TADEUSZ PORĘBSKI*), SŁAWOMIR TOMZIK, WŁODZIMIERZ RATAJCZAK, MARZENA TALMA-PIWOWAR, WIESŁAW CAPAŁA

Instytut Chemii Przemysłowej
Zakład Procesów Rozdziału i Oczyszczania Substancji
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Zastosowanie procesów membranowych w przemyśle chemicznym — recykling surowców, oszczędność energii

Streszczenie — W pracy przedstawiono doświadczenia Instytutu Chemii Przemysłowej zdobyte podczas prac badawczych związanych z technikami membranowymi. Wieloletnie prace w skali laboratoryjnej i pilotowej zaowocowały opracowaniem rozwiązań dla przemysłu, uwzględniających aplikację procesów membranowych do procesów produkcyjnych. Zaprezentowano technologie zrealizowane — wdrożone oraz rozwiązania zaprojektowane na konkretne zapotrzebowanie przemysłu. Przedstawiono korzyści wynikające ze stosowania energooszczędnych technik membranowych, ich wysoką skuteczność oraz korzystny wpływ na środowisko naturalne. Prezentowane rozwiązania, zaliczane do „zielonych technologii", są ekonomicznie uzasadnione i przynoszą wymierne zyski dla zakładu wdrażającego.
Słowa kluczowe: procesy membranowe, oczyszczanie ścieków przemysłowych, recykling, glikol etylenowy, cynk.

APPLICATION OF MEMBRANE PROCESSES IN CHEMICAL INDUSTRY — FEEDSTOCK RECYCLING, ENERGY SAVING

Summary — This paper presents the experiences of the Industrial Chemistry Research Institute gained in the research on mebrane technology. The solutions for the industry based on the application of membrane techniques in the production processes were developed in long-standing laboratory and pilot-plant investigations. The study describes the technologies already developed and implemented (Fig. 3) as well as the solutions designed for specific demands of the industry (Figs. 4—6). The benefits of the use of energy-efficient membrane techniques, their high effectiveness (Table 2, 4) and an advantageous impact on the natural environment have been shown. The solutions presented, classified as "green technology", are economically justified and generate measurable profits for the production plant, where they were implemented.
Keywords: membrane process, treatment of industrial effluents, recycling, ethylene glycol, zinc.

WPROWADZENIE

Współczesny, polski przemysł chemiczny, aby sprostać silnej konkurencji na rynku światowym, musi spełnić wiele rozmaitych kryteriów. Rozwój przemysłu wymaga wprowadzania coraz to nowszych rozwiązań technologicznych wymuszających jednocześnie modernizację i stałe ulepszanie już istniejących procesów. W nowoczesnych, przyjaznych środowisku naturalnemu technologiach, szczególne znaczenie ma recykling zarówno surowców, jak i mediów energetycznych stosowanych w danym procesie. Wychodząc naprzeciw potrzebom przemysłu, od kilku lat Instytut prowadzi badania nad wykorzystaniem technik membranowych w recyklingu surowców, wprowadzając je do nowych oraz do pracujących już instalacji przemysłowych. Procesy membranowe, których największy rozwój nastąpił w końcu XX. wieku, są obecne niemal we wszystkich gałęziach przemysłu. Należy podkreślić, że obszar zastosowań a zatem i rynek sprzedaży membran rozwija się bardzo dynamicznie.

Procesy membranowe klasyfikuje się umownie według wielu różnych kryteriów, takich jak: wielkości rozdzielanych cząsteczek, stosowana siła napędowa procesu, rodzaj i struktura membrany, mechanizm transportu w membranie. W tabeli 1 przedstawiono skróconą charakterystykę ciśnieniowych procesów filtracji membranowej.

Procesy membranowe stanowią obecnie jedną z prężniej rozwijających się dziedzin inżynierii chemicznej.

*) Autor do korespondencji; e-mail: tadeusz.porebski@ichp.pl

Notuje się zarówno szybki wzrost ilości i jakości wytwarzanych membran, jak i możliwości ich przemysłowego wykorzystania. Bardzo często wdrażane technologie membranowe są uzupełnieniem głównego ciągu technologicznego, tworząc z nim układ hybrydowy. Rozwiązania technologiczne przedstawione w niniejszej pracy są tego przykładem.

