



Tlačne membranske operacije za zelenu Hrvatsku



Doc. dr. sc. Davor Dolar

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za Fizikalnu kemiju
Zagreb, 2015.





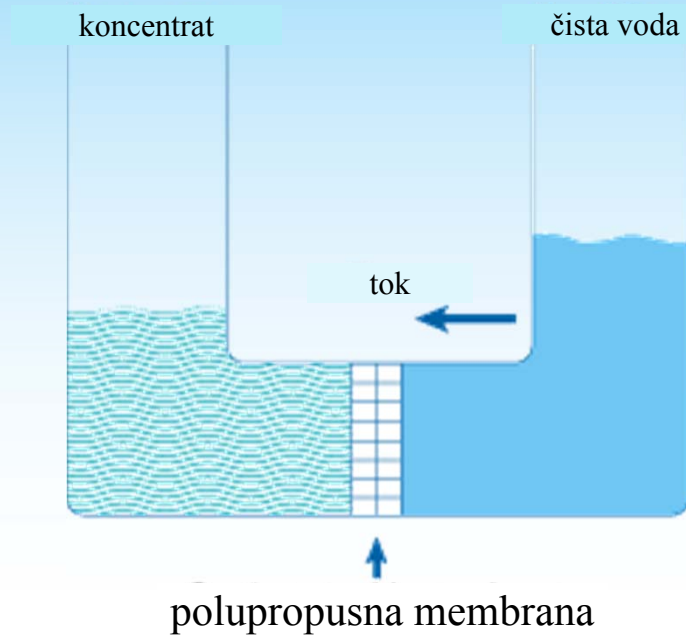
Pregled prezentacije

- Uvod u membranske operacije
- Oprema
- Primjeri dosadašnjeg rada i suradnje

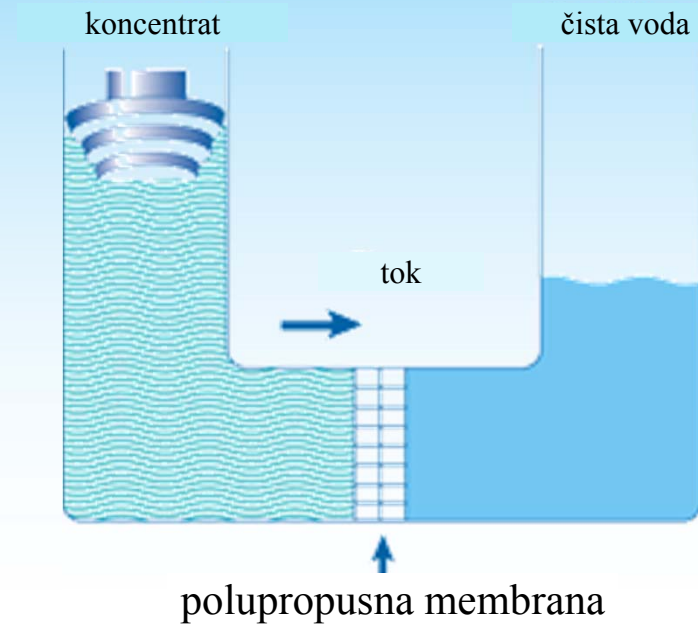


Uvod u membranske operacije

