

ODSALANIE WODY MORSKIEJ WYKORZYSTUJĄC PROCES DESTYLACJI MEMBRANOWEJ - MOŻLIWOŚCI I SZANSE

SEA WATER DESALINATION USING THE MEMBRANE DISTILLATION PROCESS - POSSIBILITIES AND OPPORTUNITIES

Emilia Gontarek-Castro

*Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Jana Bażyńskiego 8, 80-309 Gdańsk
e-mail: emilia.gontarek-castro@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Podstawy procesu destylacji membranowej
2. Membrany w procesie MD
3. Destylacja membranowa – zastosowanie
4. Zielona i zrównoważona technologia

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Emilia Gontarek-Castro received her PhD degree in 2022 from Gdansk University of Technology. Since October 2022, she has worked at the University of Gdansk. She gained international experience in research laboratories in Italy, Mexico, and Turkey. Her expertise lies in the field of membrane technology, particularly in membrane fabrication and characterization and its application in water desalination. She is an author and co-author of 15 research papers in peer-reviewed journals, several book chapters, and oral presentations at National and International Conferences and Workshops.



<https://orcid.org/0000-0002-8493-1851>

ABSTRACT

Problem dostępu do czystej wody na świecie staje się coraz bardziej poważny. Rozwój nowych zasobów wodnych jest kluczowy dla zapewnienia wystarczającej ilości wody pitnej dla ludzi i zwierząt, a także do zaspokojenia potrzeb przemysłowych, rolniczych i innych sektorów gospodarki. Istnieje wiele innowacyjnych rozwiązań, które mogą pomóc w rozwiązaniu tego problemu. Destylacja membranowa (ang. membrane distillation, MD) to obiecująca technologia odsalania wody morskiej ze względu na zdolność przetwarzania wód o wysokim zasoleniu i możliwość wykorzystania ciepła odpadowego lub alternatywnych źródeł energii. Jednakże, praktyczne zastosowania membran do MD są ograniczone przez niski przepływ pary wodnej i problem z porastaniem i zanieczyszczeniami na membranie. Z tego powodu, w ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie opracowywaniem nowych materiałów membranowych o zwiększonej hydrofobowości w celu poprawy wydajności odsalania. Niniejsza praca, przedstawia przegląd danych literaturowych dotyczących destylacji membranowej, możliwości jej zastosowania i szans na jej transformację zgodnie z zasadami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju.

Keywords: membrane distillation; green chemistry; sustainability; desalination; energy efficiency.

Słowa kluczowe: destylacja membranowa; zielona chemia; zrównoważony rozwój; odsalanie; efektywność energetyczna.

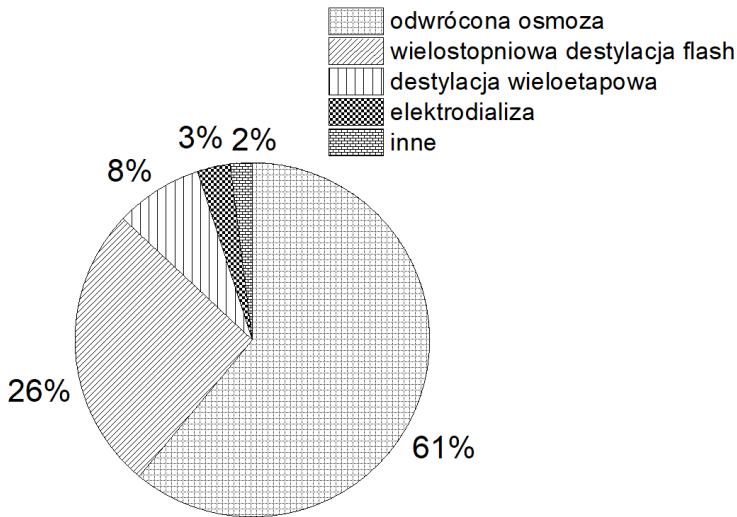
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DMA	– dimetyloacetamid (ang. dimethylacetamide)
DMF	– dimetyloformamid (ang. dimethylformamide)
MD	– destylacja membranowa (ang. membrane distillation)
NMP	– N-metylopirolidon (ang. N-methyl-2-pyrrolidone)
PP	– polipropylen (ang. poly(propene))
PTFE	– poli(tetrafluoroetylen) (ang. polytetrafluoroethylene)
PVDF	– poli(fluorek winylidenu) (ang. polyvinylidene difluoride)
RO	– odwrócona osmoza (ang. reverse osmosis)
TDS	– suma rozpuszczonych substancji stałych (ang. total dissolved solids)

WPROWADZENIE

Problem niedoboru wody słodkiej dotyczy wielu regionów na całym świecie i staje się jednym z największych wyzwań naszych czasów. Główne przyczyny tego problemu związane są ze zmianami klimatycznymi, nadmiernym wykorzystaniem zasobów, niewydolną infrastrukturą wodociągową i przede wszystkim wzrastającym zapotrzebowaniem spowodowanym wzrostem populacji i rozwojem gospodarczym. To globalne wyzwanie związane z zaopatrzeniem na słodką wodę stanie się jeszcze poważniejsze ze względu na prognozowany dalszy wzrost liczby ludności. Według oceny Światowej Rady ds. Wody, do 2030 roku kilka miliardów osób będzie borykać się z niedoborem wody lub dostępem do wody o złej jakości [1]. Z tego powodu rządy i sektor przemysłowy intensywnie poszukują alternatywnych źródeł wody, koncentrując się na recyklingu, imporcie wody oraz odsalaniu. Odsalanie wody to proces eliminujący nadmiar soli i innych rozpuszczonych substancji, co skutkuje uzyskaniem wody pitnej o obniżonym stężeniu soli, utrzymującym się na poziomie poniżej lub równym limitowi rekomendowanemu przez Światową Organizację Zdrowia, wynoszącemu 500 ppm [2].

