



ARSENICPLATFORM

HUSRB/1002/121/075



Mađarska-Srbija

IPA prekogranični program

Uklanjanje arsena iz vode pomoću membranske filtracije

Prof dr Ivana Ivančev-Tumbas



Projekat sufinansira
Evropska unija

Novi Sad, septembar 2012.

Sadržaj prezentacije

Membranska
filtracija

- Principi membranske filtracije

Pregled mogućnosti
za uklanjanje
arsena

- Tehnologije visokog pritiska (NF i RO)
- Tehnologije niskog pritiska (MF i UF)

Sadržaj prezentacije

Membranska
filtracija

- Principi membranske filtracije

Pregled mogućnosti
za uklanjanje
arsena

- Tehnologije visokog pritiska (NF i RO)
- Tehnologije niskog pritiska (MF i UF)

Projekcija razvoja membranskih postrojenja za proizvodnju vode za piće do 2020 godine glasi:

- Značajno više od 40 Mm³ /dan za RO
- Blizu 34 Mm³ /dan za UF/MF
- Oko 4 Mm³ /dan za NF

Izvor: Hobby R. Adsorption and Membrane Filtration: basics and practice Presentation at Waterworkshop in Novi Sad, September 2009.

Upotreba membranske filtracije

UF i MF

- Uklanjanje suspendovanih materija, koloidnih sastojaka, mikroorganizama

NF i RO

- RO za desalinaciju
- NF
 - Za delimičnu desalinaciju uz omekšavanje vode
 - Uklanjanje boje, prekursora THM, pesticida

Membranski procesi u proizvodnji vode za piće

Čestice					
Paraziti, bakterije					
MF	Virusi				
	UF	Koloidni DOC			
		Koagulacija + MF/UF	Nepolarni organski mikropolutanti	Polarni organski mikropolutanti	
				Tvrdoća, sulfati	
					Soli
				MF/UF	MF/UF
			NF	NF	
				RO	
	PAC + MF/UF				

**Izvor: Panglich S. , DME Workshop Membrane Technology
For Saline Waters 14-17th February Essen**

Principi membranske filtracije

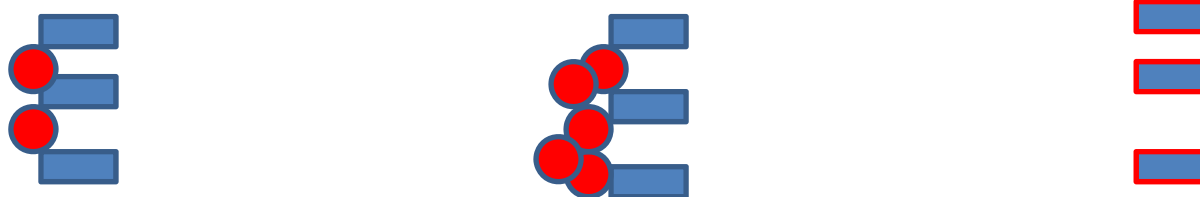
Mikrofiltracija	Ultrafiltracija	Nanofiltracija	Reversna osmoza
$d_{\text{pore}} \geq 50 \text{ nm}$	$d_{\text{pore}} \approx 10\text{-}50 \text{ nm}$	$d_{\text{pore}} \approx 1 \text{ nm}$	Nema pora
$\Delta p = 0.1 - 2 \text{ bar}$	$\Delta p = 0.1 - 5 \text{ bar}$	$\Delta p = 3 - 10 \text{ bar}$	$\Delta p = 5 - 100 \text{ bar}$
Efekat prosejavanja		Kombinacija odbijanja usled naelektrisanja, rastvorljivost-difuzija, prosejavanje "RO koja curi"	Difuzija kroz polimernu strukturu membrane
Dominantno simetrične polimerne ili keramičke membrane	Asimetrični polimerni kompoziti ili keramičke membrane	Asimetrične polimerne ili kompozitne membrane	

Membrane

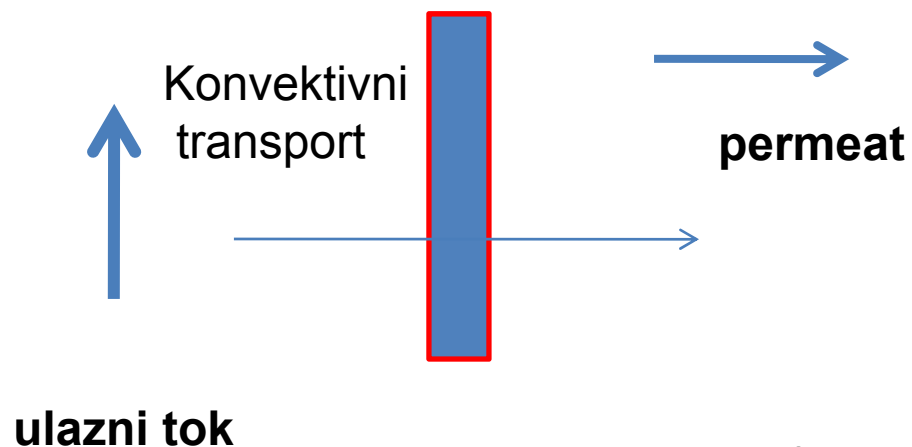
- Materijal: organski ili neorganski
- Morfologija: sa porama ili bez pora
- Struktura: simetrična ili asimetrična
- Forma membrane: tubularna ili ravna membrana
- Forma modula:
 - za tubularne membrane: cevasti, kapilarni, tipa šuplje vlakno
 - Za ravne membrane: spiralno uvijeni, pločasti

Efekti na kojima se zasniva membranska filtracija

- Efekat sita (MF i UF)



