

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE

Marek GRYTA

DESTYLACJA MEMBRANOWA  
podstawy teoretyczne

*Zamieszczony materiał jest opracowanym do celów dydaktycznych obszernym skrótem z pracy:*

*M. Gryta, Rozdzielanie składników roztworów techniką destylacji membranowej, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2003*

Szczecin 2012

## SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Destylacja membranowa	4
2.1. Warianty procesu	6
3. Transport masy przez membranę	11
4. Transport ciepła w modułach MD	17
4.1. Polaryzacja stężeniowa – fouling	22
5. Membrany do destylacji membranowej	24
6. Moduły i instalacje MD	27
7. Możliwości aplikacyjne MD	31
7.1. Odsalanie wody	31
7.2. Zateżnianie roztworów	33
7.3. Zateżnianie soków owocowych	36
7.4. Rozdzielanie wodnych roztworów organicznych	37
7.5. Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody	39
7.6. Procesy sorpcyjne	40

## 1. WPROWADZENIE

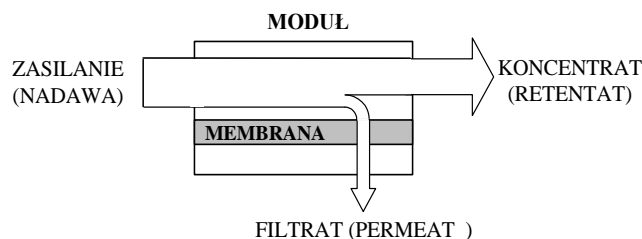
Historia rozwoju membran i procesów membranowych ma już ponad 250 lat. Udokumentowane początki badań procesów membranowych sięgają roku 1748, w którym A. J. A. Nollet opisał zjawisko osmozy przez naturalne błony. Synteza przez Schoenbeina nitrocelulozy (1845), umożliwiła A. Fickowi w roku 1855 otrzymać pierwszą syntetyczną membranę (kolodionową), co zapoczątkowało badania mikrofiltracji. Historia przemysłowego wytwarzania membran rozpoczyna się w 1927. W tym roku membrany kolodionowe, pod nazwą *Zsigmondy Membranfilter*, zaczęła wytwarzać niemiecka firma Sartorius-Werke Aktiengesellschaft. Obecnie techniki membranowe coraz częściej zastępują tradycyjne metody rozdziału mieszanin, jak filtracja, destylacja czy ekstrakcja.

Membrany stosowane w technikach membranowych mogą występować w stanie stałym, ciekłym lub gazowym. Różnorodność form i sposobów działania utrudnia podanie ścisłej definicji membrany. S. T. Hwang i K. Kammermeyer (1975) określili membranę jako *obszar nieciągłości między fazami*, a Lakshminarayanaiah (1984) zdefiniował ją jako *barierę umożliwiającą wybiórczy transport składników mieszaniny ciekłej lub gazowej*. Według terminologii opracowanej w roku 1984 z inicjatywy Europejskiego Towarzystwa Membranowego (*European Membrane Society*) membranę określono ***fazę rozdzielającą dwie inne fazy i działającą jako przegroda pasywna lub aktywna w transporcie materii pomiędzy tymi fazami***. Według propozycji terminologii rekomendowanej przez IUPAC (1996) *membrana jest strukturą, mającą boczne rozmiary znacznie większe niż jej grubość, przez którą występuje transport masy pod wpływem różnych sił napędowych*.

Ogólnie membrany można podzielić na naturalne i syntetyczne. Membrany wytwarzane są z materiałów polimerowych, ceramicznych, metali oraz cieczy organicznych. Struktura membran może być jednorodna (homogeniczna) lub porowata. Struktura membrany w przekroju poprzecznym może być symetryczna lub asymetryczna. Membrany symetryczne mają taką samą wielkość porów w całym przekroju, stąd obie strony membrany mogą zostać wykorzystane do separacji. W przypadku membran asymetrycznych średnica porów zmniejsza się w kierunku pokrywającej ją cienkiej (0,1 – 0,5  $\mu\text{m}$ ), nieporowatej warstwy naskórkowej. W tym przypadku separacja ma miejsce od strony warstwy naskórkowej, której właściwości (na przykład hydrofobowość, zwartość) decydują, które składniki mieszaniny zostaną przez membranę zatrzymane.

Proces rozdziału prowadzi się stosując moduły membranowe, czyli membrany wraz z ich konstrukcją nośną. Moduły membranowe zabezpieczają membrany przed uszkodzeniami mechanicznymi i jednocześnie pozwalają uzyskać duże rozwinięcie powierzchni separacji w niewielkiej objętości. Zasadę pracy modułu stosowaną w większości technik membranowych przedstawiono na rys. 1. Wpływający do modułu roztwór zasilający (nadawa) rozdzielany jest w nim na dwa strumienie: filtrat (permeat) i koncentrat (retentat). Permeat stanowi tę część strumienia zasilającego, która przeniknęła przez membranę. Pozostała część strumienia zasilającego, składająca się ze składników zatrzymanych przez membranę, to retentat.

W trakcie pracy modułu często występuje powolny spadek jego wydajności. Spowodowane jest to zjawiskami polaryzacyjnymi, zmianami w budowie membrany oraz odkładaniem na powierzchni membrany i/lub w jej porach składników rozdzielanej mieszaniny. Zjawisko zmiany przepuszczalności membran wskutek ich postępującego zanieczyszczenia nazwano ***foulingiem***.



Rys. 1. Zasada rozdziału strumienia zasilającego w trakcie jego przepływu przez moduł membranowy

Uzyskiwany w procesie efekt separacji składników często określa się przez wartość współczynnika retencji, tzn. stopniem zatrzymania przez membranę składnika kluczowego (np. B):

$$R_B = \frac{c_N^B - c_P^B}{c_N^B} = 1 - \frac{c_P^B}{c_N^B} \quad (1)$$

Ważnym parametrem procesów membranowych jest współczynnik załężenia składników zatrzymywanych przez membranę:

$$C_V = \frac{V_N}{V_N - V_P} \quad (2)$$

oraz współczynnik odzysku (z reguły wody):

$$\Phi [\%] = \frac{V_P}{V_N} 100 = \left( 1 - \frac{1}{C_V} \right) 100 \quad (3)$$

gdzie  $V_P$  to objętości permeatu uzyskana z jednostki objętości nadawy ( $V_N$ ).

Dla uzyskania dużej efektywności procesów membranowych stosuje się wysokie stopnie odzysku permeatu, rzędu 75 – 95%. W konsekwencji stężenie substancji zatrzymanych w retentacie jest kilkakrotnie wyższe od ich wejściowego stężenia w roztworze zasilającym. Powoduje to, że w modułach często dochodzi do wytrącania substancji trudno rozpuszczalnych.

## 2. DESTYLACJA MEMBRANOWA

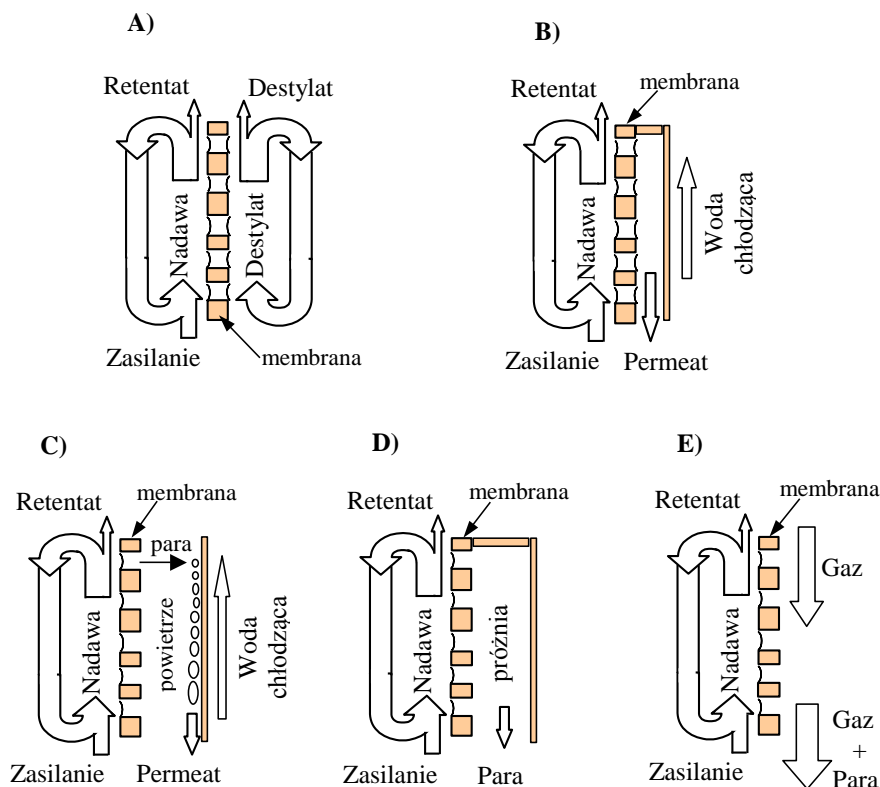
Destylacja membranowa (MD) jest często określana jako proces odparowania lotnych składników roztworu zasilającego przez wypełnione fazą gazową pory membrany, za którą ma miejsce kondensacja odparowywanych składników. Zastosowana w MD membrana nie powoduje selektywnego wydzielania składników z mieszaniny, ale zapobiega wpłynięciu roztworu do jej porów. Skład uzyskiwanego destylatu zależy głównie od równowagi ciecz – para, jaka ustala się pomiędzy roztworem zasilającym a fazą gazową w porach membrany. W przypadku wydzielania z mieszaniny kilku składników lotnych, na skład destylatu wpływ ma również szybkość dyfuzji poszczególnych składników przez pory membrany.

Początki badań procesu MD sięgają lat sześćdziesiątych ubiegłego stulecia i związane są z poszukiwaniami efektywnych metod odsalania wody. Pojawiły się wówczas pierwsze rozwiązania, w których odsalana woda odparowywała przez szczelinę gazową, po czym była skraplana różnymi metodami. Pierwszą publikacją, w której opisano zasady przebiegu

procesu, jest praca M. E. Findleya z roku 1967. Nazwę procesu „destylacja membranowa” (*membrane distillation*) po raz pierwszy zastosowali J. L. Balley i F. A. Rodgers w zgłoszeniu patentowym złożonym w 1969. Pierwsze komercyjne instalacje MD zaprezentowano na początku lat osiemdziesiątych. W tym okresie, oprócz nazwy destylacja membranowa, proces nazywano także perwaporacją (*pervaporation*), termoperwaporacją (*thermopervaporation*), termoosmozą (*thermoosmosis*), destylacją transmembranową (*trans membrane distillation*), odparowaniem membranowym (*membrane evaporation*). Wprowadzało to pewne zamieszanie, ponadto większość tych nazw używano również do określenia innych technik membranowych. W celu ujednoczenia terminologii w roku 1988 Europejskie Towarzystwo Membranowe zaproponowało nazwę *destylacja membranowa* stosować dla techniki membranowej, w której:

- zastosowano porowatą membranę;
- przynajmniej jedna ze stron membrany jest omywana przez ciecz;
- ciecze rozdzielone membraną (nadawa, destylat) nie wpływają do jej porów;
- tylko para jest przenoszona przez pory membrany;
- w porach membrany nie występuje kondensacja kapilarna;
- membrana nie wpływa na równowagę ciecz – para składników roztworu;
- siłą napędową transportu masy jest gradient ciśnienia cząstkowego poszczególnych składników w fazie gazowej.

W propozycji Towarzystwa wyróżniono również kilka rodzajów procesu MD – rys. 2.



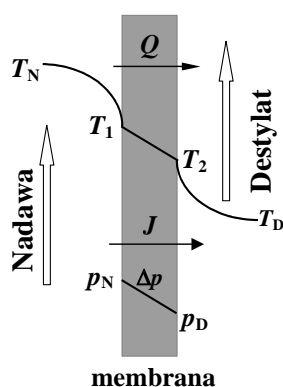
Rys. 2. Warianty prowadzenia procesu destylacji membranowej: A – bezpośrednia kontaktowa, B – bezpośrednia kontaktowa z płytą chłodzącą, C – ze szczeliną gazową, D – próżniowa, E – z gazem wnoszącym

W propozycji nomenklatury procesów membranowych z roku 1996, rekomendowanej przez IUPAC, destylację membranową określono jako: *Proces destylacyjny, w którym faza ciekła i gazowa jest rozdzielona przez porowatą membranę, której pory nie są zwilżone przez fazę ciekłą. Ze względu na różnorodność wariantów procesu MD trudno jest jednak podać ścisłą definicję procesu. Z dobrym przybliżeniem można stwierdzić, że jest to proces, w którym lotne składniki roztworu dyfundują przez membranę pod wpływem różnicy stężeń tych składników w fazie gazowej wypełniającej pory membrany.*

## 2.1. WARIANTY PROCESU

### Bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa

Najczęściej realizowanym sposobem prowadzenia destylacji membranowej jest układ, przedstawiony schematycznie na rys. 3, w którym hydrofobowa membrana oddziela gorący roztwór zasilający od zimnego destylatu. W trakcie prowadzenia procesu pory membrany



Rys. 3. Bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa

wypełnione są gazem, z reguły powietrzem. Przepływająca przez moduł nadawa oraz otrzymywany destylat nie mogą powodować zwilżenia użytych w procesie membran. Do opisu tego wariantu stosowana jest nazwa *Direct Contact Membrane Distillation (DCMD)*. W literaturze z reguły używana jest skrócona nazwa *Membrane Distillation (MD)*. Powoduje to szereg nieporozumień nomenklaturowych, gdyż należy pamiętać, że jest to również ogólna nazwa dla wszystkich wariantów prowadzenia procesu. W roku 1967 Weyl jako jeden z pierwszych opisał sposób prowadzenia procesu oraz budowę modułów membranowych stosowanych w tym wariantcie. Przebieg transportu masy przez membranę w bezpośredniej kontaktowej MD można

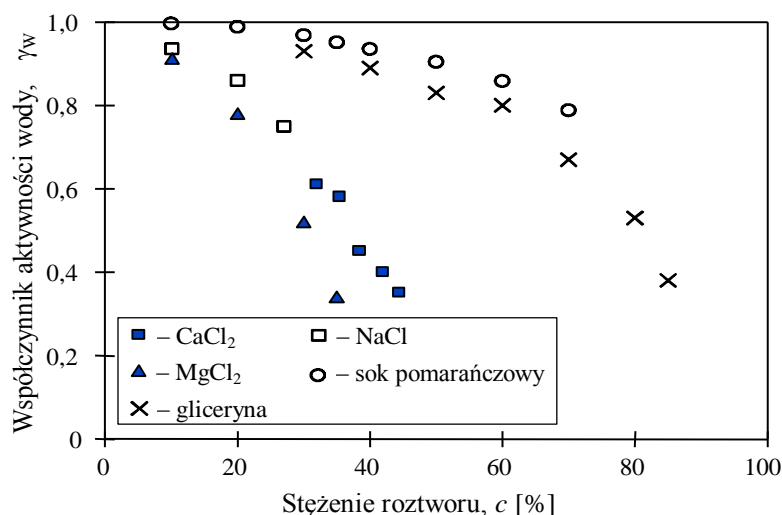
podzielić na trzy etapy:

- lotne składniki roztworu zasilającego przechodzą z cieczy do fazy gazowej wypełniającej pory membrany i nad powierzchnią cieczy ustala się skład równowagowy ( $p_N$ ), wynikający z temperatury oraz składu roztworu w warstwie przymembranowej ( $T_1, c_1$ );
- wydzielone z roztworu cząsteczki dyfundują przez gaz wypełniający pory w kierunku przeciwległej powierzchni membrany, gdzie występuje niższe ciśnienie cząstkowe tych składników –  $p_D = f(T_2, c_2)$ ;
- dyfundujące składniki kondensują w strumieniu zimnego destylatu, przepływającego po drugiej stronie membrany.

Uzyskiwany w bezpośredniej kontaktowej MD permeat może przepływać przez moduł w dwojaki sposób. W pierwszym rozwiązaniu część wypływającego z modułu destylatu jest ochładzana w zewnętrznym wymienniku ciepła, po czym zimny destylat powraca do modułu (rys. 2A). W tym układzie, przepływający w danej chwili przez pory membrany permeat miesza się w kanale destylatu z permeatem otrzymanym wcześniej. W drugim rozwiązaniu przepływająca przez membranę para jest skraplana i chłodzona wewnątrz modułu oraz jest odbierana z niego w całości (rys. 2B).

## Osmotyczna destylacja membranowa

Osmotyczna destylacja membranowa (OMD) jest podobna do bezpośredniej kontaktowej MD, zarówno pod względem mechanizmu transportu masy oraz konstrukcji modułów. Podstawowa różnica pomiędzy tymi wariantami wynika z faktu, że w osmotycznej MD temperatura roztworu zasilającego jest zbliżona do temperatury roztworu przepływającego po drugiej stronie membrany. W tym przypadku gradient prężności pary przez membranę uzyskano przepuszczając po stronie destylatu roztwory (tzw. osmotyczne), które charakteryzują się małymi wartościami współczynnika aktywności wody (niska prężność pary). Jako roztwory osmotyczne wykorzystano stężone roztwory soli ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) oraz niektóre ciecze organiczne (gliceryna, poliglikole). Przedstawione na rys. 4 dane wskazują, że nawet niewielkie rozcieńczenie roztworu osmotycznego powoduje szybki wzrost aktywności wody, czyli zmniejszenie siły napędowej transportu masy. Stąd, aby efektywnie zatężyć roztwory (na przykład sok pomarańczowy), instalacja musi być połączona z układem do zatężania roztworu osmotycznego.



