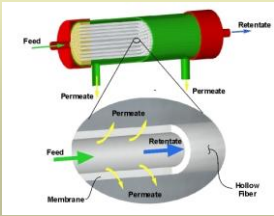


Procesy membranowe

W trakcie separacji membranowej strumień roztworu zasilającego (**nadawy**), dopływający do powierzchni membrany, ulega podziałowi na strumień **retentatu** (koncentratu) i strumień **permeatu** (filtratu).



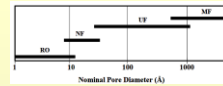
Permeatem nazywany jest roztwór, który przeszedł przez membranę, składający się z wody i substancji przenikających przez membranę. Natomiast retentat to opuszczający układ roztwór, załężony, wzbogacony o składniki zatrzymane przez membranę. Produktem procesu membranowego, może być albo permeat albo retentat, a czasami oba strumienie. W przypadku uzdatniania wody produktem jest zawsze permeat, a retentat jest odpadem.



Zasada rozdzielenia strumieni w procesie membranowym.

1

Mikrofiltracja



1 Angstrom (Å) = 10^{-10} m = 10^{-4} μm = 0,1 nm



Mikrofiltracja jest techniką membranową, której mechanizm separacji jest oparty na działaniu siłowym membran porowatych.

Techniką tą są separowane przede wszystkim zawiesiny lub emulsje będące w istocie układami dwufazowymi, a membrana oddziela cząstki zdyspergowane od ośrodka dyspersyjnego.

Pory membran mikrofiltracyjnych są stosunkowo duże (0,1-10 μm) co powoduje, że już przy niewielkim ciśnieniu transmembranowym (0,1-0,3 Mpa) strumienie permeatu osiągają wysokie wartości i wynoszą kilka lub kilkanaście m³/(m²·h)

2

Ultrafiltracja



Zasada ultrafiltracji jest oparta na efekcie sita molekularnego to znaczy cząsteczki rozpuszczalnika oraz substancje rozpuszczone o małych masach cząsteczkowych przechodzą przez pory membrany, natomiast makrocząsteczki i cząstki zawieszono są przez nią zatrzymywane.

Pory membran ultrafiltracyjnych są mniejsze niż mikrofiltracyjnych, zatem opór tych membran jest większy. Wynika stąd, że dla uzyskania dostatecznie dużego strumienia permeatu, konieczne jest zastosowanie wyższego ciśnienia niż w MF.

3

Nanofiltracja



Nanofiltracja jest techniką membranową o właściwościach pośrednich pomiędzy ultrafiltracją i odwróconą osmozą.

W procesie tym zatrzymywane są jony wielowartościowe (np. SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) oraz związki organiczne o masie cząsteczkowej większej niż 200 Da (według niektórych autorów 300 Da).

Stożenie zatrzymania soli jednowartościowych, takich jak NaCl, może wynosić od 0 do 70%.

4

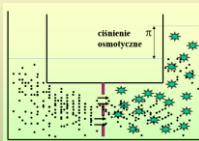
Odwrócona osmoza



U podstaw kolejnego ciśnieniowego procesu membranowego, jakim jest odwrócona osmoza, leży zjawisko osmozy naturalnej.

Osmoza jest to zjawisko polegające na dyfuzji cząsteczek rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną oddzielającą dwa roztwory różniące się potencjałami chemicznymi.

Różnica potencjałów chemicznych wynika z różnicy składu (stężenia) roztworów. Na skutek różnicy potencjałów roztworów po obu stronach zachodzi przepływ rozpuszczalnika od roztworu bardziej rozcieńczonego do bardziej stężonego, czyli zgodnie z prawem równowagi w wieloskładnikowym układzie dwufazowym, układ ten dąży do wyrównania potencjałów chemicznych.



Stan równowagi może być osiągnięty tylko w układzie zamkniętym i pod warunkiem, że membrana jest idealnie selektywna to znaczy całkowicie wstrzymuje przepływ substancji rozpuszczonej.

5

Odwrócona osmoza



Ciśnienie zewnętrzne równoważące przepływ osmotyczny jest nazywany **ciśnienie osmotycznym**.

Przyłożenie ciśnienia zewnętrznego, równego ciśnieniu osmotycznemu po stronie roztworu o wyższym stężeniu doprowadzi do zatrzymania przepływu rozpuszczalnika od roztworu rozcieńczonego do stężonego.

Dalszy wzrost ciśnienia zewnętrznego spowoduje przepływ rozpuszczalnika z roztworu bardziej stężonego do roztworu rozcieńczonego, czyli w kierunku przeciwnym niż w przypadku osmozy.

Zjawisko to jest nazywane odwróconą osmozą i można je wykorzystywać do oczyszczania wody.

