



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ



ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ОТПАДНЕ ВОДЕ  
ИЗ ПРОЦЕСА ПРОИЗВОДЊЕ БИОЕТАНОЛА  
МИКРОФИЛТРАЦИЈОМ

Докторска дисертација

Ментори:  
Проф. др Марина Шћибан  
Доц. др Александар Јокић

Кандидат:  
Дипл. инж. Весна Васић

Нови Сад, 2013. године

## **ЗАХВАЛНИЦА**

*Најсрдачније се захваљујем мојим менторима: проф. др Марини Шћибан и доц. др Александру Јокићу, на указаној помоћи, поверењу и саветима које су ми пружали током израде докторске дисертације.*

*Велику захвалност дугујем мојој породици, а посебно мојој ћерки Бранислави и мом супругу Милану, на стрпљењу, подршци и љубави коју су ми пружили током израде дисертације.*

*Такође бих се захвалила свим мојим колегама и пријатељима који су имали разумевања и стрпљења за мене током израде дисертације.*

*"Ko види црк, тај види и ње"*  
Владика Николај Велимировић

---

**САДРЖАЈ**

<b>1. УВОД И ЦИЉ РАДА</b> .....	3
<b>2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА</b> .....	7
<b>2.1. Карактеризација цибре</b> .....	7
<b>2.2. Примена цибре и њена обрада</b> .....	10
2.2.1. Цибра као сточна храна .....	10
2.2.2. Цибра као ђубриво .....	12
2.2.3. Цибра као подлога за добијање микробне биомасе .....	13
2.2.4. Рецикулација цибре у производни процес .....	14
2.2.5. Анаеробна и аеробна биодеградација цибре .....	15
<b>2.3. Мембрански сепарациони процеси</b> .....	17
2.3.1. Подела мембранских сепарационих процеса .....	18
2.3.2. Карактеризација мембранских сепарационих процеса .....	21
2.3.3. Концентрациона поларизација и запрљаност мембрана .....	22
2.3.4. Поступци за побољшање флукса пермеата .....	25
<b>2.4. Микрофилтрација</b> .....	27
<b>2.5. Поступак одзивне површине</b> .....	30
<b>2.6. Примена мембрана за обраду цибре</b> .....	32
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b> .....	37
<b>3.1. Материјал</b> .....	37
<b>3.2. Апаратура и експериментални поступак</b> .....	37
3.2.1. Апаратура за микрофилтрацију .....	37
3.2.2. Експериментални поступак процеса микрофилтрације .....	38
3.2.3. Апаратура за ултрафилтрацију .....	40
3.2.4. Експериментални поступак процеса ултрафилтрације .....	40
<b>3.3. Експериментални план и обрада података</b> .....	40
<b>3.4. Методе анализе отпадне воде, пермеата и ретентата</b> .....	43
<b>4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА</b> .....	47
<b>4.1. Анализа цибре</b> .....	47

<b>4.2. Избор мембране за микрофилтрацију</b> .....	49
<b>4.3. Утицај оперативних параметара на флуks пермеата</b> .....	53
4.3.1. Утицај оперативних параметара на флуks пермеата у системима са и без присуства статичког мешача.....	53
4.3.2. Утицај статичког мешача на пораст флуksа пермеата .....	64
4.3.3. Утицај статичког мешача на специфичну потрошњу енергије .....	65
4.3.4. Оптимизација процеса микрофилтрације скробне цибре .....	67
<b>4.4. Утицај оперативних параметара на ефикасност пречишћавања цибре</b> .....	69
4.4.1. Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибре у системима са и без присуства статичког мешача .....	69
4.4.2. Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у системима са и без присуства статичког мешача .....	73
<b>4.5. Поређење ефикасности микрофилтрације и других процеса сепарације</b> ....	77
4.5.1. Поређење ефикасности микрофилтрације и ултрафилтрације .....	77
4.5.2. Поређење ефикасности микрофилтрације и центрифугирања .....	78
<b>5. ЗАКЉУЧАК</b> .....	83
<b>6. ЛИТЕРАТУРА</b> .....	86
<b>ПРИЛОГ</b> .....	95

## 1. УВОД И ЦИЉ РАДА

Производња биогорива, а нарочито биоетанола, у свету је нагло порасла у последњих неколико деценија. Развој индустрије, пораст броја становништва и све већа цена нафте доводе до пораста потрошње и потребе за енергијом, као и до драматичног загађења животне средине. Све ово довело је до раскорака између енергетских потреба и немогућности задовољавања истих из ограничених фосилних извора енергије. Поред тога што су им количине ограничене, фосилна горива (гас, нафта, угаљ) сагоревањем емитују у атмосферу многе штетне продукте као што су: угљенмоноксид (CO), угљендиоксид (CO<sub>2</sub>) сумпордиоксид (SO<sub>2</sub>), азотне оксиде итд. Због тога се данас акценат ставља на развијање обновљивих извора енергије, који ће задовољити потребе за енергијом и допринети заштити животне средине смањењем емисије штетних продуката. Биомаса као највећи обновљиви извор енергије може да задовољи велики део светских потреба за енергијом. Биомаса се дефинише као биоразградиви делови производа, отпада или остатака из пољопривреде, шумски отпад и отпад сродних индустрија, као и биоразградиви делови индустријског и градског отпада, према директиви EU 2003/30/EC.

Интересовање за биоетанол као гориво је нарочито порасло последњих година у транспортном сектору. Један од разлога је то што биоетанол има позитиван енергетски биланс, што значи да је енергија коју има једна тона етанола већа од енергије која је потребна да се она произведе (*Заварго и сар., 2008*). Употребом биоетанола као горива или замене дела бензина за моторна возила, обезбеђује се смањење емисије штетних гасова и омогућава потпуније сагоревање компонената бензина.

За производњу биоетанола могу се користити све сировине које садрже шећере које квасац може да ферментише, или оне које садрже полисахариде који се одговарајућим поступцима могу разградити до шећера које квасац може да метаболише. Ове сировине могу се поделити у три групе: шећерне сировине (меласа, шећерна репа, шећерна трска итд.), скробне сировине (кукуруз, пшеница, јечам, пиринач, кромпир итд.) и лигноцелулозне сировине (дрво, слама, кукурузовина итд.). Шећерне сировине се могу директно ферментацијом превести у биоетанол, док се скробне и лигноцелулозне сировине претходно морају превести у облик који је доступан квасцима. Приликом избора сировине важно је имати у виду да она треба да буде јефтина, доступна и да даје жељени принос етанола. Цена и доступност сировина зависи од географског подручја, климатских услова као и од услова пољопривредне производње и може да варира од сезоне до сезоне. У последњих

неколико година акценат се ставља на испитивање лигноцелулозних материјала које се сматрају веома перспективном сировином. Међутим, данас се у индустрији биоетанола најчешће користе шећерне и скробне сировине јер су и даље економски исплативије од лигноцелулозних. За разлику од скробних и шећерних сировина које се користе за исхрану људи и животиња и за чију производњу је потребно обезбедити и припремити земљиште, лигноцелулозна биомаса не захтева припрему земље за производњу и не користи се директно у исхрани људи. Међутим, највеће ограничење у коришћењу ове сировине јесте њена сложена структура која захтева комплексан предтретман, што поскупљује производни процес добијања биоетанола.

Највећи светски произвођачи биоетанола су Сједињене Америчке Државе и Бразил. Кина, Индија и Канада су такође међу водећим земљама у овој области. У Европи се издвајају Француска, Немачка и Шпанија. Бразил и Индија своју производњу базирају углавном на шећерним сировинама (шећерна репа и шећерна трска), док САД, Кина и Канада за производњу биоетанола користе сировине на бази скроба, у првом реду кукуруз и пшеницу. Највећа количина биоетанола у Европи производи се из житарица и шећерне репе. У нашој земљи производња биоетанола се базира на меласи (50%) и житарицама (50%). У Србији постоји 10 постројења за производњу биоетанола (*Moјović et al., 2007*).

Оно што је перспектива у Србији јесте производња биоетанола из скробних сировина, с обзиром да је већи део плодног земљишта засејан житарицама. Ово се нарочито односи на кукуруз чији принос премашује домаће потребе, па се осим за исхрану он може користити и за добијање биоетанола. Остале сировине погодне за производњу биоетанола, а за које постоји потенцијал у нашој земљи су тритикале, кромпир и сирак.

Индустрија биоетанола спада у једну од индустрија великих загађивача животне средине. Током производње биоетанола добијају се велике количине отпадних производа чија прерада и даља употреба представљају предмет проучавања широм света. Количина и састав ових производа варирају у зависности од врсте сировине употребљене за производњу биоетанола и начина њеног предтретмана као и од различитих аспеката производног процеса. Главни отпадни производи у производњи биоетанола су цибра и угљендиоксид ( $\text{CO}_2$ ). Цибра представља течни остатак који настаје након одвајања етанола из ферментационе смеше дестилацијом. Она има ниску рН вредност, велику количину суспендованих честица и високу концентрацију органских материја која се одражава великим вредностима хемијске потрошње кисеоника (ХПК) и биолошке потрошње кисеоника (БПК). Као таква цибра представља један од најзагађенијих производа прехранбене индустрије и не сме се испуштати у животну средину без предходног пречишћавања. Последице које би могло да изазове испуштање необрађене цибре у реципијент су веома озбиљне и

представљају један од основних проблема у борби за заштиту животне средине. На сваки литар произведеног алкохола настане око 10-15 литара џибре. Оваква продукција џибре представља значајну баријеру даљем развоју индустрије биоетанола, нарочито у Србији где се отпадни токови у већини случајева не искоришћавају на погодан начин. Због свега овога као и због увођења концепта одрживог развоја и нулте емисије потребно је предузети све мере да се искоришћење свих отпадних токова изврши на најефикаснији и најекономичнији начин, уз употребу што мање количине енергије.

Циљ овог рада је да се испита примена „cross-flow“ микрофилтрације за обраду џибре и утицај оперативних параметара (pH, трансмембрански притисак и проток) на флуks пермеата и ефикасност пречишћавања у систему са и без присуства статичког мешача. Пермеати и ретентати добијени након микрофилтрације, анализирани су у циљу сагледавања њиховог састава и могућности даље примене, односно обраде. Такође, извршено је поређење процеса микрофилтрације са другим процесима сепарације (ултрафилтрација и центрифугирање).





## 2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСТРАЖИВАЊА

### 2.1. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЦИБРЕ

Цибра представља отпадну воду из процеса производње биоетанола. Било да се биоетанол производи из скробних, шећерних или лигноцелулозних сировина, резултат је продукција значајне количине цибре, која је веома загађена и има велико органско оптерећење. Као што је напоменуто, запремина и састав цибре варирају у зависности од сировине која је коришћена за производњу биоетанола као и од различитих аспеката производног процеса. Мешање цибре са другим водама као што су: вода која се користи за прање ферментора, вода за хлађење или загревање такође утиче на њен састав и количину. Мешање цибре са мање загађеним водама доводи до смањења концентрације загађујућих материја, али и до повећања укупне запремине отпадне воде. То не може бити решење за загађење околине с обзиром да се иста количина загађујућих материја садржи и у цибри и у збирној отпадној води. Стога би мешање других, мање загађених отпадних вода са цибром требало избегавати.

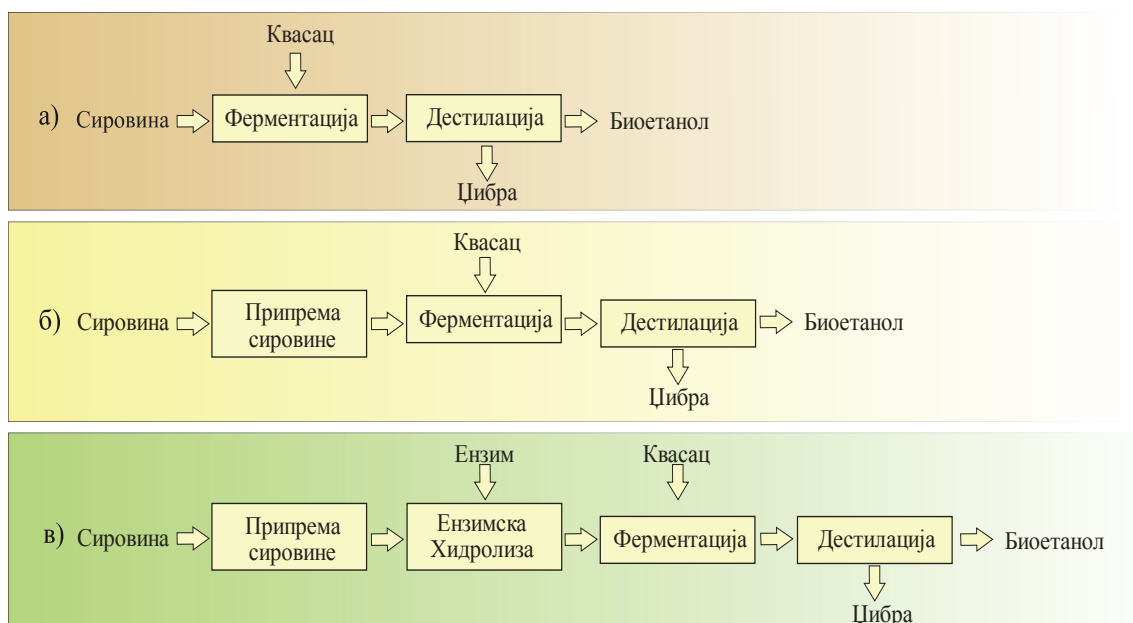
Цибра садржи велику количину суспендованих честица, има велике вредности ХПК, БПК<sub>5</sub> и ниску рН вредност. Поред тога цибра има и велику вредност односа БПК<sub>5</sub>/ХПК, који представља показатељ биоразградивости органских материја у отпадној води. Она садржи компоненте које потичу из сировине која је коришћена за добијање биоетанола, деградиране ћелије квасца, као и њихове метаболите. У цибри се налазе и велике количине неорганских материја, као што су: азот, калијум, фосфати и сулфати (*Mohana et al., 2009*).

Цибра добијена од скробних сировина садржи више суспендованих честица у односу на шећерну цибру и ону добијену од лигноцелулозних сировина, због присуства делова зрна житарица заосталих након ферментације. Скробна цибра садржи и велике количине фосфора и укупног азота што се може објаснити високим садржајем протеина у скробним сировинама. Такође, она садржи једињења која имају велику нутритивну вредност јер садрже витамине (нарочито Б групе), протеине и минералне компоненте (*Krzywonos et al., 2009*). *Krzywonos* и сарадници (*2009*), поредили су садржај минералних компоненти у цибрама добијеним од јечма и пшенице. Утврђено је, да јечмена цибра садржи више калцијума, гвожђа и натријума у односу на пшеничну цибру. Пређењем састава јечмене и пшеничне цибре, у погледу садржаја органских једињења, *Mustafa* и сарадници (*1999*) нашли су да се значајне количине глутаминске киселине и пролина налазе у обе испитиване цибре. Међутим, јечмена цибра садржи више аргинина, изолеуцина, леуцина, лизина, метионина, треонина, валина, цистина и серина, док у пшеничној цибри има

више хистидина, аланина и глутаминске киселине. На основу аминокиселинског састава, закључено је да јечмена цибра има много већу нутритивну вредност од пшеничне цибре.

Оно што карактерише меласну цибру, јесте присуство обојених компоненти које доприносе њеној тамној боји. Неке од њих су: феноли (танинска и фуминска киселина) који потичу од сировине, меланоидини настали у току Maillard-ове реакције шећера са протеинима, фурфурали настали у току киселинске хидролизе и карамели. *Wilkie* и сарадници (2000) су приказали састав различитих цибри добијених из шећерних сировина (меласа шећерне трске, меласа шећерне репе, сок шећерне трске). Утврдили су да меласне цибре имају највећу вредност ХПК и БПК<sub>5</sub>, као и висок садржај калијума, фосфора и сулфата док цибра добијена употребом сока од шећерне трске има ниже вредности ХПК и БПК<sub>5</sub>. Високе вредности ХПК и БПК<sub>5</sub> у меласним цибрама објашњавају се тиме што, након упаравања сока од шећерне трске и шећерне репе, и кристализације шећера долази до пораста количине неферментабилних органских материја које заостају у меласи, а касније и у цибри. Сличне резултате добили су *Продановић* и сарадници. (2011), испитивањем цибри од екстракционог сока, ретког и густог сока шећерне репе и меласе.

На слици 2.1. дат је шематски приказ процеса производње биоетанола из различитих сировина.



Слика 2.1. Шематски приказ процеса производње биоетанола из: а) шећерних сировина, б) скробних сировина и в) лигноцелулозних сировина

Упоредне карактеристике цибри добијених од различитих сировина за производњу биоетанола приказане су у Табели 2.1.

Табела 2.1. Упоредне карактеристике цибри из различитих сировина за производњу биоетанола

Сировина	БПК <sub>5</sub> (g/l)	ХПК (g/l)	Укупни азот (mg/l)	Укупни фосфор (mg/l)	pH
Пшеница <sup>a</sup>	~90	~90	550	170	4,6
Јечам <sup>a</sup>	83,0	97,0	600	nd*	3,9
Меласа шећерне репе <sup>b</sup>	44,9	91,1	3569	163	5,35
Меласа шећерне трске <sup>b</sup>	39,0	84,3	1229	187	4,46
Целулозне сировине <sup>b</sup>	27,6	63,1	2787	28	5,35

<sup>a</sup> Krzywonos et al., 2009, <sup>b</sup> Wilkie et al., 2000, \* није дефинисано

Присуство органских једињења у цибри, истраживано је од стране неколико научника. Dowd и сарадници (1993; 1994), испитивали су присуство органских једињења мале молекулске масе у различитим цибрама (од меласе шећерне трске, слатке сурутке, кукуруза). Резултати су показали да су главне компоненте меласне цибре: млечна киселина, сирћетна киселина, глицерол и етанол. Амино киселине су нађене у трговима у свим цибрама док се у кукурузној цибри налазе значајне количине аланина и пролина.

Тешки метали као што су хром, бакар, никл и цинк могу се наћи у ефлуентима из различитих постројења за производњу биоетанола. Ови метали се нарочито могу наћи у цибри насталој употребом лигноцелулозних сировина за добијање биоетанола. Иако се процесна опрема која се користи приликом предтретмана сировине израђује од легура које су отпорне на корозију како би издржале високе температуре и ниске pH вредности под којима се врши хидролиза, тешки метали који се налазе у овим легурама ипак могу да пређу у сировину током хидролизе, па се тако могу наћи и у цибри. У неким случајевима присуство тешких метала је карактеристика процеса, као на пример у цибри од малина и вишања. Наиме, ову цибру карактеришу високе концентрације бакра (>150 mg/l) које су последица додавања CuSO<sub>4</sub> у циљу везивања цијанида из сировине, а како би се задовољили стандарди квалитета крајњег производа (Wilkie et al., 2000). Специфичне органске компоненте као што су деривати фенола и фурфурала су карактеристични за лигноцелулозне цибре, мада ретко доспевају у њих. Ове компоненте настају у

процесу претходне обраде и најчешће се одмах након њеног завршетка уклањају, јер делују инхибиторно на процесе ферментације који следе.

Поред тога што се може употребити за различите намене (с обзиром на нутритивну вредност коју има), цибра је велики загађивач животне средине. Последице које може да изазове испуштање непречишћене цибре у околину су веома штетне и могу негативно утицати на живи свет. *Mohana* и сарадници (2009), истичу да обојене компоненте које се налазе у цибри могу да спрече продирање сунчеве светлости у реке, језера или лагуне чиме се угрожава живот водних организама. Такође, присуство велике количине органских материја и висока концентрација азота и фосфата у отпадној води могу да доведу до еутрофикације природних вода (*Kumar et al.*, 1997). Утицај присуства отпадне воде из постројења за производњу биоетанола на различите врсте слатководних риба истраживали су многи научници. *Ramakritinan* и сарадници (2005) су испитали утицај цибре на угљенохидратни метаболизам риба из рода *Cyprinus carpio* и утврдили да њеним присуством у води долази до дисфункције респираторног система код риба. *Kumar* и *Gopal* (2001) су утврдили хематолошке промене код риба *Channa punctatus* које су биле изложене присуству цибре у њиховом станишту.

У случају неконтролисаног испуштања цибре на земљиште може доћи до контаминације и закишељавања тла (услед ниске рН вредности коју она има), што негативно утиче на вегетацију. Испуштањем необрађене цибре на земљиште може се инхибирати клијање зрна и раст биљака, а може доћи и до смањења активности ензима као што су алкалне фосфатазе и АТФ-азе. Такође, може доћи до озбиљног нарушавања квалитета подземне воде променом њених физичкохемијских својстава као што су боја, рН, електрична проводљивост итд. Микроорганизми који се налазе у земљишту представљају његове есенцијалне компоненте и укључени су у регулацију различитих процеса обнављања хранљивих материја тла. Било какав поремећај активности ових микроорганизама може утицати на продуктивност земљишта с обзиром да су они индикатори његове плодности (*Mohana et al.*, 2009).

Узимајући у обзир све горе наведено, јасно је да се овако загађена отпадна вода не сме испуштати у реципијент без предходног пречишћавања.

## **2.2. ПРИМЕНА ЦИБРЕ И ЊЕНА ОБРАДА**

### **2.2.1. Цибра као сточна храна**

Примена цибре је разноврсна, она се може користити за исхрану стоке, као ђубриво, као микробиолошка подлога, као замена дела технолошке воде у процесу

укомљавања сировина итд. Цибра која се користи као сточна храна углавном се користи као извор протеина и енергије, а није занемарљив ни удео витамина и минерала (*Заварго и сар., 2008*). За исхрану стоке може се користити: свежа, угушћена и сува цибра. Највећу нутритивну вредност има непрерађена свежа цибра добијена од скробних сировина. Међутим, она има и озбиљан недостатак, што се не може складиштити на дужи временски период, јер је подложна кварењу. Такође, проблем је и њен транспорт, због великог садржаја воде коју има у свом саставу. То значи, да би се она морала употребити за исхрану стоке убрзо након њене производње, што је могуће једино ако се фарме животиња налазе у непосредној близини фабрике за производњу биоетанола. Најбоље решење би била интеграција малих фабрика са фармама животиња, које би могле да искористе сву произведену цибру. Угушћивање и сушење су процеси који помажу очувању нутритивне вредности и продужавају трајност цибре. Цибра добијена након издвајања биоетанола из ферментационе смеше обично се центрифугирањем раздваја на две фракције: течну цибру и влажан талог, при чему се део течне фракције враћа у процес укомљавања зрна, а преостали део се концентрише упаравањем и добија се концентровани сируп. Влажни талог, концентровани сируп или њихова смеша, могу се користити као сточна храна. Међутим, обично се ова смеша суши и добија се сува цибра или како се у иностраној литератури назива, DDGS (Dried Distillers Grains with Solubles). На овај начин се добија производ који је стабилан и може се складиштити дужи временски период (*Kim et al., 2008*). Испитивање састава суве цибре од великог је значаја за индустрију која производи храну за животиње. *Kim* и сарадници (2008) су испитивали хранљиву вредност (сварљивост, укупне сварљиве хранљиве материје, енергетску вредност, аминокиселински и минерални састав), као и састав суве цибре, влажног талоба и течне фракције кукурузне цибре. Анализом је утврђено да сува цибра садржи 88,8% суве материје, од чега 21,2% чине укупни глукани (16% целулоза и 5,2% скроб), 13,5% ксилан и арабинан а остало сирови протеини (24,9%), сирова уља (11,6%), водени екстрактиви (24,7%) и пепео (4,5%). Анализом нутритивног састава добијени су слични резултати за садржај протеина, уља и пепела, док је садржај укупних угљених хидрата (53,5%) био знатно већи у односу на вредност добијену анализом угљених хидрата суве цибре (целулоза, скроб, ксилан и арабинан) (34,7%). Анализом водених екстрактива утврђено је да се они састоје од заосталих моно- и олиго- сахара, органских киселина као што су ћилибарна и млечна киселина и глицерола и бутандиола. Анализом влажног талоба добијени су слични резултати за састав глукана, док је садржај ксилана и арабинана два пута већи него у сувој цибри. Сирови протеини чине 36,6% суве материје влажног талоба. Анализом течне цибре утврђено је да она садржи 92,3% воде. Највећи део суве материје чине: глукан, глицерол и млечна киселина. Захваљујући великом садржају воде и пуферском капацитету течну цибру је могуће рециркулисати у процес и

користити је за припрему сировине за ферментацију, што знатно смањује количину воде неопходну у фази предтретмана сировине за производњу биоетанола.

Од састава суве цибре (DDGS) зависи тржишна вредност овог производа, што директно утиче на економичност производње биоетанола. Протеини чине најважнији, али и најскупљи састојак сточне хране, па било какве варијације у протеинском саставу цибре могу утицати на њену цену као и репродуктивност животиња које се њоме хране. Варијације у саставу последица су различитих фактора које је неопходно испитати, да би се цибра искористила на најефикаснији и најјекономичнији начин. *Valyea* и сарадници (2004) су испитали везу између састава кукуруза, као сировине за производњу биоетанола, и добијене суве цибре. На основу добијених резултата утврђено је да нема значајне корелације између количине компонената у кукурузу и сувој цибри, односно варијације у саставу суве цибре нису повезане са варијацијама у саставу кукуруза као полазне сировине, па се претпоставља да састав суве цибре у овом случају зависи од услова производног процеса (ефикасности ферментације, температуре сушења итд.).

### 2.2.2. Цибра као ђубриво

Цибра се може користити као ђубриво и то, директно за ђубрење земљишта или за производњу органског ђубрива мешањем са крављим фецесом. Као што је претходно напоменуто, приликом ђубрења се мора бити опрезан, да не би дошло до нежељених последица по околину. Не препоручује се директна употреба цибре на земљиште које има велике бразде, јер она може да се задржи у њима и доведе до загађења тла. Основни недостатак оваквог начина примене цибре јесте ослобађање непријатних мириса у околину (*Krzywonos et al., 2009*). Непријатан мирис који цибра има потиче од скатола, индола и других сумпорних једињења.

За ђубрење земљишта могу се користити и продукти настали спаљивањем цибре, чиме се знатно смањују негативни ефекти који настају услед директне употребе цибре као ђубрива. Истраживање које су спровели *Mahimairaja* и *Bolan, (2004)* указује на то да употреба веће количине меласне цибре ( $>250 \text{ m}^3/\text{ha}$ ) негативно утиче на раст усева и плодност земљишта, док се мањим количинама ( $<125 \text{ m}^3/\text{ha}$ ) значајно побољшава клијање, раст и принос усева који се узгајају на сувим земљиштима. Такође је утврђено, да је заједничка примена отпадних токова из дестилерије и органских додатака (на пример ђубриво са фарми, биокомпост) веома погодна за употребу на сувом земљишту. Нађено је да се велике количине растворљивих соли спирају са кречњачких и алкалних земљишта третираних цибром. Нарочито је велика количина натријума који се спира из јако алкалних земљишта, што доприноси побољшању његових карактеристика. *Das* и сарадници

(2010), су испитали употребу анаеробно обрађене меласне цибре за побољшање карактеристика киселих земљишта и повећање приноса пиринча који се узгаја на оваквом тлу. Утврђено је да се најбољи резултати постижу уколико се на земљиште расприши отпадна вода у количинама од 120 m<sup>3</sup>/ha. Оваквом применом, повећан је принос пиринча и побољшано је усвајање хранљивих материја из земљишта. Слична испитивања извршили су *Karanam* и *Joshi* (2010), и закључили да употреба анаеробно обрађене цибре, уз одговарајуће разблажење, представља прихватљиво решење за ђубрење земљишта. На овај начин се не обезбеђују само нутријенти потребни усевима, већ се на економичан и еколошки начин врши одлагање цибре.

### 2.2.3. Цибра као подлога за добијање микробне биомасе

Захваљујући свом саставу, меласна цибра може да се користи за култивацију микробне биомасе богате протеинима (једноћелијски протеини). Као производни микроорганизми углавном се користе квасци из различитих родова (*Candida*, *Hansenula*, *Geotrichum*, *Torulopsis*). *Wilkie* и сарадници (2000) су дали приказ различитих резултата добијених применом чистих или мешовитих култура поменутих квасаца и неких плесни. Утврђено је да се на цибри добијеној од шећерне трске успешно могу култивисати мешовите и чисте културе различитих плесни (*Aspergillus niger*, *Penicillium fellutanum* и *Mucor hiemalis*). На меласној цибри добијеној од шећерне репе, успешно се врши пропација мешовите културе *Trichosporon* и *Candida*. Такође, ова цибра се успешно користи за култивацију квасаца из рода *Hansenula*, при чему се добија биомаса богата аминокиселинама. *Mitra* и сарадници (2012) су испитали примену гљиве *Mucor circinelloides* за адсорпцију односно асимилацију масти и нутријената из течне цибре и добијање биомасе богате липидима и протеинима. На овај начин значајно се смањује органско оптерећење и количина суспендованих честица у течној цибри. Поред квасаца, испитивана је могућност умножавања мешовите бактеријске културе на меласној цибри. Такође, испитивана је и могућност умножавања мешовитих култура квасаца и бактерија. Након ферментације, садржај органске материје у отпадној ферментисаној подлози, у оба случаја, смањен је за преко 90%. И поред предности савременијих поступака за производњу микробне биомасе на меласној цибри, код нас се за сада као производни микроорганизам користи само квасац из рода *Candida*, јер је подробно испитан у исхрани животиња. Коришћење других микроорганизма, поготово бактерија, мора се детаљно испитати јер је познато да и непатогене бактерије под одређеним условима могу постати патогене. Биомаса квасаца која се производи на меласној цибри је богата беланчевинама, витаминима и другим факторима раста, па се након сушења користи као компонента сточне хране (*Заварго и сар.*, 2008).



Џибра се може користити и као подлога за добијање органских киселина које се користе у прехранбеној индустрији. *West (2011)* је испитао могућност употребе течне џибре као подлоге за производњу јабучне киселине помоћу различитих врста плесни *Aspergillus*. Највећи принос остварен је употребом врсте *Aspergillus niger* АТСС 9142. На овакав начин може се добити јабучна киселина као вредан прехранбени производ. Такође, *Ђукић-Ђуковић* и сарадници (2012) су испитали употребу скробне џибре за производњу млечне киселине и микробне биомасе помоћу бактерија млечне киселине *Lactobacillus rhamnosus* АТСС 7469 имобилисане на зеолиту. Џибра је коришћена као подлога без додатка суплемената као што су минерали или азот. Максимална продуктивност била је 1,69 g/l, са максималном концентрацијом млечне киселине од 42,19 g/l. Овако добијени резултати указују на то да се зеолит може користити као ефикасан носач за имобилизацију бактерија млечне киселине, у процесу киселинске ферментације течне џибре.

