1,65 \text{ m}^3/\text{reg}$
- Ukupni volumen vode za regeneraciju (WAVE), $V_{\text{reg-uk}} = 11,2 \text{ m}^3/\text{reg}$
- Volumen spremnika za 26 %-tnu otopinu NaCl (36), $V_{\text{ot-1}} = 413,4 \text{ L}$

Kako bi se zadovoljila dva perioda regeneracije ionskih izmjenjivača, odabran je spremnik za miješanje otopina (engl. *mixing tank*) proizvođača Holloway America, volumena 1000 L.

Potrebno je odrediti volumni protok 26 %-tne otopine natrijevog klorida kako bi se mogla odabrati odgovarajuća dozirna pumpa koja će kontinuirano dozirati otopinu iz spremnika u umekšanu vodu tijekom perioda regeneracije. Vrijeme trajanja unošenja 10 %-tne otopine NaCl u ionski izmjenjivač traje 32 minute (dobiveno iz WAVE-a), a uz taj podatak može se dobiti potrebni volumni protok:

$$Q_{\text{ot-1}} = \frac{60}{32} \cdot V_{\text{NaCl}(26\%)} = 0,646 \text{ m}^3/\text{h} \quad (37)$$

Odabrana je dozirna pumpa proizvođača Grundfos, model DME 940-4, a neke bitnije karakteristike pumpe prikazane su u sljedećoj tablici.

Tablica 9. Tehnički podaci dozirne pumpe DME 940-4

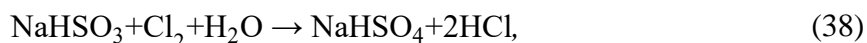
DME 940-4		
Maksimalni kapacitet doziranja	L/h	940
Maksimalni radni tlak	bar	4
Minimalna radna temperatura otopine	°C	0
Maksimalna radna temperatura otopine	°C	50
Napajanje	V	100-240, 50/60 Hz
Maksimalni zvučni tlak	dB	70

3.1.1.2. Uklanjanje slobodnog klora

Prilikom korištenja RO ili nanofiltracijskih membrana u postupcima reverzne osmoze ili nanofiltracije, voda koja se obrađuje ne smije sadržavati visoku koncentraciju slobodnog klora, odnosno voda mora proći kroz postupak dekloriranja, kako ne bi došlo do oštećenja membrane. Prvi znakovi ukoliko dođe do razaranja membrane uslijed negativnog utjecaja klora biti će povećanje fluksa i prolaska otopljenih tvari kroz membranu. Brzina razaranja membrane klorom ovisi o karakteristikama vode. Brzina će biti većeg iznosa ako je pH vrijednost vode u kiselom ($\text{pH} < 7$) i neutralnom ($\text{pH} = 7$) području, odnosno biti će manja ako je pH veći od 7 (lužnato područje). Brzina je također veća pri višim temperaturama i povećanoj koncentraciji teških metala (npr. željezo), koji mogu još dodatno ubrzati oštećenje membrane [15].

U tehnologiji obrade vode koristi se više načina za uklanjanje slobodnog klora, a jedna od varijanti jest dodavanje sulfitnih spojeva, odnosno natrijevog bisulfita ili natrijevog metabisulfita, koji su se pokazali kao uspješna rješenja za navedeni problem. Iako se postupak dekloriranja odvija veoma brzo, koriste se statički mješači kako bi se postupak još dodatno pospješio.

Potrebno je prikazati količinski omjer potrebnog natrijevog metabisulfita ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) i natrijevog bisulfita (NaHSO_3) u odnosu na slobodni klor koji je prisutan u vodovodnoj vodi, čiji je sastav dan u tablici 7. Za iskazivanje navedenog omjera koristiti će se sljedeće kemijske jednadžbe:



Iz jednadžbe (38) vidi se da je stehiometrijski odnos između natrijevog bisulfita i slobodnog klora u vodi 1:1, odnosno:

$$n(\text{NaHSO}_3) : n(\text{Cl}_2) = 1:1, \quad (40)$$

pri čemu je $n(\text{Cl}_2)$ množina klora, a $n(\text{NaHSO}_3)$ množina natrijevog bisulfita. Uz poznavanje iznosa molarne mase natrijevog bisulfita $M(\text{NaHSO}_3) = 104,1 \text{ g/mol}$ i molarne mase klora $M(\text{Cl}_2) = 70,914 \text{ g/mol}$, dobije se teorijski iznos od 1,47 mg natrijevog bisulfita koji je potreban za uklanjanje 1 mg slobodnog rezidualnog klora.

Iz jednadžbe (39) vidi se da je stehiometrijski odnos između natrijevog metabisulfita i slobodnog klora u vodi 1:2, odnosno:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) : n(\text{Cl}_2) = 1:2, \quad (41)$$

gdje je $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5)$ množina natrijevog metabisulfita. Uz poznati iznos molarne masa natrijevog metabisulfita $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5) = 190,1 \text{ g/mol}$ i molarne mase klora, dobije se teorijski iznos od 1,34 mg natrijevog metabisulfita koji je potreban za uklanjanje 1 mg slobodnog rezidualnog klora.

Naime, kako je ranije već navedeno, proračunati iznosi natrijevog bisulfita i natrijevog metabisulfita za uklanjanje 1 mg slobodnog rezidualnog klora su od teorijskog značaja. U realnim pogonskim uvjetima preporučuje se dodavanje sulfitnih spojeva u suvišku, i to u iznosu od 2 do 3 mg po jednom miligramu slobodnog rezidualnog klora.

Otopina natrijevog bisulfita nije stabilna na zraku jer dolazi do njene oksidacije, a sljedeća tablica prikazuje rok trajanja otopine u ovisnosti o njenoj masenoj koncentraciji.

Tablica 10. Rok trajanja otopine natrijevog bisulfita u ovisnosti o njenoj masenoj koncentraciji

Masena koncentracija natrijevog bisulfita [%]	Trajanje otopine
2	3 dana
10	1 tjedan
20	1 mjesec
30	6 mjeseci

Vrijednosti koncentracija svih otopljenih tvari, pa tako i slobodnog klora dobivene su na temelju jednog uzorka vode, što znači da se te vrijednosti u budućim analizama mogu razlikovati od onih navedenih u tablici 7. Maksimalna dopuštena vrijednost slobodnog klora unutar vodovodne vode jest 0,5 mg/L pa će se s obzirom na tu informaciju proračunati iznos potrebne otopine natrijevog bisulfita.

Uz poznati volumni protok koji izlazi iz spremnika umekšane vode, može se izračunati maseni protok slobodnog rezidualnog klora koristeći izraz:

$$q_{\text{mCl}_2} = Q_{\text{ul}} \cdot c_{\text{max}(\text{Cl}_2)}, \quad (42)$$

gdje je Q_{ul} volumni protok koji izlazi iz spremnika umekšane vode, odnosno ulazni protok u RO sustav, a $c_{\text{max}(\text{Cl}_2)}$ je maksimalna dopuštena masena koncentracija slobodnog klora u vodovodnoj vodi.

Kako je ranije navedeno, količina natrijevog bisulfita mora biti u suvišku od teorijsko dobivene vrijednosti pa će se u sklopu ovog rada uzeti vrijednost masenog protoka natrijevog bisulfita koja je tri puta veća od protoka slobodnog klora, odnosno:

$$q_{\text{mNaHSO}_3} = 3 \cdot q_{\text{mCl}_2} \quad (43)$$

Odabrana je 20 %-tna otopina natrijevog bisulfita:

$$c_{\text{NaHSO}_3(20\%)} = \frac{200 \text{ g}_{\text{NaHSO}_3}}{L_{\text{otopine}}}$$

Sada je moguće i izračunati potrebni volumni protok otopine koja će se dozirati u vodovodnu vodu pomoću jednadžbe:

$$Q_{\text{ot-2}} = \frac{q_{\text{mNaHSO}_3}}{c_{\text{NaHSO}_3(20\%)}} \quad (44)$$

Napokon, potrebni volumen spremnika 20 %-tne otopine natrijevog bisulfita jednak je:

$$V_{\text{ot-2}} = 1,2 \cdot 480 \cdot Q_{\text{ot-2}}, \quad (45)$$

pri čemu broj 480 označava broj radnih sati u jednom mjesecu.

Uz iznos poznatog protoka vode $Q_{\text{ul}} = 9,69 \text{ m}^3/\text{h}$ dobiju se potrebni podaci:

- Maseni protok slobodnog rezidualnog klora (42), $q_{\text{mCl}_2} = 4,85 \text{ g/h}$
- Maseni protok natrijevog bisulfita (43), $q_{\text{mNaHSO}_3} = 14,55 \text{ g/h}$
- Volumni protok otopine za uklanjanje slobodnog klora (44), $Q_{\text{ot-2}} = 0,073 \text{ L/h}$
- Izračunati volumen spremnika 20 %-tne otopine natrijevog bisulfita (45), $V_{\text{ot-2}} = 42,1 \text{ L}$

Odabran je spremnik za doziranje proizvođača Grundfos, volumena 60 L.

Uz poznati iznos volumnog protoka 20 %-tne otopine natrijevog bisulfita potrebno je još odabrati dozirnu pumpu koja će kontinuirano ubrizgavati otopinu iz spremnika u vodovodnu vodu.

Odabrana je frekventno regulirana dozirna pumpa proizvođača Grundfos, model DDC 6-10. U sljedećoj tablici navedene su neke bitnije karakteristike odabrane pumpe.

Tablica 11. Tehnički podaci dozirne pumpe DDC 6-10

DDC 6 - 10		
Maksimalni kapacitet	L/h	6
Minimalni kapacitet	L/h	0,006
Maksimalni radni tlak	bar	10
Minimalna radna temperatura otopine	°C	-10
Maksimalna radna temperatura otopine	°C	45
Napajanje	V	100-240, 50/60 Hz
Maksimalni zvučni tlak	dB	60

Još je važno spomenuti i metodu kontrole učinkovitosti uklanjanja slobodnog rezidualnog klora iz vode. Često se u tehnologiji obrade vode primjenjuje ORP (oksidacijsko reduksijski potencijal). Koristi se kako bi se provjerila čistoća vode i njezina sposobnost da razgrađuje razne kontaminante, odnosno mogućnost da djeluje kao oksidacijsko ili reduksijsko sredstvo.

Senzor oksidacijsko reduksijskog potencijala mjeri vrlo male napone (mjerna jedinica je mV) koji se dobivaju preko sonde koja se nalazi u vodi. Elektroda je izrađena od platine ili zlata koji reverzibilno otpuštaju svoje elektrone u vodu. Zatim dolazi do generacije napona koji se uspoređuje s referentnom elektrodom koja je smještena u otopini srebra i soli. Što je više slobodnog klora prisutno u vodi, veća je razlika u naponu među otopinama [16].

Ukoliko je izmjerena vrijednost oksidacijsko reduksijskog potencijala manja od 175–200 mV kod primjene natrijevog bisulfita za redukciju klora u vodi, može se zaključiti da je klor odsutan u vodi te da je sustav za doziranje otopine funkcionalan. Isto tako treba paziti da se otopina natrijevog bisulfita ne dozira u prevelikoj mjeri jer tada dolazi do negativne vrijednosti ORP-a, a to može dovesti do stvaranja uvjeta pogodnih za razmnožavanje anaerobnih bakterija.

