

Problem uszkodzeń, konserwacji i renowacji membran wysokociśnieniowych w instalacjach odwróconej osmozy

The problem of damage, maintenance and renovation in high-pressure reverse osmosis systems

JAN MARJANOWSKI, MACIEJ SADAJ

DOI 10.36119/15.2021.2.1

Wysokociśnieniowe technologie membranowe, szczególnie odwróconej osmozy, mają szerokie zastosowanie w uzdatnianiu wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, do kotłów i układów chłodzenia, a przede wszystkim w technologiach recyklingu wód procesowych. Równie istotną kwestią, co dobór odpowiedniej instalacji do procesu RO, jest odpowiednia jej eksploatacja, uwzględniająca utrzymanie jakości wody zasilającej wg wymagań producenta, a także dobór przepływów, ciśnień, dobór odpowiedniego antyskalanta. W eksploatacji membran konieczna jest także ich konserwacja w okresie postoju oraz okresowa renowacja wiążąca się z chemicznym czyszczeniem membran. Działaniami tymi nie da się całkowicie wyeliminować procesów foulingu i scalingu, jednak można je znacząco spowolnić, co pozwala na długoletnią, efektywną kosztowo eksploatację z jak najniższym zużyciem energii oraz jak najwyższym procentem odzyskanej wody.

Słowa kluczowe: uzdatnianie wody, odwrócona osmoza RO, technologie membranowe, membrany wysokociśnieniowe, uszkodzenia membran, indeks SDI, fouling, scaling, chemiczne czyszczenie membran, eksploatacja membran

High pressure membrane technologies, especially reverse osmosis, are widely used in treatment of water for purposes of drinking, boilers and cooling systems and most of all in technologies of recycling process water. The selection of an appropriate RO system for a given process is equally important as its proper operation, taking into consideration maintaining of feed water quality according to manufacturer's requirements, as well as selection of flows, pressures and suitable antiscalant. During membranes operation it is necessary to maintain them during downtime and perform periodic renovation involving chemical cleaning of membranes. Processes of fouling and scaling cannot be completely eliminated, but they can be significantly slowed down, allowing long-term, cost-effective operation while maintaining the lowest energy consumption possible and simultaneously achieving highest possible percentage of recovered water.

Keywords: water treatment, RO reverse osmosis system, membrane technologies, high pressure membranes, membrane damage, SDI index, fouling, scaling, chemical membrane cleaning, membrane operation

Wstęp

Wprowadzenie w latach 90. ubiegłego wieku technik membranowych do powszechnego użytku w procesach uzdatniania wody oraz odzysku niektórych wód procesowych, jak np. kondensaty z odsalania wody w obiegach energetycznych, rozszerzyło możliwość wykorzystania membran, ale też spowodowało nowe wyzwania w związku z powstawaniem licznych uszkodzeń membran w przypad-

ku zastosowania wód o niewystarczającym stopniu czystości [2].

Technika odwróconej osmozy i nanofiltracji w przypadku uzdatniania wód prowadzi zwykle do „odsolenia” wody, tj. usunięcia z wody części lub prawie całości rozpuszczonych w niej soli, innych związków chemicznych oraz bakterii, wirusów, zarodników pleśni i grzybów.

Stałe unowocześnianie membran przez producentów, polegające na zwiększaniu wydajności permeatu z 1 m² mem-

brany oraz wydłużenie czasu ich zużycia poprzez zwiększenie odporności mechanicznej z jednej strony, a z drugiej strony obniżenie grubości właściwej powoduje, że uzyskiwany produkt w postaci wody uzdatnionej staje się coraz tańszy.

Cel odsalania wody może być różny, przeważnie wymaga się w technice odpowiedniej jakości wody do zasilania kotłów, układów chłodzenia oraz do chemicznego mycia membran, szczególnie membran odwróconej osmozy, nanofiltracji oraz



mgr inż. Jan Marjanowski – technolog ds. uzdatniania wody, właściciel Przedsiębiorstwa MarcCor, ponad 40 lat pracy w projektowaniu i budowie stacji uzdatniania wody. Autor, współautor 45 patentów i wzorów użytkowych uzyskanych w UPRP oraz ponad 100 publikacji w czasopiśmie naukowo-technicznych. Adres do korespondencji/Corresponding author: J_marjanowski@marcor.com.pl



mgr inż. Maciej Sadaj – technolog ds. uzdatniania wody, specjalista w zakresie uzdatniania wody oraz projektowania, obsługi i chemicznego czyszczenia instalacji membranowych, absolwent Politechniki Gdańskiej na Wydziałach Chemicznym oraz Inżynierii Lądowej i Środowiska.

ultrafiltracji biorących udział w uzdatnianiu wody.

Bardzo istotną kwestią dla utrzymania jakości i wydajności permeatu oraz jak najniższej jego operacyjnej jest odpowiednio staranna eksploatacja instalacji membranowych. Woda zasilająca moduły membranowe powinna spełniać wymagania producenta w celu zapobiegania zarastaniu powierzchni membran i ich wewnętrznych uszkodzeń, przede wszystkim cienkiej polimerowej warstwy filtrującej, na której pojawić się mogą rysy, zmarszczenia, dziury.

Technologia RO wymaga bardzo starannego wstępnego przygotowania wody przed właściwą instalacją membranową RO. Aby zapobiec blokowaniu się membran ciałami stałymi, osadem mineralnym (dendryty wapniowe), osadem organicznym (w tym bakterie), woda na wejściu musi mieć określone właściwości, a mianowicie (wg wymagań FILMTEC):

- nie zawierająca żelaza i manganu – maks. do $0,1 \pm 0,2 \text{ mg/dm}^3$,
- nie zawierająca wolnego chloru – maks. do $0,01 \text{ mg/dm}^3$,
- pozbawiona twardości – maks. $0,18 \text{ mval/dm}^3$,
- zawiesina – maks. do 1 NTU (tzn. do 1 mg/dm^3 minerałów ilastych lub ok. $0,5 \text{ mg/dm}^3 \text{ SiO}_2$ koloidalnego),
- temperatura – $5 \div 45^\circ\text{C}$,
- współczynnik SDI – zalecany $0 \div 3$ lub maks. $3 \div 5$,
- odczyn w ciągłej pracy – $3 \div 11 \text{ pH}$,
- krzemionka – taka, aby w koncentracji jej stężenie wyniosło do 120 mg/dm^3 [7].