Ogólnie, techniki odsalania można podzielić na dwie kategorie: termiczne i membranowe. Technologie termiczne wymagają dostarczenia energii cieplnej do odparowania cząsteczek wody z wody morskiej, a powstała para jest później skraplana w celu uzyskania wody pitnej. Wśród najczęściej stosowanych procesów termicznych znajdują się wielostopniowa destylacja flash, destylacja wieloetapowa oraz destylacja z kompresją pary [3]. Mimo swojej wszechstronności i łatwości obsługi, odsalanie termiczne ma istotną wadę - jest to metoda kosztowna o dużym zapotrzebowaniu na energię. Dlatego poszukuje się alternatywnych metod odsalania, głównie w celu obniżenia kosztów procesu. Obecnie jedną z najszybciej rozwijających się technik odsalania są technologie membranowe. Charakteryzują się one mniejszym zużyciem energii, kompaktową budową modułową, mniejszym wpływem na środowisko naturalne oraz możliwością regeneracji zużytych mediów [4]. W tym obszarze dominuje technologia odwróconej osmozy (RO, reverse osmosis), która według literatury odpowiada za produkcję do 60% odsolonej wody na świecie (rys. 1) [5]. Z drugiej strony techniki termiczne, takie jak wieloetapowa destylacja typu flash i destylacja wieloefektowa, stanowią odpowiednio 26% i 8% światowego udziału.



Rysunek 1. Udział różnych technologii w odsalaniu wody morskiej
 Figure 1. The contribution of various technologies in seawater desalination

Jednym z głównych wyzwań związanych z zastosowaniem technologii odwróconej osmozy do odsalania wody morskiej jest konieczność generowania wysokiego ciśnienia wymaganego w procesie. W porównaniu z RO i metodami termicznymi odsalania, destylacja membranowa jest uważana za potencjalnie bardziej energooszczędna, ponieważ nie wymaga generowania wysokiego ciśnienia ani wysokiej temperatury, co pozwala na wykorzystanie energii o niższej jakości. Dodatkowo, w przeciwieństwie do RO, proces destylacji membranowej umożliwia odsalanie silnie zasolonych roztworów.

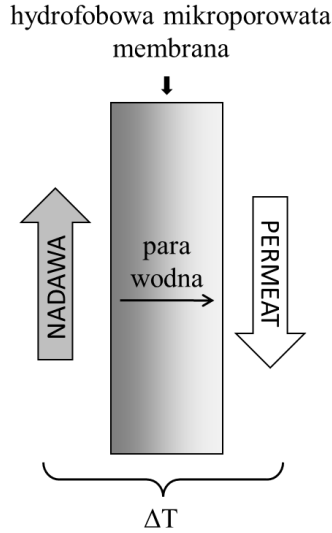
Destylacja membranowa, będąc zaawansowaną technologią oczyszczania wody, posiada szereg szans i możliwości, które mogą być wykorzystane do poprawy jakości i dostępności czystej wody. Technologia ta oferuje bardzo wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń chemicznych, bakterii, soli mineralnych i innych substancji, co prowadzi do uzyskania wody o wyjątkowo wysokiej czystości. Może być ona stosowana w różnych obszarach, takich jak przemysł farmaceutyczny, produkcja elektroniki, laboratoria, a także jako metoda oczyszczania wody pitnej w obszarach, gdzie dostęp do czystej wody jest ograniczony. Dodatkowo, w porównaniu z niektórymi (głównie termicznymi) metodami oczyszczania wody, destylacja membranowa może być bardziej energooszczędna, co stanowi ważny czynnik w kontekście zrównoważonego rozwoju. Istnieje wiele możliwości dalszego badania i rozwoju tej technologii, które mogą prowadzić do ulepszeń w efektywności, wydajności i kosztach produkcji membran, sprawiając, że stanie się jeszcze bardziej powszechna i dostępna. Szczególną uwagę przykuwa temat materiałów membranowych. Dostępne membrany są podatne na zanieczyszczenia chemiczne lub biologiczne, co może prowadzić do ich degradacji. Osadzanie się zanieczyszczeń na powierzchni membrany powoduje zmniejszenie przepuszczalności membran i wymaga częstego czyszczenia lub regeneracji. Konieczne

jest zatem opracowanie nowych materiałów membranowych, które jednocześnie minimalizują opór przepływu i maksymalizują wydajność separacyjną. Rozwój tej technologii może przynieść wiele korzyści dla dostępu do czystej wody na całym świecie, zwłaszcza w obszarach, gdzie woda o wysokiej czystości jest kluczowa dla zdrowia publicznego i rozwoju gospodarczego.

1. PODSTAWY PROCESU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Transport masy przez membranę w procesie destylacji membranowej (MD) zachodzi dzięki różnicy potencjałów chemicznych po obu stronach membrany. Wynika ona z różnicy temperatury roztworów przymembranowych, tj. nadawy i permeatu. Powstająca różnica prężności par tych roztworów jest siłą napędową procesu i powoduje dyfuzję substancji lotnych w fazie gazowej przez pory membrany. Aby zapewnić selektywność procesu stosuje się membrany niezwilżalne przez roztwór nadawy. W ten sposób, tylko lotne składniki nadawy w fazie gazowej mogą być transportowane przez membranę, podczas gdy składniki nielotne pozostają w roztworze. Ze względu na specyfikę procesu MD, od lat trwają próby zastosowanie go do odsalania wody morskiej. W takim wypadku hydrofobowa membrana oddziela roztwór soli od permeatu. Na skutek różnicy prężności par wywołanej ogrzewaniem nadawy i ochładzaniem permeatu, woda w postaci pary wodnej dyfunduje przez pory membrany i ulega kondensacji po chłodniejszej stronie membrany. Obecne w roztworze nielotne sole, pozostają w nadawie.