Rys. 4. Zmiany współczynnika aktywności wody w zależności od stężenia roztworu

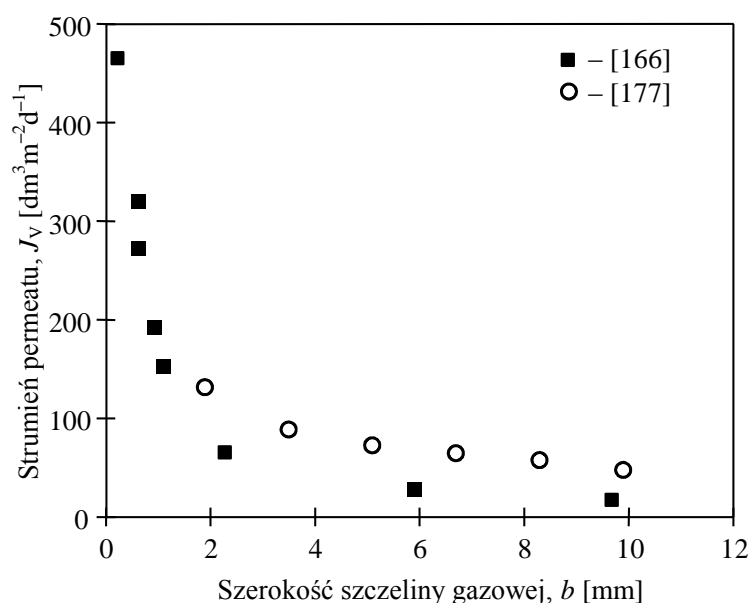
W przypadku, gdy inne składniki niż woda są wydzielane z nadawy (np. etanol), to czystą wodę można zastosować jako czynnik pochłaniający. Niezależnie jednak od rodzaju cieczy przepływającej po stronie destylatu, wydajność osmotycznej MD jest ponad 50 razy mniejsza od wydajności uzyskiwanych w wariacie bezpośredniej kontaktowej MD. Niektórzy autorzy, w celu zwiększenia wartości siły napędowej transportu masy, proponują temperaturę roztworu zatężanego utrzymywać o kilka stopni powyżej temperatury roztworu osmotycznego. Generalnie jednak, proces osmotycznej destylacji membranowej jest prowadzony w niskich temperaturach (283 – 313 K). Pozwala to zastosować go do zatężaniu wodnych roztworów substancji wrażliwych na podwyższoną temperaturę, jak soki owocowe lub warzywne.

Szereg autorów uważa osmotyczną destylację membranową za proces odmienny od destylacji membranowej. Z tego względu, zgodna z historią rozwoju nomenklatury procesu MD, nazwa *Osmotic Membrane Distillation* (OMD) jest stosowana rzadko. Częściej używane są inne nazwy: *Osmotic Distillation*, *Osmotic Evaporation*, *Gas Membrane Extraction*, *Isothermal Membrane Distillation* oraz *Membrane Osmotic Distillation*. Powyższa

różnorodność nazw wynika z faktu, że autorzy tych prac często kojarzą nazwę destylacja membranowa jedynie z bezpośrednią kontaktową MD. Tłumaczą to faktem, że w osmotycznej destylacji membranowej różnica prężności pary przez membranę wynika głównie z różnicy stężeń a w bezpośredniej kontaktowej MD z różnicy temperatur. Ponieważ jednak prężność pary zależy zarówno od temperatury jak i stężenia roztworu, to różnica pomiędzy tymi wariantami jest raczej umowna.

### Destylacja membranowa ze szczeliną gazową

Wariant ten różni się od bezpośredniej kontaktowej MD tym, że powierzchnię skraplania permeatu oddzielono od membrany dodatkową warstwą gazu – rys. 2C. Skroplony permeat wypływa z pionowo ustawionego modułu w sposób naturalny. Praca Y. Henderyckxa z roku 1967 jest pierwszą prezentacją tego rozwiązania. Moduły w tym wariacie posiadają dodatkowy kanał, w którym przepływa ciecz chłodząca powierzchnię skraplania. Do chłodzenia można zastosować roztwór zasilający, co przez wstępne podgrzanie nadawy pozwala częściowo odzyskać ciepło skraplania. Szczelina gazowa najczęściej wypełniona jest powietrzem i dla tego przypadku proces nazywano *Air-Gap Membrane Distillation* (AGMD).



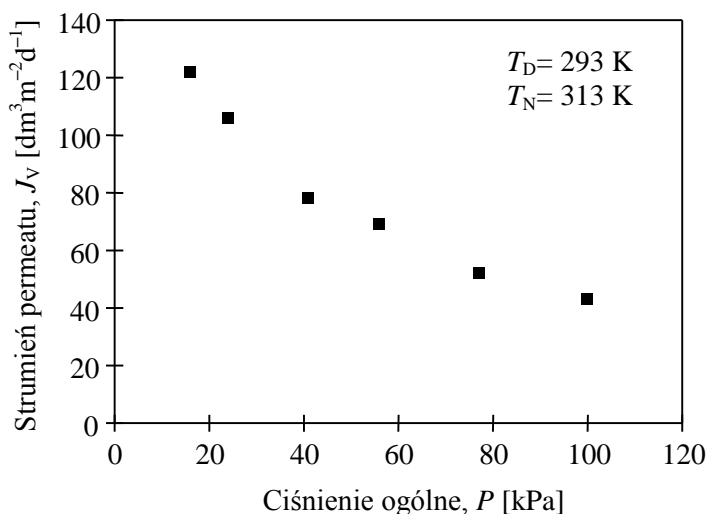
Rys. 5. Wpływ szerokości szczeliny, pomiędzy membraną a płytą chłodzącą, na wydajność modułu

Zastosowanie szczeliny gazowej ogranicza straty ciepła z nadawy do destylatu. Ponadto zabezpiecza ona membranę przed zwilżeniem otrzywanym destylatem, w którym stężenie związków organicznych może być kilkanaście razy większe niż w nadawie. Skład uzyskiwanego w tym wariacie destylatu zależy nie tylko od równowagi ciecz – para ale również od rodzaju gazu wypełniającego szczelinę. Wraz ze wzrostem masy molowej gazu w szczelinie rosną różnice pomiędzy szybkością dyfuzji wydzielanej z nadawy pary wodnej a innymi składnikami lotnymi, co pozwala zwiększyć selektywność rozdziału. Wraz ze wzrostem szerokości szczeliny gazowej zmniejsza się wielkość strumienia permeatu – rys. 5. Powoduje to zwiększenie selektywności rozdziału. Zmiany temperatury wody chłodzącej modułu, dla stosowanego w procesie zakresu 283 – 303 K, nie mają dużego wpływu na selektywność rozdziału. Wyjątek stanowią przypadki, w których składniki otrzymanego permeatu charakteryzują się dużą zmiennością prężności pary w niskich temperaturach .



## Niskociśnieniowa destylacja membranowa

W tym wariantcie membrana rozdziela różniące się temperaturą roztwory, podobnie jak w bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej, ale strumienie nadawy i destylatu



Rys. 6. Zależność strumienia permeatu w niskociśnieniowej MD od ciśnienia ogólnego w układzie

przeływają w obiegach zamkniętych, odizolowanych od otoczenia. Dodatkowo, zbiorniki nadawy i destylatu połączone są z pompą próżniową, co pozwala obniżyć ciśnienie ogólne w układzie. Tak prowadzony proces nazwano *Low Pressure Membrane Distillation* (LPMD). Obniżenie po obydwu stronach membrany ciśnienia ogólnego powoduje zmniejszenie stężenia gazu wypełniającego pory membrany, przez co zmniejszają się opory dyfuzji pary przez membranę i w konsekwencji znacznie wzrasta otrzymany strumień permeatu – rys 6. Korzyści wynikające z zastosowania tego wariantu procesu maleją jednak wraz ze zbliżaniem się temperatury nadawy do temperatury jej wrzenia, gdyż w tych warunkach znacznie wzrasta prężność cząstkowa pary, co powoduje zmniejszenie stężenia pozostałych gazów obecnych w porach. W tej sytuacji, ze względu na niskie stężenia gazów obojętnych wypełniających pory membrany, dalsze zmniejszenia ich stężenia przez obniżanie ciśnienia ogólnego w układzie nie przynosi już znaczących efektów.

## Próżniowa destylacja membranowa

Prawie całkowite usunięcie gazów z porów membrany uzyskuje się utrzymując po jej drugiej stronie próżnię (rys. 2D). Ten wariant prowadzenia procesu nazwano próżniową destylacją membranową (*Vacuum Membrane Distillation* – VMD). W tym przypadku, siłą napędową transportu masy jest różnica ciśnień pomiędzy ciśnieniem pary nad powierzchnią nadawy ( $P_N \approx p_N$ ) a próżnią po drugiej stronie membrany. Wartość stosowanego ciśnienia procesowego (próżni) jest z reguły 10 – 30% niższa od prężności pary w temperaturze jej kondensacji. W tych warunkach ciśnienie cząstkowe wydzielanych składników po stronie destylatu jest niższe od ciśnienia ich pary nasyconej, stąd skraplanie permeatu odbywa się w dodatkowych urządzeniach, poza modułem. Często w tym celu stosuje się wymrażanie ciekłym azotem, co znacznie podnosi koszty procesu. Z tego względu należałoby preferować aplikacje nie wymagające kondensacji uzyskiwanego permeatu. Wydajność procesu wzrasta wraz z temperaturą roztworu zasilającego, ale w niektórych aplikacjach można zrezygnować z podgrzewania nadawy – na przykład przy usuwaniu związków lotnych z wody. Wartość przepuszczalności membran (obecnie stosowanych w procesie) nie odgrywa kluczowej roli w transporcie masy. Główny opór transportu masy zlokalizowany jest w fazie ciekłej i

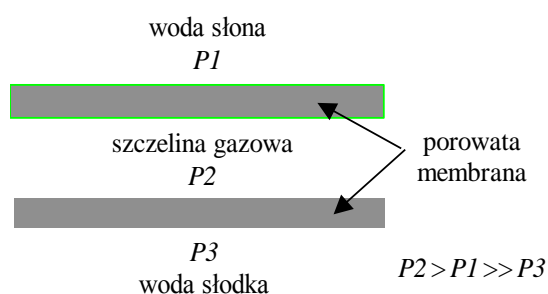
o przebiegu próżniowej destylacji membranowej decydują zjawiska polaryzacyjne, zasadniczo polaryzacja stężeniowa. Wyniki prowadzonych badań wskazują, że przyszłość tego wariantu jest związana głównie z usuwaniem zanieczyszczeń z roztworu zasilającego, na przykład lotnych związków organicznych (VOCs) z wody do picia.

### Destylacja membranowa z gazem wynoszącym

W tym układzie po stronie destylatu zamiast cieczy przepływa gaz, najczęściej powietrze, który przepływając wzdłuż membrany nasycy się dyfundującymi przez nią składnikami. Ze względu na rolę przepływającego przez moduł gazu wariant ten nazwano *Sweeping Gas Membrane Distillation* (SGMD). Proces ten można także prowadzić bez podgrzewania roztworu zasilającego, co z powodzeniem zastosowano do usuwania lotnych zanieczyszczeń z wody. Ciśnienie tłoczenia gazu przez moduł nie może przewyższać ciśnienia tłoczenia nadawy, w przeciwnym przypadku wystąpi barbotaż gazu do nadawy. Odzyskiwanie dyfundujących przez pory membrany składników odbywa się poza modulem membranowym. W przypadku prowadzenia skraplania składników należy zastosować recyrkulację gazu nośnego. Przy jednokrotnym przepływie gazu przez moduł w układzie występują straty permeatu, w ilości koniecznej do nasycenia gazu w temperaturze kondensacji pary.

### Wysokociśnieniowa destylacja membranowa

W roku 1881 J. H. Poynting zaobserwował, że przy stałej temperaturze układu ciśnienie pary nasyconej wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia wywieranego na ciecz przez gaz obojętny. Jeżeli w fazie gazowej powstanie gradient ciśnienia, to para będzie dyfundować od powierzchni cieczy do znajdującej się pod niższym ciśnieniem powierzchni kondensacji. Wykorzystując tę obserwację D. C. Hassler na początku lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku przedstawił aparat do destylacji wody, którego konstrukcję opatentował kilka lat później. Ideę aparatu przedstawia rys. 7. W aparacie występują dwie porowate membrany oddzielone od siebie szczeliną gazową, która jest wypełniona drobnoziarnistym materiałem hydrofobowym. Ciśnienie powietrza wypełniającego szczelinę ( $P_2$ ) jest nieco wyższe od ciśnienia



Rys. 7. Schemat wysokociśnieniowej destylacji membranowej

wywieranego na odsalaną wodę ( $P_1$ ), co zapobiega wplynięciu słonej wody do wnętrza porów oddzielającej ją membrany. W wyniku tego powierzchnia odparowania znajduje się na granicy faz roztwór/membrana i nie ma problemów z zatykaniem porów przez wydzielającą się sól. W membranie oddzielającej szczelinę od otrzymywanego destylatu występuje znaczny gradient ciśnienia, przynajmniej 2,5 MPa. Uzyskiwana dla takiej różnicy ciśnień wydajność aparatu wynosiła jednak zaledwie  $1 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , co

3 MPa jest niewielki. Ponadto, konieczność utrzymywania wysokiego ciśnienia w szczelinie gazowej komplikuje konstrukcję modułu i stwarza problemy przy powiększaniu skali instalacji. Wady te spowodowały, że powyższy wariant MD jak dotychczas ma jedynie znaczenie historyczne.

### **Sorpcyjna destylacja membranowa**

Rozwój aplikacji procesu MD sprawił, że nie zawsze dla wszystkich wydzielanych składników proces separacji opiera się na zasadzie odparowania i kondensacji. Przykładem jest rozdział roztworów, w których temperatura krytyczna przynajmniej jednego z wydzielanych składników jest niższa od temperatury prowadzenia procesu MD. Taki składnik nie może kondensować w module, a jedynie jest pochłaniany w cieczy (absorpcja). Równowaga absorpcyjna (ciecz – gaz) jest szczególnym przypadkiem równowagi destylacyjnej (ciecz – para). Rozróżnianie tych równowag prowadzi się głównie ze względów metodycznych i praktycznych. Dla destylacji membranowej nie ma większego znaczenia jaki rodzaj równowagi występuje. Z tego też względu dla przypadków MD, w których występuje desorpcja i absorpcja nie stosuje się odmiennych nazw, przyporządkowując je do znanych wariantów procesu. Najczęściej będą nimi bezpośrednia kontaktowa MD (rozdzielanie roztworów HCl) lub próżniowa MD (usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody). Istnieje jednak pewien rodzaj aplikacji, w których rozdzielany roztwór i ciecz absorbująca mają zbliżoną temperaturę (podobnie jak w osmotycznej MD). W tym przypadku gradient stężenia w fazie gazowej dla przenoszonego przez pory membrany składnika uzyskuje się przez jego selektywną absorpcję w cieczy, z którą reaguje tworząc nielotny produkt. Przykładem takiego rozwiązania jest desorpcja amoniaku z wody, który następnie jest absorbowany w przepływającym po drugiej stronie membrany roztworze  $H_2SO_4$ , w wyniku reakcji powstaje  $(NH_4)_2SO_4$ . W tym układzie na wartość siły napędowej transportu masy zasadniczy wpływ ma przebieg procesu desorpcji i absorpcji, stąd wariant ten można z powodzeniem nazwać sorpcyjną destylacją membranową (*Sorption Membrane Distillation – SMD*). Uściśliłoby to stosowane dotychczas w literaturze określenia jak proces desorpcyjno–absorpcyjny czy absorpcja membranowa. Szczególnie tą ostatnią nazwę należy zarezerwować dla układów membranowych (absorberów membranowych), w których absorpcję wykorzystuje się do oczyszczania gazów lub ich rozpuszczania w cieczy.

### **3. TRANSPORT MASY PRZEZ MEMBRANĘ**

W procesie destylacji membranowej transport masy odbywa się przez wypełnione fazą gazową pory membrany. W transporcie tym uczestniczą wszystkie składniki, które z roztworu zasilającego mogą przejść do fazy gazowej. W zależności od składu nadawy razem z parą wodną przez membranę przenoszone mogą być pary alkoholi, kwasów oraz desorbujące z nadawy gazy. Mechanizm transportu uzależniony jest od wariantu realizacji procesu MD oraz parametrów użytej membrany, głównie średnicy porów.

Wielkość uzyskiwanego strumienia permeatu zależy od przepuszczalności ( $L_m$ ) użytej membrany oraz wartości siły napędowej ( $\Delta II$ ) wywołującej transport masy przez pory membrany. Zależność tą opisuje następujące wyrażenie:

$$J = L_m \Delta II \quad (4)$$

Siłą napędową w procesie MD jest różnica stężeń (ciśnień cząstkowych) w fazie gazowej lotnych składników roztworu zasilającego. Właściwości hydrofobowe materiału membrany sprawiają, że roztwór zasilający jedynie opływa membranę, bez jej zwilżania. W tych warunkach powierzchnia cieczy graniczy u wejścia porów z wypełniającą je fazą gazową. Skład fazy gazowej nad powierzchnią cieczy zależy od jej temperatury i składu. Wskutek zjawisk polaryzacyjnych zarówno temperatura jak i stężenie składników roztworu na powierzchni rozdziału ciecz/membrana różni się od ich wartości mierzonych w rdzeniu strumienia. Z tego względu przy wyznaczaniu rzeczywistej wartości siły napędowej należy uwzględnić parametry warstwy przymembranowej.

Rozwój sposobów realizacji procesu MD i jego możliwości aplikacyjnych sprawił, że określenie wielkości mających wpływ na wartość siły napędowej transportu masy w procesie jest utrudnione. Często za siłę napędową podawane są wielkości, które mają jedynie duży wpływ na wartość  $\Delta II$ , np. różnica temperatur w bezpośredniej kontaktowej MD czy różnica aktywności w osmotycznej MD. Pominięcie wielkości mających mniejszy wpływ na wartość  $\Delta II$  (np. burzliwości przepływu roztworów) powoduje, że współczynnik  $L_m$  staje się zależny od parametrów prowadzenia procesu.