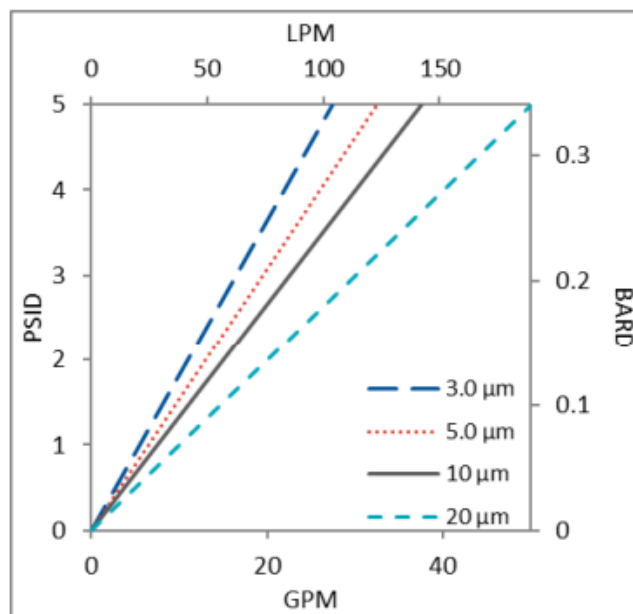
3.1.1.3. Prefiltracija mehaničkim filterom

Iz tablice 7. vidljivo je da vodovodna voda sadrži 2 mg/L suspendiranih tvari. Kako bi se spriječilo taloženje suspendiranih tvari na porama membrana te ujedno produžilo vijek njena trajanja nužna je uporaba mehaničkih filtera (engl. *Cartridge filter*). Kao tehnologija prefiltracije RO sustava koristi se mehanički filter veličine pora 5 µm, koji se pokazao kao djelotvorno rješenje za uklanjanje suspendiranih tvari.

Moraju biti izrađeni od sintetskog nerazgradivog materijala (npr. najlon ili polipropilen) i opremljeni manometrima za kontrolu začepljenosti filtra.

U sklopu ovog rada odabran je mehanički vrećasti filtar proizvođača Critical Process Filtration, model PPD 5-0, veličine pora 5 μm .

Na sljedećoj slici prikazana je ovisnost pada tlaka o narinutom volumnom protoku vode koji struji kroz mehanički filtar određene veličine pora.



Slika 15. Ovisnost pada tlaka o protoku za PPD mehaničke filtre

3.1.1.4. UV reaktor

Prije ulaska omekšane vode u RO sustav potrebno ju je obraditi tehnologijom uklanjanja živih organizama (bakterije, virusi, alge...) kako bi se spriječilo biološko obraštanje membranskih elemenata. Postupci dezinfekcije vode klorom ili ozonom uzrokuju negativne posljedice na membrane pa nisu primjenjivi. Zbog navedenog koriste se UV reaktori, koji za razliku od spomenutih postupka uklanjanja živih organizama ne zahtijevaju primjenu kemikalija. Naravno, uslijed korištenja UV tehnologije voda ne smije sadržavati suspendirane tvari (zbog raspršenja zračenja), odnosno moraju biti uklonjene nekom vrstom predobrade vode (npr. mehanički filtar 5 μm).

U sklopu ovog rada odabran je UV reaktor proizvođača WEDECO AG, model E 10, čije su tehničke karakteristike prikazane u sljedećoj tablici.

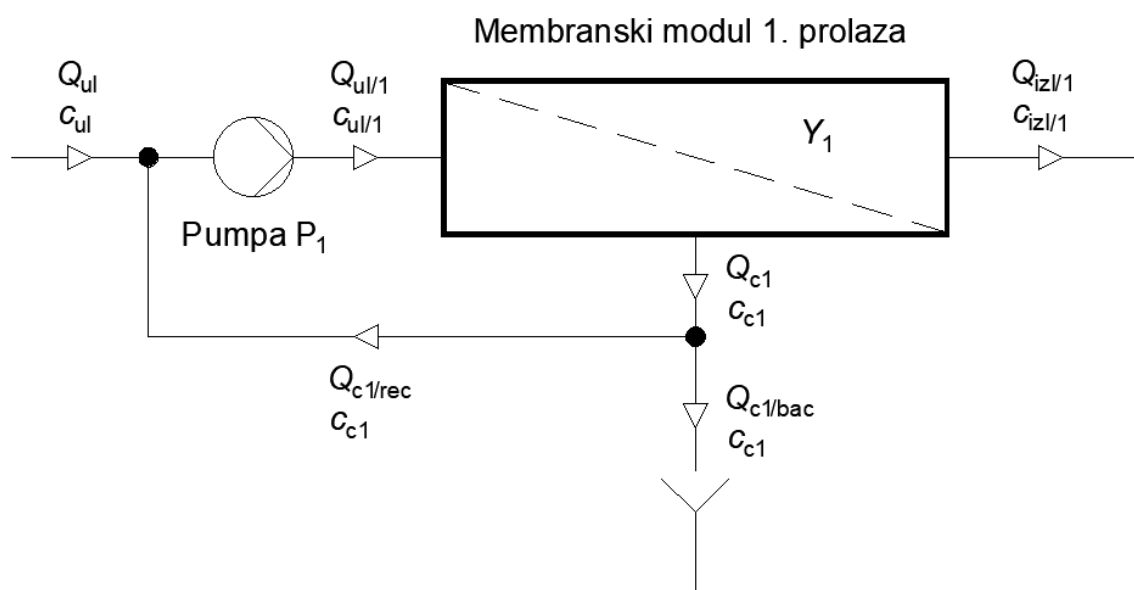
Tablica 12. Tehničke karakteristike UV reaktora E 10

E 10	
Kapacitet, [m ³ /h]	11
Potrošnja energije, [kW/kVA]	0,23/0,5
Dimenzije, [mm] (širina × visina × dubina)	240 × 1120 × 245
Priključak na cjevovod	DN 50

3.1.2. Reverzna osmoza – prvi prolaz

Nakon određenih postupaka predobrade, voda ulazi u membranski modul 1. prolaza RO sustava. Kako je već spomenuto, prvi prolaz sastoji se od osam međusobno serijski spojenih membranskih elemenata. Dio koncentrata se vraća i miješa s ulaznim protokom vode kako bi se povećala efikasnost sustava i zadovoljili uvjeti protoka i koncentracija otopljenih tvari u pojedinim membranskim elementima.

Na sljedećoj slici prikazan je prvi prolaz RO sustava.



Slika 16. Shematski prikaz prvog prolaza RO sustava

Koristeći računalni program WAVE dobiju se parametri prikazani na prethodnoj slici:

- Ulazni protok u RO sustav, $Q_{ul} = 9,69 \text{ m}^3/\text{h}$
- Ulazi protok u membranski modul, $Q_{ul/1} = 12,92 \text{ m}^3/\text{h}$
- Ukupni protok koncentrata, $Q_{c1} = 6,46 \text{ m}^3/\text{h}$
- Dio koncentrata koji se odbacuje, $Q_{c1/bac} = 3,23 \text{ m}^3/\text{h}$

- Dio koncentrata koji se recirkulira, $Q_{c1/rec} = 3,23 \text{ m}^3/\text{h}$
- Protok permeata, $Q_{izl/1} = 6,46 \text{ m}^3/\text{h}$
- Koncentracija otopljenih tvari na ulazu u RO sustav, $c_{ul} = 632,6 \text{ mg/L}$
- Koncentracija otopljenih tvari na ulazu u membranski modul, $c_{ul/1} = 946 \text{ mg/L}$
- Koncentracija otopljenih tvari u koncentratu, $c_{c1} = 1883 \text{ mg/L}$
- Koncentracija otopljenih tvari u permeatu, $c_{izl/1} = 5,97 \text{ mg/L}$

Uz poznati protok vode koja ulazi u membranski modul prvog prolaza i protok permeata može se izračunati stupanj konverzije 1. prolaza preko sljedećeg izraza:

$$Y_1 = \frac{Q_{izl/1}}{Q_{ul/1}} \cdot 100 \% = 50 \% \quad (46)$$

U sljedećoj tablici prikazana je promjena parametara kvalitete vode na prvom prolazu RO sustava.

Tablica 13. Promjena parametara kvalitete vode na prvom prolazu RO sustava

Veličina i pripadajuća mjerna jedinica		Sirova voda	Predobrada sirove vode	Nakon miješanja s konc.	Koncentrat	Permeat
Ca ²⁺	mg/L	103,4	0,17	0,26	0,51	0
Mg ²⁺	mg/L	22,74	0,04	0,06	0,11	0
Na ⁺	mg/L	13,44	174,9	261,6	521,5	1,54
K ⁺	mg/L	2,58	2,58	3,87	7,71	0,02
NH ₄ ⁺	mg/L	0,052	0,05	0,08	0,15	0
CO ₃ ²⁻	mg/L	0,45	0,43	1,01	4,3	0
HCO ₃ ⁻	mg/L	389	389,2	581,6	1155	3,42
NO ₃ ⁻	mg/L	13,54	13,54	20,02	39,4	0,62
SO ₄ ²⁻	mg/L	21,28	21,28	31,89	63,66	0,1
Cl ⁻	mg/L	22,25	22,25	33,31	66,44	0,17
F ⁻	mg/L	0,083	0,08	0,12	0,25	0
SiO ₂	mg/L	8,13	8,13	12,15	24,19	0,1
CO ₂	mg/L	37,06	37,06	37,14	38,48	37,25
Ukupne suspendirane tvari	mg/L	2	0	0	0	0
Ukupne otopljene tvari	mg/L	596,9	632,6	946	1883	5,97
Električna provodljivost	μS/cm	734	718	1059	2049	9
pH vrijednost	-	7,2	7,2	7,4	7,6	5,3

Poželjno je još prikazati najbitnije (procesne) parametre prvog prolaza RO sustava u jednoj tablici.

Tablica 14. Procesni parametri prvog prolaza RO sustava

Ulazni protok	m ³ /h	12,92
Protok permeata	m ³ /h	6,46
Protok koncentrata	m ³ /h	6,46
Prosječni fluks	L/(m ² h)	22,3
Stupanj konverzije	%	50
Tlak na ulazu	bar	11
Tlak koncentrata	bar	7,7
Tlak permeata	bar	0,3
Pad tlaka	bar	10,7
Ukupne otopljene tvari na ulazu	mg/L	632,6
Ukupne otopljene tvari u permeatu	mg/L	5,97

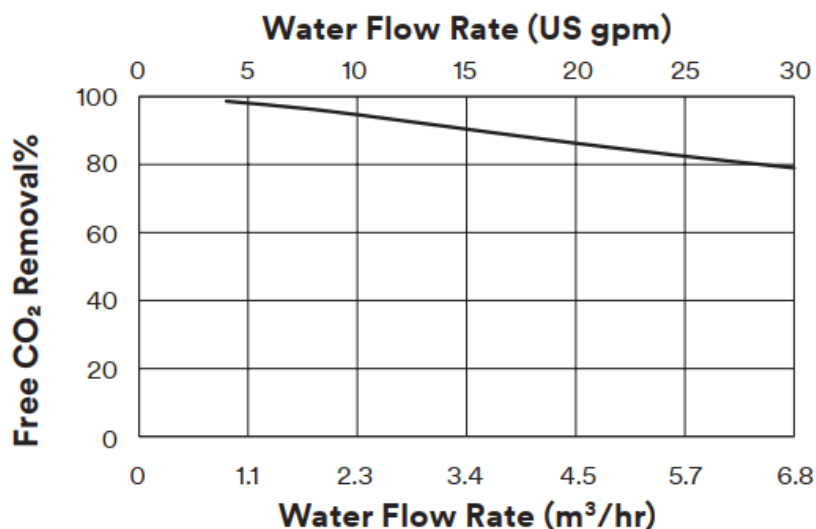
3.1.3. Međuočista vode

Nakon prolaska vode kroz prvi prolaz RO sustava vodu je potrebno dodatno kondicionirati, odnosno voda se mora adekvatno pripremiti za postupak elektrodeionizacije koji slijedi iza drugog prolaza RO.

3.1.3.1. Otplinjavanje CO₂

Kako bi se povećala učinkovitost rada C-EDI uređaja, voda nakon prvog prolaza RO sustava prolazi kroz vakuumski otplinjač koji služi za uklanjanje otopljenog CO₂ iz vode. To je nužan postupak u tehnologiji obrade vode kada se zahtjeva niska koncentracija silicijevog dioksida jer smanjenje koncentracije CO₂ uvelike utječe na efikasnost uklanjanja SiO₂.