Z uwagi na to, że proces wykorzystuje się najczęściej dla wodnych roztworów, stosuje się membrany hydrofobowe. Najprościej, zasadę procesu MD można przedstawić w trzech etapach. Pierwszy to parowanie rozpuszczalnika po stronie nadawy, na granicy faz ciekłej i gazowej. Następnie zachodzi dyfuzja cząsteczek pary przez pory hydrofobowej membrany. Końcowy etap to kondensacja cząsteczek pary po stronie chłodniejszego permeatu, na granicy faz gazowej i ciekłej.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie transportu pary wodnej przez membranę w procesie MD
 Figure 1. Schematic representation of water vapor transport through the membrane in the MD process

2. MEMBRANY W PROCESIE MD

Rodzaj zastosowanej membrany ma duże znaczenie dla efektywności procesu. Membrany powinny charakteryzować się silną hydrofobowością, wysoką porowatością, niskim przewodzeniem ciepła dla ograniczenia jego strat oraz dużą odpornością chemiczną i termiczną. Nie bez znaczenia pozostaje też rozmiar porów, który wpływa zarówno na selektywność jak i wydajność procesu MD. Z jednej strony, im mniejsze pory tym mniejsza podatność membrany na zwilżanie, z drugiej strony transport masy przez membranę rośnie wraz ze wzrostem rozmiaru porów i porowatości. Z tego powodu w MD stosowane są membrany o średnicy porów w zakresie 0,1 -1 μm , o porowatości przekraczającej 70%. Aby spełnić warunek niezwilżalności membran przez roztwory wodne, stosuje się do ich produkcji materiały hydrofobowe o niskim współczynniku przewodzenia ciepła. Są to głównie fluorowęglowe materiały polimerowe jak poli(flourek winylidenu) (PVDF), czy politetrafluoroetylen (PTFE) o kącie zwilżania $\sim 110^\circ$. Rzadziej spotykane są hydrofilowe polimery z modyfikowaną powierzchnią dla nadania jej hydrofobowości, natomiast w literaturze często opisywane są membrany kompozytowe, z dodatkiem składnika nieorganicznego, co korzystnie wpływa na właściwości membran polimerowych [6], [7]. Selektywność procesu zależy od hydrofobowego charakteru membrany, która jednocześnie odpycha cząsteczki wody w stanie ciekłym i sprzyja transportowi pary wodnej przez pory membrany. Z tego powodu membrany superhydrofobowe zyskały szczególną uwagę w procesie MD. Takie określenie odnosi się do tych membran, które wykazują wysoki kąt zwilżania wodą

(ponad 150°). Jednak większość komercyjnie dostępnych materiałów membranowych nie wykazuje tak dużego kąta zwilżania (tabela 1).

Tabela 1. Przykłady komercyjnych membran MD [8],[9]

Table 1. Examples of commercial polymer MD membranes [8], [9]

Producent	Materiał	Struktura chemiczna	Kąt zwilżania	Przewodność cieplna	Odporność chemiczna	Odporność termiczna
Millipore	PVDF	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	126°	0.18	Dobra	Umiarkowana
Membrane solutions	PTFE	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	113°	0.26	Bardzo dobra	Bardzo dobra
Membrana GmbH	polipropylen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array} \right]_n$	98°	0.14	Dobra	Umiarkowana
Entegris Inc	polietylen	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	106°	0.4	Dobra	Słaba

W praktyce tworzenie superhydrofobowych powierzchni polega na zwiększeniu ich chropowatości i obniżeniu energii międzyfazowej ciało stałe/ciecz. Zgodnie z literaturą, skutecznym sposobem obniżenia energii międzyfazowej ciało stałe/ciecz jest jej funkcjonalizacja fluorowanymi grupami alkilowymi [10], jednak taka modyfikacja zastosowana na gładkiej powierzchni niesie ze sobą pewne ograniczenia. Na przykład, w przypadku gładkiej powierzchni PVDF, nasyconej fluorowanymi grupami metylowymi, możliwe jest osiągnięcie maksymalnego kąta zwilżania wynoszącego 120°. Dlatego zwiększenie hydrofobowości powierzchni w dużym stopniu zależy również od zwiększenia jej chropowatości. Zatem, aby otrzymać powierzchnie superhydrofobową, należy zastosować odpowiednią modyfikację skupiając się na stworzeniu mikro- i nanostrukturalnej powierzchni. Takie podejście zakłada skonstruowanie złożonej topografii, np. poprzez osadzanie nanocząstek TiO₂ na mikroporowatej membranie PVDF, co skutkowało zwiększeniem kąta zwilżania ze 125 do 166° [11]. Zgodnie z modelem Cassie-Baxtera [12] siły kapilarne mogą hamować lub zmniejszać wnikanie cieczy w szorstką powierzchnię o złożonej topografii. W rezultacie kropelki wody osadzają się na górnej powierzchni występow i szczelin. W przypadku występowania mikro- i nanochropowatości na powierzchniach występuje niezwykle silna hydrofobowość ze względu na wzrost liczby ostrych i wąskich wypukłości, które stykają się z kroplami wody. Innymi słowy, wzrost chropowatości powierzchni zmniejsza

powierzchnię kontaktu między cieczą a ciałem stałym, a w konsekwencji zmniejsza przyczepność kropli do powierzchni stałej.