osmoza

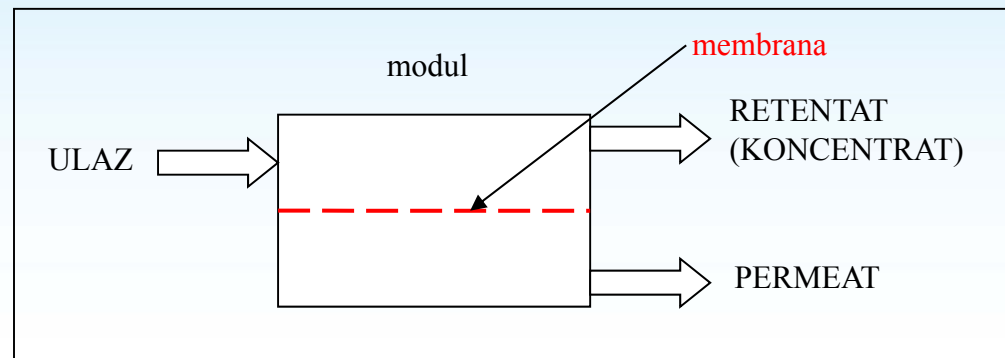


reverzna osmoza





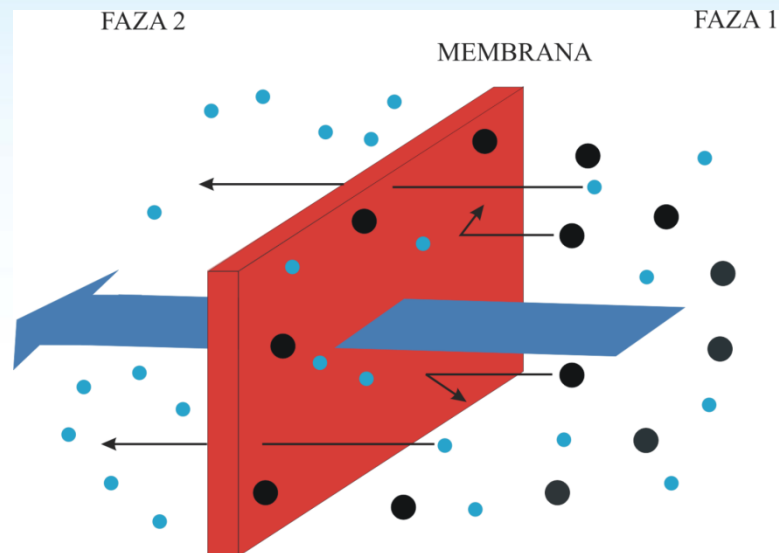
Membranski postupci mogu se definirati kao postupci koji pomoću **membrane** ulaznu struju (pojnu kapljevinu) dijele u dvije struje: permeat i retentat (koncentrat).



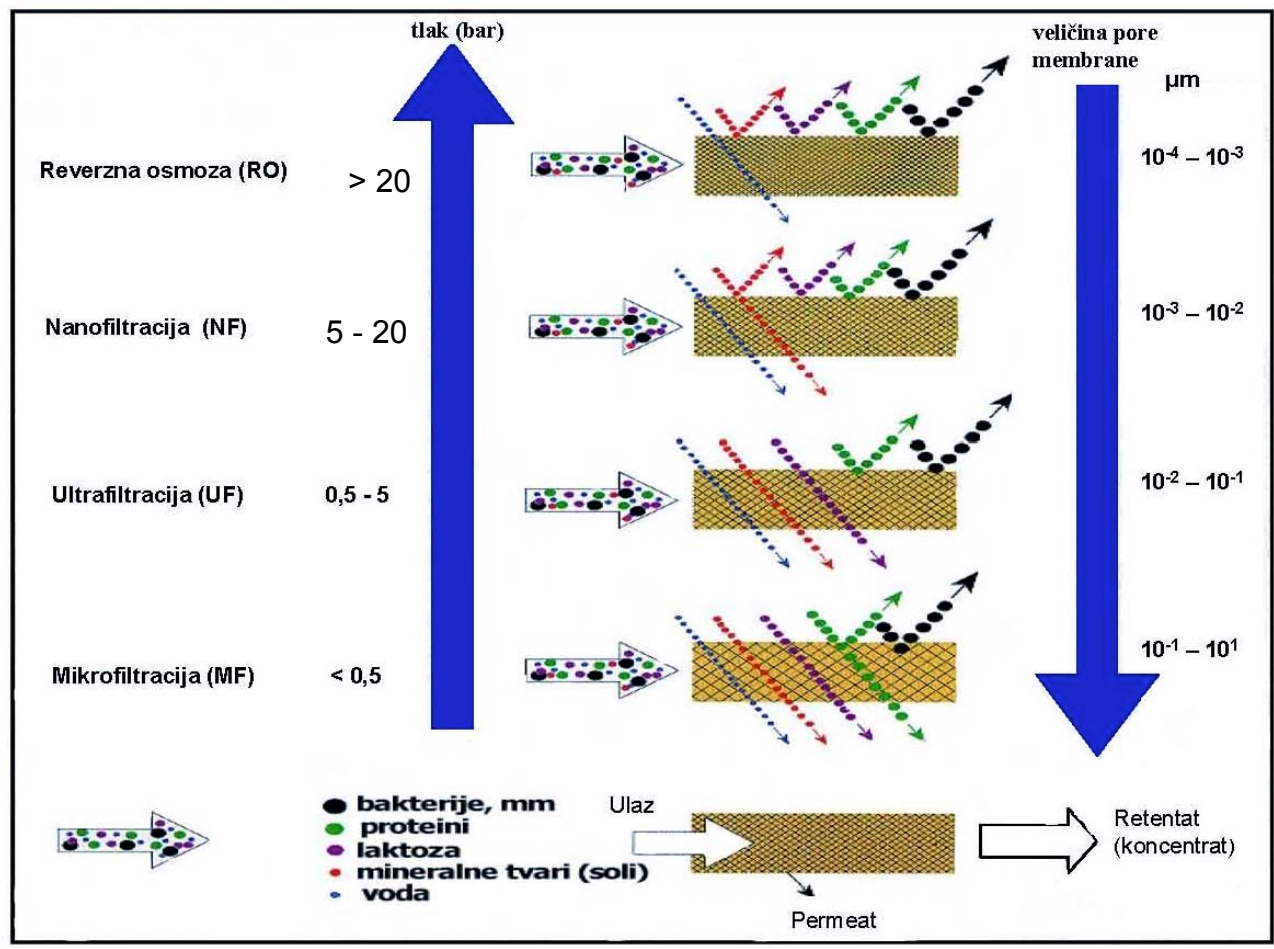
Slika 1. Shematski prikaz membranskog postupka



