



ZESZYTY ENERGETYCZNE, TOM VII

*Wyzwania naukowe w dobie światowej
transformacji energetycznej*

2020, s. 415–428

Technologie membranowe do odzysku wody ze ścieków oczyszczonych na cele energetyczne

Krystian Czuba

Politechnika Wrocławska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska,
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów
Polimerowych i Węglowych
e-mail: krystian.czuba@pwr.edu.pl

Streszczenie

Woda jest surowcem niezbędnym do sprawnego działania przemysłu energetycznego, od pozyskania surowca energetycznego do wytworzenia energii. W niniejszych badaniach przedstawiona została perspektywa użycia wody pochodzącej ze zintegrowanego procesu oczyszczania ścieków oczyszczonych pochodzenia komunalnego, z użyciem ciśnieniowych metod membranowych (ultra- i nanofiltracji oraz odwróconej osmozy), jako surowca na potrzeby przemysłu energetycznego. Zwłaszcza woda o parametrach wody oczyszczonej po procesach nanofiltracji i odwróconej osmozy stanowi duży potencjał użytkowy dla każdego etapu produkcji energii.

Słowa kluczowe: procesy membranowe, odzysk wody, woda technologiczna

1. Wprowadzenie

Energetyka jest podstawowym sektorem gospodarczym każdego kraju, bezpośrednio połączonym z innymi dziedzinami gospodarki narodowej, co czyni ją obszarem strategicznym dla funkcjonowania państwa [1]. Rozwój energetyki jest więc ściśle związany z polityką energetyczną każdego kraju

i opiera się na strategiach rozwoju całego sektora paliwowo-energetycznego. Opracowane przez Ministerstwo Energii w 2019 r. prognozy zużycia energii pierwotnej i finalnej wskazują na znaczny wzrost zapotrzebowania na energię, zarówno ze źródeł odnawialnych, jak i kopalnych [2]. Według prognoz finalne zużycie energii wzrośnie z 57,5 Mtoe w 2005 r. do 65,1 Mtoe, a może nawet do 86,8 Mtoe w 2040 r., uwzględniając prognozy PRIMES 2007. W prognozach uwzględniono także podział zużycia energii finalnej ze względu na paliwa i nośniki energii, w którym można zauważyć, że energia elektryczna zmieni swój udział z 15,7% w 2005 r. na 25,4% do roku 2040. Jest to wzrost w całkowitym udziale z trzeciego miejsca (po produktach naftowych i węgla) na drugie. Niemniej jednak nośniki pochodzące ze źródeł odnawialnych zajmowały i będą zajmować kluczowe miejsca w rozwoju energetyki w Polsce. Jak wynika z raportu Krajowego Systemu Elektroenergetycznego (KSE), udział elektrowni opartych na złożach kopalnych (węgiel kamienny, węgiel brunatny oraz gaz) w 2019 r. osiągnął wartości rzędu 73,3% całkowitej mocy uzyskanej we wszystkich elektrowniach w Polsce [3].

Proces produkcji energii rozpoczyna się pozyskaniem – w większości przypadków wydobyciem, surowca będącego nośnikiem energii, który jest następnie przetwarzany w energię w elektrowniach czy elektrociepłowniach. Często pomijany jest jednak surowiec, bez którego już proces wydobycia kopalnych źródeł energii nie miałby miejsca, a sama produkcja energii byłaby niemożliwa. Surowcem niezbędnym do tych procesów jest woda. Żeby wyprodukować 1 MWh energii elektrycznej z węgla kamiennego, potrzebne jest zużycie średnio od 0,16 m³ do 3,57 m³ wody (w zależności od zastosowanej technologii produkcji) [4]. Dla uzmysłowania, jak duże ilości wody potrzebne są, żeby zaspokoić zapotrzebowanie na energię elektryczną, warto wspomnieć, że w 2018 r. zużycie w Polsce wyniosło 162,9 TWh, nie wliczając w to wytworzenia i zaopatrzenia w energię elektryczną, gaz, parę wodną, gorącą wodę i powietrze do układów klimatyzacyjnych [5], gdzie w 2016 r. wartość ta wyniosła 156,2 TWh [6]. Należy się więc spodziewać wzrostu w kolejnych latach. Woda ta, w zależności od przeznaczenia, występuje w określonych klasach czystości, niemniej pobierana jest z ogólnych zasobów wody słodkiej. Polska jest krajem zaliczanym do ubogich pod względem dostępnych zasobów wodnych. Przeciętne zasoby wód wynoszą 60 mld m³, ale w porze suchej spadają poniżej 40 mld m³ (stan na 2019 r.) [7]. W 2018 r. 87,6% całkowitego krajowego poboru wody przeznaczone było na wytworzenie i zaopatrywanie w energię elektryczną, gaz, parę wodną i gorącą wodę [7]. Ze względu na politykę energetyczną Polski, prognozy wykorzystania dostępnych zasobów wodnych nie prezentują się zbyt optymistycznie, co może w przyszłości skutkować pogłębieniem deficytu wody o parametrach wody zdatnej do spożycia, zwłaszcza w okresach suchych.