Techniki membranowe charakteryzują się wieloma zaletami. Ich konkurencyjność wobec procesów klasycznych wiąże się, m.in. z małym zużyciem energii, a także z łatwością zwiększania skali procesu, możliwej dzięki modułowym konstrukcjom.

T a b e l a 1. Charakterystyka wybranych ciśnieniowych procesów membranowych [1]
T a b l e 1. Characteristics of the selected pressure membrane systems [1]

Proces rozdziału	Siła napędowa	Mechanizm separacji	Zastosowanie
Mikrofiltracja (MF)	różnica ciśnień	efekt sitowy	cząstki zawiesiny — filtracja sterylna, klarowanie
Ultrafiltracja (UF)	różnica ciśnień	efekt sitowy	rozdział substancji wielkocząsteczkowych i koloidów
Nanofiltracja (NF)	różnica ciśnień	rozpuszczanie, dyfuzja	rozdział jonów wielowartościowych
Odwrócona osmoza (RO)	różnica ciśnień	rozpuszczanie, dyfuzja	rozdział jonów jednowartościowych

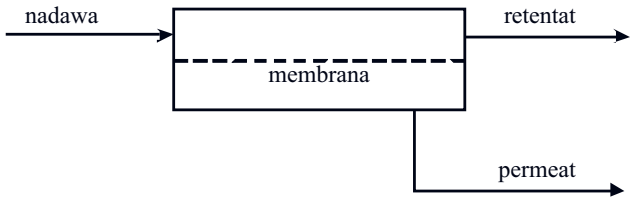
Dzisiejsze działania zarówno naukowe, jak i przemysłowe koncentrują się na opracowywaniu „zielonych technologii", tj. procesów przyjaznych środowisku naturalnemu. Szczególną uwagę zwracają rozwiązania minimalizujące zużycie surowców naturalnych oraz pozwalające na odzysk i ponowne wykorzystanie cennych składników i surowców. Wymaga to zastosowania różnego typu procesów rozdziału, wśród których procesy membranowe mają coraz większy udział.

Wysokie wymagania stawiane nowym technologiom a także perspektywy rozwoju technik membranowych wskazują, że jednym z ważniejszych kierunków ich zastosowania będzie użycie w procesach oczyszczania różnego typu strumieni wodnych, w tym również ścieków technologicznych. We wspomnianych procesach wykorzystuje się właściwości membran, dzięki którym jest możliwa produkcja wody o czystości pozwalającej na jej ponowne użycie w procesach technologicznych.

W niedalekiej przyszłości membrany znajdą również zastosowanie w rozdzielaniu i oczyszczaniu strumieni organicznych. Obecnie prace badawcze koncentrują się głównie na wytworzeniu membran o odpowiedniej trwałości i selektywności względem różnego typu związków organicznych. Wykorzystanie membranowych technik rozdziału, np. w przemyśle petrochemicznym powinno zaowocować znaczną redukcją zużycia energii (pary wodnej) w porównaniu ze zużyciem energii przez obecnie stosowane, klasyczne, destylacyjne metody rozdziału.

Szybki rozwój technologii w przemyśle polimerowym umożliwia wprowadzanie na rynek wielu nowych materiałów, znajdujących zastosowanie do budowy membran. Nowe materiały zwiększające odporność chemiczną, trwałość termiczną i żywotność membran spowodowały rozszerzenie możliwości aplikacyjnych technik membranowych. Współczesne technologie pozwalają na wykorzystanie procesów membranowych do rozdziału strumieni wodnych i organicznych oraz gazowych i ciekłych w układach jednorodnych bądź wielofazowych.

Wsparciem procesów filtracji membranowej, opartych na membranach polimerowych, jest alternatywne zastosowanie membran ceramicznych, wykonanych z Al_2O_3, TiO_2 lub ZnO_2, w postaci wielokanałowych rur. Zaletą takich ceramicznych membran jest ich duża odporność zarówno chemiczna, jak i mechaniczna oraz możliwość regeneracji w procesie wstecznego płukania lub termicznej sterylizacji. Membrany tego typu można wprowadzać do procesów, w których membrany polimerowe nie wykazują zadowalającej efektywności lub trwałości; ograniczeniem jak do tej pory, jest jednak zdolność separacyjna membran ceramicznych zawężająca obszar ich stosowania do technik ultra- i mikrofiltracji.



