

Michał BODZEK

Institut Inżynierii Wody i Ścieków

Politechnika Śląska

ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

e-mail: bodzekm@polsl.gliwice.pl

TECHNIKI MEMBRANOWE – STRATEGICZNE OPERACJE W INŻYNIERII ŚRODOWISKA

***Streszczenie.** Jako technologie czyszczące i czyste w inżynierii środowiska stosuje się szereg procesów jednostkowych. W pracy omówiono strategiczne znaczenie procesów separacyjnych w świetle przystąpienia Polski do Unii Europejskiej. Wśród technik separacyjnych na pierwsze miejsce wysunęły się operacje membranowe dzięki kompleksowi przydatnych cech membran półprzepuszczalnych. Omówiono podstawy procesów membranowych oraz ich zastosowanie w inżynierii środowiska. Membrany spełniają wiele warunków poprawnego zaprojektowania instalacji do separacji zanieczyszczeń występujących w różnych elementach środowiska.*

MEMBRANE TECHNIQUES – THE STRATEGIC OPERATIONS IN ENVIRONMENTAL ENGINEERING

***Summary.** Now various unit operations could be used as cleaning and clean technologies. Among these groups there are separation processes that employ the strategic importance, especially membrane ones, because of specific properties of semipermeable membranes. Membranology is today a set of different but homogenous and similar separation processes and advanced reactors offering the widest spectrum of potential and realised applications than many other existing technologies. The article gives a comprehensive compendium of the basic problems in the field of synthetic membranes and membrane techniques, as well as describes the state of art of application of membrane techniques in water treatment processes, potentials offered by membrane techniques applied in the treatment of industrial wastewaters generated by various branches of industry as well as in air and effluent gases treatment.*

1. Wprowadzenie

Głównymi powodami wzrastającego zanieczyszczenia środowiska jest wysoki i stale rosnący poziom uprzemysłowienia oraz przeludnienie [1]. Obecnie liczba ludności na świecie wynosi ponad 5 miliardów, a roczny przyrost kształtuje się na poziomie 2,1%, co oznacza, że liczba ludności ulega podwojeniu raz na 30 lat [1]. Szczególnie po II wojnie światowej rozwój technologiczny spowodował szybki wzrost zanieczyszczenia środowiska i stworzył wiele problemów moralnych i technicznych związanych z tą sytuacją. Zanieczyszczenie środowiska osiągnęło poziom, który wymaga podjęcia drastycznych

środków zaradczych. Częściowym rozwiązaniem jest przemysłowe wdrażanie nowych technologii [1,2].

W Polsce dodatkowym impulsem do wprowadzenia nowych technologii w inżynierii środowiska jest bliski akces do Unii Europejskiej. Wynika to z wynegocjowanych okresów dostosowawczych w obszarze określonym mianem „środowisko” (tabl. 1) [2]. W krajach Unii Europejskiej (UE) wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi ustalone są w Dyrektywie 98/83/EC [3]. Dyrektywa zobowiązuje kraje członkowskie do podjęcia niezbędnych przedsięwzięć w celu zapewnienia, ażeby woda przeznaczona do spożycia przez ludzi była zdrowa i czysta, tzn. nie zawierała żadnych mikroorganizmów i pasożytów oraz innych substancji w liczbie lub stężeniu stwarzającym potencjalne niebezpieczeństwo dla zdrowia ludzi i spełniała, co najmniej minimalne wymagania dotyczące parametrów jakości wody ustalonych w Dyrektywie.

Oznacza to, że w obszarze „środowisko” wynegocjowano dostosowanie i wdrożenie w Polsce prawa z takich dziedzin inżynierii środowiska, jak: jakość wód i powietrza, zanieczyszczenia przemysłowe, gospodarka odpadami, bezpieczeństwo jądrowe i ochrona przed promieniowaniem, a także chemikalia i organizmy zmodyfikowane genetycznie oraz kwestie hałasu [2].

Tablica 1

Okresy dostosowawcze do Unii Europejskiej w obszarze „środowisko”

Dyrektywa	Okres dostosowawczy	Zakres dostosowania
91/271/EWG	31.12.2008	Systemy kanalizacji zbiorczej dla aglomeracji powyżej 10000 RLM ^{a)}
91/271/EWG	31.12.2015	Systemy kanalizacji zbiorczej dla aglomeracji od 2000 do 10000 RLM
91/271/EWG	31.12.2015	Zrzut ścieków z aglomeracji od 10000 do 100000 RLM
91/271/EWG	31.12.2010	Zrzut ścieków z aglomeracji ponad 100000 RLM
91/271/EWG	31.12.2015	Zrzut ścieków do wód słodkich i ujść rzek z aglomeracji poniżej 2000 RLM
91/271/EWG	31.12.2015	Zrzut ścieków do wód przybrzeżnych z aglomeracji poniżej 10000 RLM
91/271/EWG	31.12.2010	Zrzut ścieków do wód z zakładów sektora rolno-spożywczego reprezentujących RLM powyżej 4000
76/464/EWG	31.12.2007	Zrzut substancji niebezpiecznych do wód
96/61/WE (IPPC)	31.12.2007 - 31.12.2010	Dot. poważnych lub całkowitych zmian technologicznych w istniejących instalacjach przemysłowych z dołączonej listy
94/62/WE	31.12.2007	Na osiągnięcie poziomu odzysku materiałów opakowaniowych rzędu 50% i recyklingu rzędu 25%
Rozp. 259/93/EWG	31.12.2007 ew. przedłużenie do 2012	Kontrola przesyłania odpadów z klauzulą ochronną umożliwiającą ochronę terytorium przed napływem zużytych opon, plastików, makulatury itp.

