

Zn-tartalmú szennyvíz membránszűrése

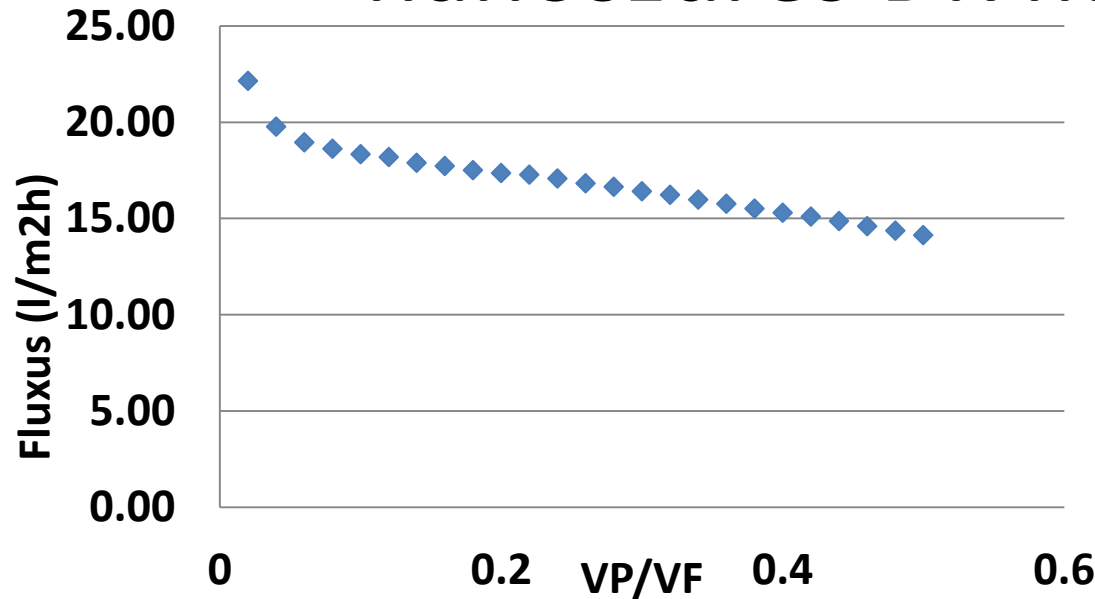
Dr. Cséfalvay Edit, egyetemi tanársegéd

BME Kémiai és Környezeti
Folyamatmérnöki Tanszék

Alapfogalmak

- Permeát: tisztított víz
- Permeát fluxus: a membránon átszűrt anyag térfogatárama egy m² membránfelületre vonatkoztatva
- Kitermelés (VP/VF): Permeát térfogata a kiindulási térfogatra viszonyítva
- Retentát: koncentrált oldat
- Visszatartás: $(1 - c_p/c_f) * 100\%$, ahol c_p a permeát cink koncentrációja, c_f a betáplálás (kiindulási oldat) cink koncentrációja