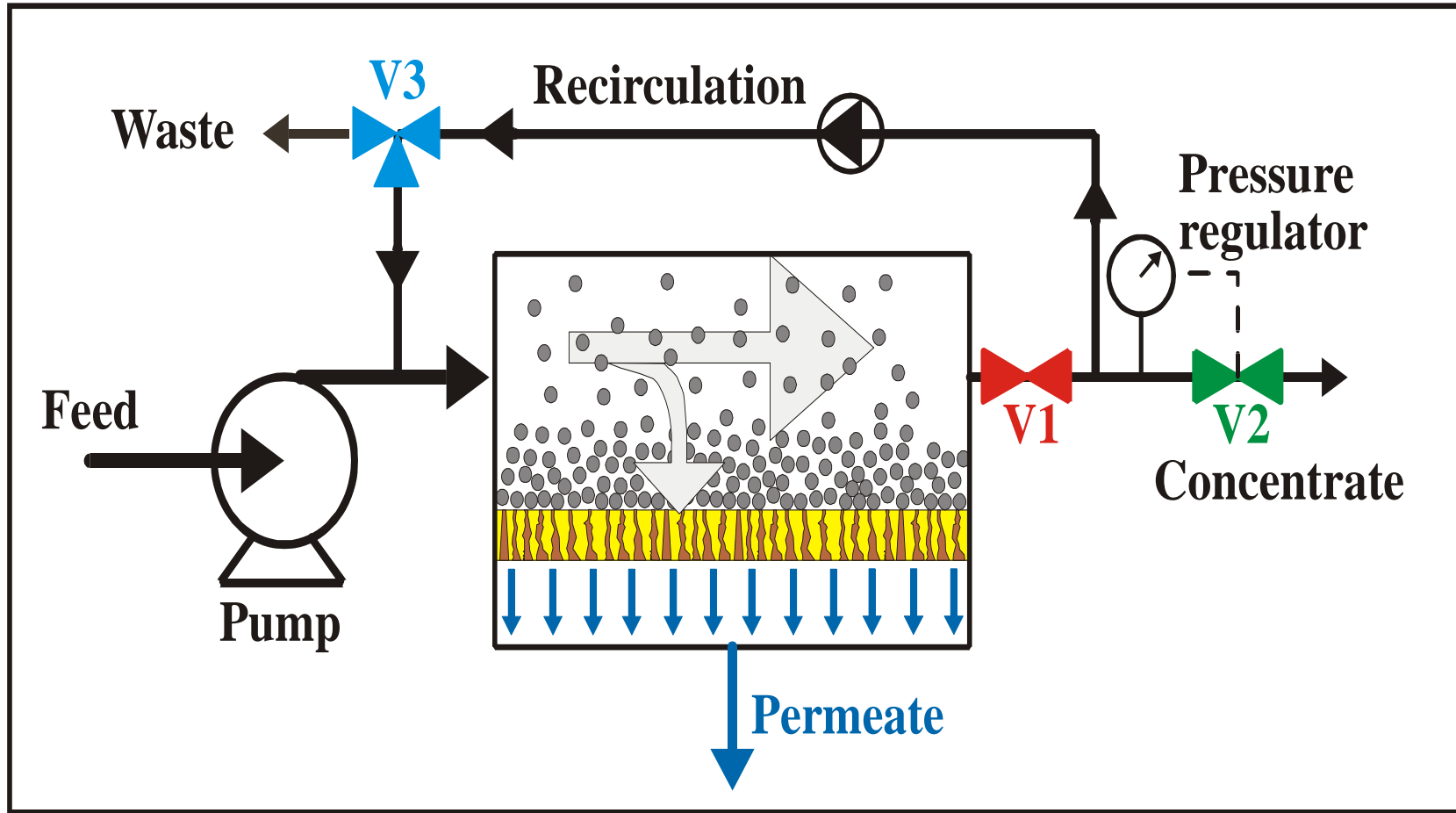
- Difuzija/Sorpcija/Rastvaranje (RO i NF) odnosno naelektrisanje i veličina molekula (NF)





Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Osnovne definicije



Izvor: Hobby R. and Panglisch S. Membrane technology in Drinking Water Treatment, Presentation at Waterworkshop in Novi Sad, September 2006

Novi Sad, septembar 2012.

Fluks je definisan

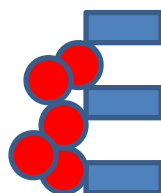
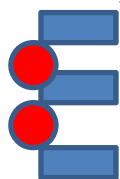
- Pokretačkom silom procesa (gradijent pritiska)
- Ukupnim otporom membrane i međuprostora
 - Otpor membrane je stalan dok se ona ne zaprlja
 - Otpor međuprostora zavisi od sastava vode, ali i fluksa permeata jer on određuje brzinu nakupljanja materijala koji membrana odbija.
- Hidrodinamičkim uslovima na dodirnim površinama membrane i tečnosti
- Faulingom i čišćenjem površine membrane

Efikasnost procesa zavisi od stepena otpora pokretačkoj sili procesa

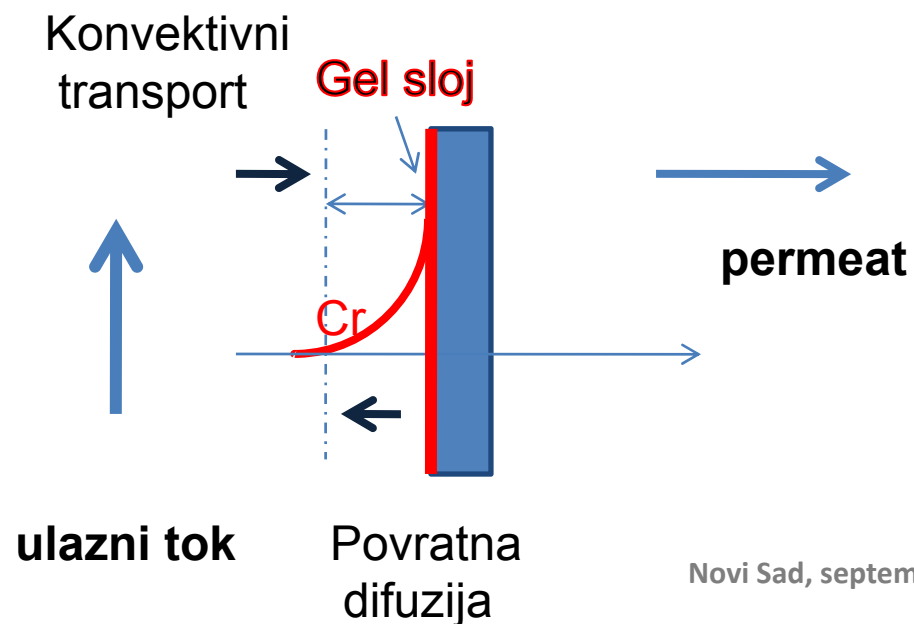
- Koncentracija odbijenih rastvoraka (u RO i UF) u blizini površine membrane
- Precipitacija makromolekula i formiranje gel-sloja
- Akumulacija čestica na membrani (MF)
- Akumulacija “ fauling” agenasa na ili unutar membrane
 - Fizičko-hemijski (proteini i koloidi/čestice)
 - biofouling