U sklopu ovog rada odabran je membranski otplinjač proizvođača 3M Liqui-Cel, model EXF-4×28. Izabrani otplinjač može raditi pri nazivnim protocima 0,9 – 6,8 m³/h, a kućište je izrađeno od nehrđajućeg čelika AISI 316 L (austenitni nehrđajući čelik oznake X2CrNiMo17-12-2).



Slika 17. Krivulja s nominalnim vrijednostima uklanjanja CO₂

3.1.3.2. Podizanje pH vrijednosti

Nakon prolaska vode kroz prvi prolaz RO sustava voda ima prenisku pH vrijednost (za C-EDI koji slijedi kasnije) te ju je potrebno korigirati. Također, u vodi se još uvijek nalazi nešto otopljenog CO₂ pa se postupkom doziranja natrijeve lužine (NaOH) mogu riješiti navedeni problemi.

Ukoliko se poveća pH vrijednost vode nakon prvog prolaza RO sustava, odnosno nakon otplinjača, stvoriti će se uvjeti gdje se preostali dio otopljenog CO₂ pretvara u hidrogenkarbonate (HCO₃⁻) i karbonate (CO₃²⁻) koji se zatim uklanjaju u drugom prolazu.

Kako bi se dobila željena pH vrijednost nakon drugog prolaza RO sustava za kvalitetan rad C-EDI uređaja u iznosu od pH ≈ 6,8, iznos pH vrijednosti mora se nakon prvog prolaza podignuti s pH ≈ 5,3 na pH ≈ 8,9.

Primjenom računalnog programa WAVE dobiven je potrebni iznos 100 %-tnog NaOH koji iznosi 5,6 mg/L. Uz poznati iznos permeata prvog prolaza RO sustava, može se dobiti i maseni protok 100%-tnog NaOH po satu:

$$q_{\text{mNaOH}(100\%)} = Q_{\text{izl}/1} \cdot r_{\text{NaOH}}, \quad (47)$$

gdje je r_{NaOH} potrebna 100 % - tna koncentracija NaOH za korekciju pH vrijednosti.

U sklopu ovog rada koristiti će se 30 % - tna otopina NaOH koja će se dozirati pomoću dozirne pumpe u permeat prvog prolaza RO sustava, a potrebni maseni protok jednak je:

$$q_{\text{mNaOH}(30\%)} = \frac{q_{\text{mNaOH}(100\%)}}{0,3}. \quad (48)$$

Potrebno je izraziti 30 % - tnu otopinu NaOH u litrama:

$$q_{\text{vNaOH}(30\%)} = \frac{q_{\text{mNaOH}(30\%)}}{\rho_{\text{NaOH}(30\%)}} \quad (49)$$

gdje je $\rho_{\text{NaOH}(30\%)}$ gustoća 30 %-tne otopine NaOH pri temperaturi 20 °C (sobna temperatura), a iznosi 1,328 kg/L.

Sada se može izračunati i potrebni volumen spremnika 30 %-tne otopine NaOH:

$$V_{\text{ot-3}} = 960 \cdot q_{\text{vNaOH}(30\%)}, \quad (50)$$

Pri čemu broj 960 označava broj radnih sati u dva mjeseca.

Proračun potrebnih vrijednosti:

- Maseni protok 100 %-tnog NaOH za korekciju pH vrijednosti (47), $q_{\text{mNaOH}(100\%)} = 0,0362$ kg/h
- Maseni protok 30 %-tne otopine NaOH za korekciju pH vrijednosti (48), $q_{\text{mNaOH}(30\%)} = 0,121$ kg/h
- Volumni protok 30 %-tne otopine NaOH za korekciju pH vrijednosti (49), $q_{\text{vNaOH}(30\%)} = 0,091$ L/h
- Volumen spremnika za 30 %-tnu otopinu NaOH (50), $V_{\text{ot-3}} = 87,2$ L

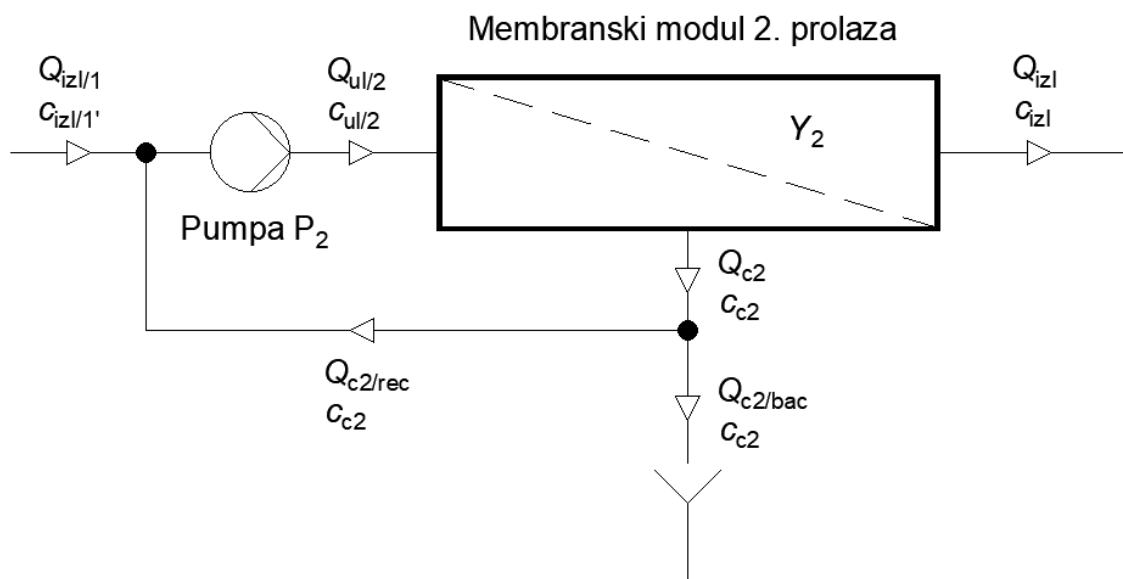
Odabran je spremnik za doziranje proizvođača Grundfos, volumena 100 L.

Za doziranje 30 % - tne otopine NaOH koja će se kontinuirano dozirati u permeat prvog prolaza RO sustava koristiti će se dozirna pumpa DDC 6-10, proizvođača Grundfos, a karakteristike odabrane pumpe prikazane su u tablici 11.

3.1.4. Reverzna osmoza – drugi prolaz

Nakon spomenutog kondicioniranja, voda ulazi u membranski modul 2. prolaza RO sustava. Kako je ranije rečeno, drugi prolaz sastoji se od šest međusobno serijski spojenih membranskih elemenata. Dio koncentrata se vraća i miješa s ulaznim protokom vode kako bi se povećala efikasnost sustava i zadovoljili uvjeti protoka i koncentracija otopljenih tvari u pojedinim membranskim elementima.

Na sljedećoj slici prikazan je drugi prolaz RO sustava.



Slika 18. Shematski prikaz drugog prolaza RO sustava

Koristeći računalni program WAVE dobiju se parametri prikazani na prethodnoj slici:

- Protok permeata prvog prolaza, $Q_{izl/1} = 6,46 \text{ m}^3/\text{h}$
- Ulazi protok u membranski modul, $Q_{ul/2} = 11,58 \text{ m}^3/\text{h}$
- Ukupni protok koncentrata, $Q_{c2} = 6,02 \text{ m}^3/\text{h}$
- Dio koncentrata koji se odbacuje, $Q_{c2/bac} = 0,9 \text{ m}^3/\text{h}$
- Dio koncentrata koji se recirkulira, $Q_{c2/rec} = 5,12 \text{ m}^3/\text{h}$
- Protok permeata RO sustava, $Q_{izl} = 5,56 \text{ m}^3/\text{h}$
- Koncentracija otopljenih tvari u permeatu prvog prolaza nakon postupaka međuobrade, $c_{izl/1'} = 16,7 \text{ mg/L}$
- Koncentracija otopljenih tvari na ulazu u membranski modul, $c_{ul/2} = 61 \text{ mg/L}$
- Koncentracija otopljenih tvari u koncentratu, $c_{c2} = 116,9 \text{ mg/L}$
- Koncentracija otopljenih tvari u permeatu, $c_{izl} = 0,375 \text{ mg/L}$

Uz poznati protok vode koja ulazi u membranski modul prvog prolaza i protok permeata može se izračunati stupanj konverzije 2. prolaza preko sljedećeg izraza:

$$Y_2 = \frac{Q_{izl}}{Q_{izl/1}} \cdot 100 \% = 48 \% . \quad (51)$$

U tablici 15. prikazana je promjena parametara kvalitete vode na drugom prolazu RO sustava.

Tablica 15. Promjena parametara kvalitete vode na drugom prolazu RO sustava

Veličina i pripadajuća mjerna jedinica		Nakon međuoobrade	Nakon miješanja s koncentratom	Koncentrat	Permeat
Ca ²⁺	mg/L	0	0	0	0
Mg ²⁺	mg/L	0	0	0	0
Na ⁺	mg/L	4,73	17,32	33,21	0,1
K ⁺	mg/L	0,02	0,08	0,15	0
NH ₄ ⁺	mg/L	0	0	0	0
CO ₃ ²⁻	mg/L	0,35	1,98	4,16	0
HCO ₃ ⁻	mg/L	10,61	38,04	72,54	0,21
NO ₃ ⁻	mg/L	0,62	2,16	4,1	0,06
SO ₄ ²⁻	mg/L	0,1	0,38	0,74	0
Cl ⁻	mg/L	0,17	0,61	1,18	0
F ⁻	mg/L	0	0	0	0
SiO ₂	mg/L	0,1	0,36	0,68	0,005
CO ₂	mg/L	0,03	0,06	0,11	0,06
Ukupne suspendirane tvari	mg/L	0	0	0	0
Ukupne otopljene tvari	mg/L	16,7	61	116,9	0,375
Električna provodljivost	μS/cm	21	74	140	1
pH vrijednost	-	8,9	9,1	9,1	6,8

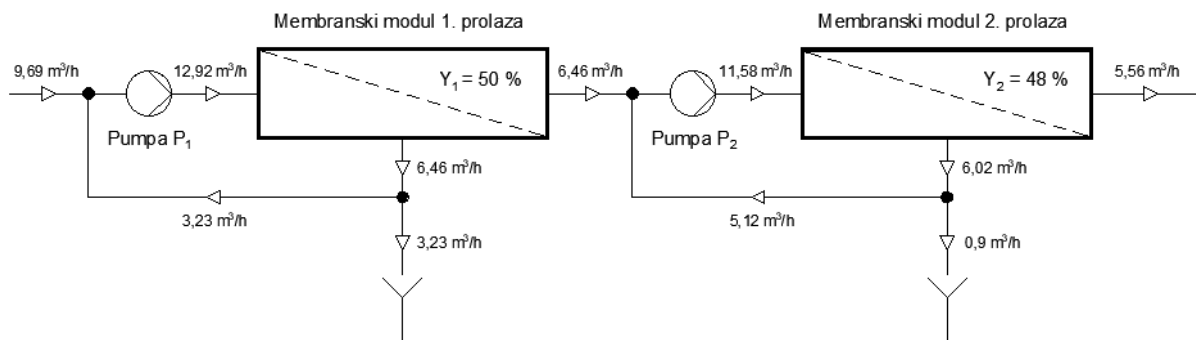
Poželjno je još prikazati najbitnije (procesne) parametre drugog prolaza RO sustava u jednoj tablici.