3. DESTYLACJA MEMBRANOWA - ZASTOSOWANIE

Głównym obszarem zastosowania destylacji membranowej jest odsalanie jako alternatywa dla odwróconej osmozy lub jako technologia wspomagająca ten proces. W literaturze można znaleźć informacje chociażby o zastosowaniu destylacji membranowej do odsalania wody morskiej w rejonie Zatoki Perskiej [13]. Obszar ten charakteryzuje się obecnością wód o wysokim stopniu zasolenia w zakresie 35-40 ‰. W instalacji do odsalania wykorzystano membranę płaską o powierzchni aktywnej 0,014 m². Permeat chłodzono wodą dejonizowaną. W trakcie procesu mierzono temperaturę i ciśnienie na wejściu i wyjściu strumieni do modułu. Strumień przepływu obliczano na podstawie wskazań wagi po stronie permeatu, znając powierzchnię aktywną membrany i czas trwania procesu. Ubytek wody po stronie nadawy uzupełniano wodą dejonizowaną o wysokiej klasie czystości. Siłą napędową procesu była różnica temperatur po dwóch stronach membrany równa 40°C (roztwór po stronie nadawy był utrzymywany w temperaturze 70°C, a po stronie permeatu utrzymywano 30°C). Natężenie przepływu po obu stronach membrany było utrzymywane na poziomie 1,8 l/min. Doświadczenie prowadzono z użyciem 5 różnych membran wykonanych z PTFE z warstwą ochronną z PP. Wyniki eksperymentu pokazały, że dla stężenia soli w nadawie w zakresie 15-60 g/L strumień przepływu jest stały i wynosi około 25 LMH (L/m²/h), natomiast przy wzroście zasolenia powyżej 70 g/L strumień spadał i osiągał około 20 LMH. Następnie badano wpływ temperatury nadawy (70°C i 50°C) utrzymując stałą temperaturę permeatu (30°C), co miało wpływ na wartość otrzymywanego strumienia. Większa różnica temperatur korzystnie wpływała na przebieg procesu. W każdym przypadku współczynnik odrzucenia soli wynosił 99,99%. Podobne badania, również w skali laboratoryjnej [14] przeprowadzono z zastosowaniem płaskiej, hydrofobowej membrany z PTFE z dodatkową warstwą ochronną z PP. Całkowita grubość membrany z osłoną wynosiła 175 µm, a grubość membrany z PTFE wynosiła 35 µm. Średni rozmiar porów wynosił 0,2 µm. Pierwsza część badania polegała na utrzymaniu przepływu na poziomie 1,5 l/min i badaniu wpływu temperatury na wielkość strumienia masy. Doświadczenie prowadzono w temperaturze mieszczącej się w zakresie 60-70°C po stronie nadawy i 20-40°C po stronie permeatu. W drugiej części badań utrzymywano stałą temperaturę nadawy (70°C) i permeatu (30°C), natomiast zmieniano przepływ w zakresie 0,5-3 l/min. Wszystkie badania prowadzono na cieczy modelowej o zasoleniu 70000 ppm. Ponadto porównano również przepływ współprądowy i przeciwpądowy. Wyniki wskazują na związek temperatury permeatu z otrzymywanym strumieniem masy – przy jego niższej temperaturze (20°C) występowała większa różnica ciśnień par, a w konsekwencji otrzymywano większy strumień masy. Najlepszy wynik uzyskano dla największej różnicy temperatur ($\Delta T=50^{\circ}\text{C}$) pomiędzy nadawą a permeatem (34,3 LMH). Ponadto wykazano, że przy takiej samej różnicy temperatur, większy wpływ na otrzymywany

strumień ma temperatura nadawy niż permeatu. Dowiedziono również, że wartość przepływu ma związek z otrzymywanym strumieniem masy. Największy (33,7 LMH) uzyskano dla najwyższej wartości przepływu (3 L/min). Wykazano, że czynnikiem bardziej istotnym w kontekście ilości otrzymywanego permeatu jest temperatura. Ponadto na podstawie obliczeń współczynników polaryzacji temperaturowej, udowodniono, że większy przepływ ma wpływ na redukcję tego efektu. W wyniku porównania wartości otrzymanych strumieni masy w warunkach współprądowych i przeciuprądowych stwierdzono, że bardziej korzystnym jest model przeciuprądowy. Prowadzono również badania z zastosowaniem i porównaniem kilku membran w celu odsolenia wody z Morza Czerwonego metodą MD [14]. Wszystkie membrany były hydrofobowe, jednakże różniły się materiałem, z którego zostały wykonane (PTFE oraz PP). Porównano membrany pod względem porowatości, grubości, średniego rozmiaru porów oraz zwilżalności. Największą porowatość miała membrana PP (83%), najmniejszy rozmiar porów miała jedna z membran wykonanych z PTFE (0,26 μm), natomiast druga membrana PTFE była najcieńsza (100 μm). Powierzchnia aktywna membran płaskich wynosiła 25 cm^2 . We wszystkich przypadkach zastosowano warstwę ochronną membran z PP. Aby zwiększyć mieszalność przepływającej nadawy w module membranowym wprowadzano ją otworami przez całą szerokość modułu, dzięki czemu ograniczono wpływ polaryzacji temperaturowej. Zastosowano przeciuprąd zimnego i ciepłego strumienia. Monitorowano temperaturę, ciśnienie, przewodność oraz przepływ po obu stronach na wlocie i wylocie z modułu membranowego. Badano wpływ temperatury nadawy w zakresie 40-80°C przy stałej temperaturze permeatu wynoszącej 20°C. Następnie badano wpływ temperatury permeatu w zakresie 10-30°C przy stałej temperaturze nadawy również 60°C. W ostatniej części utrzymywano stałą różnicę temperatur pomiędzy nadawą (w zakresie 40-70°C) a permeatem (30-60°C) o wartości 10°. Przy wszystkich doświadczeniach utrzymywano przepływ na poziomie 1,5 L/min. Wykazano, że temperatura nadawy powyżej 70°C ma wpływ na znaczny wzrost strumienia pary (dla 80°C - 88,8 $\text{kg/m}^2\text{h}$) przy zastosowaniu membrany najbardziej hydrofobowej. Większą różnicę ciśnień, a w konsekwencji większy strumień pary, otrzymywano nie tylko podwyższając temperaturę nadawy, ale również obniżając temperaturę permeatu. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dla otrzymywanego strumienia pary większe znaczenie ma temperatura. Największy strumień otrzymano dla temperatur 80°C i 10°C, odpowiednio nadawa i permeat (95,6 $\text{kg/m}^2\text{h}$), jednakże utrzymanie takiej temperatury w większej skali układu jest trudne i występuje znaczący efekt polaryzacji temperaturowej, który obniża strumień permeatu. Na podstawie analizy membran stwierdzono, że najlepszą membraną jest ta o największych porach i najmniejszej grubości. Na podstawie analizy parametrów fizykochemicznych stwierdzono, że zasolenie zostało usunięte we wszystkich przypadkach w 99,9%. Porównując wyniki dla różnych stężeń soli w nadawie z uzyskiwanymi strumieniami mas wywnioskowano, że w zakresie 1-100 g/L stężenie soli nie ma istotnego znaczenia, a zatem większe znaczenie ma polaryzacja temperaturowa niż stężeniowa. Nie zaobserwowano zjawiska zwilżania

membrany, natomiast zaobserwowano scaling membrany (wytrącanie związków nieorganicznych) na wlocie nadawy, co jest zjawiskiem typowym podczas podgrzewania nadawy.