Različiti otpori prema pokretačkoj sili procesa

- Porozne membrane: Blokiranje pora, depozicija, adsorpcija na površini, i sužavanje pora usled adsorpcije



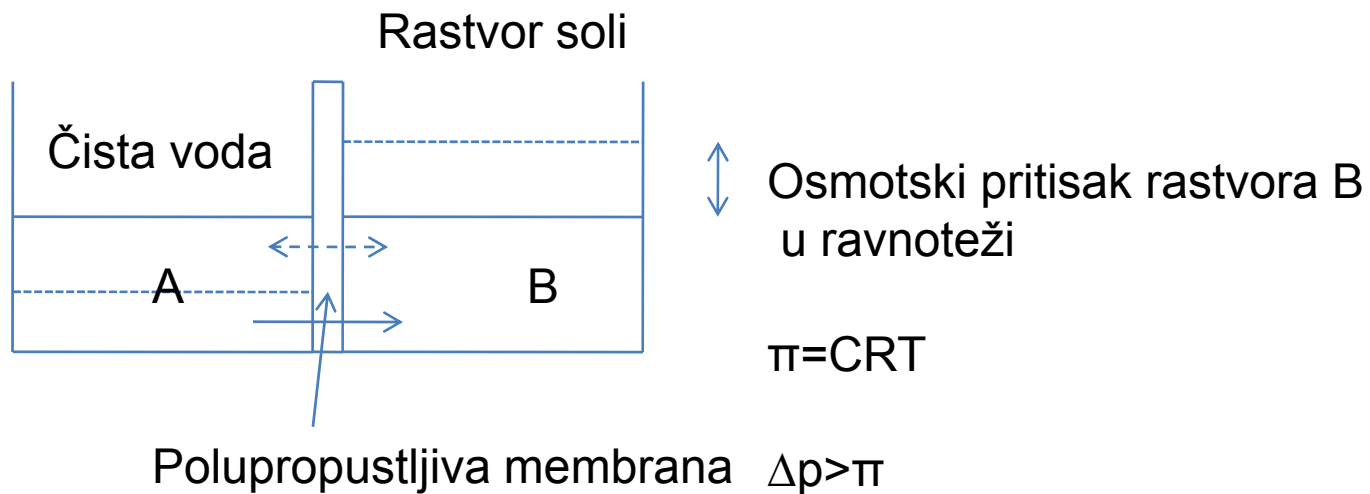
- Sve membrane: koncentraciona polarizacija



Prljanje membrana

- **Fauling** izazivaju hidroksidi Fe, Mn, koloidi, mikroorganizmi
- **Skejling** izazivaju soli kalcijuma, silicijuma, barijuma
- Reverzibilno-nakon protivstrujnog pranja membrana se vraća u prvobitno stanje
- Ireverzibilno-nakon protivstrujnog pranja membrana se **ne vraća** u prvobitno stanje → NEOPHODNO HEMIJSKO ČIŠĆENJE
- Koliko često će biti neophodno čišćenje i tip čišćenja zavisi od kvaliteta vode, kao i materijala od koga su membrane napravljene, stepena predtretmana vode.

Principi reverzne osmoze

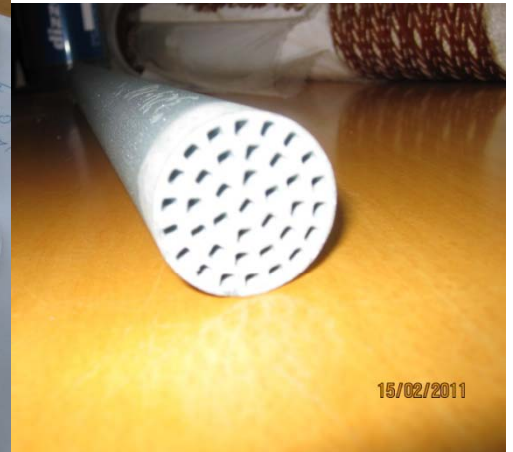
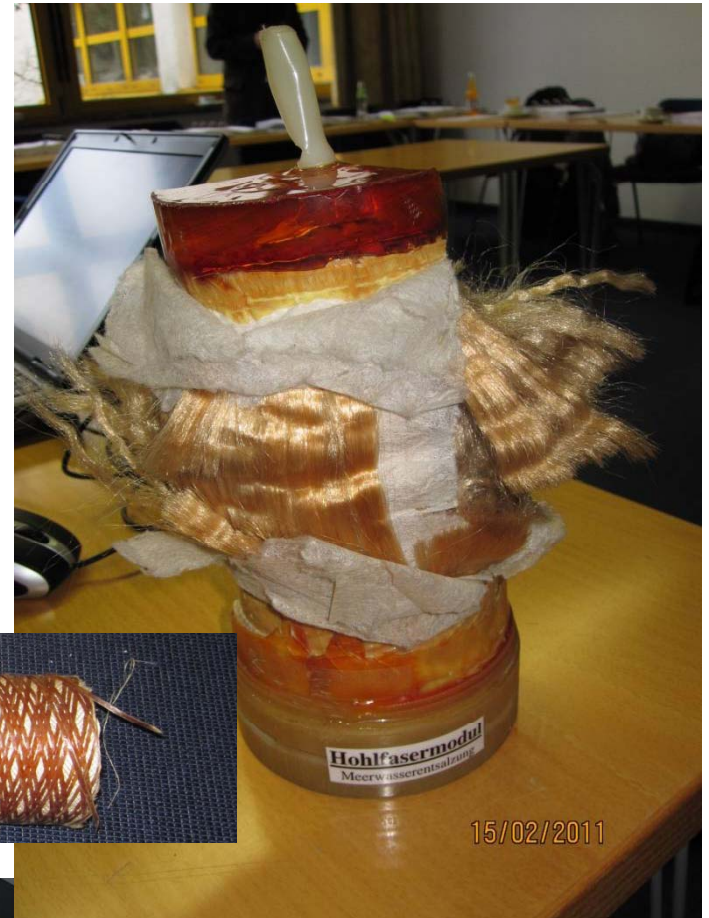