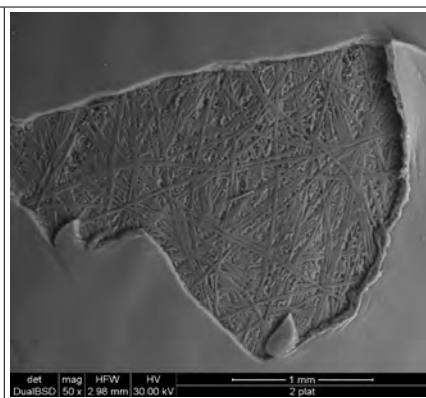
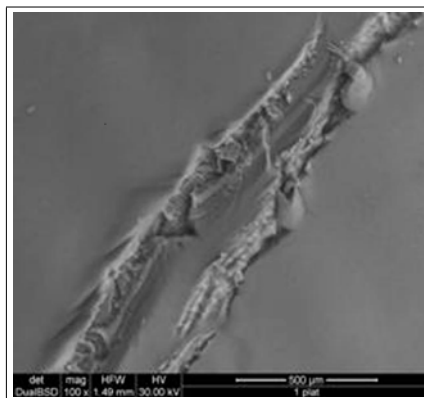
Niespełnienie tych wymagań prowadzi do wielu negatywnych konsekwencji, a przede wszystkim do skrócenia czasu eksploatacji membran, wyższego zużycia wody, chemikaliów i energii elektrycznej. Proces demineralizacji wody w technologii RO prowadzony jest zwykle na spiralnych modułach membranowych. Najbardziej rozpowszechnione są membrany firmy FILMTEC, także popularne są membrany firmy OSMONICS. Zwykle odsalanie wody w urządzeniach RO polega na $3 \div 4$ stopniowym zateżnieniu koncentratu oraz jednostopniowej demineralizacji.

Zarastanie membran w instalacjach odwróconej osmozy

Przyczyny zmniejszonej efektywności w membranach RO

Cztery parametry są istotne dla permeatu stanowiącego wodę uzdatnioną. Są to:

- ilość,
- jakość,



Fot. 1
Obraz z mikroskopu skaningowego rysy i wyrwy na części właściwej membrany
Źródło: MARCOR

- niezawodność,
- bezpieczeństwo.

Aby utrzymać optymalną wydajność procesu RO, wymagane są [11]:

- przeciwdziałanie antyskalinowi,
- zapobieganie foulingowi i biofoulingowi,
- okresowe czyszczenie membran,
- okresowa wymiana membran,
- sprawdzanie integralności membran.

Definicje: Fouling, Biofouling, Scaling

Zarastanie membran (fouling)

Fouling membranowy spowodowany jest obecnością cząsteczek oraz mikroorganizmów w wodzie zasilającej system, które przyczepiają się do porów oraz powierzchni membrany. Typowe rodzaje zanieczyszczeń zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Rodzaje zanieczyszczeń powodujących fouling

Zanieczyszczenie	Parametr
Zawiesiny	Mętność
Koloidy	SDI
Krystalizujące związki nieorganiczne: węglany, siarczany, siarczki, fosforany, krzemiany	Twardość, pH
Związki organiczne	ChZT mg/l
Metale: Fe, Mn, Al	mg/l
Siarkowodor (H_2S)	mg/l
Bakterie mezofilne i psychrofilne, bakterie Coli, bakterie redukujące siarczany RSB	jtk/cm ³

Źródło: [7]

Zanieczyszczone membrany charakteryzują się:

- wyższym ciśnieniem operacyjnym (transmembranowym),
- spadkiem przepływu permeatu,
- wyższym spadkiem ciśnienia między wlotem nadawy a wylotem permeatu.

Foulanty tworzą kolejną warstwę, w tym przypadku osadów, przez którą musi przejść nadawa, stąd wymagane jest wyższe ciśnienie [11].

Rodzaje foulantów [4]

- koloidy – krzemionki, krzemian żelaza, krzemian glinu. Fouling jest kontrolowany przez uzdatnianie wstępne wody usuwające związki krzemu ($\text{SDI} < 5$),
- organiczne – naturalne i syntetyczne. Mogą się adsorbować bezpośrednio na powierzchni membrany (fouling adsorpcyjny), reagować z innymi składnikami nadawy, produkując żele na powierzchni membrany lub wzmagać powstawanie biofilmu na powierzchni membrany (biofouling).

Pojęcie foulingu organicznego zawiera wszystkie organiczne typy zanieczyszczeń i stanowi ok. 50% uszkodzeń membran.

Indeks SDI [3,15]

Wymagana jakość nadawy pod względem bezpieczeństwa żywności membrany jest określona przez indeks SDI (skrót-Silt Density Indeks -ang.). Spotyka się w fachowej literaturze wiele definicji i tłumaczeń skrótu SDI, który jest bardzo istotny w rozumieniu blokowania transportowych zdolności membrany.

Niekiedy spotyka się niepełne i stąd niewłaściwe jego określenie jako indeksu zawiesiny koloidalnej. Prawidłowa jego definicja w przekładzie na język polski powinna być rozumiana jako indeks gęstości szlamu (mułu). Szlam, muł, który zawiera cząstki stałe mogące mechanicznie uszkodzić warstwę przewodzącą membrany oraz zawiesinę koloidalną, może powodować powstawanie warstwy blokującej transport masy przez membranę RO, czyli fouling.