Tablica 16. Procesni parametri drugog prolaza RO sustava

Ulazni protok	m ³ /h	11,58
Protok permeata	m ³ /h	5,56
Protok koncentrata	m ³ /h	6,02
Prosječni fluks	L/(m ² h)	25,6
Stupanj konverzije	%	48
Tlak na ulazu	bar	12,5
Tlak koncentrata	bar	10,1
Tlak permeata	bar	3
Pad tlaka	bar	9,5
Ukupne otopljene tvari na ulazu	mg/L	16,7
Ukupne otopljene tvari u permeatu	mg/L	0,375

3.1.5. Ukupna bilanca RO sustava

Na sljedećoj slici nalazi se shematski prikaz bilance cjelokupnog RO sustava s pripadajućim iznosima volumnih protoka.



Slika 19. Shematski prikaz RO sustava

Uz poznati iznos ulaznog protoka u RO sustav $Q_{ul} = 9,69 \text{ m}^3/\text{h}$ i izlaznog protoka iz RO sustava $Q_{izl} = 5,56 \text{ m}^3/\text{h}$ može se proračunati stupanj konverzije za cjelokupni RO sustav preko:

$$Y_{uk} = \frac{Q_{izl}}{Q_{ul}} = 57,4 \%. \quad (52)$$

3.2. Uređaj za kontinuiranu elektrodeionizaciju (C-EDI)

Uređaj za kontinuiranu elektrodeionizaciju služi za dobivanje vode najveće kvalitete, a njegove prednosti opisane su u prethodnom poglavlju. Nadalje, kako bi obrada vode bila omogućena C-EDI uređajem, odnosno za povećavanje efikasnosti rada, voda se mora prethodno adekvatno kondicionirati, a ovim radom to je ostvareno sljedećim tehnologijama:

- Reverzna osmoza u dva prolaza za smanjenje električne vodljivosti ulazne vode
- Redukcija otopljenog CO_2 korištenjem vakuumske otplinjača, čime se smanjuje opterećenje C-EDI uređaja
- Korekcija pH vrijednosti za stvaranje uvjeta za uklanjanje HCO_3^- na membranama.

Proračun C-EDI uređaja izveden je pomoću softverskog programa Microsoft Excel u kojemu je napravljena selekcija primjenjujući parametre vode nakon drugog prolaza RO sustava. Programski kod izradila je kompanija SnowPure Water Technologies, a sljedeća slika prikazuje sučelje korištenog softvera.

FCE (engl. *Feedwater Conductivity Equivalent*), odnosno ekvivalentna električna vodljivost ulazne vode objedinjuje vrijednosti koje značajno utječu na rad sustava elektrodeionizacije te određuje opterećenje C-EDI uređaja i predviđa njegov način rada. Iznos FCE vrijednosti dobije se na temelju sljedećeg izraza:

$$\begin{aligned} \text{FCE} = & \text{el. vodljivost RO permeata } [\mu\text{S/cm}] + 2,79 \cdot [\text{CO}_2, \text{ppm}] \\ & + 1,93 \cdot [\text{SiO}_2, \text{ppm}]. \end{aligned} \quad (53)$$

Uz unos vrijednosti otopljenih tvari te sljedećih potrebnih podataka:

- Volumni protok permeata C-EDI uređaja, $Q_{p_CEDI} = 5 \text{ m}^3/\text{h}$
- Faktor konverzije C-EDI uređaja, $Y_{CEDI} = 90 \%$

dobiju se sljedeće vrijednosti:

- Volumni protok RO permeata koji se obrađuje u C-EDI uređaju, $Q_{p_1} = 5,53 \text{ m}^3/\text{h}$
- Volumni protok RO permeata za elektrode, $Q_{p_2} = 0,033 \text{ m}^3/\text{h}$
- Električna vodljivost permeata C-EDI uređaja, $G_{p_CEDI} = 0,055 \mu\text{S/cm}$
- Električna vodljivost koncentrata C-EDI uređaja, $G_{c_CEDI} = 6,4 \mu\text{S/cm}$

3.3. Spremnici za prihvatanje obrađene vode

Potrebno je izračunati i odabrati veličinu spremnika umekšane vode i spremnika vode za injekcije.

3.3.1. Spremnik umekšane vode

Voda nakon ionskog izmjenjivača ulazi u spremnik koji služi za pohranu umekšane vode. Jedan dio te vode odlazi do RO sustava gdje se dalje obrađuje ($9,69 \text{ m}^3/\text{h}$), a drugi dio služi za regeneraciju ionske mase ($1,12 \text{ m}^3/\text{h}$). Slobodni rezidualni klor koji se nalazi u umekšanoj vodi spriječiti će razvoj bakterija unutar spremnika pa nisu potrebni dodatni postupci dezinfekcije.

Predviđeno je da se spremnik puni i prazni kontinuirano, odnosno 16 sati na dnevnoj razini, a preostalih 8 sati voda unutar spremnika miruje. Spremnik će biti opremljen regulacijskom opremom koja će služiti za održavanje potrebne razine vode.

Odabire se spremnik proizvođača Holloway America, volumena 15 m^3 , izrađen od nehrđajućeg čelika AISI 316 L.

3.3.2. Spremnik vode za injekcije

Obrađena voda nakon C-EDI uređaja ulazi u spremnik koji služi za pohranu vode za injekcije. Većina vode koja dospije u spremnik služi kao voda za injekcije, dok se jedan dio vode odvaja i odvodi u drugi spremnik. Izdvojena voda biti će pohranjena u spremnik, gdje će se vršiti zagrijavanje pomoću električnog grijača ($\approx 80 - 85 \text{ }^\circ\text{C}$) za potrebe sanitacije vrućom vodom.

Tijekom rada sustava (16 h dnevno) voda će kontinuirano ulaziti i izlaziti iz spremnika po zahtjevima potrošnje. No, u noćnom režimu rada, kada potrošnje neće biti, voda u spremniku ne smije mirovati kako ne bi došlo do razvitka mikroorganizama. Zbog navedenog, voda će neprekidno kružiti kroz odgovarajući UV reaktor i natrag u spremnik.

Odabire se spremnik proizvođača Holloway America, volumena 15 m^3 , izrađen od nehrđajućeg čelika AISI 316 L.

3.4. Dodatna zaštitna oprema na mjestu punjenja vode za injekcije

Voda koja je pohranjena u spremniku vode za injekcije je kompletno obrađena i može se puniti u odgovarajuće posude. Kao dodatna mjera prevencije, iza spremnika vode za injekcije postavlja se dodatni UV reaktor i mehanički filter veličine pora $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ kako bi se uklonila bilo kakva mikrobiološka onečišćenja (endotoksini, virusi...) unutar te vode.

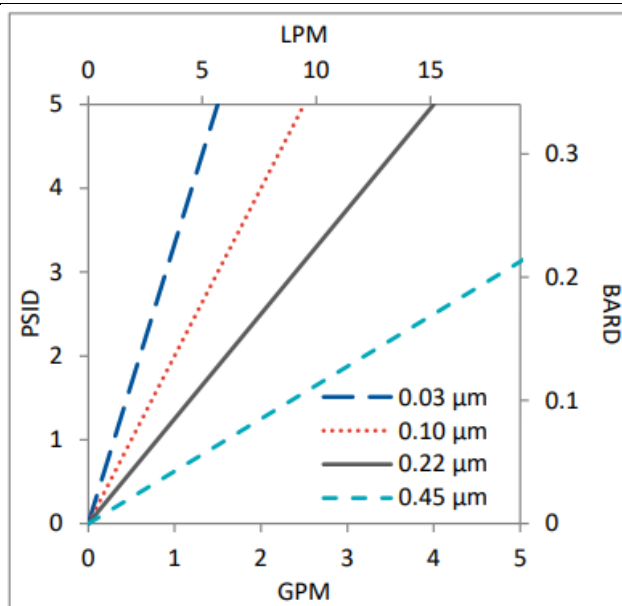
Odabran je UV reaktor proizvođača WEDECO AG, model E 5, čije su tehničke specifikacije prikazane u sljedećoj tablici.

Tablica 18. Tehničke karakteristike UV reaktora E 5

E 5	
Kapacitet, [m^3/h]	7
Potrošnja energije, [kW/kVA]	0,15/0,33
Dimenzije, [mm] (širina \times visina \times dubina)	$240 \times 1120 \times 245$
Priključak na cjevovod	DN 50

Također, odabran je mehanički vrećasti filter proizvođača Critical Process Filtration, model PPC-10, veličine pora $0,1 \text{ }\mu\text{m}$.

Na sljedećoj slici prikazana je ovisnost pada tlaka o narinutom volumnom protoku vode koji struji kroz mehanički filter određene veličine pora.



Slika 21. Ovisnost pada tlaka o protoku za PPC mehaničke filtre

3.5. Dimenzioniranje cjevovoda

Nakon izvršenog proračuna uređaja za pripremu vode, uz poznate volumne protoke potrebno je dimenzionirati cjevovod za strujanje vode koja se obrađuje. Kompletni cjevovodni sustav biti će izrađen od visokokvalitetnog nehrđajućeg čelika s niskim udjelom ugljika (< 0,03 %) AISI 316 L.

Brzina vode u razvodnim sustavima ne bi trebale prelaziti preporučene vrijednosti kako ne bi došlo do prevelikih linijskih i lokalnih gubitaka te vibracija cjevovoda. Preporučene brzine strujanja iznose 0,5–2,5 (3) m/s. Za proračun vode koja se obrađuje, kao i za regeneracijski cjevovodni razvod ionskog izmjenjivača pretpostavit će se brzina od 1,5 m/s.

Nakon izračunatih unutarnjih promjera cijevi, odabire se sljedeća veća vrijednost po normi za AISI 316 L, a zatim se računa stvarna brzina strujanja unutar te cijevi.

Unutarnji promjer vodovodne cijevi do spremnika omekšane jednak je:

$$d_{u1} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{pr}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 50,5 \text{ mm}, \quad (54)$$

gdje je Q_{pr} projektni protok ($Q_{pr} = 10,81 \text{ m}^3/\text{h}$), a w_p je preporučena brzina strujanja.

Odabire se cijev DN 50 ($d_v = 60,3 \text{ mm}$, $s = 2,8 \text{ mm}$).

$$w_{stv1} = \frac{4 \cdot Q_{pr}}{3600 \cdot d_{u1}^2 \cdot \pi} = 1,28 \text{ m/s.} \quad (55)$$

Unutarnji promjer cijevi vode od spremnika omekšane vode do ulaza u RO sustav:

$$d'_{u2} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{ul}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 47,8 \text{ mm.} \quad (56)$$

gdje je Q_{ul} ulazni protok u RO sustav ($Q_{ul} = 9,69 \text{ m}^3/\text{h}$).

Odabire se cijev DN 50 ($d_v = 60,3 \text{ mm}$, $s = 2,8 \text{ mm}$).

$$w_{stv2} = \frac{4 \cdot Q_{ul}}{3600 \cdot d_{u2}^2 \cdot \pi} = 1,15 \text{ m/s.} \quad (57)$$

Unutarnji promjer cijevi vode nakon miješanja s dijelom koncentrata koji se vraća u sustav do ulaza u membranski modul prvog prolaza:

$$d'_{u3} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{ul/1}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 55,2 \text{ mm,} \quad (58)$$

gdje je $Q_{ul/1}$ ulazni protok u membranski modul prvog prolaza ($Q_{ul/1} = 12,92 \text{ m}^3/\text{h}$).

Odabire se cijev DN 65 ($d_v = 73 \text{ mm}$, $s = 3,1 \text{ mm}$).

$$w_{stv3} = \frac{4 \cdot Q_{ul/1}}{3600 \cdot d_{u3}^2 \cdot \pi} = 1,02 \text{ m/s.} \quad (59)$$

Unutarnji promjer cijevi ukupnog koncentrata prvog prolaza:

$$d'_{u4} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{c1}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 39 \text{ mm,} \quad (60)$$

gdje je Q_{c1} ukupni protok koncentrata prvog prolaza ($Q_{c1} = 6,46 \text{ m}^3/\text{h}$).