Reversna osmoza

- Cross-flow
- Pokretačka sila procesa je razlika u elektrohemijским potencijalima sa obe strane membrane
- Zadržava rastvorene materijale sa MW manjom od 200 g/mol

Nanofiltracija

- “Varijanta RO”
- Cross-flow filtracija
- Viskoa prolaznost za monovalentne soli (10-80%), ali manja za bivalentne (do 10%)
- Smatra se da organski molekuli prolaze kroz NF membrane jednako kao kroz RO membrane
- Ima sposobnost da zadržava MW 200-20.000 g/mol, što je približno oko 1 nm u prečniku.



- Cross-flow i dead-end proces
- Zadržava čestice veće od $0,1\mu\text{m}$

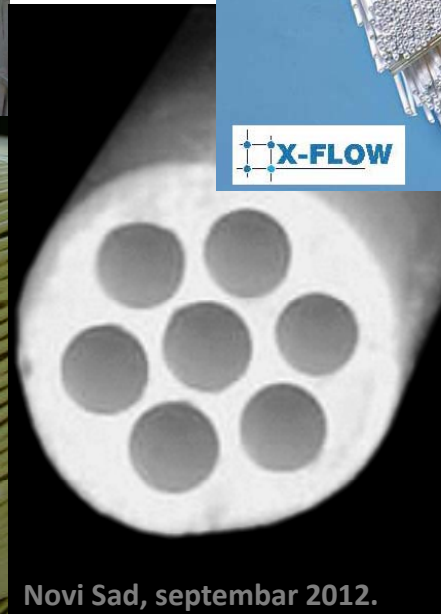
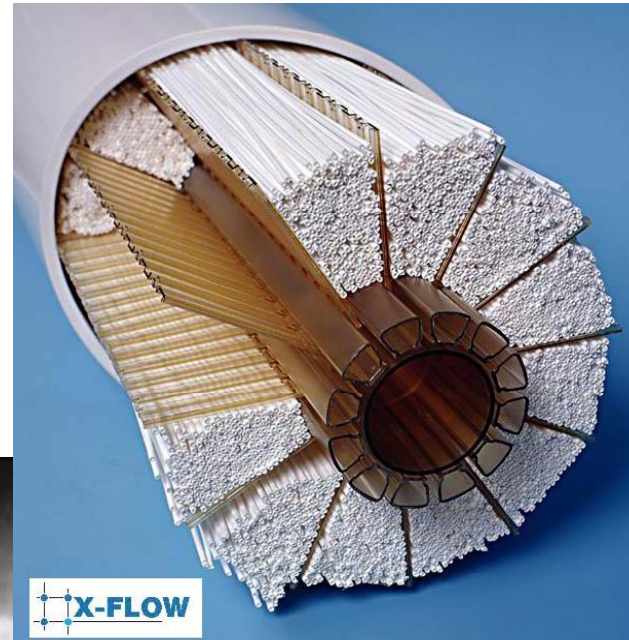
UF

- Zadržava koloide 20.000-200.000 g/mol i čestice veće od 0.005 μ m.
- Zadržava viruse
- Cross flow i dead-end



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

UF kapilarne membrane i moduli Inge; Puron; X-Flow; Zenon



Veličina pora membrana i mikroorganizama

Organizmi i pore membrana	Veličina (μm)
Giardia	8-15
Cryptosporidium	4-6
Antraxspore	1-5
Legionella species	0.5-1.5
Escherichia Coli	0.5-1.5
B. Subtilis	0.3
MS2 Coliphage (Virus)	0.022
MF	0.2
UF	0.01

Procesni parametri

- MF i UF
 - **Fluks:** $J = \Delta p / \mu R_m$ (μ je viskoznost, R_m je koeficijent otpora membrane, m^{-1})
 - **Transmembranski pritisak** $TMP = ((P_a + P_s) / 2) - P_p$
(P_a -pritisak na ulazu, P_s - pritisak na izlazu, P_p -pritisak permeata)
 - **Permeabilnost membrane**-specifičan ili standardizovani fluks (20°C i TMP 1 bar)
- Dodatno NF i RO
 - Fluks vode: $J_w = k_w (\Delta P - \Delta \Pi)$
 ΔP -razlika pritisak ulazne vode i permeata, $\Delta \Pi$ -razlika osmostkih pritisaka ulazne vode i permeata
 - Fluks rastvoraka: $J_s = k_s \Delta C$

Sadržaj prezentacije

Membranska
filtracija

- Principi membranske filtracije

Pregled mogućnosti
za uklanjanje
arsena

- Tehnologije visokog pritiska (NF i RO)
- Tehnologije niskog pritiska (MF i UF)

Oblici As pri uobičajenim pH vrednostima u prirodnim vodama

As (III)

- H_3AsO_3
- H_2AsO_3^-
- HAsO_3^{2-}
- AsO_3^{3-}

As (V)

- H_3AsO_4
- H_2AsO_4^-
- HAsO_4^{2-}
- AsO_4^{3-}

Organski vezan As?

Najveći deo As (III) je u obliku neutralnih molekula.

Oko 50% As (V) je monovalentni jon, a 50% kao divalentni jon

MEHANIZMI: filtracija, električna repulzija, adsorpcija

Pregled mogućnosti za uklanjanje arsena

- RO i NF (“tight”) su vrste membranske filtracije kojom se As može ukloniti u visokom stepenu.
- Specifična vrsta ultrafiltracije sa negativno naelektrisanom membranom pokazala je dobar učinak.