Proces wyznaczania SDI bazuje na pomiarze czasu niezbędnego do przefiltrowania określonej ilości badanej wody przez filtr o gradacji porów $0,45 \mu\text{m}$ pod ciśnieniem $0,21 \text{ MPa}$ w początkowej fazie pomiaru i 15 minut później. Pomiar SDI standardowo po czasie 15 min przeprowadza się w wodach w celu określenia

zawartości bardzo drobnych cząstek stałych, jak i koloidów, co następnie pozwala określić, jak szybko membrana RO została zablokowana przez zanieczyszczenia (fouling). Z uwagi na różnorodność cząstek stałych jak i koloidalnych pod względem formy i charakteru pomiary można traktować tylko normatywne. Metoda ta jest jednak uważana za najbardziej akceptowalną na świecie do przewidywania ryzyka zanieczyszczenia membrany RO.

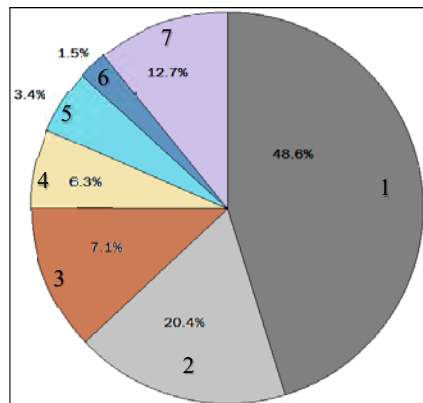
Wyliczenie wartości SDI (15)

Zmierzone wartości t_i i t_f należy podstawić do następującego wzoru:

$$SDI = 100 \cdot \frac{(1 - \frac{t_i}{t_f})}{T}$$

t_i - czas potrzebny do napełniania cylindra pomiarowego do objętości 100 ml,
 t_f - czas potrzebny do napełniania cylindra pomiarowego do objętości 100 ml po filtrowaniu wody przez 15 minut,
 T - całkowity czas pomiaru (zawsze 15 minut).

Dla $SDI < 3$ - prawdopodobieństwo wystąpienia blokady membran jest znikome, dla $SDI = 3 - 5$ blokowanie membran cząstkami stałymi i koloidami jest prawdopodobne, dla $SDI > 5$ prawdopodobieństwo blokady membran cząstkami stałymi i koloidami jest prawie pewne.



1	Zanieczyszczenia organiczne
2	Krzemionka
3	Tlenki żelaza
4	Tlenki aluminium
5	Siarczan wapnia
6	Węglan wapnia
7	Inne

Rys. 1. Typowy udział różnych zanieczyszczeń w ogólnym zanieczyszczeniu membrany
 Źródło: [4]

Metale, siarka

Zarówno metale, jak żelazo, mangan oraz stront, bar, magnez mogą się wytrącać i osadzać na powierzchni membrany.

Siarczany pod wpływem bakterii RSB (bakterie redukujące, siarczany) mogą powodować redukcję siarki +6 do siarki 0 [4].

Usunięcie wytrąconej siarki z membrany jest praktycznie niemożliwe.

Ocena zanieczyszczeń osadzających się na powierzchni membrany

Pomiary

Przepływ, ciśnienie transmembranowe, rozpuszczalność oraz opór są najlepszymi wskaźnikami blokowania powierzchni membrany. Przy stałym przepływie rośnie ciśnienie transmembranowe, aby skompensować blokowanie porów membrany. Przy stałym ciśnieniu transmembranowym spadki widoczne są w wartościach przepływu [9].

Obniżenie wartości przepływu

Procesy powodujące obniżenie przepływu mają miejsce na tej części membrany, na którą wpływa nadawa (polaryzacja oraz fouling). Ciężko rozdzielić te dwa procesy w obliczaniu spadku przepływu.

Na obniżenie wartości przepływu może mieć wpływ zagęszczenie membrany

(główną przyczyną w większości przypadków jest jej blokowanie). Zjawisko foulingu najczęściej zachodzi powoli, stopniowo zatykając pory, a tym samym wpływając na jej charakterystykę oraz selektywność.

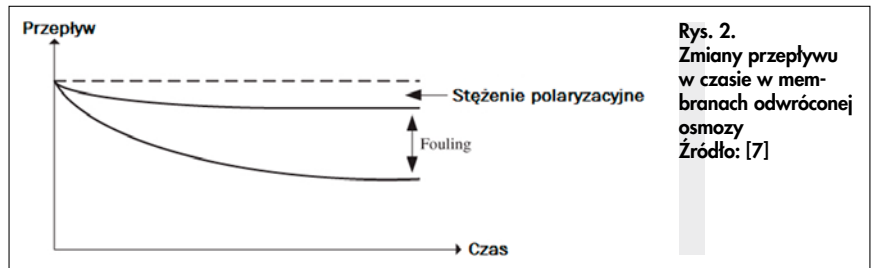
Blokowanie porów

Jeżeli cząsteczki rozpuszczone w nadawie są o mniejszej średnicy niż pory, to mogą się odkładać w ich wnętrzu.

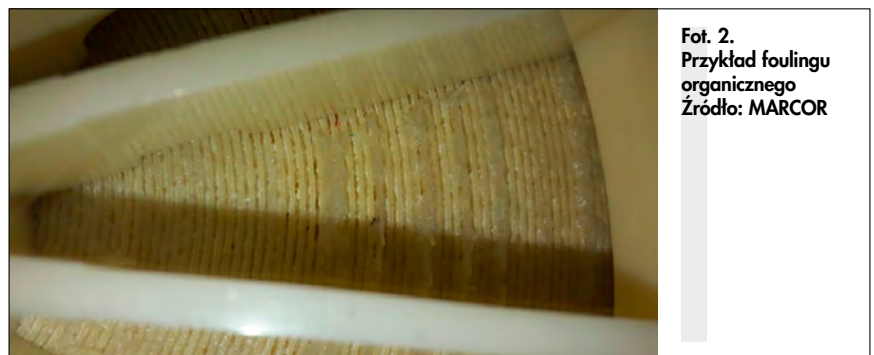
„Placek” filtracyjny

Warstwa placka filtracyjnego tworzy się na powierzchni, jeżeli substancje rozpuszczone łączą się ze sobą, z innymi substancjami w nadawie lub bezpośrednio z membraną. Dzieje się tak, gdy nadawa posiada rozpuszczone substancje o średnicy większej niż pory membrany – są to głównie bakterie, zanieczyszczenia organiczne oraz koloidy [11].