Egylépcsős membránszűrés: nanoszűrés DK membránon



Membrán: DK

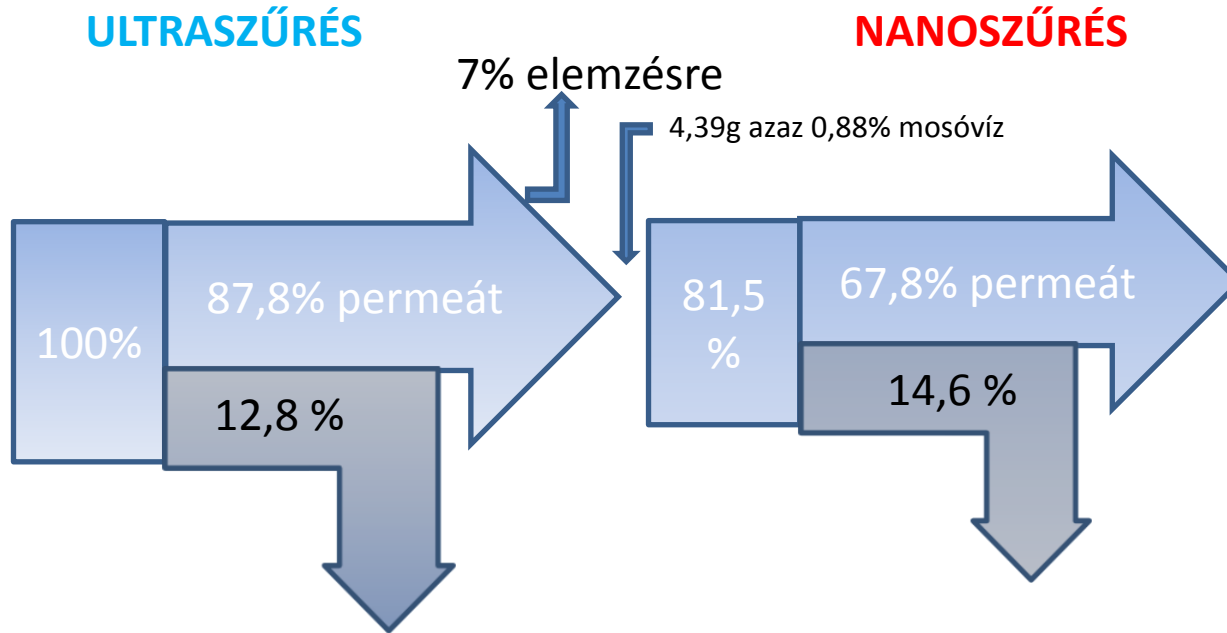
Nyomás: 35 bar

Hőmérséklet: 30°C

Mérési idő: 6 ó 20 p.

paraméter	Kiindulási	NF retentát	NF permeát
Nyomás (bar)		35	1
Térfogat (ml)	500	250	250
Kitermelés (%)		50	50
Zn Koncentráció	9,667 g/l	20,360g/l	102,187 mg/l
Konc.%	100%	2,11-szeres	1,06%
Visszatartás			98,94% ³

Két-lépcsős membránszűrés folyamatábrája



Folyamatábrán jelezelt értékek m/m%-ban vannak megadva

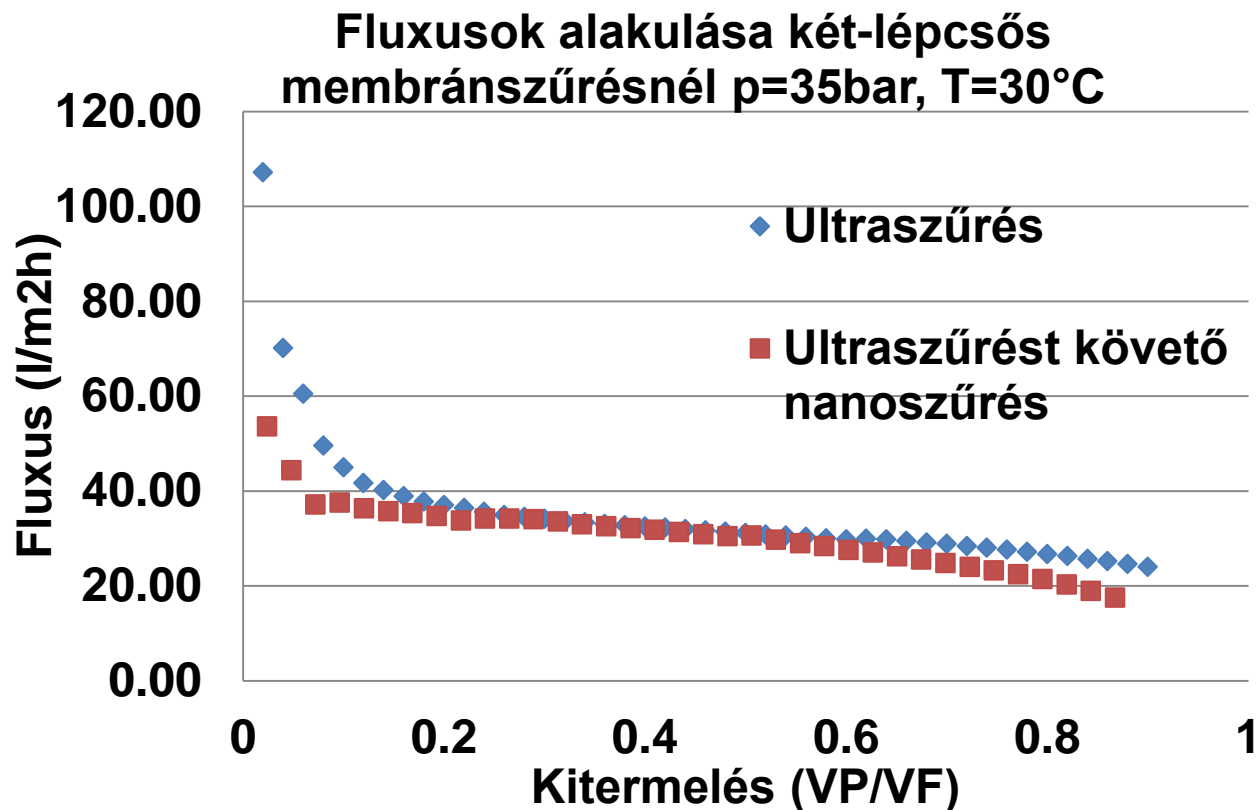
Az egyes lépcsők kitermelései (V/V%-ban)