Rys. 1. Zasada procesu filtracji membranowej
Fig. 1. Principle of the membrane filtration process

Filtracja membranowa (rys. 1) polega na rozdziale strumienia zasilającego (nadawy) na dwa produkty końcowe: permeat, tj. strumień pokonujący barierę jaką stanowi membrana oraz retentat — strumień wzbogacony w substancje nieprzenikające przez membranę.

Siłą napędową procesów filtracji membranowej jest różnica ciśnienia po obu stronach membrany. O zastosowaniu określonego procesu w technologii decyduje zazwyczaj rachunek ekonomiczny. Jak wynika z licznych danych [1, 2], techniki membranowe są skutecznie wykorzystywane w przemyśle w wielu branżach, a procesy, takie jak: mikrofiltracja, ultrafiltracja lub odwrócona osmoza dziś już stanowią pewną „klasykę".

CIŚNIENIOWE PROCESY MEMBRANOWE W RECYKLINGU SUROWCÓW

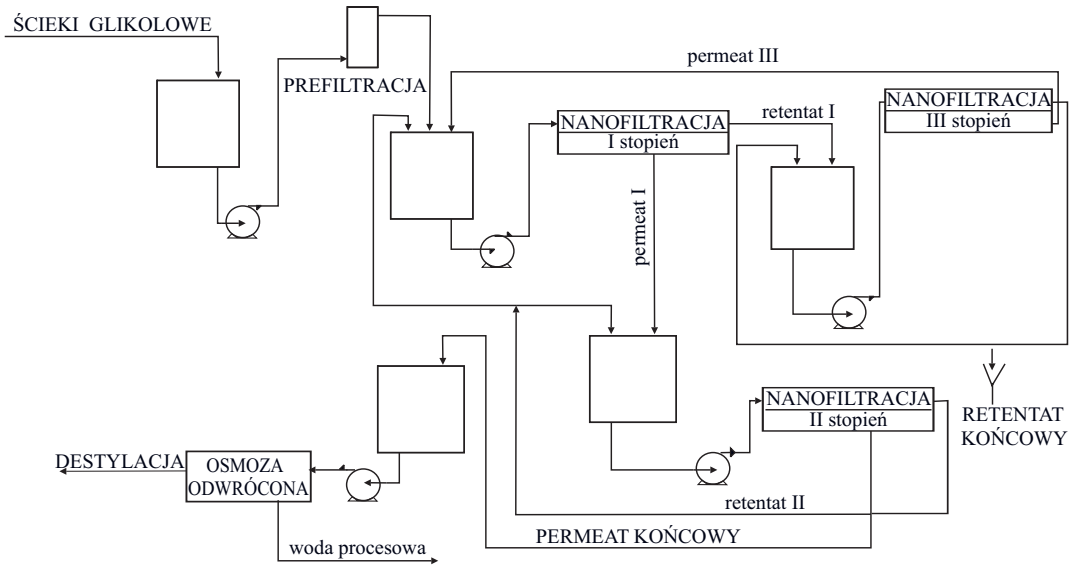
Utylizacja ścieków z produkcji glikolu etylenowego (MEG)

Przykład zastosowania w przemyśle chemicznym klasycznego, ciśnieniowego membranowego procesu rozdziału stanowi technologia odzysku ze ścieków glikolu etylenowego. Technologia ta została opracowana i opatentowana przez Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie, a wdrożona na Wydziale Tlenku Etylenu i Glikolu (TEiG) w PKN Orlen SA w Płocku [3, 4].

ganiczne, które w trakcie zatężania wypadały z roztworu osadzając się na warnikach kolumn destylacyjnych.

Wprowadzona membranowa technologia oczyszczania ścieków glikolowych jest oparta na trójstopniowym procesie nanofiltracji z wykorzystaniem membran spiralnych typu DK firmy GE Water. Zastosowana w procesie membrana charakteryzuje się małą przepuszczalnością soli węglanowych i dużą odzyskiwanego glikolu etylenowego. Schemat blokowy wdrożonej technologii nanofiltracyjnej przedstawia rys. 2.