Odabire se cijev DN 40 ($d_v = 48,3 \text{ mm}$, $s = 2,8 \text{ mm}$).

$$w_{stv4} = \frac{4 \cdot Q_{c1}}{3600 \cdot d_{u4}^2 \cdot \pi} = 1,25 \text{ m/s.} \quad (61)$$

Unutarnji promjer cijevi koncentrata koji ide u recirkulaciju:

$$d'_{u5} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{c1/rec}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 27,6 \text{ mm,} \quad (62)$$

gdje je $Q_{c1/rec}$ protok koncentrata prvog prolaza koji ide u recirkulaciju ($Q_{c1/rec} = 3,23 \text{ m}^3/\text{h}$).

Odabire se cijev DN 25 ($d_v = 33,4$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv5} = \frac{4 \cdot Q_{c1/rec}}{3600 \cdot d_{u5}^2 \cdot \pi} = 1,48 \text{ m/s.} \quad (63)$$

Unutarnji promjer cijevi koncentrata koji se odbacuje:

$$d'_{u6} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{c1/bac}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 27,6 \text{ mm,} \quad (64)$$

gdje je $Q_{c1/bac}$ protok koncentrata prvog prolaza koji se odbacuje ($Q_{c1/bac} = 3,23$ m³/h).

Odabire se cijev DN 25 ($d_v = 33,4$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv6} = \frac{4 \cdot Q_{c1/rec}}{3600 \cdot d_{u6}^2 \cdot \pi} = 1,48 \text{ m/s.} \quad (65)$$

Unutarnji promjer cijevi permeata prvog prolaza:

$$d'_{u7} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{izl/1}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 39 \text{ mm,} \quad (66)$$

gdje je $Q_{izl/1}$ protok permeata prvog prolaza ($Q_{izl/1} = 6,46$ m³/h).

Odabire se cijev DN 40 ($d_v = 48,3$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv7} = \frac{4 \cdot Q_{izl/1}}{3600 \cdot d_{u7}^2 \cdot \pi} = 1,25 \text{ m/s.} \quad (67)$$

Unutarnji promjer cijevi vode od miješanja permeata prvog prolaza s dijelom koncentrata koji se vraća u sustav do ulaza u membranski modul drugog prolaza:

$$d'_{u8} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{ul/2}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 52,3 \text{ mm,} \quad (68)$$

gdje je $Q_{ul/2}$ ulazni protok membranski modul drugog prolaza ($Q_{ul/2} = 11,58$ m³/h).

Odabire se cijev DN 50 ($d_v = 60,3$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv8} = \frac{4 \cdot Q_{ul/2}}{3600 \cdot d_{u8}^2 \cdot \pi} = 1,37 \text{ m/s.} \quad (69)$$

Unutarnji promjer cijevi ukupnog koncentrata drugog prolaza:

$$d'_{u9} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{c2}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 37,7 \text{ mm,} \quad (70)$$

gdje je Q_{c2} ukupni protok koncentrata drugog prolaza ($Q_{c2} = 6,02$ m³/h).

Odabire se cijev DN 40 ($d_v = 48,3$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv9} = \frac{4 \cdot Q_{c2}}{3600 \cdot d_{u9}^2 \cdot \pi} = 1,17 \text{ m/s.} \quad (71)$$

Unutarnji promjer cijevi koncentrata koji ide u recirkulaciju:

$$d'_{u10} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{c2/rec}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 34,7 \text{ mm,} \quad (72)$$

gdje je $Q_{c2/rec}$ protok koncentrata drugog prolaza koji ide u recirkulaciju ($Q_{c2/rec} = 5,12$ m³/h).

Odabire se cijev DN 32 ($d_v = 42,4$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv10} = \frac{4 \cdot Q_{c2/rec}}{3600 \cdot d_{u10}^2 \cdot \pi} = 1,34 \text{ m/s.} \quad (73)$$

Unutarnji promjer cijevi koncentrata koji se odbacuje:

$$d'_{u11} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{c2/bac}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 14,6 \text{ mm.} \quad (74)$$

gdje je $Q_{c2/bac}$ protok koncentrata drugog prolaza koji se odbacuje ($Q_{c2/bac} = 0,9$ m³/h).

Odabire se cijev DN 15 ($d_v = 21,3$ mm, $s = 2,1$ mm).

$$w_{stv11} = \frac{4 \cdot Q_{c2/rec}}{3600 \cdot d_{u11}^2 \cdot \pi} = 1,1 \text{ m/s.} \quad (75)$$

Unutarnji promjer cijevi permeata drugog prolaza:

$$d'_{u12} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{izl}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 36,2 \text{ mm,} \quad (76)$$

gdje je Q_{izl} protok permeata drugog prolaza ($Q_{izl} = 5,56$ m³/h).

Odabire se cijev DN 32 ($d_v = 42,2$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv12} = \frac{4 \cdot Q_{izl}}{3600 \cdot d_{u12}^2 \cdot \pi} = 1,47 \text{ m/s.} \quad (77)$$

Unutarnji promjer cijevi permeata RO sustava koji se obrađuje u C-EDI uređaju:

$$d'_{u13} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{p-1}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 36,1 \text{ mm.} \quad (78)$$

gdje je Q_{p-1} protok permeata RO sustava koji se obrađuje u C-EDI uređaju ($Q_{p-1} = 5,53$ m³/h).

Odabire se cijev DN 32 ($d_v = 42,2$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv13} = \frac{4 \cdot Q_{p,1}}{3600 \cdot d_{u13}^2 \cdot \pi} = 1,46 \text{ m/s.} \quad (79)$$

Unutarnji promjer cijevi permeata RO sustava za elektrode C-EDI uređaja:

$$d'_{u14} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{p,2}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 2,7 \text{ mm,} \quad (80)$$

gdje je $Q_{p,2}$ protok permeata RO sustava za elektrode C-EDI uređaja ($Q_{p,2} = 0,033$ m³/h).

Odabire se cijev DN 6 ($d_v = 10,3$ mm, $s = 1,2$ mm).

$$w_{stv14} = \frac{4 \cdot Q_{p,2}}{3600 \cdot d_{u14}^2 \cdot \pi} = 0,17 \text{ m/s.} \quad (81)$$

Unutarnji promjer cijevi permeata C-EDI uređaja:

$$d'_{u15} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{p,CEDI}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 34,3 \text{ mm,} \quad (82)$$

gdje je $Q_{p,CEDI}$ protok permeata C-EDI uređaja ($Q_{p,CEDI} = 5$ m³/h).

Odabire se cijev DN 32 ($d_v = 42,2$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv15} = \frac{4 \cdot Q_{p,CEDI}}{3600 \cdot d_{u15}^2 \cdot \pi} = 1,32 \text{ m/s.} \quad (83)$$

Potrebno je dimenzionirati cijev za regeneraciju ionskog izmjenjivača. Od ranije je poznat iznos potrebnog volumena vode za rahljenje ionske mase ($V_{rah} = 8,5$ m³), a iz računalnog programa trajanje rahljenja iznosi 60 min, odnosno 1 h, a iz toga zaključuje se kako volumni protok iznosi 8,5 m³/h. Unutarnji promjer jednak je:

$$d'_{u16} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{rah}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 44,8 \text{ mm.} \quad (84)$$

Odabire se cijev DN 50 ($d_v = 60,3$ mm, $s = 2,8$ mm).

$$w_{stv16} = \frac{4 \cdot Q_{rah}}{3600 \cdot d_{u16}^2 \cdot \pi} = 1 \text{ m/s.} \quad (85)$$

Također, nužno je odrediti dimenzije cijevi za 26 %-tnu otopinu NaCl. Unutarnji promjer jednak je:

$$d'_{u17} = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_{ot-1}}{3600 \cdot w_p \cdot \pi}} \cdot 1000 = 12,3 \text{ mm}, \quad (86)$$

gdje je Q_{ot-1} protok 26 %-tne otopine NaCl koja se dozira u umekšanu vodu ($Q_{ot-1} = 0,646 \text{ m}^3/\text{h}$).

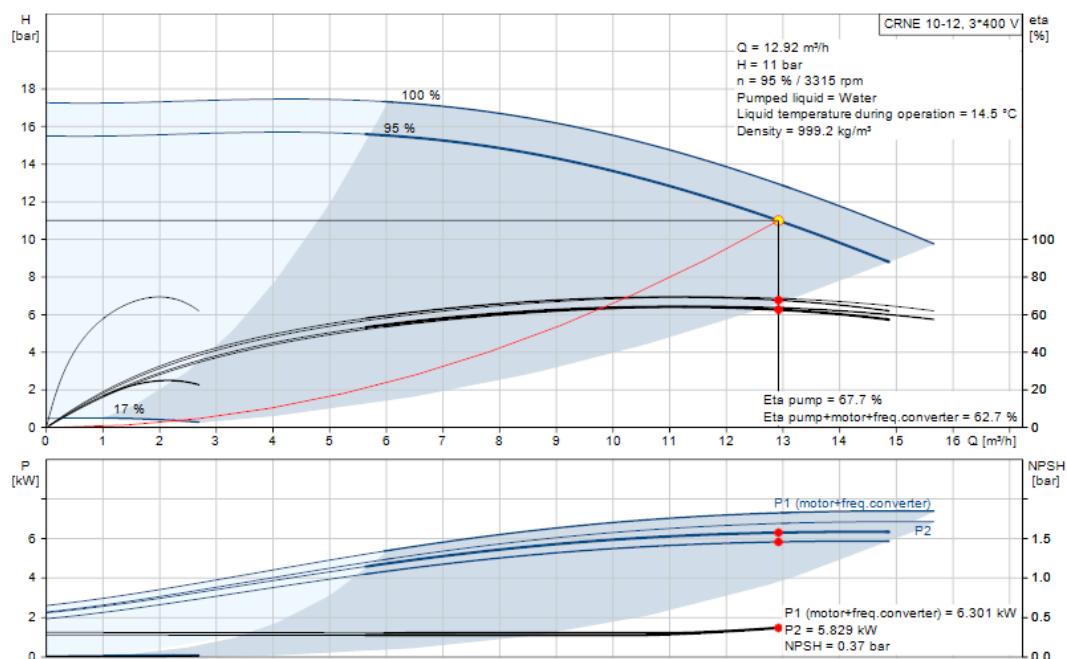
Odabire se cijev DN 10 ($d_v = 17,1 \text{ mm}$, $s = 1,7 \text{ mm}$).

$$w_{stv17} = \frac{4 \cdot Q_{ot-1}}{3600 \cdot d_{u17}^2 \cdot \pi} = 1,2 \text{ m/s}. \quad (87)$$

3.6. Selekcija potrebnih pumpi za vodu

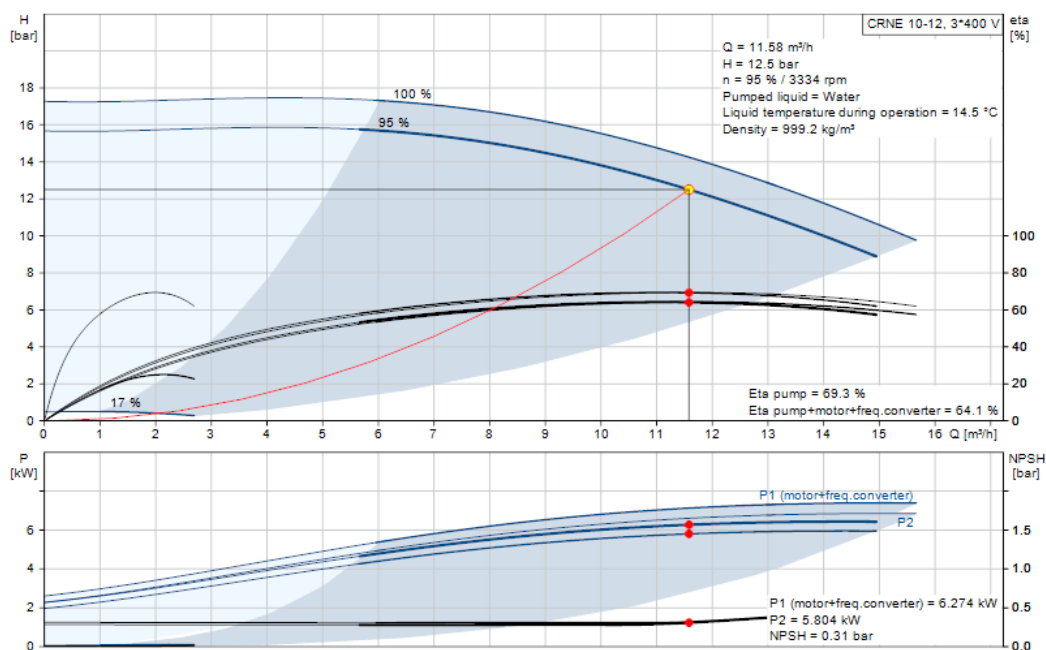
Ranije su odabrane pumpe za doziranje 26 %-tne otopine NaCl, 30 %-tne otopine NaOH i 20 %-tne otopine NaHSO₃, no također je potrebno napraviti selekciju pumpi za vodu. Odabir pumpi za vodu izveden je pomoću kataložkog odabira proizvođača pumpi Grundfos u kojemu je napravljena selekcija preko potrebnih parametara (temp. vode, volumni protok i pad tlaka).