### 3.1. SIŁA NAPĘDOWA TRANSPORTU MASY

W destylacji membranowej, podobnie jak w innych technikach membranowych, transport składników nadawy w membranie wywołany jest różnicą ich potencjałów chemicznych ( $\Delta\mu$ ) przez membranę. Wartość potencjału chemicznego zależy od temperatury, ciśnienia oraz składu i stężenia składników roztworu. W zależności od wariantu MD wpływ tych czynników na wartość  $\Delta\mu$  jest różny i niejednokrotnie część z nich można pominąć. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu coraz większą rolę odgrywają siły wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami danego składnika lub cząsteczkami różnych składników. Siły te powodują, że potencjał chemiczny roztworu rzeczywistego różni się od potencjału roztworu doskonałego. Istniejącą różnicę ujęto poprzez wprowadzenie aktywności składnika (1907, G. N. Lewis). W procesach z przemianą fazową do opisu aktywności stosuje się zarówno współczynnik aktywności  $\gamma$ , jak i współczynnik aktywności ciśnieniowej  $\phi$  :

$$a_i = x_i \gamma_i \quad \text{oraz} \quad a_{pi} = p_i \phi_i \quad (5)$$

W roztworze rzeczywistym tak wyrażona aktywność  $a_i$  zastępuje ułamek molowy  $i$ -tego składnika mieszaniny, natomiast aktywność  $a_{pi}$  (ciśnieniowa) zastępuje ciśnienie cząstkowe. Pojęcie aktywności pozwala różnicę potencjału chemicznego składnika w dwóch różnych stanach układu wyrazić w postaci:

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_i^2 - \Delta\mu_i^1 = RT \ln \frac{a_{pi}^2}{a_{pi}^1} = RT \ln \frac{a_i^2}{a_i^1} \quad (6)$$

stąd:

$$\frac{a_{pi}^2}{a_{pi}^1} = \frac{a_i^2}{a_i^1} \quad (7)$$

Gdy za stan (1) przyjmujemy stan czystej substancji to  $a_{pi}^1 = a_{pi}^0$  oraz  $a_i^1 = a_i^0 = 1$  i wówczas:

$$a_i = \frac{a_{pi}}{a_{pi}^0} \quad \text{lub} \quad a_{pi} = a_{pi}^0 a_i \quad (8)$$

gdzie  $a_{pi}^0$  jest aktywnością pary nasyconej nad czystym składnikiem – dla przypadku, gdy ciśnienie ogólne układu jest równe prężności pary nasyconej ( $p_i^0$ ). Dla wyższych ciśnień należy uwzględnić wpływ ciśnienia na wartość współczynnika aktywności, wprowadzając do równania (8) poprawkę Poyntinga –  $\varphi(P)$ :

$$a_{pi} = a_{pi}^0 \varphi(P) a_i \quad (9)$$

Zakładając, że objętość molowa ( $V$ ) idealnego oraz czystego gazu jest taka sama (czyli  $V_i^d - V_i^{0,G} = 0$ ) oraz ciecz jest nieściśliwa ( $V_i^{0,C} = \text{const}$ ) poprawkę Poyntinga wyraża się wzorem:

$$\varphi(P) = \frac{V_i^{0,C} (P - p_i^0)}{RT} \quad (10)$$

Ze względu na małą wartość  $V^{0,C}$  w porównaniu z wartością iloczynu  $RT$  poprawka Poyntinga odgrywa rolę tylko dla dużych ciśnień ( $P > 3$  MPa). Stąd dla procesu MD, gdzie ciśnienie  $P \approx 0,1$  MPa, można przyjąć  $\varphi(P) = 1$  i w efekcie stosować równanie (8). Wykorzystując współczynnik aktywności ciśnieniowej, równanie to można zapisać w postaci:

$$p_i \phi_i = p_i^0 \phi_i^0 a_i \quad (11)$$

Jeżeli ciśnienie pary nasyconej zarówno nad czystym składnikiem jak i nad roztworem nie jest zbyt duże (nie przekracza 0,1 MPa), to odchylenia fazy gazowej od stanu doskonałego można pominąć. Pozwala to przyjąć, że  $\phi_i = \phi_i^0$  i wówczas otrzymujemy często stosowaną zależność:

$$p_i(x, T) = p_i^0(T) a_i(x) = p_i^0(T) x_i \gamma_i \quad (12)$$

Zgodnie z definicją MD opracowaną przez Europejskie Towarzystwo Membranowe siłę napędową procesu wyraża się różnicą prężności pary:

$$\Delta\Pi = \Delta p = p_N^0 a_N - p_D^0 a_D = p_N^0 x_N \gamma_N - p_D^0 x_D \gamma_D \quad (13)$$

Powyższe równanie pozwala wyznaczyć wielkość siły napędowej transportu masy dla różnych wariantów prowadzenia MD. W zależności od rodzaju aplikacji i stosowanego wariantu zapis równania (13) można uprościć. W przypadku odsalania wody metodą bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej można przyjąć, że nadawa jest roztworem rozcieńczonym ( $\gamma_N = 1$ ) a otrzymywany destylat jest czystą wodą ( $a_D = 1$ ), stąd:

$$\Delta\Pi = p_N^0 x_N - p_D^0 \quad (14)$$

W tym przypadku zapis prężności pary nad nadawą przedstawia znane prawo Raoult'a:

$$p_N(T) = p_N^0(T) x_N = p_N^0(T) (1 - x_N^S) \quad (15)$$

Z równania (13) wynika, że gdy temperatura nadawy zbliży się do temperatury destylatu (wówczas  $p_N^0 \approx p_D^0$ ) to wskutek większego stężenia nadawy ( $a_N < a_D$ ) może nastąpić odwrócenie strumienia, czyli przepływ pary z destylatu do nadawy, co zaobserwowano w szeregu pracach. Zachowanie kierunku przepływu pary z nadawy do destylatu, w przypadku gdy ich temperatury są podobne, uzyskuje się zmniejszając aktywność wody w destylacie. W tym celu w wariacie osmotycznej MD po stronie destylatu stosuje się roztwory osmotyczne. Szereg autorów uważa osmotyczną destylację membranową za proces odmienny od destylacji membranowej, gdyż według nich ma on inną siłę napędową, to jest różnicę aktywności –  $\Delta a$ . W rzeczywistości odmiennosc siły napędowej jest pozorna, wynika ona jedynie z zastosowanych uproszczeń i przekształceń matematycznych równania (13). Zapis siły napędowej dla wariantu osmotycznej MD można uzyskać z tego równania przyjmując, że dla  $T_N = T_D$  mamy  $p_N^0 = p_D^0$ :

$$\Delta\Pi = p^0(T_m)(a_N - a_D) = p^0(T_m)\Delta a \quad (16)$$

Wartość siły napędowej w tym wariacie zależy więc nie tylko od  $\Delta a$ , ale również od temperatury membrany. Ponadto, równanie (16) opisuje warunek graniczny, możliwy do uzyskania jedynie w małych termostatowanych aparatach laboratoryjnych. W rzeczywistych układach przepływowych, ze względu na gradient temperatury przez membranę nie można przyjąć, że  $p_N^0 = p_D^0$  i do wyznaczenia siły napędowej w osmotycznej destylacji membranowej należy stosować równanie (13) – czyli podobnie jak dla przypadku bezpośredniej kontaktowej MD.

### 3.2. RÓWNANIA TRANSPORTU MASY

Do opisu przepływu masy przez membrany w procesie MD najczęściej stosowane są klasyczne modele transportu gazu przez materiały porowate, jak dyfuzja cząsteczkowa lub Knudsen'a oraz przepływ konwekcyjny (model Poiseuille'a). Strumień masy transportowany przez membranę w MD opisuje równanie:

$$J = \sum J_i = \sum L_{mi}(p_{Ni} - p_{Di}) \quad (17)$$

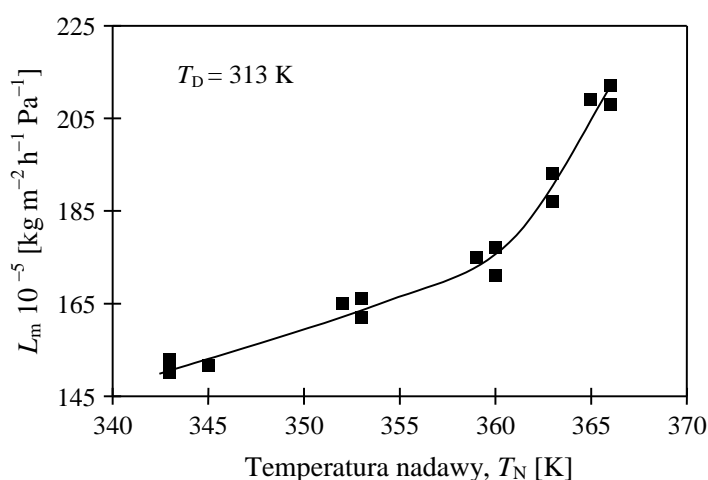
które dla transportu przez membranę jedynie pary wodnej przyjmuje postać:

$$J = L_m(p_N - p_D) \quad (18)$$

Forma opisu przepuszczalności membrany zależy od przyjętego mechanizmu transportu. Dla dyfuzji cząsteczkowej z reguły stosuje się równanie:

$$L_m^D = \frac{1}{y_A} \frac{\varepsilon}{\chi s} \frac{D_{W,A} M_W}{R T_m} \quad (19)$$

w którym, oprócz parametrów opisujących membranę ( $\varepsilon$ ,  $\chi$ ,  $s$ ,  $T_m$ ), uwzględnia się również stężenie gazu (najczęściej powietrza) w porach membrany ( $y_A$ ). Wraz ze wzrostem temperatury nadawy rośnie stężenie pary w porach, a maleje wartość  $y_A$ . Powoduje to redukcję oporów transportu pary i w konsekwencji wzrastają wartość współczynnika  $L_m$  – rys. 8.



Rys. 8. Wpływ temperatury nadawy na wartość przepuszczalności membrany

W przypadku destylacji membranowej mieszanin, w których tylko woda jest składnikiem lotnym, zawartość gazu w porach membrany można określić za pomocą prężności pary korzystając z zależności:

$$y_A = \frac{p_{A,\text{in}}}{P} = \frac{1}{P} \frac{p_N - p_D}{\ln \frac{P - p_D}{P - p_N}} \quad (20)$$

Z równań (18 – 20) otrzymuje się równanie, które jest często stosowane w MD do opisu transportu pary wodnej przez membranę:

$$J = \frac{\varepsilon}{\chi s} \frac{M_W}{R T_m} D_{W,A} P \ln \frac{P - p_D}{P - p_N} \quad (21)$$

Wartość członu  $\varepsilon/\chi s$  obarczona jest pewnym błędem spowodowanym trudnościami z dokładnym pomiarem wielkości poszczególnych parametrów, w szczególności współczynnika krętości porów. Prężność pary nad cieczą ( $p_N$ ,  $p_D$ ) wyznaczana jest często przy pomocy równania Antoine'a.

Gdy średnia droga swobodna cząsteczek dyfundujących przez membranę jest mniejsza od średnicy jej porów, to wówczas szybkość transportu jest limitowana przez częstość zderzeń cząsteczek ze ściankami porów – dyfuzja Knudsena. W tym przypadku wartość współczynnika dyfuzji zależy od średnicy porów w membranie ( $d_p$ ):

$$D_K = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8RT_m}{\pi M_W}} \quad (22)$$

Przepuszczalność pary przez membranę, w której dominuje dyfuzja Knudsena, opisuje równanie:

$$L_m^K = \frac{\varepsilon}{\chi s} \frac{D_K M_W}{RT_m} = \frac{\varepsilon d_p}{3\chi s} \sqrt{\frac{8M_W}{\pi RT_m}} \quad (23)$$

Średnia droga swobodna cząsteczek pary wodnej jest porównywalna ze średnicami porów membran stosowanych w MD. Z tego względu, w opisie transportu pary przez membranę uwzględnia się zarówno dyfuzję cząsteczkową jak i Knudsena:

$$\frac{1}{L_m} = \frac{1}{L_m^D} + \frac{1}{L_m^K} \quad (24)$$

Powyższy model pozwolił uzyskać dużą zgodność wartości obliczonych z danymi doświadczalnymi, uzyskanymi dla membrany z porami o średnicy 0,2  $\mu\text{m}$ . Dla większych porów, o średnicy 0,45  $\mu\text{m}$ , rozbieżność wyników była jednak już znacząca. W membranach o średnicy porów równej 0,1  $\mu\text{m}$  udział dyfuzji Knudsena w transporcie masy wyznaczono na poziomie 40%.

W przypadku MD ze szczeliną gazową stosowane przy budowie modułów szerokości szczeliny są zdecydowanie większe od grubości membrany. Z tego względu w tym wariancie dominuje dyfuzja cząsteczkowa, a strumień masy opisuje się równaniem:

$$J = \frac{\varepsilon}{(\chi s + b)} \frac{M_W}{RT_m} D_{W,A} P \ln \frac{P - p_D}{P - p_N} \quad (25)$$

gdzie  $b$  jest szerokością szczeliny gazowej, a wielkość  $p_D$  wyznacza się dla warunków panujących przy powierzchni skraplania. Wartość iloczynu ( $\chi s$ ) jest zdecydowanie mniejsza od wartości  $b$ , stąd iloczyn ten jest często pomijany w zapisie równania (25).

Obniżenie ciśnienia po stronie destylatu powoduje usunięcie z porów membrany gazów inertnych i wówczas mechanizm transportu, dla membran o dużych promieniach porów, zmienia swój charakter z dyfuzyjnego na konwekcyjny. Współczynnik  $L_m$  w tym przypadku zapisuje się w postaci:

$$L_m^P = \frac{\varepsilon d_p^2}{2\chi s \eta} \frac{M_W P_m}{RT_m} \quad (26)$$

w którym uwzględnia się lepkość pary ( $\eta$ ). Zmniejszenie ciśnienia powoduje również wzrost wielkości średniej drogi swobodnej cząstek pary. W temperaturze 303 K dla pary wodnej



wynosi ona 2,1  $\mu\text{m}$  przy ciśnieniu 7 kPa i 14,7  $\mu\text{m}$  przy ciśnieniu 1 kPa. Z tego względu w próżniowej MD (membrany o  $d_p = 0,01 - 0,45 \mu\text{m}$ ) dominuje dyfuzja Knudsena a strumień permeatu często w tym wariancie opisuje się uproszczonym równaniem:

$$J = K_m \sqrt{M} \Delta P \quad (27)$$

W procesie MD zasadniczy wpływ na wielkość transportu masy przez pory membrany ma temperatura w warstwach przymembranowych ( $T_1$ ,  $T_2$ ). Ponieważ stężenie składników lotnych w fazie gazowej wzrasta wykładniczo wraz ze wzrostem temperatury roztworu, to wzrost  $T_1$  i obniżenie  $T_2$  powoduje znaczne zwiększenie siły napędowej transportu masy. Ponadto, wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się lepkość oraz wzrasta szybkość dyfuzji. Powoduje to zmniejszenie oporów transportu masy zarówno w fazie ciekłej jak i gazowej. Zależność współczynnika dyfuzji pary od temperatury membrany przedstawia równanie:

$$D_{W,A} = D_{W,A}^0 \left( \frac{T_m}{T^0} \right)^B \quad (28)$$

w którym najczęściej stosowana, przez autorów powyższych prac, wartość wykładnika B jest równa 1,75. W przypadku dyfuzji Knudsena współczynnik  $L_m$  jest proporcjonalny do odwrotności z  $\sqrt{T_m}$ .

Dyfuzyjny charakter transportu w MD wpływa na selektywność rozdziału lotnych składników mieszaniny. Współczynnik wzbogacenia ( $\beta$ ) zależy od rodzaju dyfuzji, dla dyfuzji Knudsena wyraża go zależność:

$$\beta_K = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (29)$$

a dla dyfuzji cząsteczkowej:

$$\beta_D = \sqrt{\frac{M_2(M_1 + M_G)}{M_1(M_2 + M_G)}} \quad (30)$$

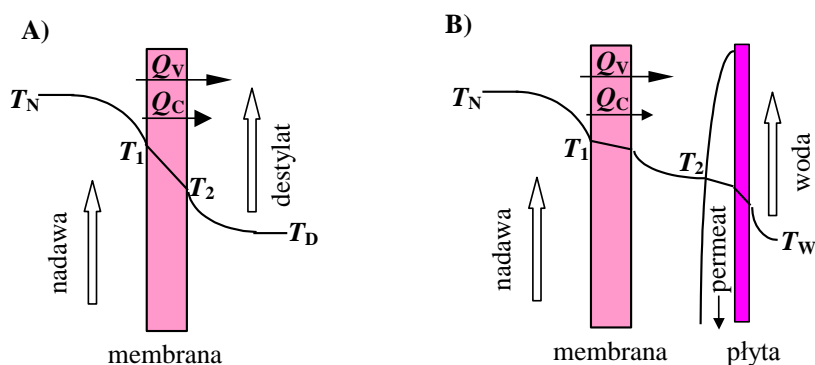
Z ostatniego równania wynika, że współczynnik  $\beta$  zależy również od masy molowej gazu ( $M_G$ ) wypełniającego szczelinę dyfuzyjną. Zależność ta została potwierdzona doświadczalnie podczas badań zateżnienia roztworów kwasu mrówkowego metodą destylacji membranowej ze szczeliną gazową. Wykładnicza zależność współczynnika dyfuzji od temperatury powoduje, że jej wzrost zwiększa selektywność rozdziału dyfundujących przez warstwę gazu składników. Wielkość strumienia permeatu zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości szczeliny gazowej, co również wpływa na wzrost selektywności rozdziału.