Woda w energetyce jest potrzebna do wydobycia surowców energetycznych, a w elektrowniach i elektrociepłowniach służy głównie jako czynnik chłodzący, do odzyskania i odpopielania. Wysokiej klasy woda wykorzysty-

wana jest także w obiegach ciepłowniczych i pracujących w nich kotłach wodnych. Ze względu na ilości wody potrzebne w elektrowniach głównie jako chłodziwo, często buduje się je w sąsiedztwie naturalnych zbiorników wodnych czy rzek. Niesie to jednak za sobą zagrożenia dla środowiska, przede wszystkim ze względu na nienaturalne podnoszenie temperatury wody w zamkniętych basenach. Z kolei woda do obiegów ciepłowniczych i kotłów musi spełniać wymogi jakościowe wód używanych do tego celu, co jest regulowane normami prawnymi [8].

Zgodnie z ideami zrównoważonego rozwoju, korzystne jest znalezienie alternatywnego źródła wody dla przemysłu energetycznego. Takim rozwiązaniem może zostać powtórne wykorzystanie ścieków oczyszczonych pochodzenia komunalnego. Wrocławska Oczyszczalnia Ścieków Janówek oczyszcza dziennie 140 tys. m³ ścieków, co pod względem ilościowym stanowi ogromny potencjał użytkowy dla zagospodarowania strumienia wypływowego z oczyszczalni ścieków. Oczywiście parametry ścieków oczyszczonych często nie spełniają wymagań wody procesowej dla przemysłu, ale zlikwidowanie tego problemu również znajduje się w kanonie zrównoważonego rozwoju. Zastosowanie technik membranowych znajduje się w standardach Najlepszych Dostępnych Technik (BAT, ang. *Best Available Technology*) [9], które oparte są o działania, mające na celu wspieranie zrównoważonego rozwoju.

Najczęściej wykorzystywanymi metodami membranowymi są te, których siłą napędową jest różnica ciśnień, a mechanizm separacji jest sitowy lub sitowo-dyfuzyjny. Do takich metod należą mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja oraz odwrócona osmoza [10]. Zastosowanie metod membranowych daje możliwość produkcji wody oczyszczonej o określonej czystości, bez użycia dodatkowych odczynników chemicznych. Dodatkowo procesy membranowe są wysoce skuteczne w usuwaniu zanieczyszczeń, wydajne co do ilości odzyskiwanej wody oraz dobrze skalowalne.

W niniejszej pracy zaproponowano zintegrowany system trójstopniowego oczyszczania ścieków oczyszczonych w procesie ultrafiltracji, nanofiltracji oraz odwróconej osmozy. Przeprowadzono badania składu fizykochemicznego oczyszczonych strumieni, co pozwoliło na sprawdzenie możliwości wykorzystania doczyszczonych ścieków oczyszczonych do celów energetycznych. W badaniach wzięto także pod uwagę wielkość oczyszczonych strumieni, mając na celu oszacowanie wydajności procesowej układu.