Solute	Concentration (mg/L)	Osmotic Pressure (psi)
NaCl	2,000	23
NaCl	35,000	397
Brackish water	2,000-5,000	15-39
Seawater	32,000	339

100 psi ~ 6,9 bar
(funt na cal²)

Bałtyk średnio 7 000
Bałtyk środek 10 000
Bałtyk (Morze Północne) 20 000 – 30 000

6

PSU – zasolenie praktyczne
Zdefiniowane jest jako wartość stosunku przewodnictwa elektrycznego badanej próbki wody morskiej do przewodnictwa wzorca. Pomiary wykonuje się w temperaturze 15 °C przy ciśnieniu 101325 Pa. Wzorcem jest wodny roztwór chlorku potasu o stężeniu masowym równym 32,4356 g KCl na 1 kg roztworu.

Wartość PSU \cong zasolenie wyrażone w promilach

Stężenia chlorków (mg/L):
Swinoujście przegrana miejska – 1 980
Międzyzdroje Stacja Morska – 3 680
Zasolenie \cong stężenie chlorków * 1,81

7

Ogólna charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych

Proces membranowy	Mechanizm separacji	Rodzaj zatrzymywanych substancji
Mikrofiltracja (MF)	sitowy	Cząstki zawieszono, niektóre bakterie, substancje rozpuszczone o średnicach > 0,1µm
Ultrafiltracja (UF)	sitowy	Cząstki zawieszono, substancje wielocząsteczkowe i koloidalne (np. białka) o średnicach od 2 nm do 0,1 µm, bakterie i wirusy
Nanofiltracja (NF)	Oparty na rozpuszczaniu i dyfuzji	Jony wielowartościowe oraz związki organiczne o średnicach < 2 nm (cięższe cząsteczkowym > 200 Da)
Odwrotna osmoza (RO)	Oparty na rozpuszczaniu i dyfuzji	Substancje małowartościowe (sole jednowartościowe, kwasy niezdysocjowane, związki organiczne)

8

mikrofiltracja

ultrafiltracja

9

Envopur® NF Nanofiltracja do obróbki ścieków pochodzących z przemysłu mleczarskiego

10

Odwrotna osmoza

11

Odpowiednio dobrany proces membranowy umożliwia usunięcie z wody praktycznie każdego rodzaju zanieczyszczeń.

W **mikrofiltracji** są zatrzymywane głównie zawiesiny zatem oczyszczony roztwór (permeat) będzie się charakteryzował obniżoną mętnością, ale praktycznie niezmienną zawartością substancji rozpuszczonych.

W **ultrafiltracji** są separowane cząstki zawieszono, substancje wielocząsteczkowe, niektóre bakterie i wirusy, a przepuszczane substancje małowartościowe, takie jak sole, kwasy, zasady lub związki organiczne o niskich masach cząsteczkowych.

W **nanofiltracji** są zatrzymywane sole wielowartościowe i większość związków organicznych, a permeat zawiera sole jednowartościowe, kwasy i zasady.

Najwyższą efektywność separacji otrzymuje się w **odwróconej osmozie**, gdzie są zatrzymywane praktycznie wszystkie substancje rozpuszczone, włączając w to jony jednowartościowe, a jako permeat otrzymuje się prawie czystą wodę

12

Zastosowanie ciśnieniowych procesów membranowych do usuwania zanieczyszczeń podczas produkcji wody do picia

proces	zastosowanie
Ultrafiltracja i mikrofiltracja	<ol style="list-style-type: none"> Usunięcie cząstek zawieszonych <ul style="list-style-type: none"> - koloidów i zawiesin, - bakterii (membrany MF i UF zatrzymują większość bakterii) - wirusów (membrany UF zatrzymują większość wirusów, membrany MF mogą zatrzymywać wirusy, jeśli są one związane z większymi cząstkami), -cyt pierwotniaków Usunięcie substancji organicznych (rozpuszczone substancje organiczne mogą być usunięte tylko w UF – stopień ich zatrzymania zależy od ich masy cząsteczkowej i wielkości porów membrany UF; zarówno UF, jak i MF mogą efektywnie usuwać substancje organiczne w układach z koagulacją lub adsorpcją na pylistym węgлю aktywnym). Usunięcie substancji nieorganicznych – po chemicznym strąceniu lub korekcie pH: <ul style="list-style-type: none"> - związków fosforu, - twardości, - metali (np. żelaza, manganu, arsenu)
Nanofiltracja	<ol style="list-style-type: none"> Usunięcie twardości Usunięcie rozpuszczonych związków organicznych: <ul style="list-style-type: none"> - prekursorów trihalometanów (THM) i innych ubocznych produktów dezynfekcji, - pestycydów i innych syntetycznych związków organicznych, - barwy
Odwrotna osmoza	<ol style="list-style-type: none"> Obniżenie zawartości substancji rozpuszczonych <ul style="list-style-type: none"> - odsalanie wody morskiej - odsalanie wód słonawych Usunięcie jonów nieorganicznych: <ul style="list-style-type: none"> - F⁻, Ca²⁺ i Mg²⁺ (twardość) - składników odżywczych (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻) - Radionuklidów i innych – wymienionych w przepisach dotyczących jakości wody do picia Usunięcie rozpuszczonych związków organicznych <ul style="list-style-type: none"> - prekursorów trihalometanów (THM) i innych ubocznych produktów dezynfekcji - pestycydów i innych syntetycznych związków organicznych - barwy