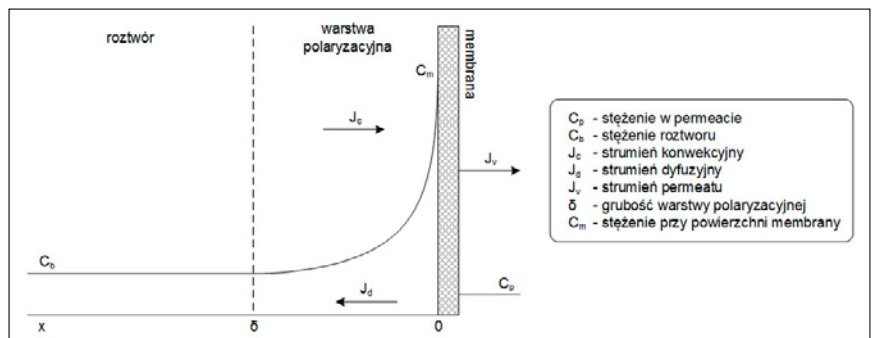
Z doświadczeń własnych w przemyśle mleczarskim w instalacjach odzyskujących wody procesowe ten typ zanieczyszczeń występował dość często, o ile jakość nadawy przed RO nie była właściwa [13], co widoczne jest też na fotografii 2.



Rys. 2. Zmiany przepływu w czasie w membranach odwróconej osmozy
 Źródło: [7]



Fot. 2. Przykład foulingu organicznego
 Źródło: MARCOR



Rys. 3. Model zjawiska polaryzacji stężeniowej
 Źródło: [11]

Fouling organiczny

Główne związki powodujące fouling to białka (ale też bakterie) oraz fosforan wapnia ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Fouling organiczny jest związany z hydrofobowością powierzchni membrany oraz siłami elektrostatycznymi pomiędzy białkami a membraną [11].

Niejonowe składniki zawarte w wodzie, które nie są obdarzone ładunkiem elektrycznym, nie wykazują dużego prawdopodobieństwa foulingu.

Polaryzacja stężeniowa, scaling membran

Polaryzacja stężeniowa jest zjawiskiem powodującym tworzenie się w bezpośrednim sąsiedztwie membrany warstwy granicznej o stężeniu separowanych zanieczyszczeń przewyższającym ich średnie stężenie w roztworze poddawanym filtracji. Wynikający z tego zjawiska gradient stężenia powoduje dyfuzję substancji rozpuszczonej w kierunku odwrótnym do transportu masy przez membranę, w wyniku czego rośnie ciśnienie osmotyczne roztworu, a zatem zmniejsza się szybkość filtracji oraz wzrasta ilość substancji rozpuszczonej, przechodzącej przez membranę [1].

Model zjawiska polaryzacji stężeniowej pokazano na rysunku 3.

Wielkość strumienia permeatu, współczynnik dyfuzji separowanej substancji oraz grubość warstwy polaryzacyjnej mają wpływ na zjawisko polaryzacji stężeniowej. Dwa pierwsze parametry, w statycznych warunkach prowadzenia procesu membranowego, są na ogół niezmiennicze, zatem zjawisko polaryzacji stężeniowej można kontrolować grubością warstwy polaryzacyjnej. Grubość ta powinna być jak najmniejsza, co osiąga się poprzez zwiększenie burzliwości przepływu cieczy nad powierzchnią membrany. Spowoduje to zrywanie warstwy polaryzacyjnej bezpośrednio przy membranie (wyższe nakłady energii) [10].

W wyniku zjawiska polaryzacji stężeniowej, w procesie odsalania wód, następuje wzrost stężenia substancji rozpuszczonych w pobliżu membrany. Powoduje to osadzanie się soli związków trudno rozpuszczalnych na powierzchni membrany. Proces ten nazywany jest **scalingiem**. W praktyce najczęściej problemem związanym jest z jonami wapnia i magnezu, siarczanami, węglanami oraz wodorowęglanami. Ze względu na niskie wartości iloczynów rozpuszczalności tych soli ograniczona zostaje możliwość zatażania słonych wód w procesie odwróconej osmozy i/lub nanofiltracji oraz prawidłowe prowadzenie procesu [11].

Wytrącanie się osadu nierozpuszczalnych soli na warstwie filtrującej membrany oraz scaling membranowy mają miejsce, gdy w nadawie jest więcej soli niż wynosi ich rozpuszczalność w danej temperaturze. Jeśli głównym składnikiem osadu jest np. fosforan wapnia, to jego rozpuszczalność rośnie wraz ze spadkiem temperatury oraz rośnie wraz ze wzrostem pH. W związku z tym osad najłatwiej tworzy się w wysokim pH oraz niskiej temperaturze. Wytwarzanie osadu może być zredukowane przez dodanie EDTA do nadawy, zmniejsza to stężenie jonowe wapnia przed filtracją. Dodatkowo przyczyną foulingu może być CaSO_4 i wówczas EDTA także zmniejsza stężenie jonowe wapnia w nadawie, a potem i w koncentracji [9]. Obecnie dobrymi antyskalantami przeciwdziałającymi zjawisku scalingu są kwasy fosfonowe, często wspomagane polimerowymi dyspergatorami.

Zjawisko scalingu, w zależności od warunków procesu i rodzaju modułu membranowego, może być wynikiem [7]:

- krystalizacji w masie roztworu, a następnie sedymentacji wytrąconego osadu na powierzchnię membrany (tzw. krystalizacja homogeniczna),
- krystalizacji powierzchniowej, gdy powstaje nieprzepuszczalna dla permeatu warstwa osadu (tzw. krystalizacja heterogeniczna),
- mechanizmu mieszanego będącego wypadkową krystalizacji masowej i powierzchniowej.