2. Materiały i metody

2.1. Ścieki oczyszczone

Ścieki oczyszczone pochodzą z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków (WOŚ) Janówek, która jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną z pełną gospo-

darką osadową, o przepustowości ok. 140 tys. m³ ścieków na dobę. Do badań pobrano próbki ścieków oczyszczonych i poddawano je analizom fizykochemicznym, na podstawie których ustalono średni skład ścieków oczyszczonych, przedstawiony w tab. 1. Próbkę pobrano w okresie grudzień 2019–kwiecień 2020 r.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne ścieków oczyszczonych

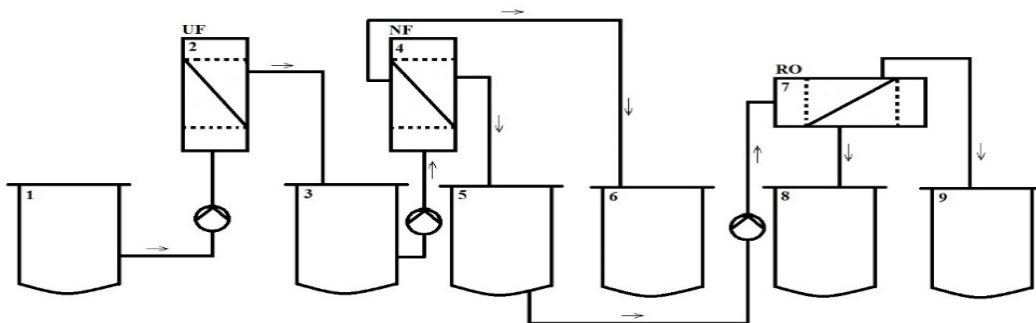
Parametr	Wartość	Jednostka
ChZT	24,9±5,6	mg O ₂ /l
P _{ogólny}	0,31±0,09	mg/l
N _{ogólny}	9,75±1,59	mg/l
P-PO ₄ ³⁻	0,15±0,05	mg/l
N-NO ₂ ⁻	0,081±0,025	mg/l
N-NO ₃ ⁻	6,54±0,97	mg/l
N-NH ₄ ⁺	1,3±0,8	mg/l
SO ₄ ²⁻	103±11	mg/l
Cl ⁻	175±11	mg/l
Mg ²⁺	17,8±4,3	mg/l
Ca ²⁺	75,4±10,6	mg/l
Twardość	5,11±0,72	mval/l
pH	7,16±0,16	-
Przewodność	1253±92	μS/cm
Zasadowość	4,2±0,6	mval/l
Zawiesina ogólna	11,3±5,5	mg/l
Mętność	5,26±2,12	NTU

2.2. Membrany

W badaniach użyte zostały dostępne komercyjnie membrany polimerowe. Do procesu ultrafiltracji (UF) wykorzystano polietersulfonową membranę Liqui-Flux W05-VC (cut-off 80 kDa) typu hollow fiber, o średnicy wewnętrznej włókien 0,8 mm i powierzchni aktywnej 8,7 m². W procesie nanofiltracji (NF) zastosowano spiralną membranę DK2540C30, wykonaną z kompozytu poliamidowego, o przepuszczalności granicznej 150–300 Da, powierzchni aktywnej 1,6 m² i minimalnym stopniu zatrzymania MgSO₄ na poziomie 98%. W procesie odwróconej osmozy (RO) wykorzystano membranę AG 90, wykonaną również z kompozytu poliamidowego, o powierzchni aktywnej 140 cm² i minimalnym zatrzymaniu NaCl na poziomie 99,3%.

2.3. Opis eksperymentu

Eksperymenty prowadzone były na w pełni zautomatyzowanej instalacji w skali pilotażowej, zlokalizowanej w WOŚ Janówek. W badaniach prowadzono zintegrowany proces UF-NF-RO, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 1. Do zbiornika 1 dostarczany był surowiec w postaci ścieków oczyszczonych. Następnie uruchamiano proces, zaczynając od ustalenia ciśnienia procesowego na sprężarce zasilającej układ. Surowiec był dostarczany pompą do modułu 2, gdzie poddawany był ultrafiltracji w typie przepływu dead-end, przy ciśnieniu 4 bar. Permeat po UF dostarczany był do zbiornika 3, skąd transportowany był na moduł membranowy 4, gdzie w trakcie nanofiltracji, w przepływie cross-flow, przy ciśnieniu na membranie 12 bar, bez cyrkulacji retentatu, powstawały dwa strumienie wyjściowe: permeat po NF kierowany do zbiornika 5 oraz retentat po NF kierowany do zbiornika 6. Ze zbiornika 5 permeat po NF kierowany był do modułu odwróconej osmozy 7, gdzie prowadzono proces RO w przepływie cross-flow, przy ciśnieniu na membranie 16 bar, bez cyrkulacji retentatu, także otrzymując dwa strumienie wyjściowe: permeat po RO kierowany do zbiornika 8 oraz retentat po RO kierowany do zbiornika 9.