97/43/Euratom	31.12.2006	Ochrona przed promieniowaniem jonizującym ze źródeł medycznych
99/32/WE	31.12.2006	Ograniczenie zawartości siarki w paliwach płynnych
94/63/WE	31.12.2005	Kontrola emisji lotnych związków organicznych z instalacji do magazynowania i transportu paliw
.....	
94/63/WE	31.12.2004	Wymagania dotyczące instalacji do rozładunku i załadunku cystern na istniejących terminalach o rocznej przepustowości 150 tys. ton benzyn
99/31/WE	2009– 30.06.2012	Modernizacja lub budowa nowych składowisk odpadów
2001/80/WE	1.01.2008	– Emisja SO ₂ ze spalania węgla przez wielkie obiekty spalania paliw wg załączonej listy
	31.12.2015	
	1.01.2008	– Emisja pyłów z ciepłowni komunalnych
	31.12.2017	
1.01.2016	– Emisja NO _x ze spalania węgla przez wielkie obiekty spalania paliw wg załączonej listy	
31.12.2017		

*RLM - liczba równoważnych mieszkańców (wskaźnik ilości odprowadzanych ścieków)

Przyjmowany przez Polskę system unijny w znacznie większym stopniu odnosi się do odpowiedzialności producenta, szczególnie w zakresie dotyczącym ograniczenia emisji zanieczyszczeń do środowiska. Wynegocjowane okresy dostosowawcze pokazują skalę wieloletnich zaniedbań i ich konsekwencje. Pierwsze związane są z budową oczyszczalni ścieków, systemów kanalizacyjnych, systemów zaopatrzenia w wodę, urządzeń do przeróbki i bezpiecznego składowania odpadów, jak również instalacji ograniczających emisje zanieczyszczeń w procesach przemysłowych oraz instalacji wytwarzających produkty o standardach spełniających wymagania określone w przepisach unijnych (np. paliwa płynne, ciepło i energia elektryczna, stosowanie rozpuszczalników organicznych). Stwarza to nieograniczone możliwości w dziedzinie wdrażania nowoczesnych technik separacji, w tym technik membranowych. Wstępne szacunki określają potrzeby inwestycyjne na realizację programów dostosowawczych w ochronie środowiska na kwotę 36,3 mld euro w ciągu 15 lat [2].

Zanieczyszczenia występujące w środowisku charakteryzują się na ogół niskim stężeniem, ale wysokim zagrożeniem dla zdrowia ludzi. Ponieważ koszt usuwania (oczyszczania) substancji toksycznych z roztworów rozcieńczonych jest praktycznie odwrotnie proporcjonalny do ich stężenia, usuwanie zanieczyszczeń ze środowiska jest bardzo kosztowne. Ponadto charakteryzują się one w wielu przypadkach bardzo niską wartością ekonomiczną lub są mieszaniną kilku substancji; posiadają zatem tzw. „wartość ujemną”, tzn. konieczne są dodatkowe nakłady w celu ich unieszkodliwienia.

2. Procesy separacji w inżynierii środowiska

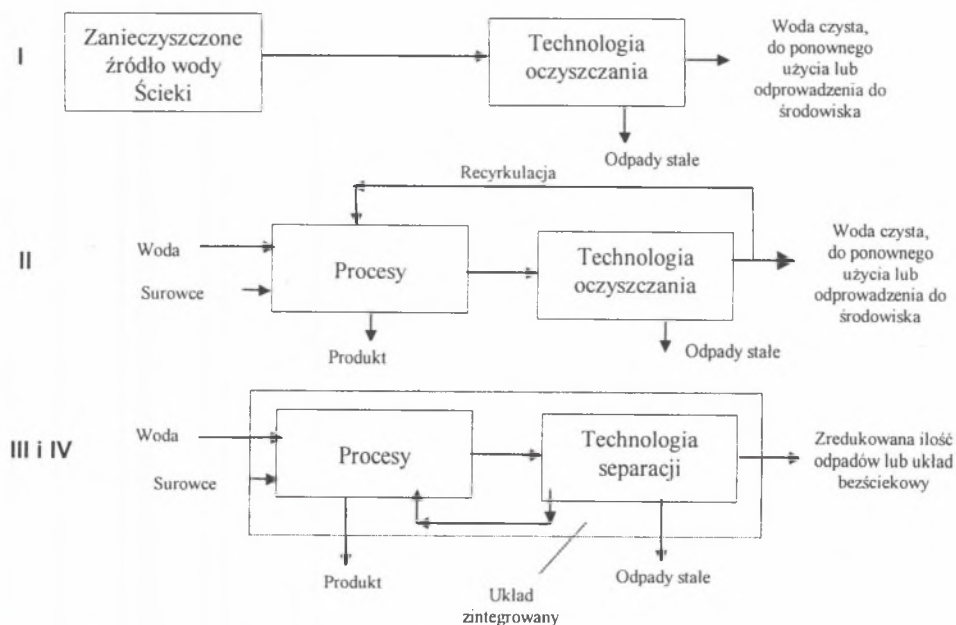
Procesy separacyjne, którymi dysponuje inżynieria procesowa, są powszechnie uważane na świecie za strategiczne [4], a każda próba ich usystematyzowania budzi natychmiast sprzeciw specjalistów.

W celu zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska stosuje się różne procesy technologiczne, przede wszystkim techniki separacji. Opracowania literaturowe i praktyka przytaczają [5,6] szereg strategii wykorzystania technik separacji w ochronie i zarządzaniu środowiskiem [6]:

- Strategia I. Technologie stosowane do oczyszczania zanieczyszczonych źródeł wód naturalnych oraz ścieków komunalnych (end-pipe strategy).
- Strategia II. Oczyszczanie ścieków w miejscu ich powstawania, które często prowadzi do odzyskiwania i zawrócenia składników do ponownego wykorzystania.
- Strategia III. Oczyszczanie zintegrowane, w którym procesy separacji są stosowane w procesie produkcyjnym, co minimalizuje ilość powstających odpadów, zużycie energii i poprawia wydajność produktu.
- Strategia IV. Technologie bezodpadowe, które eliminują powstawanie lub wytwarzanie zanieczyszczonych strumieni odpadowych.

Rysunek 1 przedstawia schematycznie ideę poszczególnych strategii [6].