Membrany, na których występuje scaling, wymagają wyższego ciśnienia operacyjnego (w innym wypadku przepływ nadawy i produkcja permeatu jest niska). Dodatkowo membrana staje się mniej selektywna i większa liczba związków nie jest zatrzymywana, co wpływa na jakość permeatu. Dzięki temu, gdyż stężenie soli odpowiedzialnych za scaling jest wyższe na powierzchni membrany niż w nadawie. Wśród soli odpowiedzialnych za scaling wymieniamy:

- CaCO_3 – najczęstszy skalant. Może być zmniejszony poprzez dozowanie kwasu lub antyskalantów,
- osady siarczanowe – siarczan wapnia oraz baru lub strontu. Kwas siarkowy używany do usunięcia CaCO_3 może powodować scaling siarczanowy,
- osady fosforanowe (fosforan wapnia, cynku, magnezu),
- osady krzemianowe – tworzenie się osadów krzemianowych zależy od pH oraz temperatury.

Krzemionka jest najmniej rozpuszczalna w niskich temperaturach i pH między 6 a 9. Przy pH wyższym od 8 krzemionka występuje pod postacią jonu krzemiano-

wego SiO_3^{2-} , który reaguje z metalami jak glin czy żelazo i powoduje tworzenie nierozpuszczalnych krzemianów.

W kwaśnych kąpielach może także dojść do strącenia się bezpostaciowej krzemionki (rodzaj polimeru) o właściwościach podobnych do niemożliwej do usunięcia gumy, a więc blokującej membranę na stałe [11].

Scaling powoduje powstawanie osadów, najczęściej związków wapnia w porach membrany. Po płukaniu chemicznym membrany powstaje ubytek po wtrąceniu osadu w materiał membrany, co powoduje pogorszenie jakości permeatu.

Degradacja membrany

Uszkodzenie membrany lub utrata integralności mogą być spowodowane oddziaływaniem chemicznym (oksydacja chlorem, częste mycie agresywnymi środkami) lub czynnikami fizycznymi (zbyt wysokie ciśnienie). Wpływa to na obniżenie jakości permeatu przez obniżenie selektywności membrany. Metody zapobiegania temu zjawisku to dechloracja wody zasilającej, poprawne zaprojektowanie układu oraz dobranie warunków operacyjnych lub zmniejszenie częstotliwości czyszczenia [9].

Degradacja membrany następuje, gdy jest ona eksploatowana w warunkach wykraczających poza limity ustalone dla bezpiecznej operacji.

Zdegradowane membrany charakteryzują się większym przepływem oraz przepuszczalnością dla soli. pH może również być niższe, między 2 a 13 (zależnie od temperatury). Przy wartościach spoza tej skali membrany mogą zacząć hydrolizować, co skutkuje uszkodzeniem łańcuchów polimerowych, z których membrana się składa.

Regeneracja i konserwacja membran

Najskuteczniej jest usuwać przyczynę złej pracy membran, a nie skutek w postaci spadku przepływu, bądź jakości produktu – czyli na pierwszym miejscu należy nie dopuszczać do foulingu i scalingu membran, dobierając [7]:

- odpowiedni antyskalant,
- odczyn pH,
- potencjał redox.
- temperaturę nadawy.

Przeciwdziałanie foulingowi i scalingowi

Antyskalanty – inhibitory graniczne/progowe

Inhibitory graniczne przeciwdziałają krystalizacji, dyspergatory pozwalają na

tworzenie osadu, ale powstają formacje krystaliczne o mniejszych wymiarach, w związku z czym ich zdolność do osadzania się na powierzchni membrany jest ograniczona. Dyspergatory polimerowe są popularnym rodzajem antyskalantów, jednak nie są one kompatybilne z wieloma koagulantami. Mają również ograniczoną odporność na związki wapnia i mogą wpływać negatywnie na biofouling. Fosfoniany są skuteczne i mają lepszą tolerancję na środowisko, w którym pracują. Mają większą tolerancję na zawartość wapnia [11].

Użycie antyskalantów w zbyt dużej lub zbyt małej ilości ma wymierne skutki finansowe, jak i wpływa na wydajność procesu. Zbyt mała ilość powoduje fouling i scaling, zbyt duża – fouling. Zdarza się, że antyskalant użyty w celu zapobiegania foulingu nieorganicznego jest jego przyczyną. Kiedy nie można zapobiec wytrącaniu się placka osadów na membranie, wtedy należy membrany poddawać okresowej chemicznej regeneracji, gdy ciśnienie transmembrańowe wzrośnie powyżej ciśnienia zalecanego przez producentów membran.

Czyszczenie membran powinno być przeprowadzone niekoniecznie w regularnych odstępach czasu, lecz w momencie, w którym parametry pracy modułu membranowego wskazują na jego zanieczyszczenie. Powinno ono zostać podjęte, gdy przepływ permeatu spadnie o 10% lub gdy spadek ciśnienia zwiększy się o 10% w porównaniu do warunków pierwotnych. Zbyt długie zwlekanie może powodować nieodwracalne zapychanie i uszkodzenie membrany [10].

Osady w systemach membranowych i metody ich usuwania

Rodzaj osadu determinuje jaki środek czyszczący zostanie użyty. Trzeba zidentyfikować jego rodzaj oraz stężenie składowych, aby usunąć najpierw luźno związaną część i przeciwdziałać powstawaniu osadu wtórnego.

Pomaga również wiedza na temat poziomu zanieczyszczenia, który zależy

od czasu i ilości oraz jakości nadawy przechodzącej przez membranę.

Dla nieznanego procesu, gdy nie wiemy co zawiera nadawa, analiza chemiczna osadu jest wymagana dla sprawdzenia fizycznych i chemicznych parametrów depozytu. Najczęściej używa się techniki SEM (mikroskop elektronowy) [5].