13

Charakterystyka pracy membrany

14

Proces separacji membranowej można prowadzić:

a) W układzie z przepływem jednokierunkowym (dead-end flow)
 b) W układzie z przepływem krzyżowym (cross flow)

W układzie z membranami zanurzeniowymi (submerged membrane system)

a) W układzie z przepływem współprądowym (co-current flow)
 b) W układzie z przepływem przeciuprądowym (counter-current flow)

15

Charakterystykę pracy membrany definiują następujące parametry:

- Strumień permeatu i przepuszczalność membrany, które określają **wydajność membrany**
- Współczynnik retencji i selektywność, które charakteryzują **zdolność membrany do separacji**

16

STRUMIEN PERMEATU

Strumień permeatu określa objętość, masę lub liczbę moli substancji, która przechodzi przez jednostkową powierzchnię membrany w jednostce czasu. Wyrażany jest najczęściej w [m³/(m²·s)], [kg/(m²·s)], [kmol/(m²·s)]. Strumień permeatu (J_v) można obliczyć, korzystając z zależności

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

Gdzie:
 V – objętość permeatu [m³]
 t – czas, w którym uzyskano objętość permeatu (V) podczas filtracji roztworu przez membranę [s]
 A – powierzchnia membrany [m²]

17

PRZEPUSZCZALNOŚĆ MEMBRANY

Przepuszczalność membrany wyznacza się, odnosząc strumień permeatu do jednostkowego ciśnienia transmembranowego. Najczęściej stosowane jednostki współczynnika przepuszczalności to [m³/(m²·s·kPa)], [kg/(m²·s·kPa)], [kmol/(m²·s·kPa)]. Ciśnienie transmembranowe ΔP jest definiowane jako różnica między średnim ciśnieniem po stronie nadawy (P_N) a ciśnieniem po stronie permeatu (P_P)

$$\Delta P = P_N - P_P$$

Ciśnienie nadawy jest mierzone często na wlocie do modułu membranowego. W przypadku filtracji w układach z przepływem krzyżowym, określana w ten sposób wartość nie odpowiada jednak średniemu ciśnieniu nadawy, co wynika ze strat ciśnienia podczas przepływu przez moduł membranowy. W takich przypadkach ciśnienie transmembranowe można określić stosując zależność

$$\Delta P = \frac{(P_N + P_R)}{2} - P_P$$

gdzie:
 P_R – ciśnienie retentatu

18

WŁAŚCIWOŚCI SEPARACYJNE MEMBRAN



Właściwości separacyjne membran określa się zazwyczaj za pomocą współczynnika retencji i współczynnik retencji (R). Współczynnik retencji jest ilościową miarą zdolności membrany do zatrzymywania danego składnika. Zazwyczaj współczynnik retencji składnika i oblicza się z zależności

$$R = 1 - \frac{c_{IP}}{c_{IR}}$$

lub

$$R = \left(1 - \frac{c_{IP}}{c_{IR}}\right) \cdot 100\%$$

gdzie:

c_{IP} – stężenie składnika i w permeacie
 c_{IR} – stężenie składnika i w retentacie



19

SELEKTYWNOŚĆ MEMBRAN



Selektywność membrany (S_{AB}) odnosi się do składu produktu i mieszaniny wyjściowej. Dla roztworów dwuskładnikowych oblicza się ją jako stosunek stężenia składnika A (y_A) do stężenia składnika B (y_B) w permeacie do stosunku stężenia składnika A (x_A) do stężenia składnika B (x_B) w nadawie

$$S_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

W przypadku membran do ultrafiltracji i nanofiltracji, często ich właściwości separacyjne charakteryzuje się, podając wartość granicznej masy cząsteczkowej GMC (*molecular weight cut off* – MWCO). Graniczna masa cząsteczkowa jest to najniższa masa cząsteczkowa składnika, który jest zatrzymywany przez membranę w 90%. Wartość GMC podaje się w daltonach.