Technologie oczyszczania (ang.: cleaning technology) (strategie I-II) powodują usuwanie zanieczyszczeń ze strumieni odpadowych, natomiast oczyszczanie zintegrowane oraz technologie czyste (bezodpadowe) (ang.: clean technology) (strategia III i IV) oznaczają przerób surowców do produktów w taki sposób, by nie powstawały strumienie zanieczyszczające środowisko lub ich emisja była poniżej poziomu wykrywalności [1].



Rys. 1. Strategie zarządzania środowiskiem
Fig. 1. Strategies of environment management

W pierwszym przypadku jest to dodatkowa technologia, która przetwarza strumień zawierający zanieczyszczenia. Postępowanie to prowadzi do zmniejszenia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń występujących w strumieniu kierowanym na

instalację oczyszczania (rys.1 I i II). Sposobem tym można całkowicie unieszkodliwić dane zanieczyszczenie lub tylko zmniejszyć jego objętość (zateżyć). Drugi sposób postępowania jest o wiele lepszym rozwiązaniem, ponieważ strumień zanieczyszczeń nie opuszcza instalacji, w której jest wytwarzany. W systemie specjalnie zaprojektowanych procesów jest on odpowiednio modyfikowany lub frakcjonowany, a następnie zawracany do odpowiednich węzłów procesu technologicznego [1] (rys.1 III i IV).

Wprowadzenie czystych technologii (bezodpadowych) wiąże się z zastąpieniem lub zmodernizowaniem konwencjonalnych przemysłowych procesów produkcyjnych w kierunku zminimalizowania zużycia energii i wyeliminowania strumieni odpadowych. Mimo, że technologie czyste są o wiele lepszym rozwiązaniem procesowym, ich rozpowszechnienie jest ciągle w stadium początkowym. Wynika to z faktu, że procesy produkcyjne w istniejących zakładach przemysłowych są zazwyczaj zaprojektowane dla optymalnych parametrów, a ich każda zmiana komplikuje główny proces technologiczny [6]. Działania takie wymagają zmiany sposobu myślenia oraz poniesienia dodatkowych kosztów inwestycyjnych, jak również zwiększenia ceny produktu końcowego.

W chwili obecnej jako technologie czyszczące i czyste w ochronie środowiska stosuje się szereg procesów jednostkowych do rozdzielania układów wieloskładnikowych i/lub wielofazowych [1]. Tablica 2 przedstawia niektóre procesy separacji, których zasada jest oparta na różnicach fizycznych i chemicznych własności rozdzielanych substancji [4,7,8]. Wartość tej różnicy, wyrażana zazwyczaj poprzez siłę napędową procesu, wpływa bezpośrednio na efektywność danego procesu jednostkowego.

Tablica 2

Podział procesów separacji według własności cząsteczek

Własność cząsteczki	Proces separacji
wielkość cząsteczki rozdzielanej	filtracja, mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja, odwrócona osmoza, dializa, separacja gazów, chromatografia żelowa
ciśnienie (prężność) pary	destylacja, destylacja membranowa, perwaporacja, separacja gazów/par
temperatura krzepnięcia	krystalizacja
powinowactwo pomiędzy cząsteczką separowaną a materiałem usuwającym zanieczyszczenia	ekstrakcja, adsorpcja, absorpcja, chromatografia
ładunek elektryczny	wymiana jonowa, elektrodializa, elektroforeza
gęstość	wirowanie
tworzenie wiązań chemicznych i międzycząsteczkowych	kompleksowanie, membrany ciekłe

Procesy separacji pozwalają na osiągnięcie kilku celów, z których najważniejsze to:

- zateżnienie: usuwanie rozpuszczalnika (wody) z roztworu rozcieńczonego,
- oczyszczanie: usuwanie zanieczyszczeń z wody lub strumieni gazowych,
- frakcjonowanie: rozdzielanie substancji w mieszaninie lub roztworze na dwa lub więcej składników.

Wybór odpowiedniej techniki separacji określają dwa czynniki: musi ona być wykonalna technicznie oraz atrakcyjna ekonomicznie.

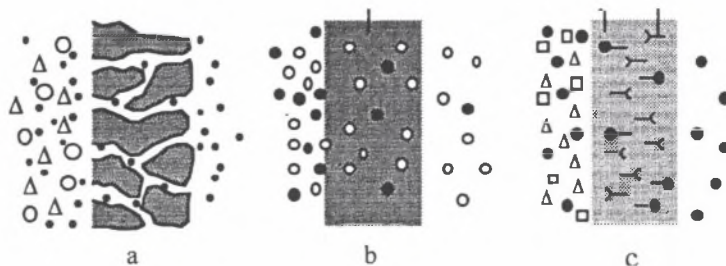
Często konieczne jest sekwencyjne połączenie dwóch lub więcej procesów separacyjnych (procesy hybrydowe) dla osiągnięcia założonego celu (separacji) [1,6,9,10]. Podstawową zaletą zastosowania procesów zintegrowanych jest lepsze wykorzystanie szeroko rozumianej siły napędowej. Procesy hybrydowe charakteryzują się w wielu przypadkach większą skutecznością i efektywnością w zastosowaniach związanych z ochroną środowiska. Otwierają one nowe możliwości prowadzenia wielu procesów jednostkowych, w tym także w ochronie środowiska naturalnego, a ich koszty zarówno inwestycyjne jak i ruchowe są z zasady niższe od kosztów pojedynczych procesów o tej samej skuteczności [6,9,10]. Procesy membranowe należą do grupy procesów separacji, a ich stosowanie pozwala na wydzielenie lub zatężanie danego zanieczyszczenia nie eliminując go z systemu. Wiele procesów membranowych może być bardzo prosto połączonych z innymi technikami separacji lub reaktorami, tworząc procesy hybrydowe [9,10].