Na proces efektywnego mycia membran ma wpływ dobranie [5]:

- stężenia regeneranta mierzonego odczynem pH kąpieli lub przewodnictwem,
- temperatury kąpieli,
- czasu regeneracji.

Dla efektywnego mycia zanieczyszczonych membran odwróconej osmozy wymagane są następujące właściwości reagentu [11]:

- właściwości zwilżające oraz penetrujące,
- rozpuszczalność związków organicznych,
- zdolność emulsyfikacji – dla rozbijania tłuszczy oraz olejów na mniejsze cząstki,
- zdolność izolacyjna – izolowanie jonów metalu przez tworzenie większych rozpuszczalnych kompleksów,
- zdolność rozpraszająca – agregaty są rozbijane na mniejsze cząstki, które są usuwane wraz z środkiem czyszczącym,
- zdolność zawieszająca – niedopuszczanie do redepozycji nierozpuszczalnych związków,
- zdolność „podnosząca” – środek czyszczący oraz zawieszane cząsteczki są całkowicie usuwane,
- kompatybilność – dobór środków, aby nie degradowały materiału, z którego zrobiona jest membrana,
- zdolność buforowa – utrzymanie stałego pH roztworu czyszczącego w długim czasie.

Dezynfekcja oraz konserwacja modułów membranowych

Dezynfekcja membran w warunkach

przemysłowych w modułach membranowych jest wykonywana wg potrzeb. Dezynfektanty usuwają patogeniczne mikroorganizmy przeciwdziałając zanieczyszczeniom. Całkowite usunięcie mikroorganizmów jest niemożliwe, jednak dezynfekcja doprowadza wody do stanu uznawanego za akceptowalny dla danego przeznaczenia wody uzdatnionej [9].

Dezynfektanty używane są po chemicznym czyszczeniu membran, jeśli osady są w miarę luźne i łatwo usuwalne w trakcie płukania, tzn. jeśli są w planktonie. Chemiczne czyszczenie – szczególnie alkaliczne kąpiele – mają również za cel rozpuszczenie biofilmu. Wysokie temperatury, nawet krótko okresowe przegrzewy do 70°C w czasie do 30 minut, zwiększają skuteczność dezynfekcji.

Dezynfektanty stosowane w systemach membranowych:

- Formaldehyd (HCHO),
- Wodorosiarczyn sodu,
- Surfaktanty kationowe (IV rzędowe sole amoniowe),
- Kąpiele oparte na kompozycji kwasu nadoctowego,
- Perhydrol,
- Chloramina,
- Surfaktanty amfoteryczne (pochodne Betanina).

Woda do roztworu myjącego powinna być pozbawiona chloru lub innych utleniaczy [9]. Woda powinna być także pozbawiona śladów związków żelaza, gdyż przy niektórych utleniaczach, jak np. perhydrol, może dojść do zainicjowania reakcji Fentona i zniszczenia membran, co także było doświadczeniem własnym autorów [13].

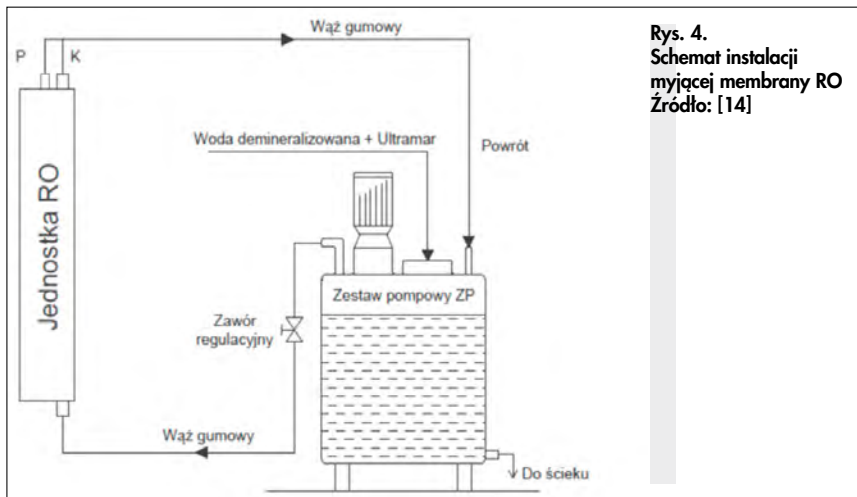
Konserwacja modułów membranowych

Membrany polimerowe muszą być przechowywane w stanie mokrym, przez co w okresach braku eksploatacji muszą się znajdować w roztworach zabezpieczających. Wysuszenie powoduje trwałe i nieodwracalne uszkodzenie membrany.

Tabela 2. Rodzaje środków chemicznych używanych do czyszczenia chemicznego membran

Rodzaj zanieczyszczenia	Reagenty chemiczne	Warunki mycia
Wodorotlenki wapnia	Preparaty kwaśne oparte o kwas solny, azotowy, fosforowy i mieszaniny kwasów	pH zależnie od rodzaju membrany i zanieczyszczenia
Wodorotlenki metali	Kwas cytrynowy 1–2%	
Koloidy nieorganiczne	EDTA	Kąpiele alkaliczne
Osad organiczny	Detergenty niejonowe 0,1–0,5%	pH 6–9
Osad mikrobiologiczny	Detergenty anionowe z fosforanem sodu CH(CH ₂) _n O SO ₃ Na 0,1–0,5%	pH 7–10 Korekta pH za pomocą wodorotlenku sodu, metakrzemianu sodu, fosforanu trójsodowego

Źródło: [9]



Rys. 4.
Schemat instalacji
myjącej membrany RO
Źródło: [14]

- Roztwory stosuje się w przypadku [7]:
- długiego przechowywania nowych bądź używanych modułów,
 - zatrzymania pracy instalacji na dłużej niż 48 godzin.