Membrana je srce svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza.



Faza 1 – ulazna struja
Faza 2 – permeat



Slika 2. Razlika tlačnih membranskih operacija

Stanje (2009):

60 mil. m³ / dan

Predviđanja:

2010. → 64.3 mil m³ / dan

2015. → 97.5 mil. m³ / dan

Kapitalna ulaganja:

18.4 mlrd. € do kraja 2010.

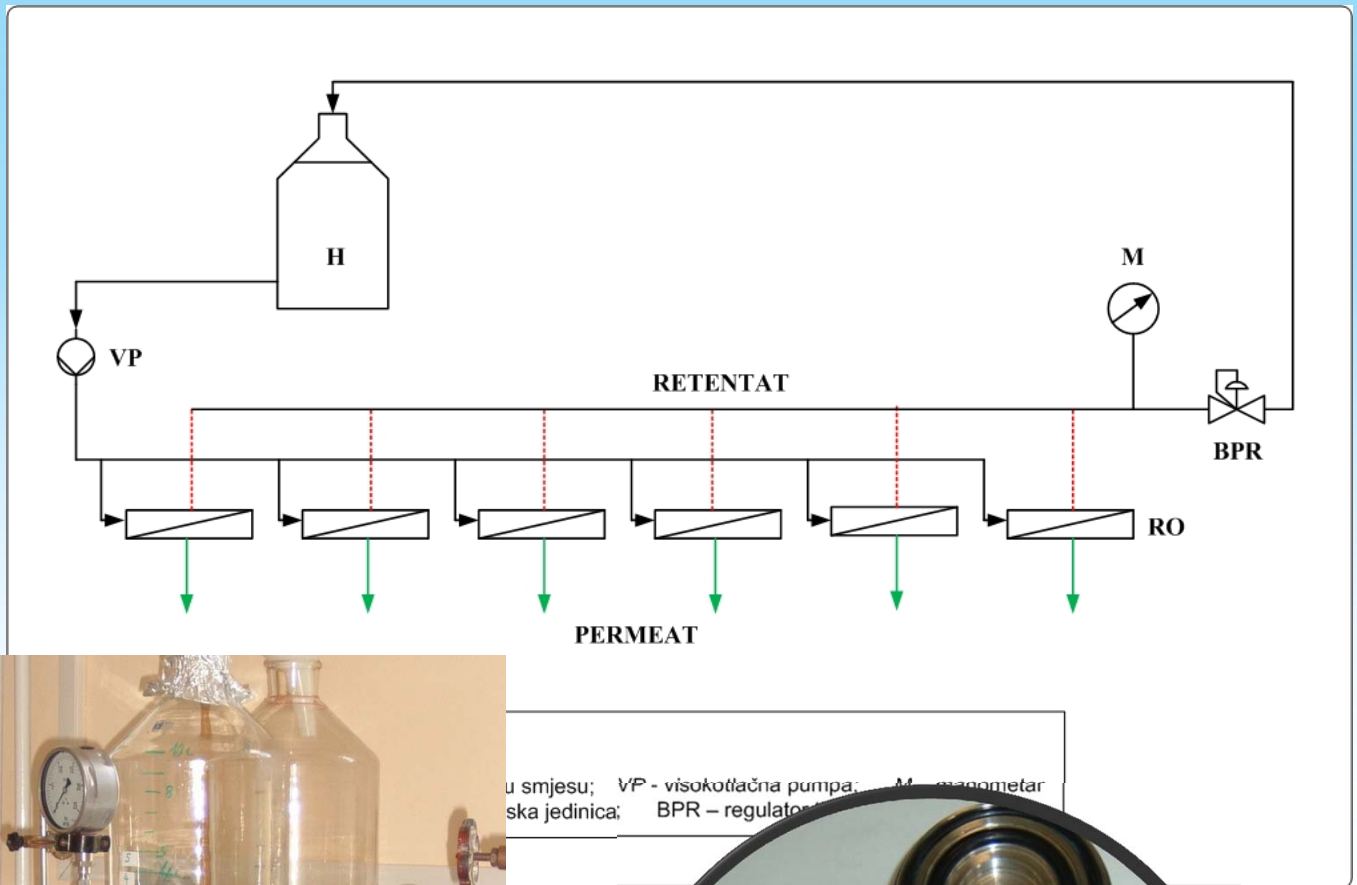
41.4 mlrd. € do kraja 2015.