Tehnologije visokog pritiska (NF i RO)

*Jekel i Amy (2006) in Interface Science in Drinking water treatment by
Newcombe and Dixon (Eds), Elsevier*

- Oblik arsena, naelektrisanje površine membrane , kvalitet ulazne vode
- NF i RO uklanjaju 85-99% As (V) i 5-87% As(III)
- RO uklanja 95-99% As(V) , a As (III) 61-87%

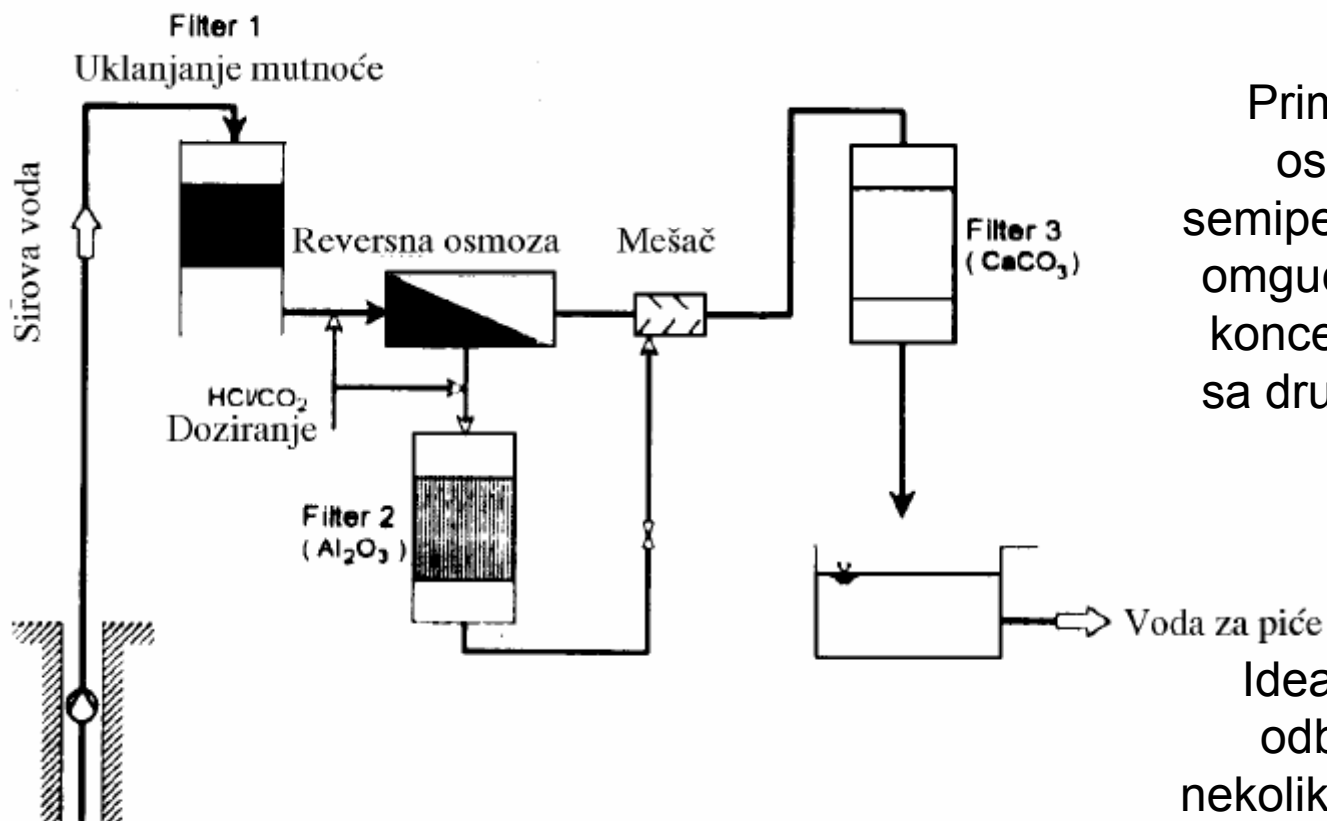
Napomena: negativno naelektrisane NF membrane sa MWCO i većim od As(V) vrsta sposobne su da ih uklone!



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Šema uređaja za uklanjanje arsena

Benak (1998) u Kvalitet vode za piće (urednik Dalmacija B.), PMF Novi Sad



Primena pritiska nasuprot osmotskom pritisku kroz semipermeabilnu membranu omogućava izvdajanje vode i koncentrisanje rastvora soli sa druge strane membrane.

Idealna membrana za RO odbija sve rastvorke sem nekoliko malih molekula jake polarosti koji su slični vodi

RO predtretman

Cilj	Aktivnosti
Povećanje rastvorljivosti	pH, temperatura, kompleksiranje
Usporavanje kristalizacije	Dodavanje antiskalanta
Uklanjanje rastvoraka niske rastvorljivosti	Jonska izmena, omekšavanje
Uklanjanje suspendovanih materija	Filtri, koagulacija/sedimentacija/flokulacija
Uklanjanje teških metala	Oksidacija/filtracija
Dezinfekcija	Doziranje biocida
Uklanjanje rastvorenih organskih materija	Koagulacija, biofiltracija, filtracija preko aktivnog uglja, nanofiltracija

***Izvor: Panglich S. , DME Workshop Membrane Technology
For Saline Waters 14-17th February Essen***

Tehnologije niskog pritiska (MF i UF)

- Mogu se koristiti u kombinaciji sa drugim procesima u tzv. kombinovanim, hibridnim procesima, npr. mikrofiltracija/koagulacija.
- Postoje naučna istraživanja koja ukazuju da je moguće očekivati dobre učinke kod specijalnih vrsta UF.

Ultrafiltracija za uklanjanje arsena?

*H.R. Lohokare et al. / Journal of Membrane Science 320 (2008)
159–166:*

Hidroliza površine PAN UF membrane pomoću NaOH vodi formiranju COO-grupa i redukciji početne veličine pora tako da je MWCO 6 kDa. Ulazne koncentracije od 1000 ppb i 50ppm As-V pokazale su uklanjanje >95% na pH 7 i sobnoj temperaturi dok je za 1000ppm efikasnost bila 40–65%. Za koncentracije ≤ 50 ppm efikasnost nije zavisila od brzine cross-flow niti TMP. Za 1000ppm As-V postignuto je 40 to 65% uklanjanje sa varijacijom u zavisnosti od cross-flow brzine i TMP pošto je koncentraciona polarizacija važna.