#### 2.2.4 Рецикулација џибре у производни процес

Џибра настала током процеса производње биоетанола може се рецикулисати у производни процес чиме се значајно смањује запремина ефлуента и потрошња воде потребне за припрему сировина за ферментацију. *Bialas* и сарадници (2010) су испитали утицај рецикулације скробне џибре на принос етанола. Процес ошећерења и ферментације извођен је симултано уз употребу квасца *Saccharomyces cerevisiae* и смеше хидролитичких ензима скроба. Резултати су показали да рецикулацијом џибре не долази до промене у приносу етанола чак ни када је 75% воде замењено џибром. *Mohagheghi* и *Schell (2010)* су такође испитали могућност рецикулације џибре у процес производње биоетанола. Процес ферментације лигноцелулозне сировине до биоетанола вршен је помоћу бактерија *Zygomonas mobilis 8b*. Изведене су три ферментације у серији, при различитим почетним концентрацијама шећера, заменом 10% или 25% воде џибром. Утврђено је да се при мањим концентрацијама шећера и са 10% рецикулисане џибре принос етанола незнатно мења, док се са порастом концентрације шећера и количином рецикулисане џибре принос постепено смањивао.

Током истраживања које су спровели *Пејун* и сарадници (2002) испитана је могућност враћања бистре скробне џибре у процес укомљавања. Укомљавање је извођено са 0, 10, 20 и 30% бистре џибре. Циљ рада је такође био да се враћање џибре понови најмање шест пута. На овај начин требало би да се добију одговори да ли ће враћање џибре више пута у процес укомљавања утицати на технолошке параметре и на активност производног микроорганизама. У узорку без додавања џибре остварен је принос етанола од 97,96%, док додатком бистре џибре принос

етанола расте и достиже вредност већу од 100%, у односу на теоријски принос. Оваква истраживања од великог су значаја, како са становишта заштите животне средине због смањења запремине отпадне воде, тако и са економског аспекта.

### 2.2.5. Анаеробна и аеробна биодеградација цибре

Хемијски састав цибре указује на то да је она у великој мери биоразградива, па се аеробни и анаеробни биолошки процеси могу успешно користити за њено пречишћавање. Последњих година, многи научници бавили су се овом проблематиком и велики број радова је објављен на тему анаеробне обраде отпадне воде из дестилерија. *Wilkie* и сарадници (2000) су дали преглед различитих радова који објашњавају улогу анаеробне дигестије приликом обраде цибре. Поред тога што се на овај начин у великој мери смањује загађење отпадне воде, добија се и биогаз који се може употребити као гориво у постројењу за производњу биоетанола. *Akunna* и *Clark* (2000) су испитали ефикасност анаеробног третмана отпадне воде настале након производње вискија. Процент уклањања БПК и ХПК био је 80 – 92% и 90 – 96% редом. *Wolmarans* и *de Villiers*, (2002) приказали су могућност анаеробне обраде отпадне воде од производње алкохола од грозња, у дигестору са узлазним током кроз слој муља односно UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), и утврдили да се на овај начин уклања и до 90% ХПК превођењем у биогаз који се даље употребљава као гориво компензујући 80 – 90% енергије утрошене за рад дигестора. UASB биореактори постали су веома распрострањени и најчешће се користе за анаеробно пречишћавање отпадне воде о чему сведоче бројна истраживања која испитују ефикасност њихове примене (*Akarsubasi et al., 2006*, *Gao et al., 2007*, *Laubscher et al., 2001*, *Blonskaja et al., 2003*). Поред анаеробног процеса, за пречишћавање цибре може се користити и аеробна дигестија или комбинација ова два биолошка процеса. *Krzywonos* и сарадници (2008) су испитивали утицај температуре на степен аеробне биодеградације кромпирове цибре са мешовитом културом бактерија из рода *Bacillus*. Експеримент је извођен на температурама од: 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 63 и 65 °C на pH=7. Само на температури од 65 °C није било смањења ХПК, док је на свим осталим температурама ефикасност уклањања била веома висока (између 77,57% и 89,14%). Студија коју су извели *Cibis* и сарадници (2002) такође указује на успешну примену аеробне биодеградације на пречишћавање кромпирове цибре. Утврђено је да степен уклањања различитих органских супстанци зависи од температуре, при чему је највећа ефикасност уклањања ХПК постигнута при температури од 60 °C (76,7%).

Аеробни процеси пречишћавања користе се за обраду отпадних вода са малом и средњом концентрацијом органских материја, а анаеробни за отпадне воде са

великим органским оптерећењем. То значи да ће за аеробно пречишћавање цибре са великом вредношћу ХПК бити потребна велика количина енергије за аерацију. Такође, аеробном обрадом се око 50% ХПК конвертује у муљ који је потребно даље обрадити док се анаеробном дигестијом већи део ХПК (око 70%) преводи у биогаз који може да се користи као гориво (*Wilkie et al., 2000*). Дакле, предности анаеробног процеса у односу на аеробни су: могућност рекулперације енергије, примена при високом органском оптерећењу, настајање мање количине муља, није потребно вршити аерацију за коју је потребно утрошити велику количину енергије.

За обраду цибре користе се и различите друге технике. Као што је већ напоменуто, центрифугирање се може употребити за уклањање суспендованих честица из цибре, а евапорација за њено концентрисање. Међутим, оба ова процеса захтевају утршак значајне количине енергије, што може негативно утицати на материјални и енергетски биланс процеса производње биоетанола. Коагулација и флокулација су методе које се често употребљавају за уклањање различитих честица и органских материја из цибре. Ограничења везана за њихову употребу су: повећан салинитет ефлуента услед додатка соли и полиелектролита који се користе као коагуланти, затим складиштење истих, потреба за подешавањем рН вредности пре и након додавања хемикалија као и добијање талога који је потребно даље обрадити. Биолошки процеси као што су анаеробна и аеробна дигестија, који су предходно објашњени, веома успешно се користе за пречишћавање цибре, али имају и своје недостатке. Најчешће су то: велика потрошња енергије, високи радни трошкови и велике варијације у ефикасности са променом сировине за производњу биоетанола. Употребом поменутих начина пречишћавања тешко је, а понекад и немогуће, достићи еколошке стандарде.

Имајући у виду да трошкови обраде отпадних вода расту и да су захтеви у погледу њиховог пречишћавања све строжији, потребно је ставити акценат на методе које ће омогућити поновну употребу ових вода уз издвајање и рецикулацију вредних материја које се налазе у отпадним токовима (*Nataraj et al., 2006*). Последњих година, мембрански сепарациони процеси се интензивно користе за пречишћавање отпадних вода потискујући конвенционалне технике. Мембрански процеси имају много предности од којих су најзначајније: умерени услови при извођењу операција, ниски трошкови експлоатације, мањи утршак енергије у односу на конвенционалне технике, могућност издвајања вредних компонената из смеше одабиром одговарајућег пречника пора, једноставно руковање опремом. Све ове предности условиле су њихово брзо развијање. Међутим, мембранска филтрација је донекле ограничена услед прљања мембрана које има за последицу смањење вредности флукса кроз мембрану. Ову појаву није могуће у потпуности избећи, али је могуће смањити применом различитих техника.

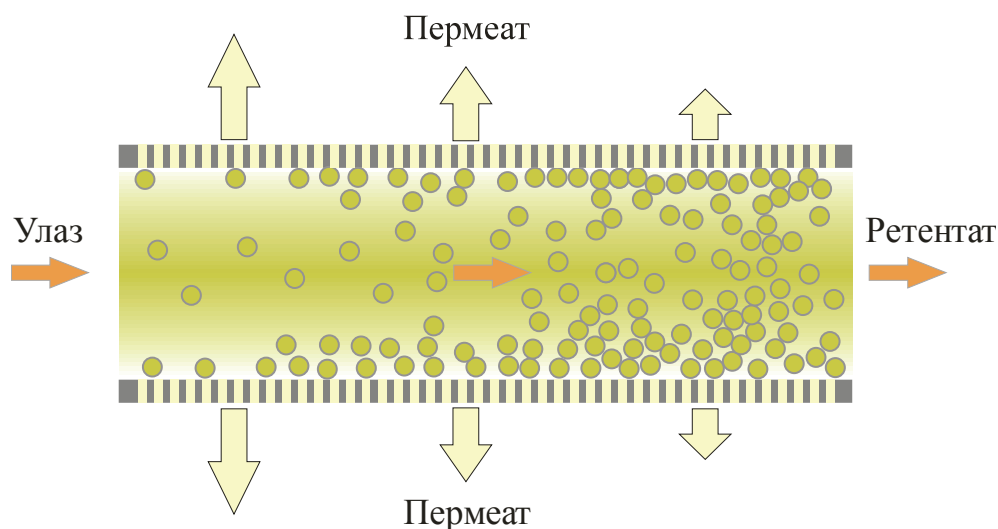
### 2.3. МЕМБРАНСКИ СЕПАРАЦИОНИ ПРОЦЕСИ

Мембрански процеси заузимају веома важно место у хемијској технологији и користе се у многим индустријским гранама. Велики низ производа третира се коришћењем мембрана, а за пречишћавање воде се користи преко 80% од укупног броја мембранских процеса који су у употреби.

Мембрански процеси су сви они процеси који се одвијају на мембрани, или посредством мембране. Једна од најважнијих особина мембрана је њихова способност да контролишу степен пермеабилности различитих врста производа кроз мембрану. Врло је тешко дати прецизну дефиницију мембране тако да сви аспекти буду обухваћени. У најопштијем смислу мембрану можемо описати као баријеру, са сложенем структуром шупљина, која раздваја две фазе и при томе ограничава транспорт неких хемијских врста.

Прве студије о мембранама сежу још у осамнаести век када је Abeé Nolet 1784., први пут употребио реч „осмоза” за опис процеса пермеације воде кроз дијафрагму. Током деветнаестог и раног двадесетог века мембране нису биле употребљаване у индустријске и комерцијалне сврхе, али су нашле своје место примене у лабораторијама за развој различитих физичко-хемијских теорија (*Baker, 2004*). Од 1980. године микрофилтрација, ултрафилтрација, реверзна осмоза и електродијализа добијају на значају и почињу да се користе у индустрији широм света.

Према хемијској природи мембране могу бити органске и неорганске. Неорганске мембране имају бољу хемијску и термичку стабилност, али су веома крте и скупље од органских. Због тога се најчешће користе у индустрији за различите високотемпературне третмане, као и за издвајање органских растварача за шта није могуће применити полимерне мембране. Најчешће се ради о керамичким мембранама које се добијају од оксида, нитрида и карбида алуминијума, цирконијум диоксида ( $ZrO_2$ ) или титана. За израду органских мембрана најчешће се користе следећи полимери: ароматични полиамиди, целулоза и њени деривати, полиакрилонитрил, полисулфон, политетрафлуоретилен, полиетилен, поливинилиден флуорид и други. Шематски приказ „cross flow” мембранског сепарационог процеса дат је на Слици 2.2.



Слика 2.2. Шематски приказ „cross flow” мембранског процеса

Под дејством погонске силе неке хемијске врсте лакше, а неке теже пролазе кроз мембрану из једног медијума у други, док неке остају задржане на мембрани. Струја која пролази кроз мембрану назива се пермеат, а струја у којој се налазе све хемијске врсте задржане на мембрани назива се концентрат или ретентат. Механизам транспорта масе кроз мембрану, под дејством одређене погонске силе, назива се пермеација.

### 2.3.1. Подела мембранских сепарационих процеса

Мембрански сепарациони процеси могу се класификовати према: врсти погонске силе, величини честица које се задржавају на мембрани, механизму сепарације и према томе да ли су жељена једињења она која се задржавају на мембрани или пак она која пролазе кроз исту. Најопштија подела је подела према сепарационим карактеристикама (*Van den Berg and Smolders, 1992.*):

- сепарација заснована на пропуштању појединих компонената кроз мембрану (ефекат сита),
- сепарација заснована на различитој дифузивности кроз мембрану и на различитом афинитету компонената према мембрани и
- сепарација заснована на разлици у наелектрисувању молекула.

У процесе сепарације засноване на принципу пропуштања спадају: микрофилтрација (МФ), ултрафилтрација (УФ) и нанофилтрација (НФ), док у процесе засноване на различитој дифузивности кроз мембрану и на различитом афинитету компонената према мембрани спадају реверзна осмоза (РО), сепарација

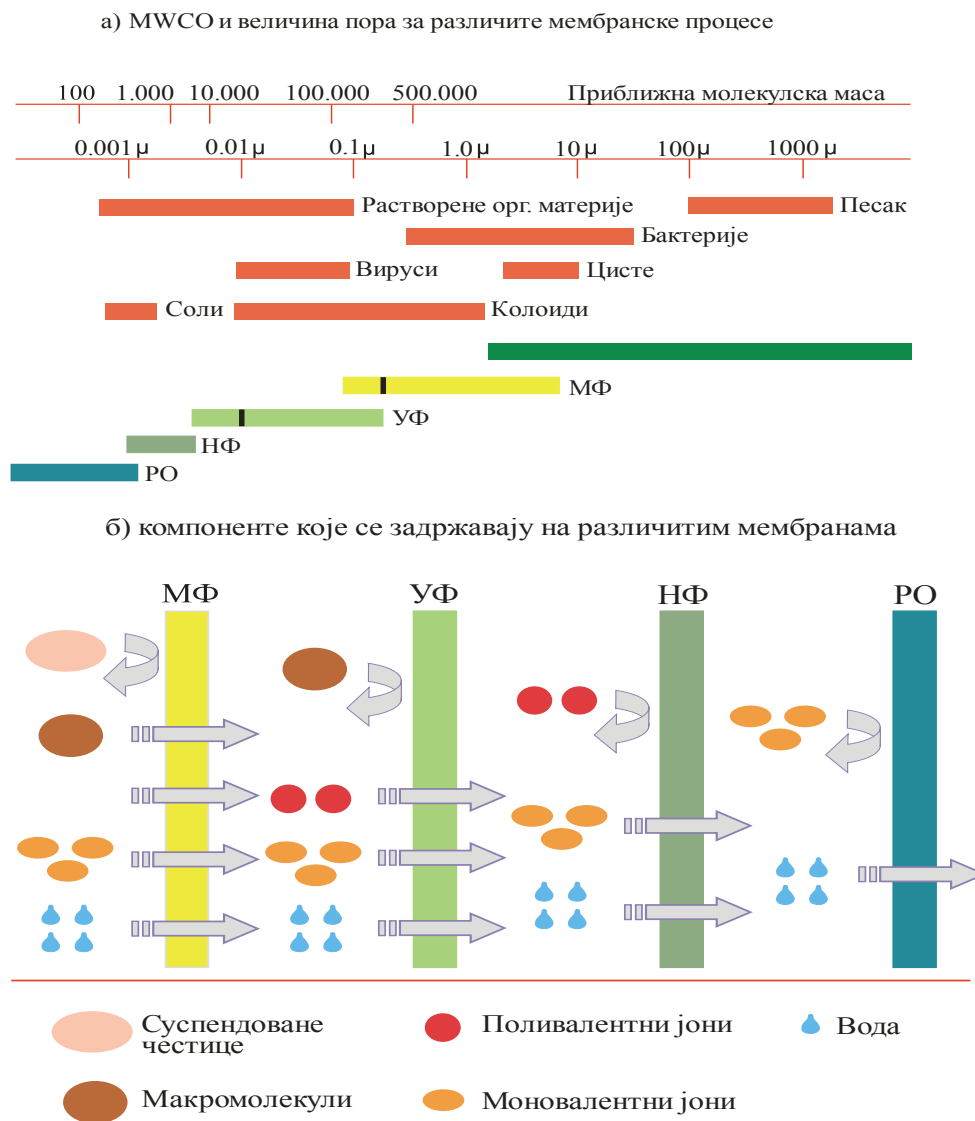
гасова (СГ), дијализа и периспаривање. Погонска сила за процесе МФ, УФ, НФ, РО и СГ је разлика притисака, а за дијализу и периспаривање то је разлика концентрација. Код процеса сепарације заснованих на разлици у наелектрисању молекула, треба поменути електродијализу (ЕД) и електродејонизацију (ЕДЈ) за које је погонска сила разлика електричних потенцијала.

Од свих мембранских процеса, у технологији воде и отпадних вода највећу практичну примену имају: микрофилтрација, ултрафилтрација, нанофилтрација и реверзна осмоза. Иако су ови процеси концептуално веома слични, разлика у величини пора мембрана и притиску примењеном за остваривање филтрације, ствара велику разлику у начину на који се оне користе.

Мембране за микрофилтрацију имају поре чији су пречници величине од 0,1  $\mu\text{m}$  све до 1  $\mu\text{m}$  (1000 nm). Овакве мембране задржавају честице са молекулском масом од 100 – 1000 kDa. Најчешће се микрофилтрацијом уклањају суспендоване честице, бактерије и једињења велике молекулске масе. Погонска сила је разлика притисака и има вредност од 0,1 – 2 бара.

Мембране за ултрафилтрацију су пропустљиве за воду и једињења мањих молекулских маса, док се већина макромолекула задржава на њима. Величина пора ултрафилтрационих мембрана креће се између 10 и 100 nm, а разлика притисака од 0,1 – 5 бара.

На Слици 2.3. приказана је класификација четири поменута поступка мембранске филтрације.



Слика 2.3. Приказ класификације мембранских поступака МФ, УФ, НФ и РО (*Mukiibi and Feathers, 2009*)

Поре нанофилтара имају пречнике од 1 – 10 nm, а опсег раздвајања им се налази између 150 и 1000 Da. Нанофилтрацијом се задржавају двовалентне соли, а пропуштају једновалентне соли и недисосоване киселине. Разлика притисака има вредности између 3 и 30 бара.

Величина пора код мембрана за реверзну осмозу креће се између 0,1 – 1 nm. Овим поступком на мембрани се задржавају све честице, макромолекули и једињења мале молекулске масе (соли и јони). Опсег раздвајања ових мембрана је до 200 Da.

Опсег раздвајања или MWCO (Molecular Weight Cut Off) је величина карактеристична за одређену мембрану и исказује се преко молекулске масе оних једињења који су на датој мембрани задржани са ефикасношћу већом од 90% (*Wagner, 2001*).

### 2.3.2. Карактеризација мембранских сепарационих процеса

За карактеризацију мембранских сепарационих процеса користе се следеће величине: флукс пермеата, степен угушћивања, пермеабилност, селективност и коефицијент задржавања.

Флукс пермеата представља запремину пермеата профилтрирану кроз јединицу површине мембране у јединици времена (*Cheryan, 1986*) и изражава се следећом формулом :

$$J = \frac{V}{A \cdot t}$$

где су:

$J$  – флукс пермеата [ $\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ],  
 $V$  – запремина пермеата [l],  
 $A$  – површина мембране [ $\text{m}^2$ ] и  
 $t$  – време сепарације [h].

Степен угушћивања (Volume Concentration Factor), је величина коју је важно пратити током шаржних мембранских процеса. То је бездимензиона величина чија вредност указује у којој мери се смањује запремина ретентата у односу на напојну смешу и изражава се формулом (*Cheryan, 1986*):

$$VCF = \frac{V_0}{V_R}$$

где су:

$VCF$  – степен угушћивања [1/1],  
 $V_0$  – запремина напојне смеше [l] и  
 $V_R$  – запремина ретентата [l].

Следећа величина која је важна за карактеризацију мембранских процеса је пермеабилност одређене компоненте, под којом се подразумева брзина којом та компонента пролази кроз мембрану. Дакле, пермеабилност представља количину



компоненте која под утицајем јединичне погонске силе прође кроз површину мембране у јединици времена:

$$P = \frac{V}{t \cdot A \cdot \Delta P}$$

где су:

- $P$  – пермеабилност одређене компоненте [ $\text{l h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ],
- $V$  – запремина пермеата [l],
- $A$  – површина мембране [ $\text{m}^2$ ] и
- $\Delta P$  – трансмембрански притисак [Pa].

Селективност мембране представља њену способност за раздвајање различитих компоненти. Дефинише се односом пермеабилности компонената (*Spriggs and Li, 1976*). У пракси се мери хидрауличка пермеабилност и коефицијент задржавања мембране. Важно је да се хидрауличка пермеабилност мембране мери на мембрани са уједначеним порама при релативно ниском трансмембранском притиску. То помаже да се избегне временска зависност мерене хидрауличке пермеабилности мембране и да се минимизира могућност промена изазване трансмембранским притиском, као што је сабијање (учвршћивање, спајање) тестиране мембране.

### 2.3.3. Концентрациона поларизација и запрљаност мембране

Током мембранске филтрације долази до опадања флукса услед нагомилавања различитих компонената на површини мембране. Ова појава може бити последица два феномена, а то су: концентрациона поларизација и запрљаност мембране.

Концентрациона поларизација представља акумулацију честица на површини мембране што има за последицу смањење протока напојне смеше, а дешава се у случају различите пермеабилности раствора и растварача у мембрани и то на граничном слоју у близини мембране. Код микрофилтрације растварач брже пролази кроз мембрану од раствора, па је концентрација раствора на површини мембране већа од концентрације у маси раствора, што доводи до отпора преносу масе кроз мембрану (*Kimura 1992*). Утицај концентрационе поларизације на микрофилтрацију је велик, а разлог томе је мали коефицијент преноса масе.

На концентрациону поларизацију утичу различити фактори, као што су: трансмембрански притисак, проток, температура и концентрација напојне смеше. Концентрациона поларизација се описује са неколико различитих модела:

- Модел гел-поларизације: овај модел претпоставља да је концентрација у слоју гела константна и да се повећањем разлике притисака повећава дебљина слоја гела, а не флуks кроз мембрану. Овај модел се обично користи код ултрафилтрације раствора макромолекула, с обзиром да је њихово задржавање на мембрани веома велико и стварају слој гела на њеној површини.
- Модел осмотског притиска: као последица задржавања раствора на мембрани долази до великог концентровања раствора у близини мембране. Овако концентровани раствор може имати веома велике вредности осмотског притиска. Наиме, што је концентрација раствора већа, већи је и осмотски притисак, што доводи до смањења погонске силе за пренос масе. јер долази до пада трансмембранског притиска напојног раствора. Овај модел примењује се у случајевима израженог осмотског притиска.
- Модел отпора граничног слоја: постављен је за случај одсуства слоја гела на површини мембране и феномена запрљаности мембране. Постављањем биланса сила за гранични слој, *Wijmans* и сарадници (1985), су утврдили да у граничном слоју не долази до пада трансмембранског притиска напојног раствора и да је за већину микрофилтрационих процеса, модел осмотског притиска и модел граничног слоја еквивалентан. Сама мембрана пружа одређени отпор протицању флуида, што утиче на флуks пермеата. Величина тог отпора зависи од пречника пора употребљене мембране, а што су поре мање већи је отпор протицању.

Феномен концентрационе поларизације се теоретски може умањити радом постројења на ниским флуksевима, али се тиме умањује искоришћење мембране. Најчешће се концентрациона поларизација спречава стварањем турбулентног режима струјања течности, да би се повећало мешање слојева раствора у близини мембране и тако спречило стварање градијента концентрације. Ово се може постићи и уградњом уређаја за обезбеђивање турбуленције у мембранске модуле. Такође, може се вршити и противструјно испирање пермеатом, или пермеатом уз тангенцијално убацивање ваздуха. У исте сврхе могу се примењивати и вибрирајуће мембране.

Концентрациона поларизација се манифестује код сваког мембранског система али се приликом прања наталожене честице уклањају са мембрана (*Кукучка, 2012*). Прање мембрана је потребно да би се обезбедило њихово оптимално деловање. Међутим, оно би требало да се примењује само када је неопходно због његовог неповољног дејства на век трајања мембране, цене хемикалија и потребне количине воде за прање. При инсталирању нових мембрана читају се иницијалне вредности појединих параметара (проток, флуks, пад притиска), затим се у одређеним временским интервалима читавају актуелне вредности тих параметара и њиховим

упоређивањем са иницијалним вредностима доноси се одлука о прању мембране. Прање мембранских система је веома једноставно и састоји се од пропуштања раствора за прање великом брзином кроз модул мембране са периодима натапања, испирања, па поновног пропуштања итд. Међутим постоје и одређена правила задата од стране произвођача, којих се треба придржавати.

Запрљаност мембране (fouling) представља накупљање суспендованих и колоидних честица на површини мембране, као и таложење или адсорпцију раствора на површини и/или у порама мембране. То је процес који, за разлику од концентрационе поларизације, зависи само од времена (*Cheryan, 1986*). Акумулација ћелија, ћелијског садржаја и других компоненти филтрираног медијума на површини мембране означава се као површинско прљање и најчешће је повратно. С друге стране, унутрашње прљање, односно адсорпција мањих честица и макромолекула на зидове пора често је неповратно. Појава запрљаности мембране изазива смањење флукса и утиче на сепарационе карактеристике мембране. Такође, овај феномен изазива додатни отпор преносу масе. Код микрофилтрације долази и до блокирања пора услед присуства већих честица у напојним смешама, а долази и до формирања филтрационе погаче суспендованих честица што представља отпор протицању пермеата.

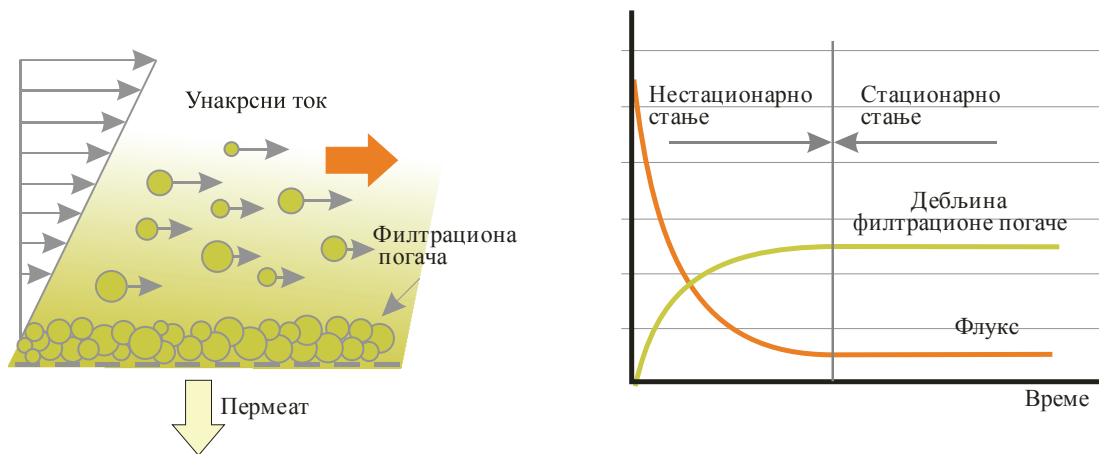
До запрљаности мембрана долази услед:

- стварања наслага диспергованих честица или колоидних материја
- хемијских реакција раствора у мембранском граничном слоју
- хемијских реакција раствора са полимерним мембранским материјалом
- адсорпције компоненти мале моларне масе на мембранском полимерном материјалу
- Формирања гела пореклом од макромолекуларних супстанци на површини мембране
- стварања бактеријских колонија на површини мембране

За разлику од концентрационе поларизације запрљаност мембране се не може уклонити редовним прањем мембране, већ је потребно користити различита хемијска средства као што су: базе, киселине, разни детерџенти који садрже ензиме и дезинфицијенси. Од киселина се најчешће користе: фосфорна, лимунска, хлороводонична, оксална киселина и ЕДТА. Соном киселином најбоље се уклањају неорганске насlage (нпр. каменац), док се оксална киселина користи за уклањање депозита гвожђа. Комбинацијом база и површински активних средстава за чишћење могу се уклонити бактерије, муљ и разни преципитати. Детерџенти који садрже ензиме су веома ефикасни за уклањање биофаулинга и органског фаулинга. За дезинфекцију се користе: формалдехид, водоник-пероксид или хлор.

### 2.3.4. Поступци за побољшање флукса пермеата

Пад флукса пермеата током извођења процеса филтрације је последица повећаног отпора протицању пермеата услед прљања површине и порозне структуре мембране. Без обзира на разлоге опадања флукса пермеата, након одређеног времена долази до успостављања стационарног стања, односно устали се вредност флукса и дебљина филтрационе погаче (Слика 2.4.).



Слика 2.4. Промена флукса и формирање филтрационе погаче током процеса „cross-flow” микрофилтрације.

Успешан рад постројења за мембранску филтрацију захтева контролисање прљања мембране, с обзиром да се оно не може избећи. Међутим, могуће је ограничити његов утицај применом различитих техника (*Wakeman and Williams, 2002*).

Опадање флукса кроз мембрану може се делимично избећи: тангенцијалним протицањем напојне смеше кроз модул, променом радних параметара за постојећу опрему, променом параметара раствора (нпр. промена вредности рН), третманом или заменом мембране или увођењем додатних поступака (предфилтрација). Запрљаност мембране се отклања заустављањем процеса и чишћењем мембране хемијским средствима (*Шереш, 2008*).

Предтретман напојне смеше изводи се уклањањем оних компонената из напојне смеше које могу изазвати веће прљање мембране, или спречавањем таложења честица и макромолекула на површини мембране. За предтретман се користе различити физички и/или хемијски поступци (*Wakeman and Williams, 2002*). Прљање мембране могуће је контролисати и избором материјала од кога је мембрана направљена, што утиче на адсорпцију раствора на њену површину.

За повећање флукса пермеата могу се користити и хидродинамичке методе којима се побољшава пренос масе на површини мембране, као и повратни транспорт задржаних честица од површине мембране ка маси напојног раствора. У ове методе спадају поступци којима се изазива турбулентно протицање и нестабилност у протицању напојне смеша кроз модул. Турбулентно протицање може се постићи повећањем „cross-flow” брзине протицања кроз модул или коришћењем промотора турбуленције, док се за изазивање нестабилности у протицању могу користити многе друге технике: пулзација напојне смеше, удувавање гаса (*Cui and Wright, 1996*) и двофазно протицање кроз модул, наборавање површине мембране, употреба ротационих модула, итд. (*Wakeman and Williams, 2002*).

Од свих хидродинамичких метода далеко највећу примену имају повећање „cross-flow” брзине протицања и употреба промотора турбуленције. Повећање „cross-flow” брзине протицања је најједноставнија метода, али је њен утицај ограничен, јер повећање брзине може довести до великог пада притиска дуж модула чиме се губи значајна количина енергије и долази до промене трансмембранског притиска. Услед тога може доћи до пада флукса пермеата и до промене селективних карактеристика мембране.