Pumpa P₁ (vidjeti sliku 19.) mora svladati pad tlaka na membranskom modulu prvog prolaza RO sustava i pad tlaka na mehaničkom filtru veličine pora 5 μm, odnosno mora svladati pad tlaka od 11 bara, uz koji su također uračunati lokalni i linijski gubici. Uz unos potrebnih parametara ($\vartheta_w = 14,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{ul/1} = 12,92 \text{ m}^3/\text{h}$ i $\Delta p = 11 \text{ bar}$) odabrana je višestupanjska, frekventno regulirana pumpa CRNE 10-12, izrađena od visokokvalitetnog nehrđajućeg čelika AISI 316. Radna karakteristika odabrane pumpe prikazana je na slici 22.



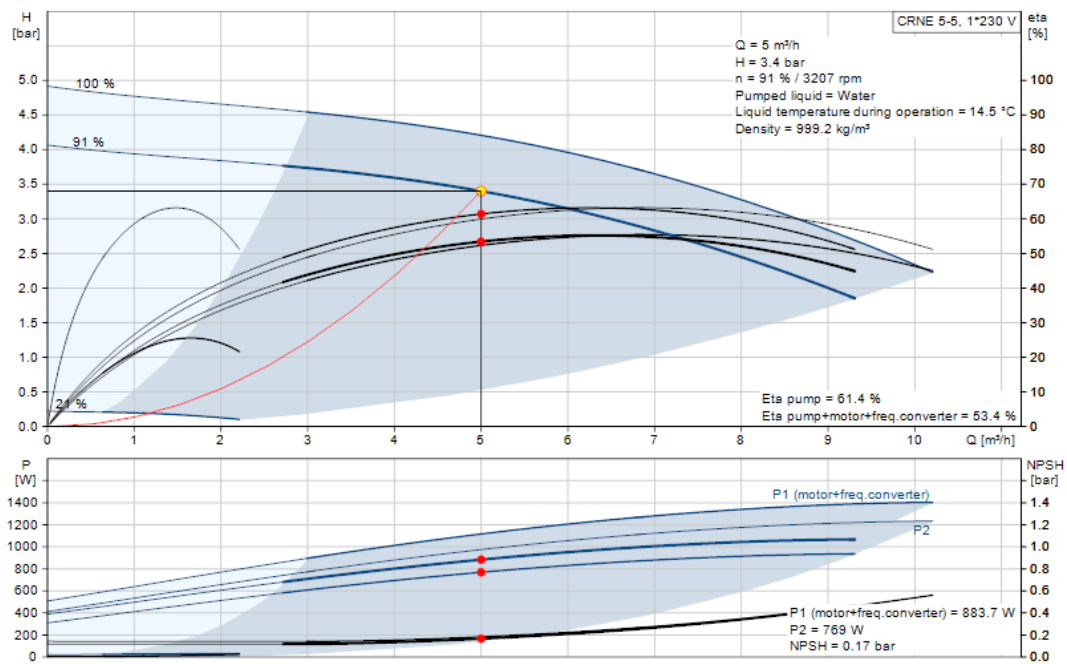
Slika 22. Radna karakteristika pumpe P₁

Pumpa P₂ (vidjeti sliku 19.) mora svladati pad tlaka na membranskom modulu drugog prolaza RO sustava i pad tlaka na C-EDI uređaju, odnosno mora svladati pad tlaka od 12,5 bara, uz koji su također uračunati lokalni i linijski gubici. Uz unos potrebnih parametara ($\vartheta_w = 14,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{ul/2} = 11,58 \text{ m}^3/\text{h}$ i $\Delta p = 12,5 \text{ bar}$) odabrana je višestupanjska, frekventno regulirana pumpa CRNE 10-12, izrađena od visokokvalitetnog nehrđajućeg čelika AISI 316. Radna karakteristika odabrane pumpe prikazana je na sljedećoj slici.

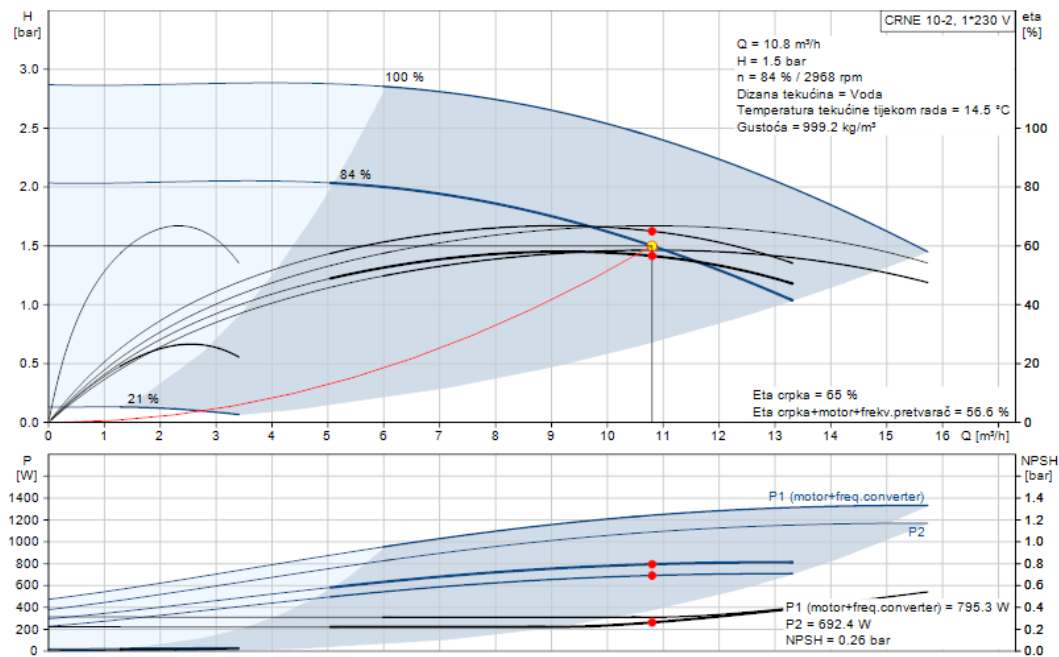


Slika 23. Radna karakteristika pumpe P₂

Pumpa P₃ služiti će za distribuciju vode od spremnika vode za injekcije do mjesta punjenja te vode u odgovarajuće pakiranje. Odabrana pumpa mora svladati pad tlaka na mehaničkom filtru veličine pora 0,1 μm u iznosu od 3,3 bara, uz koji su također uračunati lokalni i linijski gubici. Uz unos potrebnih parametara ($\vartheta_w = 14,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{izl} = 5 \text{ m}^3/\text{h}$ i $\Delta p = 3,4 \text{ bar}$) odabrana je višestupanjska, frekventno regulirana pumpa CRNE 5-5, izrađena od visokokvalitetnog nehrđajućeg čelika AISI 316. Radna karakteristika odabrane pumpe prikazana je na slici 24.

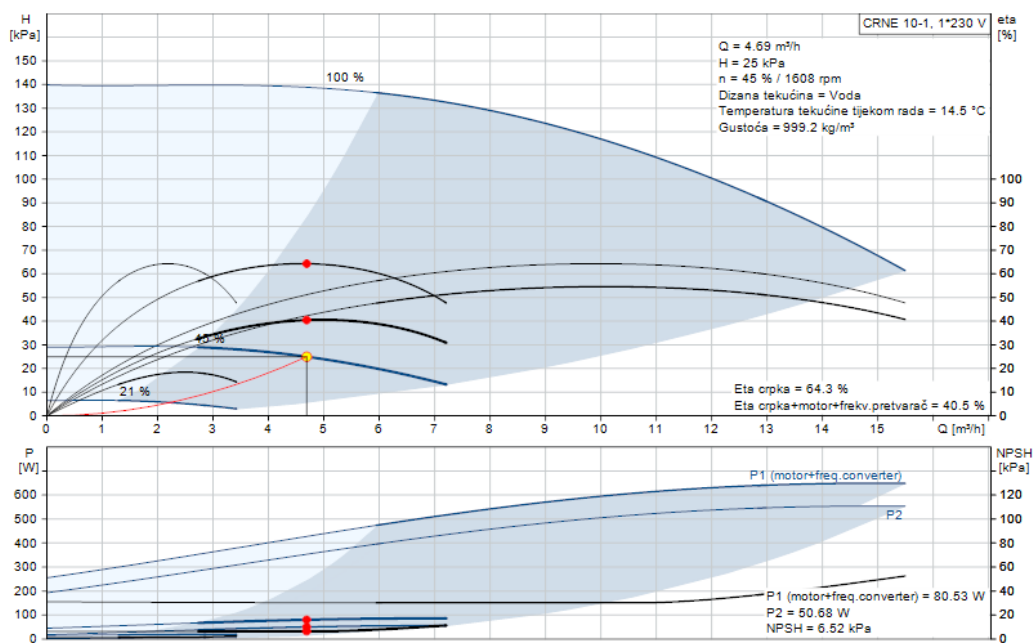
Slika 24. Radna karakteristika pumpe P₃

Pumpa P₄ koristit će se za transport vode iz spremnika umekšane vode kojom će se regenerirati ionska masa. Već je naglašeno kako se regeneracija ionske mase odvija u 3 stupnja – rahljenje ionske mase, unos 10 %-tne otopine NaCl i ispiranje ionske mase. Primjenom računalnog programa WAVE dobiveni su potrebni volumni protoci vode za svaki od navedenih procesa od kojih je najveći volumni protok za brzo ispiranje ionske mase pa će se s obzirom na njega odabrati i potrebna pumpa. Pumpa mora svladati pad tlaka za rahljenje ionske mase u iznosu od 1,5 bar, uz koji su također uračunati lokalni i linijski gubici. Uz unos potrebnih parametara ($\vartheta_w = 14,5 \text{ °C}$, $Q_{\text{isp_br}} = 10,8 \text{ m}^3/\text{h}$ i $\Delta p = 1,5 \text{ bar}$) odabrana je višestupanjska, frekventno regulirana pumpa CRNE 10-2, izrađena od visokokvalitetnog nehrđajućeg čelika AISI 316. Radna karakteristika odabrane pumpe prikazana je na slici 25.