Chociaż najbardziej wdrożonym zastosowaniem MD jest odsalanie, to szereg zalet procesu takich jak niska skłonność zanieczyszczania membran, wysoka selektywność nawet w przypadku procesowania wieloskładnikowych roztworów oraz fakt, że separacja składników wynika z różnicy prężności par, doprowadziły do wielu prób zastosowania tej techniki membranowej w innych obszarach. Niektóre z tych zastosowań to oczyszczanie ścieków, oczyszczanie wód gruntowych i wody pitnej, produkcja środków chemicznych, krystalizacja soli, zagęszczanie soków owocowych, usuwanie wody z roztworów krwi i białek w przemyśle biomedycznym, usuwanie barwników w przemyśle tekstylnym i usuwanie boru i arsen z roztworów wodnych [15]. Co więcej, MD może również działać w konfiguracji osmotycznej, w której transport masy przez pory membrany jest napędzany różnicą ciśnień osmotycznych pomiędzy roztworami membranowymi. Ten tryb pracy jest szczególnie interesujący w przypadku produktów wrażliwych na temperaturę, takich jak substancje farmaceutyczne, naturalne związki aromatyczne, czy też różne związki chemiczne. Proces MD wykazał również potencjał oczyszczania roztworów, w przypadku których końcowa jakość permeatu musi spełniać rygorystyczne kryteria, tak jak w przypadku odpadów nuklearnych i radioaktywnych roztworów. Przykłady zastosowań destylacji membranowej zawarto w tabeli 2.

Tabela 2. Przykłady zastosowań MD
Table 2. Examples of MD applications

Zastosowanie	Materiał membranowy	Warunki procesu	Wyniki	Lit.
Usuwanie soli, arsenu, fluoru i uranu z wody	PTFE i PP	Nadawa: roztwór wodny o stężeniu soli 1000-10000 ppm, arsenu i uranu 10-400 ppb i fluoru 1-30 ppm	- produkcja wody wysokiej jakości; - stopień odrzucenia > 99%	[16]
Usuwanie fluoru z wód gruntowych	PVDF	Temperatura nadawy: 80°C Temperatura permeatu: 20°C	- wysoka wartość przepływu przez membranę - 35.6 kg/m ² h	[17]
Oczyszczanie ścieków pochodzących z tłoczni oliwy	PTFE	zbadano membrany o różnych wielkościach porów i różne temperatury pracy	- przy temperaturze nadawy 60°C osiągnięto przepływ 30 kg/m ² h i stopień odrzucenia 99.95%	[18]
Oczyszczanie wód z procesu wydobywania gazu łupkowego	PVDF	Temperatura nadawy: 60°C Temperatura permeatu: 20°C	- 50% odzysk roztworu zasilającego wyniósł 50% po 13,3 h trwania procesu	[19]

Zateżanie soku jabłkowego	PTFE	Temperatura nadawy: 50, 60 i 70°C Temperatura permeatu: 10, 20 i 30°C	- przepływ przez membranę odpowiednio 9 i 3,8 kg/m ² h dla soku o stężeniu 50 i 65%	[20]
Zateżanie roztworów z przemysłu mleczarskiego	PTFE	Temperatura nadawy: 54°C Temperatura permeatu: 5°C	- przepływ przez membranę odpowiednio 10 i 5 kg/m ² h dla roztworu serwatki i mleka odtuszczonego	[21]
Usuwanie arsenu z zanieczyszczonych wód gruntowych	PTFE i PP	Zbadano różne typy membran PTFE i PP	- stopień odrzucenia arsenu 100% po 12 h prowadzenia procesu	[22]
Uzdatnianie wody z pól naftowych	PVDF	Temperatura nadawy: 50°C	- stopień odrzucenia soli >99% - całkowite odrzucenie węgla >90%; - koszt uzdatniania wody 0,72 USD/m ³	[23]

4. ZIELONA I ZRÓWNOWAŻONA TECHNOLOGIA

Zielona i zrównoważona technologia to podejście oparte na tworzeniu i wykorzystywaniu technologii w sposób przyjazny dla środowiska, minimalizując negatywny wpływ na planetę. Obejmuje ono rozwój rozwiązań, które są bardziej efektywne pod względem zużycia energii, wykorzystują odnawialne źródła energii, redukują emisję gazów cieplarnianych oraz zmniejszają ilość wytwarzanych odpadów. Destylacja membranowa może być uznawana za zieloną i zrównoważoną technologię ze względu na szereg korzyści ekologicznych, które oferuje w porównaniu z tradycyjnymi metodami destylacji. W porównaniu z konwencjonalną destylacją, wymaga mniejszych nakładów energetycznych, co może przyczynić się do obniżenia zużycia paliw kopalnych i emisji gazów cieplarnianych. Ponadto, destylacja membranowa często jest bardziej efektywna w wykorzystaniu zasobów wody, ponieważ umożliwia odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie substancji rozpuszczonych w wodzie, co prowadzi do zmniejszenia marnowania surowców i ograniczenia emisji odpadów. Jednakże, jak w przypadku każdej technologii, destylacja membranowa ma swoje ograniczenia i wymagania dotyczące produkcji membran czy zasilania energią elektryczną do napędu procesu. Na przykład, typowymi materiałami używanymi do produkcji membran są nie biodegradowalne polimery fluorowęglowe. Te materiały membranowe są niezwykle popularne ze względu na ich odpowiednie właściwości, tj. duża porowatość, niska przewodność cieplna, stabilność i hydrofobowość [24]. Pomimo wielu zalet, jednym z głównych problemów związanych ze stosowaniem i utylizacją tych materiałów polimerowych jest ich niska biodegradowalność. Chociaż wydajne membrany MD wykonane z biodegradowalnych i tanich materiałów są bardzo pożądane, nadal nie są one dostępne na rynku.