#### 4. TRANSPORT CIEPŁA W MODUŁACH MD

Odparowanie roztworu zasilającego wymaga dostarczenia niezbędnej do tego energii, stąd w modułach do destylacji membranowej oprócz transportu masy występuje wymiana ciepła. Przebieg tej wymiany uzależniony jest od wariantu procesu oraz od rodzaju aplikacji. W instalacjach do bezpośredniej kontaktowej MD i w układach ze szczeliną gazową (AGMD)

wymagane jest dostarczenie oraz odebranie znacznych ilości ciepła, podczas gdy w modułach do osmotycznej MD panują warunki zbliżone do izotermicznych. W przypadku próżniowej destylacji membranowej lub MD z gazem wynoszącym często wystarcza naturalna energia strumieni zasilających, stąd podgrzewanie nadawy nie jest konieczne, choć jego zastosowanie znacznie zwiększa wydajność tych wariantów.

Odparowanie składników z roztworu zasilającego, a następnie ich kondensacja po drugiej stronie membrany oraz przewodzenie ciepła przez membranę powoduje, że temperatura warstw przymembranowych różni się od temperatury mierzonej w rdzeniu roztworów – rys. 9.



Rys. 9. Rozkład temperatury w warstwach przysięciennych w procesie MD: A – DCMD, B – AGMD

Powstanie gradientu temperatury w kierunku normalnym do powierzchni membrany określa się mianem **polaryzacji temperaturowej**. Wielkość polaryzacji temperaturowej zależy głównie od konstrukcji kanałów modułu membranowego oraz od burzliwości przepływu strumieni.

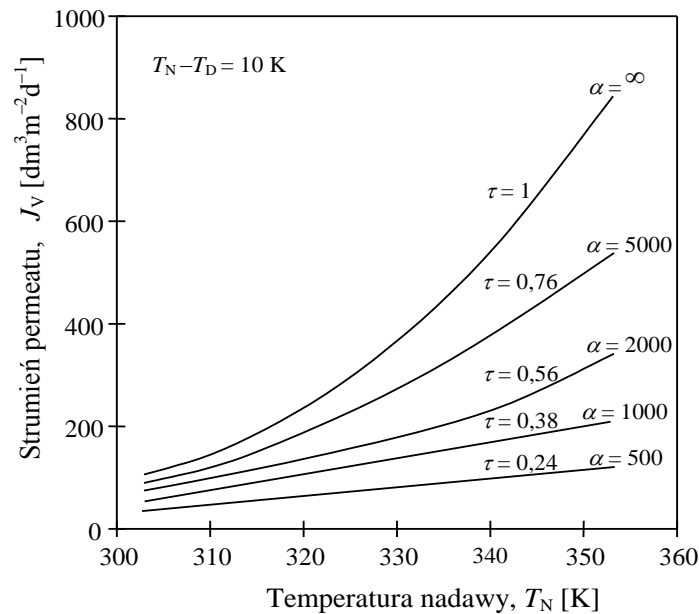
Powstanie gradientów temperatury, przedstawionych na rys. 9, powoduje zmniejszenie wartości siły napędowej procesu. Z tego względu zapewnienie dobrych warunków hydrodynamicznych wewnątrz modułu jest bardzo ważne. Wielkość spadku siły napędowej spowodowanego polaryzacją temperaturową można wyrazić równaniem:

$$f = \frac{P_1 - P_2}{P_N - P_D} \quad (31)$$

Polaryzację temperaturową charakteryzuje współczynnik polaryzacji temperaturowej ( $\tau$ ), który zapisuje się w postaci:

$$\tau = \frac{T_1 - T_2}{T_N - T_D} \quad (32)$$

Wartość tego współczynnika zmienia się w przedziale 0 – 1, gdy  $\tau \rightarrow 0$  to w module występuje wysoka polaryzacja temperaturowa. Współczynnik polaryzacji temperaturowej maleje wraz ze wzrostem stężenia i temperatury roztworu zasilającego, spadkiem jego prędkości przepływu oraz ze wzrostem strumienia permeatu. Dla modułów z intensywnym mieszaniem otrzymano wartość  $\tau$  w zakresie 0,85 – 0,9. Wartość współczynnika  $\tau$  niższą od 0,4 uzyskano w modułach z niekorzystnymi warunkami hydrodynamicznymi przepływu strumieni. Dla niskich wartości  $\tau$  wydajność modułu była mała, pomimo zastosowania wysokiej temperatury nadawy – rys. 10.



Rys. 10. Wpływ temperatury nadawy i wartości współczynnika polaryzacji temperaturowej na strumień permeatu w bezpośredniej kontaktowej MD

Konsekwencją błędnego przyjmowania różnicy  $\Delta T$  za siłę napędową procesu MD jest wykorzystywanie współczynnika  $\tau$  do określenia jak zmniejsza się wielkość siły napędowej procesu  $\Delta II$ . W rzeczywistości obliczone wartości współczynnika  $\tau$  tylko w szczególnych przypadkach są zbliżone do wyznaczonej z równania (31) wartości współczynnika  $f$ . Na różnicę pomiędzy tymi współczynnikami wskazują również dane przedstawione w tabeli 1, obliczone dla prężności pary nad wodą destylowaną.

Tabela 1. Wpływ temperatury warstw przymembranowych na zmiany wartości współczynnika polaryzacji temperaturowej oraz wielkości siły napędowej transportu masy.  $T_N = 363$  K,  $T_D = 293$  K

Nr	$T_1$ [K]	$T_2$ [K]	$\Delta T$ [K]	$\tau$	$p_1$ [Pa]	$p_2$ [Pa]	$\Delta II$ [Pa]	$f$
1	353	313	40	0,57	47382	7377	40005	0,59
2	343	303	40	0,57	31166	4248	26919	0,39

Wskutek wymiany ciepła zmienia się również temperatura strumieni wzdłuż długości modułu, co także jest powodem zmniejszania jego wydajności. Z tego względu, w celu zwiększenia wydajności modułu, należy ograniczać jego długość lub zamontować dodatkowe wewnętrzne powierzchnie wymiany ciepła.

Wymieniane w module MD ciepło ( $Q$ ) składa się z ciepła związanego ze strumieniem przepływającej przez membranę pary ( $Q_V$ ) oraz z ciepła przewodzonego przez membranę ( $Q_C$ ) – pod wpływem istniejącego gradientu temperatury:

$$Q = Q_V + Q_C = J F r + k_m (T_1 - T_2) F \quad (33)$$

gdzie  $r$  to ciepło parowania a  $k_m$  to współczynnik transportu ciepła przez membranę. Współczynnik ten jest wyznaczany z wartości współczynników przewodzenia ciepła przez materiał membrany ( $\lambda_p$ ) i przez gaz wypełniający jej pory ( $\lambda_G$ ):

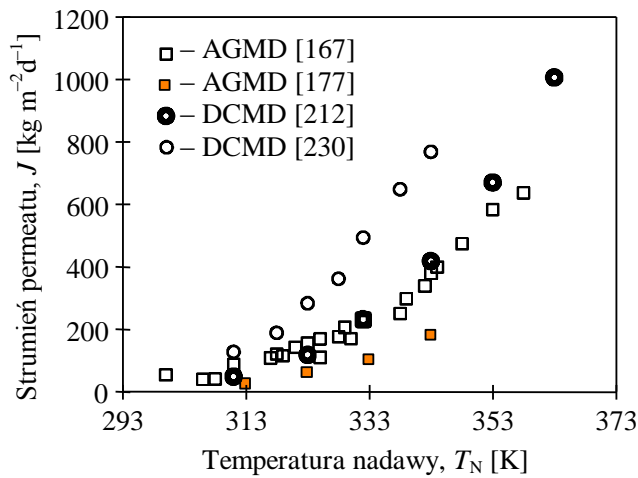
$$\lambda_m = \lambda_G \varepsilon + \lambda_p (1 - \varepsilon) \quad (34)$$

$$k_m = \frac{\lambda_m}{s} \quad (35)$$

Ciepło przewodzone przez membranę ( $Q_C$ ) jest stratą ciepła w MD. Procesowe straty ciepła rosną w warunkach, dla których uzyskuje się małe wartości strumienia permeatu. Ich wartość może przekraczać nawet 80% ilości energii dostarczanej do modułu. Często wielkość strat ciepła wyraża się przez sprawność termiczną modułu:

$$E = \frac{Q_V}{Q} = \frac{Q_V}{Q_V + Q_C} \quad (36)$$

Sprawność termiczna układu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury nadawy i prędkości przepływu strumieni. Dla wartości  $T_N > 353$  K i  $Re > 1000$  (liczba Reynoldsa) uzyskuje się



Rys. 11. Zależność strumienia permeatu od temperatury nadawy w różnych wariantach MD

wydajność procesu około  $0,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , co pozwala otrzymać sprawność termiczną powyżej 0,6. Gdy temperatury procesu są niskie, to strumień permeatu jest relatywnie niewielki (rys. 11) oraz sprawność termiczna rzadko przekracza wartość 0,2. Zwiększenie w tym przypadku wielkości siły napędowej, przez zastosowanie po stronie destylatu roztworu osmotycznego, pozwoliło uzyskać większy strumień permeatu i zwiększyć sprawność termiczną do wartości 0,5.

Ciepło transportowane z nadawy do powierzchni membrany ( $Q_N$ ) i od powierzchni membrany do destylatu ( $Q_D$ ) jest równe, w warunkach ustalonej wymiany ciepła, ilości ciepła przenoszonego wewnątrz membrany:

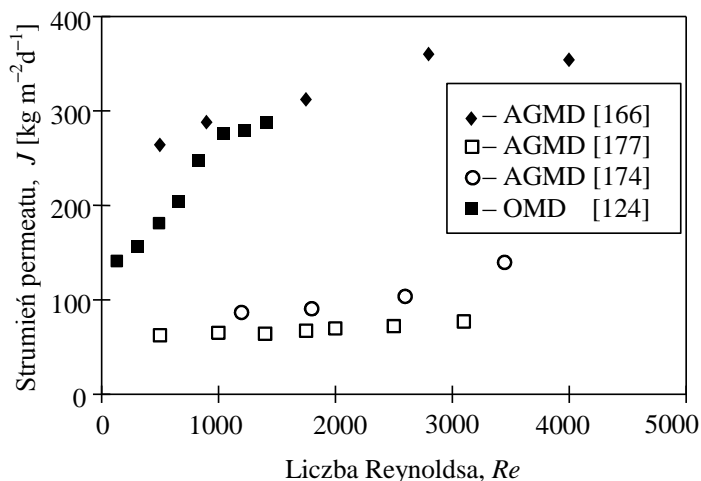
$$Q_N = \alpha_N (T_N - T_1) F = Q_D = \alpha_D (T_2 - T_D) F = Q \quad (37)$$

gdzie  $\alpha$  to współczynnik wnikania ciepła. Z równań (33 – 35 i 37) można uzyskać zależności do wyznaczania wartości temperatur warstw przymembranowych:

$$T_1 = \frac{k_m \left( T_D + \frac{\alpha_N}{\alpha_D} T_N \right) + \alpha_N T_N - J r}{k_m + \alpha_N \left( 1 + \frac{k_m}{\alpha_D} \right)} \quad (38)$$

$$T_2 = \frac{k_m \left( T_N + \frac{\alpha_D}{\alpha_N} T_D \right) + \alpha_D T_D + J r}{k_m + \alpha_D \left( 1 + \frac{k_m}{\alpha_N} \right)} \quad (39)$$

Powyższe równania wskazują, że wartości temperatur  $T_1$  i  $T_2$  w dużym stopniu zależą od



Rys. 12. Zależność strumienia permeatu od wartości liczby  $Re$  dla różnych wariantów MD

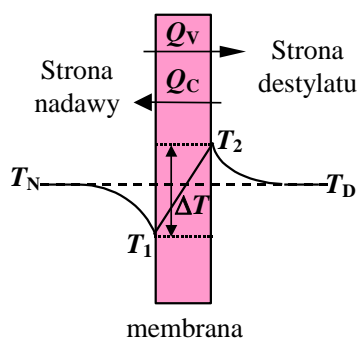
$Re$ ) sprzyja wzrostowi wydajności modułu, zwłaszcza dla przepływu laminarnego – rys. 12.

Wartości współczynników wnikania ciepła często oblicza się z korelacji do wyznaczania liczby Nusselta ( $Nu$ ):

$$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda} = a Re^b Pr^c \left( \frac{d_h}{L} \right)^d \quad (40)$$

gdzie  $Pr$  jest liczbą Prandtla,  $d_h$  średnicą hydrauliczną kanału a  $L$  jego długością. Wartości współczynników w równaniu (40) uzależnione są od burzliwości przepływu i kształtu kanału. Prezentowane w literaturze korelacje do wyznaczania liczby  $Nu$  opracowano najczęściej dla wymienników ciepła. Stąd użycie tych równań do obliczeń modelowych procesu MD wymaga sprawdzenia adekwatności danej korelacji dla zastosowanego typu konstrukcji modułu membranowego.

W osmotycznej destylacji membranowej (OMD) temperatura roztworu zasilającego jest zbliżona do temperatury roztworu przepływającego po stronie destylatu (np. solanki) –

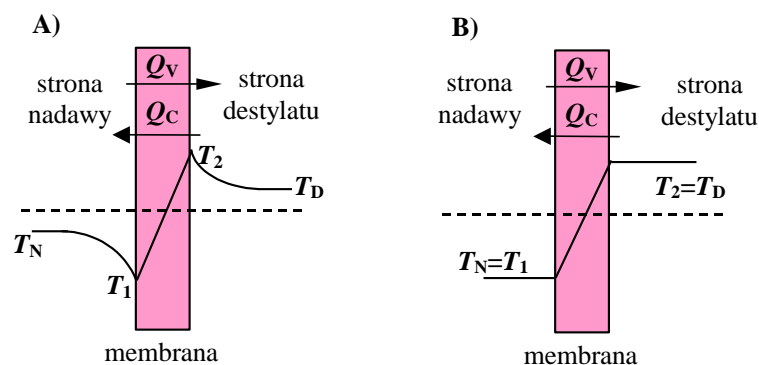


Rys. 13. Rozkład temperatur w wariancie OMD

rys. 13. Wskutek przepływu ciepła związanego z transportem masy ( $Q_V$ ) temperatura warstwy przymembranowej po stronie nadawy maleje (odparowanie) a po stronie destylatu (solanki) wzrasta (kondensacja). Ze względu na początkowe podobieństwo temperatur powstaje profil temperatury w którym  $T_1 < T_2$ , co powoduje przewodzenie ciepła ( $Q_C$ ) od powierzchni kondensacji do powierzchni odparowania, czyli odwrotnie jak w bezpośredniej kontaktowej MD. Taki kierunek przewodzenia ciepła jest korzystny, gdyż zmniejsza negatywny wpływ polaryzacji temperaturowej. Dla przypadku przedstawionego na rys. 13 powstałą różnicę temperatur można wyznaczyć z zależności:

$$\Delta T = \frac{J r}{k_m + (1/\alpha_N + 1/\alpha_D)^{-1}} \quad (41)$$

Rozkład temperatur przedstawiony na rys. 13 uzyskuje się w małych laboratoryjnych aparatach, z termostatowaniem roztworów po obu stronach membrany. W dużych przepływowych modułach przemysłowych wymiana ciepła przez membranę spowoduje również zmianę temperatury roztworów, stąd powstaje gradient temperatury przedstawiony na rys. 14A. Jeżeli przepływające przez moduł strumienie nie wymieniają ciepła z otoczeniem, to powstający w jego wnętrzu rozkład temperatur zbliża się do przedstawionego na rys. 14B profilu granicznego. W tym przypadku, przenoszona przez



Rys. 14. Formowanie profilu temperaturowego w dużych przepływowych modułach do osmotycznej destylacji membranowej: A – stan pośredni, B – stan końcowy (graniczny)

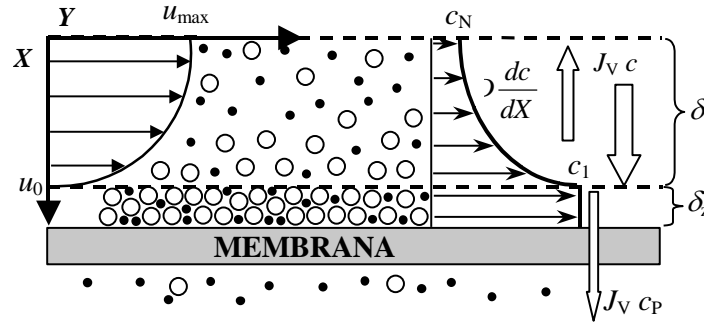
membranę ilość ciepła związana z transportowaną masą jest równoważna ilości ciepła przewodzonego przez membranę:

$$\Delta T_{\infty} = \frac{J r}{k_m} \quad (42)$$

Powstanie różnicy temperatur przez membranę w osmotycznej MD jest niekorzystne, gdyż wynikający z niej gradient prężności pary jest skierowany przeciwnie do gradientu wynikającego z różnicy aktywności roztworów. Dla układu woda /nasycony roztwór NaCl, schłodzenie wody o 6 K spowodowało zatrzymanie wymiany masy. Dla dużego modułu typu płyta–rama stwierdzono, że wskutek uformowania się gradientu temperatury nastąpił 31% spadek strumienia permeatu.

#### 4.1. POLARYZACJA STĘŻENIOWA – FOULING

Selektywny transport rozpuszczalnika przez membranę powoduje, że stężenie roztworu w warstwie przymembranowej różni się od stężenia w rdzeniu roztworu, co określa się mianem *polaryzacji stężeniowej*. Wzrost stężenia składników zatrzymywanych w tej warstwie może spowodować, że utworzą one warstwę żelu na powierzchni membrany – rys. 15. Stężenie oraz skład żelu związane są ze składem rozdzielanego w procesie roztworu. Stężenie to może wynosić 5 – 50% dla związków wielkocząsteczkowych oraz 50 – 75% dla koloidów. Oprócz zmian stężenia w kierunku normalnym do powierzchni membrany, pewne zmiany stężenia występują również wzdłuż powierzchni membran, co wynika ze zmiany składu nadawcy w trakcie jej przepływu przez moduł membranowy.