Сви промотори турбуленције који су испитивани у циљу повећања флукса пермеата могу се поделити у две основне групе:

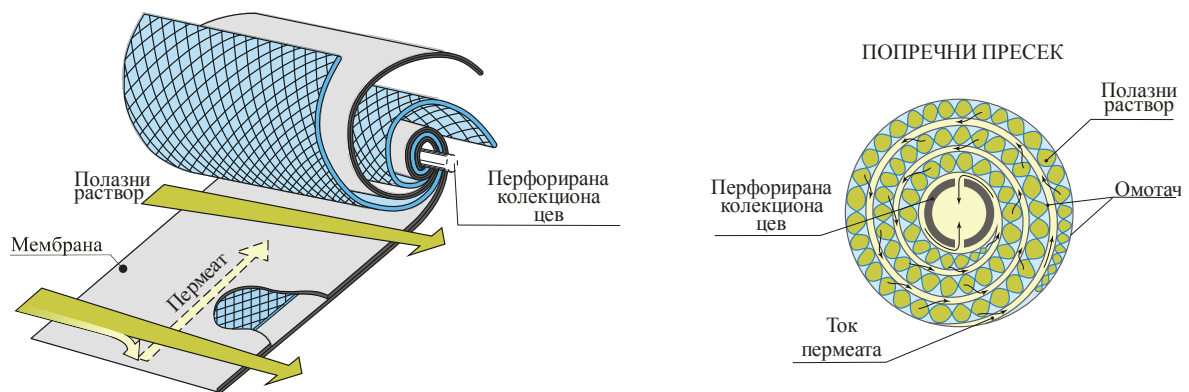
- динамички (слободни) промотори турбуленције и
- статички (фиксирани) промотори турбуленције.

Динамички промотори турбуленције се могу кретати унутар мембране, док су статички фиксирани у односу на површину мембране. Статички промотори турбуленције су много више испитивани од динамичких, јер имају низ предности у односу на њих: могу се користити у широком опсегу протока и вискозитета, једноставно се инсталирају, хабање је занемарљиво, мања су инвестициона улагања а мањи су и трошкови одржавања и извођења. Статички промотори турбуленције могу бити: намотане жице, металне решетке, фиксиране шипке са и без преграда, умеци у облику диска или прстена, Kenics статички мешачи, умеци конусног облика. Преграда или уметак који се користи као статички промотор турбуленције мора да задовољи одрђене захтеве: да не изазива оштећења мембране, да не изазива зоне стагнације флуида, да се лако израђује и инсталира и да му је цена оправдана у поређењу са повећаном потрошњом енергије због пада притиска дуж мембране (*Јокић, 2010*).

## 2.4. МИКРОФИЛТРАЦИЈА

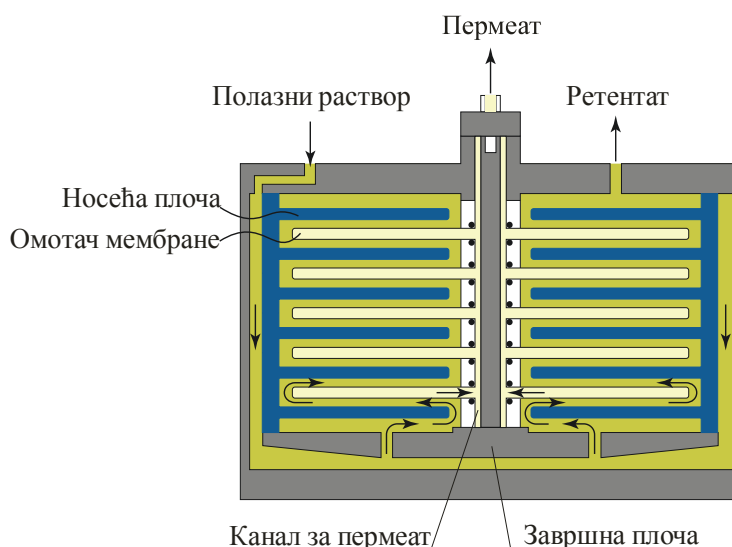
Микрофилтрација спада у филтрационе процесе који користе порозну мембрану за издвајање суспендованих честица које имају пречнике од 0,1 до 10  $\mu\text{m}$ . Према томе, микрофилтрација се налази између ултрафилтрације и класичне филтрације. Савремена примена микрофилтрације почиње развојем нитроцелулозних мембрана почетком двадесетих и тридесетих година прошлог века. Након тога, током другог светског рата налази примену у третману воде за пиће, где се користи за уклањање микроорганизама из воде. Тек седамдесетих година микрофилтрација почиње да се развија и интензивно користи у индустрији (*Baker, 2004*).

Мембрански модули који се најчешће користе за микрофилтрацију су: спирално намотани модул, плочасти модул, модул са шупљим влакнима и цевни модул. Код спирално намотаног модула, мембрана је намотана око перфориране централне цеви (Слика 2.5.). Ови модули функционишу по принципу тангенцијалне „cross-flow” филтрације. Код „cross-flow” процеса напојна смеша улази паралелно са централном цеву у канале носача инфлуента постављене на крају спирално увијеног елемента. Инфлуент протиче кроз носаче, а вода која се пропушта кроз слојеве мембране одводи се до носача пермеата. Пермеат се креће спиралном путањом око мембранског елемента до централне цеви. Концентрат излази из мембранског система паралелно са централном цеву на супротној страни од уласка инфлуента у мембрану.



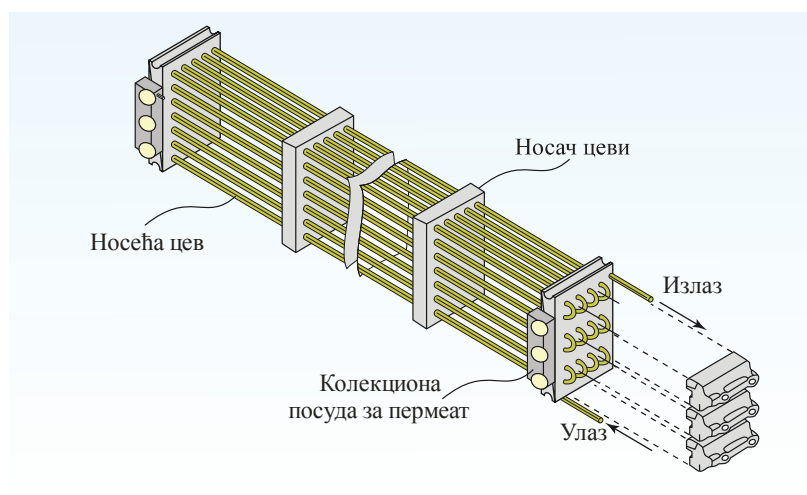
Слика 2.5. Пример спирално намотаног модула (*Baker, 2004*).

Плочасти модул је један од најранијих модела мембранских система. Данас се користе само за електродијализу, превапорацију и у ограниченом броју за реверзну осмозу и ултрафилтрацију. На Слици 2.6. приказан је пример плочастиг модула. Полазни раствор усмерен је тако да пролази преко сваке плоче у серији. Пермеат излази кроз мембране и сакупља се у централни колекциони канал одакле се одводи.



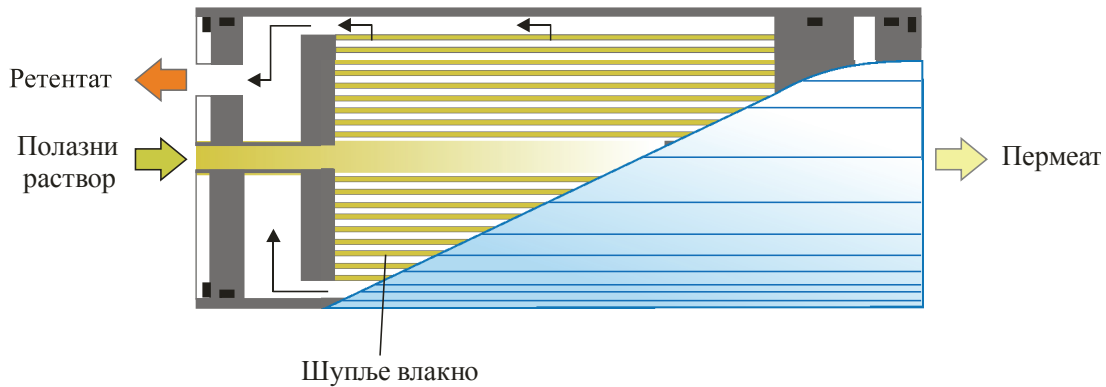
Слика 2.6. Пример плочастог мембранског модула (Baker, 2004).

Цевasti модули се углавном користе за ултрафилтрацију. Мембрана се налази у унутрашњости цеви на носачима од папира или фибергласа. На Слици 2.7 дат је пример типичног цевастог мембранског система са великим бројем цеви у серији. Полазни раствор пролази кроз сваку цев у серији, а пермеат се сакупља у колекциону посуду.



Слика 2.7. Приказ цевастог модула за ултрафилтрацију (Baker, 2004).

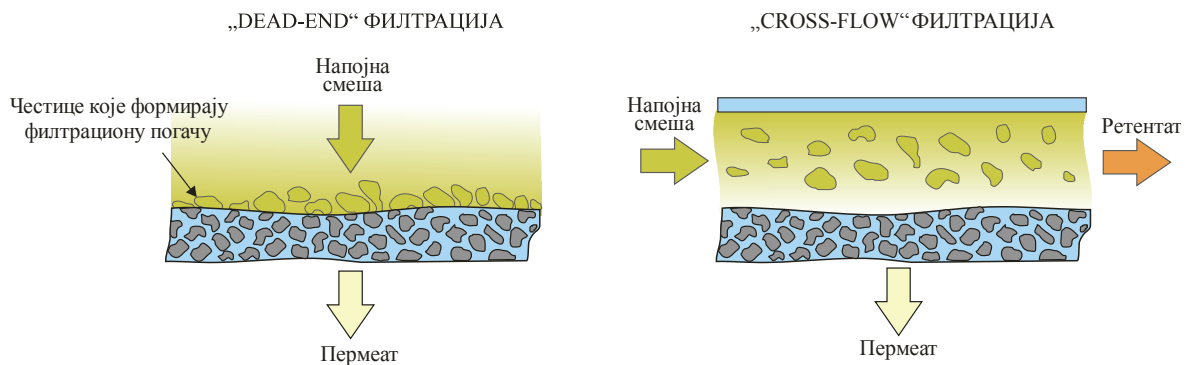
Модул са шупљим влакнима састоји се од великог броја шупљих влакана смештених у модул. Овакви модули имају врло велики однос површине и запремине модула, што даје могућност да се велика мембранска површина спакује у један модул. Пример модула са шупљим влакнима је дат на Слици 2.8.



Слика 2.8. „Cross-flow“ мембрански модул са шупљим влакнима (Baker, 2004).

Модули са шупљим влакнима могу радити по принципу унутра-споља и споља унутра. Код режима унутра-споља напојна смеша улази у средиште влакна и филтрира се радијално кроз зид влакна, а пермеат се сакупља са спољашње стране зида. Код споља-унутра режима напојна смеша улази у влакно са спољашње стране зида, а пермеат се сакупља у средини влакна.

Приликом микрофилтрације напојне смеше користе се два начина протицања кроз модул: „dead-end“ или статичка микрофилтрација и „cross-flow“ или микрофилтрација са унакрсним током. Приликом статичке филтрације напојна смеша пролази кроз мембрану која јој преграђује ток при чему долази до брзог формирања филтрационе погаче и пада флукса. Током статичке микрофилтрације мембране се брзо прљају и морају чешће да се перу, чиме им се скраћује век трајања. Код микрофилтрације са унакрсним током напојна смеша се уводи тангенцијално у односу на мембрану, чиме се спречава или смањује формирање филтрационе погаче, тако да се флукс одржава константним за дужи период филтрације (Слика 2.9.).



Слика 2.9. Шематски приказ „dead-end“ и „cross-flow“ микрофилтрације (Baker, 2004).



Због једноставне конструкције мембранских модула као и због ниске цене, микрофилтрација спада у најраспрострањеније мембранске сепарационе процесе. Веома успешно се користи за издвајање широког спектра производа у прехранбеној, фармацеутској и хемијској индустрији.

„Cross-flow“ микрофилтрација зависи од великог броја процесних параметара, као што су: трансмембрански притисак, концентрација напојне смеше, облик и расподела величина честица, брзина протикања напојне смеше итд. За описивање овог процеса развијени су бројни модели који се могу поделити на физичке и емпиријске. Физички модели узимају у обзир стварне процесе који се одигравају током филтрације и деле се на микроскопске и макроскопске. Емпиријско моделовање пада флукса током времена је веома прецизно али се оваквим моделом не може на адекватан начин објаснити механизам прљања мембране и промене флукса током микрофилтрације (*Ripperger and Altman 2002*). Супротно томе, теоријски модели који доприносе бољем разумевању ових механизма нису тако прецизни у предвиђању ових зависности.

Последњих година, развојем различитих рачунарских програма емпиријски модели засновани на концепту неуронских мрежа и поступку одзивне површине добијају на значају у описивању како микрофилтрације тако и других мембранских процеса.

## **2.5. ПОСТУПАК ОДЗИВНЕ ПОВРШИНЕ**

Поступак одзивне површине (Response Surface Methodology-RSM) је скуп статистичких и математичких техника корисних за развијање, унапређење и оптимизацију различитих процеса. Поступак одзивне површине углавном се примењује у случајевима када неколико улазних променљивих потенцијално утиче на перформансе или квалитативне карактеристике процеса. Тако квалитативне карактеристике називамо одзивом, а улазне променљиве називамо независне променљиве. Поступак одзивне површине састоји се од експерименталног плана за истраживање утицаја независно променљивих у одређеном опсегу вредности на зависно променљиву, емпиријског статистичког моделовања за развијање одговарајућег односа између приноса и процесних променљивих, као и од метода оптимизације за проналажење оних вредности процесних променљивих које ће дати жељене вредности одзива (*Carley et al., 2004*).

Овај поступак спада у најчешће коришћене поступке статистички планираних експеримената, а може се дефинисати као емпиријска статистичка техника примењена за регресиону анализу података добијених из адекватно планираних

експериментална симултаним решавањем система једначина (*Allen, 2006; Myers and Montgomery, 1995*). Свака од једначина се назива функција одзива, а њен геометријски приказ се назива одзивна површина која се може приказати у три димензије, или у две димензије као контурна површина. Графичко приказивање функција одзива корисно је за боље разумевање понашања система. Када се у оквиру експерименталног плана варира више од две променљиве графици су тешки за интерпретацију, наиме, ограничени су на тродимензионални простор. Функција која повезује зависне и независне променљиве обично је непозната и за њихово одређивање користе се полиноми нижег реда, с обзиром да се квалитет фитовања експерименталних података може побољшати повећањем степена полинома. Овакви модели посебно су погодни за решавање оптимизационих проблема, јер је њима могуће описати интеракције великог броја фактора (*Лазућ, 2004*)

Најједноставнији полином који се може применити је полином првог реда који у обзир узима само линеарне утицаје појединачних фактора. Ако се као крајњи циљ неког поступка узме проналажење оптималног решења онда је за описивање одабраних одзива неопходно користити полиноме другог реда. У том случају сваки од посматраних фактора мора да има три или пет нивоа вредности, што зависи од примењеног експерименталног плана. Најчешће се у истраживањима користе следећи планови: Вох-Већкен дизајн (BBD), централни композитни план, потпуни експериментални план и др. (*Иконић, 2011*).

Полином другог реда је веома распрострањен у поступку одзивне површине из неколико разлога (*Carley et al., 2004*):

- веома је флексибилан и може се користити у широком спектру функционалних облика
- лако је проценити непознате параметре ( $b$ ) у полиному другог реда. За ту сврху може се користити метода најмањих квадрата.
- практична искуства показују да се полином другог реда показао као добар у решавању реалних проблема одзивне површине.

Адекватност изабраног модела процењује се применом анализе варијансе и регресионом анализом. Суштина методе анализе варијансе (ANOVA-Analysis of Variance) је да се разлагањем укупне варијансе зависне варијабле испита да ли постоји разлика у аритметичким срединама између појединих група унутар података. У овом случају укупна варијанса зависне варијабле приказује се као збир варијанси од којих је свака резултат промене појединачног фактора. Остатак варијансе (residual) назива се варијанса грешке и сматра се резултатом случајности. Из варијансе грешке могу се издвојити варијансе које су последица међуделовања

неколико фактора. За сваки од фактора и њихових међуделовања проводи се F-тест с основном хипотезом да је варијанса која је последица промене тог фактора односно међуделовања једнака варијанси грешке, односно да је и она резултат случајности. Прихватање те хипотезе значи да одређени фактори или међуделовање немају утицај на зависну променљиву. Анализа модела преко коефицијента детерминације ( $R^2$ ) указује на квалитет слагања експерименталних резултата са одабраним моделом. Коефицијент детерминације модела лежи у опсегу од 0 до 1, и што су му вредности ближе јединици фитовање експерименталних података је боље. Уопштено, коефицијент детерминације говори о проценту варијације података добијених применом математичког модела у односу на експерименталне резултате (*Јокић, 2012*).

Моделовање микрофилтрације углавном се заснива на примени класичног експерименталног поступка односно варирања појединачних фактора који утичу на процес. Овим поступком успешно је извршено моделовање процеса микрофилтрације суспензије квасца (*Јокић, 2010*) и пшеничног скроба (*Иконић 2011.*), као и процеса производње ксантана (*Psomas i sar. 2007*). Такође, овај поступак коришћен је за моделовање процеса ултра и нанофилтрације за уклањање нешећерних компонената и бојених материја из сирупа шећерне репе (*Шереш и сар., 2010, 2004*).

## 2.6. ПРИМЕНА МЕМБРАНА ЗА ОБРАДУ ЦИБРЕ

Последњих година мембрански сепарациони процеси интензивно се користе за обраду отпадних вода из индустрије. Досадашња истраживања у области третмана цибре као отпадне воде из процеса производње биоетанола указују на то да се мембрански сепарациони процеси могу веома успешно користити за њену обраду.

*Arora* и сарадници (*2011*) испитали су могућност примене ултрафилтрације за пречишћавање течних цибри добијених из два различита производна процеса. За филтрацију су коришћене мембране са величином пора од 10 и 100 kDa. Резултати су показали да је постигнут задовољавајући степен смањења загађења и да није било разлике у ефикасности пречишћавања између мембрана са различитим пречницима пора. Међутим, показало се да је флукс пермеата био већи употребом мембране са мањим пречником пора. Овакви резултати су неочекивани и могу се објаснити нагомилавањем честица велике молекулске масе у унутрашњости пора са већим пречником, услед чега долази до њиховог зачепљења.

С обзиром на величину пречника пора мембрана за микрофилтрацију и ултрафилтрацију, не може се очекивати да се загађење у потпуности уклони из цибре, али се може у значајној мери смањити. Комбинацијом различитих

мембранских техника могу се постићи изванредни резултати у погледу ефикасности пречишћавања цибре. Пречишћавање цибре комбинованом применом УФ и РО испитали су *Murthy* и *Chaudhari* (2009). Ультрафилтрацијом су из цибре уклоњене суспендоване честице. Резултати су показали да је проценат уклањања суспендованих честица и ХПК био 95,5 и 63%, редом. Такође, задовољавајућа је била ефикасност уклањања БПК<sub>5</sub>, боје, и калијума. У другој фази експеримента пермеат настао након ультрафилтрације пропуштан је кроз мембране за реверзну осмозу. Процент уклањања укупно растворених честица, БПК<sub>5</sub>, боје, хлорида, сулфата и калијума био је 97,9; 97,9; 93,2; 99,8; 99,7 и 94,65%, редом. *Nataraj* и сарадници (2006) су приказали резултате за уклањање укупно растворених честица из цибре, комбинованом употребом НФ и РО. Концентрација укупно растворених честица смањена је са 51 500 на 9 050 mg/l, проводљивост са 346 на 15,06 mS/cm и количина хлорида са 4 900 на 2 650 mg/l. Такође, *Lapišová* и сарадници (2006) су добили добре резултате, комбинованом употребом мембрана са пречницима пора у опсегу од 0,2 µm до 300 kDa. Ефикасност уклањања била је већа од 50% за све анализирани компоненте (честице, ХПК, азот и редукујуће материје).

Многи научници испитивали су употребу мембрана у комбинацији са другим процесима за пречишћавање цибре. Тако су *Madaeni* и *Mansourpanah* (2006) користили различите мембране за реверзну осмозу (полиетилен терефталат, полисулфон и полиамид) за пречишћавање претходно биолошки обрађене отпадне воде из процеса производње етанола. Мембрана од полиетилен терефталата показала је изванредне карактеристике са ефикасношћу уклањања ХПК од 100%. *Rai* и сарадници (2008) су истражили могућност терцијарног третмана аеробно пречишћене отпадне воде из дестилерије, нанофилтрацијом. Резултати су били веома добри, са процентом уклањања ХПК и укупних растворених материја у опсегу од 96 – 99,5% и 85 – 95%, редом. Примену природних коагуланата и микрофилтрације за пречишћавање цибре од скробних сировина испитали су *Vasiћ* и сарадници (2013). Добијени резултати показали су да се употребом микрофилтрације постиже смањење вредности ХПК од 35% у односу на почетну вредност у цибри, док се комбинованом употребом природних коагуланата и микрофилтрације постиже смањење од 50%.

Истраживања која су спровели *Ryan* и сарадници (2009) разматрају различите опције за терцијарну обраду отпадне воде из дестилерије. Међу различитим процесима (флокулација, електрокоагулација, евапорација, мембране итд.) који се могу користити за терцијарну обраду цибре, мембрански процеси показали су се као најпогоднији у погледу достизања еколошких стандарда.

Мембрански процеси могу се употребити и за пречишћавање кондензата насталог током концентрисања цибре у евапоратору. На овај начин настаје велика запремина кондензата који се након обраде може рециркулисати у процес

ферментације. Објављено је неколико радова о примени мембрана за пречишћавање кондензата (*Sagne et al., 2010; Sagne et al., 2009; Couallier et al., 2006.*), са акцентом на уклањање компонената које инхибирају раст квасца.

Последњих година је испитана употреба композитних мембрана добијених модификацијом керамичких мембрана, премазивањем њихове површине танким слојем полимера. На овај начин побољшане су филтрационе карактеристике мембрана. *Nataraj* и сарадници (2011) развили су нову методу за смањење пречника пора различитих микропорозних керамичких мембрана, премазивањем њихове унутрашње површине целулозним ацетатом формирајући слој дебљине приближно 35  $\mu\text{m}$ . Овако припремљене мембране тестиране су за пречишћавање отпадних вода из различитих индустрија (дестилерија, индустрија папира, индустрија шећера). Резултати су показали да су ове мембране мање подложне прљању и да имају велики потенцијал за пречишћавање отпадних вода.

И други мембрански процеси, као што су мембрански биореактори, користе се у индустрији. Нарочито велику примену имају за пречишћавање отпадних вода, о чему сведоче бројни радови објављени на ту тему. Међутим, само неколико радова бави се могућношћу употребе мембранских биореактора (МБР) за пречишћавање цибре. *Satyawali and Balakrishnan (2008)* испитали су лабораторијску примену МБР за обраду цибре. Циљ овог истраживања био је да се испита континуални рад мембранског биореактора, са посебним освртом на уклањање ХПК и раст биомасе у реактору. За експерименте је коришћен филтер са величином пора од 30  $\mu\text{m}$ , а као напојна смеша употребљена је анаеробно третирана меласна цибра. Резултати су показали да се проценат уклањања ХПК кретао у опсегу од 23 – 41%, у зависности од количине загађења унетог у реактор. Задржавање суспендованих честица (87%) било је највеће при концентрацији биомасе од 10 – 12 g/l. Такође, утврђено је да систем може континуално да ради две недеље без значајног пада флуksа. *Zhang* и сарадници (2006.) приказали су резултате аеробне обраде модел отпадне воде (цибре), употребом металног мембранског биореактора. За експерименте је употребљена плочаста мембрана од нерђајућег челика, са величином пора од 0,2  $\mu\text{m}$ . Експерименти су извођени на температурама од 30 – 45 °C (са градијентом од 5 °C), и временом задржавања од 10 дана на свакој задатој температури. На основу добијених резултата утврђено је да је проценат уклањања ХПК и укупног азота износио 94,7% и 84,4%, редом.

Иако су се мембрански процеси, на основу горе приказаних резултата, показали као веома добри у погледу селективности и ефикасности пречишћавања, постоје нека ограничења у њиховој употреби. Фаулинг који се ствара на површини мембрана може се сматрати главним недостатком ових техника јер може довести до смањења ефикасности филтрације (пад флуksа, губитак у квалитету производа,

краћи век трајања мембрана итд.). Разумевање феномена фаулинга је веома компликовано, с обзиром да цибра представља смешу великог броја једињења која се састоје од честица различите величине и облика. Научници широм света бавили су се феноменом фаулинга (*Ang et al., 2011.; Goosen et al., 2004.; Puro et al., 2002.*) у покушају да нађу најбоље могуће решење за смањење његовог утицаја на мембране. Најефикасније решење јесте примена одговарајућег предтретмана којим би се из напојне смеше уклонила већина компонената које изазивају фаулинг (*Van Der Bruggen et al., 2004.; Schäfer et al., 2001.; Soffer et al., 2000.*), или контрола хидродинамичких услова напојне смеше употребом промотора турбуленције (*Јокић и сар., 2010.*).

Прање мембране такође претставља важан део филтрационог процеса, који би требао да обезбеди регенерацију мембране и враћање флукса на приближно исту вредност коју је имала чиста мембрана. Ефикасност прања, потрошња енергије, количина воде и хемикалија које су неопходне за извођење овог процеса зависе од фаулинга. За процес прања мембрана користе се различите врсте хемијских средстава (NaOH, EDTA, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), чија количина мора бити оптимизирана како би се избегао негативан утицај на животну средину (*Lapišová et al., 2006.*).

Поред фаулинга недостатак мембранских поступака код којих је погонска сила разлика притисака (посебно код реверзне осмозе), је веома висок радни притисак, што може утицати на инвестиционе и радне трошкове процеса (цена пумпи за постизање жељеног притиска, количина енергије потребна за рад пумпи). Дакле, један од важних задатака за индустрију биоетанола, као и за истраживаче који се баве овом проблематиком, јесте да се пронађе најпогоднији мембрански систем, који ће обезбедити оптималну вредност флукса пермеата и максимално задржавање компонената на мембрани, уз минималне трошкове. Због тога је неопходно оптимизовати филтрациони процес за обраду цибре, као што је приказано у раду *Arora* и сарадника (2011). У овом раду разматрана је могућност оптимизације рада континуалног система за микрофилтрацију. Циљ рада био је да се симулира вишестепени систем за МФ, да се оптимизује површина и број фаза потребних за рад система, како би се омогућио рад уз минималне трошкове. У вишестепеном систему све мембране су повезане у серији. Испитивања су вршена при различитим вредностима протока и степена угушћивања. На основу добијених резултата утврђено је да вредност протока има највећи утицај на укупне трошкове процеса, где се повећањем протока са  $1,54 \cdot 10^6$  на  $2,89 \cdot 10^6$  l/dan укупни трошкови повећавају за 47%. У поређењу са једноступеном микрофилтрацијом, употребом оптималног система (у овом случају петоступени систем) радни трошкови су мањи за 50%.

С обзиром на комплексан састав цибре и захтеве које треба да испуњава пречишћена отпадна вода, избор мембране је веома важан за успешно извођење

филтрационог процеса, како са економског становишта тако и са становишта заштите животне средине.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### 3.1. МАТЕРИЈАЛ

У огледима је коришћена отпадна вода (џибра) из процеса производње биоетанола. Џибра настаје након одвајања етанола из ферментационе смеше дестилацијом. Узорак потиче из фабрике етанола „Reachem“ Србобран, која производи етанол из скробних сировина. Након доношења из фабрике узорак је хомогенизован, разливан у боце од 1,5 l и чуван у замрзивачу до употребе. Пермеат и ретентат који су добијени након микрофилтрације такође су чувани у замрзивачу.

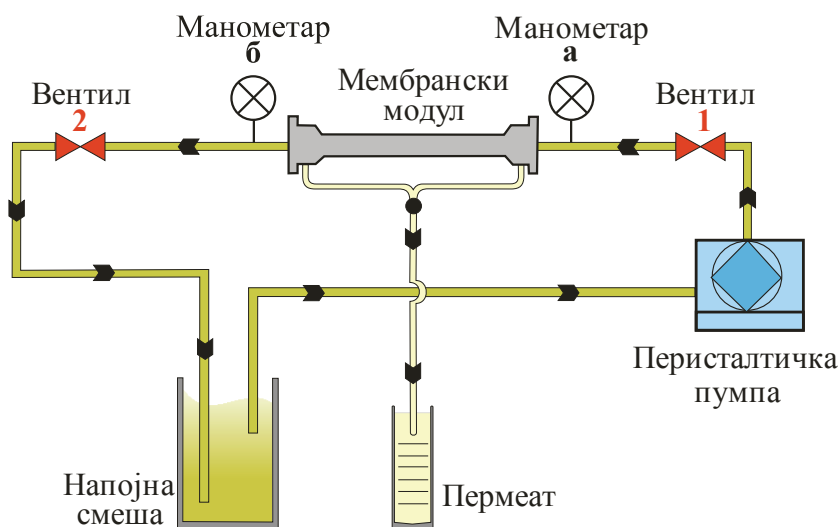
Током извођења експеримената коришћене су једноканалне керамичке мембране за микрофилтрацију са пречницима пора од 200, 450 и 800 nm (ТАМI), дужине 250 mm и активне површине  $4.33 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ .

За ултрафилтрацију коришћене су мембране од полиетерсулфона, са MWCO од 30000 Da (Millipore).

#### 3.2. АПАРАТУРА И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ПОСТУПАК

##### 3.2.1. Апаратура за микрофилтрацију

Микрофилтрација џибре је изведена на лабораторијској апаратури развијеној на Технолошком факултету у Новом Саду. Шема апаратуре приказана је на Слици 3.1.



Слика 3.1. Шема лабораторијског постројења за микрофилтрацију (Јокић, 2010)



### 3.2.2. Експериментални поступак процеса микрофилтрације

Експерименти су извођени у условима рецикулације флуида и концентрисања напојне смеше. Напојна смеша концентрисана је до степена угушћења 1,88. Полазна запремина цибре за микрофилтрацију била је 600 ml. Цибра је из резервоара транспортована, помоћу перисталтичке пумпе (ISMATEC) кроз мембрански модул, кроз који је протицање било унакрсно. Мембрански модул који је коришћен за експерименте је Membralox™ 1T1-70 (SCT). Пермеат је константно извођен из модула у мензуру, а ретентат је рецикулисан у посуду са напојном смешом. Проток цибре је регулисан помоћу тастера на перисталтичкој пумпи која је пре употребе баждарена, односно одређена је вредност протока за сваки од подеока перисталтичке пумпе. Трансмембрански притисак је регулисан вентилом 2, а његова вредност мерена је манометрима *a* и *b*. Током микрофилтрације мерено је време потребно да се сакупи одређена запремина пермеата, односно да се достигне вредност  $VCF=1,88$ . На основу добијених података о запремини пермеата, времену потребном да се сакупи та запремина и површини мембране, израчунат је флуks пермеата.