Kolejnym problemem jest stosowanie toksycznych rozpuszczalników organicznych (dimetyloformamid - DMF, dimetyloacetamid - DMA, N-metylopirolidon - NMP) na kilku etapach produkcji membran, co powoduje wytwarzanie ponad 50 miliardów litrów zanieczyszczonych ścieków rocznie. Chociaż wspomniane chemikalia to dobre i uniwersalne rozpuszczalniki, które rozpuszczają zarówno amorficzne, jak i półkryształiczne polimery, to według wielu doniesień literaturowych, mają one niekorzystny wpływ na organizmy żywe ze względu na ich silną toksyczność (patrz tabela 3). Na przykład, DMF jest związkami rakotwórczym, który według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem powoduje mutacje w komórkach somatycznych ssaków. Z drugiej strony uważa się, że DMA jest odpowiedzialny za toksyczne działanie na rozrodczość u ludzi i wywoływanie wrodzonych wad rozwojowych u płodu, podczas gdy NMP ma niekorzystny wpływ na płód oraz płodność człowieka.

Dlatego też, aby wyprodukować membrany zgodnie z zasadami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju, należy powstrzymać się od stosowania tych toksycznych i niebezpiecznych rozpuszczalników. Zamiast tego można wykorzystać ich bezpieczniejsze zamienniki. Wstępne badania pokazały, że hydrofobowe membrany z powodzeniem można wyprodukować stosując „zielone” rozpuszczalniki. Na przykład Ding i in. (2021) [25] opracowali przyjazną środowisku metodę otrzymywania membran z nanowłókien PTFE wykorzystując etanol i alkohol diacetonowy jako rozpuszczalnik polimeru. Zou i in. (2022) [26] wyprodukowali porowate membrany PVDF przy użyciu ekologicznego rozpuszczalnika znanego pod nazwą Rhodiasolv® PolarClean. Membrana została przetestowana w różnych systemach MD i wykazywała większy przepływ niż membrany wyprodukowane przy użyciu tradycyjnych rozpuszczalników. Fosforan trietylu to kolejny zielony rozpuszczalnik stosowano do wytwarzania zarówno membran typu płaskiego, jak i membran z włókien kanalikowych [27], [28], [29]. Ponadto, według klasyfikacji firmy Pfizer, rozpuszczalniki, których stosowanie określa się jako „preferowane” to np. aceton, etanol, metanol, woda, czy octan etylu [30].

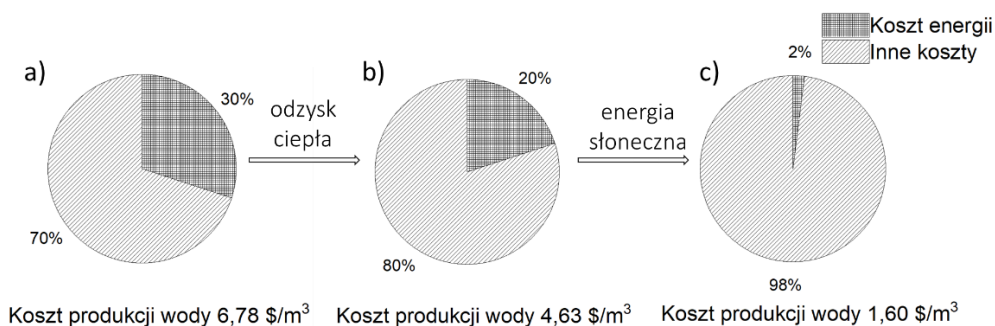
Tabela 3. Klasyfikacja i toksyczność typowych rozpuszczalników do produkcji membran
 Table 3. Classification and toxicity of common solvents used in MD membrane preparation

Nazwa rozpuszczalnika	Klasyfikacja ogólna	Zalecenia dotyczące stosowania według firmy Pfizer [30]
DMF	niebezpieczny	niepożądane - toksyczność, sklasyfikowana w USA jako niebezpieczna substancja zanieczyszczająca powietrze, ściśle regulowana dyrektywą UE dotyczącą rozpuszczalników
DMA	niebezpieczny	niepożądane - ściśle regulowane przez dyrektywę UE dotyczącą rozpuszczalników, toksyczność
NMP	niebezpieczny	niepożądane - ściśle regulowane przez dyrektywę UE dotyczącą rozpuszczalników, toksyczność
Tetrahydrofuran	problematyczny/ niebezpieczny	dopuszczony do używania
Chloroform	bardzo niebezpieczny	substancja niepożądana – substancja rakotwórcza, sklasyfikowana w USA jako niebezpieczna substancja zanieczyszczająca powietrze