20



Membrany w instalacjach membranowych są umieszczane w specjalnych obudowach zapewniających odpowiednią separację strumieni nadawy, retentatu i permeatu. Takie techniczne układy membran są nazywane **modułami membranowymi** przy projektowaniu modułów membranowych należy uwzględnić wymagania dotyczące optymalnej geometrii oraz względy ekonomiczne. Moduły membranowe powinny charakteryzować się między innymi:

- równomiernym rozprawdzeniem strumieni na powierzchni membrany (brak przestrzeni martwych),
- stabilnością i mechaniczną, termiczną i chemiczną,
- dużą gęstością upakowania membran (czyli jak największym stosunkiem powierzchni czynnej membrany do objętości modułu)
- niskim kosztem wytworzenia,
- łatwość czyszczenia,
- proste sposoby wymiany membran,
- małymi stratami ciśnienia



21

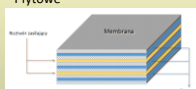
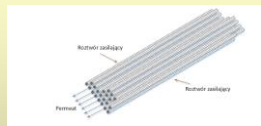
Moduły membranowe

<https://www.wigo.pl>

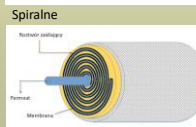
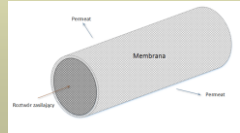
Hollow fiber – włókna drążone



Kapilarne/mikrorurkowe

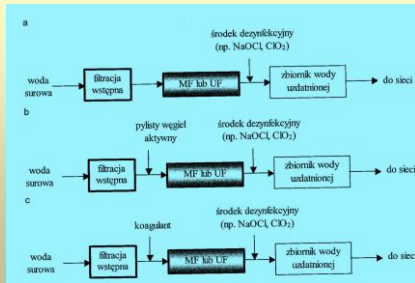


Rurowe



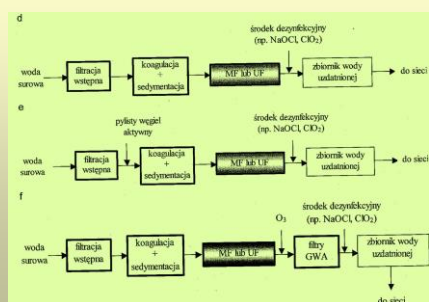
22

Schemat przykładowych ciągów technologicznych uzdatniania wody z zastosowaniem mikrofiltracji i ultrafiltracji



23

Schemat przykładowych ciągów technologicznych uzdatniania wody z zastosowaniem mikrofiltracji i ultrafiltracji



24

Hybrydowy proces adsorpcji na PWA – ultrafiltracja, znany pod handlową nazwą **CRYSTAL®** (ang. *Combination of reactors including membrane separation treatment and adsorption in liquid*). Pięć największych instalacji pracujących w Europie przedstawiono w tabeli.

Lokalizacja i rok uruchomienia	Wydajność [m ³ /d]	Źródło wody uzdatnionej	Srednia dawka PWA [mg/dm ³]	Główne zanieczyszczenia wody uzdatnionej
L'Apié, Francja (1996)	28 000	Woda powierzchniowa (z jeziora)	8	OWO, substancje powodujące smak i zapach
Vigneux, Francja (1997)	55 000	Woda powierzchniowa po koagulacji i filtracji przez złożo GWA	8	OWO, substancje powodujące smak i zapach, pestycydy
Kopper, Słowenia (1997)	35 000	Woda ze zbiornika retencyjnego	10 (okresowo)	pestycydy
Lausanne, Szwajcaria (2000)	65 000	Woda powierzchniowa	5-10 (okresowo)	substancje powodujące smak i zapach
Avranche, Francja (2000)	12 000	Woda powierzchniowa po koagulacji	Brak danych	OWO, substancje powodujące smak i zapach, pestycydy

25

Schemat technologiczny procesu uzdatniania wody w stacji L'Apié

Schemat technologiczny procesu uzdatniania wody w stacji Vigneux-sur-Seine

26

Zastosowanie RO do odsalania wody w celu uzyskania wody do picia jest szczególnie rozpowszechnione w krajach o suchym klimacie, takich jak kraje Bliskiego Wschodu. Największa obecnie instalacja RO do produkcji wody do spożycia z wody morskiej znajduje się w Aszkelon (Izrael).

Budowa instalacji została zakończona w 2005 roku. Całkowita powierzchnia użytych membran wynosi 1,5 mln m², a liczba modułów membranowych (moduły spiralne): 41472. Zastosowane dwa rodzaje membran: do odsalania wody morskiej oraz do odsalania wód słonawych.

Stacja może produkować 330 000 m³/d wody do spożycia, pokrywając tym samym ok 15% krajowego zapotrzebowania gospodarstw domowych na wodę.

27

Schemat technologiczny procesu uzdatniania wody w Aszkelon (Izrael)

28