Rys. 15. Model polaryzacyjnych warstw przymembranowych.  $\delta$  – grubość warstwy polaryzacyjnej,  $\delta_z$  – grubość warstwy żelowej,  $u$  – prędkość przepływu nadawy

W przypadkach, gdy zatrzymanie składników mieszaniny (oprócz wody) przez membranę jest zbliżone do 100%, stężenie w warstwie przymembranowej można wyznaczyć stosując równanie:

$$c_1 = c_N \exp\left(\frac{J_V}{k_M}\right) \quad (43)$$

gdzie  $k_M$  jest współczynnikiem wnikania masy zależnym od grubości warstwy polaryzacyjnej  $\delta$  oraz wartości współczynnika dyfuzji  $D$ . Wartość współczynnika  $k_M$  można wyznaczyć na podstawie następującej korelacji:

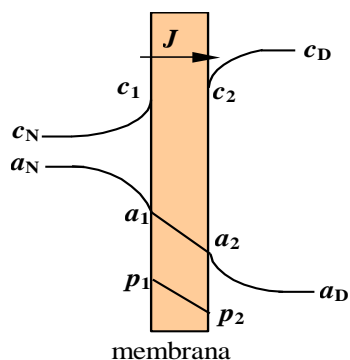
$$Sh = \frac{k_M d_h}{D} = a Re^b Sc^c \left(\frac{d_h}{L}\right)^d \quad (44)$$

gdzie  $Re = u d_h \rho / \eta$  oraz  $Sc = \eta / \rho D$ . Stałe w równaniu (44) określa się biorąc pod uwagę burzliwość przepływu ( $Re$ ) oraz przyjmując określony model transportu masy w warstwie przymembranowej. Szereg korelacji stosowanych w obliczeniach procesów membranowych przedstawiono w pracach.

Wpływ polaryzacji stężeniowej na przebieg MD różni się od jej wpływu w procesach ciśnieniowych, jak MF czy UF. W technikach ciśnieniowych polaryzacja zmniejsza siłę napędową procesu przez zwiększenie oporów hydraulicznych membrany oraz wzrost wartości ciśnienia osmotycznego. W procesie MD zasadnicze oddziaływanie polaryzacji stężeniowej polega na zmniejszaniu aktywności wody, czyli zmniejszeniu jej stężenia w fazie gazowej. Obserwowane zmiany aktywności wody nie są jednak zbyt duże, stąd polaryzacja stężeniowa nie powoduje tak znacznego zmniejszenia siły napędowej transportu masy, jak ma to miejsce w technikach ciśnieniowych. O wiele istotniejszym dla procesu MD jest fakt, że polaryzacja przyczynia się do powstawania osadów na powierzchni membran (fouling).

Odparowanie wody przez membranę w osmotycznej destylacji membranowej powoduje wzrost stężenia substancji zateżanych po stronie nadawy i rozcieńczenie soli po stronie solanki. Prowadzi to do znacznych zmian aktywności wody w roztworach rozdzielonych membraną – rys. 17. Obserwowane zmiany aktywności wody przyczyniają się do zmniejszenia siły napędowej transportu masy w tym wariancie MD:

$$\Delta\Pi = p_1 - p_2 = p_N^0 a_1 - p_D^0 a_2 \quad (45)$$



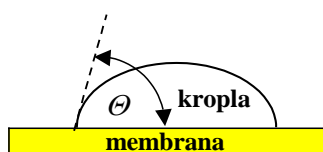
Rys. 17. Polaryzacja stężeniowa w wariacie OMD

Ze względu na stosunkowo niewielkie wartości  $\Delta T$  uzyskiwane w osmotycznej MD, polaryzacja stężeniowa ma duży wpływ na przebieg procesu, większy niż polaryzacja temperaturowa. Wykazano, że gdy temperatura roztworu zasilającego jest o kilkanaście stopni wyższa od temperatury solanki, to wskutek znacznego zwiększenia strumienia permeatu, stężenie soli w warstwie przymembranowej ( $c_2$ ) jest bliskie zeru. W tych warunkach traci sens stosowanie roztworu osmotycznego po stronie destylatu i do rozdziału mieszaniny należy zastosować bezpośrednią kontaktową destylację membranową.

Ze względu na konieczność długoterminowej pracy modułów MD istotne jest rozważenie polaryzacji stężeniowej w kontekście foulingu. Duże niebezpieczeństwo powstawania osadów na membranach istnieje podczas zateżniania stężonych roztworów, gdyż wskutek przesylenia nadawy może wystąpić krystalizacja soli na powierzchni membran. Gdy udział polaryzacji stężeniowej jest duży, zjawisko krystalizacji może wystąpić nawet podczas zateżniania roztworów nienasyconych. Powstające kryształy mogą przebić delikatną strukturę membran, co stwierdzono w przypadku krystalizacji  $\text{CaSO}_4$ .

## 5. MEMBRANY DO DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

W destylacji membranowej stosowane są płaskie lub kapilarne membrany, o średnicy porów w zakresie  $0,1 - 1 \mu\text{m}$ . Rozdzielone membraną roztwory nie mogą wpływać do wnętrza porów, które wypełnione są jedynie fazą gazową. Zastosowanie membran wykonanych z polimerów hydrofobowych pozwoliło spełnić warunek ich niezwilżalności dla szeregu wodnych roztworów. Hydrofobowość materiału określana jest przez kąt zwilżania



Rys. 18. Kąt zwilżania

( $\theta$ ), jaki tworzy umieszczona na badanym materiale kropla wody – rys. 18. Gdy napięcie powierzchniowe roztworu jest znacznie większe od napięcia powierzchniowego materiału, kąt  $\theta$  jest większy od  $90^\circ$  i ciecz nie zwilża powierzchni. Mierzona wartość kąta  $\theta$  zmienia się wraz ze wzrostem porowatości powierzchni. Dlatego prowadząc pomiary na powierzchni porowatych membran uzyskuje się przybliżone wartości kąta

zwilżania, np. dla PTFE otrzymano  $108^\circ$  i  $107^\circ$  dla PVDF.

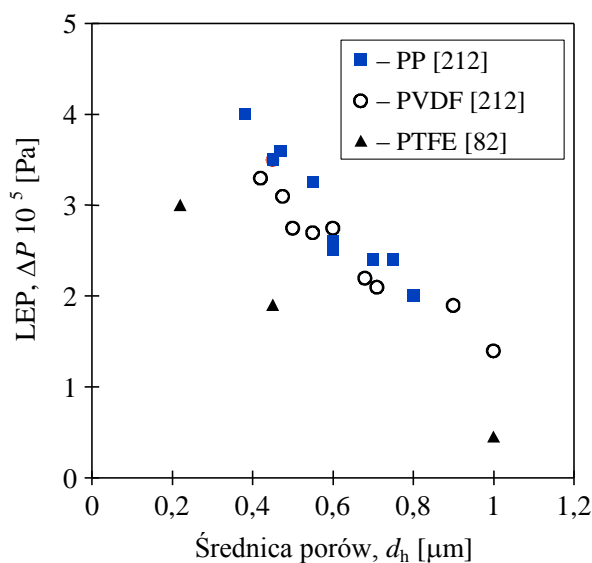
Oprócz hydrofobowości materiału, z którego wykonana jest membrana, o możliwość wpłynięcia cieczy do jej porów decyduje napięcie powierzchniowe cieczy ( $\sigma$ ), średnica porów oraz ciśnienie tłoczenia cieczy w module. Zależność tą opisuje równanie Laplace'a-Younga (Cantora):

$$\Delta P = P_N - P_D = \frac{-4 B \sigma \cos \theta}{d_p} \quad (46)$$

gdzie  $B$  jest współczynnikiem kształtu ( $B = 1$  dla porów cylindrycznych).



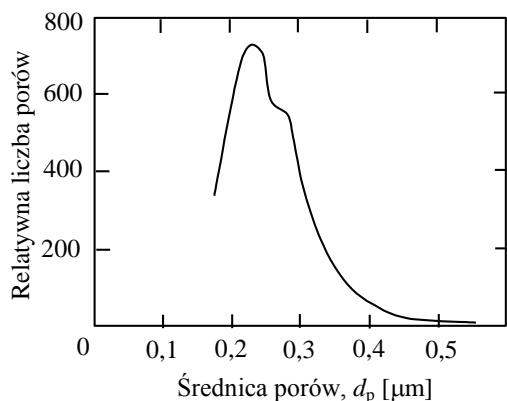
W każdej membranie występują pory o różnych średnicach. W przypadku membran MD wskazane jest, aby było jak najmniej porów, których średnica jest większa od wartości średniej (dominującej), gdyż ciecze łatwo wpływają do porów o dużych rozmiarach. Dla wartości kąta  $\theta$  równej  $130^\circ$  woda wpływa do cylindrycznych porów o średnicy  $1 \mu\text{m}$  pod ciśnieniem  $185 \text{ kPa}$ . Ze względu na niebezpieczeństwo zwilżenia membrany zaleca się, aby maksymalna średnica porów membran zamontowanych w modułach MD nie przekraczała wartości  $0,5 \mu\text{m}$ . Średni rozmiar porów wyznacza się na podstawie pomiarów przepuszczalności gazu przez membrany. Należy jednak pamiętać, że tylko nieliczne membrany mają pory o kształcie cylindrycznym, stąd wyznaczona średnica porów ma cechy średnicy hydraulicznej ( $d_h$ ). Wartość ciśnienia tłoczenia cieczy  $\Delta P$ , przy której następuje penetracja cieczy do wnętrza porów membrany (czyli jej zwilżenie), nazwano ciśnieniem krytycznym ( $\Delta P_C$ ), minimalnym ( $\Delta P_{\min}$ ) lub LEP (*Liquid Entry Pressure*).



Rys. 19. Zależność LEP od średnicy porów, dla zwilżania membran wodą (298 K)

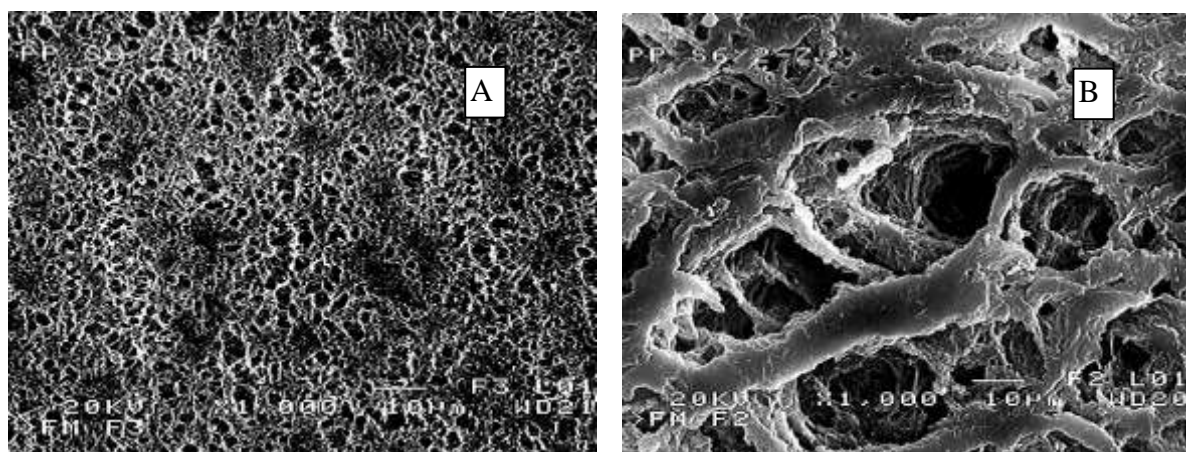
Na rys. 19 przedstawiono wartości ciśnienia penetracji wody (LEP) do membran o różnych średnicach porów. Najniższe wartości LEP uzyskano dla membrany z PTFE, pomimo mniejszego napięcia powierzchniowego teflonu w porównaniu z wartościami napięcia powierzchniowego PP i PVDF. Powodem tej pozornej sprzeczności jest fakt, że badana membrana z PTFE miała przekrój porów w kształcie prostokąta, a więc zdecydowanie odmienny od zakładanego kształtu cylindrycznego (średnica hydrauliczna).

W badaniach procesu MD stosowane są kapilarne membrany polipropylenowe Accurel PP S6/2, produkowane przez firmę Membrana GmbH (Wuppertal, Niemcy). Wraz z temperaturą zwiększa się plastyczność polimerów, stąd ze względu na możliwość mechanicznego zniszczenia membran producent dopuszcza ich stosowanie podczas MF w temperaturze nie większej od  $313 \text{ K}$ . W przypadku destylacji membranowej, gdzie ciśnienie tłoczenia cieczy jest zdecydowanie niższe niż w MF, membrany mogą pracować także w wyższych temperaturach. W badaniach długoterminowych MD autor z powodzeniem badał membrany stosując temperaturę nadawy wynoszącą  $363 \text{ K}$  (ciśnienie  $0,7 \text{ bara}$ ) oraz  $353 \text{ K}$  (ciśnienie  $1,1 \text{ bara}$ ). Membrany Accurel PP S6/2 wytwarzane są w postaci cienkich rurek o średnicy wewnętrznej  $1,8 \text{ mm}$  i zewnętrznej  $2,6 \text{ mm}$ .



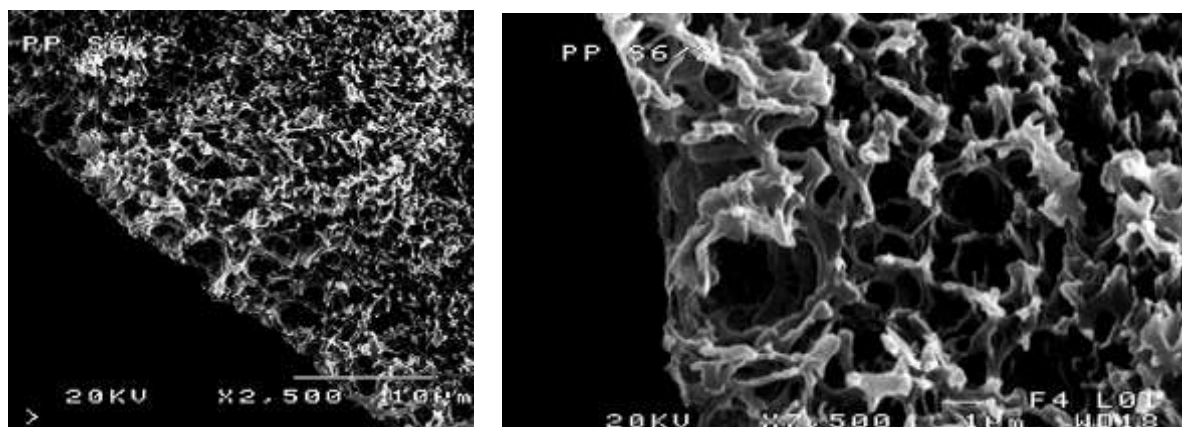
Rys. 20. Rozkład wielkości porów w membranie Accurel PP S6/2

Porowatość membran jest względnie duża, określana na poziomie 72–75%. Rozkład wielkości porów w membranie przedstawiono na rys. 20. Deklarowana przez producenta nominalna średnica porów wynosi 0,22  $\mu\text{m}$ , a maksymalna 0,55  $\mu\text{m}$ . Warto zwrócić uwagę, że wyznaczone średnice porów mają cechy średnicy hydraulicznej i dotyczą w zasadzie wielkości cząstek, które podczas mikrofiltracji są zatrzymywane przez membranę. Przeprowadzone badania SEM wykazały, że zastosowane membrany mają strukturę gąbczastą oraz są asymetryczne. Pory na powierzchni wewnętrznej membran są zdecydowanie mniejsze od tych obserwowanych na powierzchni zewnętrznej – rys. 21.



Rys. 21. Zdjęcia SEM powierzchni membran kapilarnych Accurel PP S6/2 (powiększenie 1000x):  
A – powierzchnia wewnętrzna kapilary, B – powierzchnia zewnętrzna kapilary

Badania SEM przełomów membran wskazują, że obserwowane różnice w rozmiarach porów dotyczą głównie porów leżących w pobliżu powierzchni kapilar. Pory umiejscowione w głębszych warstwach membrany są mniejsze oraz bardziej jednorodne, co można zobaczyć na rys. 22. Pory od strony ścianki zewnętrznej (rys. 21B) są duże do głębokości około 50  $\mu\text{m}$ , poniżej są zdecydowanie mniejsze i mają rozmiary zbliżone do porów widocznych na rys. 22.