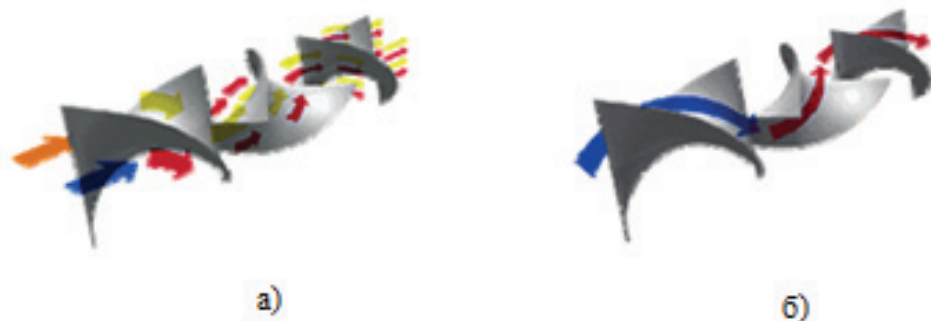
У циљу проналажења најпогодније мембране за процес филтрације скробне цибре, у првој фази експеримента испитане су три керамичке мембране за микрофилтрацију са различитим пречницима пора (200 nm, 450 nm и 800 nm).

У другој фази експеримента након одабира најпогодније мембране вршена је микрофилтрација цибре и испитиван утицај процесних параметара (трансмембрански притисак, проток напојне смеше и рН) на ефикасност пречишћавања и флуks пермеата. Поред тога је испитана могућност употребе статичког мешача у циљу повећања флуksа пермеата, односно смањења прљања површине мембране. Мешач који је коришћен у току експеримента је статички мешач типа Kenics, који је израђен од нерђајућег челика и има дужину 23 cm, а пречник 6 mm. Састоји се од хеликоидних елемената који се праве од правоугаоних плоча увијањем по дужини за 180°. Сваки од њих је ротиран за 90° око своје главне осе у односу на суседни елемент. На Слици 3.2. приказан је изглед Kenics статичког мешача.



Слика 3.2. Кеџицс статички мешач (а) и елементи статичког мешача (б)  
(Иконић, 2011)

Овакав распоред елемената доводи до специфичне расподеле тока флуида уз истовремено успостављање радијалног мешања. Приликом ламинарног протицања флуида први елемент дели ток на два дела, а сваки следећи елемент у низу дели ток на још два тока, тако да се за  $n$  елемената ток дели на  $2n$  токова (Слика 3.3.). Веома битна карактеристика Kenics статичког мешача је то што његов облик прати линије струјања, чиме се спречава формирање региона стагнације који доводе до повећања акумулације материја које утичу на повећање прљања мембране. Такође, овај тип мешача има мали попречни пресек тако да изазива мањи пад притиска у поређењу са другим мешачима (Крстић, 2003).



Слика 3.3. Делјење флуида током протицања (а) и ротационо мешање (б)  
(Шарановић 2011)

Након сваког експеримента керамичка мембрана која је коришћена за филтрацију чишћена је у циљу довођења флукса дестиловане воде на најближу могућу вредност за чисту мембрану. Прање мембране је вршено према следећем програму:

- кратко испирање дестилованом водом, без рецикулације
- 15 минута испирање топлом дестилованом водом (45 – 50 °С), са рецикулацијом
- 30 минута прање 0,5%-ним раствором Ултрасила 11 (45 – 50 °С), са рецикулацијом
- кратко испирање дестилованом водом, без рецикулације
- 15 минута испирање топлом дестилованом водом (45 – 50 °С), са рецикулацијом
- провера флукса воде

### 3.2.3. Апаратура за ултрафилтрацију

Ултрафилтрација скробне цибре изведена је на чаши за ултрафилтрацију (Milipore Stirred Ultrafiltration Cell Model 8200), запремине 200 ml (Слика 3.4.). Мешање садржаја чаше за ултрафилтрацију је обезбеђено магнетном мешалицом (Fisher Scientific). Одвијање ултрафилтрације је обезбеђено провођењем струје азота (Messer) под одговарајућим притиском.



Слика 3.4. Лабораторијска апаратура за ултрафилтрацију

### 3.2.4. Експериментални поступак процеса ултрафилтрације

Статичка ултрафилтрација је извођена на мембрани са MWCO од 30000 Da, под притиском од 4 бара, при брзини мешања од 100 o/min. Запремина напојне смеше била је 100 ml, филтрат је прихванат у мензуру, а филтрација је вршена до фактора угушћивања 1,88 као код микрофилтрације.

## 3.3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ПЛАН И ОБРАДА ПОДАТАКА

Избор одговарајућег експерименталног плана један је од најважнијих корака у примени поступка одзивне површине. Експерименти у овом раду су планирани применом *Vox-Behnken* експерименталног плана. *Vox-Behnken*-ов план има предност у односу на остале у погледу ефикасности, односно у погледу односа

између броја коефицијената у моделу и броја експеримената које је потребно извести. Ако се определи за квадратни модел, потребно је одредити десет коефицијената у моделу:

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_{ii}^2 + \sum b_{ij} X_i X_j$$

где су:

- $Y$  – одзивна функција
- $X$  – процесни параметри
- $b_0$  – одсечак
- $b_i$  – линеарни коефицијенти
- $b_{ii}$  – квадратни коефицијенти
- $b_{ij}$  – коефицијенти интеракције

Број експеримената ( $n$ ) за добијање квадратног модела дат је изразом:

$$n = 2 \cdot k \cdot (k - 1) + C$$

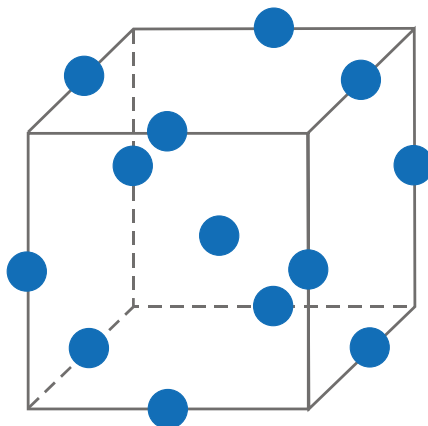
где су:

- $k$  – број експерименталних фактора (променљивих)
- $C$  – број понављања у централној тачки

Овакав експериментални план је примењен на керамичку мембрану са средњим пречником пора од 200 nm у циљу примене поступка одзивне површине за дефинисање утицаја процесних параметара на промену флукса пермеата у систему са и без присуства статичког мешача, на релативно повећање флукса услед присуства статичког мешача и на промену специфичне потрошње енергије. Коришћен је експериментални план са три фактора на три нивоа и три понављања у централној тачки. Фактори и њихови нивои су:

- трансмембрански притисак (TMP): 0,3; 0,6 и 0,9 bar
- проток (Q): 40; 100 и 160 l/h
- рН: 3; 6 и 9

Дакле, експериментални план са три фактора на три нивоа и три понављања у централној тачки има 15 експеримената (Слика 3.5.).



Слика 3.5. Распоред тачака за *Box-Behnken*-ов дизајн за три фактора (<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>)

За сваки од експерименталних услова праћена је промена флукса пермеата током времена. Утицај статичког мешача на флукс пермеата током микрофилтрације цибре праћен је преко пораста флукса ( $FI$ ) који је дефинисан као релативно повећање флукса пермеата током употребе статичког мешача:

$$FI = \frac{J_{p,sm} - J_{p,nsm}}{J_{p,nsm}} \cdot 100$$

где су:

$FI$  – релативно повећање флукса пермеата (%)

$J_{p,sm}$ ;  $J_{p,nsm}$  – флукс пермеата са и без статичког мешача ( $l/m^2h$ )

Такође, битан параметар приликом примене статичког мешача је губитак хидрауличке снаге услед отпора протицању:

$$P = Q \cdot \Delta P$$

где су:

$P$  – губитак хидрауличке снаге (W)

$Q$  – проток напојне суспензије ( $m^3/s$ )

$\Delta P$  – пад притиска (Pa)

При употреби статичког мешача као промотора турбуленције долази до повећања пада притиска, па се економска оправданост употребе мешача може

исказати преко специфичне потрошње енергије која је дефинисана као губитак хидрауличке снаге по јединици запремине пермеата:

$$E = \frac{P}{J_p A}$$

где су:

$E$  – специфична потрошња енергије (kWh/m<sup>3</sup>)  
 $P$  – губитак хидрауличке снаге (W)  
 $J_p$  – флуks пермеата (l/m<sup>2</sup>h)  
 $A$  – површина мембране (m<sup>2</sup>)

Утицај примене статичког мешача на потрошњу енергије током „cross-flow“ микрофилтрације може се посматрати преко релативне промене специфичне потрошње енергије:

$$ER = \frac{E_{NSM} - E_{SM}}{E_{NSM}} \cdot 100$$

где су:

$ER$  – релативна промена специфичне потрошње енергије (%)  
 $E_{NSM}, E_{SM}$  – специфична потрошња енергије без и са статичким мешачем.

Статистичка обрада података урађена је у програму STATISTICA 10 и DESIGN-EXPERT 8.1. Значајност утицаја сваког од фактора и њихова интеракција одређивана је поређењем t-вредности за сваки од коефицијената у регресионој једначини. Површине одзива цртане су тако што је један од параметара имао константну вредност, док су преостала два варирана.

### 3.4. МЕТОДЕ АНАЛИЗЕ ОТПАДНЕ ВОДЕ, ПЕРМЕАТА И РЕТЕНТАТА

Садржај суве материје, пепео, суспендоване честице, лако таложиве честице, ХПК и БПК<sub>5</sub> одређивани су према стандардним методама анализе отпадних вода (АРНА, 1998.).

Садржај суве материје одређује се гравиметријски и представља остатак након сушења узорка воде на 103 – 105 °С. Укупна сува материја представља садржај суспендованих и колоидних честица и свих растворених материја у води.

Суспендоване честице се одређују гравиметријски, издвајањем талоба центрифугирањем на 3000 о/мин (центрифуга MLW T52.1) и сушењем на 103 – 105 °С до константне масе. Посебно се одређује и фракција суспендованих честица које се лако таложе, и она представља приближну меру количине муља који се може уклонити у уређајима за таложење (Гаћеша и Клашња, 1994). Лако таложиве суспендоване честице одређују се у таложницима по Imhoff-у, таложењем узорка у трајању од 1 h.

Сува материја се даље може раздвојити жарењем на органску и неорганску фракцију. Жарењем се уклања („спаљује“) органска материја. Та фракција, дефинисана као губитак жарењем назива се „органска сува материја“ (oCM), а остатак након жарења, који представља неорганску фракцију, назива се „пепео“ (Гаћеша и Клашња, 1994). Одређивање се врши гравиметријски, жарењем на 550 ± 50 °С до константне масе.

Садржај органске материје у отпадним водама одређиван је и преко ХПК и БПК<sub>5</sub>. ХПК се одређује дихроматном рефлукс методом и представља количину кисеоника из хемијског оксиданта која се утроши за оксидовање органске материје присутне у отпадној води. ХПК је одређиван у уређају VELP SCIENTIFICA-ECO 6, БПК<sub>5</sub> се одређује у уређају VELP SCIENTIFICA Sensor System 6, према упутству произвођача, и представља количину кисеоника потребну микрофлори узорка отпадне воде да оксидује органски угљеник. Најчешће се БПК<sub>5</sub> одређује у току 5 дана на температури од 20 °С (БПК<sub>5</sub>). Одређивањем ХПК се обухватају све органске материје (и бионеразградиве и споро и тешко биоразградиве) док БПК представља само биоразградиве органске материје.

Азот и фосфор представљају најважније биогене елементе. Азот се у отпадним водама налази у различитим облицима: органски, амонијачни, нитратни и нитритни азот. Током експерименталног рада одређиван је укупни азот методом по Kjeldahl-у (МЕВАК, 1997), а садржај амонијака одређиван је волуметријски након дестилације према стандардним методама анализе отпадних вода (АРНА, 1998.). Фосфати се у отпадним водама могу налазити у облику ортофосфата, кондензованих фосфата (пиро-, мета- и полифосфати) и органски везаних фосфата. Укупни фосфати су одређивани колориметријски употребом Helliege-овог компаратора (Fritz Helliege, Freiburg I.) према упутству произвођача, коришћењем мерног диска 230040 02.

Јони метала су одређивани атомском апсорпционом спектрофотометријом, на уређају Perkin Elmer AAnalyst 700. Јони Fe, Zn и Са одређивани су методом EPA

7000b, Cd, Cu и Pb су одређивани методом *EPA 7010*, а Hg модификованом *ISO 5666 (1999)* методом.

За мерење рН вредности коришћен је рН-метар (Ion 6, Acorn series OAKTON).

За мерење зета потенцијала и расподеле величине честица коришћен је Zetasizer Nano ZS-Red Badge (Malvern Instruments).





## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1. АНАЛИЗА ЦИБРЕ

На самом почетку експерименталног рада извршена је анализа цибре која је донета из фабрике. Резултати анализе су приказани у Табели 4.1.

Табела 4.1. Резултати анализе свеже цибре

Показатељ	Вредност
рН	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	63700
Пепео [mg/l]	9640
Органска сува материја [mg/l]	54060
Процент органске материје у СМ [%]	85
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	18340
Процент суспендованих честица у СМ [%]	29
Пепео суспендованих честица [mg/l]	1165
Органске суспендоване честице [mg/l]	17175
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	94
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	102000
БПК <sub>5</sub> [mg O <sub>2</sub> /l]	89000
Укупни азот [mg/l]	2866
Амонијак [mg/l]	180
Протеини [mg/l]	17910
Фосфати, као P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [mg/l]	1000
Калцијум (Ca) [mg/l]	0,27
Гвожђе (Fe) [mg/l]	24,1
Цинк (Zn) [mg/l]	3,95
Бакар (Cu) [mg/l]	3,45
Кадмијум (Cd) [μg/l]	50
Олово (Pb) [μg/l]	206
Жива (Hg) [μg/l]	0,74

На основу приказаних резултата може се видети да анализирана цибра има веома високе вредности ХПК и БПК<sub>5</sub>, и садржи велику количину суспендованих честица. Око 29% суве материје налази се у форми суспендованих честица, а остатак су растворене материје. Такође, садржај суве материје је веома висок и износи 63700 mg/l, од чега 85% представља органску материју. Количина укупног азота износи 2866 mg/l, са уделом амонијачног азота од око 6%. На основу вредности ХПК и БПК<sub>5</sub>, као и удела органске материје у сувој материји, утврђено је да је највећи део загађења које садржи испитивана цибра, органске природе. БПК<sub>5</sub> чини 87% вредности ХПК (БПК<sub>5</sub>/ХПК=0,87), што указује на то да је највећи део ове органске материје биоразградив. Концентрација фосфата је изражена преко P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и, као што се види, веома је висока (1000 mg/l). Такође, анализирана цибра садржи значајну количину протеина (17910 mg/l). Садржај протеина, фосфата, калцијума и гвожђа у цибри је од значаја са аспекта њене употребе у исхрани стоке.

Резултати добијени након испитивања различитих скробних цибри указују на то да се њихова вредност ХПК креће у опсегу од 12,1 до 122,3 g O<sub>2</sub>/l (*Krzywonos et al., 2009*). Поређењем резултата добијених у оквиру овог рада са резултатима које су приказали *Krzywonos* и сарадници (2009), може се закључити да је анализирана цибра веома загађена и да, у односу на остале цибре, има веома велику вредност ХПК.

Да би се добила права слика о томе колико је загађена анализирана цибра, у Табели 4.2. су дате граничне вредности емисије (ГВЕ) отпадних вода из објеката и постројења за производњу алкохолних пића и алкохола.

Када се упореде вредности појединих показатеља за цибру (Табела 4.1.) и ГВЕ приказане у Табели 4.2. види се да већина показатеља далеко премашује ГВЕ за ове воде, осим концентрације гвожђа, кадмијума и живе. Према томе, очигледно је да би испуштањем непречишћене цибре у природне реципијенте дошло до негативних последица по околину, а такође овакву отпадну воду није могуће у овом облику испуштати ни у јавну канализацију. Дакле, неопходно је да се цибра обради у мањој или већој мери, у зависности од њене даље употребе.

Табела 4.2. Граничне вредности емисије за отпадне воде из објеката и постројења за производњу алкохолних пића и алкохола (Уредба, 2011)

Показатељ	ГВЕ	
	За испуштање у реципијент	За испуштање у канализацију
Температура [°C]	30	-
pH	6,5 - 9	6,5 - 9
Суспендоване материје [mg/l]	35	-
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	25	500
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	110	1000
Укупни фосфор [mg/l]	2	20
Амонијак (као NH <sub>4</sub> -N) [mg/l]	10	100
Укупни азот [mg/l]	-	150
Укупни неоргански азот (NH <sub>4</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N, NO <sub>2</sub> -N) [mg/l]	18	120
Гвожђе (Fe) [mg/l]	-	200
Цинк (Zn) [mg/l]	-	2
Бакар (Cu) [mg/l]	-	2
Кадмијум (Cd) [µg/l]	-	100
Олово (Pb) [µg/l]	-	200
Жива (Hg) [µg/l]	-	50

У циљу уклањања суспендованих честица и смањења загађења, у даљем раду извршена је микрофилтрација цибре и испитан је утицај процесних параметара на ефикасност пречишћавања и флуks пермеата.

#### 4.2. ИЗБОР МЕМБРАНЕ ЗА МИКРОФИЛТРАЦИЈУ

У циљу одабира најпогодније мембране за процес филтрације цибре, испитане су три керамичке мембране за микрофилтрацију са различитим величинама пора. За филтрацију су коришћене керамичке мембране са средњим пречницима пора од 200 nm, 450 nm и 800 nm. Испитан је утицај пречника пора на флуks пермеата и ефикасност пречишћавања. Услови филтрације били су једнаки при раду са све три мембране (TMP=0,6 bar, Q=100 l/h, pH=3, t=25°C).

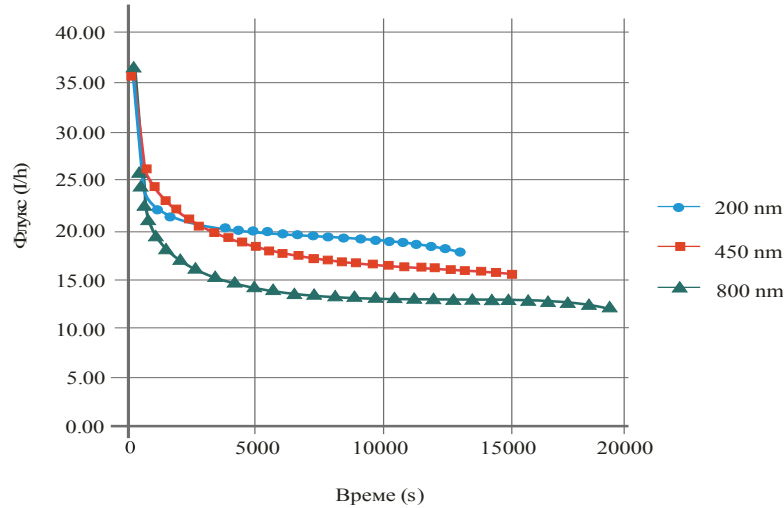
Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибре на мембранама са различитим пречницима пора, приказани су у Табели 4.3.

Табела 4.3. Резултати анализе пермеата добијених након МФ  
џибре кроз мембране са пречницима пора од 200 nm, 450 nm и 800 nm

Показатељ	Пермеат добијен након микрофилтрације на мембрани са пречником пора:		
	200 nm	450 nm	800 nm
Сува материја (СМ) [mg/l]	50910	42590	40700
Пепео [mg/l]	15625	4340	4150
Органска сува материја [mg/l]	35285	38250	36550
Процент органске материје у СМ [%]	69	90	90
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	-	-	-
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	64500	64000	62600
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	48000	47750	46320
Укупни азот [mg/l]	1480	1420	1400

Као што се може видети из Табеле 4.3. вредности ХПК, БПК<sub>5</sub>, укупног азота и суве материје смањене су у односу на почетну вредност у џибри (Табела 4.1.). Процент уклањања ХПК за мембране од 200 nm, 450 nm и 800 nm износио је 36,7%, 37,3% и 38,7%, редом. Садржај укупног азота био је мањи за 48,4%, 50,5% и 51,2%, редом. Суспендоване честице су у потпуности уклоњене из џибре. Садржај пепела у пермеату добијеном микрофилтрацијом кроз мембрану са пречником пора од 200 nm, био је већи за око 60% у односу на почетну вредност у џибри. Сличне резултате приказали су *Arora* и сарадници (2011) након ултрафилтрације скробне џибре. Они су на основу добијених резултата утврдили да је садржај пепела у добијеном пермеату био већи у односу на вредност у џибри, и закључили да се овакво понашање може приписати томе да се минералне компоненте растварају у струји напојне смеше, што им омогућава да несметано пролазе кроз мембрану. Међутим, садржај пепела у пермеатима добијеним након филтрације кроз мембране од 450 nm и 800 nm, смањен је у односу на почетну вредност, што се може објаснити накупљањем честица велике молекулске масе у унутрашњости пора мембране. Величина и облик честица у џибри јако варира у зависности од сировине која је коришћена за производњу биоетанола, па може доћи до зачепљења односно блокирања пора компонентама велике молекулске масе, које делимично могу да спрече пролазак и компонента мањих молекулских маса, као и јона.

Утицај величине пора на мембрани на флукс пермеата приказан је на Слици 4.1.



Слика 4.1. Зависност флуksа пермеата од времена током микрофилтрације цибре кроз мембране различитих пречника пора

Као што се може видети са Слике 4.1. тренд опадања флуksа пермеата током времена сличан је за све три примењене мембране. Резултати експеримента указују на то да се током микрофилтрације цибре флуks нагло сањује током првих 10 минута процеса. Након тог времена, флуks постепено опада и достиже стационарну вредност. Најнижу вредност флуksа има мембрана са средњим пречником пора од 800 nm. Ова појава може се објаснити механизмом прљања мембране током микрофилтрације цибре. Као што је речено цибра садржи компоненте различитог облика и величине, па мембране са већим пречником пора могу бити блокиране услед накупљања компонената велике молекулске масе у порима. Многи примери указују на то да су мембране са већим пречницима пора склоније унутрашњем прљању пора и њиховом зачепљењу. Може се претпоставити да постоји одређена величина пора изнад које долази до њиховог значајног прљања и блокирања, што води смањењу флуksа пермеата. *Attia* и сарадници (1991-I, 1991-II) су приликом микрофилтрације млека утврдили да је флуks пермеата добијеног након употребе мембране са пречником пора од 0,2  $\mu\text{m}$ , био већи у односу на флуks пермеата добијеног употребом мембране од 0,8  $\mu\text{m}$ . Сличне резултате добили су *Stopka* и сарадници (2000) током микрофилтрације модел раствора суспензије квасца и пива. Њихова истраживања показују да је флуks пермеата за мембрану са пречником пора од 500 nm био мањи у поређењу са флуksом праћеним на мембрани од 200 nm. *Arora* и сарадници (2011) су приказали резултате ултрафилтрације скробне цибре. У раду су коришћене мембране са величинама пора од 10 kDa и 100 kDa, при чему је већи флуks пермеата постигнут употребом мембране са мањим пречником пора.

Са Сlike 4.1. се такође може уочити да је време трајања филтрације, односно време потребно да се достигне одређени степен угушћења, најкраће код мембране са пречником пора од 200 nm. Према томе, очигледно је да најбоље карактеристике у погледу флуksа пермеата и дужине трајања процеса има мембрана са најмањим средњим пречником пора, односно 200 nm. Са друге стране, разлика у ефикасности уклањања ХПК, БПК<sub>5</sub>, укупног азота и суве материје, која иде у прилог мембранама са већим пречницима пора је незнатна. На основу тога, мембрана са средњим пречником пора од 200 nm изабрана је за микрофилтрацију испитиване цибре. Овај корак, односно избор мембране за филтрацију, веома је важан за успешно спровођење процеса микрофилтрације цибре, како са економског тако и са становишта заштите околине.

У даљем експерименталном поступку урађена је микрофилтрација цибре на одабраној мембрани. Испитан је утицај оперативних параметара (TMP, Q и pH) на флуks пермеата и ефикасност пречишћавања цибре. За подешавање pH вредности коришћен је раствор NaOH (0,1 mol/l). Такође, испитан је и утицај присуства статичког мешача на флуks пермеата, односно његов допринос ефикасности микрофилтрације.

Пермеат и ретентат добијени након микрофилтрације цибре, анализирани су у циљу добијања података о ефикасности пречишћавања и расподели загађујућих материја у њима.

### 4.3. УТУЦАЈ ОПЕРАТИВНИХ ПАРАМЕТАРА НА ФЛУКС ПЕРМЕАТА

#### 4.3.1. Утицај оперативних параметара на флукс пермеата у системима са и без присуства статичког мешача

Испитивање утицаја оперативних параметара на флукс пермеата урађено је на мембрани средњег пречника пора 200 nm и то у систему са и без присуства статичког мешача. За сваки систем коришћен је *Box-Behnken*-ов експериментални план са три фактора на три нивоа и три понављања у централној тачки (Табела 4.4.).

Табела 4.4. *Box-Behnken*-ов експериментални план за стварне и кодиране вредности

Редни број	Фактори		
	Q (l/h)	TMP (bar)	pH
1	40 (-1)	0,3 (-1)	6 (0)
2	160 (+1)	0,3 (-1)	6 (0)
3	40 (-1)	0,9 (+1)	6 (0)
4	160 (+1)	0,9 (+1)	6 (0)
5	40 (-1)	0,6 (0)	3 (-1)
6	160 (+1)	0,6 (0)	3 (-1)
7	40 (-1)	0,6 (0)	9 (+1)
8	160 (+1)	0,6 (0)	9 (+1)
9	100 (0)	0,3 (-1)	3 (-1)
10	100 (0)	0,9 (+1)	3 (-1)
11	100 (0)	0,3 (-1)	9 (+1)
12	100 (0)	0,9 (+1)	9 (+1)
13	100 (0)	0,6 (0)	6 (0)
14	100 (0)	0,6 (0)	6 (0)
15	100 (0)	0,6 (0)	6 (0)



Вредности одзива добијених након експеримената приказани су у Табели 4.5.

Табела 4.5 Резултати одзива добијених након експеримената изведених према *Box-Behnken*-овом експерименталном плану

Редни број	Одзиви			
	$J_{\text{НСМ}}$ (l/m <sup>3</sup> h)	$J_{\text{СМ}}$ (l/m <sup>3</sup> h)	FI (%)	ER (%)
1	4,2	10,0	136,9	-60,5
2	29,2	63,4	117,0	8,5
3	7,7	18,7	141,8	-59,7
4	25,5	56,8	122,7	122,6
5	8,8	16,5	87,2	-21,9
6	28,3	51,3	81,2	81,2
7	7,3	21,1	189,5	-51,7
8	23,7	62,6	164,1	32,1
9	16,9	45,6	170,5	1,4
10	17,2	46,4	169,1	101,8
11	16,1	44,3	175,5	-54,1
12	15,7	49,1	212,6	-21,8
13	15,5	46,0	195,9	-1,4
14	14,3	46,0	221,7	7,2
15	16,2	46,0	183,9	-5,3

$J_{\text{НСМ}}$  – крајњи флуks пермеата у систему без мешача,

$J_{\text{СМ}}$  – крајњи флуks пермеата у систему са мешачем,

FI - пораст флуksа,

ER - релативна промена специфичне потрошње енергије

Резултати фитовања изабраних одзива (крајњи флуks пермеата у системима са и без присуства статичког мешача ( $J_{\text{СМ}}$  и  $J_{\text{НСМ}}$ ), пораст флуksа (FI) и релативна промена специфичне потрошње енергије (ER)) полиномом другог реда, приказани су у Табели V у прилогу. Адекватност модела испитивана је помоћу коефицијента детерминације ( $R^2$ ) и  $p$ -вредности (Табела 4.6.).

Табела 4.6. Анализа варијансе (ANOVA) моделованих одзива-потпуни модел

Одзив	Порекло									
	Остатак			Модел						
	DF	SS	MS	DF	SS	MS	$F$	$p$	$R^2$	$R_{adj}^2$
J <sub>НСМ</sub>	5	9,57	1,91	9	804,55	89,39	46,69	0,00027	0,988	0,967
J <sub>СМ</sub>	5	56,75	11,35	9	3922,99	435,88	38,40	0,00043	0,985	0,960
FI	5	3167,10	633,42	9	22125,71	2458,41	3,88	0,07473	0,875	0,649
ER	5	1898,60	379,72	9	44676,44	4964,05	13,07	0,00564	0,959	0,886

DF-степен слободe; SS-сума квадрата; MS-средњи квадрат,  
 $R_{adj}^2$  - прилагођена вредност коефицијента детерминације

Значај свих чланова у полиному оцењен је статистички, израчунавањем  $F$  вредности при нивоу значајности од 95% ( $p=0,05$ ). Чланови који су означени црвеном бојом нису значајни ( $p>0,05$ ) и били су елиминисани из модела један по један (поступна елиминација), а измењени полином је прерачунат. На тај начин добијен је редуковани модел чија је анализа варијансе моделованих одзива приказана у Табели 4.7.

Табела 4.7. Анализа варијансе (ANOVA) моделованих одзива-редуковани модел

Одзив	Порекло									
	Остатак			Модел						
	DF	SS	MS	DF	SS	MS	$F$	$p$	$R^2$	$R_{adj}^2$
J <sub>НСМ</sub>	10	15,42	1,54	4	798,70	199,67	129,45	<0,00001	0,981	0,973
J <sub>СМ</sub>	11	128,21	11,65	3	3851,52	1283,84	110,14	<0,00001	0,967	0,958
FI	10	3663,20	366,32	4	21629,60	5407,40	14,76	0,000336	0,855	0,797
ER	11	2197,17	199,74	3	44377,86	14792,62	74,06	<0,00001	0,953	0,940

DF-степен слободe; SS-сума квадрата; MS-средњи квадрат,  
 $R_{adj}^2$  - прилагођена вредност коефицијента детерминације

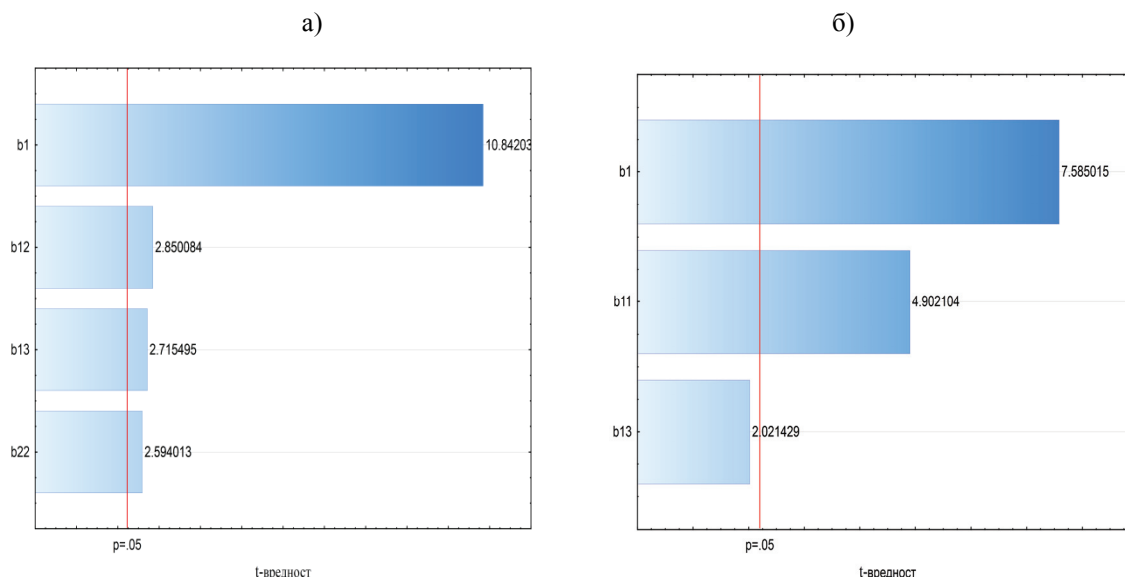
На основу приказаних резултата анализе варијансе, може се видети да оба модела (потпуни квадратни и редуковани модел) имају високе вредности коефицијената детерминације. Овако високе вредности коефицијената детерминације указују на адекватно фитовање експерименталних резултата полиномом другог реда. Ипак, редуковани модел је једноставнији, у математичком смислу, па је изабран за праћење и образложење понашања скробне цибре током микрофилтрације на керамичкој мембрани од 200 nm.