100% minta → 90% UF permeát → 87% NF permeát

Azaz a tisztított víz a kiindulási szennyvíz 72 V/V%-a lenne mintavételek nélkül.

Összesen 2 frakció retentát

Két-lépcsős membránszűrés: ultraszűrést követő nanoszűrés



- Az UF és NF membránok hasonló fluxust mutattak azonos nyomáson és hőmérsékleten₅

Két-lépcsős membránszűrés: ultraszűrést követő nanoszűrés

paraméter	Ultraszűrés	Nanoszűrés
Membrán	GH	DK
Vágási érték	1000 Da	- (98% MgSO ₄ visszatartás)
Mérési idő:	6 ó. 42p.	7 ó 22p.

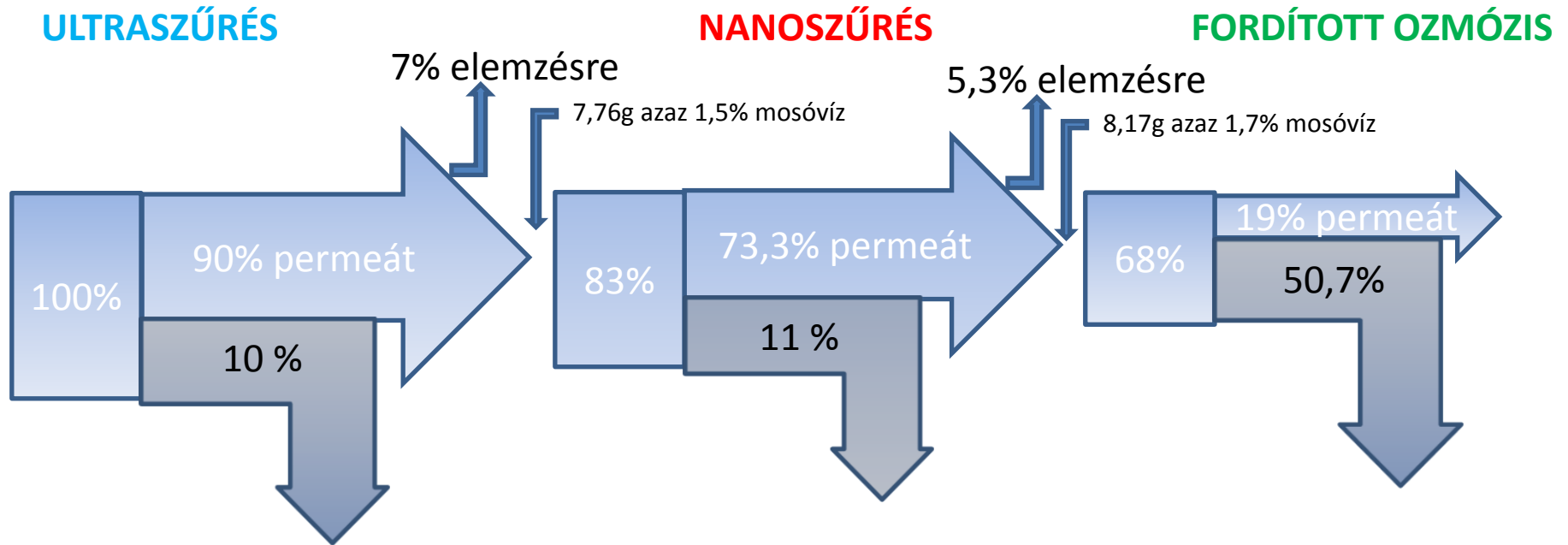
paraméter	kiindulási	UF retentát	NF retentát	NF permeát
Tömeg (g)	523,32	66,94	76,32	354,71
Térfogat (ml)	500	60	61	350
Egyes mérések VP/VF (%)		UF: 90% permeát		NF: 87% permeát
Kiindulási tömegre vonatkoztatott (%)		12,8	14,6	67,8
Cink konc.	9,668 g/l	46,67 g/l	34,17 g/l	263,759 mg/l
Kiindulási konc-ra vonatkoztatott %	100%	~5-szörös	3,5-szörös	2,72%
Visszatartás %				97,27% ₆