Wśród technik separacyjnych na pierwsze miejsce wysunęły się już zdecydowanie operacje membranowe dzięki stale rosnącej bazie materiałowej - polimery, ceramika, metale, układy dyspersyjne membran ciekłych - służącej do konstruowania systemów rozdzielczych, a także lub może przede wszystkim dzięki kompleksowi niezwykle przydatnych cech membran stałych, do których należą między innymi: odporność chemiczna i termiczna, tworzenie trwałej bariery rozdziału, prowadzenie procesu bez przemiany fazowej, możliwość wbudowania grup czynnych o zadanych funkcjach - jonowymiennej, katalitycznej (w tym biokatalitycznej), elektrochemicznej (w tym redoksowej) i innych, możliwość komponowania membran w moduły lub pakiety, a tych w zwarte instalacje, o powtarzalnych elementach konstrukcyjnych, zajmujących stosunkowo małą powierzchnię [4].

3. Procesy membranowe

Membrana stanowi istotę każdej techniki membranowej, a pozostałe oprzyrządowanie przyczynia się jedynie do optymalnej pracy membrany. Dokładne określenie pojęcia membrany jest trudne, ale można zdefiniować ją następująco: „membrana odgrywa rolę selektywnej bariery w transporcie masy, a separacja zostaje osiągnięta dzięki różnicy w szybkości transportu substancji przez membranę” [1,8,11,12,]. Rozwój inżynierii materiałowej umożliwił wytwarzanie, na skalę techniczną, szerokiej gamy membran o zróżnicowanych właściwościach transportowych, wykorzystujących różne siły napędowe [13-17].

Rozróżnia się trzy rodzaje struktur membranowych (rys.2) [8]: membrany porowate, membrany lite (nieporowate) oraz membrany ciekłe (membrany nośnikowe).



Rys. 2. Schemat podstawowych struktur membrany (a-membrana porowata, b-membrana nieporowata, c - membrana ciekła)

Fig. 2. Schematic diagram of the basic membrane structures (a-porous membrane, b-non-porous membrane, c – liquid membrane)

W przypadku membran litych, strumień masy (J_i) transportowany przez membranę może być opisany uogólnionym równaniem Nernsta-Plancka [10-13]:

$$J_i = D_i \left(\underbrace{\Delta C_i + C_i \Delta \ln \gamma_i}_{\text{Stężeniowa siła napędowa}} + \underbrace{C_i V \frac{\Delta P}{RT}}_{\text{Ciśnieniowa siła napędowa}} + \underbrace{Z_i C_i F \frac{\Delta \psi}{RT}}_{\text{Elektryczna siła napędowa}} \right), \quad (1)$$

gdzie: D_i – współczynnik dyfuzji składnika i , C_i – stężenie składnika i , γ_i – współczynnik aktywności składnika i , ψ – potencjał elektryczny, ΔP – ciśnienie transmembranowe, R – stała gazowa, T – temperatura, F – stała Faradaya, Z_i – wartościowość jonu składnika i , V – objętość molowa.

Natomiast dla membran porowatych, w których występuje transport dyfuzyjny i lepkościowy, strumień składnika (J) można opisać równaniem Hagena-Poiseuillea [10-12]:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \Delta P}{8 \mu t l}, \quad (2)$$

gdzie: ε – porowatość membrany, r – promień porów membrany, ΔP – ciśnienie transmembranowe, μ – lepkość cieczy, τ – współczynnik krętości porów w membranie, l – efektywna grubość membrany.

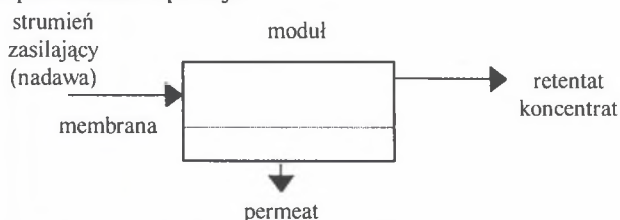
W membranach porowatych rozmiar porów określa separacyjne właściwości membrany, a wysoką selektywność uzyskuje się w przypadku, kiedy wielkość substancji rozpuszczonej lub koloidalnej (rozproszony) jest znacznie większa w porównaniu do wielkości porów membrany. Stosowane są przede wszystkim w procesach mikrofiltracji i ultrafiltracji, a mechanizm transportu jest rodzajem mechanizmu sitowego.

Membrany nieporowate są zdolne do separacji cząsteczek gazów jak również składników roztworów o tej samej wielkości. Nie zawierają one porów w znaczeniu makroskopowym, a transport jest określony przez tzw. mechanizm rozpuszczania-dyfuzji. Oznacza to, że substancja ulega najpierw rozpuszczeniu w membranie, a następnie

dyfunduje przez nią dzięki odpowiedniej sile napędowej. Separacja jest wynikiem różnicy w rozpuszczalności i/lub szybkości dyfuzji. Membrany tego typu znalazły zastosowanie przede wszystkim w odwróconej osmozie, separacji gazów i perwaporacji.

W membranach ciekłych warstwą separacyjną jest ciecz, a separacja nie zależy od rodzaju materiału membrany czy jej morfologii.

W trakcie eksploatacji procesu membranowego strumień zasilający ulega podziałowi na dwa strumienie, tj. retentat (koncentrat) i permeat (filtrat) (rys.3) [8]. Pozwala to na spełnienie wszystkich funkcji oczekiwanych od procesu separacji, a mianowicie: zatężania, oczyszczania i frakcjonowania roztworów. Jeżeli celem separacji jest zatężanie substancji to zwykle retentat jest produktem procesu. Jednakże w przypadku oczyszczania roztworów zarówno retentat, jak i permeat mogą być produktami, w zależności od rodzaju usuwanego zanieczyszczenia. Na przykład w celu usunięcia lotnych związków organicznych z wody można zastosować albo odwróconą osmozę, albo perwaporację. W pierwszym przypadku substancja jest zatrzymywana przez membranę i produktem procesu będzie permeat, natomiast w drugim lotne związki organiczne przechodzą przez membranę do permeatu, a retentat stanowi oczyszczona woda. W przypadku frakcjonowania również retentat i/lub permeat mogą być produktami separacji.