Kolejnym wyzwaniem w produkcji membran do procesu destylacji membranowej jest zminimalizowanie stosowania fluoroalkilosilanów. Są to typowe substancje wykorzystywane do hydrofobizacji powierzchni membran. Główną wadą tych substancji jest ich koszt - 1 g powszechnie stosowanego 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotryetoksylanu może kosztować od 28 do 40 dolarów. Ponadto, właściwości chemiczne i dostępne w literaturze badania sugerują ich potencjalną toksyczność [31],[32]. Dlatego trwają próby wdrażania innych metod hydrofobizacji powierzchni niż te z użyciem substancji zawierających fluor. Lee i in. [33] zaproponowali dwuetapową metodę elektroprzędzenia i elektrozpylania w celu wytworzenia superhydrofobowej powierzchni bez fluorowanych dodatków. Stworzyli polimerową powłokę pokrytą mikrosferami poprzez elektrozpylenie mieszaniny PVDF i poli(dimetylosiloksanu). Tak modyfikowana membrana wykazywała właściwości superhydrofobowe i kąt zwilżania wodą 156,7°. Zheng i in. [34] wytworzyli membranę o strukturze hierarchicznej metodą szczepienia silseskwioksanów na membranie PVDF. Chociaż metoda ta wymaga chemicznego przygotowania powierzchni PVDF (hydroksylację i sulfhidrylację), to oferuje bezfluorową, ekologiczną i opłacalną strategię przygotowania membran superhydrofobowych. Stwierdzono, że właściwości przeciwpoporostowe i odporność na zwilżanie tak przygotowanych membran są lepsze w porównaniu z membranami hydrofobizowanymi z wykorzystaniem fluoroalkilosilanów. W badaniach przeprowadzonych przez Zhang i in. [35] zaproponowano kwasy tłuszczowe jako opłacalną i bardziej przyjazną dla środowiska alternatywę substancji do

hydrofobizacji powierzchni. Grupy karboksylowe kwasów tłuszczowych mogą brać udział w tworzeniu wiązań chemicznych z powierzchnią membrany, natomiast długie łańcuchy węglowe mają przyczyniać się do zwiększenia hydrofobowości. Autorzy zbadali dwa różne chlorki kwasów tłuszczowych: chlorek palmitoilu i chlorek stearoilu o różnej długości łańcucha węglowego. Obydwa chlorki kwasów tłuszczowych utworzyły na membranach silne wiązania kowalencyjne i przyczyniły się do wzrostu wartości kąta zwilżania otrzymanych powierzchni. Wylimitowanie fluoroalkilosiłanów z procedury otrzymywania membran omnifobowych jest w istocie problematyczne ze względu na ich wyjątkowo niską energię powierzchniową, niespotykaną w przypadku innych substancji.

Innym aspektem, który znacznie ogranicza zastosowanie MD w praktyce jest jej niska efektywność energetyczna. Zgodnie z szóstą zasadą zielonej chemii, należy minimalizować wymagania energetyczne procesów chemicznych. MD częściowo spełnia tę regulację. Przede wszystkim działa w niższych temperaturach w porównaniu z konwencjonalnymi procesami odsalania napędzanymi termicznie. Dodatkowo, w przeciwieństwie do odwróconej osmozy, której siłą napędową jest różnica ciśnień, MD może działać pod ciśnieniem atmosferycznym. Z drugiej strony, siłą napędową MD jest różnica temperatur po obu stronach membrany, proces ten pozostaje więc technologią wymagającą nakładów energetycznych. Szacunkowe koszty energii potrzebnej do produkcji wody dowodzą słabości ekonomicznej systemów MD. Dla tej techniki membranowej zużycie energii stanowi aż 30% całkowitego kosztu produkcji wody (patrz rys. 2). Wysoka energochłonność systemów MD wynika z konieczności podgrzania nadawy do wysokich temperatur (nawet do 70 °C) w celu zapewnienia dużej siły napędowej umożliwiającej przenikanie pary przez membranę. Ponadto układy MD są podatne na utratę ciepła w wyniku przewodzenia zachodzącego w membranie podczas transportu pary. Jednakże, na podstawie analizy i oceny ekonomicznej przeprowadzonej przez Usmana i in. [36], systemy MD mogą okazać się bardziej energooszczędne niż systemy odwróconej osmozy. Na przykład, włączenie alternatywnych źródeł energii do procesu MD znacznie zmniejsza udział energii w całkowitym koszcie produkcji wody. Jak pokazano na rysunku 2b, wdrożenie odzysku ciepła odpadowego w systemach MD powoduje obniżenie kosztów produkcji wody z 6,78 \$/m³ do 4,63 \$/m³. Dodatkowo, wykorzystanie energii słonecznej do podgrzania nadawy obniża koszt produkcji wody do 1,60 \$/m³. Zmniejszenie kosztów wynika ze zmniejszenia wpływu energii na całkowity koszt produkcji wody do zaledwie 2%, co stanowi znaczny spadek w porównaniu z konwencjonalnymi, samodzielnymi systemami MD (30%).



Rysunek 2. Udział energii w całkowitych kosztach produkcji wody dla procesu MD a) zasilanego energią elektryczną z sieci, b) wspomaganego odzyskiem ciepła (40%) oraz c) zasilanego energią słoneczną i odzyskiem ciepła

Figure 2. The contribution of energy in total cost of water production price for the MD process a) operating with electricity from the grid, b) assisted by heat recovery (40%), and c) powered by solar thermal and heat waste recovery

UWAGI KOŃCOWE

Rozwój destylacji membranowej ma potencjał przynieść liczne korzyści dla przemysłu, zwiększając efektywność procesów destylacyjnych i jednocześnie zmniejszając ich wpływ na środowisko. Badania i innowacje w tej dziedzinie są nadal aktywne, a dalsze postępy mogą przynieść nowe możliwości i zastosowania tej technologii. Należy jednak podkreślić, że dalsza droga do postępu nie powinna postrzegać MD jako zamiennika wielkoskalowych jednostek odwróconej osmozy, ale raczej jako proces uzupełniający, mający na polepszenie ogólnej wydajności. Integracja destylacji membranowej z zasilaniem energią słoneczną jest interesującym obszarem badań, który może przyczynić się do zrównoważonego i bardziej ekologicznego podejścia do procesów destylacyjnych. To rozwiązanie może być szczególnie korzystne w regionach o dużym nasłonecznieniu, gdzie tradycyjne źródła energii mogą być ograniczone. Destylacja membranowa jako nowoczesna technologia separacji, oferuje wiele perspektyw i potencjalnych korzyści, takich jak:

- Zwiększenie dostępności wody pitnej: Destylacja membranowa może przyczynić się do zwiększenia dostępności wody pitnej poprzez odsalanie słonej wody morskiej.
- Zwiększona efektywność energetyczna: Destylacja membranowa może być bardziej energooszczędna niż tradycyjne metody destylacji, włączając do procesu alternatywne źródła energii.