Koncentráció alakulása 2-lépcsős szűrés esetén

	BE			PERMEÁT			RETENTÁT			KI (P+R)	hiba (%)
	VF (l)	c be (mg/l)	m Zn (mg)	VP (l)	össz cp(mg/l)	m Zn (mg)	VR (l)	c r (mg/l)	m Zn (mg)	m Zn (mg)	
1.lépcsős nanoszűrés	0.5	9667.27 6	4833.63 8	0.25	102.187	25.547	0.25	20360	5090.00	5115.547	-5.83
Kétlépcsős: UF	0.5	9667.27 6	4833.63 8	0.45	5888.000	2649.600	0.06	46670	2800.20	5449.800	-12.75
Kétlépcsős: NF	0.414	5888.00 0	2437.63 2	0.35	263.495	92.223	0.061	34170	2084.37	2176.593	10.71

- A két-lépcsős szűréssel kapott UF permeátumot nanoszűrőre táplálva nagyobb fluxus érhető el, azonban a permeátum nem tisztább, mint az egylépcsős művelet esetén
- A két-lépcsős szűrés során a nanoszűrés egy munkanap alatt nem tudtuk elvégezni, a mérést befagyasztottuk, és emiatt nőhetett meg a permeátum cink koncentrációja.
- Egy-lépcsős NF, illetve UF retentát konc. esetén magasabbat mértünk 1, illetve 10 g/l-rel, mint a várható, emiatt a negatív komponensmérleg hiba.

Három-lépcsős membránszűrés folyamatábrája



Folyamatábrán jelezelt értékek m/m%-ban vannak megadva

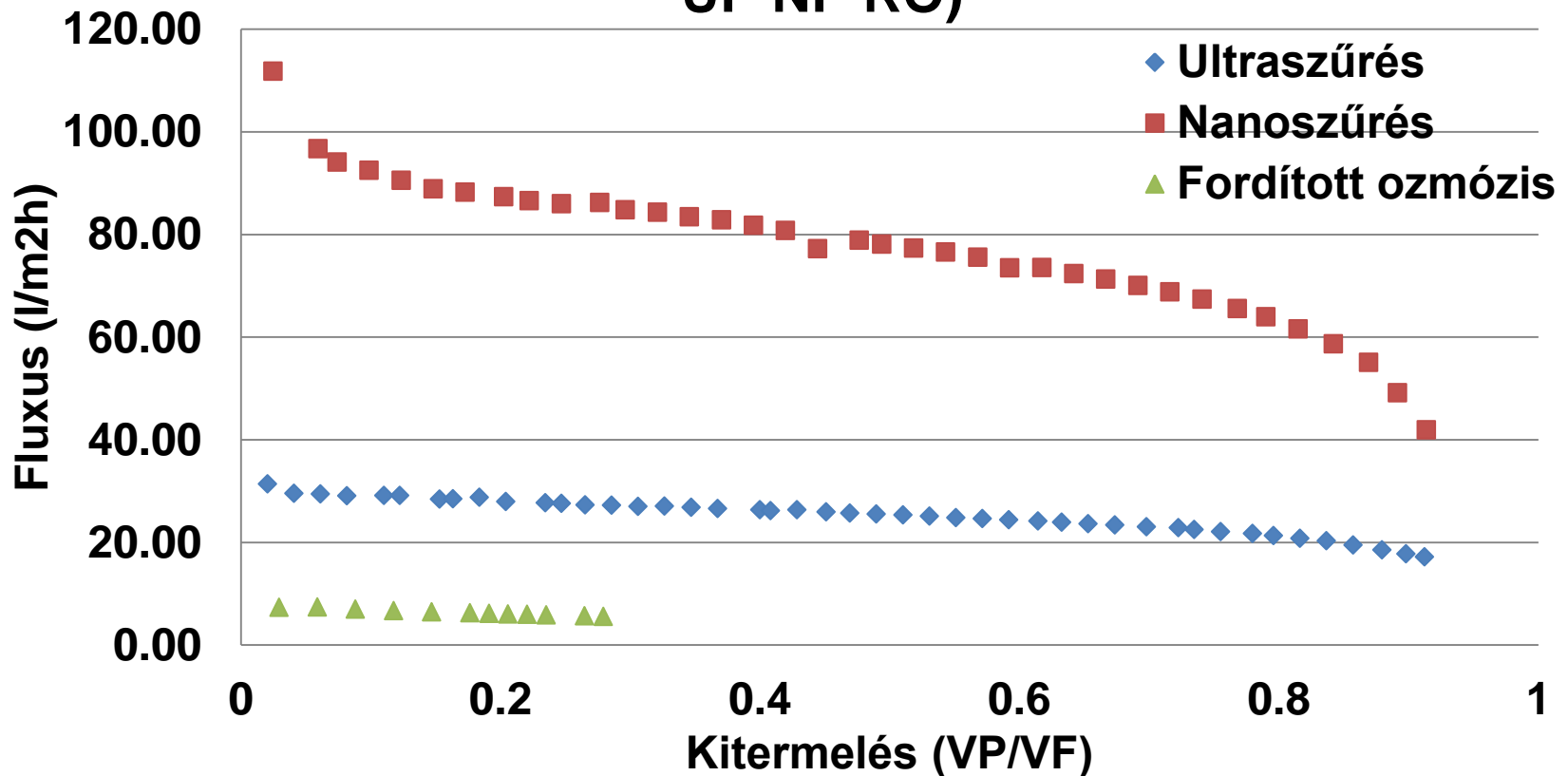
Az egyes lépcsők kitermelései (V/V%-ban)