Membrany przechowuje się z dala od światła i promieniowania UV, w temp. 0-35°C (aby uniknąć rozwoju bakterii). Dodatkowo membrany impregnuje się roztworem 0,5% wodorosiarczyny sodowego [7].

Procedura mycia – chemicznego czyszczenia membran

Najczęściej zabieg mycia wykonuje się w dobudowanych w okolicy ustawienia membran profesjonalnych instalacjach mycia membran w systemie CIP (cleaning in place), choć mogą być stosowane instalacje przenośne. Obieg płynu czyszczącego przez cały zabieg musi obejmować orurowanie oraz osprzęt, nie omijając żadnej części systemu.

Typowa procedura mycia

Typowy cykl czyszczenia membran RO składa się z następujących etapów:

1. Płukanie wstępne wodą.
2. Mycie alkaliczne – cyrkulacja środka

3. alkaicznego.
3. Międzyplukanie wodą.
4. Mycie kwaśne – cyrkulacja środka kwaśnego.
5. Międzyplukanie wodą.
6. Ponowne mycie alkaliczne – cyrkulacja środka alkalicznego.
7. Międzyplukanie wodą.
8. Krótkookresowe mycie kwaśne.
9. Końcowe płukanie wodą.
10. Ewentualna dezynfekcja.

Skuteczność czyszczenia ocenia się na koniec cyklu, sprawdzany jest przepływ czystej wody przy konkretnej temperaturze i ciśnieniu. Należy pamiętać, że po chemicznym myciu membran parametry ilościowe i jakościowe dochodzą do stabilnych wartości nawet po trzech dniach, co wielokrotnie zaobserwowano podczas serwisowych czyszczeń membran RO [13]. Z reguły zarówno przewodnictwo, jak i przepływ permeatu ulega poprawie i dochodzi do stanu wyjściowego, chyba że membrany są „dziurawe” i usunięto w porach membran dendryty spowodowane przez scaling.

Zwiększone koszty eksploatacji niesprawnych systemów membranowych

Zwiększone koszty eksploatacji nie-

sprawnych membran spowodowane są najczęściej:

- zmniejszeniem wydajności filtracji systemu membranowego – membrana nieczyszczona „zapycha się”, powodując niższe przepływy i mniejszą selektywność membrany, jak i zmniejszony odzysk produktu,
- zużyciem zwiększonej ilości energii na jednostkę produktu (permeatu lub retentatu) – wyższe ciśnienie jest wymagane do osiągnięcia zadanego przepływu, co wpływa na większy pobór energii przez pompę w zestawie membranowym,
- zużyciem większej ilości płucznej wody w procesach regeneracji – osad powstający na membranie musi początkowo być wypłukany sporą ilością wody o dużej turbulencji, co zwiększa koszty całego procesu,
- powstawaniem większej ilości ścieków na procesy regeneracyjne,
- wyższym zużyciem chemikaliów na proces regeneracji – ilość używanych środków zależy od stopnia zanieczyszczenia membrany, podczas czyszczenia najważniejsze jest utrzymanie odpowiedniego pH, co wiąże się z dodawaniem większej ilości środków czyszczących (gdy zadana początkowo dawka przereaguje, pH rośnie bądź maleje, zależnie od rodzaju kąpieli czyszczącej),
- wydłużonym czasem regeneracji – wiąże się to ze zużyciem większej ilości wody, jak i dłuższym przestojem stacji odwróconej osmozy,
- podwyższonym zużyciem ciepła wskutek wydłużania się czynności regeneracyjnych,
- często wielokrotnym skróceniem „czasu życia” membran, co powoduje ich częstą wymianę – membrany z czasem ulegają degradacji oraz zapychaniu niezależnie od jakości wody zasilającej oraz parametrów

Tabela 3. Typowa procedura mycia

1. Usuwanie bądź odzyskiwanie produktu z systemu	Niezbędne dla zminimalizowania strat produktu, rozpoczęcia czyszczenia oraz zmniejszenia zrzuć do ścieku. Często połączone z płukaniem wstępnym.
2. Płukanie wstępne	Kontrolowane przez czasomierz oraz przepływomierz dla obliczenia czasu niezbędnego do usunięcia produktu z systemu. Przepływ powinien się zwiększać w związku z usuwaniem luźnego osadu.
3. Czyszczenie chemiczne zasadnicze użyciem detergentu (np. mycie alkaliczne)	System jest czyszczony z użyciem środków czyszczących, które rozpuszczają i usuwają osad powstały na membranie. Środki czyszczące są rozpuszczone w wodzie. Istotnym jest dodawanie ich do wody stopniowo, aby uniknąć szoku chemicznego w systemie. Krok mycia działa na zasadzie recyrkulacji przez dobrany czas, pod dobraną temperaturą oraz ciśnieniem.
4. Płukanie pośrednie	Niezbędne do usunięcia pozostałości po środkach czyszczących oraz do usunięcia zanieczyszczeń zawieszonych. Detergenty są odzyskiwane i używane ponownie.
5. Czyszczenie chemiczne wspomagające z użyciem detergentu (np. mycie kwaśne).	W niektórych systemach robi się drugi cykl z detergentami, w którym dwa środki czyszczące są używane po sobie, do czasu uzyskania satysfakcjonującego poziomu czystości w systemie. Niezbędny krok w systemach, w których osad jest zarówno organiczny, jak i nieorganiczny.
6. Płukanie pośrednie	iw.
7. Dezynfekcja (opcjonalnie)	Opcjonalna jeśli system jest odpowiednio wyczyszczony środkami kwasowymi i zasadowymi. Niezbędna jest w produkcji spożywczej, w innych przypadkach czyszczenie środkami kwasowymi i zasadowymi zabija wystarczającą ilość mikroorganizmów.
8. Płukanie końcowe	Niezbędne do usunięcia wszelkich pozostałości po środkach użytych do czyszczenia membran.

Źródło: [7]

procesu, jednak optymalizacja parametrów pracy oraz odpowiednio częste i umiejętnie przeprowadzone mycie chemiczne może w znacznym stopniu przedłużyć życie membran.