Uklanjanje pomoću UF membrana

Tip membrane	MWCO	Naelektrisanje membrane	Vrsta arsena	pH	R (%)
Samostalan element					
1	8000	-	V	6.9	63
1	8000	-	V	2	8
1	8000	-	III	7.2	<1
1	8000	-	III	10.8	53
2	10000	Nema	V	6.9	3
2	10000	Nema	III	6.8	5
Flat sheet					
3	8000	-	V		52
4	10000	Nema	V		5



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Koagulacija sa mikrofiltracijom

*Jekel i Amy (2006) in Interface Science in Drinking water treatment by
Newcombe and Dixon (Eds), Elsevier*

- EPA je priznaje kao “emerging” tehnologiju za uklanjanje arsena iz vode za piće.
 - Primenjena i za vode sa visokim koncentracijama As (i do 100µg/L)
 - Ne zahteva flokulaciju, samo brzo mešanje i formiranje flokula 2-10µm veličine.
 - Postoje urađene uspešne studije sa koagulantima na bazi gvožđa
 - Pitanja optimizacije procesa uvek prisutna

Application of ZW-1000 membranes for arsenic removal from water sources,

J. Floch, M. Hideg / Desalination 162 (2004) 75-83

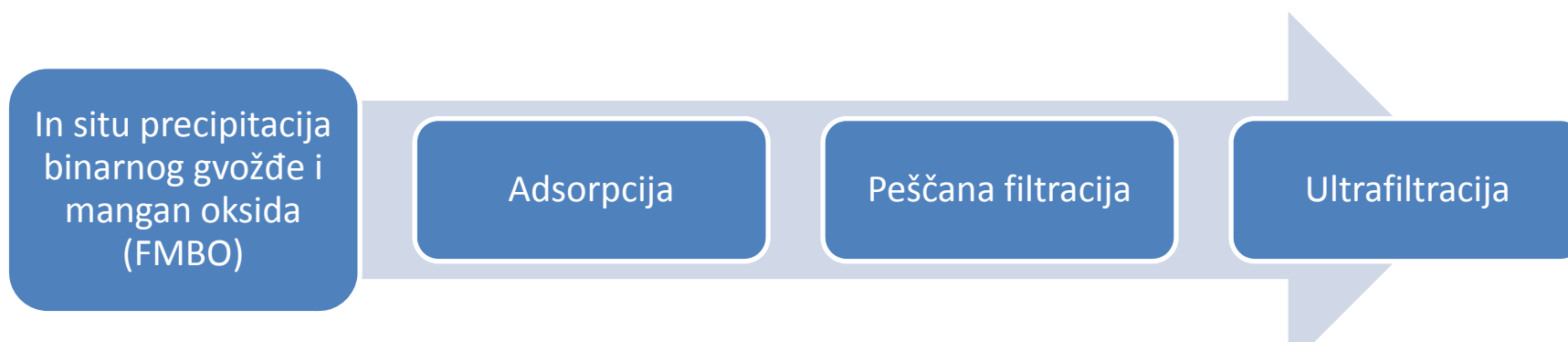
U radu su dati rezultati pilot istraživanja u Mađarskoj.

Sadržaj arsena je smanjen sa 200-300 $\mu\text{g/L}$ na $<10 \mu\text{g/L}$



Liu Ruiping, Desalination 249 (2009)

1233–1237



Prednosti: veći kapacitet binarnog oksida – oksidacija As(III) i adsorpcija As(V)
Sa početnih 0.624 mg/L As(III), uz dozu Fe (II) od 3 mg/L i dozu KMnO₄ ekvivalentnu zbiru As (III) i Fe(II), redigvalni arsen je 29.2 µg/L.

Adsorpcija je brza, HRT of 45 s

Pesak uklanja više od 90% arsena

Predlog za ruralna naselja

Ima li i drugih mogućnosti?

- Kombinacije adsorpcije i niskopritisnih membranskih tehnika
 - Kombinacije različitih materijala (adsorbenata i membrana ili adsorbenata/membrana/koagulanata)
 - Cross-flow naspram dead-end procesa- koji deo kapaciteta sorbenta je iskorišćen?
 - Mesta doziranja sorbenta?
 - In/out procesi?
 - Out/in procesi?

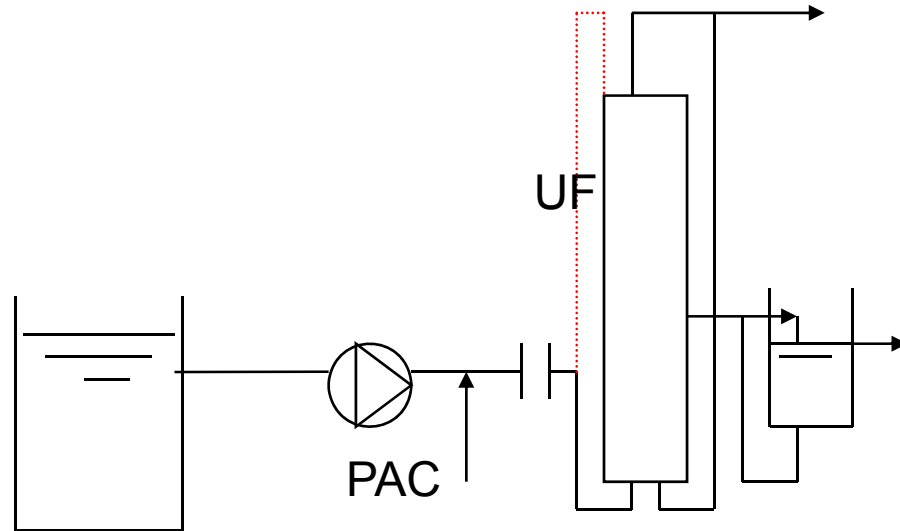
U eksperimentima korišteni “flat sheet” membranski moduli površine 0.006 m² , c (As) 500µg/L.