Коефицијенти регресионе једначине за редуковани модел приказани су у Табели 4.8.

Табела 4.8. Коефицијенти регресионе једначине моделованих одзива у системима са и без присуства статичког мешача-редуковани модел

Одзиви	$J_{НСМ} (l/m^2h)$		$J_{СМ} (l/m^2h)$		FI (%)		ER (%)	
	Коефицијент	t-вредност	Коефицијент	t- вредност	Коефицијент	t- вредност	Коефицијент	t- вредност
$b_0$	-2,97576	-2,10349	-12,8154	-2,82686	4,3941	0,16148	-56,6627	-5,32596
$b_1$	0,24281	10,84203	0,7820	7,58501	3,2012	5,69780	-	-
$b_2$	-	-	-	-	-	-	68,4234	2,51152
$b_3$	-	-	-	-	-	-	-	-
$b_{11}$	-	-	-0,0024	-4,70253	-0,0167	-6,08325	-	-
$b_{22}$	7,42241	2,59401	-	-	-70,9699	-2,70924	-	-
$b_{33}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$b_{12}$	-0,09139	-2,85008	-	-	-	-	1,5280	11,67619
$b_{13}$	-0,00392	-2,71549	0,00802	2,42047	-	-	-	-
$b_{23}$	-	-	-	-	16,9095	4,51873	-19,3241	-6,89119

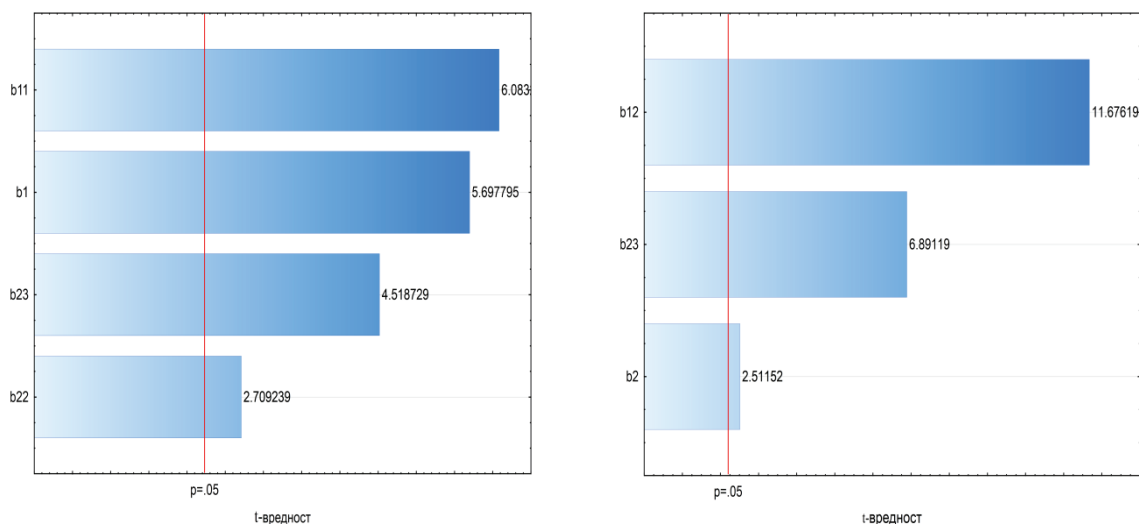
Сви значајни коефицијенти изражени су преко t-вредности (Студентове t-вредности) и приказани Паретовим дијаграмима. На Слици 4.2. приказане су t-вредности значајних коефицијената регресионе једначине за стационарни флуks у системима са и без присуства статичког мешача.



Слика 4.2. Паретови дијаграми за редуковани модел: а) за систем без присуства статичког мешача и б) за систем са присуством статичког мешача

Као што се са Сликe 4.2. може видети све  $t$ -вредности (осим за коефицијент  $b_{13}$ ), значајних коефицијената су веће у односу на  $t$ -вредност подешену за статистички ниво значајности од 95%. На основу резултата приказаних у Табели 4.8. и на Слици 4.2. може се уочити да у системима са и без присуства статичког мешача, најзначајнији линеарни утицај има проток напојне смеше. Међу квадратним ефектима најзначајнији је утицај трансмембранског притиска за систем без статичког мешача, док је за систем са мешачем најзначајнији ефекат проток напојне суспензије. Најзначајније интеракције које утичу на процес микрофилтрације цибре у систему без статичког мешача су интеракције протока са трансмембранским притиском и рН вредности. У систему са статичким мешачем најзначајнија је интеракција између протока напојне смеше и рН вредности.

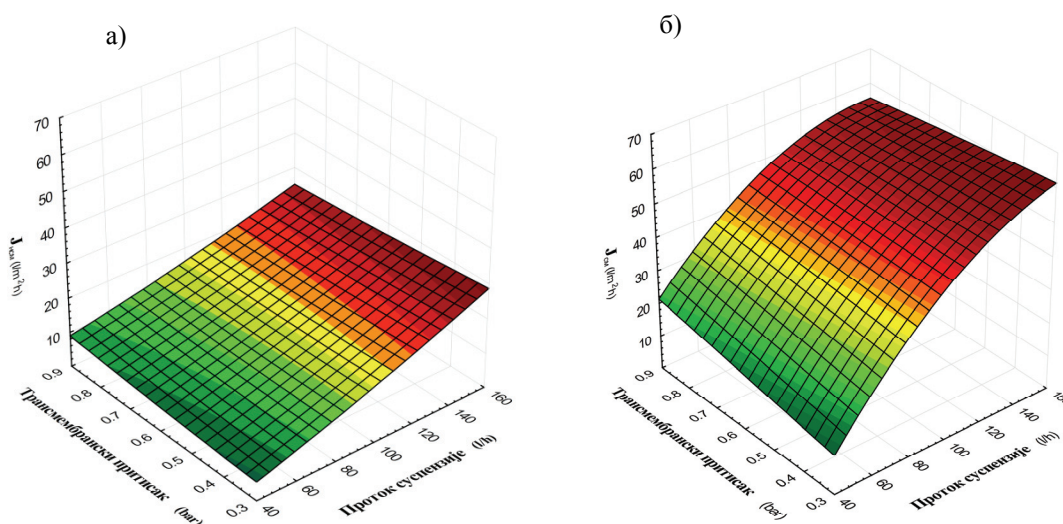
На Слици 4.3. приказане су  $t$ -вредности значајних коефицијената регресионе једначине за пораст флуksа и релативну промену специфичне потрошње енергије.



Слика 4.3 Паретов дијаграм за редуковани модел: а) за пораст флуksа и б) релативну промену специфичне потрошње енергије

На основу резултата приказаних на Слици 4.3. и у Табели 4.7. може се уочити да најзначајнији линеарни утицај на пораст флуksа има проток напојне суспензије, док су од квадратних утицаја то проток суспензије и трансмембрански притисак. Најзначајнија интеракција која има утицај на пораст флуksа је интеракција између трансмембранског притиска и рН вредности. С друге стране, најзначајнији линеарни утицај на релативну промену специфичне потрошње енергије има трансмембрански притисак. Од интеракција најзначајније су интеракције између протока напојне суспензије и трансмембранског притиска, и између трансмембранског притиска и рН вредности.

Утицај протока и трансмембранског притиска на флукс пермеата приказан је на Слици 4.4.



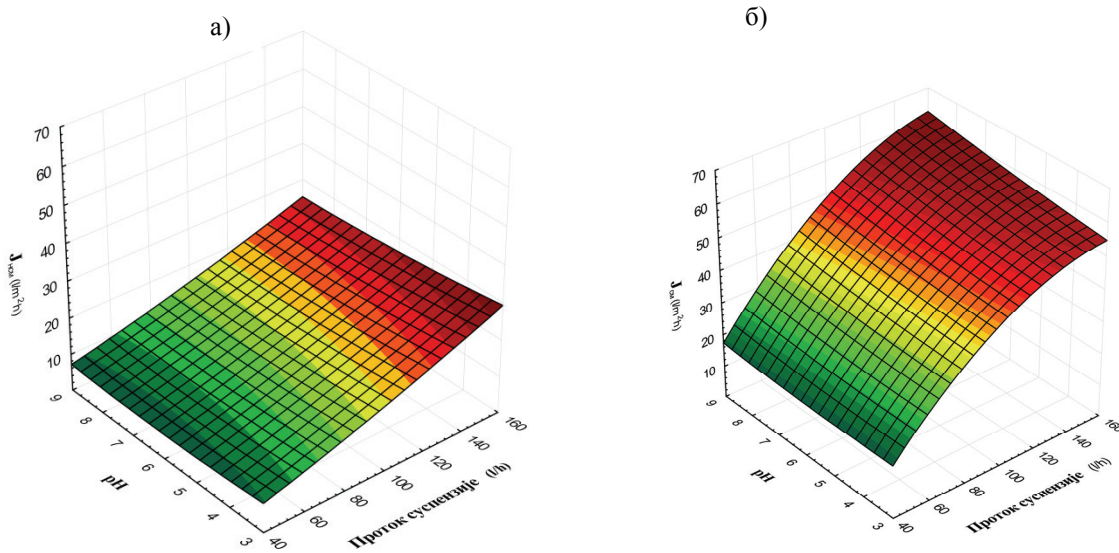
Слика 4.4. Утицај протока и трансмембранског притиска на флукс пермеата за систем а) без статичког мешача и б) са статичким мешачем

На Слици 4.4.а. се види да флукс пермеата, током микрофилтрације цибре у систему без мешача, расте линеарно, са порастом протока напојне смеше, при свим вредностима трансмембранског притиска. Повећањем брзине протицања напојне смеше, смањује се могућност накупљања различитих материја на површини мембране, што доводи до пораста флуksа пермеата. Истовремено, са повећањем вредности трансмембранског притиска флукс пермеата незнатно расте. Утицај трансмембранског притиска на флукс пермеата у великој мери зависи од компресибилности (стишљивости) филтрационе погаче која се формира током процеса микрофилтрације. Такође, може се видети да је при већим вредностима трансмембранског притиска утицај протока на флукс пермеата мање изражен. Слична запажања приказали су Јокић и сарадници (2010) током микрофилтрације суспензија квасца. Такође, резултати које су дали Nataraj и сарадници (2011) на сличан начин приказују утицај трансмембранског притиска на флукс, током микрофилтрације отпадне воде из дестилерије, употребом керамичких мембрана обложених раствором целулозног ацетата.

Са слике 4.4.б. се види да и у систему са статичким мешачем, флукс нагло расте са порастом протока напојне суспензије. Такође се може уочити да је ово повећање знатно израженије у односу на систем без присуства статичког мешача. Наиме, уметањем статичког мешача у канал мембране долази до турбулентног

струјања напојне смеше кроз канал мембране и спречавања стварања филтрационе погаче на површини мембране што води повећању флуksа пермеата.

На слици 4.5. приказан је утицај протока и рН вредности на флуks пермеата.



Слика 4.5. Утицај протока и рН вредности на флуks пермеата за систем а) без статичког мешача и б) са статичким мешачем

Као што се са Сликe 4.5. може видети са повећањем брзине протицања напојне смеше расте и флуks пермеата, при свим задатим рН вредностима, с тим што је тај пораст израженији у систему са статичким мешачем. Са Сликe 4.5.а. може се видети да у систему без статичког мешача, приликом повећања рН, на већим протоцима долази до незнатног смањење вредности флуksа пермеата, док при нижим вредностима протока рН не утиче на флуks пермеата. Такође се може видети да у систему са статичким мешачем (Слика 4.5.б.), при већим вредностима протока, са порастом рН долази до незнатног повећања флуksа. Као што се може закључити, на основу статистичке анализе, рН вредност има ограничен утицај на флуks пермеата.

Неколико научника испитивало је утицај рН вредности на флуks пермеата и карактеристике микрофилтрације (*Mikulášek et al., 2007.; Narong and James, 2006.*). Утврђено је да са променом рН вредности долази до промена у карактеристикама филтрационе погаче која се ствара на површини мембране услед електростатичких интеракција које се могу јавити између компонената у напојној смеси, што може утицати на флуks пермеата и перформансе микрофилтрације. Међутим, утврђено је да флуks пермеата не зависи само од рН вредности, већ и од врсте раствора који се филтрира, врсте додате соли, врсте и конформације протеина који се налазе у

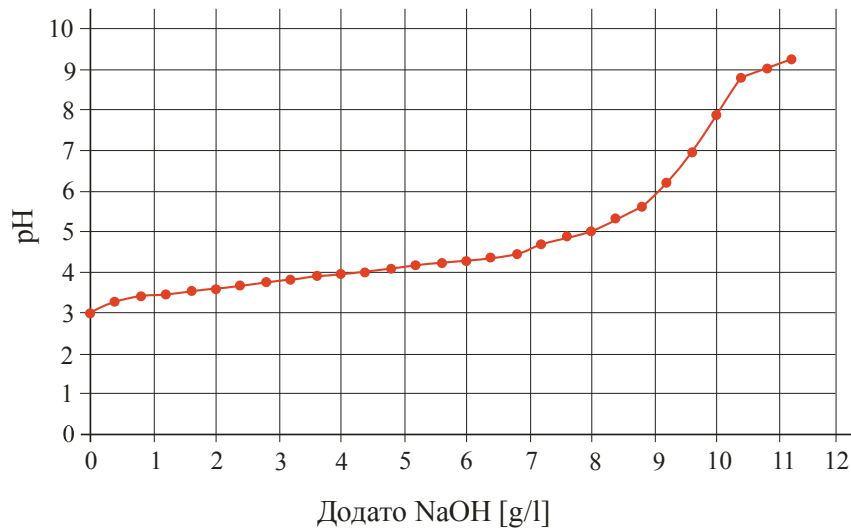
раствору као и од врсте материјала од ког је мембрана направљена (*Moritz et al., 2001, Narong and James, 2006*).

Да би се испитао утицај рН вредности на структуру компонената присутних у цибри, у оквиру овог рада извршена је њена анализа на рН вредностима 3, 6 и 9, на којима су рађени огледи микрофилтрације. Такође, извршено је мерење зета потенцијала и расподеле величина честица у цибри на ове три рН вредности. Резултати анализе цибре на различитим рН вредностима приказани су у Табели 4.9.

Табела 4.9. Резултати анализе цибре на вредностима рН 3, 6 и 9

Показатељ	Џибра рН 3	Џибра рН 6	Џибра рН 9
Сува материја (СМ) [mg/l]	63700	72545	73060
Пепео [mg/l]	9640	19650	20300
Органска сува материја [mg/l]	54060	52895	52760
Процент органске материје у СМ [%]	85	73	72
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	18340	19980	21055
Процент суспендованих честица у СМ [%]	29	27	28
Пепео суспендованих честица [mg/l]	1165	2120	3080
Органске суспендоване честице [mg/l]	17175	17860	17975
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	94	89	85
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	102000	102600	102000
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	89000	89500	89250
Укупни азот [mg/l]	2866	2870	2886
Фосфати [mg/l]	1000	1000	1000

Као што се види из Табеле 4.9., са повећањем рН вредности расте садржај пепела у сувој материји. Садржај пепела у цибри која има рН вредност 6, двоструко је већи у односу на оригиналну цибру (рН 3), док се повећањем рН вредности на 9, запажа мало (незнатно) повећање садржаја пепела у односу на цибру са вредности рН 6. На Слици 4.6. приказана је титрациона крива која повезује количину NaOH додату цибри и постигнуту рН вредност.



Слика 4.6. Титрациона крива за цибру

Као што се са слике 4.6. може видети много већа количина NaOH је потребна да би се рН вредност повећала са 3 на 6, у односу на количину која је потребна за повећање рН вредности са 6 на 9. Сразмерно томе мења се и количина пепела у цибри.

Промена рН вредности у малој мери утиче на укупну количину суспендованих честица у сувој материји. Међутим, са повећањем рН вредности расте количина лако таложивих суспендованих честица (Табела 4.10.).

Табела 4.10. Резултати одређивања лако таложивих материја у цибри на вредностима рН 3, 6 и 9

Цибра	рН 3	рН 6	рН 9
Лако таложиве материје [ml/l]	100	550	900
SVI [ml/mg]	5,45	27,52	42,74

SVI-Sludge Volume Index

Индекс муља (SVI), израчунава се према формули:

$$SVI = \frac{V_m \cdot 1000}{C_{ss}}$$

где су:

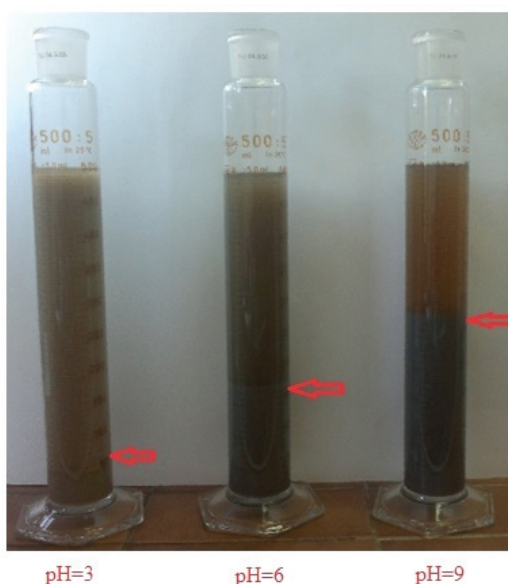
$V_m$  – запремина исталоженог муља [ml/l]

$C_{s.s.}$  – концентрација суспендованих честица [mg/l]



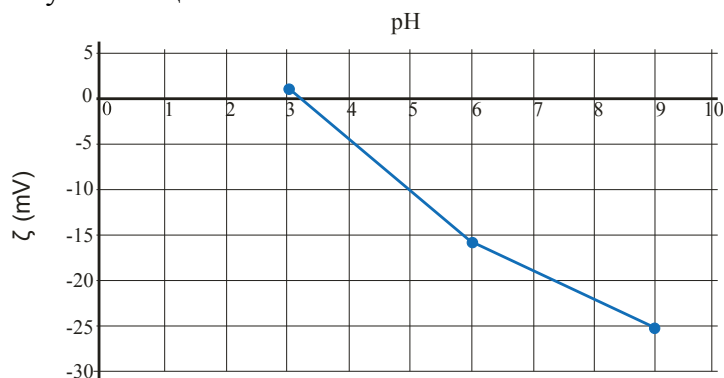
На основу резултата добијених одређивањем количине лако таложивих суспендованих честица, након једног часа таложења у левку по Imhoff-u, утврђено је да највећи индекс муља (SVI) има цибра са рН вредношћу 9.

Претпоставља се да овакво понашање има везе са наелектрисањем честица, односно са стабилношћу цибре, на одређеним рН вредностима. На основу праћења промена насталих у цибри приликом њеног таложења при различитим рН вредностима (Слика 4.7.) уочава се да са порастом рН вредности флокуле постају више хидратисане и структура талога се мења.



Слика 4.7. Талог цибре издвојен након 4 h таложења на вредностима рН од 3, 6 и 9.

Мерењем зета потенцијала могу се добити информације о стабилности система који се испитује. Резултати мерења зета потенцијала ( $\zeta$ ) цибре на различитим рН вредностима дати су на Слици 4.8.



Слика 4.8. Промене зета потенцијала цибре у зависности од рН вредности

Као што се са Сlike 4.8 може уочити, на рН 3 цибра има малу позитивну вредност зета потенцијала и она износи 0,863 mV. Међутим, како рН вредност расте зета потенцијал постаје негативан и достиже вредност од -25,1 mV на рН 9.

Генерално, вредност од  $\pm 30$  mV узима се као линија раздвајања између стабилног и нестабилног система. Системи чије честице имају зета потенцијал позитивнији од +30 mV и негативнији од -30 mV, сматрају се стабилним (*Narong and James, 2006.*). Дакле, на основу резултата добијених мерењем зета потенцијала на испитиваним рН вредностима утврђено је да честице присутне у цибри мењају наелектрисање са повећањем рН, чиме се мења и структура флокула. Такође се може сматрати да је на рН 3 и 6 систем нестабилан, а да је на рН 9 систем близу стабилног стања.

Као што је раније напоменуто, флуks пермеата не зависи само од рН вредности напојне суспензије већ и од материјала од ког је мембрана направљена, као и од интеракција које се могу јавити између мембране и напојне смеше. Керамичке мембране које су коришћене током микрофилтрације цибре, направљене су од алумина ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и цирконијум диоксида ( $\text{ZrO}_2$ ) (TAMI, Немачка). На основу истраживања које су извели *Narong* и *James (2006.)*, утврђено је да поменути материјали имају сличне карактеристике у одређеном опсегу рН. Наиме, при ниским рН вредностима (рН 3) мембране сачињене од алумина и цирконијум диоксида имају позитивне вредности зета потенцијала, док са порастом рН ове вредности постају негативне. Познато је да уколико мембрана и напојна суспензија имају исто наелектрисање, између њих ће преовладати одбојне електричне силе и обрнуто.

На основу резултата добијених мерењем зета потенцијала цибре и њиховим поређењем са зета потенцијалом керамичке мембране која је коришћена за њено пречишћавање, може се рећи да су током процеса микрофилтрације, при свим задатим рН вредностима, између њих преовладале одбојне силе. На овај начин могу се објаснити резултати добијени на основу статистичке анализе којом је утврђено да рН вредност има ограничен утицај на флуks пермеата приликом микрофилтрације скробне цибре, иако, са друге стране, значајно утиче на структуру флокула.

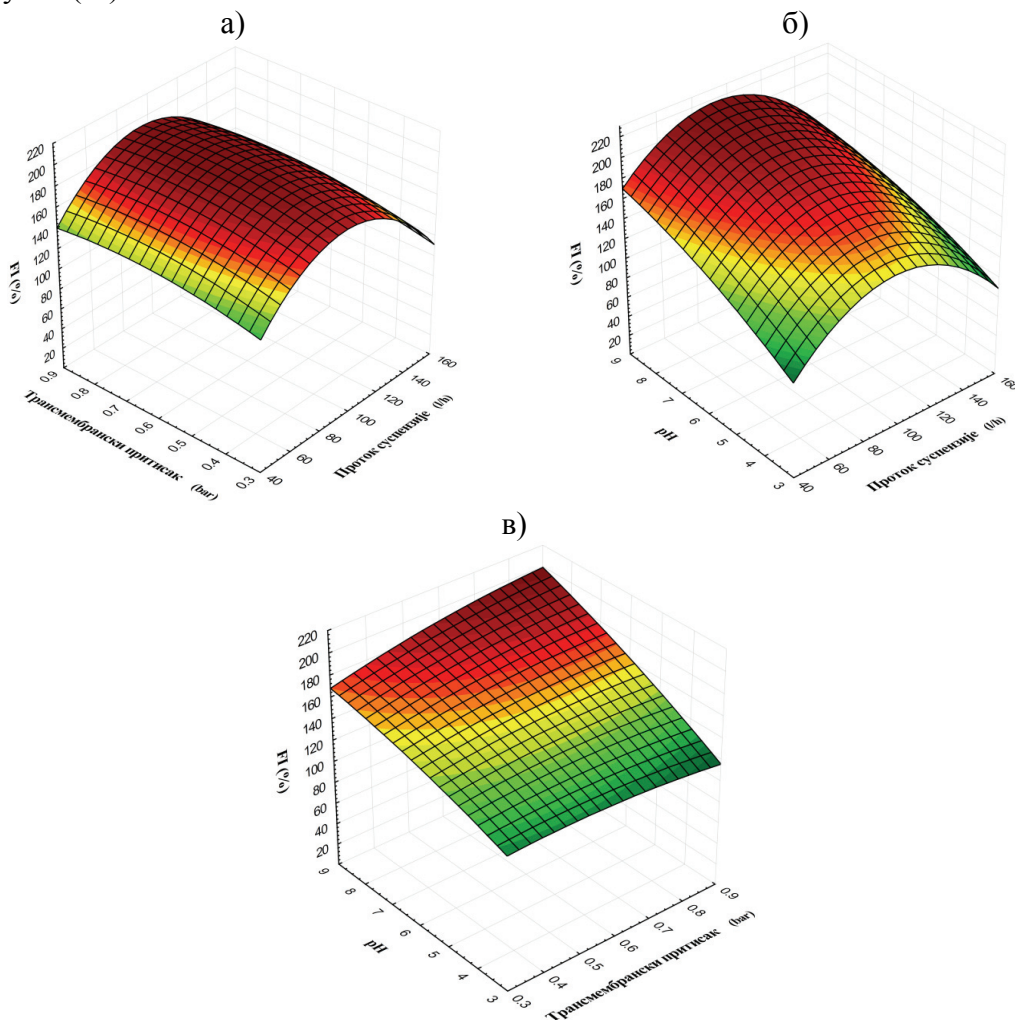
Мерењем расподеле величина честица у цибри на задатим рН вредностима добијени су резултати који указују на то да цибра представља полидисперзни систем са веома високим индексом полидисперзности ( $\text{PdI}=1$ ). Такође, утврђено је да се она састоји од великих честица, различитих агрегата и обојених компонената, па није погодна за одређивање расподеле величина честица на уређају Zetasizer Nano ZS-Red Badge.

Дакле, на основу приказаних резултата може се закључити да цибра представља веома комплексан систем који се састоји од честица различите величине и природе, па промене у саставу и интеракције које се дешавају између њених компонента током промене рН, као и њена интеракција са површином мембране, нису сасвим јасне и не могу се једноставно размотрити.

#### 4.3.2. Утицај статичког мешача на пораст флукса пермеата

Експериментални резултати добијени за повећање стационарног флукса пермеата услед присуства статичког мешача (Табеле 4.7. и 4.8.), добро апроксимирају полиномом другог реда ( $R^2=0,855$ ).

На слици 4.9. приказан је утицај експерименталних променљивих на пораст флукса ( $FI$ ).



Слика 4.9. Утицај оперативних параметара на пораст флукса ( $FI$ ) као резултат присуства статичког мешача

На Слици 4.9.а. приказан је утицај протока и трансмембранског притиска на повећање флуksа пермеата. Са повећањем протока долази до првобитног пораста релативног повећања флуksа, а затим ова вредност почиње да опада како се проток даље повећава. Овакво понашање се може уочити на свим вредностима трансмембранског притиска. Ово се може објаснити чињеницом да при малим протоцима долази до турбулентног протицања изазваног постављањем статичког мешача у канал мембране. Турбулентно протицање изазива смањење дебљине филтрационе погаче, па се на тај начин смањује и отпор протицању и долази до пораста флуksа пермеата у поређењу са системом без уметнутог статичког мешача. Међутим, при вишим вредностима протока напојне смеше вредност пораста флуksа опада, јер се при овим протоцима турбуленција јавља и у систему без статичког мешача (*Крстић, 2003*). Ова чињеница указује на то да постоји опсег умерених протока при којима је пораст флуksа највећи. У овом случају то су протоци у опсегу од 100 – 120 l/h, за све вредности трансмембранског притиска. Слични резултати добијени су приликом микрофилтрације суспензије квасца (*Јокић, 2010.*).

Утицај рН и протока на пораст флуksа пермеата приказан је на слици 4.9.б. Као што се може уочити, након првобитног пораста релативног повећања стационарног флуksа његова вредност почиње да опада како се проток напојне смеше повећава. Овакво понашање запажа се при свим рН вредностима, с тим што су вредности пораста флуksа веће на вишим рН вредностима.

На Слици 4.9.в. приказан је утицај рН и трансмембранског притиска на пораст флуksа пермеата. Као што се може видети, са порастом притиска, на малим рН вредностима, нема значајне промене вредности пораста флуksа пермеата. Истовремено, при већим рН вредностима пораст трансмембранског притиска доводи до благог повећања вредности пораста флуksа пермеата.