100% minta → 90% UF permeát → 90% NF permeát → 30% RO permeát
Azaz a tisztított víz a kiindulási szennyvíz 24,3V/V%-a lenne mintavételek nélkül.
Összesen 3 frakció retentát

Fluxusok összehasonlítása

$p=35 \text{ bar}$ $T=30^\circ\text{C}$

Membránszűrések fluxusai (3-lépcsős kísérlet:
UF-NF-RO)



A 3-lépcsős kísérlet retentátumai és a tisztított víz

UF retentát

Sötétzöld, az alján fehéres-sárgás kiülepedés

NF retentát

Sötétkék, az alján kristályok jelentek meg
(kristálycukornak néz ki, de nem elemeztük)

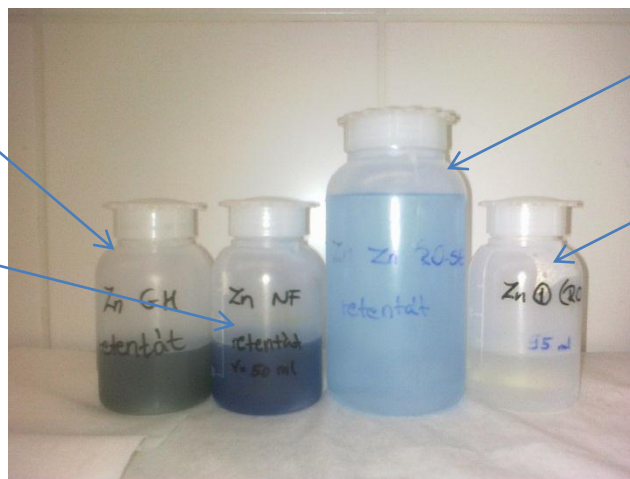
tisztított víz

RO retentát

Halványkék, átlátszó oldat, ülepedés mentes

RO permeát

Átlátszó oldat



Kísérletek $T=30^{\circ}\text{C}=\text{áll.}$

paraméter	Kiindulási	UF retentát	NF retentát	RO retentát	RO permeát
membrán		GH	DL	SE	
Nyomás (bar)		35	35	35	1
Tömeg (g)	506,92	52,77	55,71	257,03	96,1
Térfogat (ml)	495	48	39	250	95
Egyes mérések VP/VF (%)		UF permeát 90%	NF permeát 90%	RO permeát 30%	

Koncentráció alakulása 3-lépcsős szűrés esetén

Elemzés ideje
Sárga: 2011.dec.1.
Piros: 2011.nov.14.

2011.dec.