Tip membrane	nZVI (g/L)	Stepen uklanjanja, %	
		As (III)	As(V)
NF	0	57	81
MF	0	37	40
	0.05	58	67
	0.1	84	90
	0.2	88	95
	0.3	98	99



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

IN/OUT?



? Cross flow ili dead-end

? Mesto doziranja adsorbenta

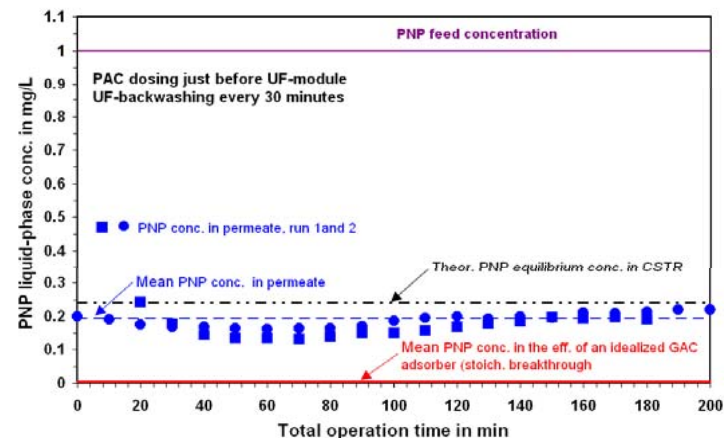
- CSTR
- Without CSTR

CRISTAL® proces je poznat za uklanjanje polutanata

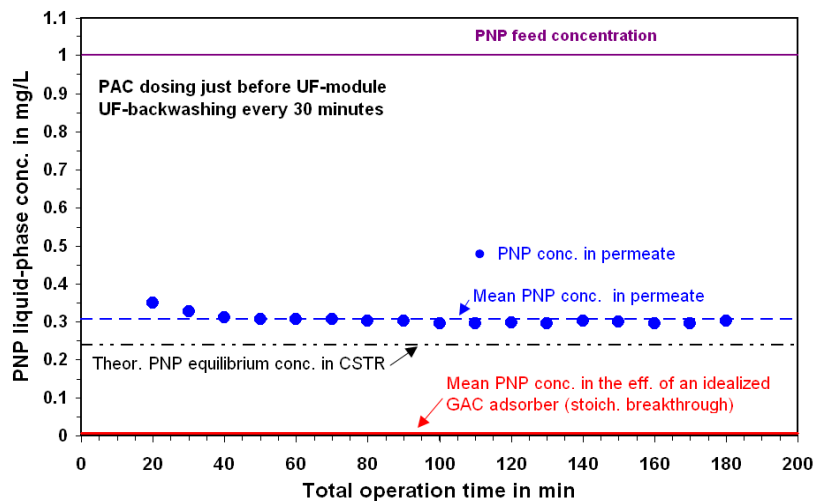
Stepen iskorišćenja kapaciteta adsorbensa-primer organski polutant

Ivančev-Tumbas i sar. (2008)
Water Research 42, 4117-4124

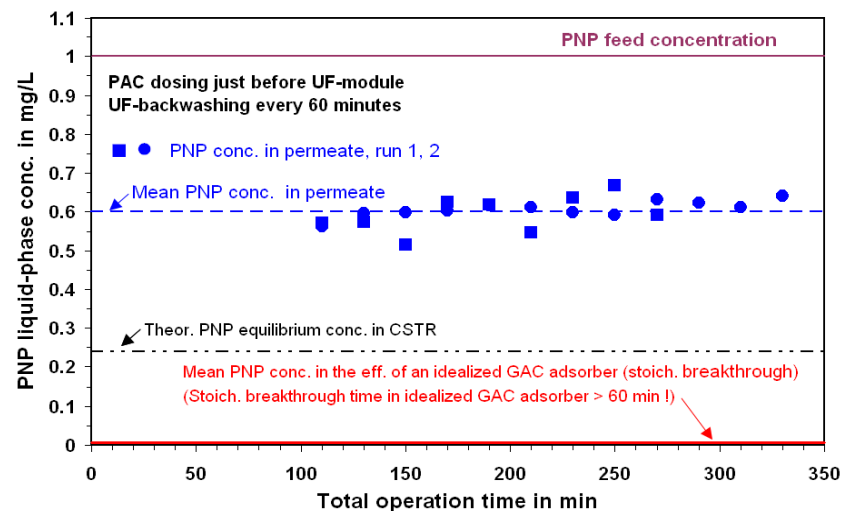
Dead end kontinualno
doziranje adsorbensa