0.5 – 0.7 \$ / m³

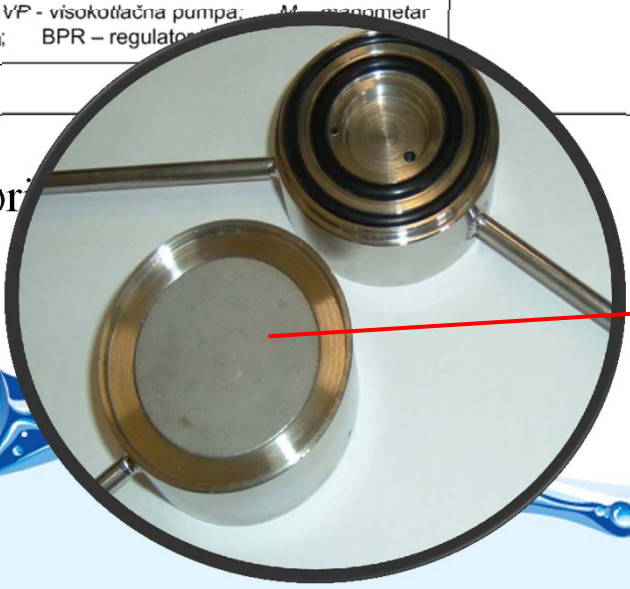


Oprema



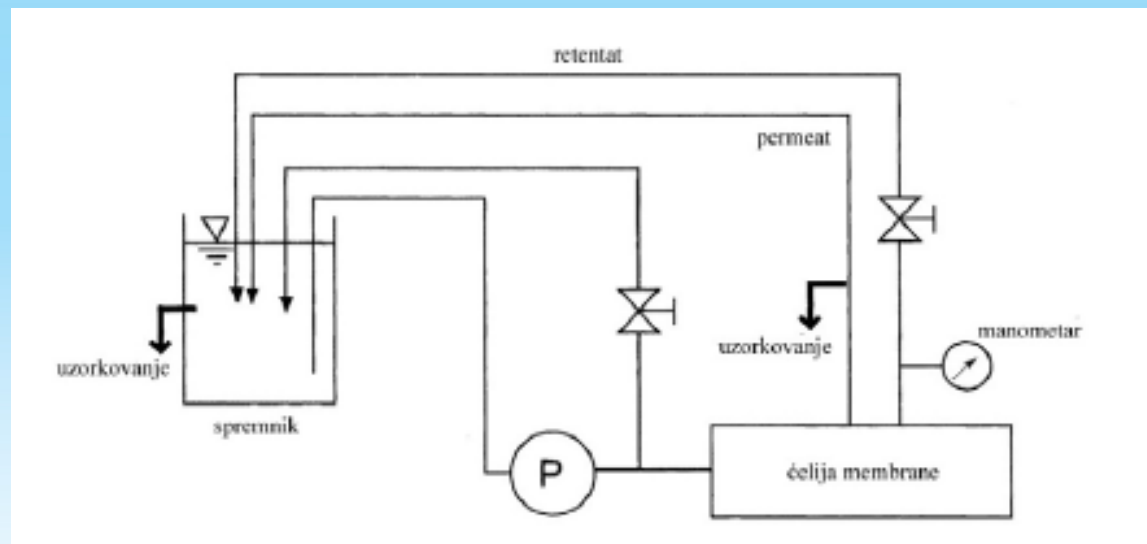
u smjesu; VP - visokotlačna pumpa; M - manometar
 ska jedinica; BPR – regulator