Przerabiane ścieki glikolowe, po wstępnym oczyszczeniu w procesie prefiltracji (mikrofiltracji) są podawane na pierwszy stopień nanofiltracji, gdzie następuje ich rozdział



Rys. 2. Schemat technologiczny oczyszczania ścieków glikolowych
Fig. 2. Flow sheet of the glycol effluents treatment

Technologia jest oparta na procesie nanofiltracji (NF) i osmozy odwróconej (RO). W procesie syntezy tlenku etylenu i glikolu etylenowego powstają ścieki, zanieczyszczone przede wszystkim glikolem etylenowym w ilości do 1 % mas. oraz węglanowymi solami sodowymi w ilości do 1,5 % mas. Do czasu wdrożenia technologii membranowej strumień ścieków wyprowadzany był w całości poza wytwórnię TEiG, do oczyszczenia w zakładowej oczyszczalni ścieków. Odzysk glikolu ze ścieków na drodze destylacji uniemożliwiały obecne w nich sole nieorna permeat I i retentat I. Oba uzyskane strumienie są poddawane dalszemu przerobowi: permeat na II stopniu doczyszczającym, retentat zaś w węźle końcowego zatężania III. Wszystkie trzy stopnie nanofiltracji są identyczne i zawierają po cztery, szeregowo połączone moduły 4 × 40.

Proces nanofiltracji jest prowadzony pod ciśnieniem transmembranowym, różnym na poszczególnych stopniach filtracji i wynoszącym, odpowiednio, na pierwszym stopniu 2,0—2,5 MPa, drugim 1,0—1,5 MPa i trzecim 2,5—3,0 MPa.

T a b e l a 2. Oczyszczanie ścieków glikolowych
T a b l e 2. Glycol effluents treatment

	Ścieki surowe	Proces nanofiltracji		Proces odwróconej osmozy	
		permeat (do RO)	retentat (zatężone sole)	permeat (woda)	retentat (zatężony glikol)
Strumień, %	100,0	90,0	10,0	55,5	34,5
$NaHCO_3$, % mas.	1,00	0,02	9,80	brak	0,05
MEG, % mas.	1,20	1,15	1,65	0,03	3,00
ChZT, mg O_2/dm^3	21 000	20 000	27 000	< 500	51 000

Produktami procesu NF są permeat stanowiący ponad 90 % wejściowego strumienia i retentat. Permeat w całości jest zawracany do procesu odzysku glikolu metodą osmozy odwróconej. Uzyskany koncentrat glikolowy jest zawracany i wykorzystany w przerobie, pozostały po procesie RO permeat uzupełnia natomiast obieg wody procesowej. Wzbogacony w sole retentat z II stopnia nanofiltracji jest odprowadzany do zakładowego systemu ściekowego.

Tabela 2 przedstawia charakterystykę strumieni technologicznych w procesie oczyszczania ścieków glikolowych.

Rys. 3. Instalacja membranowa oczyszczania ścieków glikolowych
Fig. 3. Membrane system for the glycol effluents treatment

Zastosowanie procesu nanofiltracji przyczyniło się do redukcji o ponad 90 %: strat glikolu etylenowego, ilości produkowanych ścieków i wartości ChZT (chemicznego zapotrzebowania tlenu — miary stopnia zanieczyszczenia wody lub ścieków) w ściekach odprowadzanych do oczyszczalni biologicznej.

Wdrożenie technologii zatężania glikolu metodą RO przyniosło dodatkowe korzyści, mianowicie zmniejszenie kosztów destylacji, zużycia pary wodnej oraz zużycia wody demineralizowanej w wytwórni TEiG.

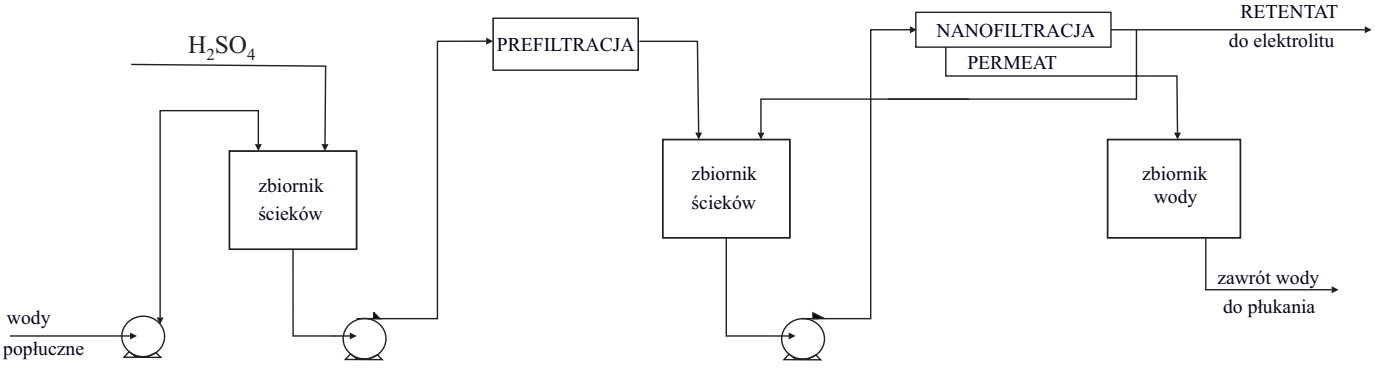
Widok instalacji przemysłowej nanofiltracyjnego oczyszczania ścieków glikolowych przedstawia rys. 3.