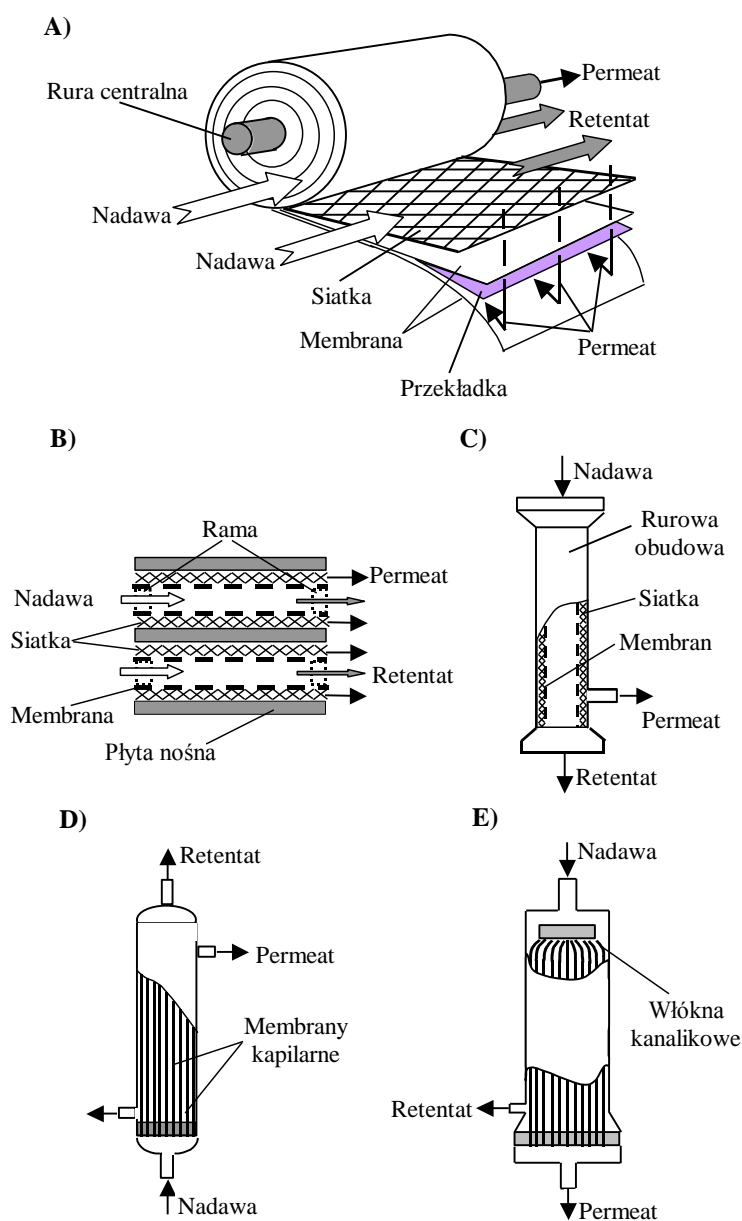
Rys. 22. Obraz SEM przełomu membrany Accurel PP S6/2 od strony wewnętrznej kapilary, widok przy dwóch różnych powiększeniach: 2500x oraz 7500x

## 6. MODUŁY I INSTALACJE MD

Moduł membranowy jest najmniejszym, powtarzalnym elementem instalacji i w razie uszkodzenia może być wymieniony na nowy. Membrany uformowane w kształcie arkuszy lub rurek stosuje się do budowy następujących typów modułów:

- spiralnie zwinięte;
- płytowo–ramowe;
- rurowe, zazwyczaj o średnicy membran 10 – 25 mm;
- kapilarne, o średnicy membran 0,5 – 5 mm;
- moduły z włóknami kanalikowymi (*hollow fibre*) o średnicy poniżej 0,5 mm.

Konstrukcję tych modułów przedstawiono schematycznie na rys. 23.



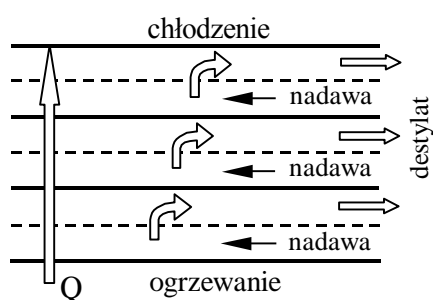
Rys. 23. Konfiguracje modułów membranowych: A) spiralnie zwinięty; B) płytowo–ramowy; C) rurowy; D) kapilarny; E) z włóknami kanalikowymi (*hollow fibre*)

W module spiralnym (rys. 23A) przynajmniej dwie membrany płaskie, przedzielone porowatą przekładką, wraz z siatką (kanał nadawy) nawija się na centralną rurę. Krawędzie każdej pary membran skleja się (z trzech stron), a czwartą krawędź wprowadza się do rury centralnej, którą odbiera się uzyskany permeat. Konfiguracja płytowo–ramowa (rys. 23B) powstaje przez naprzemienne ułożenie membran płaskich, ram i przekładek dystansujących, które tworzą kanały dla przepływu nadawy lub permeatu. Moduł rurowy (rys. 23C) zbudowany jest z jednej lub kilku membran umieszczonych wewnątrz rurowego płaszcza ciśnieniowego. Konstrukcje kapilarne (rys. 23D) i z włóknami kanalikowymi (rys. 23E) są podobne do płaszczowo–rurowych wymienników ciepła. Ze względu na małą średnicę włókien kanalikowych (niebezpieczeństwo ich zapychania) nadawa opływa je po stronie zewnętrznej. W tabeli 3 przedstawiono charakterystykę użytkową powyższych konfiguracji.

Tabela 3. Charakterystyka modułów membranowych

Cechy modułu	Płytowo-ramowy	Spiralny	Rurowy	Kapilarny	Włókna kanalikowe
Gęstość upakowania [m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> ]	100 – 400	300 – 1000	10 – 300	600 – 1200	8000 – 30000
Odporność na zanieczyszczanie	dobra	mała	duża	niewielka	nie odporny
Czyszczenie	możliwe	utrudnione	możliwe	utrudnione	nie
Wymiana membran	tak/nie	nie	tak	nie	nie
Koszt inwestycyjny [USD m <sup>-2</sup> ]	500 – 1000	800 – 1000**	1300 – 1500*	1000 – 1500	1000 – 1500
Koszt membran [USD m <sup>-2</sup> ]	30 – 150	30 – 120	85 – 700*	100 – 600	50 – 200
Koszty eksploatacyjne	wysokie	średnie	wysokie	niskie	niskie
Zastosowanie	MF, UF, ED RO, PV	UF, NF, GS RO, PV	MF, UF, RO	MF, UF, PV, GS	RO, GS
Koszty modułów i membran według: * koszt dla membran ceramicznych [USD m <sup>-2</sup> ]: inwestycyjny 2200 – 6000; membran 500 – 3000 ** koszt obudowy (dla 3 – 7 elementów spiralnych): 1300 – 2800 USD					

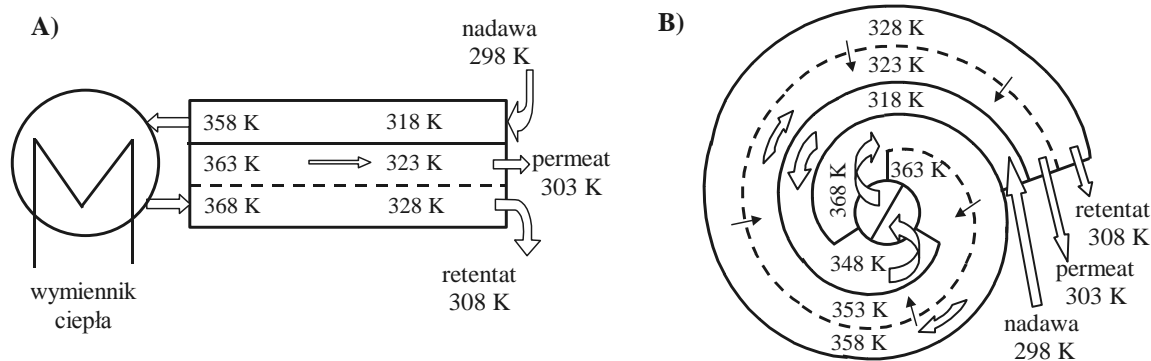
W procesie MD wykorzystuje się konfigurację płytowo–ramową, spiralnie zwiętą oraz kapilarną. Konstrukcja modułu w dużym stopniu jest uzależniona od realizowanego wariantu procesu oraz od właściwości strumieni przepływających przez moduł. Większość wariantów MD wymaga dostarczenia dużej ilości energii do odparowania wydzielanych składników.



Rys. 24. Odzyskiwanie ciepła z destylatu w układzie wielostopniowym

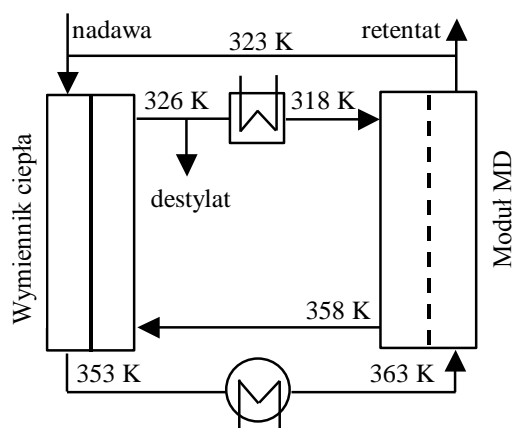
Zużycie energii w instalacji można ograniczyć odzyskując ciepło przeniesione z nadawy do destylatu. Powstało kilka rozwiązań płytowych aparatów do bezpośredniej kontaktowej MD, w których powstający destylat ogrzewał nadawę przepływającą w sąsiednim kanale – rys. 24. W takim układzie temperatura nadawy w kolejnych kanałkach jest coraz niższa, czego efektem jest nieduża wydajność aparatu. Niedogodność tą

ograniczono w rozwiązaniu opracowanym przez D. Gore. Gore w module zastosował dodatkowy kanał z nieporowatą ścianką, w którym przepływający roztwór zasilający ogrzewany był wypływającym z modułu permeatem – rys. 25A. Wstępnie podgrzana nadawa przepływa z modułu do wymiennika ciepła, skąd po uzyskaniu założonej temperatury jest zawracana do modułu, gdzie płynie wzdłuż powierzchni membrany. Efektywne odzyskanie ciepła wymaga zastosowania długich kanałów, co zrealizowano w module ze spiralnie zwiniętymi membranami Gore-Tex (PTFE) – rys. 25B. Uzyskana wydajność modułu spiralnego maleje wraz ze wzrostem współczynnika odzysku ciepła i dla wartości tego współczynnika równej 7 wynosiła około  $160 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .



Rys. 25. Odzyskiwanie ciepła z permeatu w układzie trójkanałowym; A – idea rozwiązania D. Gore, B – schemat działania modułu spiralnie zwijanego z odzyskiem ciepła

W przypadku modułów z wymuszonym przeciwnieprądowym przepływem strumieni, ciepło przeniesione z nadawy do destylatu można odzyskać w zewnętrznym wymienniku ciepła.

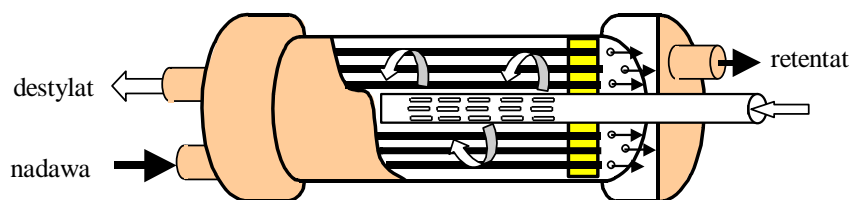


Rys. 26. Schemat instalacji DCMD z odzyskiem ciepła

Rozwiązanie takie zastosowała firma ENKA AG (Niemcy) w instalacji przeznaczonej do prowadzenia bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej (DCMD), którą firma zaprezentowanej w roku 1984 – rys. 26. Dla parametrów przedstawionych na rysunku otrzymano 4 kg destylatu z 1 kg zużytej pary, a ponadto wykazano możliwość zwiększenia wartości współczynnika odzysku ciepła do 10. W oferowanych przez firmę ENKA AG instalacjach zastosowano moduły kapilarnie o powierzchni 50 lub 100  $\text{m}^2$ . Moduły wykonano z produkowanych przez firmę polipropylenowych membran kapilarnych Accurel-PP S6/2.

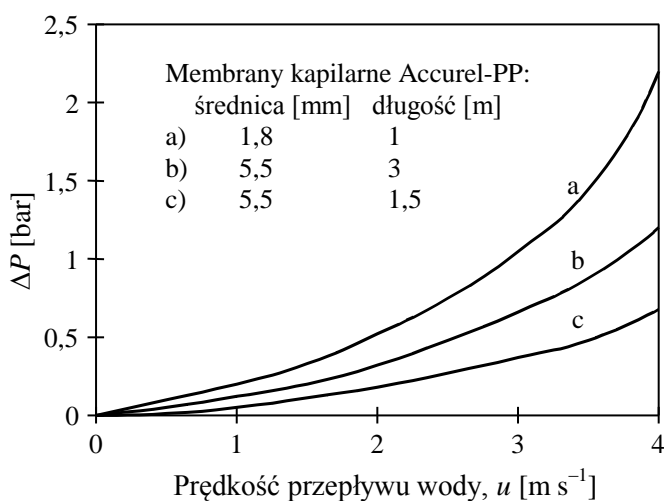
Dla dobrej pracy modułu MD konieczne jest zapewnienie dobrego przepływu cieczy pomiędzy kapilarami. Problem równomiernego rozprowadzenia cieczy w przestrzeni pomiędzy kapilarami wzrasta wraz z wielkością modułu. Zamontowanie membran wokół centralnej rury rozprowadzającej (rys. 27) pozwoliło firmie ENKA AG uzyskać dobre warunki hydrodynamiczne w module o znacznych rozmiarach: średnica 0,25 m i długość 2,5 m.





Rys. 27. Schemat budowy modułu kapilarnego do bezpośredniej kontaktowej MD firmy ENKA AG

Wydajność modułu wzrasta wraz z prędkością przepływu strumieni po obydwu stronach membrany. Dla każdego modułu, w danych warunkach prowadzenia procesu, istnieje pewna wartość prędkości, powyżej której wydajność wzrasta już nieznacznie. Dla modułów kapilarnych konstrukcji firmy ENKA AG wynosiła ona  $0,1 - 0,2 \text{ m s}^{-1}$ . Dla mniejszego

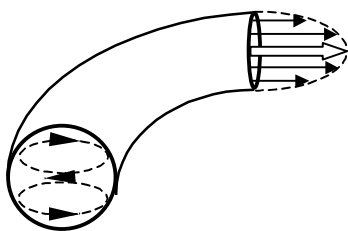


Rys. 28. Zależność wzrostu oporów przepływu od prędkości przepływu wody (298 K) przez membrany kapilarne o różnej średnicy i długości

modułu, ale zbudowanego z takich samych membran kapilarnych, stabilizację wydajności modułu uzyskano przy prędkości przepływu strumieni powyżej  $0,25 \text{ m s}^{-1}$ . Wzrost prędkości przepływu jest związany ze wzrostem ciśnienia tłoczenia cieczy – rys. 28. Opór przepływu cieczy pomiędzy kapilarami zależy w dużym stopniu od ich średnicy oraz gęstości upakowania. Dla modułów stosowanych w bezpośredniej kontaktowej MD proponuje się, aby membrany kapilarne zajmowały około 40% przestrzeni

obudowy. Zastosowane ciśnienie tłoczenia strumieni nie może przekraczać wartości ciśnienia penetracji cieczy (LEP) w pory danej membrany (rys. 19). Z tego powodu w modułach z kanałami o dużych oporach przepływu, jak w spiralnych, prędkość przepływu jest ograniczona i w efekcie uzyskuje się małą wydajność modułu. Również w układach z fazą gazową po stronie destylatu obserwuje się pewne zmniejszenie wydajności przy dużej gęstości upakowania membran.

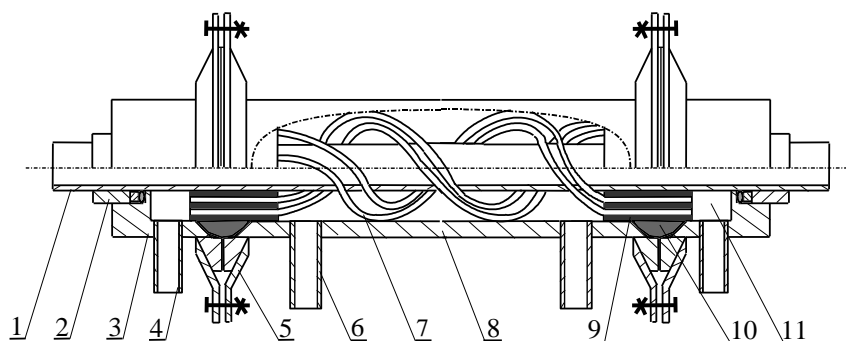
Na wydajność modułu kapilarnego duży wpływ ma sposób ułożenia membran w obudowie. Splecenie kapilar ze sobą lub ich spiralne nawinięcie powoduje powstanie zakrzywionych kanałów. W takich kanałach, wskutek działania siły odśrodkowej, powstają



Rys. 29. Poprzeczne prądy wirowe w zakrzywionym kanale

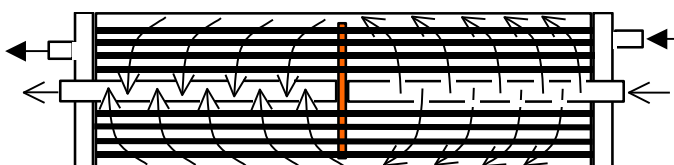
wiry w kierunku normalnym do kierunku przepływu – rys. 29. Powoduje to redukcję negatywnych zjawisk polaryzacyjnych i w efekcie znaczne zwiększenie wydajności modułu. Dodatkową zaletą zwinionych spiralnie lub splecionych membran jest wzrost burzliwości przepływu strumienia po ich zewnętrznej stronie. Tak ułożone membrany działają jak mieszadła statyczne, przez co zwiększają równomierność przepływu destylatu wewnątrz obudowy modułu.

Tak skonstruowane moduły umożliwiają prowadzenie procesu rozdzielania roztworów o dużej lepkości, np. uzyskiwanie w osmotycznej MD stężenia soków powyżej 65°Brix. Przykład takiej konstrukcji przedstawiono na rys. 30.



Rys. 30. Moduł kapilarny zintegrowany z wymiennikiem ciepła; 1 – rura wymiennika ciepła, 2 – pierścień uszczelniający, 3 – głowica, 4 – króciec nadawy, 5 – złącze kołnierzowe, 6 – króciec destylatu; 7 – membrana; 8 – obudowa modułu, 9 – klejenie membran 10 – uszczelka, 11 – komora nadawy

Znaną konstrukcją stosowaną w instalacjach przemysłowych jest moduł kapilarny Liqui-Cel Extra-Flow firmy CELGARD LLC (poprzednia nazwa Hoechst Celanese). Zastosowanie pionowej przegrody, dzielącej rurę centralną i obudowę, pozwoliło uzyskać krzyżowy przepływ strumienia w stosunku do równolegle ułożonych kapilar – rys. 31. Moduł oferowany jest w typoszeregu o powierzchni 1,4 – 130 m<sup>2</sup>. Do budowy modułu wykorzystano polipropylenowe membrany kapilarne Celgard, o średnicy wewnętrznej 240 μm i grubości ścianki 30 μm. Mała grubość ścianki spowodowała, że moduł z powodzeniem wykorzystano w procesie osmotycznej destylacji membranowej.