atski pri

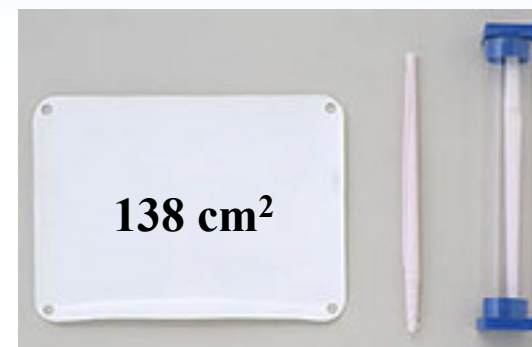


11.0 cm²

10



Slika 4. Shematski prikaz laboratorijskog uređaja 2





NF-1, NF-2, RO - membrane



Modul - spiralni namotaj model 2540







Primjeri dosadašnjeg rada i suradnje

1. Uklanjanje farmaceutika iz voda

MilliQ voda	Modelne vode	Realne otpadne vode
Albendazol	Deksametazon	Enrofloksacin
Ciprofloksacin	Ciprofloksacin	Sulfadiazin
Deksametazon	Enrofloksacin	Sulfagvanidin
Enrofloksacin	Febantel	Sulfametazin
Febantel	Levamisol	Trimetoprim
Hidrokortizon	Oksitetraciklin	
Levamisol	Prazikvantel	
Lidokain	Sulfadiazin	
Prokain	Sulfagvanidin	
Sulfametoksazol	Sulfametazin	
Trimetoprim	Sulfametoksazol	
	Trimetoprim	

2. Obrada petrokemijske otpadne vode

- ❑ Laboratorijsko ispitivanje – modelne i realne otpadne vode
- ❑ Uklanjanje fluorida i fosfata ispod MDK vrijednosti (8 mg L^{-1} odnosno 2 mg L^{-1})
- ❑ Modelne vode – RO membrane – uklanjanje $>80\%$ (F^-) i $>95\%$ (P_2O_5)
– NF membrane – uklanjanje $>40\%$ (F^-)
- ❑ Realne otpadne vode – RO membrane – uklanjanje $>96\%$ (F^- i P_2O_5)