Odzysk cynku z wód popłucznych z ocynkowni elektrolitycznej

W galwanicznych procesach elektrochemicznych powstają odpady ciekłe, zawierające znaczne ilości metali kolorowych. W przypadku elektrolitycznej ocynkowni jeden ze strumieni odpadowych (ścieków) stanowi woda pochodząca z procesu płukania ocynkowanych elementów, w której znajdują się duże ilości (od kilku do kilkunastu g/dm^3), bardzo często bezpowrotnie traconego siarczanu cynku. W stosowanym w procesie elektrolicie udział siarczanu cynku wynosi 70 g/dm^3. Ze względu więc na różnicę stężeń bezpośredni zawrót wód popłucznych do elektrolitu jest niemożliwy.

Ideę opracowanego w IChP recyklingu cynku [5, 6] z wód popłucznych, z wykorzystaniem membran, przedstawia rys. 4. Wody popłuczne zawierające ok. 10 g/dm^3 $ZnSO_4$, na wstępie są poddawane procesowi regulacji pH, a następnie oczyszczania na filtrze żwirowym i świecowym. Tak przygotowany surowiec wprowadza się do modułu membranowego, gdzie następuje jego rozdział na strumień zatężonego roztworu cynku (retentat) oraz strumień wodny, tj. permeat. Proces filtracji jest prowadzony pod ciśnieniem transmembranowym o wartości z zakresu 2,5—3,5 MPa. Permeat stanowi 75 % wprowadzonego strumienia przerabianych ścieków i w całości jest zawracany do procesu płukania. Odbierany z modułów retentat zawierający odzyskiwany cynk jest kierowany do zbiornika elektrolitu.

Tabela 3 przedstawia charakterystykę wód popłucznych kierowanych do procesu nanofiltracji oraz uzyskanych w tym procesie strumieni permeatu średniego i retentatu końcowego (proces realizowany jest z recyrkulacją nadawy i stałym odbiorem permeatu). Wyniki pocho-



Rys. 4. Schemat ideowy przerobu wód popłucznych
Fig. 4. Schematic diagram of washing water treatment

dzą z badań półtechnicznych przeprowadzonych na terenie wytypowanej galwanizerni.

T a b e l a 3. Charakterystyka strumieni w procesie rozdziału wód popłucznych
T a b l e 3. Characteristics of the streams in the process of washing water separation

	Ścieki	Permeat średni	Retentat końcowy
Strumień, %	100	75	25
Zawartość, mg/dm^3			
— Zn^{2+}	9 000	400	34 000
— Fe^{2+}	800	5	3 150
— Ca^{2+}	100	ślady	400
— SO_4^{2-}	17 000	3 400	57 350
Mętność, NTU	0,8	0,1	3,0
Przewodnictwo, mS/cm	15	5	44

Z analizy wynika, że zastosowanie procesu nanofiltracji umożliwia odzyskanie ok. 25 Mg/r. cynku, a przy tym znaczną redukcję opłat ponoszonych przez zakład z tytułu negatywnego wpływu zanieczyszczeń na środowisko naturalne. Przeprowadzona kalkulacja ekonomiczna wykazała, że opracowany proces jest w znacznym stopniu efektywny, a czas zwrotu nakładów inwestycyjnych nie przekracza 12 miesięcy.

Zamknięcie obiegu wodnego w galwanizerni

Na rys. 5 przedstawiono bilans strat wody w klasycznej, pracującej w sposób ciągły galwanizerni. Zaznaczono węzeł jonitowy, którego zadaniem jest utrzymywanie zawartości żelaza w elektrolicie na wymaganym poziomie ok. 6 g/dm^3.