Rys. 31. Zasada przepływu strumienia w module Liqui-Cel Extra-Flow firmy CELGARD LLC

## 7. MOŻLIWOŚCI APLIKACYJNE DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

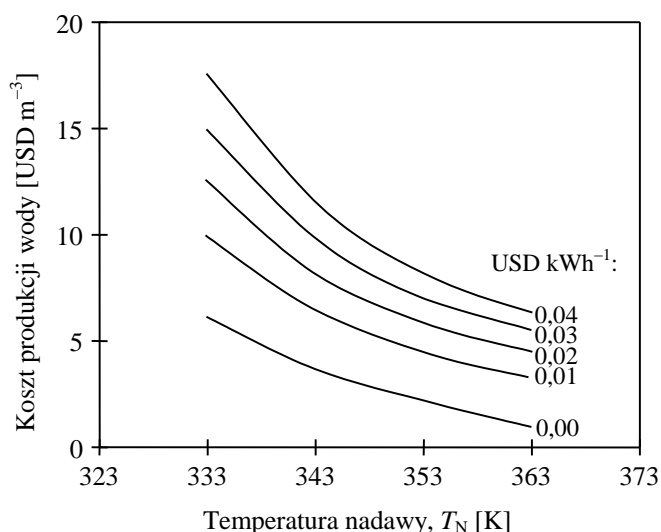
### 7.1. ODSALANIE WODY

Uzyskiwany w destylacji membranowej prawie 100% stopień zatrzymania składników nietlonych pozwolił zastosować proces do produkcji odsolonej wody. Jakość wody zasilającej praktycznie nie wpływa na skład destylatu, którego przewodnictwo właściwe wynosi 0,4 – 0,9 μS cm<sup>-1</sup> i wynika głównie z obecności rozpuszczonych gazów, np. CO<sub>2</sub>. Otrzymywanie wody do picia z wody zasolonej oraz wytwarzanie wody zdemineralizowanej było podstawowym tematem badań w początkowym okresie rozwoju procesu MD. Pierwsze prace wskazywały na wysoki koszt odsalania wody, który oszacowano dla dostępnych w roku 1985 membran z PTFE na poziomie 8 £ m<sup>-3</sup>. Postęp technologii wytwarzania membran hydrofobowych i

konstrukcji modułów MD pozwolił znacznie obniżyć koszty produkcji wody. Pierwsze komercyjne instalacje do odsalania wody, o wydajności  $0,2\text{--}1,5\text{ m}^3\text{h}^{-1}$ , powstały w latach osiemdziesiątych. Jedną z pierwszych była instalacja zbudowana w roku 1982 na Florydzie (Ft. Myers), gdzie moduły spiralne zostały zastosowane do odsalania wody morskiej. Oszacowany w roku 1987 koszt produkcji metra sześciennego wody w dużej instalacji MD wyniósł około 2 USD. Dla małych instalacji domowych z kolektorem słonecznym, proponowanych dla obszarów w Australii pozbawionych przesyłowych linii energetycznych, koszty wytwarzania wody oszacowano na poziomie  $10\text{ USD m}^{-3}$ . Koszt inwestycyjny takiej instalacji, o wydajności 50 kg wody na dobę, wyniósł 3500 \$(Aust.).

Jednym z podstawowych problemów w produkcji wody o wysokiej czystości jest zachowanie niezwilżalności membran w trakcie długotrwałej eksploatacji modułu. W literaturze przedstawiono nieliczne prace na ten temat. Wskazują one, że po kilku tysiącach godzin pracy modułu jego wydajność wskutek zwilżania membran może się zmniejszyć o połowę. Największy spadek wydajności odnotowuje się w początkowych 200 – 500 godzinach eksploatacji modułu. Powstawanie osadów na powierzchni membran przyspiesza proces ich zwilżania. Aby zapobiec przeciekaniu nadawy przez zwilżone pory należy utrzymywać nieco wyższe ciśnienie tłoczenia cieczy po stronie destylatu.

Na odparowanie  $1\text{ m}^3$  wody w instalacji MD zużywa się około 600 – 690 kWh. W przypadku zastosowanie modułów z odzyskiem ciepła ilość tę można zmniejszyć do 150 – 180 kWh. Energochłonność procesu MD powoduje, że koszt produkowanej wody silnie zależy od kosztów dostarczanej energii oraz temperatury prowadzenia procesu – rys. 32.



Rys. 32. Wpływ temperatury nadawy i ceny energii na koszt produkcji wody techniką MD

Koszt całkowity energii (pary), zużywanej w procesie, zależy także od efektywności odzyskiwania ciepła z destylatu i jego ponownego wykorzystania do ogrzewania nadawy. Dla współczynnika odzysku ciepła równego 5, koszt energii zużytej do otrzymania  $1\text{ m}^3$  destylatu wyniósł około 7 DM, co odpowiadało wynikowi uzyskiwanym dla oszczędzającej instalacji wyparnej. Koszty eksploatacyjne MD można zmniejszyć przez zastosowanie tzw. ciepła odpadowego. Zasilenie modułów membranowych gorącym roztworem odprowadzanym z instalacji wyparnej, produkującej wodę destylowaną, zwiększyło o 7,5% wydajność instalacji i polepszyło o 10% efektywność wykorzystania energii. Połączenie destylatora słonecznego z instalacją MD spowodowało zwiększenie jego wydajności o 100%. Świadczy



to, że zastosowanie źródeł zasilania o temperaturze 313 – 323 K, pozwalających uzyskać strumień destylatu rzędu  $200 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , może być w niektórych przypadkach korzystne.

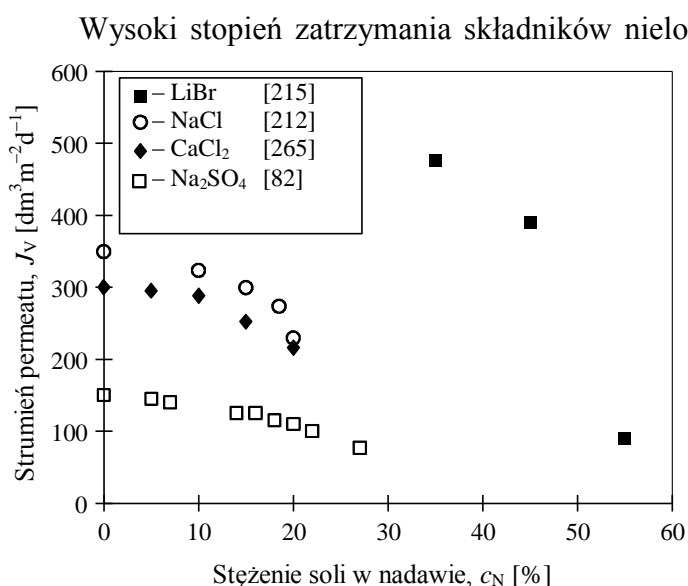
Szereg źródeł ciepła odpadowego występuje w przemyśle energetycznym. W kilku elektrowniach w Niemczech zastosowano MD do produkcji wody kotłowej. Są to między innymi instalacje w elektrowniach: Dagag (Kulbach), Frankon II oraz Großkraftwerk w Übbenbüren. W tabeli 4 porównano koszty przygotowania wody zdemineralizowanej metodą MD z innymi technikami stosowanymi w energetyce.

Tabela 4. Koszt inwestycyjny i zmienny otrzymywania wody zdemineralizowanej

Proces	Koszt inwestycyjny [DM $\text{m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ]	Koszty zmienne [DM $\text{m}^{-3}$ ]
Wymiana jonowa	20 000	1,7
RO z wymianą jonową	40 000	1,5
Destylacja membranowa	30 000	1,0

Instalacje MD produkujące  $30 - 240 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  odsolonej wody zbudowano na Bahamas, Floryda Keys i Cayman Islands (dwie ostatnie już nie pracują) oraz w Oman Maskat i na wyspie Ibiza. Generalnie jednak, odsalanie wody metodą MD w instalacjach o dużej wydajności jest obecnie mniej korzystne w porównaniu z innymi metodami, głównie z odwróconą osmozą. Najnowszej generacji membrany RO pozwalają uzyskać, dla wody o zasoleniu 1500 – 2000 ppm, strumień permeatu rzędu  $2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ MPa}^{-1}$  przy dużo niższych kosztach niż MD. Sytuacja ta zmienia się w przypadku odsalania wody o wysokim stopniu zasolenia. Wówczas korzystnym jest połączenie RO z MD, co pozwala uzyskać wysoki stopień odzysku wody. Jeżeli tanie źródło energii jest dostępne, to konkurencyjny wobec tradycyjnej instalacji RO okazał się układ NF/RO/MD. Umożliwił on otrzymywanie wody nawet przy stężeniu  $300 \text{ g dm}^{-3}$  soli w nadawie.

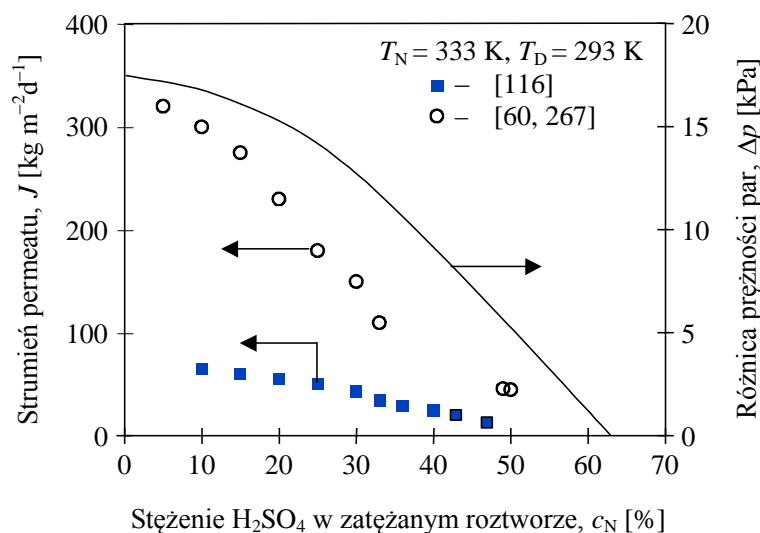
## 7.2. ZATĘŻANIE ROZTWORÓW



Rys. 33. Wpływ stężenia soli w roztworze zasilającym na wydajność bezpośredniej kontaktowej MD

RO, w którym ponadto nie można uzyskać tak wysokich stężeń zatężonych roztworów. MD umożliwia zatężanie roztworów soli prawie do stanu nasycenia, co pozwala wydzielać sól w dołączonym do instalacji MD krystalizatorze. Proces MD połączony z krystalizacją zaproponowano do odzyskiwania ze ścieków barwników oraz lantanowców z roztworu po ekstrakcji fosfogipsów.

Przebieg zatężania roztworów kwasów zależy od ich lotności. W przypadku kwasów nielotnych, jak  $H_2SO_4$  lub  $H_3PO_4$ , zatężanie można prowadzić do momentu wyrównania prężności pary wodnej po obydwu stronach membrany – rys.34. Z danych przedstawionych na rysunku wynika, że trudno jest uzyskać maksymalny (dla danej różnicy temperatur)

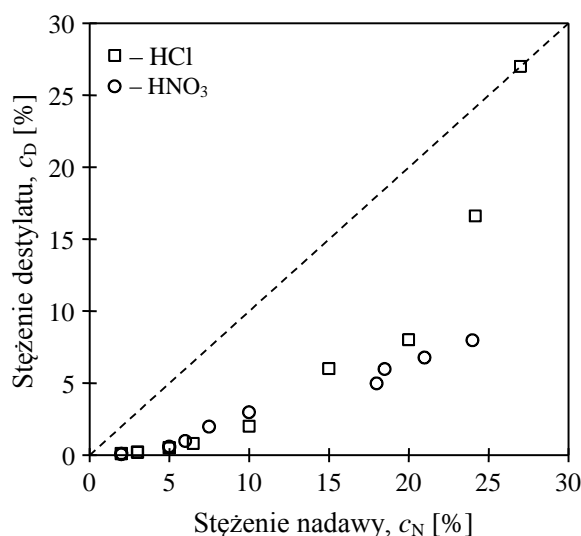


Rys. 34. Zatężanie kwasu siarkowego w wariacie DCMD; różnicę prężności pary wyznaczono dla  $T_N$  i  $T_D$

stopień zatężenia nadawy, czego powodem są zjawiska polaryzacyjne. Otrzymana przez różnych badaczy różnica w ilości wody (strumień permeatu) wydzielanej z zatężanego roztworu kwasu, pomimo tych samych temperatur procesowych, wskazuje na duży wpływ konstrukcji użytego modułu i warunków eksploatacji na uzyskiwaną wydajność procesu. Z tych względów zatężając roztwór o dużej lepkości, jak  $H_2SO_4$ ,

należy w użytym module MD zapewnić jak najlepsze warunki hydrodynamiczne.

Skład destylatu uzyskiwanego podczas zatężania kwasów lotnych, zależy od wielkości prężności pary kwasu w porach membrany. Rozcieńczone roztwory HCl i  $HNO_3$  mają niską

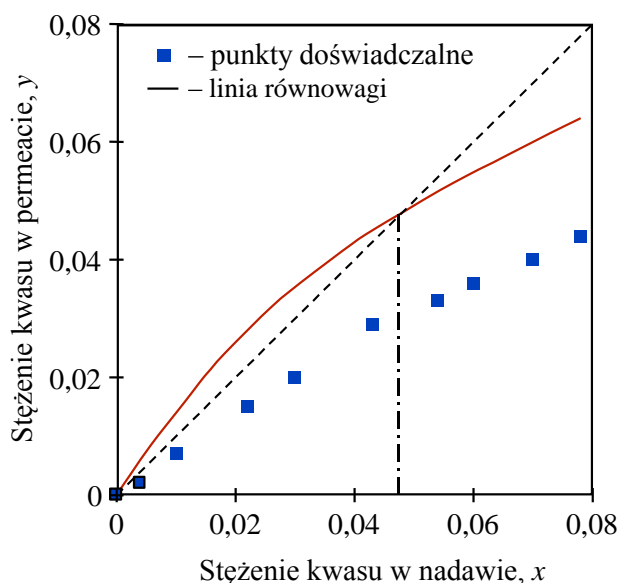


Rys. 35. Przebieg zatężania roztworów HCl i  $HNO_3$  w procesie DCMD

prężność par. Stąd podczas MD takich roztworów przez membranę przenoszona jest głównie woda, czyli wzrasta stężenie kwasu w zatężanej nadawie. Po przekroczeniu stężenia 5% prężność par kwasu znacznie zwiększa się i w efekcie stężenie uzyskiwanego destylatu rośnie – rys. 35. Zatężanie kwasów można prowadzić do uzyskania stężenia azeotropowego. Obecność soli w nadawie zwiększa strumień wydzielanego HCl.

Dyfuzyjny mechanizm przenoszenia masy przez membranę sprawia, że powstają niewielkie różnice w szybkości przenoszenia poszczególnych składników mieszaniny – destylacja dyfuzyjna. Wskutek różnicy w szybkości dyfuzji wody

i par kwasu przez pory membrany można rozdzielać w MD roztwory azeotropowe. Dobre warunki dla wykorzystania tego efektu stwarza wariant ze szczeliną gazową (AGMD), gdzie selektywność rozdziału można zwiększyć poprzez wybór rodzaju gazu wypełniającego szczelinę. Wariant ten z powodzeniem zastosowano do zateżniania roztworów kwasu



Rys. 36. Przebieg zateżniania kwasu propionowego w wariantcie AGMD

mrówkowego oraz propionowego – rys. 36. W tym rozwiązaniu nie występuje problem azeotropu, który pojawia się podczas klasycznej destylacji po zateżnieniu kwasu do stężenia około 0,048. Połączenie klasycznej destylacji z układem do destylacji membranowej pozwoliło kontynuować zateżnianie roztworu azeotropowego kwasu octowego.

Relatywnie niska temperatura procesu umożliwia zastosować MD do zateżniania roztworów wrażliwych na podwyższoną temperaturę, które często występują w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Przeprowadzone próby zateżniania krwi oraz jej osocza wykazały, że strumień permeatu był tylko dwukrotnie

niższy w porównaniu z MD wody destylowanej. Bezpośrednią kontaktową MD połączoną z krystalizacją zastosowano do odzyskiwania tauryny (kwas aminoetylosulfonowy) oraz witamin C i B<sub>1</sub>. Pozytywne rezultaty uzyskano prowadząc zateżnianie cukru, glukozy oraz żelatyny. Podczas zagęszczanie odtłuszczonego mleka i serwatki można się spodziewać znacznego foulingu z powodu osadzania białka. Foulingu nie stwierdzono podczas procesu zateżniania rozcieńczonego roztworu białka (BSA) w temperaturze 308 K.