Cross-flow multipulsno doziranje
sorbenta

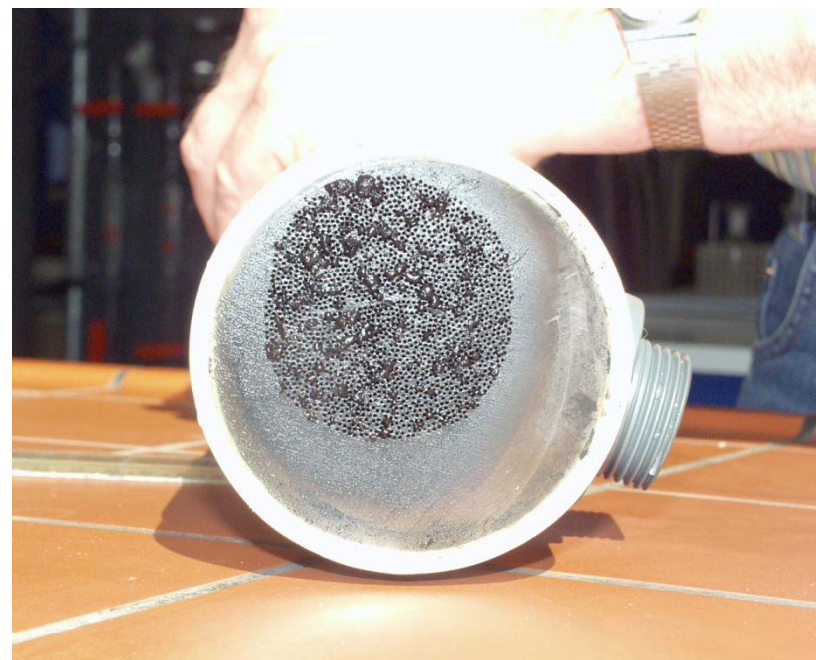


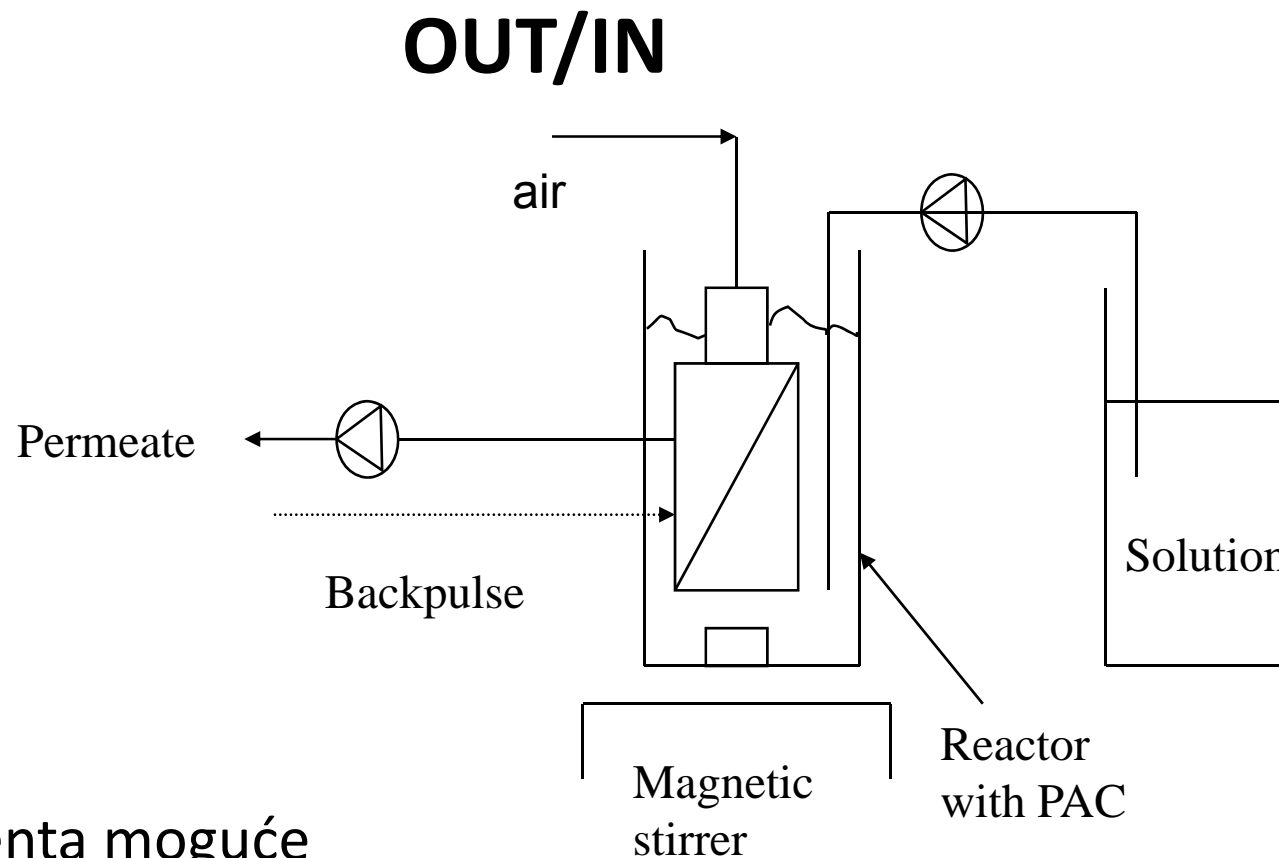
Dead end single-pulse doziranje
sorbenta



Iskorišćenje kapaciteta adsorbensa

- Zavisí od vremena kontakta
- Zavisí od sadržaja NOM
- Zavisí od interakcije adsorbenta i flokulacionog agensa
- Zavisí od difuzionog koeficijenta i koncentracije polutanta





- Doziranje adsorbenta moguće
 - Pre koagulanta
 - Zajedno sa koagulantom
 - Na kraju flokuilacije



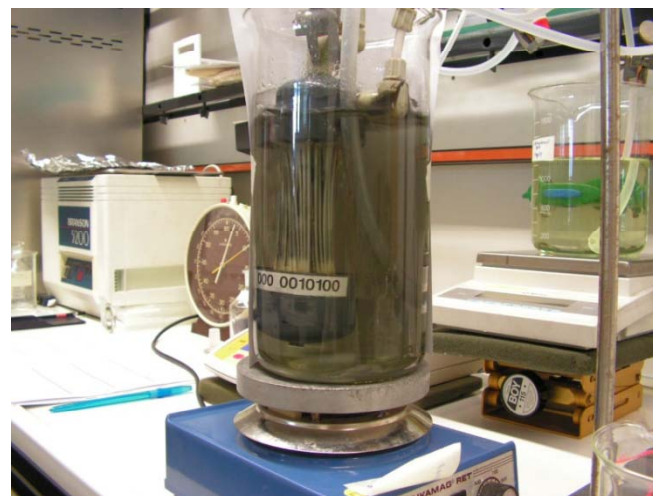
Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Primer eksperimenta: poređenje površine membrane pri UF/ PAC i UF/koagulant+ PAC

Početak



Nakon 35 min bez koagulanta



Sa koagulantom



Otpad adsorpcionih i membranskih procesa?

Čvrst

- Sanitarna deponija
- Specijalna deponija za hazardni otpad

Tečan

- Sanitarni izliv u kanalizaciju, duboko injektiranje u zemljište
- Pretvaranje u čvrst otpad precipitacijom nakon jonoizmenjivačkih smola?
- Uparavanje-mere zaštite?
- Ključno pitanje- klasifikacija hazardnog otpada



Mađarska-Srbija
IPA prekogranični program

Hvala na pažnji!

***Dobri susedi**
zajedno stvaraju
budućnost*



Novi Sad, septembar 2012.