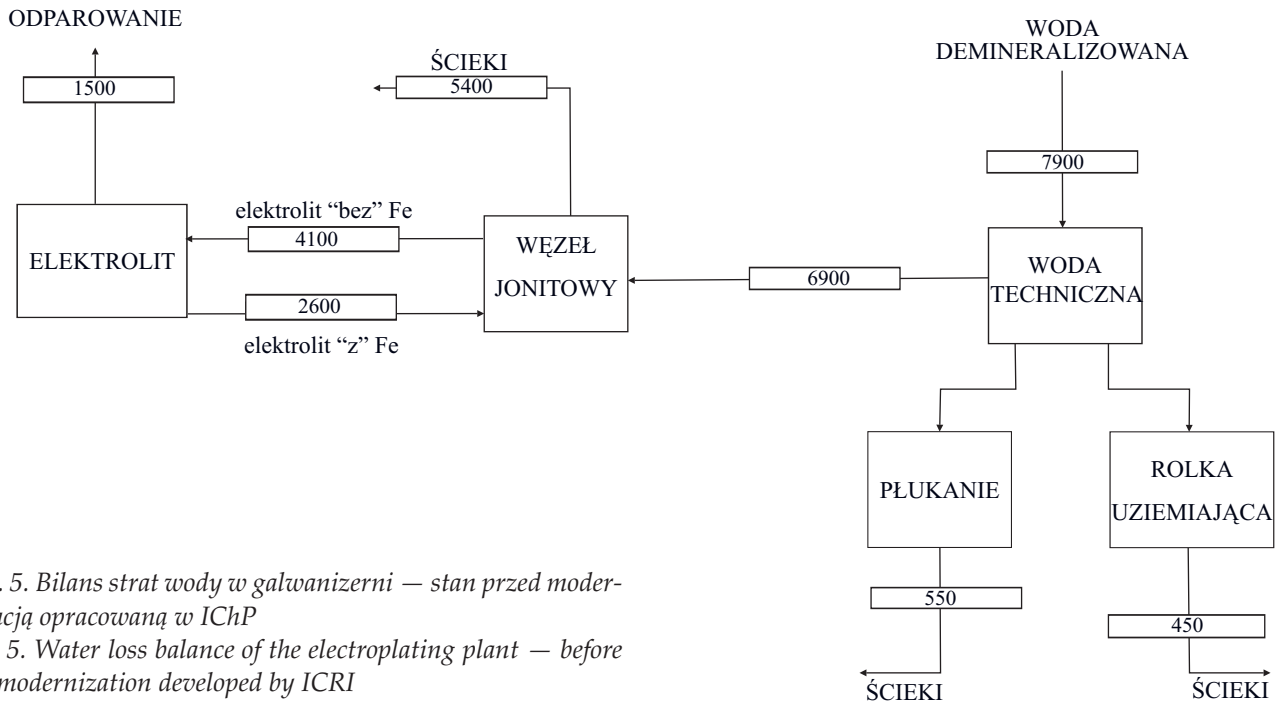
Węzeł jonitowy pracuje w sposób cykliczny, dlatego też bilans strumieni odniesiono do jednego pełnego cyklu pracy tego węzła. W tym czasie z węzła jonitowego są odprowadzane ścieki, stanowiące 70 % strumieni ścieków uwzględnionych w bilansie. W stratach wody uwzględniono również ubytki wynikające z odparowania (ok. 20 %) oraz strumienie wodne ścieków odprowadzanych z innych operacji technologicznych (ok. 10 %). W koncepcji opracowanej w IChP założono, że dzięki zastosowaniu procesu membranowego, znaczna część wody traconej w odprowadzanych ściekach będzie odzyskiwana i poddawana recyklingowi. Na rys. 6 przedstawiono obieg strumieni wodnych w galwanizerni po uwzględnieniu zmian technologicznych proponowanych przez IChP.

Po wprowadzeniu modyfikacji ilość wody traconej przez galwanizernię w odprowadzanych ściekach zmniejszyła się o 72 % (bez uwzględnienia odparowania), jednocześnie o te same 72 % zmniejszył się wskaźnik zużycia wody w cyklu produkcyjnym galwanizerni.