Slika 25. Radna karakteristika pumpe P4

Pumpa P5 će se primjenjivati za punjenje spremnika vruće vode za sanitaciju. Odabrana pumpa mora svladati linijske i lokalne gubitke koji su procijenjeni na 25 kPa. Uz unos potrebnih parametara ($\vartheta_w = 14,5$ °C, $Q_{\text{san}} = 4,69$ m³/h i $\Delta p = 25$ kPa) odabrana je višestupanjska, frekventno regulirana pumpa CRNE 5-5, izrađena od visokokvalitetnog nehrđajućeg čelika AISI 316. Radna karakteristika odabrane pumpe prikazana je na slici 26.



Slika 26. Radna karakteristika pumpe P5

3.7. Sanitacija vrućom vodom

Membranski moduli RO sustava, kao i C-EDI uređaj moraju biti podvrgnuti postupku sanitacije. Kako bi se spriječila uporaba kemikalija, upotrebljava se sanitacija vrućom vodom (≈ 80 °C). Na taj način uklanjaju se nataložene otopljene tvari, kao i mikrobiološka onečišćenja. Ranije je rečeno kako će se dio vode iz spremnika vode za injekcije odvajati u drugi spremnik koji će služiti za pohranu vruće vode za sanitaciju. U tom spremniku nalazit će se električni grijač koji će zagrijavati vodu na potrebnu temperaturu.

Kako bi se odredila dimenzija spremnika potrebno je proračunati volumen tekućine koji se nalazi u cijevima i opremi (membranski modul prvog i drugog prolaza, UV reaktor, otplinjač, i C-EDI uređaj) kroz koje će strujati voda visoke temperature. Uz tlocrtni prikaz postrojenja dobio se potrebni volumen tekućine koji iznosi 120 L. Sada je moguće izračunati volumen spremnika koristeći sljedeći izraz:

$$V_{\text{vs}} = 1,2 \cdot V_{\text{tek}} = 144 \text{ L.} \quad (88)$$

gdje je V_{tek} volumen vode unutar cijevi i opreme koji su podvrgnuti postupku sanitacije vrućom vodom. Odabran je spremnik proizvođača Holloway America, volumena 200 L, izrađen od visokokvalitetnog nehrđajućeg čelika AISI 316 L.

Potrebno je odrediti toplinski učin električnog grijača za zagrijavanje vode koja se nalazi u spremniku. Važno je napomenuti kako će se zbog sigurnosti cijeli spremnik napuniti vodom usprkos tome što je proračunati volumen tekućine 120 L.

Toplina koju je potrebno predati vodi kako bi se zagrijala na 80 °C jednaka je:

$$Q_w = m_w \cdot c_{\text{pw}} \cdot (g_{\text{kon}} - g_{\text{poč}}), \quad (89)$$

gdje je c_{pw} srednji specifični toplinski kapacitet vode ($c_{\text{pw}} = 4,19$ kJ/(kg K)), g_{kon} je konačna temperatura vode (80 °C), $g_{\text{poč}}$ je početna temperatura vode, a m_w je masa vode koja je jednaka:

$$m_w = V_w \cdot \rho_w, \quad (90)$$

pri čemu je V_w volumen vode unutar spremnika ($0,2$ m³), a ρ_w je srednja gustoća voda ($\rho_w = 985,5$ kg/m³).

Proračun potrebnih vrijednosti:

- Masa vode koju je potrebno zagrijati (90), $m_w = 197,1$ kg
- Toplina koju je potrebno predati vodi (89), $Q_w = 54,1$ MJ

Uz željeno vrijeme zagrijavanja vode unutar spremnika $t_w = 15$ min, može se izračunati potrebna snaga električnog grijača:

$$P_w = \frac{Q_w}{t_w} \approx 60 \text{ kW.} \quad (91)$$

Odabire se prirubnički električni grijač (engl. *Flanged immersion heater*) proizvođača Thorne & Derrick, model FPF06024/60, snage 60 kW.

Važno je napomenuti kako će se zagrijavanje vode, kao i puštanje te vode za sanitaciju vršiti stupnjevito, kako ne bi došlo do pre naglog zagrijavanja cijevi i opreme. Postupak vruće sanitacije provodit će se tijekom noćnog perioda jer se tada ne koriste uređaji za proizvodnju vode za injekciju, a trajati će 1 h.

3.8. Prikaz utroška kemikalija

Iako su već ranije određene vrijednosti masenih protoka kemikalija (NaCl, NaOH i NaHSO₃) koje se koriste u procesu obrade vode, poželjno je prikazati njihov utrošak na dnevnoj, mjesečnoj i godišnjoj razini (na temelju 16 h kontinuiranog rada dnevno). U tablici 19. prikazane su navedene vrijednosti.

Tablica 19. Prikaz utroška kemikalija

Kemikalija	Dnevna potrošnja	Mjesečna potrošnja	Godišnja potrošnja
100 %-tni NaHSO ₃	0,23 kg	6,9 kg	84 kg
30%-tna otopina NaOH	1,46 L	43,8,5 L	532,9 L
100 %-tni NaCl	160,8 kg	4824 kg	58692 kg

3.9. Prikaz utroška energije

Nužno je prikazati i potrošnju energije, koja je ključan faktor za provjeru ekonomske isplativosti dimenzioniranog postrojenja. U proračunu utroška energije za ovo postrojenje će se pretežito razmatrati pumpe i električni grijač, iako su prisutni i drugi potrošači, kao što su mjerni uređaji i regulacijska upravljačka jedinica, ali se oni neće uzimati u obzir jer je ta energija zanemarivo mala u odnosu na primarne potrošače.

U sljedećoj tablici nalazi se snaga svih pumpi i električnog grijača.

Tablica 20. Prikaz snage primarnih potrošača

Pumpa P ₁	6,301 kW
Pumpa P ₂	6,274 kW
Pumpa P ₃	0,884 kW
Pumpa P ₄	0,795 kW
Pumpa P ₅	0,081 kW
Pumpa P ₆	0,022 kW
Pumpa P ₇	0,022 kW
Pumpa P ₈	0,24 kW
Električni grijač	60 kW

Ranije je rečeno kako će se voda za injekcije proizvoditi 16 h dnevno, odnosno u dvije smjene, dok će se proces sanitacije vrućom vodom provoditi 1 h dnevno tijekom noćnih sati dok nema proizvodnje. Tada se može proračunati dnevna potrošnja energije preko sljedećih izraza:

$$E_{p_uk} = 16 \cdot (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7 + P_8) = 233,9 \text{ kWh}, \quad (92)$$

$$E_{el_uk} = 1 \cdot P_{el} = 60 \text{ kWh}, \quad (93)$$

$$E_{uk} = E_{p_uk} + E_{el_uk} = 293,9 \text{ kWh}. \quad (94)$$

Poželjno je još prikazati specifični utrošak energije, odnosno utrošak energije po obrađenoj vodi. Dnevna količina vode koja se obradi jednaka je:

$$V_{uk} = 16 \cdot Q_{p_CEDI} \approx 80 \text{ m}^3. \quad (95)$$

Specifični utrošak energije na dnevnoj razini jednak je:

$$e_{uk} = \frac{E_{uk}}{V_{uk}} = 3,67 \text{ kWh/m}^3. \quad (96)$$

U sljedećoj tablici nalazi se potrošnja energije na razini dana, mjeseca i godine.

Tablica 21. Prikaz utroška energije

	Dnevna potrošnja	Mjesečna potrošnja	Godišnja potrošnja
Ukupna energija	293,9 kWh	8817 kWh	107274 kWh
Specifična energija	3,67 kWh/m ³		

4. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je predložiti tehnološko rješenje za pripremu vode za injekcije i dimenzionirati hibridni membranski sustav kapaciteta 5 m³/h za dobivanje vode koja je po kvaliteti jednaka ili bolja od kvalitete vode za injekcije dobivene postupkom destilacije. Voda za injekcije uglavnom se dobiva destilacijom pročišćene vode koju karakteriziraju prilično visoki troškovi energije. S obzirom na izmjene odabranih poglavlja Europske farmakopeje, voda za injekcije može se dobiti postupcima reverzne osmoze i elektrodeionizacije, u kombinaciji s potrebnim postupcima predobrade i naknadne obrade pri čemu je bitno voditi računa o zahtjevima postavljenim na kvalitetu vode za injekcije, a koji su dani unutar Europske farmakopeje.

Predloženo hibridno membransko postrojenje koje se sastoji od dva ionska izmjenjivača, mehaničkih filtara veličine pora 5 µm i 0,1 µm, dva UV reaktora, RO sustava u dva prolaza, C-EDI uređaja, vakuumnog otplinjača, doziranja kemikalija za uklanjanje klora i korekcije pH vrijednosti, svih potrebnih pumpi, armature, mjerne opreme i regulacijskog sustava, osigurava uspješno uklanjanje suspendiranih i otopljenih tvari te mikrobioloških onečišćenja u vodi koja se obrađuje. Time se ostvaruje željena kvaliteta voda za injekcije, odnosno može se reći kako je projektirano postrojenje ispunilo nametnuti zadatak. Također su odabrani spremnici koji služe za pohranu umekšane vode i vode za injekcije, kao i spremnik koji se koristi za sanitaciju vrućom vodom.

Na kraju su prikazane vrijednosti utroška energije i kemikalija na dnevnoj, mjesečnoj i godišnjoj razini, te je izrađena potrebna tehnička dokumentacija postrojenja – tehnološka shema i tlocrtni smještaj cjevovoda i opreme.