1	BE			PERMEÁT		RETENTÁT			P+R	KI (Permeát+Retentát)	hiba %	
	VF (l)	c be (mg/l)	m Zn (mg)	VP (l)	össz cp(mg/l)	m Zn (mg)	VR (l)	c r(mg/l)	m Zn (mg)			V (l)
UF-GH	0.495	12220.00	6048.900	0.447	6839.000	3057.033	0.048	43987.50	2111.400	0.495	5168.433	14.56
NF-DL	0.410	5815.500	2384.355	0.371	113.800	42.220	0.039	27133.33	1058.200	0.410	1100.420	53.85
NF-DL	0.410	5077.500	2081.775	0.371	145.378	53.935	0.039	69487.00	2710.013	0.410	2763.948	-32.77
RO-SE	0.345	113.800	39.261	0.095	48.010	4.561	0.250	144.150	36.038	0.345	40.598	-3.41

UF: komponensmérleg hiba: 14,56%

GH retentát (halványzöld oldat) mérőlombik alján fehér, koloid kiválás keletkezett
A retentát cink koncentrációja csökkent

NF: komponensmérleg hiba: 53,85%

Az NF Ret (sötétkék oldat) alján kristályok láthatók, valószínűleg cinket is tartalmaznak.
2011.dec.1-i elemzésnél fele akkora NF Ret konc-t mértünk, mint nov.14-én (piros sor).
Nov.14-i elemzés alapján a retentátban több cink volt, mint amennyi várható volt. Hiba a retentát retentát elemzésekor lehetett.

RO: komponensmérleg hiba: -3,41%

Az elemzés alapján a retentát koncentrációját magasabbnak mértük, mint ami várható volt, ezért negatív hiba adódott.

Kiindulási és végállapot (3-lépcsős membránszűrés esetén)

paraméter	Kiindulási	UF retentát	NF retentát	RO retentát	RO permeát
Zn konc.	12,22 g/l	43,988-109,363 g/l	27,133-69,488 g/l	144,15 mg/l	48,01 mg/l
Konc.%	100%	3,60-8,95-szörös	22,22-5,87-szeres	1,18%	0,39%
Tömeg (g)	506,92	52,77	55,71	257,03	96,1
Térfogat (ml)	495	48	39	250	95
Térfogat %	100%	10%	8%	50%	19%

- A kiindulási cink koncentráció 12,22 g/l. Összesen 13V/V% elemzésre
- UF retentát és NF retentát esetén a koncentrációtartomány a 2011.dec.1 és 2011.nov.14-i atomabszorpciós elemzés eredményei. Utóbbi a nagy hígítás miatt felülbecsülte a valódi koncentrációt. Előbbi esetben pedig a kiülepedés és kristályképzés miatt alacsonyabb volt a várhatónál.
- A tisztított víz 19%-a volt a kiindulásinak. Mintavétel nélküli esetet tekintve ez 24,3% lenne, amelynek cink koncentrációja mindössze 0,39%-a a kiindulásinak.
- Így a 3-lépcsős szűrés össz visszatartása cinkre nézve: $(1 - c_p/c_f) \cdot 100 = \mathbf{99,61\%}$

Összefoglalás

paraméter	1-lépcsős NF	2-lépcsős: UF-NF	3-lépcsős: UF-NF-RO
Kiindulási Zn konc.	9,668 g/l	9,668 g/l	12,22 g/l
Tisztított áram konc.	102,187 mg/l	263,759 mg/l	48,01 mg/l
Sűrítmény konc.	20,360g/l	34,17 g/l	144,15 mg/l
Össz visszatartás %	98,94%	97,27%	99,61%
Tisztított víz V/V%	50%	75,9%	24,3%

Problémák:

A kiindulási minta aljára is kiülepedett fehéres-sárgás nyálkás üledék, és kristálykiválás is megfigyelhető.

A retentátumokban a kiváló anyagok frakcionáltan jelennek meg: UF ret.: fehéres-sárgás nyálkás üledék, míg NF ret: kristálykiválás.