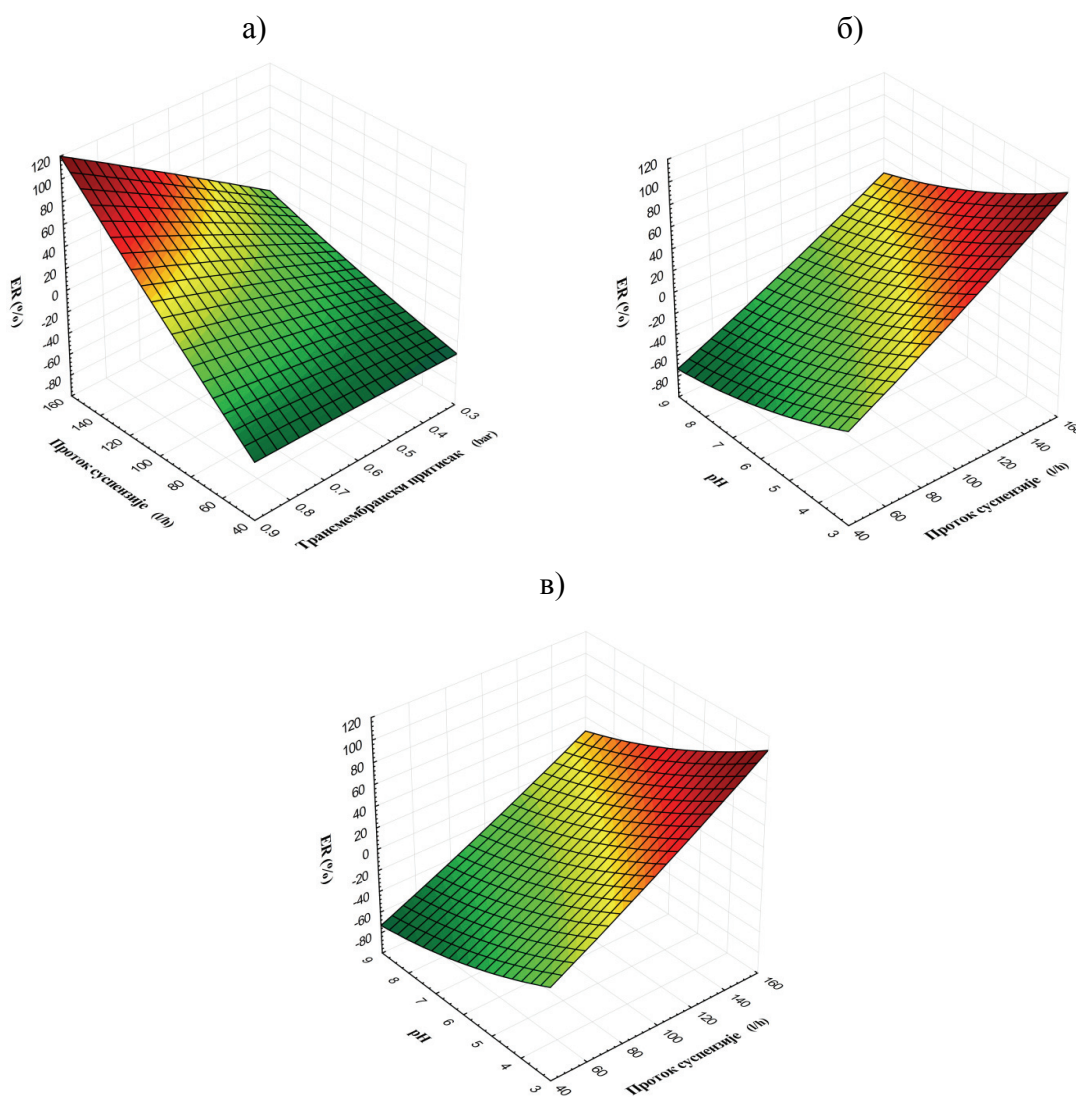
### 4.3.3 Утицај статичког мешача на специфичну потрошњу енергије

Специфична потрошња енергије је битан фактор који одређује погодност употребе статичког мешача као промотора турбуленције током микрофилтрације. Као што је напоменуто, она је дефинисана преко промене пада хидрауличке снаге и флуksа пермеата, па на ову величину у присуству статичког мешача утичу две супротне појаве. Постављањем статичког мешача у канал мембране расте пад притиска дуж мембране услед повећаног отпора протицању напојне смеше, па тако расте и пад хидрауличке снаге. С друге стране, присуство статичког мешача доводи до повећања брзине протицања кроз канал мембране, као и до радијалног мешања па флуks пермеата расте услед смањеног отпора филтрационе погаче на површини мембране. Као последица ових супротних ефеката, енергетска ефикасност мешача је

ограничена. Своју примену статички мешач оправдава смањењем специфичне потрошње енергије у односу на систем без присуства статичког мешача. То значи да пораст флукса код система са мешачем мора да буде толики да релативна промена специфичне потрошње енергије буде позитивна.

Резултати фитовања полиномом другог реда за релативну промену специфичне потрошње енергије приказани су у Табелама 4.6. и 4.7. На основу приказаних резултата види се да полином другог реда добро апроксимира резултате промене специфичне потрошње енергије у функцији експерименталних променљивих ( $R^2=0,953$ ).

На Слици 4.10. приказан је утицај експерименталних променљивих на специфичну потрошњу енергије ( $ER$ ).



Слика 4.10. Утицај оперативних параметара на специфичну потрошњу енергије ( $ER$ ) као резултат присуства статичког мешача

На слици 4.10.а. приказане су вредности релативне промене специфичне потрошње енергије у зависности од промене трансмембранског притиска и протока напојне суспензије. Повећањем протока напојне суспензије долази до пораста специфичне потрошње енергије на свим посматраним вредностима трансмембранског притиска, с тим што је тај пораст мање изражен на нижим притисцима. Са повећањем трансмембранског притиска на минималним протоцима релативна промена специфичне потрошње енергије има константну, негативну вредност, док највећу вредност достиже при максималним вредностима протока и притиска.

На слици 4.10.б. приказана је промена специфичне потрошње енергије у зависности од промене рН и протока напојне суспензије. Као што се може уочити, са порастом рН релативна промена специфичне потрошње енергије опада при свим вредностима протока. На малим протоцима ове вредности су негативне, док се позитивне вредности релативне промене специфичне потрошње енергије могу запазити при протоцима напојне суспензије већим од 100 l/h.

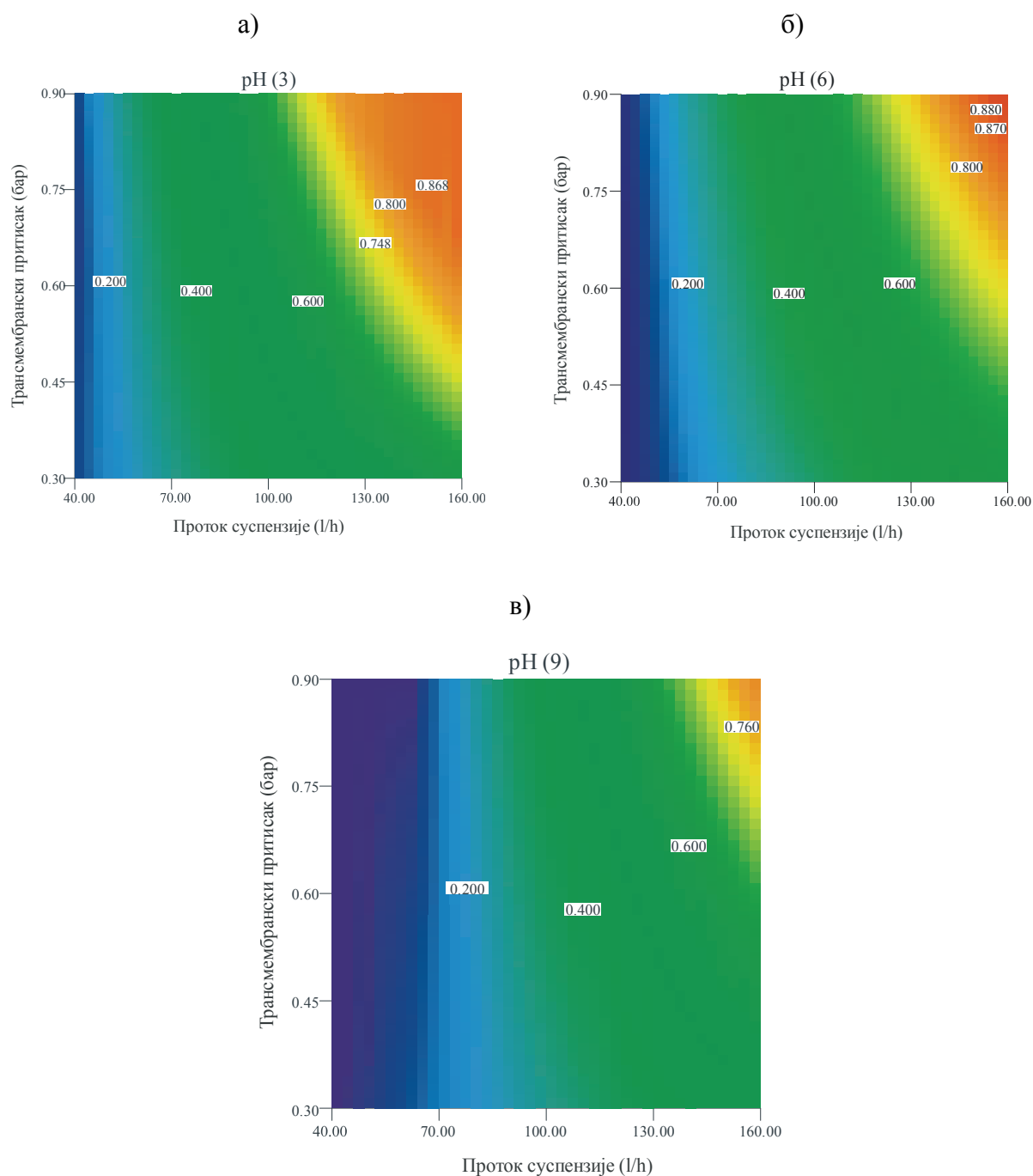
Утицај трансмембранског притиска и рН вредности на релативну промену специфичне потрошње енергије приказан је на Слици 4.10.в. Са порастом трансмембранског притиска расте промена специфичне потрошње енергије на свим посматраним рН вредностима. Највећи пораст забележен је при најнижој рН вредности и максималном притиску, док је при већим рН вредностима овај пораст мање изражен и специфична потрошња енергије има негативну вредност.

#### 4.3.4. Оптимизација процеса микрофилтрације скробне цибре

Крајњи циљ примене поступка одзивних површина је оптимизација посматраног процеса. За оптимизацију процеса који има два или више одзива, може се применити неколико поступака, али најчешће коришћена метода је концепт жељене функције (*desirability function*) (*Khayet et al., 2008*).

Оптимизација експерименталних услова урађена је применом модификованог Харингтоновог поступка жељене функције. За оптимизацију процеса микрофилтрације скробне цибре одабрани су следећи одзиви: средњи флуks пермеата у систему са статичким мешачем ( $J_{CM}$ ) и релативна промена специфичне потрошње енергије (ER). Циљ оптимизације је да се одаберу вредности протока и трансмембранског притиска за које ће посматрани одзиви бити максимални, односно њихове жељене функције имати што већу вредност (идеално је 1).

На Слици 4.11. приказани су резултати оптимизације експерименталних вредности протока и трансмембранског притиска за различите рН вредности напојне суспензије.



Слика 4.11. Зависност укупне жељене функције од протока суспензије и трансмембранског притиска

Као што се може видети са Сlike 4.11. микрофилтрацију је најбоље изводити при максималним вредностима протока и трансмембранског притиска, на свим рН вредностима, с тим што вредност укупне жељене функције опада са порастом рН вредности. Ако се за оптимизацију користе сви фактори укључујући и рН вредност,

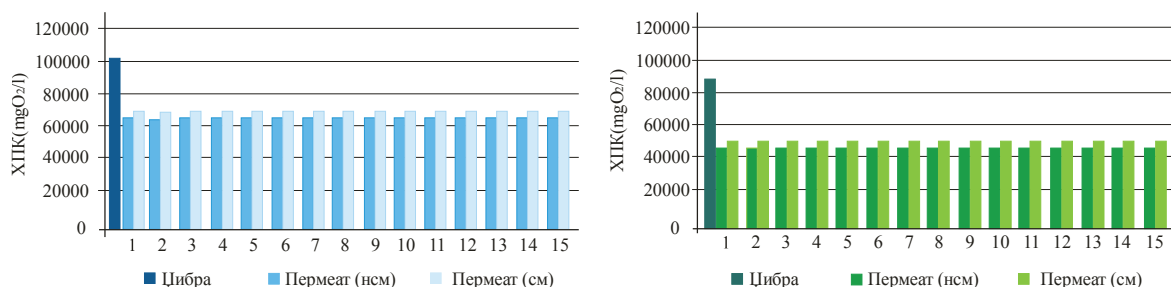
оптималне вредности параметара за оптимизацију средњег флукса пермеата у системима са статичким мешачем и релативна промена специфичне потрошње енергије добијају се резултати који показују да је микрофилтрацију најбоље изводити при вредностима протока од 160 l/h, и трансмембранског притиска од 0,9 бара, на рН вредности 5,81. При овим условима укупна жељена функција има максималну вредност која износи 0,944, средњи флукс пермеата за систем са мешачем износи 58,3 l/m<sup>3</sup>h, док релативна промена специфичне потрошње енергије износи 123%.

#### 4.4. УТИЦАЈ ОПЕРАТИВНИХ ПАРАМЕТАРА НА ЕФИКАСНОСТ ПРЕЧИШЋАВАЊА ЦИБРЕ

##### 4.4.1. Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације у системима са и без присуства статичког мешача

Приликом извођења огледа микрофилтрације цибре при различитим оперативним параметрима, као што је наведено у Табели 4.5., сакупљени су и анализирани пермеати и ретентати. Резултати ових анализа су приказани у Прилогу, у Табелама I – IV.

Да би се боље уочио утицај оперативних параметара на ефикасност пречишћавања цибре, резултати анализе неких параметара у пермеатима добијеним након микрофилтрације цибре у систему са (см) и без (нсм) присуства статичког мешача дати су на Сликама 4.12. – 4.14. На овим сликама су бројевима 1 – 15 означени редни бројеви експеримената према Вох-Веhккен-овом експерименталном плану (Табела 4.4). На Слици 4.12. приказани су резултати анализе ХПК и БПК<sub>5</sub> у пермеатима добијеним након микрофилтрације у системима са и без статичког мешача.

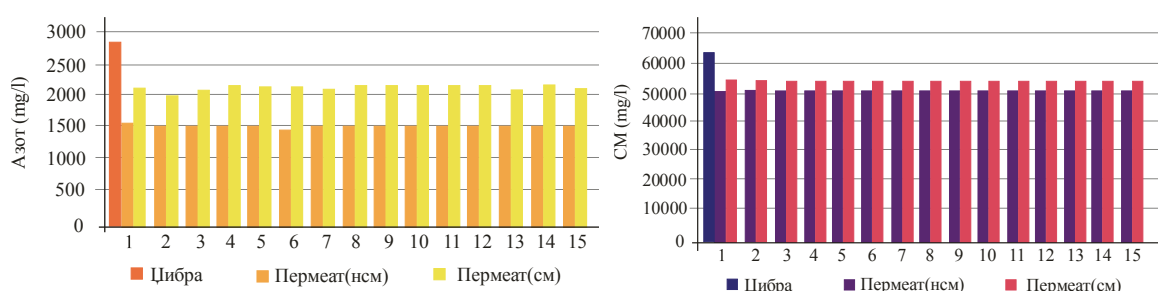


Слика 4.12. Вредности ХПК и БПК<sub>5</sub> у цибри и пермеатима добијеним након МФ у системима са и без присуства статичког мешача



На основу резултата приказаних на Слици 4.12. може се видети да су вредности ХПК и БПК<sub>5</sub> у пермеатима смањене у односу на почетну вредност у цибри. Процент смањења ХПК и БПК<sub>5</sub> у систему без мешача, износио је око 36% и 45%, редом, док је у систему са статичким мешачем овај проценат био нешто мањи, и износио је за ХПК 32%, а за БПК<sub>5</sub> 42%. Такође, може се видети да оперативни параметри немају утицаја на ефикасност уклањања ХПК и БПК<sub>5</sub> из цибре.

На слици 4.13. приказани су резултати анализе садржаја суве материје и укупног азота у пермеатима добијеним након микрофилтрације цибре у системима са и без статичког мешача.



Слика 4.13. Садржај укупног азота и СМ у цибри и пермеатима добијеним након МФ у систему са и без присуства статичког мешача

Као што се може видети са Сlike 4.13. садржај суве материје у пермеатима мањи је за око 18% у односу на почетну вредност у цибри, док је количина укупног азота смањена за око 46%, и то у систему без статичког мешача. У систему са мешачем овај проценат је нешто мањи за суву материју (око 12%), док је количина укупног азота мања за око 25% у односу на вредност у цибри. Као и у претходном случају и овде се запажа да оперативни параметри не утичу на ефикасност пречишћавања цибре.

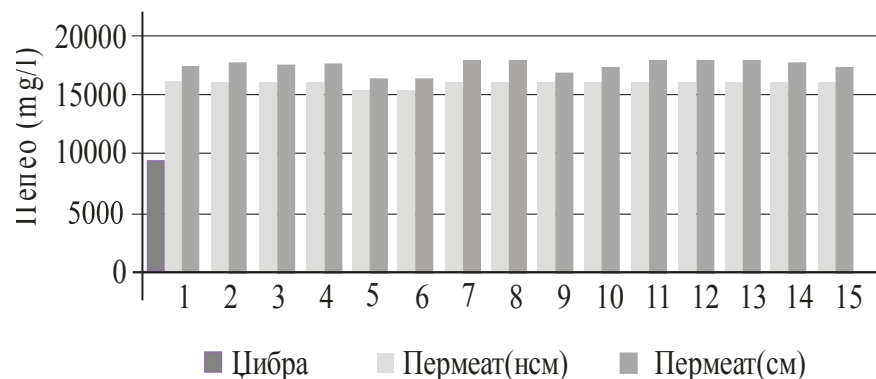
Такође, из резултата добијених анализом пермеата за оба система (Табеле I и II у Прилогу), може се видети да су суспендоване честице у потпуности уклоњене из цибре микрофилтрацијом. Међутим, удео суспендованих честица у сувој материји цибре је 29% (Табела 4.1.), а сува материја пермеата је мања за само око 18% (при раду без статичког мешача). То значи да је у условима одвијања микрофилтрације дошло до разбијања неких честица и преласка њиховог садржаја у растворени облик.

Садржај фосфата је смањен за 50% у односу на почетну вредност у цибри, за све испитиване узорке.

Из наведених вредности за СМ, ХПК, БПК<sub>5</sub> и укупни азот, види се да је ефикасност пречишћавања нешто боља у условима рада без присуства статичког мешача, и то за 5,8% за СМ, за ХПК 4,5%, за БПК<sub>5</sub> 3,4%, док је уклањање укупног

азота боље за 21,1%. На основу ових показатеља, може се рећи да је боље радити микрофилтрацију џибре без присуства статичког мешача. Наиме, употребом статичког мешача долази до турбулентног струјања напојне смеше, чиме се смањује могућност стварања филтрационе погаче на површини мембране, која доприноси бољем задржавању компонента напојне смеше. Слични резултати добијени су након микрофилтрације отпадне воде из индустрије пшеничног скроба (*Шарановић, 2011.*).

Резултати анализе садржаја пепела у пермеатима добијеним након микрофилтрације џибре у систему са и без присуства статичког мешача приказани су на Слици 4.14.



Слика 4.14. Садржај пепела у џибри и пермеатима добијеним након МФ у систему са и без присуства статичког мешача

Као што се са Сlike 4.14. може уочити, садржај пепела у свих 30 анализираних узорака повећан је у односу на почетну вредност у џибри. Овакви резултати очекивани су код пермеата добијених након микрофилтрације при рН вредностима 6 и 9, и могу се објаснити додавањем NaOH у џибру током подешавања жељених рН вредности, чиме се повећава садржај пепела у сувој материји џибре. На основу титрационе криве (Слика 4.6.) количина NaOH коју је потребно додати џибри да би се рН вредност повећала са 3 на 6 износи 9,2 g/l. Када се сабере та количина са количином пепела у џибри на оригиналној рН вредности, добија се вредност која је једнака количини пепела која је утврђена у џибри чија је рН вредност 6 (Табела 4.9.). Слични резултати добијени су за џибру на рН вредности 9. Међутим, са Сlike 4.14. се види да се количина пепела повећава и код узорак који имају рН вредност 3 (узорци број: 5, 6, 9 и 10). Сличне резултате добили су *Arora* и сарадници (2011), након ултрафилтрације течне скробне џибре. Они су ову појаву објаснили претпоставком да се поједине минералне компоненте растварају у струји напојне смеше (џибре), што им омогућава да несметано пролазе кроз поре мембране. Такође, може се уочити да је количина пепела у пермеатима добијеним након микрофилтрације џибре у систему са мешачем, већа у односу на вредности добијене

за систем без мешача, као и да су варијације у количини пепела у пермеатима са различитим рН вредностима, израженије у систему са мешачем. Највећи пораст садржаја пепела (за око 87% у односу на вредност у цибри) забележен је код узорака добијених након микрофилтрације цибре на рН вредности 9 у систему са статичким мешачем. Нешто мањи пораст забележен је код узорака који имају рН вредност 6 (око 85%), док је код узорака који имају оригиналну рН вредност (рН 3) овај пораст најмањи (74%).

Као што је речено, уметањем статичког мешача у канал мембране долази до турбулентног струјања напојне смеше, чиме се смањује могућност накупљања различитих материја на површини мембране. Такође, претпоставља се да употребом статичког мешача може доћи до интензивнијег растварања неких минералних компонената присутних у цибри, што им олакшава пролаз кроз поре мембране.

На основу приказаних резултата може се закључити да оперативни параметри немају утицај на ефикасност уклањања ХПК, БПК<sub>5</sub>, СМ, укупног азота и фосфата. Међутим, променом рН вредности долази до промене у количини пепела у цибри, што утиче на његову расподелу у пермеатима и ретентатима добијеним након микрофилтрације.

Дакле, микрофилтрацијом цибре се у потпуности уклањају суспендоване честице и део растворених материја, што олакшава даљу обраду пермеата. Зато се микрофилтрација може успешно користити као предtretман (*Ryan et al., 2009, Nataraj et al., 2007, Van der Bruggen et al., 2004,*) за превенцију стварања фаулинга на мембранама за нанофилтрацију и реверзну осмозу, или електродијализу.

Пермеати добијени након микрофилтрације могу се рециркулисати у процес укомљавања и ферментације, чиме би се смањила количина воде потребна за процес производње биоетанола. Међутим, да би се пермеат могао рециркулисати у процес ферментације, потребно је извршити додатне анализе у смислу присуства компонената које могу инхибирати ферментацију. Најчешће су то органске киселине (млечна, сирћетна, мравља), глицерол и ацеталдехид, који као нуспродукти могу настати током производње биоетанола (*Maiorella et al., 1983*). Уколико се утврди присуство инхибиторних компонената у количинама које су штетне за квасац, потребно је пермеат додатно обрадити пропуштањем кроз мембране за реверзну осмозу или нанофилтрацију.

Такође, овако добијени пермеати се даље могу анаеробно обрадити. С обзиром на то да у пермеату нема суспендованих честица, за његову обраду се могу користити дигестори друге генерације, односно дигестори са имобилисаним слојем. Тако се може скратити време потребно за анаеробну обраду и услед тога се могу

користити дигестори мање запремине. На овај начин се знатно смањују трошкови процеса анаеробне обраде.

Осим тога се пермеати могу користити као подлога за култивацију различитих микроорганизама, првенствено плесни, у циљу добијања различитих производа. С обзиром да пермеати не садрже суспендоване честице, боље су дефинисани по свом саставу и лакши за манипулисање од комплетне цибре, што може представљати предност приликом припреме одговарајућих хранљивих подлога.

#### 4.4.2. Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у систему са и без присуства статичког мешача

Након микрофилтрације цибре, поред пермеата настаје и одређена количина ретентата односно концентрата, чији састав зависи од величине пора мембране употребљене за филтрацију. Такође, додавање одређене врсте хемикалија у напојну смешу, као што је у овом случају NaOH, може утицати на састав ретентата.

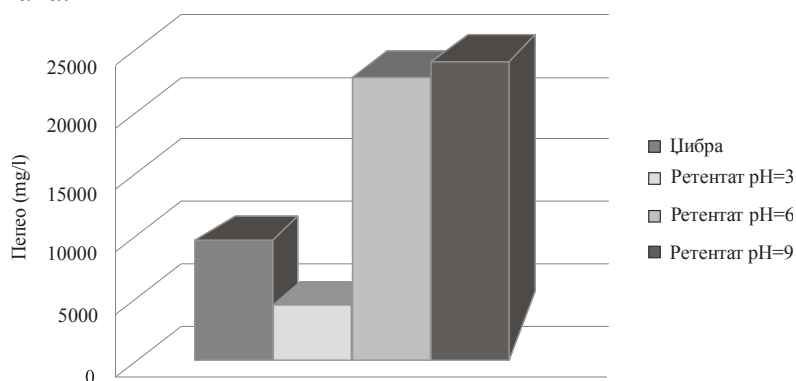
Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у систему без мешача груписани су према рН вредности (табела III Прилогу), јер се на тај начин најбоље могу уочити промене у саставу ретентата настале услед додавања NaOH у цибру. Резултати су изражени преко средње вредности за сваку рН вредност и приказани у Табели 4.11.

Табела 4.11. Резултати анализе ретентата добијених након МФ у систему без мешача при рН вредностима 3, 6 и 9

Показатељ	Ретентат рН 3	Ретентат рН 6	Ретентат рН 9
Сува материја (СМ) [mg/l]	76937	86536	87705
Пепео [mg/l]	4675	22718	24870
Органска сува материја [mg/l]	72262	63818	62835
Процент органске материје у СМ [%]	94	73,7	71,5
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	33675	34424	35726
Процент суспендованих честица у СМ [%]	43,5	39,7	40,8
Пепео суспендованих честица [mg/l]	2190	3442	5611
Органске суспендоване честице [mg/l]	31485	30982	30115
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	93,3	90	84
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	118700	118143	118700
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	105500	105643	106063
Укупни азот [mg/l]	3618	3698	3777
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500

На основу резултата приказаних у Табели 4.11. може се уочити да рН вредност утиче на количину пепела у сувој материји ретентата, а самим тим и на садржај суве материје. Насупрот томе, нема значајнијих промена вредности ХПК и БПК<sub>5</sub>, као ни садржаја укупног азота и фосфата у ретентатима добијеним при различитим рН вредностима. Такође, количина суспендованих честица се незнатно мења са променом рН вредности.

На слици 4.15. приказани су резултати анализе садржаја пепела у ретентатима добијеним након микрофилтрације цибре на рН вредностима 3, 6 и 9, у систему без статичког мешача.



Слика 4.15. Утицај рН вредности на садржај пепела у ретентатима добијеним након МФ у систему без статичког мешача

Анализом добијених вредности приказаних у Табелама 4.1. и 4.11 и на Слици 4.15., уочава се пораст садржаја пепела у ретентатима са рН вредношћу 6 и 9, док је у ретентатима који имају рН вредност 3, садржај пепела смањен у односу на почетну вредност у цибри.

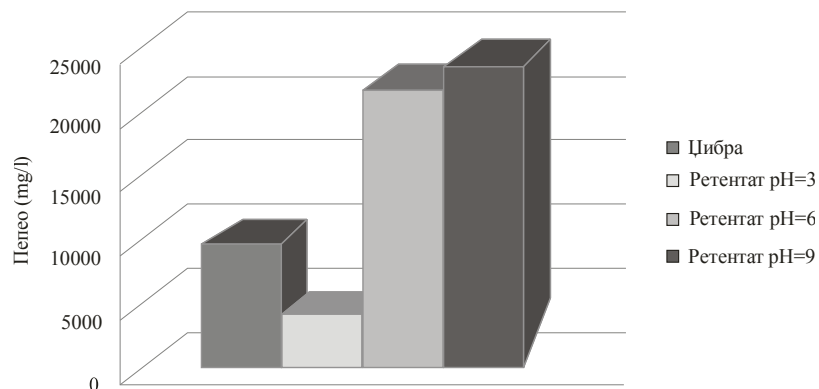
Количина пепела у узорцима који имају рН 6 и 9, у просеку је већа 2,35 и 2,57 пута, редом, у односу на вредност у цибри. С обзиром да је за подешавање рН вредности у цибру додата одређена количина NaOH претпоставља се да је он остао инкорпориран у флокулама које се стварају на вишим рН вредностима. Супротно томе, садржај пепела у ретентатима са рН вредношћу 3, два пута је мањи у односу на почетну вредност у цибри, што је у складу са резултатима добијеним након анализе пермеата са рН вредношћу 3 (Табела I у Прилогу.). На основу резултата анализе пермеата приказаних у Табели I у Прилогу, запажа се да приближно иста количина пепела прелази у пермеат у сва три случаја (на рН 3, 6 и 9).

Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у систему са статичким мешачем, такође су груписани према рН вредности (Табела IV у Прилогу). Резултати су изражени преко средње вредности за сваку рН вредност и приказани у Табели 4.12.

Табела 4.12. Резултати анализе ретентата добијених након МФ у систему са мешачем при рН вредностима 3, 6 и 9.

Показатељ	Ретентат рН 3	Ретентат рН 6	Ретентат рН 9
Сува материја (СМ) [mg/l]	73871	84724	85792
Пепео [mg/l]	3764	21733	22641
Органска сува материја [mg/l]	70107	62991	63151
Процент органске материје у СМ [%]	95	74	73,5
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	33687	34426	35750
Процент суспендованих честица у СМ [%]	45,5	40,4	41,5
Пепео суспендованих честица [mg/l]	2541	3468	5285
Органске суспендоване честице [mg/l]	31145	31228	30465
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	92,3	90	85
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	118000	117800	118450
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	104500	104536	104875
Укупни азот [mg/l]	3351	3269	3299
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500

Резултати анализе садржаја пепела у ретентатима добијеним након микрофилтрације цибре на рН вредностима 3, 6 и 9, у систему са статичким мешачем, приказани су на слици 4.16.



Слика 4.16. Утицај рН вредности на садржај пепела у ретентатима добијеним након МФ у систему са статичким мешачем

Као што се може видети из Табеле 4.12. и са Слике 4.16. приказани резултати слични су резултатима добијеним након анализе ретентата насталог у систему без присуства статичког мешача. Садржај пепела у ретентатима са рН вредностима 6 и 9

у просеку је већи 2,25 и 2,34 пута, редом, у односу на вредност у цибри. Супротно томе, садржај пепела у узорцима који имају рН вредност 3, мањи је 2,5 пута у односу на вредност у цибри. Ово је још један доказ да у присуству статичког мешача долази до смањења слоја накупљеног материјала на мембрани што олакшава пролазак различитих компоненти из цибре у пермеат, што није пожељно.

На основу резултата приказаних у Табелама 4.11 и 4.12. може се уочити да су вредности ХПК и БПК<sub>5</sub> повећане у односу на почетну вредност у цибри и то за око 16% и 19%, редом, у систему без присуства статичког мешача. Такође количина укупног азота већа је за око 29% у односу на вредност у цибри. Слични резултати добијени су за систем са статичким мешачем, с тим што су ови проценти били нешто мањи у односу на систем без присуства статичког мешача. Садржај фосфата је повећан за 50% у односу на почетну вредност у цибри, за све испитиване узорке.

Састав ретентата насталог након мембранске сепарације зависи од величине пора мембране употребљене за филтрацију. Ретентат настао након микрофилтрације обично садржи велику количину суспендованих честица, и органске материје и колоиде чије су честице веће од пора употребљене мембране. Овако настали ретентат могуће је употребити на различите начине.

Генерално, све методе за обраду ретентата могу се класификовати у неколико категорија: (i) поновна употреба, (ii) даљи третман у циљу уклањања контаминената, (iii) спаљивање, (iv) директно или индиректно испуштање у површинске воде, (v) директно или индиректно испуштање у подземне воде и (vi) депоновање (*Van der Bruggen et al., 2003*). Међутим, најпогоднији поступци за даљу обраду или примену испитиваних ретентата су: анаеробни третман у циљу добијања биогаса, примена за култивацију појединих микроорганизама или као додаток сточној храни. Такође, могу се користити као ђубриво за побољшање квалитета земљишта.