Rys. 3. Schemat rozdzielenia strumieni w procesie membranowym

Fig. 3. Scheme of streams separation in membrane process

Mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza [1,8,11] są procesami membranowymi, których siłą napędową jest różnica ciśnień. Obszar zastosowania określa wielkość cząstek zatrzymywanych przez membranę. W sekwencji tych technik, działających na zasadzie mechanizmu sitowego, idąc od najbardziej zwartych membran do odwróconej osmozy, przepuszczających wyłącznie wodę, przez nanofiltracyjne, pozwalające na rozdzielanie jonów o różnej wartościowości i ultrafiltracyjne, zatrzymujące drobne zawiesiny, koloidy, bakterie i wirusy, dochodzi się do membran mikrofiltracyjnych o największych porach zdolnych do zatrzymania makrozawiesin.

Prądowe techniki separacji membranowej wyróżnia się z uwagi na siłę napędową (różnica potencjału elektrycznego), rodzaj stosowanej membrany (jonowymienne) [4,8,11,18]. Podstawową techniką jest **elektrodializa**, w której wykorzystuje się transport jonów w polu elektrycznym przez membrany jonowymienne selektywne w odniesieniu do jednego rodzaju jonów. Elektrodializa znalazła zastosowanie do odsalania i rozdzielania jonów od substancji organicznych. Ważnym wariantem elektrodializy jest elektrodializa z przełączaniem biegunów (elektrodializa odwracalna), co zapobiega blokowaniu membran osadami i związkami organicznymi. Inne techniki prądowe to elektroliza membranowa, elektro-elektrodializa, a także kombinacje z innymi technikami separacji (np. elektrodejonizacja, filtracja elektromembranowa) [4,18].

Separację składników gazowych na membranach porowatych bądź nieporowatych można uzyskać dzięki niejednakowej mobilności cząsteczek różnych składników podczas dyfuzji Knudsena w porach membrany porowatej lub dyfuzji zwykłej w membranie nieporowatej [11,18,19]. O efektach separacji decyduje zróżnicowanie szybkości dyfuzji poszczególnych cząsteczek gazu, jak również zdolność do rozpuszczania w membranie. Umożliwia to również zastosowanie separacji membranowej w technologiach ochrony powietrza. Zastosowanie membran w ochronie atmosfery może mieć charakter bezpośredni, gdy operacja membranowa jest specjalnie zaprojektowana lub co najmniej przystosowana do rozdzielania składników w fazie gazowej [4]. Ze sposobem pośrednim ma się do czynienia, kiedy składniki eliminowane z powietrza czy innego ośrodka gazowego są sprowadzane do roztworu lub zawiesiny, co umożliwia wykorzystanie operacji membranowych z bogatego arsenału zaprezentowanego do rozdziału w fazie cieczonej.

Perwaporacja może być zastosowana do rozdzielania mieszanin cieczy organicznych [11,18]. Membrana preferencyjnie transportuje jeden ze składników mieszaniny. W procesie tym po stronie roztworu zasilającego panuje ciśnienie atmosferyczne, a po stronie permeatu próżnia, więc separowane składniki odbierane są w fazie gazowej. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień cząstkowych składnika po obu stronach membrany. Proces może być zastosowany do usuwania śladowych substancji organicznych z różnego rodzaju roztworów wodnych.

Destylacja membranowa jest procesem odparowania przez porowatą, liofobową membranę, która stanowi jedynie nieselektywną barierę fizyczną [8,18]. Siłą napędową procesu jest różnica prężności par, wynikająca z różnicy temperatury po obu stronach membrany, przy czym transport masy ma miejsce w kierunku strumienia o niższej temperaturze.

Pertrakcja (membrany ciekłe) to proces membranowy, w której warstwą permeacyjną jest warstewka cieczy, oddzielająca dwie inne fazy ciekłe [18]. Selektowność i szybkość transportu składników roztworu rozdzielanego zależy od różnic przepuszczalności i współczynników dyfuzji składników w fazie membranowej oraz od stężenia składników w fazach oddzielanych przez membranę. Wprowadzenie do membrany substancji tworzącej z określonym składnikiem związek chemiczny w reakcji odwracalnej, oprócz stworzenia warunków dobrej selektywności, umożliwia zwiększenie szybkości przenoszenia tego składnika przez membranę. Cząsteczki nośnika wykazują specyficzne powinowactwo do jednego ze składników w płynie separowanym, możliwe są zatem do rozdzielania różne rodzaje substancji (gazowe, ciekłe, jonowe, niejonowe). Nośnik może być związany z membraną lub utrzymywany w ruchu w fazie ciekłej.

Istnieje kilka kluczowych problemów związanych z zastosowaniem membran w inżynierii środowiska [1,6,8,15], a mianowicie:

- wydajność musi być ekonomicznie uzasadniona, a kontrola zanieczyszczenia membran (foulingu) powinna być rozwiązana, ponieważ zjawisko to odgrywa znaczną rolę w przypadku oczyszczania niejednorodnych strumieni ścieków,
- jakość produktu powinna stwarzać możliwość ponownego wykorzystania lub odprowadzania uzyskiwanych strumieni bez szkody dla środowiska,
- w celu sprostania wymaganiom postawionym w punktach poprzednich konieczne są odpowiednie metody wstępnego przygotowania strumienia wody i ścieków przed wprowadzeniem do systemów membranowych,

- należy znaleźć sposoby redukcji kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, ponieważ to one decydują o atrakcyjności metody.

Zastosowanie technik membranowych w ochronie środowiska jest związane z szeregiem korzyści, do których zalicza się przede wszystkim [1,8]:

- niskie zużycie energii,
- brak konieczności dodawania chemikaliów, tzn. brak odpadowych strumieni,
- łatwe powiększanie skali (system modułowy),
- prowadzenie separacji w sposób ciągły,
- możliwość łatwego łączenia procesów membranowych z innymi procesami jednostkowymi (procesy hybrydowe),
- możliwość ulepszania własności separacyjnych membran w trakcie eksploatacji systemu,
- prowadzenie separacji w łagodnych warunkach środowiskowych.