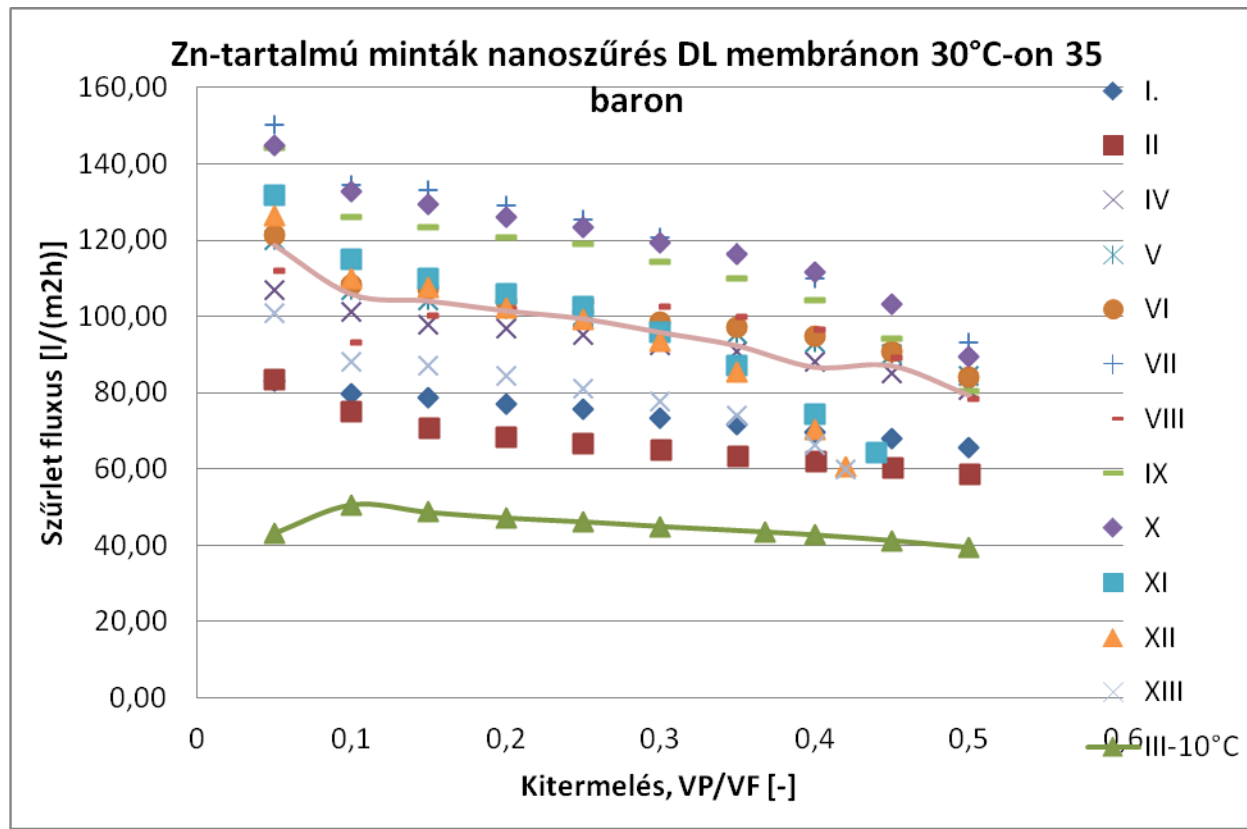
Az UF permeátumok elemzésre félretett mintáiból ammónia kiválás volt tapasztalható.

Centrifugálással előkezelt cinktartalmú technológiai víz vizsgálata

- DL típusú membrán, 35 bar transzmembránnyomás, és 30°C. Alkalmazott berendezés CM Celfa-P28 (Membrantrenntechnik AG).
- A kiindulási minta centrifugával előkezelt szerves és szervetlen cinket egyaránt tartalmazó sötétkék színű, erősen ammónia szagú víz, amelynek vezetőképessége 44,18 mS/cm, pH-ja 8,86
- 12 db párhuzamos kísérlet
- Alacsony hőmérsékleten történő elválasztás vizsgálata (cél 10°C, megvalósítás 11°C)

Fluxus változása ismételt mérések esetén

- A szűrlet fluxusok az átlaghoz képest (rózsaszín folytonos vonal) $\pm 25\%$ -kal térnek el.
- A 10°C -on tervezett és 11°C -on kivitelezett kísérlet fluxusa jóval alacsonyabb a 30°C -on kivitelezett méréseknél.



Tisztítási lépések

- Háromlépcsős tisztítás:

	V (ml)	
Mosás I	250	pH=10 NaOH
Mosás II	250	pH=2 H ₂ SO ₄
Mosás III	250	desztvíz

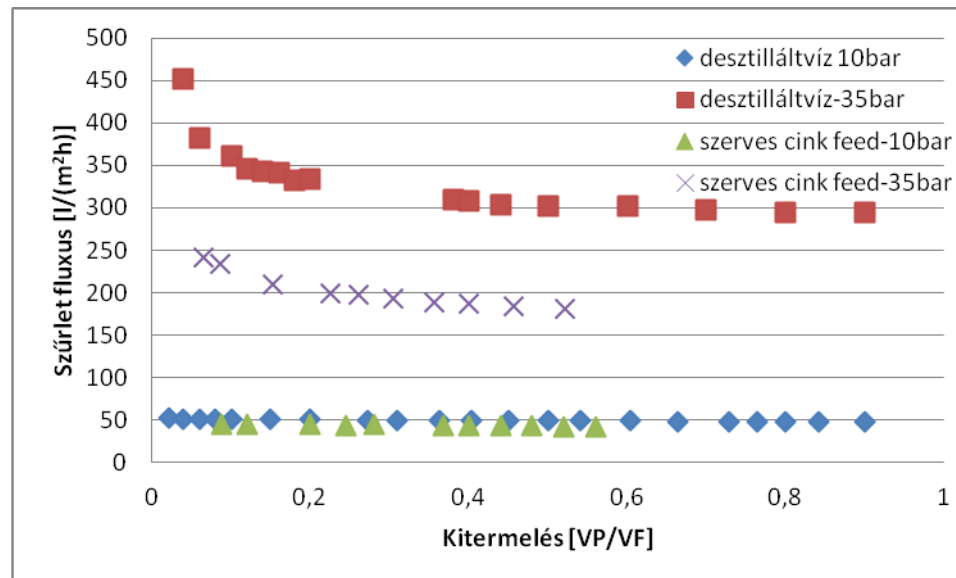
- 10-es pH-jú NaOH oldattal mostuk 10 percig.
- Az első mosóvíz fehér színű és opálos lett, és rövid idő után ülepedni kezdett.
- Következő lépésben 2-es pH-jú kénsavat adagoltunk, hogy az esetleges csapadékot feloldja.
- Ezt követően a pH visszaállítása miatt a berendezést desztillált vízzel is átmostuk.
- A mérések között a membránt desztillált vízben tároltuk.

Problémafelvetés

- A tisztítás ellenére a XI. kísérlet esetén habár a mérés elején nagy fluxust értünk el, a mérés végére a fluxus drasztikusan csökkent és a kísérletet 44%-os kitermelésnél leállítottuk.
- Hasonlót tapasztaltunk a XII. és XIII. mérésnél is, és ezen esetekben a kísérletet 42%-os kitermelésnél leállítottuk.
- A membránberendezést szétszedve a membrán felszínén fehér csapadék kiválás volt tapasztalható.
- Ebből arra következtethetünk, hogy a 250 ml 2-es pH-jú kénsavas mosás kevés ideig tartott.
- **Többszöri érintkezésre a savas oldat feloldotta a berendezés falán kivált csapadékot.**

Szerves kötésű cink-tartalmú minta szűrése 1.

- A minta: vezetőképessége 4,2 mS/cm, azaz tizede a centrifugával előkezelt mintának pH-ja 6,51 27°C-on mérve.
- A kísérleti körülmények 30°C és 10 bar, illetve 30°C és 35 bar voltak. A szerves cink tartalmú minta előtt egy desztillált vizes mérést végeztünk.
- Szerves cinket tartalmazó minta esetén 10bar-on az átlag fluxus 43 l/m²h, amely közel azonos a centrifugával előkezelt minta 10°C-on és 35 baron mért fluxusával. A szerves cinket tartalmazó minta (mivel a vezetőképessége is jóval alacsonyabb volt, mint a centrifugával előkezelt mintáé), jóval magasabb átlagban 200 l/m²h.



Szerves kötésű cink-tartalmú minta szűrése 2.

- A permeátum vezetőképessége: 500 mikroSiemens/cm, szintelen, a pH-ja gyakorlatilag megegyezik a kiindulási mintáéval.
- A permeátum vezetőképessége 10%-a a kiindulási mintáénak, így feltételezzük, hogy a membrán 90%-ban visszatartotta a szerves kötésben lévő cinket.

Összefoglalás

- Az egylépcsős nanoszűrés esetén, miután elértük az 50%-os kitermelést a szűrőt mosni kell, mert ilyen kitermelésnél már csapadék rakódik le a membrán felületére.
- A csapadék feloldására pH=2 kénsavas mosás javasolt.
- 30°C, 35 baron végzett kísérletek (centrifugálással előkezelt minta esetén) átlagfluxusa közel 100 l/m²h, eltérés ±25%.
- A szerves cinket tartalmazó minta szűrésére ugyanylen körülmények között 200 l/m²h.
- Vezetőképességi mérések alapján a membrán 90%-ban visszatartotta a szerves kötésben lévő cinket.