- Zrównoważony rozwój: Odsalanie z użyciem destylacji membranowej może być częścią strategii zrównoważonego rozwoju, zapewniając nie tylko dostęp do czystej wody, ale także ograniczając negatywny wpływ na środowisko naturalne.
- Zwiększona selektywność i czystość produktu: Membrany używane w destylacji membranowej mogą być zaprojektowane tak, aby selektywnie separować pożądane składniki, co prowadzi do uzyskania produktu o wyższej czystości.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.M. Pendergast, E.M.V. Hoek, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1946.
- [2] I.J. Esfahani, J. Rashidi, P. Ifaei, C. Yoo, *Korean J. Chem. Eng.*, 2016, **33**, 351.
- [3] H.B. Harandi, M. Rahnema, E. Jahanshahi Javaran, A. Asadi, *Appl. Therm. Eng.*, 2017, **123**, 1106.
- [4] A. Lee, J.W. Elam, S.B. Darling, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2016, **2**, 17.
- [5] N.C. Darre, G.S. Toor, *Curr. Pollut. Reports*, 2018, **4**, 104.
- [6] A.K. An, E.J. Lee, J. Guo, S. Jeong, J.G. Lee, N. Ghaffour, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1.
- [7] E. Gontarek, F. Macedonio, F. Militano, L. Giorno, M. Lieder, A. Politano, E. Drioli, A. Gugliuzza, *Nanoscale*, 2019, **11**, 11521.
- [8] P. Wang, T.-S. Chung, *J. Memb. Sci.*, 2015, **474**, 39.
- [9] M. Qasim, I.U. Samad, N.A. Darwish, N. Hilal, *Desalination*, 2021, **518**, 115168.
- [10] N. Takashi, M. Masashi, N. Katsuhiko, M. Motonori, U. Yasukiyo, *Langmuir*, 1999, **15**, 4321.
- [11] A. Razmjou, E. Arifin, G. Dong, J. Mansouri, V. Chen, *J. Memb. Sci.*, 2012, **415–416**, 850.
- [12] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 546.
- [13] M.M.A. Shirazi, A. Kargari, M.J.A. Shirazi, *Desalin. Water Treat.*, 2012, **49**, 368.
- [14] L. Francis, N. Ghaffour, A.S. Alsaadi, S.P. Nunes, G.L. Amy, *J. Memb. Sci.*, 2014, **455**, 103.
- [15] B.B. Ashoor, S. Mansour, A. Giwa, V. Dufour, S.W. Hasan, *Desalination*, 2016, **398**, 222.
- [16] S. Yarlagadda, V.G. Gude, L.M. Camacho, S. Pinappu, S. Deng, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **192**, 1388.
- [17] D.Y. Hou, J. Wang, B.Q. Wang, Z.K. Luan, X.C. Sun, X.J. Ren, *Water Sci. Technol.*, 2010, **61**, 3178.
- [18] A. El-Abbassi, H. Kiai, A. Hafidi, M.C. García-Payo, M. Khayet, *Sep. Purif. Technol.*, 2012, **98**, 55.
- [19] C. Boo, J. Lee, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, **50**, 12275.
- [20] S. Gunko, S. Verbych, M. Bryk, N. Hilal, *Desalination*, 2006, **190**, 117.
- [21] A. Hausmann, P. Sanciolo, T. Vasiljevic, E. Ponnampalam, N. Quispe-Chavez, M. Weeks, M. Duke, *Membranes (Basel)*, 2011, **1**, 48.
- [22] P. Pal, A.K. Manna, *Water Res.*, 2010, **44**, 5750.
- [23] F. Macedonio, A. Ali, T. Poerio, E. El-Sayed, E. Drioli, M. Abdel-Jawad, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **126**, 69.
- [24] E. Drioli, A. Ali, F. Macedonio, *Desalination*, 2015, **356**, 56.
- [25] R. Ding, S. Chen, H. Xuan, B. Li, Y. Rui, *Desalination*, 2021, **516**, 115223.
- [26] D. Zou, C. Hu, E. Drioli, Z. Zhong, *J. Memb. Sci.*, 2022, **655**, 120577.
- [27] M. Pagliero, A. Comite, C. Costa, I. Rizzardi, O. Soda, *Membranes (Basel)*, 2021, **11**, 896.
- [28] T. Marino, S. Blefari, E. Di Nicolò, A. Figoli, *Green Process. Synth.*, 2017, **6**, 295.
- [29] J. Chang, J. Zuo, L. Zhang, G.S. O'Brien, T.S. Chung, *J. Memb. Sci.*, 2017, **539**, 295.
- [30] D.R. Joshi, N. Adhikari, *J. Pharm. Res. Int.*, 2019, 1.
- [31] C. McCarthy, W. Kappleman, W. DiGiuseppi, *Curr. Pollut. Reports*, 2017, **3**, 289.
- [32] H. Mahoney, Y. Xie, M. Brinkmann, J.P. Giesy, *Eco-Environment Heal.*, 2022, **1**, 117.
- [33] E.J. Lee, B.J. Deka, A.K. An, *J. Memb. Sci.*, 2019, **573**, 570.
- [34] L. Zheng, K. Wang, D. Hou, X. Jia, Z. Zhao, *Desalination*, 2022, **526**, 115512.
- [35] Y. Zhang, J.Y. Chong, R. Xu, R. Wang, *J. Memb. Sci.*, 2022, **658**, 120715.
- [36] H.S. Usman, K. Touati, M.S. Rahaman, *Renew. Energy*, 2021, **169**, 1294.