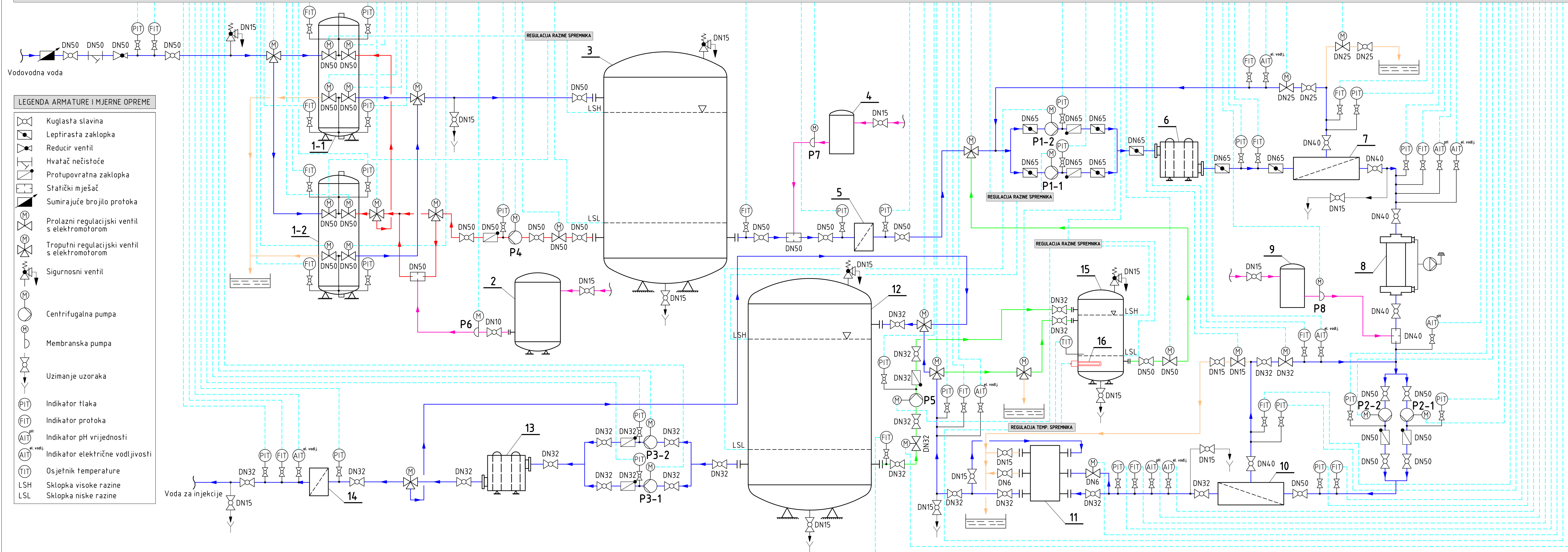
LITERATURA

- [1] H. Juretić, S. Dobrović, D. Ljubas, Podloge za predavanja iz kolegija Voda, gorivo i mazivo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2021.
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Water>; pristupljeno: 14.11.2022.
- [3] B. Čalija, D. Krajišnik, J. Milić, Water for pharmaceutical use – importance, types and quality requirements, Sveučilište u Beogradu – Farmaceutski fakultet, 2019.
- [4] V. Koharić, Mehaničke operacije, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1996.
- [5] Degrémont, Water treatment handbook, Degrémont, Paris, 1979.
- [6] M. Bilan, Projekt postrojenja za obradu sirove jezerske vode, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2017.
- [7] D. Dolar, Podloge za predavanja iz kolegija Molekulske separacije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018.
- [8] R. W. Baker, Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2004.
- [9] American Water Works Association, Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water, First Edition, Denver, 2005.
- [10] <http://dardel.info/IX/index.html>; pristupljeno: 14.11.2022.
- [11] <https://www.alfaauv.com/blog/uv-disinfection-system-water-treatment/>; pristupljeno: 14.11.2022.
- [12] <https://pcawater.com/en/technologies/disinfection/uv-filter>; pristupljeno: 14.11.2022.
- [13] <https://cwg.hr/proizvodi-za-obradu-vode/filteri/opis-rada-e-cell-celije>; pristupljeno: 14.11.2022
- [14] <https://www.elgalabwater.com/electrodeionization-edi>; pristupljeno: 14.11.2022.
- [15] DuPont, FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual, DuPont, 2022.
- [16] Y. Maeda, Roles of Sulfites in Reverse Osmosis (RO) Plants and Adverse Effects in RO Operation, MDPI, 2022.

PRILOZI

I. Tehnička dokumentacija

AUTOMATSKA REGULACIJA I NADZORNI SUSTAV



LEGENDA ARMATURE I MJERNE OPREME

- Kuglasta slavina
- Leptirasta zaklopka
- Reducir ventil
- Hvatač nečistoće
- Protupovratna zaklopka
- Statički mješač
- Sumirajuće brojilo protoka
- Prolazni regulacijski ventil s elektromotorom
- Troputni regulacijski ventil s elektromotorom
- Sigurnosni ventil
- Centrifugalna pumpa
- Membranska pumpa
- Uzimanje uzoraka
- Indikator tlaka
- Indikator protoka
- Indikator pH vrijednosti
- Indikator električne vodljivosti
- Osjetnik temperature
- Sklopka visoke razine
- Sklopka niske razine

LEGENDA CJEVOVODA I OSTALIH VODOVA

- Tok vode koja se obrađuje
- Tok vode za regeneraciju ionske mase
- Tok vode za sanitaciju vrućom vodom
- Tok kemikalija koje se doziraju
- Tok otpadne vode
- Električni kabel

LEGENDA OPREME

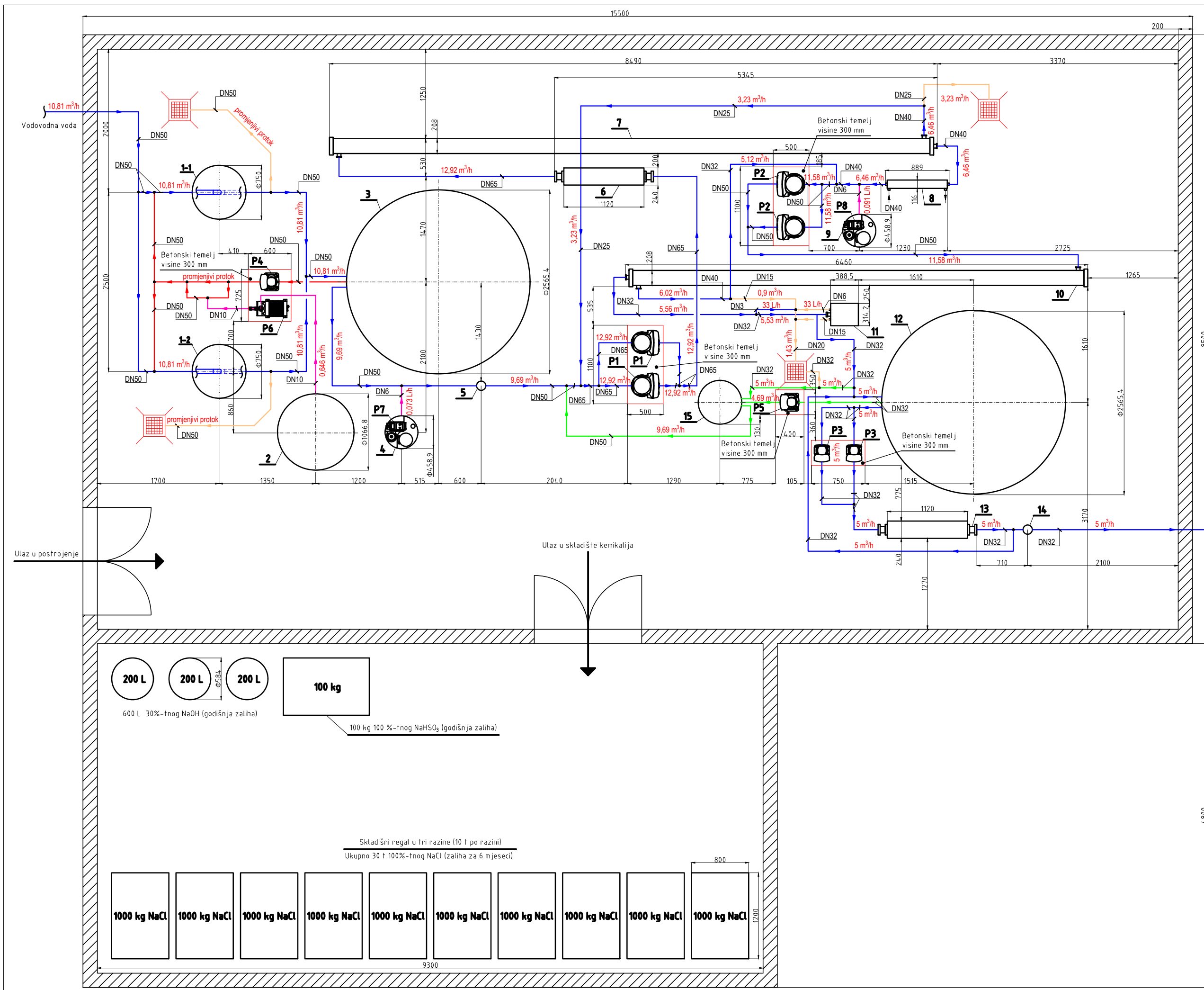
Poz.	Opis
1-1	Ionski izmjenjivač (ionska masa HPR 1100 Na, AmberLite)
1-2	
2	Spremnik za doziranje otopine NaCl, volumen 1000 L, Holloway America
3	Spremnik za umekšanu vodu, volumen 15 000 L, Holloway America
4	Spremnik za doziranje otopine NaHSO ₃ , volumen 60 L, Grundfos
5	Mehanički filtar, tip PPD 5-0, Critical Process Filtration
6	UV reaktor, tip E 10, WEDECO AG
7	Membranski modul prvog prolaza (x8 membrana, tip HSRO-390-FF, FilmTec)
8	Membranski vakuumski otplinjač, tip EXF-4x28, 3M Liqui-Cel
9	Spremnik za doziranje otopine NaOH, volumen 100 L, Grundfos
10	Membranski modul prvog prolaza (x6 membrana, tip HSRO-390-FF, FilmTec)
11	C-EDI uređaj, tip EXL 710-HTS, SnowPure Water Technologies
12	Spremnik vode za injekcije, volumen 15 000 L, Holloway America
13	UV reaktor, tip E 5, WEDECO AG
14	Mehanički filtar, tip PPC 10, Critical Process Filtration
15	Spremnik vruće vode za sanitaciju, volumen 200 L, Holloway America
16	Elektro grijač, tip PPF06024/60, P _{el} = 60 kW, Thorne & Derrick
P1-1	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-12, Grundfos
P1-2	
P2-1	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-12, Grundfos
P2-2	
P3-1	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 5-5, Grundfos
P3-2	
P4	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-2, Grundfos
P5	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-1, Grundfos
P6	Dozirna pumpa, tip DME 940-4, Grundfos
P7	Dozirna pumpa, tip DDC 6-10, Grundfos
P8	Dozirna pumpa, tip DDC 6-10, Grundfos

Napomena: svi mjerni uređaji priključeni su na cjevovod preko kuglaste slavine DN 15

Projektirao	Datum	Ime i prezime	Potpis
Razradio	27.11.2022.	Pavao Benčić, bacc. ing. mech.	
Crtao	27.11.2022.	Pavao Benčić, bacc. ing. mech.	
Pregledao	27.11.2022.	Izv. prof. dr. sc. Hrvorje Juretić	

Objekt: TEHNOLOŠKA SHEMA	Nacrtni broj: 1	Mjerilo:
	List/listova: 1/1	-





LEGENDA CJEVOVODA

- Tok vode koja se obrađuje
- Tok vode za regeneraciju ionske mase
- Tok vode za sanitaciju vrućom vodom
- Tok kemikalija koje se doziraju
- Tok otpadne vode

LEGENDA OPREME

Poz.	Opis
1-1 1-2	Ionski izmjenjivač (ionska masa HPR 1100 Na, AmberLite)
2	Spremnik za doziranje otopine NaCl, volumen 1000 L, Holloway America
3	Spremnik za omekšanu vodu, volumen 15 000 L, Holloway America
4	Spremnik za doziranje otopine NaHSO ₃ , volumen 60 L, Grundfos
5	Mehanički filtar, tip PPD 5-0, Critical Process Filtration
6	UV reaktor, tip E 10, WEDECO AG
7	Membranski modul prvog prolaza (x8 membrana, tip HSRO-390-FF, FilmTec)
8	Membranski vakuumski otplinjač, tip EXF-4x28, 3M Liqui-Cel
9	Spremnik za doziranje otopine NaOH, volumen 100 L, Grundfos
10	Membranski modul prvog prolaza (x6 membrana, tip HSRO-390-FF, FilmTec)
11	C-EDI uređaj, tip EXL 710-HTS, SnowPure Water Technologies
12	Spremnik vode za injekcije, volumen 15 000 L, Holloway America
13	UV reaktor, tip E 5, WEDECO AG
14	Mehanički filtar, tip PPC 10, Critical Process Filtration
15	Spremnik vruće vode za sanitaciju, volumen 200 L, Holloway America
P1-1 P1-2	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-12, Grundfos
P2-1 P2-2	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-12, Grundfos
P3-1 P3-2	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 5-5, Grundfos
P4	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-2, Grundfos
P5	Višestupanjska centrifugalna pumpa, tip CRNE 10-1, Grundfos
P6	Dozirna pumpa, tip DME 940-4, Grundfos
P7	Dozirna pumpa, tip DDC 6-10, Grundfos
P8	Dozirna pumpa, tip DDC 6-10, Grundfos

Napomena: sve palete u skladištu kemikalija su EPAL, standardne dimenzije 1200x800 mm, a bačva za 30%-tnu otopinu NaOH je Φ 584x876 mm

	Datum	Ime i prezime	Potpis
Projektirao	27.11.2022.	Pavao Benčić, bacc. ing. mech.	
Razradio	27.11.2022.	Pavao Benčić, bacc. ing. mech.	
Crtao	27.11.2022.	Pavao Benčić, bacc. ing. mech.	
Pregledao	27.11.2022.	Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić	



Objekt:	SMJEŠTAJ POSTROJENJA	Nacrtni broj: 2	Mjerilo: 1:50
		List/listova: 1/1	