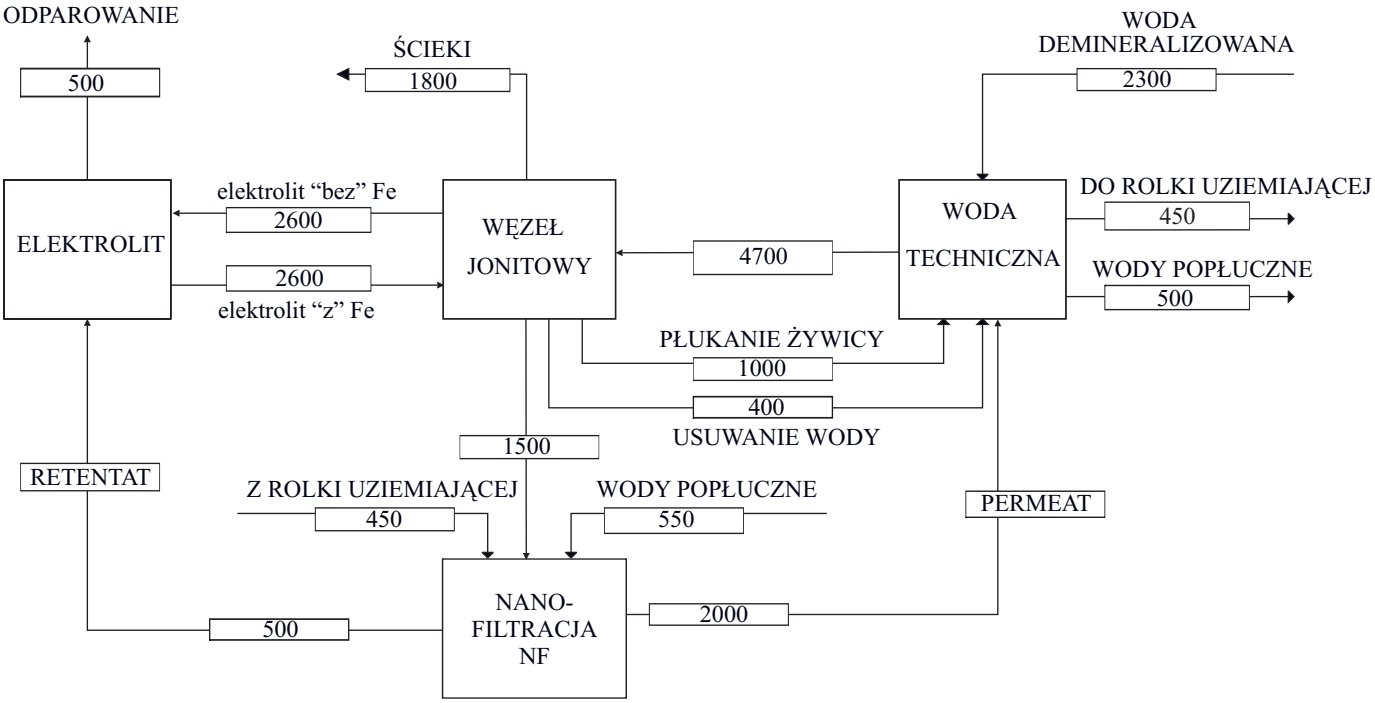
W tabeli 4 przedstawiono bilans masowy podstawowych składników zawartych w strumieniu surowca (nadawy) poddawanego procesowi membranowego rozdziału a także skład strumienia wody jaki można uzyskać w wyniku zastosowania odpowiedniego algorytmu pracy kolumny jonitowej.

Dodatkową korzyścią użycia proponowanego przez IChP rozwiązania jest redukcja o 99 % ilości cynku traconego przez galwanizernię w odprowadzanych ściekach.

Uwzględniając przychód galwanizerni będący efektem odzysku cynku, ograniczenia ilości odprowadza-



Rys. 5. Bilans strat wody w galwanizerni — stan przed modernizacją opracowaną w IChP
Fig. 5. Water loss balance of the electroplating plant — before the modernization developed by ICRI



Rys. 6. Koncepcja IChP zamknięcia obiegu wody w galwanizerni
Fig. 6. ICRI concept of the closing of water circulation in the electroplating plant

T a b e l a 4. Skład nadawy i strumieni uzyskiwanych w procesie NF
T a b l e 4. Composition of the feed solution and streams produced in the NF process