Ретентати добијени након микрофилтрације извршене у оквиру овог рада, карактеристични су по количини пепела коју садрже. Као што је приказано на Сликама 4.15. и 4.16. количина пепела у узорцима који имају рН вредност 3, смањена је у односу на почетну вредност у цибри, што представља предност са становишта исхране стоке. Наиме, велика количина минералних материја непожељна је у сточној храни, јер може да изазове лаксативни ефекат код преживара, па се узорци који имају повећан садржај пепела морају додатно обрадити да би се могли користити у исхрани животиња (*Arora et al., 2010*). Присуство фосфора и азота као нутријената, такође је веома важно када говоримо о исхрани стоке. Међутим, количина фосфата у ретентату прилично је висока у односу на нутритивну вредност коју треба да задовољава храна за животиње (*Balyea et al., 2004*). Да би се испитивани ретентат могао успешно користити као додаток сточној

храни, потребно је урадити додатне анализе у погледу минералног и протеинског састава.

На основу резултата приказаних у Табелама III и IV, може се видети да је количина органске материје у анализираним ретентатима повећана у односу на цибру, што их чини погодним супстратом за добијање биогаса. С обзиром на велику количину суспендованих честица у ретентату, вероватно би се морали користити дигестори прве генерације, на пример анаеробни контакт поступак, код којих је време задржавања дуже у односу на дигесторе друге генерације. Међутим, микрофилтрацијом је смањена запремина цибре (запремина ретентата је око 1,9 пута мања од запреmine цибре), па је за добијање биогаса потребна мања запремина дигестора у односу на ону која би била потребна за обраду комплетне цибре. На овај начин смањују се трошкови и количина енергије потребне за загревање дигестора, мешање, напајање пумпи итд., чиме се постиже већа економичност процеса.

#### **4.5. ПОРЕЂЕЊЕ ЕФИКАСНОСТИ МИКРОФИЛТРАЦИЈЕ И ДРУГИХ ПРОЦЕСА СЕПАРАЦИЈЕ**

Ефикасност примене микрофилтрације је упоређена са ефикасношћу примене других техника сепарације и то ултрафилтрације и центрифугирања.

##### **4.5.1. Поређење ефикасности микрофилтрације и ултрафилтрације**

У циљу поређења различитих начина мембранске филтрације извршена је „dead-end“ ултрафилтрација скробне цибре са рН вредности 3, кроз мембрану од полиетерсулфона (Millipore) са MWCO (Molecular Weight Cut Off) од 30000 Da. Напојна смеша је концентрисана до степена угушћења 1,88, као код микрофилтрације. Добијени резултати анализе пермеата и ретентата су упоређени са одговарајућим резултатима добијеним након „cross-flow“ микрофилтрације кроз керамичку мембрану са отворима пора од 200 nm. Поступци ултрафилтрације и микрофилтрације извођени су према експерименталним поступцима описаним у поглављу 3.2. Микрофилтрација је извршена при трансмембранском притиску од 0,6 бара и протоку од 100 l/h, а ултрафилтрација при притиску од 4 бара. Резултати анализе пермеата и ретентата добијених након ултрафилтрације и микрофилтрације приказани су у Табели 4.13.



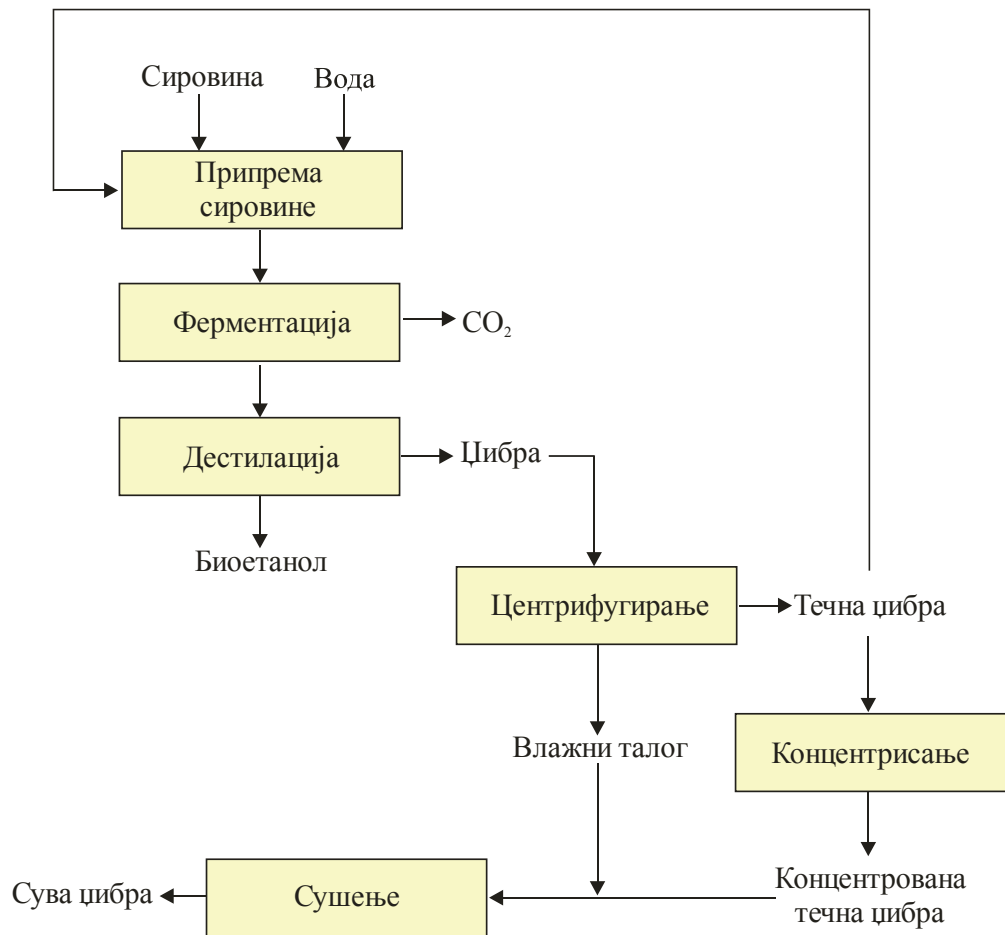
Табела 4.13. Резултати анализе пермеата и ретентата добијених након УФ и МФ

Показатељ	Џибра	Пермеат МФ	Ретентат МФ	Пермеат УФ	Ретентат УФ
Сува материја (СМ) [mg/l]	63700	51380	77000	32010	85500
Пепео [mg/l]	9640	15860	4750	3830	6465
Органска сува материја [mg/l]	54060	35520	72250	28180	79035
Процент органске материје у СМ [%]	85	69	94	88	92
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	18340	-	33780	-	32448
Процент суспендованих честица у СМ [%]	29	-	44	-	38
Пепео суспендованих честица [mg/l]	1165	-	2356	-	1944
Органске суспендоване честице [mg/l]	17175	-	31424	-	30504
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	94	-	93	-	94
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	102000	65000	118000	62930	119872
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	89000	48500	105500	45142	108450
Укупни азот [mg/l]	2866	1455	3595	959	4340

Као што се из Табеле 4.13. може уочити, добијени су слични резултати након ултрафилтрације и микрофилтрације џибре. Међутим, постоји разлика у прерасподели материја у пермеату и ретентату. Пермеат након ултрафилтрације је нешто бољег квалитета у односу на пермеат добијен микрофилтрацијом. Са друге стране, употребом „dead-end“ ултрафилтрације мембрана се брже прља и време филтрације је дуже у односу на употребу „cross-flow“ микрофилтрације.

#### 4.5.2. Поређење ефикасности микрофилтрације и центрифугирања

Као што је речено, џибра се након испуштања са дна дестилационе колоне обично центрифугирањем раздваја на две фракције: течну џибру и влажан талог, при чему се део течне фракције враћа у процес укомљавања зрна, а остатак се концентрише упаравањем и добија се концентровани сируп који се меша са влажним талогом и суши, у циљу добијања суве џибре. Овај класичан, данас често коришћени, поступак обраде џибре је приказан на Слици 4.17.



Слика 4.17. Класичан поступак обраде цибре у оквиру производње биоетанола

На овакав начин добија се сува цибра као веома вредан и одржив производ који се може користити за различите намене. Међутим, употреба центрифуге и упаривача захтева потрошњу велике количине енергије. Такође, током упаравања цибре може доћи до накупљања наслага на грејним површинама, што води смањењу ефикасности процеса сушења и захтева додатне трошкове за прање упаривача.

У оквиру овог рада извршено је упоређење резултата анализе супернатанта добијеног након центрифугирања цибре и пермеата насталог након микрофилтрације цибре, и дат је предлог замене поступка центрифугирања и упаравања микрофилтрацијом. Супернатант је издвојен центрифугирањем цибре (центрифуга MLW T52.1) на 3000 о/мин у току десет минута, док је микрофилтрација извођена према експерименталном поступку описаном у поглављу 3.2., при притиску од 0,6 бара и протоку од 100 l/h. Сви експерименти рађени су са цибром оригиналне рН вредности (рН 3). Резултати анализе цибре, супернатанта и пермеата добијених након центрифугирања односно микрофилтрације цибре, приказани су у Табели 4.14.

Табела 4.14. Резултати анализе џибре, супернатанта и пермеата

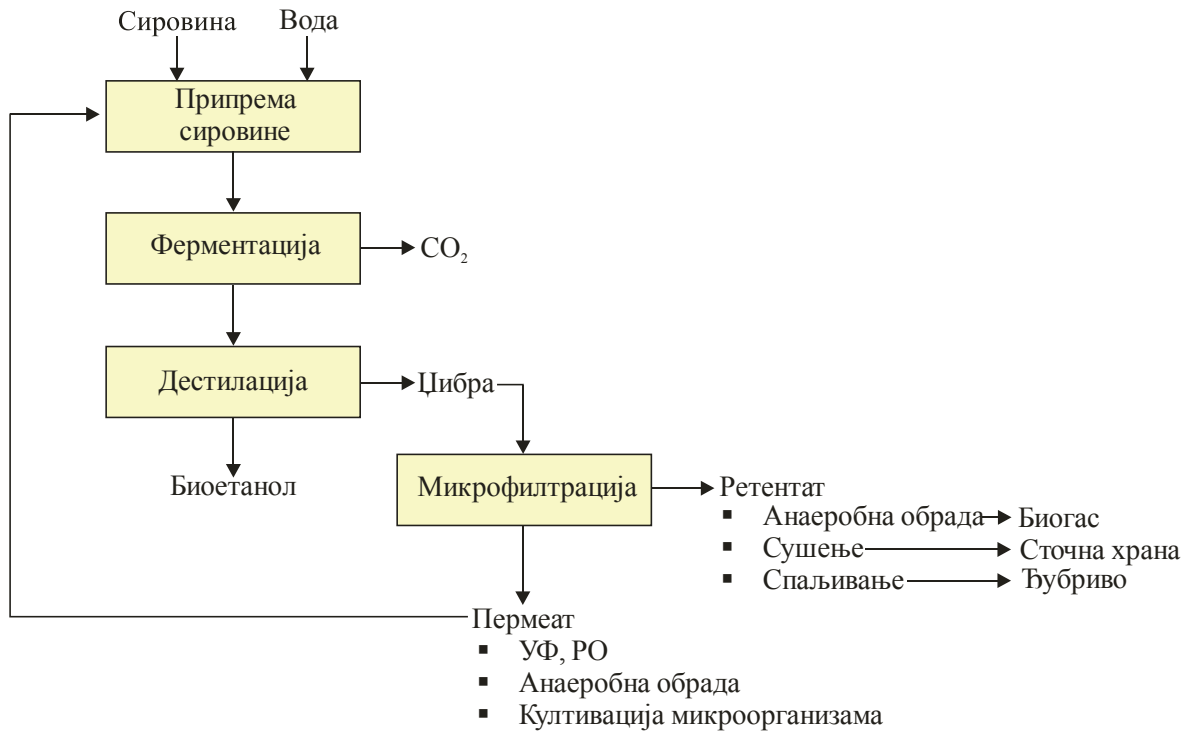
Показатељ	Џибра	Супернатант	Пермеат
Сува материја (СМ) [mg/l]	63700	51960	51380
Пепео [mg/l]	9640	8680	15860
Органска сува материја [mg/l]	54060	43280	35520
Процент органске материје у СМ [%]	85	83	69
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	18340	-	-
Процент суспендованих честица у СМ [%]	29	-	-
Пепео суспендованих честица [mg/l]	1165	-	-
Органске суспендоване честице [mg/l]	17175	-	-
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	94	-	-
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	102000	76400	65000
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	89000	59600	48500
Укупни азот [mg/l]	2866	1956	1455

На основу резултата приказаних у Табели 4.14. може се уочити да су микрофилтрацијом постигнути нешто бољи резултати пречишћавања џибре, у односу на примену центрифуге. Садржај суве материје у пермеату незнатно је мањи у односу на вредности добијене за супернатант, док је количина пепела у пермеату већа у односу на количину присутну у супернатанту и то за око 83%. Вредности за ХПК и БПК<sub>5</sub> у пермеату, у односу на супернатант, мање су за око 11% и 13%, редом. Такође, микрофилтрацијом се постижу бољи резултати у погледу уклањања азотних компоненти.

Дакле, на основу резултата анализе пермеата и супернатанта, може се закључити да се микрофилтрација може са успехом применити уместо центрифугирања џибре. Како се за микрофилтрацију примењују ниски притисци, може се очекивати знатно мањи утрошак енергије за микрофилтрацију у односу на количину енергије потребне за рад центрифуге. Такође, руковање опремом за микрофилтрацију је веома једноставно и не захтева пуно простора.

Добијени ретентат након микрофилтрације, који је мање запремине а веће концентрације честица и растворених материја у односу на полазну џибру, би се могао директно сушити, без претходног упаравања. У литератури је пронађен податак да количина енергије потребна за извођење микрофилтрације износи 7-9 kJ/kg H<sub>2</sub>O, што је далеко мање у поређењу са количином енергије потребне за упаравање (1300 kJ/kg H<sub>2</sub>O) (*Rausch and Balyea, 2006*). Ретентат се без или након сушења може користити као додаток сточној храни, или се може директно

употребити за производњу биогаза који би служио као гориво у оквиру постројења за производњу биоетанола. На основу претходних разматрања, дат је предлог шеме за обраду цибре у оквиру процеса производње биоетанола са микрофилтрацијом као сепарационим степеном.



Слика 4.18. Поступак обраде цибре уз примену МФ у оквиру процеса производње биоетанола

Употреба микрофилтрације такође има своја ограничења, а то је фаулинг који се формира на површини мембране током филтрације и један је од главних недостатака мембранских процеса. За уклањање фаулинга неопходно је извршити прање мембране, што захтева прекид рада и утрошак одређене количине воде, енергије и хемикалија. Да би се превазишли ови проблеми развијене су различите методе за спречавање, или боље речено успоравање фаулинга. Једна од њих је уметање статичког мешача у канал мембране, која је испитана у оквиру овог рада, а чијом употребом се смањује могућност стварања фаулинга на површини мембране. На тај начин продужава се радни циклус и уопште век трајања мембране и смањује количина енергије и хемикалија потребних за њено прање. Међутим, статички мешач, као што су показали резултати овог рада, утиче на пролазак веће количине појединих материја кроз мембрану у односу на рад без мешача, што у неким случајевима може представљати сметњу.

С обзиром на наведене предности, као и чињеницу да се последњих година мембрански процеси интензивно развијају и показују велики помак како у техничком тако и у економском смислу, може се закључити да они представљају адекватну замену конвенционалним техникама као што су центрифугирање и евапорација.

## 5. ЗАКЉУЧАК

На основу резултата добијених испитивањем примене микрофилтрације за пречишћавање скробне цибре и утицаја одабраних оперативних параметара на флукс пермеата и ефикасност пречишћавања у системима без и са присуством статичког мешача, изведени су следећи закључци:

Анализом скробне цибре утврђено је да она има ниску рН вредност, садржи велику количину суспендованих честица и има веома високе вредности ХПК и БПК. Садржај суве материје, као и укупног азота, такође је висок. Поред тога, у анализираној цибри утврђено је присуство јона различитих тешких метала. Дакле, анализирана цибра представља веома загађену отпадну воду и не сме се испуштати у реципијент без претходне обраде.

Испитивањем микрофилтрације скробне цибре на керамичким мембранама са пречницима пора од 200 nm, 450 nm и 800 nm уочено је да са повећањем пречника пора флукс пермеата опада, што је објашњено прљањем унутрашњости пора већих пречника. Ефикасност пречишћавања цибре била је слична за све посматране мембране. Време трајања филтрације, односно време потребно да се достигне одређени степен угушења било је најкраће код мембране са средњим пречником пора од 200 nm. На основу овако добијених резултата, мембрана са средњим пречником пора од 200 nm изабрана је за микрофилтрацију испитиване цибре.

На основу резултата статистичке анализе утврђено је да се применом поступка одзивне површине на адекватан начин може описати утицај одабраних оперативних параметара (проток напојне суспензије, трансмембрански притисак и рН напојне суспензије) на флукс пермеата током микрофилтрације цибре у системима без и са присуством статичког мешача. Значај свих чланова у полиному оцењен је статистички, израчунавањем  $F$  вредности при нивоу значајности од 95% ( $p=0,05$ ). Чланови који нису значајни ( $p>0,05$ ) били су елиминисани из модела један по један, а измењени полином је прерачунат и добијен је редуковани модел. Оба модела имала су високе вредности коефицијената детерминације, квадратни у опсегу 0,649 – 0,967 и редуковани у опсегу од 0,797 – 0,973. Међутим, редуковани модел је једноставнији па је изабран за праћење процеса микрофилтрације скробне цибре.

У посматраном опсегу одабраних оперативних параметара забележен је пораст флукса у опсегу од 81,19% до 221,67%, у зависности од експерименталних услова. Пораст флукса до ког долази уметањем статичког мешача у канал керамичке

мембране, условљен је успостављањем турбулентног протицања напојне суспензије дуж мембране и карактеристичним начином расподеле тока флуида уз истовремено радијално мешање. На основу резултата анализе утицаја оперативних параметара на пораст флукса утврђено је да постоји опсег примењених протока при којима је пораст флукса највећи. У овом случају то су протоци у опсегу од 100 – 120 l/h.

Примена статичког мешача оправдана је смањењем специфичне потрошње енергије у поређењу са системом без мешача. Резултати су показали да релативна специфична потрошња енергије расте са порастом протока напојне суспензије при свим вредностима трансмембранског притиска с тим што је тај пораст мање изражен на нижим притисцима. Такође, утврђено је да са порастом рН релативна промена специфичне потрошње енергије опада при свим вредностима протока. На малим протоцима ове вредности су негативне, док се позитивне вредности могу запазити при протоцима напојне суспензије већим од 100 l/h, па је употреба статичког мешача при овим протоцима оправдана са економског аспекта. Супротно томе, употреба статичког мешача при нижим вредностима протока и трансмембранског притиска нема оправданост са економског аспекта.

Оптимизација експерименталних услова урађена је применом модификованог Харингтоновог поступка жељене функције. Оптимални услови извођења процеса микрофилтрације скробне цибре указују на то да је процес потребно изводити при максималним вредностима протока и трансмембранског притиска на ниским рН вредностима.

Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибре у системима без и са присуством статичког мешача показали су да су суспендоване честице у потпуности уклоњене из цибре. Вредности ХПК, БПК, СМ, укупног азота и фосфата смањене су у односу на почетну вредност у цибри. У систему без статичког мешача постигнути су нешто бољи резултати у погледу ефикасности пречишћавања цибре, у односу на систем са мешачем. Ово се објашњава чињеницом да статички мешач смањује могућност накупљања наслага на површини мембране и тиме омогућава пролазак кроз мембрану већој количини материја мањих молекулских маса, које би иначе у тим наслагама биле задржане.

Резултати анализе садржаја пепела у пермеатима добијеним након микрофилтрације цибре у системима без и са присуством статичког мешача показали су да је садржај пепела у свим анализираним узорцима повећан у односу на вредност у цибри, што је поготово изражено код цибри код којих је за подешавање рН вредности било неопходно утрошити велику количину NaOH.

Да би се испитао утицај рН вредности на структуру и количину појединих компонената у цибри извршена је њена анализа на одабраним рН вредностима (3,6, и 9). Резултати су показали да са повећањем рН долази до промена у саставу и количини лако таложивих суспендованих честица. Мерењем зета потенцијала потврђено је да се додатком NaOH у цибру мења наелектрисање и структура компонената присутних у цибри.

Поређењем резултата добијених након „dead-end“ ултрафилтрације и „cross-flow“ микрофилтрације цибре, утврђено је да се ултрафилтрацијом постижу нешто бољи резултати у погледу пречишћавања цибре. Међутим, мембране за ултрафилтрацију се брже прљају и време трајања филтрације је дуже у односу на употребу микрофилтрације.

Поређењем ефикасности центрифугирања и микрофилтрације утврђено је да нема велике разлике у пречишћавању цибре између ове две технике. Квалитет пермеата је нешто бољи у односу на супернатант, а како се за микрофилтрацију користе ниски притисци може се очекивати мањи утрошак енергије за постизање радног притиска код микрофилтрације у односу на енергију потребну за рад центрифуге.

Микрофилтрацијом се ток цибре дели на избистрени део - пермеат и угушћени ретентат, који се даље могу употребити за различите намене. Пермеат се може рециркулисати у процес укомљавања сировина за производњу биоетанола, или се може анаеробно обрадити. Ретентат се може осушити, чиме би се добио веома вредан производ који се може користити за исхрану стоке или обрадити анаеробном дигестијом.

С обзиром на величину пора мембрана за микрофилтрацију, загађење се не може уклони из цибре у потпуности, али се може смањити у одређеној мери, чиме се отварају нове могућности за даљу обраду и употребу ове отпадне воде.



## 6. ЛИТЕРАТУРА

1. Akarsubasi A.T., Ince O., Oz N.A., Kırdar B., Ince B.K.: Evaluation of performance, acetoclastic methanogenic activity and archaeal composition of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters, *Process Biochemistry* 41 (2006), 28-35.
2. Akunna J.C., Clark M.: Performance of a granular-bed anaerobic baffled reactor (GRABBR) treating whisky distillery wastewater, *Bioresource Technology* 74 (2000), 257-261.
3. Allen T.T.: Introduction to engineering statistics and six sigma: statistical quality control and design of experiments and systems, Springer, London, (2006).
4. Ang W.S., Tiraferri A., Chen K.L., Elimelech M.: Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent, *Journal of Membrane Science* 376 (2011), 196-206.
5. APHA (American Public Health Association), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., APHA, AWWA, WEF, Washington DC, 1998.
6. Arora A., Dien B.S., Belyea R.L., Wang P., Singh V., Tumbleson M.E., Rausch K.D.: Ultrafiltration of thin stillage from conventional and e-mill dry grind processes, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 164 (2011), 58-67.
7. Arora A., Seth A., Dien B.S., Belyea R.L., Singh V., Tumbleson M.E., Rausch K.D.: Microfiltration of thin stillage: Process simulation and economic analyses, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), 113-120.
8. Arora A., Dien B.S., Belyea R.L., Singh V., Tumbleson M.E., Rausch K.D.: Nutrient recovery from the dry grind process using sequential micro and ultrafiltration of thin stillage, *Bioresource Technology* 101 (2010), 3859-3863.
9. Attia H., Bennasar M., Tarodo de la Fuente B.: Study of the fouling of inorganic membranes by acidified milks using scanning electron microscopy and electrophoresis. I. Membrane with pore diameter 0.2  $\mu\text{m}$ , *Journal of Dairy Research* 58 (1991-I), 39-50.
10. Attia H., Bennasar M., Tarodo de la Fuente B.: Study of the fouling of inorganic membranes by acidified milks using scanning electron microscopy and

- electrophoresis. II. Membrane with pore diameter 0.8  $\mu\text{m}$ , *Journal of Dairy Research* 58 (1991-II), 51-65.
11. Baker R.W.: *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons Ltd, Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, California (2004).
  12. Belyea R.L., Rausch K.D., Tumbleson M.E.: Composition of corn and distillers dried grains with soluble from dry grind ethanol processing, *Bioresource Technology* 94 (2004), 293-298.
  13. Białas W., Szymanowska D., Grajek W.: Fuel ethanol production from granular corn starch using *Saccharomyces cerevisiae* in a long term repeated SSF process with full stillage recycling, *Bioresource Technology* 101 (2010), 3126-3131.
  14. Blonskaja V., Menert A., Vilu R.: Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste, *Advances in Environmental Research* 7 (2003), 671-678.
  15. Van Den Berg G.B., Smolders C.A.: Diffusional phenomena in membrane separation processes, *Journal of Membrane Science* 73 (1992), 103-118.
  16. Van Der Bruggen B., Kim J.H., Di Giano F.A., Geens J., Vandecasteele C.: Influence of MF pretreatment on NF performance for aqueous solutions containing particles and an organic foulant, *Separation and Purification Technology* 36 (2004), 203-213.
  17. Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C.: Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environmental Science and Technology* 37 (2003), 3733-3738.
  18. Vasić V.M., Prodanović J.M., Kukić D.V., Šćiban M.B., Antov M.G., Ivetić D.Ž.: Application of membrane and natural coagulants for stillage purification, *Desalination and Water Treatment* 51 (2013) 437-441.
  19. Gao M., She Z., Jin C.: Performance evaluation of a mesophilic (37 °C) upflow anaerobic sludge blanket reactor in treating distiller's grains wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007), 808-813.
  20. Гаћеша С., Клашња М.: *Технологија воде и отпадних вода*, Југословенско удружење пивара, Београд (1994).
  21. Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Hinani H., Al-Obeidani S., Al-Belushi R., Jackson D.: Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review, *Separation Science and Technology* 39 (2004), 2261-2298.

22. Das M., Chakraborty H., Singandhupe R.B., Muduli S.D., Kumar A.: Utilization of distillery wastewater for improving production in underproductive paddy grown area in India, *Journal of Scientific and Industrial Research* 69 (2010), 560-563
23. Dowd M.K., Johansen S.L., Cantarella L., Reilly P.J.: Low molecular weight organic composition of ethanol stillage from sugarcane molasses, citrus waste, and sweet whey, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42 (1994), 283-288.
24. Dowd M.K., Reilly P.J., Trahanovsky W.S.: Low molecular weight organic composition of ethanol stillage from corn, *Cereal Chemistry* 70 (1993) 204-209.
25. Djukić-Vuković A.P., Mojović L.V., Jokić B., Nikolić S.B., Pejin J.D.: Lactic acid production on liquid distillery stillage by *Lactobacillus rhamnosus* immobilized onto zeolite, *Bioresource Technology* (2012), DOI: 10.1016/j.biortech.2012.10.066.
26. Заварго З., Попов С., Додић С., Размовски Р., Томановић Р., Додић Ј., Јокић А.: Могућности развоја производње и примене биоетанола у Аутономној Покрајини Војводини - студија финансирана од стране Покрајинског секретаријата за енергетику и минералне сировине АП Војводине, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, (2008).
27. Zhang S., Yang F., Liu Y., Zhang X., Yamada Y., Furukama K.: Performance of a metallic membrane bioreactor treating simulated distillery wastewater at temperatures of 30 to 45°C, *Desalination* 194 (2006), 146-155.
28. Иконић Б.: Моделовање и оптимизација процеса микрофилтрације суспензија пшеничног скроба, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, (2011).
29. Јокић А.: Моделовање „cross-flow“ микрофилтрације суспензија квасца применом концепта неуронских мрежа и поступка одзивне површине, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, (2010).
30. Јокић А.: Примена поступка одзивне површине у моделовању микрофилтрације, монографија. Издавач: Задужбина Андрејевић Београд, Суиздавач: Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад (2012).
31. Jokić A., Zavargo Z., Šereš Z., Tekić M.: The effect of turbulence promoter on cross-flow microfiltration of yeast suspension: A response surface methodology approach, *Journal of Membrane Science* 350 (2010), 269-278.

32. Karanam P.V., Joshi H.C.: Application of distillery effluents to agricultural land: Is it a win-win option for soils and environment, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1-6 August 2010, Brisbane, Australia.
33. Khayet M., Cojocaru C., Zakrzewska-Trznadel G.: Response surface modeling and optimization in pervaporation, *Journal of Membrane Science* 321 (2008), 272-283.
34. Kim Y., Mosier N.S., Hendrickson R., Ezeji T., Blaschek H., Dien B., Cotta M., Dale B., Ladisch M.R.: Composition of corn dry-grind ethanol by-products: DDGS, wet cake and thin stillage, *Bioresource Technology* 99 (2008), 5165-5176.
35. Kimura S.: Transport Phenomena in Membrane Separation Processes, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 25 (1992), 469-480.
36. Krzywonos M., Cibis E., Miśkiewicz T., Kent C.A.: Effect of temperature on the efficiency of the thermo- and mesophilic aerobic batch biodegradation of high-strength distillery wastewater (potato stillage), *Bioresource Technology* 99 (2008), 7816–7824.
37. Krzywonos M., Cibis E., Miśkiewicz T., Ryznar-Luty A.: Utilization and biodegradation of starch stillage (distillery wastewater), *Electronic Journal of Biotechnology* 12 (2009), 1-12.
38. Крстић Д.: Побољшање „cross-flow“ микрофилтрације употребом статичког мешача као промотора турбуленције, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, (2003).
39. Кукучка Н.: Инжењерски дизајн нанофилтрационих модула за редуkcију органских материја и арсена из аквифера подземне воде, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука, (2012).
40. Kumar V., Wati L., FitzGibbon F., Nigan P., Banat I.M., Singh D., Marchant R.: Bioremediation and decolorization of anaerobically digested distillery spent wash, *Biotechnology Letters* 19 (1997), 311-313.
41. Kumar S., Gopal K.: Impact of distillery effluent on physiological consequences in the freshwater teleost *Channa punctatus*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 66 (2001), 617-622.
42. Lazić Z.R.: Design of experiments in chemical engineering: a practical guide, Wiley-VCH, Weinheim, (2004).

43. Lapišová K., Vlček R., Klozová J., Rychtera M., Melzoch K.: Separation techniques for distillery stillage treatment, *Czech Journal of Food Science* 24 (2006), 261-267.
44. Laubscher A.C.J., Wentzel M.C., Le Roux J.M.W., Ekama G.A.: Treatment of grain distillation wastewaters in an upflow anaerobic sludge bed (UASB) system, *Water SA*. 27 (2001), 433-444.
45. Madaeni S.S., Mansourpanah Y.: Screening membranes for COD removal from dilute wastewater, *Desalination* 197 (2006), 23-32.
46. Maiorella B., Blanch H.W., Wilke C.R.: By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotechnology and Bioengineering XXV* (1983), 103-121.
47. Mahimairaja S., Bolan N.S.: Problems and prospects of agricultural use of distillery spentwash in India, 3rd Australian New Zealand Soils Conference, 5-9 December 2004, University of Sydney, Australia.
48. МЕБАК, Brautechnische Analysenmethoden, Bd. I, III Auflage (in German) Freising-Weihenstephan (1997) 171-174
49. Mikulášek P., Velikovská P., Horčíčková J.: Effect of physicochemical conditions on crossflow microfiltration of mineral dispersions using ceramic membranes, Copenhagen, 16-20 September 2007., Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6).
50. Mitra D., Rasmussen M.L., Chand P., Chintareddy V.R., Yao L., Grewell D., Verkade J.G., Wang T., Van Leeuwen J.H.: Value-added oil and animal feed production from corn-ethanol stillage using the oleaginous fungus *Mucor circinelloides*, *Bioresource Technology* 107 (2012), 368-375.
51. Mohagheghi A., Schell D.J.: Impact of Recycling Stillage on Conversion of Dilute Sulfuric Acid Pretreated Corn Stover to Ethanol, *Biotechnology and Bioengineering* 105 (2010), 992-996.
52. Mohana S., Acharya B.K., Madamwar D.: Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009), 12-25.
53. Mojović Lj., Pejin D., Lazić M.: Bioethanol as fuel-stateof the art and perspectives, Faculty of Technology, Leskovac, (2007), 1-149.