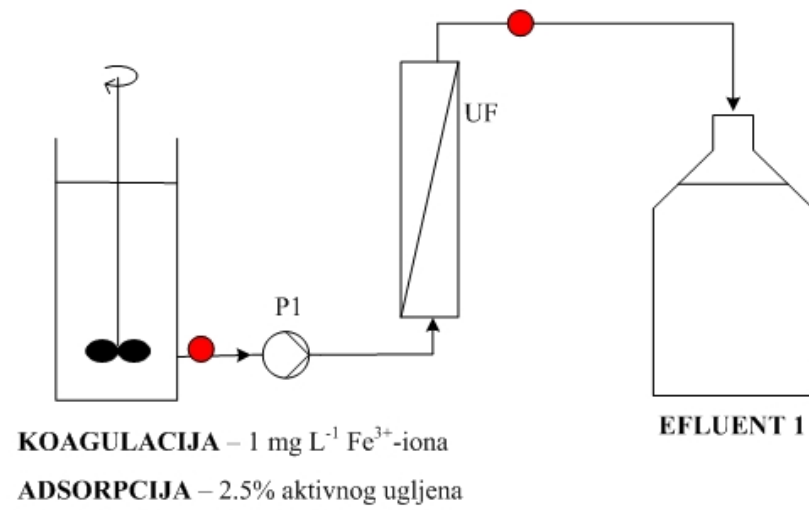


3. Obrada procjednih otpadnih voda

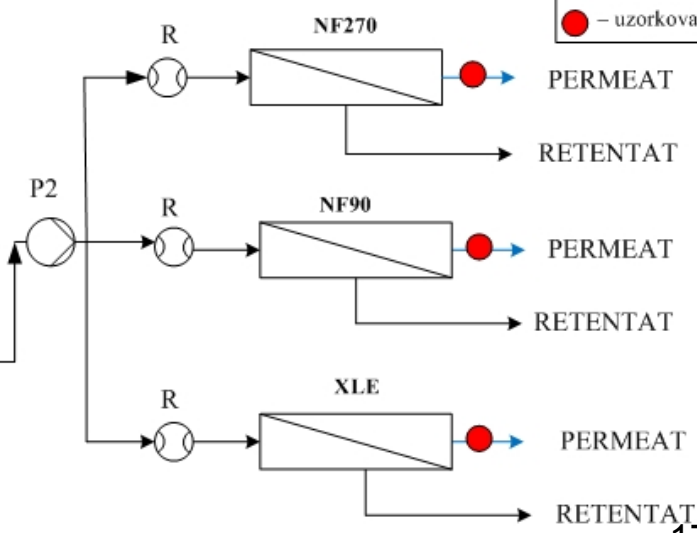
mg L ⁻¹	Boja	Crna	NO ₂ ⁻	1711.69	Cd	3.18 · 10 ⁻⁵	Pt	3.41 · 10 ⁻⁴
	KPK	1720	NO ₃ ⁻	50.96	Co	6.38 · 10 ⁻²	Rb	5.38 · 10 ⁻¹
	NH ₄ ⁺ -N	1147.6	SO ₄ ²⁻	131.58	Cr	2.86 · 10 ⁻¹	Se	2.07 · 10 ⁻²
	Mutnoća (NTU)	39.3	Br ⁻	25.36	Cu	3.71 · 10 ⁻²	Si	14.75
	pH	8.05	Ag	1.26 · 10 ⁻⁴	Fe	6.41	Sn	4.52 · 10 ⁻²
	UU	2443.5	Al	4.48 · 10 ⁻¹	K	748.83	Sr	7.75 · 10 ⁻¹
	AU	1183.0	As	5.92 · 10 ⁻²	Mg	127.49	Th	<1.0 · 10 ⁻⁷
	UOU	1260.5	Au	4.04 · 10 ⁻²	Mn	8.50 · 10 ⁻¹	Ti	3.54 · 10 ⁻¹
	κ / μS cm ⁻¹	13170	B	7.36	Na	1373.84	U	<1.0 · 10 ⁻⁷
	F ⁻	19.59	Bi	1.14	P	5.65	V	7.51 · 10 ⁻²
	Cl ⁻	18124.32	Ca	102.04	Pb	5.08 · 10 ⁻²	W	1.56 · 10 ⁻²

LEGENDA
 P – Pumpe
 R – Rotametar
 UF – Ultrafiltracija
 ● – uzorkovanje

PREDTRETMAN

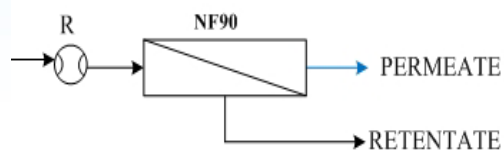


RO/NF OBRADA



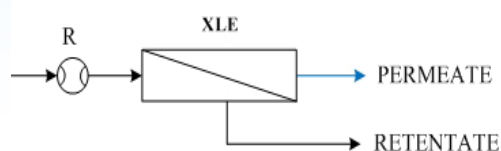
Faktori zadržavanja nanofiltracijskom NF90 membranom

	Konc. (mg L ⁻¹)	R (%)	MDK (mg L ⁻¹)		Konc. (mg L ⁻¹)	R (%)	MDK (mg L ⁻¹)
Boja	Nema	-	nema	Co	$2.58 \cdot 10^{-5}$	99.9	1.0
KPK (S.D.)	25 (3)	98.0	125	Cr	$1.45 \cdot 10^{-3}$	98.0	0.5
NH ₃ -N	126.1	88.1	10	Cu	$1.20 \cdot 10^{-3}$	96.9	0.5
Mutnoća / NTU	0.08	99.5	-	Fe	$6.73 \cdot 10^{-3}$	98.6	2.0
pH	8.22	-	6.5-9.0	Hg	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	-	0.01
UU	35.42	96.0	-	K	60.7	91.7	-
AU	28.06	92.5	-	Mg	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	>99.9	-
UOU	7.36	98.6	30	Mn	$1.92 \cdot 10^{-3}$	99.9	2.0
κ / μS cm ⁻¹	1428	90.4	-	Na	64.6	94.9	-
Cl ⁻	368.89	90.3	-	P	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	-	-
F ⁻	0.02	99.2	10.0	Pb	$4.60 \cdot 10^{-3}$	91.9	0.5
NO ₂ ⁻	1.88	97.6	1.0	Pt	$4.96 \cdot 10^{-5}$	82.6	-
NO ₃ ⁻	0.11	94.9	2.0	Rb	$3.98 \cdot 10^{-2}$	92.1	-
SO ₄ ²⁻	0.25	95.5	250	Se	$2.30 \cdot 10^{-3}$	88.9	0.02
Br ⁻	0.40	87.7	-	Si	$3.77 \cdot 10^{-1}$	96.4	-
Ag	$1.0 \cdot 10^{-7}$	-	0.1	Sn	$2.21 \cdot 10^{-5}$	99.2	2.0
Al	$4.24 \cdot 10^{-3}$	90.6	3.0	Sr	$8.90 \cdot 10^{-4}$	99.7	-
As	$1.02 \cdot 10^{-3}$	94.1	0.1	Th	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	-	-
Au	$3.19 \cdot 10^{-3}$	84.4	-	Ti	$2.68 \cdot 10^{-4}$	99.5	-
B	4.66	38.7	1.0	U	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	-	-
Bi	$5.30 \cdot 10^{-2}$	88.4	-	V	$2.04 \cdot 10^{-3}$	90.8	0.05
Ca	$5.54 \cdot 10^{-1}$	99.0	-	W	$2.18 \cdot 10^{-4}$	93.4	-
Cd	$5.55 \cdot 10^{-6}$	95.3	0.1	Zn	$6.05 \cdot 10^{-3}$	97.7	2.0