Strumień		Nadawa do NF	Woda odzyskana w procesie		Zawrót retentatu z NF
parametr	jednostka		NF	jonitowym*)	
Udział w strumieniu	%	100,0	80,0	56,0**)	20,0
Wielkość strumienia	m^3/rok	6 750	5 400	3 780	1 350
Zn^{2+}	g/dm^3	6,3	<0,3	<0,04	30,0
Fe^{2+}	g/dm^3	0,20	<0,02	<0,01	1,20
SO_4^{2-}	g/dm^3	13,2	3,5	<1,0	52,0
Mętność	NTU	8,2	<0,1	<0,5	<1,0
Przewodnictwo	mS/cm	14,3	ok. 4,0	<1,0	85,0
pH	—	2,4	1,2	1,0—2,0	2,6

*) Strumień wody z operacji usuwania wody i z operacji płukania złoża jonitowego.
**) Udział w stosunku do nadawy kierowanej do procesu NF.

nych ścieków i zużycia wody zdemineralizowanej, a także koszty inwestycyjne i całkowite koszy wytwarzania wynikające z zastosowania opracowanego procesu, wyznaczono czas zwrotu nakładów inwestycyjnych, który w tym przypadku wyniósł ok. 33 miesięcy. W analizach ekonomicznych przeprowadzanych dla branży chemicznej przyjmuje się, że w odniesieniu do technologii o niskim stopniu ryzyka inwestycyjnego maksymalny, akceptowalny czas zwrotu nakładów inwestycyjnych nie powinien przekraczać 6,5 roku. Wynik oszacowany dla proponowanego rozwiązania spełnia więc powyższe kryterium.

PODSUMOWANIE

Jak pokazały przytoczone przykłady rozwiązań technologicznych, wprowadzanie technik membranowych do przemysłu chemicznego ogranicza negatywny wpływ wytwarzanych przez ten przemysł odpadów na środowisko. Opracowane technologie redukują ilość odprowadzanych ścieków a jednocześnie umożliwiają recykling odzyskanej wody. Bardzo często techniki membranowe pozwalają na odzyskanie cennych surowców lub produktów zawartych w odprowadzanych ściekach, np. glikolu etylenowego i cynku. Należy zaznaczyć, że

instalacja oczyszczania ścieków pochodzących z produkcji glikolu etylenowego pracuje już od ponad 10 lat. Opracowana technologia została wielokrotnie wyróżniona, a uzyskany patent uhonorowany srebrnym medalem na wystawie europejskich wynalazków w Brukseli.

LITERATURA

1. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: „Techniki membranowe w ochronie środowiska", Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
2. Drioli E., Molinari R., Calabro V.: „Membrane operations in waste water management", Workshop of the United Nations on „Water Treatment in Industrial Parks", Istambul 1994.
3. *Pat. PL* 186 722 (2003).
4. Porębski T., Tomzik S., Ratajczak W.: *Przem. Chem.* 2002, **81** (12), 803.
5. Porębski T., Tomzik S., Ratajczak W., Talma-Piwowar M.: „Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie", Wydawnictwo Uczelniane ZUT, Szczecin 2010.
6. Porębski T., Tomzik S., Ratajczak W., Talma-Piwowar M., Koprowski A.: *Pol. J. Chem. Technol.* 2007, **9** (2), 90.

W kolejnym zeszycie ukażą się m.in. następujące artykuły:

— *Z. Florjańczyk, A. Plichta, M. Dębowski* — Związki glinoorganiczne jako inicjatory i katalizatory procesów polimeryzacji łańcuchowej

— *A. Rozanski, A. Galeski* — Modyfikacja fazy amorficznej polimerów częściowo krystalicznych (*j. ang*.)

— *A. Dworak, B. Trzebicka, A. Kowalczuk, A. Utrata-Wesołek, W. Wałach, M. Libera, J. Kronek* — Termoczułe polimery gwieździste — synteza i właściwości

— *H. Maciejewski, J. Karasiewicz, B. Marciniec* — Efektywna synteza fluorofunkcyjnych (poli)siloksanów

— *H. Maka, T. Spychaj* — Żywice epoksydowe usieciowane konwencjonalnymi lub głęboko eutektycznymi cieczami jonowymi (*j. ang*.)

— *M. Oleksy, R. Oliwa, B. Zawiła, G. Budzik* — Kompozycje poliuretanowe do szybkiego prototypowania zawierające bentonity modyfikowane silseskwioksanami

— *R. Steller, D. Żuchowska, W. Meissner, G. Kędziora* — Mieszaniny żywic nowolakowych z epoksydowanymi elastomerami