- 
54. Moritz T., Benfer S., Árki P., Tomandl G.: Influence of the surface charge on the permeate flux in the dead-end filtration with ceramic membranes, *Separation and Purification Technology* 25 (2001), 501-508.
55. Mukiibi M., Feathers R.: *Membrane Technology: A Breakthrough in Water Treatment, Water Conditioning & Purification* (2009),  
[http://www.wcponline.com/pdf/0902Mukiibi\\_Feathers.pdf](http://www.wcponline.com/pdf/0902Mukiibi_Feathers.pdf)
56. Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B.: Treatment of distillery spent wash by combined UF and RO processes, *Global Nest Journal* 11 (2009), 235-240.
57. Mustafa A.F., McKinnon J.J., Christensen D.A.: Chemical characterization and in vitro crude protein degradability of thin stillage derived from barley- and wheat-based ethanol production, *Animal Feed Science and Technology* 80 (1999), 247-256.
58. Myers R.H., Montgomery C.M.: *Response surfaces methodology: process and product optimization using designed experiments*, John Wiley, New York, (1995).
59. Narong P., James A.E.: Effect of the  $\zeta$ -potential on the micro/ultra-filtration of yeast suspensions using ceramic membranes, *Separation and Purification Technology* 49 (2006), 149–156.
60. Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M.: Distillery wastewater treatment by the membrane based nanofiltration and reverse osmosis processes, *Water Research* 40 (2006), 2349-2356.
61. Nataraj S.K., Roy S., Patil M.B., Nadagouda M.N., Rudzinski W.E., Aminabhavi T.M.: Cellulose acetate-coated  $\alpha$ -alumina ceramic composite tubular membranes for wastewater treatment, *Desalination* 281 (2011), 348-353.
62. Nataraj S.K., Sridhar S., Shaikha I.N., Reddy D.S., Aminabhavi T.M.: Membrane-based microfiltration/electrodialysis hybrid process for the treatment of paper industry wastewater, *Separation and Purification Technology* 57, (2007), 185-192.
63. Пејин Д., Грујић О., Бабаић Б., Пејин Ј.: Производња етанола из кукуруза уз враћање бистре цибре у процес укомљавања, VI саветовање индустрије алкохолних и безалкохолних пића и сирћета, Врњачка Бања, Србија, 9-12 јуни 2002., Зборник радова, 197-204.
64. Prodanović J.M., Šćiban M.B., Antov M.G., Dodić J.M.: Comparing the use of common bean extracted natural coagulants with centrifugation in the treatment of distillery wastewaters, *Romanian Biotechnological Letters* 16 (2011), 6638-6646.

65. Psomas S.K., Liakopoulou-Kyriakides M., Kyriakidis D.A.: Optimization study of xanthan gum production using response surface methodology, *Biochemical Engineering Journal* 35 (2007), 273-280.
66. Puro L., Tanninen J., Nyström M.: Analyses of organic foulants in membranes fouled by pulp and paper mill effluent using solid-liquid extraction, *Desalination* 143 (2002), 1-9.
67. Rai U.K., Muthukrishnan M., Guha B.K.: Tertiary treatment of distillery wastewater by nanofiltration, *Desalination* 230 (2008), 70-78.
68. Ramakritinan C.M., Kumaraguru A.K., Balasubramanian M.P.: Impact of distillery effluent on carbohydrate metabolism of freshwater fish, *Cyprinus carpio*, *Ecotoxicology* 14 (2005), 693-707.
69. Rausch K.D., Balyea R.L.: The future of coproducts from corn processing, *Applied biochemistry and Biotechnology* 128 (2006), 47-86.
70. Ripperger S. and Altmann J.: Crossflow microfiltration-state of the art, *Separation and Purification Technology* 26 (2002), 19-31.
71. Ryan D., Gadd A., Kavanagh J., Barton G.W.: Integrated biorefinery wastewater design, *Chemical Engineering Research and Design* 87 (2009), 1261-1268.
72. Sagne C., Fargues C., Broyart B., Lameloise M.L., Decloux M.: Modeling permeation of volatile organic molecules through reverse osmosis spiral-wound membranes, *Journal of Membrane Science* 330 (2009), 40-50.
73. Sagne C., Fargues C., Lewandowski R., Lameloise M.L., Gavach M., Decloux M.: A pilot scale study of reverse osmosis for the purification of condensate arising from distillery stillage concentration plant, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 331-339.
74. Satyawali Y., Balakrishnan M.: Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter, *Separation and Purification Technology* 63 (2008), 278-286.
75. Schäfer A.I., Fare A.G., Waite T.D.: Cost factors and chemical pretreatment effects in membrane filtration of waters containing natural organic matter, *Water Research* 35 (2001), 1509-1517.

- 
76. Soffer Y., Aim R.B., Adin A.: Membrane for water reuse: effect of pre-coagulation on fouling and selectivity, *Water Science and Technology* 42 (2000), 367-372.
77. Spriggs D.; Li N.N.: *Liquid Permeation Through Polymeric Membranes*, U Membrane Separation Processes, ed. P. Meares, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, (1976).
78. Stopka, J., Schlosser, Š., Dömény Z., Šmogrovič D.: Flux decline in microfiltration of beer and related solutions of model foulants through ceramic membranes, *Polish Journal of Environmental Studies* 9 (2000), 65-69.
79. Уредба о граничним вредностима емисије загађујућих материја у воде и роковима за њихово достизање, "Службени гласник РС", број: 67/2011.
80. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods.
81. Carley K.M., Kamneva N.Y., Reminga J.: *Response Surface Methodology*, CASOS Technical Report, Carnegie Mellon University, Institute for Software Research International (2004).
82. Cheryan M.: *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Basel (1986).
83. Cibis E., Kent C.A., Krzywonos M., Garncarek Z., Garncarek B., Miśkiewicz T.: Biodegradation of potato slops from a rural distillery by thermophilic aerobic bacteria, *Bioresource Technology* 85 (2002), 57–61.
84. Couallier E.M., Ruiz B.S., Lameloise M.L., Decloux M.: Usefulness of reverse osmosis in the treatment of condensates arising from the concentration of distillery vinasses, *Desalination* 196 (2006), 306-317.
85. Cui Z.F. and Wright K.I.T.: Flix enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: performance and mechanism, *Journal of Membrane Science* 117 (1996), 109-116.
86. Шарановић Ж.: Пречишћавање отпадне воде из процеса производње пшеничног скроба микро- и ултрафилтрацијом, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, (2011).
87. Шереш З.: Сепарација несахарозних једињења из међуфазних продуката кристализације шећера ултрафилтрацијом, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, (2008).



88. Šereš Z., Gyura J., Đurić M., Vatai G., Jokić A.: Separation of non-sucrose compounds from sugar beet syrup by ultrafiltration with ceramic membrane containing static mixer, *Desalination* 250 (2010), 136–143.
89. Šereš Z., Gyura J., Eszterle M., Vatai G.: Coloured matters removal from sugar beet industry syrup by ultra- and nano-filtration, *Acta Alimentaria* 33 (2004), 119-127.
90. Wagner J.: *Membrane filtration handbook: Practical tips and hints*, Osmonics, Inc. (2001).
91. Wakeman R.J., Williams C.J.: Additional techniques to improve microfiltration, *Separation and Purification Technology* 26 (2002), 3-18.
92. West T.P.: Malic acid production from thin stillage by *Aspergillus* species, *Biotechnology Letters* 33 (2011), 2463-2467.
93. Wijmans J.G., Nakao S., Berg Van Den J.W.A., Troelstra F.R., Smolders C.A.: Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 22 (1985), 117-135.
94. Wilkie A.C., Riedesel K.J., Owens J.M.: Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks, *Biomass and Bioenergy* 19 (2000), 63-102.
95. Wolmarans B., de Villiers G.H.: Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery wastewater, *Water SA*. 28 (2002), 63-68.

# ПРИЛОГ

*Табела I* Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибре у систему без статичког мешача

Показатељ	Пермеат 1 <sup>а</sup>	Пермеат 2 <sup>а</sup>	Пермеат 3 <sup>а</sup>	Пермеат 4 <sup>а</sup>	Пермеат 5 <sup>а</sup>
TMP [bar]	0,3	0,3	0,9	0,9	0,6
Q [l/h]	40	160	40	160	40
pH	6	6	6	6	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	51250	52300	51860	52180	51895
Пепео [mg/l]	16320	16560	16280	16250	15940
Органска сува материја [mg/l]	34930	35740	35580	35930	35955
Процент органске материје у СМ [%]	68	68	69	69	69
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	65600	65000	65160	65000	64440
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	49300	48900	49000	48850	48900
Укупни азот [mg/l]	1575	1500	1550	1535	1505
Фосфати [mg/l]	500	500	500	500	500

а-редни број експеримента према Вох-Веhнкеп-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

*Табела I - наставак* Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибре у систему без статичког мешача

Показатељ	Пермеат 6 <sup>а</sup>	Пермеат 7 <sup>а</sup>	Пермеат 8 <sup>а</sup>	Пермеат 9 <sup>а</sup>	Пермеат 10 <sup>а</sup>
TMP [bar]	0,6	0,6	0,6	0,3	0,9
Q [l/h]	160	40	160	100	100
pH	3	9	9	3	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	51790	51700	51835	51800	51885
Пепео [mg/l]	15800	16280	16470	15855	15985
Органска сува материја [mg/l]	35990	35420	35365	35945	35900
Процент органске материје у СМ [%]	69	68-	68	69	68
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	65340	65500	65000	64500	64800
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	49000	48850	48900	49000	48500
Укупни азот [mg/l]	1484	1550	1575	1490	1550
Фосфати [mg/l]	500	500	500	500	500

а-редни број експеримента према Вох-Веhнкеп-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела I - наставак Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибреу систему без статичког мешача

Показатељ	Пермеат 11 <sup>а</sup>	Пермеат 12 <sup>а</sup>	Пермеат 13 <sup>а</sup>	Пермеат 14 <sup>а</sup>	Пермеат 15 <sup>а</sup>
TMP [bar]	0,3	0,9	0,6	0,6	0,6
Q [l/h]	100	100	100	100	100
pH	9	9	6	6	6
Сува материја (СМ) [mg/l]	51680	51850	52250	51990	52260
Пепео [mg/l]	16230	16500	16200	16100	16355
Органска сува материја [mg/l]	35450	35350	36050	35890	35905
Процент органске материје у СМ [%]	68	68	69	69	69
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	65600	65000	64950	64900	64950
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	49500	48900	48780	48900	48600
Укупни азот [mg/l]	1554	1571	1550	1575	1554
Фосфати [mg/l]	500	500	500	500	500

а-редни број експеримента према Вох-Веhнкеп-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела II Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибре у систему са статичким мешачем

Показатељ	Пермеат 1 <sup>а(м)</sup>	Пермеат 2 <sup>а(м)</sup>	Пермеат 3 <sup>а(м)</sup>	Пермеат 4 <sup>а(м)</sup>	Пермеат 5 <sup>а(м)</sup>
TMP [bar]	0,3	0,3	0,9	0,9	0,6
Q [l/h]	40	160	40	160	40
pH	6	6	6	6	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	55995	55470	56050	55885	55450
Пепео [mg/l]	17560	17955	17950	17890	16770
Органска сува материја [mg/l]	38435	37515	38100	37995	38680
Процент органске материје у СМ [%]	69	68	68	68	70
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	69840	69300	70000	69000	69660
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	52200	52000	51600	52250	51900
Укупни азот [mg/l]	2130	2050	2100	2175	2150
Фосфати [mg/l]	500	500	500	500	500

а-редни број експеримента према Вох-Веhнкеп-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела II - наставак Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибреу систему са статичким мешачем

Показатељ	Пермеат 6 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 7 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 8 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 9 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 10 <sup>а</sup> (м)
TMP [bar]	0,6	0,6	0,6	0,3	0,9
Q [l/h]	160	40	160	100	100
pH	3	9	9	3	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	54980	55635	55695	55255	55234
Пепео [mg/l]	16580	18025	18185	16870	16950
Органска сува материја [mg/l]	38400	37610	37510	38385	38284
Процент органске материје у СМ [%]	70	68	67	69	69
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	69000	69800	69500	69000	70000
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	52500	51900	51600	52000	51600
Укупни азот [mg/l]	2172	2080	2175	2175	2169
Фосфати [mg/l]	500	500	500	500	500

а-редни број експеримента према Вох-Веhнкеп-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела II - наставак Резултати анализе пермеата добијених након микрофилтрације цибре у систему са статичким мешачем

Показатељ	Пермеат 11 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 12 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 13 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 14 <sup>а</sup> (м)	Пермеат 15 <sup>а</sup> (м)
TMP [bar]	0,3	0,9	0,6	0,6	0,6
Q [l/h]	100	100	100	100	100
pH	9	9	6	6	6
Сува материја (СМ) [mg/l]	55870	55400	55450	55874	55980
Пепео [mg/l]	18000	18095	17975	17870	17760
Органска сува материја [mg/l]	37870	37305	37475	38004	38220
Процент органске материје у СМ [%]	68	67	67	68	68
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	70000	69500	70000	69000	70020
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	52000	51600	52000	51900	52500
Укупни азот [mg/l]	2178	2199	2120	2189	2125
Фосфати [mg/l]	500	500	500	500	500

а-редни број експеримента према Вох-Веhнкеп-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

*Табела III* Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у систему без статичког мешача при рН вредности 3

Показатељ	Ретентат 5 <sup>а</sup>	Ретентат 6 <sup>а</sup>	Ретентат 9 <sup>а</sup>	Ретентат 10 <sup>а</sup>
TMP [bar]	0,6	0,6	0,3	0,9
Q [l/h]	40	160	100	100
рН	3	3	3	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	76655	76960	77000	77135
Пепео [mg/l]	4580	4640	4655	4825
Органска сува материја [mg/l]	72075	72320	72345	72310
Процент органске материје у СМ [%]	94	94	94	94
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	33624	33980	33550	33548
Процент суспендованих честица у СМ [%]	44	44	43	43
Пепео суспендованих честица [mg/l]	2152	2240	2270	2100
Органске суспендоване честице [mg/l]	31472	31740	31280	31448
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	93	93	93	94
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	118000	117000	118000	118800
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	105500	105000	105500	106000
Укупни азот [mg/l]	3570	3612	3630	3660
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500	1500

а-редни број експеримента према Вох-Веhнкеn-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела III - наставак Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у систему без статичког мешача при рН вредности 6

Показатељ	Ретентат 1 <sup>а</sup>	Ретентат 2 <sup>а</sup>	Ретентат 3 <sup>а</sup>	Ретентат 4 <sup>а</sup>	Ретентат 13 <sup>а</sup>	Ретентат 14 <sup>а</sup>	Ретентат 15 <sup>а</sup>
TMP [bar]	0,3	0,3	0,9	0,9	0,6	0,6	0,6
Q [l/h]	40	160	40	160	100	100	100
рН	6	6	6	6	6	6	6
Сува материја (СМ) [mg/l]	86680	86295	86970	86580	86355	86500	86375
Пепео [mg/l]	22456	22970	22550	22750	22790	22640	22870
Органска сува материја [mg/l]	64224	63325	64420	63830	63565	63860	63505
Процент органске материје у СМ [%]	74	73	74	74	74	74	73
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	34180	34332	34420	34375	34550	34608	34500
Процент суспендованих честица у СМ [%]	39	40	39	40	40	40	40
Пепео суспендованих честица [mg/l]	3264	3468	3368	3485	3500	3500	3508
Органске суспендоване честице [mg/l]	30916	30864	31052	30890	31050	31108	30992
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	90	90	90	90	90	90	90
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	118000	118000	118000	117000	119260	117480	119260
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	105500	105750	105000	106000	105500	106000	105750
Укупни азот [mg/l]	3780	3752	3745	3680	3570	3580	3780
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500

а-редни број експеримента према Vox-Behnken-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела III - наставак Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у систему без статичког мешача при рН вредности 9

Показатељ	Ретентат 7 <sup>а</sup>	Ретентат 8 <sup>а</sup>	Ретентат 11 <sup>а</sup>	Ретентат 12 <sup>а</sup>
TMP [bar]	0,6	0,6	0,3	0,9
Q [l/h]	40	160	100	100
рН	9	9	9	9
Сува материја (СМ) [mg/l]	87780	87650	87560	87830
Пепео [mg/l]	24895	24970	24975	24640
Органска сува материја [mg/l]	62885	62680	62585	63190
Процент органске материје у СМ [%]	72	71	71	72
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	35995	35850	35835	35225
Процент суспендованих честица у СМ [%]	41	41	41	40
Пепео суспендованих честица [mg/l]	5570	5655	5680	5540
Органске суспендоване честице [mg/l]	30425	30195	30155	29685
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	84	84	84	84
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	118000	119000	119000	118800
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	106000	105750	106000	106500
Укупни азот [mg/l]	3845	3750	3860	3655
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500	1500

а-редни број експеримента према Vox-Behnken-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)



Табела IV Резултати анализе ретената добијених након микрофилтрације цибре у систему са статичким мешачем при рН вредности 3

Показатељ	Ретентат 5 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 6 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 9 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 10 <sup>а</sup> (м)
ТМР [bar]	0,6	0,6	0,3	0,9
Q [l/h]	40	160	100	100
рН	3	3	3	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	73580	73990	73865	74050
Пепео [mg/l]	3555	3740	3790	3970
Органска сува материја [mg/l]	70025	70250	70075	70080
Процент органске материје у СМ [%]	95	95	95	95
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	33760	33845	33580	33563
Процент суспендованих честица у СМ [%]	46	46	45	45
Пепео суспендованих честица [mg/l]	2568	2500	2550	2548
Органске суспендоване честице [mg/l]	31192	31345	31030	31015
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	92	93	92	92
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	117000	118000	117000	120000
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	104500	104000	104500	105000
Укупни азот [mg/l]	2863	2744	2750	2648
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500	1500

а-редни број експеримента према Вох-Веһккен-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела IV - наставак Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације  
цибре у систему са статичким мешачем, при рН вредности 6

Показатељ	Ретентат 1 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 2 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 3 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 4 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 13 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 14 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 15 <sup>а</sup> (м)
TMP [bar]	0,3	0,3	0,9	0,9	0,6	0,6	0,6
Q [l/h]	40	160	40	160	100	100	100
pH	6	6	6	6	6	6	6
Сува материја (СМ) [mg/l]	84480	84900	84560	84670	84785	84895	84780
Пепео [mg/l]	21495	21690	21870	21795	21860	21850	21570
Органска сува материја [mg/l]	62985	63210	62690	62875	62925	63045	63210
Процент органске материје у СМ [%]	74	74	74	74	74	74	74
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	34235	34400	34356	34579	34380	34475	34560
Процент суспендованих честица у СМ [%]	40	40	40	41	40	41	41
Пепео суспендованих честица [mg/l]	3480	3486	3500	3395	3465	3448	3500
Органске суспендоване честице [mg/l]	30755	30914	32744	31184	30915	31027	31060
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	90	90	90	90	90	90	90
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	117000	118800	117000	118000	118000	118800	117000
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	104500	104000	105000	104500	105000	104500	104250
Укупни азот [mg/l]	2779	2695	2933	2780	2750	2747	2702
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500

а-редни број експеримента према Vox-Behnken-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела IV- наставак Резултати анализе ретентата добијених након микрофилтрације цибре у систему са статичким мешачем при рН вредности 9

Показатељ	Ретентат 7 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 8 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 11 <sup>а</sup> (м)	Ретентат 12 <sup>а</sup> (м)
ТМР [bar]	0,6	0,6	0,3	0,9
Q [l/h]	40	160	100	100
рН	3	3	3	3
Сува материја (СМ) [mg/l]	85690	85875	85760	85845
Пепео [mg/l]	22655	22680	22570	22660
Органска сува материја [mg/l]	63035	63195	63190	63185
Процент органске материје у СМ [%]	73	73	74	74
Суспендоване честице (СЧ) [mg/l]	35843	35690	35874	35595
Процент суспендованих честица у СМ [%]	42	41	42	41
Пепео суспендованих честица [mg/l]	5275	5290	5264	5312
Органске суспендоване честице [mg/l]	30568	30400	30610	30283
Процент органских суспендованих честица у СЧ [%]	85	85	85	85
ХПК [mgO <sub>2</sub> /l]	118800	118000	120000	117000
БПК <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /l]	105000	105000	105000	104500
Укупни азот [mg/l]	2810	2795	2779	2814
Фосфати [mg/l]	1500	1500	1500	1500

а-редни број експеримента према Вох-Веһнке-овом експерименталном плану (Табела 4.4.)

Табела V Коefицијенти регресионе једначине моделованих одзива у системима са и без присуства статичког мешача - потпуни модел

Одзиви	J <sub>НСМ</sub> (l/m <sup>2</sup> h)		J <sub>СМ</sub> (l/m <sup>2</sup> h)		FI (%)		ER (%)	
	Коefицијент	t-вредност	Коefицијент	t-вредност	Коefицијент	t-вредност	Коefицијент	t-вредност
b <sub>0</sub>	-0,645212	-0,09692	-19,9245	-1,2292	-85,631	-0,70718	-40,3201	-0,43007
b <sub>1</sub>	0,200481	3,76737	0,8965	6,9189	3,418	3,53165	-0,0121	-0,01613
b <sub>2</sub>	6,155248	0,52987	18,8696	0,6671	77,758	0,36802	72,6890	0,44433
b <sub>3</sub>	-0,946886	-0,72536	-1,7506	-0,5507	20,159	0,84902	-7,2433	-0,39400
b <sub>11</sub>	0,000260	1,29960	-0,0024	-4,9250	-0,017	-4,66756	0,0008	0,27802
b <sub>22</sub>	4,259259	0,53234	-1,5556	-0,0798	-108,097	-0,74278	-2,5587	-0,02271
b <sub>33</sub>	0,095132	1,03574	0,0657	0,2937	-1,123	-0,67202	0,8813	0,68130
b <sub>12</sub>	-0,100139	-2,60535	-0,2122	-2,2677	0,011	0,01643	1,5745	2,90878
b <sub>13</sub>	-0,004643	-1,12742	0,0099	0,9854	-0,029	-0,38433	-0,0288	-0,49654
b <sub>23</sub>	-0,217262	-0,26379	1,2143	0,6055	11,456	0,76469	-20,2812	-1,74852

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Редни број: РБР	
Идентификациони број: ИБР	
Тип документације: ТД	Монографска документација
Тип записа: ТЗ	Текстуални штампани материјал
Врста рада: ВР	Докторска теза
Име и презиме аутора: АУ	Весна Васић, дипл.инж.
Ментор: МН	Др Марина Шћибан, ванредни професор Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад  Др Александар Јокић, доцент Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад
Наслов рада: НР	<b>Пречишћавање отпадне воде из процеса производње биоетанола микрофилтрацијом</b>
Језик публикације: ЈП	Српски (Ћирилица)
Језик извода: ЈИ	Српски (Ћирилица)/Енглески
Земља публикавања: ЗП	Србија
Уже географско подручје: УГП	Војводина
Година: ГО	2013.
Издавач: ИЗ	Ауторски репринт
Место и адреса: МА	21000 Нови Сад, Булевар цара Лазара 1
Физички опис рада: ФО	6 поглавља, 104 стране, 32 слике, 28 табела, 95 литературних цитата, прилог.
Научна област: НО	Технолошко инжењерство
Научна дисциплина: НД	Технологија отпадних вода

Предметна одредница, кључне речи: ПО	Џибра, микрофилтрација, пречишћавање
УДК	628.316.12:66.067.1 (043.3)
Чува се: ЧУ	У библиотеци Технолошког факултета у Новом Саду
Важна напомена: ВН	
Извод: ИЗ	<p>Циљ овог истраживања је да се испита примене „cross-flow“ микрофилтрације на обраду џибре од скробних сировина и утицај оперативних параметара (рН, трансмембрански притисак и проток) на флуks пермеата и ефикасност пречишћавања у систему са и без присуства статичког мешача. Микрофилтрација је изведена у условима потпуне рецикулације флуида. Током експеримента коришћене су једноканалне керамичке мембране, са пречницима пора 200 nm, 450 nm и 800 nm (ТАМ). У току филтрације одређиван је флуks пермеата, односно његова промена током времена.</p> <p>Поред тога на мембрани од 200 nm испитана је могућност употребе статичког мешача (тип: Kenics) у циљу повећања флуksа пермеата, односно смањења прљања површине мембране.</p> <p>Добијени резултати указују на то да је употребом микрофилтрације загађење отпадне воде смањено у односу на почетну вредност у џибри. Процент смањења ХПК и БПК у пермеату, у систему без мешача, износио је око 36% и 45%, редом, док је у систему са статичким мешачем овај проценат био нешто мањи, и износио је за ХПК 32%, а за БПК 42%. Садржај суве материја, укупног азота и фосфата такође је смањен, а суспендоване честице су у потпуности уклоњене из џибре. Међутим, садржај пепела у пермеатима повећан је у односу на вредност у џибри.</p> <p>На основу добијених резултата утврђено је да су нешто бољи резултати, у смислу смањења загађења, постигнути након микрофилтрације без употребе статичког мешача. Такође је утврђено да оперативни параметри немају утицаја на ефикасност пречишћавања џибре.</p> <p>На основу резултата статистичке анализе утврђено је да се применом</p>

	<p>поступка одзивне површине на адекватан начин може описати утицај одабраних оперативних параметара (проток напојне суспензије, трансмембрански притисак и рН напојне суспензије) на флуks пермеата током микрофилтрације цибре у системима без и са присуством статичког мешача. Уметањем статичког мешача долази до пораста флуksа пермеата услед стварања турбулентних услова и карактеристичног начина протицања флуида кроз канал мембране, као последица специфичне конструкције примењеног мешача. Примена статичког мешача оправдана је смањењем специфичне потрошње енергије у поређењу са системом без мешача.</p> <p>Оптимални услови извођења процеса микрофилтрације испитиване цибре указују на то да је процес потребно изводити при максималним вредностима протока и трансмембранског притиска (TMP=0,9 bar, Q=160 l/h) на ниским рН вредностима.</p>
Датум прихватања теме од стране НН већа: ДП	20.12.2012.
Датум одбране: ДО	10.09.2013.
Чланови комисије: КО	<p>председник: др Миле Клашња, редовни професор Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, Нови Сад</p> <p>члан-ментор: др Марина Шћибан, ванредни професор Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, Нови Сад</p> <p>члан-ментор: др Александар Јокић, доцент Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, Нови Сад</p> <p>члан: др Зорица Кнежевић-Југовић, ванредни професор, Универзитет у Београду, Технолошко- металуршки факултет, Београд</p>

University of Novi Sad  
Faculty of Technology  
Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Vesna Vasić M.Sc
Mentor: MN	Marina Šćiban, Ph.D., Associate Professor University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad  Aleksandar Jokić, Ph.D., Assistant Professor University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad
Title: TI	<b>Purification of wastewater from bioethanol production process by microfiltration</b>
Language of text: LT	Serbian (Cyrillic)
Language of abstract: LA	Serbian (Cyrillic) / English
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2013
Publisher: PU	author reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Serbia, Blvd. Cara Lazara 1
Physical description: PD	6 chapters, 104 pages, 32 figures, 28 tables, 95 ref., appendix.
Scientific field SF	Technological engineering
Scientific discipline SD	Wastewater technology

Subject, Key words SKW	Stillage, microfiltration, purification
UC	628.316.12:66.067.1 (043.3)
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Novi Sad, 21000 Novi Sad, Serbia, Blvd. Cara Lazara 1
Note: N	Ph.D. thesis
Abstract: AB	<p>The aim of this study was to evaluate the usage of microfiltration for starch-based stillage purification. Also, the influence of operating factors (transmembrane pressure, feed flow rate and pH) on permeate flux and removal efficiency was investigated. The microfiltration experiments were carried out in condition of complete recirculation of the fluid. The single channel ceramic membranes used for experiments had a nominal pore sizes of 200 nm, 450 nm and 800 nm (TAMI).</p> <p>Another aim was to investigate the improvement of process using Kenics static mixer as turbulence promoter.</p> <p>The obtained results indicates that COD and BOD values in permeates were decreased compared to initial value in the stillage. Removal efficiency of COD and BOD, in the system without static mixer, was about 36% and 45%, respectively, while in the system with static mixer, this efficiency was slightly lower (about 32% for COD and 42% for BOD). Total nitrogen, phosphate and dry matter content were also decreased. Suspended solids were completely removed from the stillage. The ash content of the permeates obtained after microfiltration was higher compared to initial value in the stillage.</p> <p>On the basis of the presented results, it can be said that better results, in terms of removal efficiency, were achieved under the conditions without static mixer. Also, it was determined that experimental factors not affected on the efficiency of stillage purification.</p> <p>According to the results of statistical analyses it was determined that with Response Surface Methodology the influence of operating factors (transmembrane pressure, feed flow rate and pH) on permeate flux can be described in an adequate way.</p> <p>The increase in flux that occurs by placing a static mixer in the membrane channel was caused by the establishment of turbulent flow</p>



	<p>conditions and the characteristic flow of fluid along the membrane channel, which is a consequence of the characteristic geometry of Kenics static mixer. Application of static mixer was justified by a reduction in specific energy consumption compared with the system without static mixer.</p> <p>Optimal conditions of the investigated stillage microfiltration indicate that the process should be conducted at the maximum values of transmembrane pressure and feed flow rate (TMP=0,9 bar, Q=160 l/h) on low pH values.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	20.12.2012.
Defended: DE	10.09.2013.
Thesis Defend Board: DB	<p>president: Mile Klašnja Ph.D., professor University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad</p> <p>mentor-member: Marina Šćiban, Ph.D., associate professor Novi Sad University of Novi Sad, Faculty of Technology,</p> <p>mentor-member: Aleksandar Jokić, Ph.D., assistant professor Novi Sad University of Novi Sad, Faculty of Technology</p> <p>member: Zorica Knežević-Jugović Ph.D., associate professor University of Belgrade, Faculty of Technology and metallurgy, Belgrade</p>