Można również przytoczyć szereg niedogodności, takich jak spadek wydajności spowodowany polaryzacją stężeniową oraz „foulingiem” membrany, co dotyczy w szczególności procesów mikrofiltracji i ultrafiltracji. Ponadto ograniczona żywotność membran i często niska ich selektywność dla danego problemu separacyjnego może być również uważana jako niedogodność. Membrany, szczególnie polimerowe, charakteryzują się w wielu przypadkach ograniczoną wytrzymałością chemiczną i termiczną.

4. Zastosowanie technik membranowych w inżynierii środowiska

Znaczenie zastosowania membran w oczyszczaniu wody i ścieków można zilustrować porównując światową sprzedaż membran stosowanych w różnych dziedzinach techniki. Na przykład światowy rynek membran i modułów membranowych stosowanych w technologii wody i ścieków wzrósł z 400 mln. USD do ok. 780 mln. USD w okresie od 1991 do 1996 r. [8,16]. W roku 1999 sprzedaż systemów membranowych w Europie wyniosła ok. 940 mln. USD wg raportu sporządzonego przez jedną z firm konsultingowych z Wielkiej Brytanii [20]. Raport ten stwierdza, że największa sprzedaż membran nastąpiła w przypadku ich zastosowania w technologii wody i ścieków - 29%. Można zatem stwierdzić, że w ostatnich 15-20 latach, postępy w pracach badawczych i w rozwoju technik membranowych czynią ich zastosowanie w ochronie środowiska realne technicznie i korzystne ekonomicznie [6].

Ze względu na zmieniające się podejście do koncepcji uzdatniania wód dla celów konsumpcyjnych, przede wszystkim wzrastające wymagania odnośnie jakości wody do picia, technologie membranowe są obecnie brane pod uwagę jako procesy alternatywne w uzdatnianiu wody. Dotyczy to przede wszystkim technik membranowych, których siłą napędową jest różnica ciśnień. Techniki membranowe wprowadza się do procesów uzdatniania wody ze względu na [8,14,21]:

- pogarszanie się jakości zasobów wodnych i ścieków odprowadzanych do środowiska,
- rosnące zapotrzebowanie na wodę do picia wysokiej jakości,
- coraz bardziej restrykcyjne uregulowania prawne odnośnie do jakości wody do picia i ścieków odprowadzanych do środowiska,
- substancje obecne w wodach naturalnych mogą być skutecznie usuwane przez membrany, przede wszystkim te, których siłą napędową jest różnica ciśnień.

Tablica 3 [8,14,15,21] przedstawia możliwości wykorzystania procesów membranowych do oczyszczania fazy wodnej od typowych zanieczyszczeń z uwzględnieniem zakresu eliminacji.

Tablica 3

Zastosowanie membran do uzdatniania wody według różnych rodzajów zanieczyszczeń

Substancja	Wielkość (µm, kDa)	MF	UF	NF	RO	Procesy chemiczne +MF/UF	Węgiel aktywny + MF/UF
Pierwotniaki	>10	++	++	++	+	++	++
Bakterie coli	>1	++	++	++	+	++	++
Mętność	1-0,1	++	++	++	+	++	++
Cysty	ok. 0,1	+	++	++	++	++	++
Wirusy	0,01-0,1	+	+	++	++	++	++
THMP	<10 kDa	+	+	++	++	++	++
Barwa	<10 kDa		+	++	++	+	+
Związki organicz.	<1 kDa			+	++	+	+
Związki jonowe	<0,1 kDa			+	++		

(++) praktycznie całkowite usunięcie; (+) usunięcie możliwe

THMP – związki organiczne tworzące trichlorowcometany w trakcie chlorowania wody

Techniki membranowe w znalazły zastosowanie w następujących obszarach uzdatniania wód naturalnych [8,14,16,17,21,22]:

- mikrofiltracja (MF) może być stosowana jako metoda klarowania wody,
- membrana ultrafiltracyjna (UF) stanowi absolutną barierę dla substancji rozproszonych i mikroorganizmów; może być zatem stosowana do klarowania i dezynfekcji wody,
- membrana nanofiltracyjna (NF) zatrzymuje koloidy, szereg związków organicznych małowartościowych oraz jony dwuwartościowe; może być zatem stosowana do zmiękczenia wody i usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych,
- odwrócona osmoza (RO) zatrzymuje jony jednowartościowe i większość związków organicznych małowartościowych; jest stosowana do odsalania wód oraz do usuwania jonów azotanowych i mikrozanieczyszczeń organicznych,
- elektrodializa, szczególnie odwracalna, stosowana jest do odsalania wody,
- perwaporacja może być zastosowana do usuwania lotnych związków organicznych z wody.
- procesy hybrydowe obejmujące techniki membranowe stosuje się do usuwania azotanów oraz uzdatniania wody do picia i na potrzeby gospodarcze.

W regionach silnie uprzemysłowionych powstają ścieki zawierające znaczne ilości substancji pochodzenia przemysłowego, które charakteryzują się nierównomiernością stężenia oraz różnorodnością zawartych zanieczyszczeń. Ich oczyszczanie wymaga szeregu wzajemnie uzupełniających się technologii, które pozwalają na uzyskanie takiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń, by oczyszczona woda (ścieki) mogła zostać ponownie wykorzystana do celów komunalnych lub przemysłowych, a równocześnie na odzysk

substancji wartościowych zawartych w ściekach [8,15,22]. Tablica 4 podaje możliwości zastosowanie membran do oczyszczania ścieków wg rodzaju substancji [8,15].