Który z tych punktów jest bardziej uciążliwy dla eksploratora prowadzącego instalację membranową wynika ze specyfiki procesu membranowego np. produkcji wody zdemineralizowanej. Często może być to nie tylko zakup nowych, drogich membran, a np. skrócenie czasu instalacji membranowej wskutek częstych regeneracji systemu membranowego. Jednak niezależnie od tego, jaki skutek jest najbardziej dotkliwy dla konkretnej instalacji, mycie membran w poprawny sposób oraz w odpowiednim momencie znacznie redukuje koszty operacyjne.

Podsumowanie

Technologie membranowe mają szerokie zastosowanie w procesach uzdatniania wody, odpowiadają w nowoczesnych stacjach uzdatniania wody w branży energetycznej za wstępną demineralizację wody przed jonitowymi złożami mieszanymi (mixbed) lub przed elektrodjonizacją. Wraz z obniżeniem cen membran, wzrostem ich wydajności i odporności oraz zmniejszonym wymaganym ciśnieniem transmembranowym – co obniża zapotrzebowanie energii elektrycznej na ich pracę, a także ze stałym wzrostem cen – popularność odwróconej osmozy i nanofiltracji będzie wciąż rosła. Szczególnie szybko rozwija się możliwość zastosowania technologii membranowych do odzysku wód procesowych stanowiących różnego rodzaju kondensaty.

Bardzo istotną kwestią dla utrzymania jakości, wydajności permeatu oraz jak najniższej ceny operacyjnej instalacji membranowych jest ich odpowiednia eksploatacja. Woda zasilająca moduły membranowe powinna spełniać wymagania

producenta w celu zapobiegania zapychaniu oraz zarastaniu powierzchni membran, jednak procesy te nie mogą być w pełni zatrzymane. Zablokowane membrany wymagają zużycia znacznie większej ilości energii do wytworzenia przepływu, większej ilości wody do płukania, większej ilości chemii do mycia zanieczyszczonego systemu. Charakteryzują się wydłużonym czasem regeneracji oraz niższym odzyskiem permeatu (większa ilość wody idzie do ścieku). Zwiększenie nakładu energii na eksploatację zanieczyszczonych membran może wynosić, wg doświadczeń własnych autorów, od 10 do 30% w stosunku do nowych membran.

Bezpośrednim skutkiem braku chemicznego mycia membran jest również częstsza potrzeba ich wymiany. Fouling oraz scaling są zjawiskami niekorzystnymi, które występują w każdym module membranowym, jednak zachowanie reżimu technologicznego może znacząco je zmniejszyć. Dlatego bardzo istotne jest regularne mycie oraz konserwacja membran. Mycie membran powinno być przeprowadzane w regularnych odstępach czasu, aby przeciwdziałać powstawaniu osadów, jak i w wypadku spadku jakości bądź przepływu permeatu. Proces odbywający się przy użyciu zestawów pompowych i profesjonalnych środków chemicznych pozwala znacznie wydłużyć cykl życia membrany, zmniejszyć koszty energii oraz zużycia wody, tym samym zmniejszając koszty operacyjne instalacji.

LITERATURA

- [1] Arnal J. M., García-Fayos B., Sancho M.: Membrane cleaning in Expanding issues in desalination, edited by Ning R.Y., IntechOpen 2011.
- [2] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [3] Bodzek M., Konieczny K., Dudziak M.: Możliwości wykorzystania technik membranowych w procesach uzdatniania wody do

picia w Membrany i techniki membranowe – od pomysłu do przemysłu, red. Szwaszt M., Polymem Ltd., Warszawa 2009.

- [4] Flynn D. J.: *Nalco water handbook* McGraw-Hill Education, 2009.
- [5] Liu, C.: *Membrane chemical cleaning: from art to science*, Pall Corporation, Port Washington (NY 11050) 2001.
- [6] Lipnizki F.: *Cross-flow membrane applications in the food industry*, in: *Membranes for food applications*, edited by: Peinemann K.V., Pereira S., Giorno L, Editores, Willey-VCH 2010.
- [7] *Membranes, FILMTEC Technical manual*, The Dow Chemical Company 2005.
- [8] Muro, C., Francisco R., Carmen Diaz M.: *Membrane separation process in wastewater treatment of food industry*, INTECH Open Access Publisher 2012.
- [9] Suchecka T.: *Chemiczna regeneracja i sanityzacja membran w: Membrany i techniki membranowe—Od pomysłu do przemysłu*, red. Szwaszt M., Polymem Ltd., Warszawa 2009.
- [10] *Cleaning-in-place: dairy, food and beverage operations*, edited by Tamime A. Y, John Wiley & Sons 2009, vol. 13.
- [11] *Membrane processes: dairy and beverage operations* edited by Tamime A. Y., John Wiley & Sons 2013, vol. 13.
- [12] <http://www.wigo.pl/artykuly/techniczne-aspekty-procesow-membranowych/>.
- [13] Marjanowski J., *Materiały wewnętrzne niepublikowane MARCOR*.
- [14] <http://www.marcor.com.pl/zestawy-pompowe>
- [15] Piątkiewicz W., White R., Zaiko V., *Projektowanie membranowych procesów filtracyjnych*, Wydawnictwo Naukowe-Institut Technologii Eksploatacji, Radom 2019.

Niniejsza publikacja jest rezultatem prac związanych z projektem nr WATERWORKS2017/1/WATER HARMONY/2/2019 (Zamykanie luki w obiegu wody ze zharmonizowanymi działaniami na rzecz zrównoważonego zarządzania zasobami wodnymi) finansowanym przez NCBR-Warszawa.

This publication, is an outcome of the research performed in connection with the project no WATERWORKS2017/1/WATER HARMONY/2/2019 (Closing the Water Cycle Gap with Harmonized Actions for Sustainable Management of Water Resource) funded by the NCBiR-Warsaw.