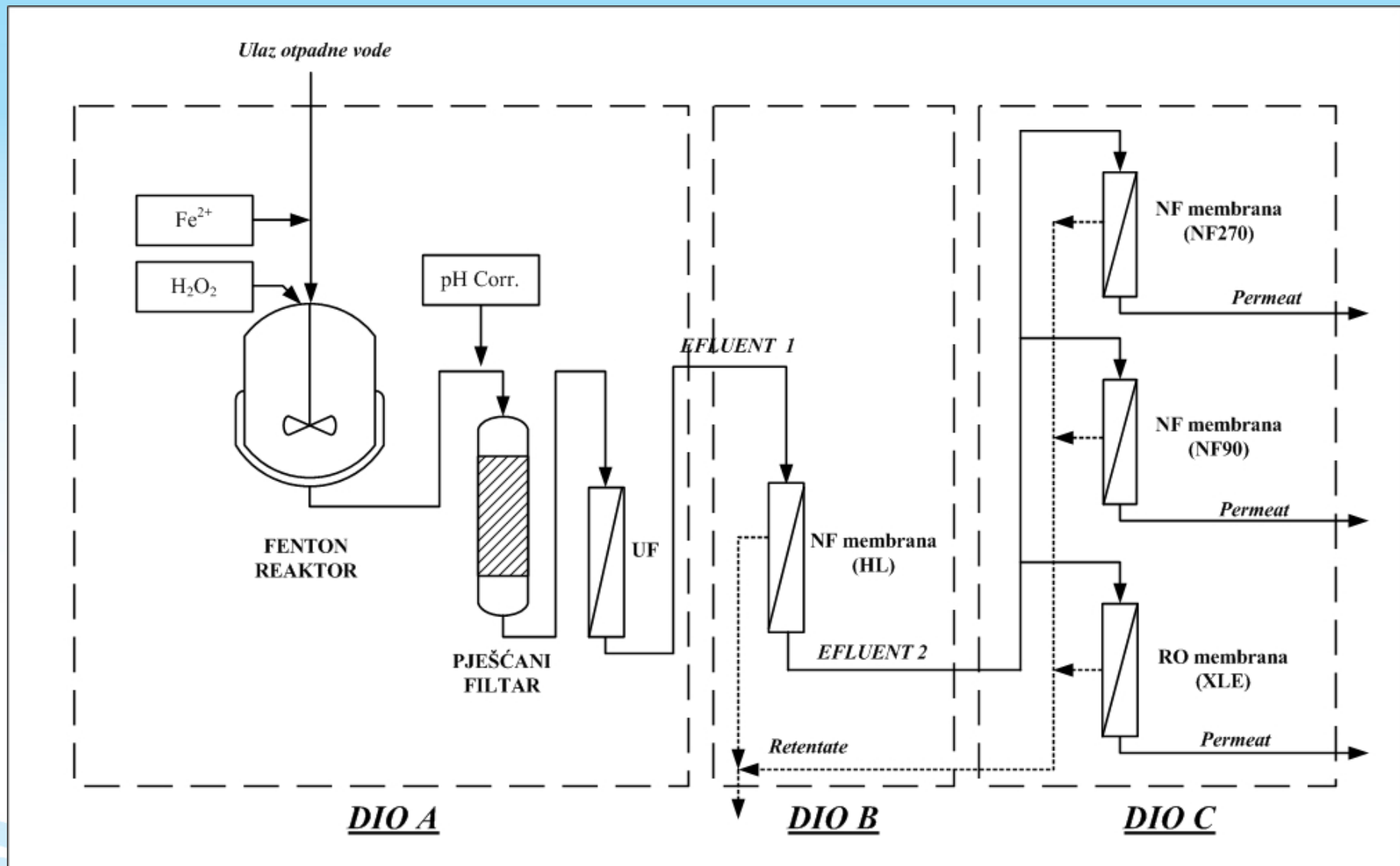
Faktori zadržavanja reverzno osmotskom XLE membranom