Tablica 4

Zastosowanie membran do oczyszczania ścieków wg rodzaju substancji

Substancja	MF	UF	NF	RO	ED	MD	PV	LM	MC
Zawiesina	++	++	+	+		+			
Koloidy	++	++	+	+		+			
Związki organiczne wielkocząsteczkowe	+	++	+	+		+			
Związki organiczne średnicząsteczkowe		+	+	++		++	+		
Związki organiczne małowcząsteczkowe				++		+	++	++	++
Rozpuszczone gazy						+		++	++
Sole				++	++	++		++	++

(++) praktycznie całkowite usunięcie; (+) usunięcie możliwe

ED - elektrodializa, LM - membrany ciekłe, MC - kontaktory membranowe, MD - destylacja membranowa, MF - mikrofiltracja, NF - nanofiltracja, PV - perwaporacja, RO - odwrócona osmoza, UF –ultrafiltracja

Najbardziej typowe przykłady zastosowania technik membranowych do oczyszczania ścieków przemysłowych [8,15,16,22]:

1. Ścieki zawierające emulsje olejowe, lateksowe i wodorozcieńczalne farby emulsyjne; zastosowanie ultrafiltracji. Proces jest konkurencyjny pod względem ekonomicznym w porównaniu z technikami opartymi na chemicznej destabilizacji i innych procesach fizykochemicznych.
2. Ścieki powstające w przemyśle tekstylnym:
 - ⇒ ultrafiltracja do usuwania substancji wielkocząsteczkowych (skrobia, lanolina, kleje),
 - ⇒ odwrócona osmoza do oczyszczania ścieków powstających w procesie barwienia tkanin i włókien do odzysku barwników lub w układzie hybrydowym z oczyszczaniem biologicznym do odzysku chemikaliów,
 - ⇒ destylacja membranowa umożliwiła równoczesne odzyskiwanie barwników i ciepła.
3. Przerób serwatki za pomocą technik membranowych znalazł zastosowanie na skalę przemysłową. I tak mikrofiltrację stosuje się do klarowania serwatki, ultrafiltrację do oddzielania laktozy od białka oraz frakcjonowania białek serwatki, odwróconą osmozę do zążęzania serwatki po klarowaniu lub zążęzania laktozy, nanofiltrację lub elektrodializę do odsalania serwatki.
4. Wprowadzenie procesów membranowych do odzysku metali ze ścieków należy do ważnych i korzystnych kierunków ich zastosowania. Można tu wykorzystać szereg technik membranowych, przede wszystkim: nanofiltrację, odwrócona osmozę, elektrodializę i membrany ciekłe do bezpośredniego odzyskiwania metali ze ścieków galwanizerskich oraz dializę do odzysku metali i kwasów ze ścieków potrawiennych. Ultrafiltrację stosuje się w układach hybrydowych w połączeniu z procesami

chemicznymi takimi jak strącanie czy kompleksowanie. Istnieje możliwość usunięcia lub odzyskania ze ścieków metali rzadkich występujących w niewielkich stężeniach.

5. Oczyszczanie odcieków z wysypisk odpadów stałych musi być kompleksowe, tzn. obejmować wszystkie zanieczyszczenia. Wykorzystanie do tego celu technik membranowych jest w tym przypadku konieczne. Stosuje się dwa sposoby unieszkodliwiania, których proces odwróconej osmozy odgrywa zasadniczą rolę:

⇒ dwustopniowe oczyszczanie odcieku techniką odwróconej osmozy,

⇒ metodę hybrydową obejmującą oczyszczanie biologiczne i proces odwróconej osmozy; często pomiędzy metodą biologiczną i odwróconą osmozą proponuje się ultrafiltrację.

6. Jednym z przykładów unowocześniania procesów biologicznego oczyszczania ścieków jest włączenie do schematu technologicznego ultrafiltracji, który może zastąpić osadnik wtórny. Takie bioreaktory membranowe przyczyniają się do uzyskania znacznie większego stężenia biomasy w reaktorze, co zmniejsza ilość osadu nadmiarowego, a ścieki oczyszczone są całkowicie pozbawione zawiesiny.

Przytoczone przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości zastosowania technik membranowych w procesach oczyszczania ścieków. Można tu jeszcze wymienić przemysł celulozowo-papierniczy, farmaceutyczny, chemiczny i inne.

Oczyszczanie strumieni gazowych jest prawdopodobnie najbardziej rozwijową technologią w odniesieniu do technik membranowych, szczególnie dla procesów spalania, ograniczenia emisji CO₂, czy też systemów kontroli zanieczyszczenia atmosfery [1,16,17,19]. Na przełomie lat 80. i 90. do oczyszczania gazów na skalę przemysłową zaczęto stosować techniki membranowe, przede wszystkim separację gazów i par. Przyczyną tej sytuacji stało się wprowadzenie bardzo restrykcyjnych uregulowań prawnych dotyczących ochrony atmosfery, przede wszystkim w Niemczech i USA [8,16,19]. Oprócz procesu separacji gazów i par w oczyszczaniu powietrza bardzo przydatna jest absorpcja membranowa, znana też pod nazwą kontaktorów membranowych czy też reaktorów membranowych, jeżeli zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy zanieczyszczeniem a absorbentem. Można też wykorzystać membrany ciekłe oraz mikrofiltrację do usuwania zanieczyszczeń pyłowych. Tabela 5 przedstawia możliwości zastosowania różnych procesów membranowych do usuwania zanieczyszczeń z powietrza [1,8,16,19].

Tablica 5

Procesy membranowe w oczyszczaniu powietrza

Zanieczyszczenie	Proces membranowy
pary związków organicznych (chlorowcopochodne, związki aromatyczne)	permeacja par, absorpcja membranowa
SO ₂ , NO _x , CO ₂ (produkty spalania)	absorpcja membranowa, membrany ciekłe
O ₂ /N ₂ - wzbogacanie powietrza w tlen	membrany do separacji gazów

5. Podsumowanie

Tablica 6 podaje listę technik membranowych, które są obecnie stosowane na skalę techniczną w inżynierii środowiska [8,10,12-17].