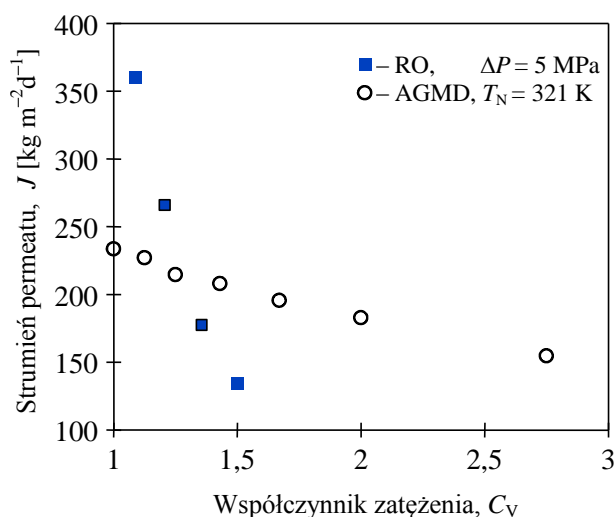
Destylację membranową z powodzeniem zastosowano do zateżniania wody zawierającej <sup>51</sup>Cr, <sup>60</sup>Co, <sup>90</sup>Sr, <sup>90</sup>Y oraz <sup>134-137</sup>Cs (stopień skażenia promieniotwórczego poniżej 10<sup>7</sup> Bq m<sup>-3</sup>) uzyskując czystą wodę. Otrzymany koncentrat można użyć jako wodę do wytwarzania betonu stosowanego do cementowania odpadów promieniotwórczych. Obecnie szwedzka firma oferuje instalacje MD do oczyszczania skażonej wody z elektrowni jądrowych.

Destylacja membranowa wody naturalnej pozwala wzbogacić ją w ciężkie izotopy. Rozdział, H<sub>2</sub>O od D<sub>2</sub>O i HDO oraz H<sub>2</sub><sup>16</sup>O od H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, przebiega nie tylko ze względu na różnicę w ich prężności pary, ale również ze względu na różnicę w szybkości dyfuzji poszczególnych składników przez membranę. Dzięki temu w procesie MD uzyskano ponad sześciokrotnie wyższe zateżnienie ciężkich izotopów niż przy tradycyjnym wzbogacaniu destylacyjnym.

### 7.3. ZATĘŻANIE SOKÓW OWOCOWYCH

Zatężanie soków owocowych tradycyjnie prowadzi się metodą wyparną, uzyskując stężenie cukrów na poziomie 60°Brix. Stosowana skala °Brix jest równoważna procentowej zawartości suchej masy soku. Podstawową wadą metody wyparnej jest utrata aromatów i termiczna degradacja soku. Wysokiej jakości koncentrat uzyskuje się zatężając sok metodą RO. Jednak ze względu na znaczny wzrost ciśnienia osmotycznego w zatężanym soku, można wytwarzać koncentrat o stężeniu do 25 – 30°Brix ( $\pi \approx 50$  bar). Zatężenie soków do stężenia 60°Brix, wymaganego przez przemysł spożywczy, w klasycznie prowadzonym procesie RO wymagałoby zastosowania ciśnienia roboczego o wartości przynajmniej 200 bar, co obecnie nie jest możliwe w praktycznej realizacji.

Obiecującą metodą zagęszczania soków jest destylacja membranowa, która pozwala uzyskać zdecydowanie większe stężenia w porównaniu z procesem RO – rys. 37. Szczególnie korzystne warunki dla obróbki zatężanych soków panują w osmotycznej MD (OMD). W tym



Rys. 37. Przebiegu zatężania soku z mandarynek w procesie RO i AGMD

wariacie sok można zatężyć do stężenia 68°Brix, dalsze zatężanie utrudnia szybki wzrost lepkości koncentratu. Użycie modułu z dobrymi warunkami mieszania pozwoliło zatężyć roztwór cukru do 76°Brix. W osmotycznej MD pomyślnie zatężano sok z owoców cytrusowych (pomarańcze, grejpfruty) oraz z jabłek. Niska temperatura prowadzenia procesu (283 – 303 K) zapobiega stratom aromatów oraz witamin, stąd soki produkowane z tak otrzymanego koncentratu mają jakość zbliżoną do świeżego soku. Na stopień retencji aromatów duży wpływ ma również morfologia membrany. Atrakcyjność aplikacji sprawia, że coraz więcej firm testuje ją w dużych jednostkach pilotowych. Jedną z większych jest instalacja w Mildura (Australia), wyposażona w 22 kapilarne moduły Liqui-Cel Extra-Flow o łącznej powierzchni 425 m<sup>2</sup>. Moduły te zamontowano również w innej instalacji, o powierzchni 40 m<sup>2</sup> (Melbourn), w której zastosowano wstępne zagęszczanie soku w układzie UF/RO, po czym w procesie osmotycznej destylacji membranowej sok zatężany jest do 65 – 70°Brix.

Podstawowym ograniczeniem osmotycznej MD jest niewielka wielkość strumienia wody wydzielanej z soku, maksymalnie około 12 dm<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>. Większą wydajność procesu zatężania uzyskano w wariacie bezpośredniej kontaktowej MD lub ze szczeliną gazową, ale stosowanie w tych wariantach wyższej temperatury może pogorszyć jakość uzyskanego koncentratu soku. W związku z tym proponuje się prowadzić bezpośrednią kontaktową MD w niskich temperaturach i dodatkowo zwiększać wydajność poprzez przepływ solanki po stronie destylatu. Wstępna obróbka soku w procesie UF pozwala sklarować sok oraz usunąć z niego pektyny. Zapobiega to foulingowi membran i w efekcie uzyskano zwiększenie wydajności procesu destylacji membranowej.

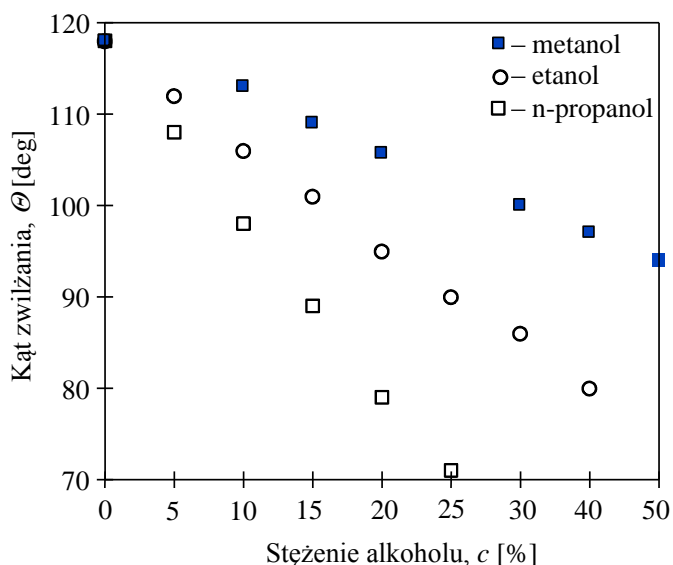
## 7.4. ROZDZIELANIE WODNYCH ROZTWORÓW ORGANICZNYCH

Obecność związków organicznych powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu, co może spowodować zwilżenie membran. Z tego względu szeregu roztworów organicznych nie można rozdzielać w destylacji membranowej lub proces zateżania można prowadzić tylko do pewnych stężeń granicznych. W tabeli 5 przedstawiono stężenia graniczne dla kilku przykładowych substancji.

Tabela 5. Stężenia wodnych roztworów składników powodujących zwilżenie membran w MD

Substancja	Rodzaj materiału membrany		
	PTFE	PP	PVDF
	Stężenie roztworu [%]		
CH <sub>3</sub> OH		69	37
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	23% obj.	35	23,5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH		13	11,5
CH <sub>3</sub> COOH	30% obj.	81	31

Proces MD często jest proponowany do wydzielania alkoholi z rozcieńczonych roztworów. Wraz z długością łańcucha węglowego alkoholu rośnie jego hydrofobowość, co sprzyja zwilżaniu membrany – rys. 38. Z tego względu na zakres możliwych stężeń



Rys. 38. Wpływ rodzaju i stężenia alkoholu na kąt zwilżania, membrana PTFE

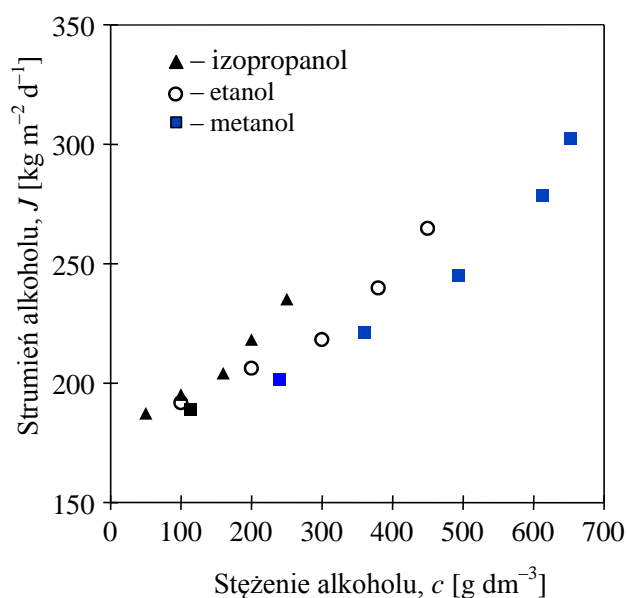
roboczych duży wpływ ma rodzaj zateżanego alkoholu.

Wartość stężenia granicznego zależy nie tylko od rodzaju substancji, ale również od materiału membrany i maleje wraz ze wzrostem średnicy jej porów. Badania membran polipropylenowych Accurel PP2E wykazały, że zostały one zwilżone przez około 31% roztwory alkoholu metylowego, etylowego, n-propyloвого oraz przez 40% roztwór alkoholu n-butyloвого. Roztwór etanolu zwilżył membranę wykonaną z PVDF przy stężeniu 34%, a membranę z PTFE przy stężeniu 50%. Ze względu na możliwość zwilżenia membrany teflonowe TF200 i TF450 zaleca się stosować do rozdzielania

roztworów o napięciu powierzchniowym powyżej 32 – 35 mN m<sup>-1</sup>. Badania destylacji membranowej roztworów zawierających różne rodzaje związków powierzchniowo czynnych wykazały, że napięcie powierzchniowe roztworu nie jest jedynym kryterium oceny niebezpieczeństwa zwilżenia membran. Okazało się, że szybkie zwilżenie membran powodowały niejonowe związki powierzchniowo czynne, anionowe wywierały szkodliwy wpływ przy znacznych stężeniach, natomiast kationowe nie powodowały zwilżenia membran.

Stężenie lotnych związków organicznych w destylacji może być kilka razy większe w porównaniu z ich stężeniem w nadawie. Stąd w bezpośredniej kontaktowej MD membrana może być zwilżona przez uzyskiwany destylat. Zastosowanie szczeliny gazowej, oddzielającej skraplający się permeat od powierzchni membrany, pozwala w bezpieczny

sposób otrzymywać roztwory o stężeniach znacznie wyższych od przedstawionych w tabeli 5. Dla roztworów alkoholi uzyskiwany współczynnik wzbogacenia w MD wynosi z reguły 2 – 3,5, chociaż wartości 6 – 8 też są możliwe do otrzymania. Współczynnik wzbogacenia rośnie wraz ze zmniejszeniem zarówno stężenia alkoholu w nadawie jak i strumienia wydzielanego przez membranę. Równowagowe stężenie alkoholu w destylacie, ze względu na polaryzację stężeniową, można uzyskać tylko w modułach z dużą burzliwością przepływu nadawy. Wielkość wydzielanego strumienia alkoholu w dużym stopniu zależy od jego stężenia w nadawie – rys. 39.



Rys. 39. Wpływ stężenia alkoholu w nadawie na uzyskiwany strumień w destylacji membranowej ze szczeliną gazową (AGMD)

Jednym z głównych problemów uzyskania wysokiej produktywności bioreaktorów jest inhibitujący wpływ powstających w nim produktów. W nowych technologiach proponuje się selektywne wydzielanie z fermentującego podłoża (tzw. brzezki) tworzących się metabolitów, co pozwala prowadzić proces fermentacji w sposób ciągły oraz zwiększyć wydajność bioreaktora. Najczęściej do wydzielania z brzezki tworzącego się alkoholu stosuje się:

–) fermentację próżniową, która umożliwia ciągłe oddestylowywanie etanolu przez zastosowanie obniżonego ciśnienia i temperatury nieszkodliwej dla rozwoju drożdży (np. 53,2 hPa i 308 K);

–) fermentację połączoną z ekstrakcją, gdzie etanol jest usuwany z układu przy pomocy selektywnego rozpuszczalnika;

–) fermentację połączoną z separacją membranową, gdzie powstające toksyczne metabolity usuwane są z brzezki dzięki selektywnemu wydzielaniu przez membranę

Negatywny wpływ składu podłoża na komórki drożdży można w pewnym stopniu zrekomensować przez zwiększenie stężenia drożdży w brzezce. Przypadek ten występuje w bioreaktorach przepływowych z zawracaniem biomasy. Do separacji komórek oprócz tradycyjnych metod rozdziału (wirowanie czy dekantacja) z powodzeniem można zastosować ciśnieniowe techniki membranowe, jak mikrofiltracja lub ultrafiltracja. Do wydzielania z brzezki powstających metabolitów z powodzeniem zastosowano również proces MD.



Wydzielanie metabolitów pozwoliło prowadzić proces fermentacji w układzie bioreaktor/MD w sposób ciągły i zwiększyć znacznie wydajność bioreaktora. W trakcie badań długoterminowych stwierdzono, że wskutek częściowego zwilżenia membran strumień permeatu zmniejsza się, o 50% po 90 godzinach przepływu brzeczki przez moduł oraz o 65% po 85 dniach pracy bioreaktora.

Zastosowanie gliceryny, jako roztworu osmotycznego w osmotycznej MD, zaproponowano do wydzielania alkoholu z brzeczki fermentacyjnej oraz do produkcji napojów bezalkoholowych.

Proces MD z powodzeniem wykorzystano do usuwania wody z glikoli, co pozwala zagospodarować zużyte roztwory chłodzące.

## 7.5. USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z WODY

Wskutek zanieczyszczenia środowiska w wodzie pojawiło się szereg związków organicznych, które są kancerogenne nawet w ilościach śladowych. Stąd w procesie produkcji wody do picia wymagane jest dokładne ich usunięcie, np. benzenu do stężenia poniżej  $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Związki organiczne o temperaturze wrzenia poniżej  $100^\circ\text{C}$  i/lub prężności pary w  $25^\circ\text{C}$  powyżej 133,3 Pa (1 mmHg) określa się mianem lotnych związków organicznych (*volatile organic carbons* – VOCs). Szereg szkodliwych związków (np. THM) powstaje podczas chlorowania wody. Do usuwania VOCs z wody stosuje się sorpcję na węglu aktywnym, napowietrzanie w kolumnach z wypełnieniem oraz reakcję z silnymi utleniaczami. Związki organiczne można w sposób efektywny usuwać z wody stosując selektywne membrany w procesie perwaporacji (PV).

Prowadzone badania wykazały, że do usuwania VOCs z wody można zastosować destylację membranową w wariacie próżniowym lub z gazem wynoszącym. Badając usuwanie chloroformu z wody w procesie PV uzyskano selektywność rzędu 9000, podczas gdy dla próżniowej MD tylko 250. Jednak ilość wydzielanego chloroformu w PV była tylko kilka razy większa od ilości wydzielanej w próżniowej destylacji membranowej. Powodem tego jest zdecydowanie większa przepuszczalność membran stosowanych w procesie MD, co może wpłynąć na koszty metody. Przeprowadzona analiza ekonomiczna próżniowej MD wykazała, że koszt usunięcia 99% benzenu z nadawy, zawierającej 1000 ppm tego związku, wynosi około 4 USD, co jest porównywalne z kosztami prezentowanymi przez innych autorów dla procesu PV. Zastosowanie w próżniowej MD modułów kapilarnych umożliwiło uzyskać dużą powierzchnię swobodną wody i w efekcie zwiększyć szybkość usuwania z niej benzenu. W pracy koszt usuwania benzenu z wody metodą próżniowej destylacji membranowej oszacowano na poziomie  $2 \text{ USD m}^{-3}$ , przy czym o połowę niższe koszty uzyskano dla absorpcji na węglu aktywnym.

## 7.6. PROCESY SORPCYJNE

Wskutek rosnącego poziomu zanieczyszczeń oraz wzrostu intensywności nawożenia w rolnictwie, obserwuje się znaczny wzrost zawartości amoniaku w wodach powierzchniowych i podziemnych. Zawartość amoniaku w tych wodach przekracza nawet  $4 \text{ mg dm}^{-3}$ , przy dopuszczalnym stężeniu  $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$  [202]. Tradycyjnie amoniak usuwa się z wody poprzez desorpcję powietrzem. Do usuwania amoniaku z wody z powodzeniem zastosowano sorpcyjną destylację membranową (SMD). Proces wydzielania  $\text{NH}_3$  z wody prowadzi się najczęściej w modułach kapilarnych, chociaż mniejsze opory transportu masy przez fazę gazową stwierdzono w przypadku zastosowania membran płaskich. Zdesorbowany amoniak pochłaniany jest w roztworze kwasu siarkowego z utworzeniem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Nie stwierdzono wpływu stężenia jak i prędkości przepływu roztworu kwasu na przebieg procesu. Duży wpływ ma natomiast prędkość przepływu wody oraz jej temperatura. Podwyższenie pH wody powyżej 9,4 pozwoliło znacznie zwiększyć szybkość desorpcji amoniaku i zredukować jego stężenie do wartości poniżej  $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Wariant sorpcyjnej destylacji membranowej z powodzeniem zastosowano do usuwania amoniaku powstającego jako produkt uboczny w bioreaktorze, co umożliwiło wyeliminować efekt inhibicji produktem.

Duże ilości amoniaku mogą zawierać ścieki ( $1 - 10 \text{ g dm}^{-3}$ ). Utrudnia to ich oczyszczanie metodami biochemicznymi, które pozwalają oczyszczać ścieki zawierające poniżej  $300 \text{ mg NH}_3 \text{ dm}^{-3}$ . Do usuwania nadmiaru amoniaku ze ścieków z powodzeniem zastosowano sorpcyjną MD. Podczas kilkumiesięcznych badań instalacji pilotowej stwierdzono ponad 93% sprawność usuwania amoniaku, który pochłaniany w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Oprócz amoniaku, rozważa się również możliwość zastosowania wariantu sorpcyjnej destylacji membranowej do usuwania z wody dwutlenku węgla i jodu, stosując NaOH jako roztwór adsorbujący.