	Konc. (mg L ⁻¹)	R (%)	MDK (mg L ⁻¹)		Konc. (mg L ⁻¹)	R (%)	MDK (mg L ⁻¹)
Boja	No color	-	No color	Co	$4.80 \cdot 10^{-4}$	99.0	1.0
KPK (S.D.)	20 (4)	98.4	125	Cr	$5.71 \cdot 10^{-3}$	92.1	0.5
NH₃-N	117.4	88.9	10	Cu	$5.29 \cdot 10^{-3}$	86.4	0.5
Mutnoća / NTU	0.15	99.0	-	Fe	$2.82 \cdot 10^{-2}$	94.3	2.0
pH	7.36	-	6.5-9.0	Hg	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	-	0.01
UU	35.06	96.1	-	K	621	16.1	-
AU	27.95	92.6	-	Mg	25.5	77.2	-
UOU	7.11	98.6	30	Mn	1.76	61.5	2.0
κ / μS cm⁻¹	876	94.1	-	Na	106	91.6	-
Cl⁻	188.36	95.0	-	P	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	-	-
F⁻	0.47	80.5	10.0	Pb	-	-	0.5
NO₂⁻	2.93	96.3	1.0	Pt	$6.78 \cdot 10^{-5}$	76.2	-
NO₃⁻	0.05	97.7	2.0	Rb	$4.09 \cdot 10^{-1}$	18.8	-
SO₄²⁻	0.15	97.3	250	Se	$2.07 \cdot 10^{-2}$	0.48	0.02
Br⁻	0.09	97.2	-	Si	7.28	31.3	-
Ag	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	-	0.1	Sn	$2.23 \cdot 10^{-6}$	99.9	2.0
Al	$1.77 \cdot 10^{-3}$	96.1	3.0	Sr	$1.13 \cdot 10^{-1}$	93.4	-
As	$7.00 \cdot 10^{-3}$	59.5	0.1	Th	-	-	-
Au	$1.26 \cdot 10^{-2}$	38.2	-	Ti	$1.79 \cdot 10^{-2}$	65.5	-
B	7.12	6.3	1.0	U	-	-	-
Bi	$<1.0 \cdot 10^{-7}$	>99.9	-	V	$2.22 \cdot 10^{-2}$	0.45	0.05
Ca	26.0	52.7	-	W	$3.85 \cdot 10^{-4}$	88.4	-
Cd	$1.66 \cdot 10^{-5}$	85.8	0.1	Zn	$5.29 \cdot 10^{-3}$	98.0	2.0



4. Obrada farmaceutske otpadne vode

	Otpadna voda
KPK / mg O ₂ L ⁻¹	25000
Vodljivost / μS cm ⁻¹	40000
UU / mg C L ⁻¹	4940
pH	6.00
NH ₃ / mg N L ⁻¹	170
Alkalitet / mg L ⁻¹ CaCO ₃	1780
CL ⁻ / mg L ⁻¹	7300
SO ₄ ²⁻ / mg L ⁻¹	520.0
Ukupni N / mg L ⁻¹	4054
Ukupni P / mg L ⁻¹	6.96



Slika 7. Shematski prikaz pilot postrojenja za obradu farmaceutske otpadne vode

	Otpadna voda	NF90	NF270	XLE	MDK Površinske vode	MDK kanalizacija
KPK / mg O ₂ L ⁻¹	25000	288.1	952.0	136.4	125	700
Vodljivost / μS cm ⁻¹	40000	1835	2100	1200	-	-
UU / mg C L ⁻¹	4940	155.2	580.0	123.1	30	-
pH	6.00	8.60	8.06	n.s.	6.50-9.00	6.50-9.50
NH ₃ / mg N L ⁻¹	170	83.0	336	90	10	-
CL ⁻ / mg L ⁻¹	7300	290	5886	147	-	d.s.
SO ₄ ²⁻ / mg L ⁻¹	520.0	0	1.27	0	250	d.s.
Ukupni N / mg L ⁻¹	4054	93.0	281	105	10	d.s.
Ukupni P / mg L ⁻¹	6.96	0.18	0.08	n.s.	2	d.s.

n.s. – nije bilo uzorka

d.s. – definirano posebno ako se ispušta u kanalizaciju ako sustav ima uređaj za obradu otpadnih voda

Iskorištenje >90%



doc. dr. sc. Davor Dolar

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

Zavod za Fizikalnu kemiju

e-mail: dolar@fkit.hr

tel: 01/4597-232

fax: 01/4597-250