Tablica 6

Charakterystyka procesów membranowych

Proces membranowy	Siła napędowa	Zastosowanie w ochronie środowiska
Mikrofiltracja	ciśnienie (<0,5 MPa)	klarowanie wody, ścieki emulsyjne,
Ultrafiltracja	ciśnienie (0,2-1,0 MPa)	ścieki emulsyjne, usuwanie substancji koloidalnych i wielkocząsteczkowych,
Nanofiltracja	ciśnienie (0,5-2,0 MPa)	usuwanie jonów dwuwartościowych, zmiękczenie wody, usuwanie małych cząsteczkowych związków organicznych,
Odwrócona osmoza	ciśnienie (1,0-8,0 MPa)	odsalanie wody i ścieków, usuwanie metali ciężkich i małych cząsteczkowych związków organicznych
Elektrodializa	potencjał elektryczny	odsalanie, usuwanie cyjanów, azotanów, metali ciężkich
Separacja gazów	ciśnienie (cząstkowe)	oczyszczanie powietrza, biogaz,
Perwaporacja	ciśnienie (cząstkowe)	usuwanie lotnych związków organicznych, usuwanie substancji lotnych z wody
Destylacja membranowa	temperatura (ciśnienie cząstkowe)	usuwanie substancji lotnych, odsalanie
Pertrakcja (membrany ciekłe)	stężenie	oczyszczanie ścieków, oczyszczanie powietrza
Kontaktry membranowe (ekstrakcja i absorpcja membranowa)	stężenie (aktywność)	usuwanie substancji lotnych z wody i z powietrza, usuwanie SO ₂ , NO _x , NH ₃ ,

Zastosowania operacji membranowych w technologiach inżynierii środowiska są dopiero na początku drogi. Techniki te są nadal rozwijane głównie przez inżynierię procesową oraz transferowane do inżynierii środowiska. Liczba badaczy, którzy są na stałe związani z inżynierią środowiska, a ich podstawowym narzędziem technologicznym jest separacja membranowa, rośnie, lecz jest wciąż niewielka. Następstwem tej sytuacji jest niewystarczający zakres ilościowy i jakościowy wiedzy o procesach rozdzielczych, przekazywanej na studiach inżynierii i ochrony środowiska. Dydaktyka o technologiach „mało- i bezodpadowych”, zwanych dziś częściej technologiami „czystszyimi” lub „czystymi”, nie wychodzi poza ogólniki, a zwłaszcza niedostatecznie uczy technik

separacyjnych, które są warunkiem powodzenia we wdrażaniu technologii przyjaznych środowisku.

Bibliografia

1. Mulder M. The use of membrane processes in environmental problems. An introduction, in: *Membrane Processes in Separation and Purification* (Crepso J.G., Bøddeker K.W., Eds.), Kluwer Academic Publishers, 1994, 229-262.
2. Traktat Akcesyjny do Unii Europejskiej, kwiecień 2003
3. Roman M., Jakość wody do picia w przepisach Unii Europejskiej i w przepisach polskich, Monografie PZITS, Seria: Wodociągi i Kanalizacja Nr 9, Wyd.:Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 2001
4. Winnicki T., Procesy separacyjne – strategiczne operacje inżynierii środowiska [w:] *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN „Inżynieria środowiska-Stan obecny i perspektywy rozwoju”* (L.Pawłowski. red.), 10, 2000, 257-274
5. Aim, R.B. and Vladan M. The role of membrane techniques in cleaner production, *Industry and Environment* 12, 1989, 15-18
6. Drioli E. and Molinari R. Membrane operations in the management of industrial wastes, w: *Towards Hybrid Membrane and Biotechnology Solutions for Polish Environmental Problems* (Howell J.A., Noworyta A., Eds.), Technical University Press, Wrocław 1995, 69-85
7. Bodzek M., Konieczny K., Membrane techniques in environmental protection, w: „Membrane Separations” (Eds. A.Noworyta, A.Trusek-Hołowna), Wydawnictwo Argi, Wrocław 2001, 237-255
8. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
9. Tomaszewska M., The hybrid processes based on membrane techniques, *Polish J.Chem.*, 5(2), 2003, 19-25
10. Noworyta A., Zintegrowane procesy membranowe, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 22, 3A, 2001, 85-96
11. Narebska A., (Red.), Membrany i membranowe techniki rozdziału, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1997
12. Rautenbach R., Procesy membranowe, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996
13. Nunes S.P, Peinemann K.-V, (Eds.), Membrane technology in the chemical industry, Wiley-VCH, Weinheim 2001
14. Bodzek M., Membrane techniques in water treatment and renovation, w: *Water Management Purification and Conservation in Arid Climates* (IM.F.A. Goosen, W.H.Shayya, Ed), Vol 2: Water purification, Technomic Publishing Co., 1999, 45-100
15. Bodzek M., Membrane techniques in wastewater treatment, w: *Water Management Purification and Conservation in Arid Climates* (IM.F.A. Goosen, W.H.Shayya, Ed), Vol 2: Water purification, Technomic Publishing Co., 1999, 121-184
16. Bodzek M., Konieczny K., Możliwości zastosowania technik membranowych w inżynierii środowiska, w: *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 12, 2002, 191-228

17. Bodzek M., Konieczny K., Membrane processes in environmental protection, Polish J.Chem., 5(1), 2003, 1-8
18. Materiały Szkoły Membranowej „Membrany i techniki membranowe w przemyśle – stan obecny i postępy”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002
19. Bodzek M. Membranes in air protection, Polish J. Environ. Stud. 9, 2000, 1-12.
20. Solid growth seen for European membrane markets, International Newsletter „Membrane Technology”, No 125, 2000, 1
21. Konieczny K., Bodzek M., Membranowe uzdatnianie wody do picia i na potrzeby gospodarcze [w:] Materiały V Międzynarodowej Konferencji: „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, Gdańsk-Poznań, czerwiec 2002, 61-80
22. Konieczny K., Bodzek M., Zaawansowane techniki membranowe – teoria i praktyka, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 4 (nr 3/4), 2001, 413-457