Rys. 1. Schemat instalacji badawczej. 1 – zbiornik surowca (ścieków oczyszczonych), 2 – moduł z membraną UF, 3 – zbiornik permeatu po UF/surowca do NF, 4 – moduł z membraną NF, 5 – zbiornik permeatu NF/surowca do RO, 6 – zbiornik retentatu po NF, 7 – moduł z membraną RO, 8 – zbiornik permeatu po RO, 9 – zbiornik retentatu po RO

W trakcie eksperymentów mierzono objętościowy strumień przepływu permeatów, korzystając ze wzoru:

$$J_P = \frac{V}{t \cdot A_m} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{m}^2} \right] \quad (1)$$

gdzie:

V – objętość permeatu, m^3 ,

t – czas pomiaru objętości permeatu, h,

A_m – powierzchnia aktywna membrany, m^2 .

W pobieranych próbkach mierzono stężenia związków chemicznych, a następnie obliczano stopnie zatrzymania na każdej z membran, posługując się wzorem:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right) \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

gdzie:

C_p – stężenie w permeacie, mg/l,

C_s – stężenie w surowcu (ściekach oczyszczonych), mg/l.

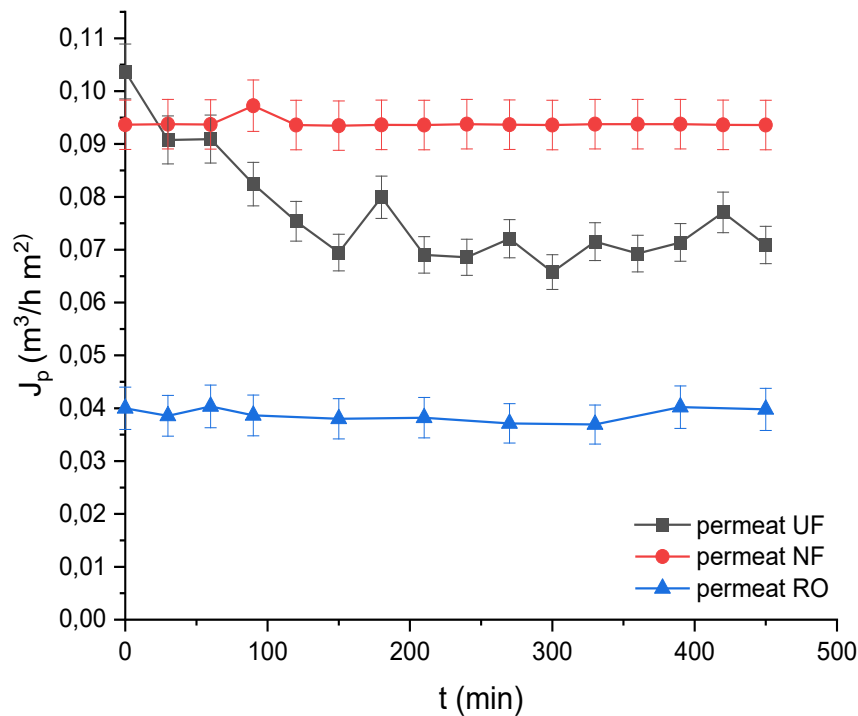
2.4. Metody analityczne

Pobierane próbki analizowane były pod kątem oznaczenia parametrów fizykochemicznych. Parametry fizykochemiczne, takie jak: ChZT, P_{og} , N_{og} , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} oraz twardość mierzono spektrofotometrycznie, z użyciem testów kuwetowych (HACH). Zasadowość oznaczano metodą miareczkowania mianowanym kwasem solnym wobec oranżu metyloвого, a zawiesinę ogólną metodą wagową w piecu o temperaturze 105°C. Przewodność elektryczną mierzono miernikiem HQD z sondą do oznaczenia przewodności (HACH), pH miernikiem IJ-44A z zespoloną sondą do pomiaru pH (Elmetron), mętność z kolei mętnościomierzem 2100Q (HACH). Żelazo oznaczono przy użyciu techniki atomowej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP w Sieci Badawczej Łukasiewicz PORT we Wrocławiu.

Do obliczenia objętości uzyskanych permeatów posłużono się całkując pole pod powierzchnią wykresów, przedstawiających strumienie permeatów w trakcie procesów (rys. 2) przy użyciu programu Origin.

3. Wyniki

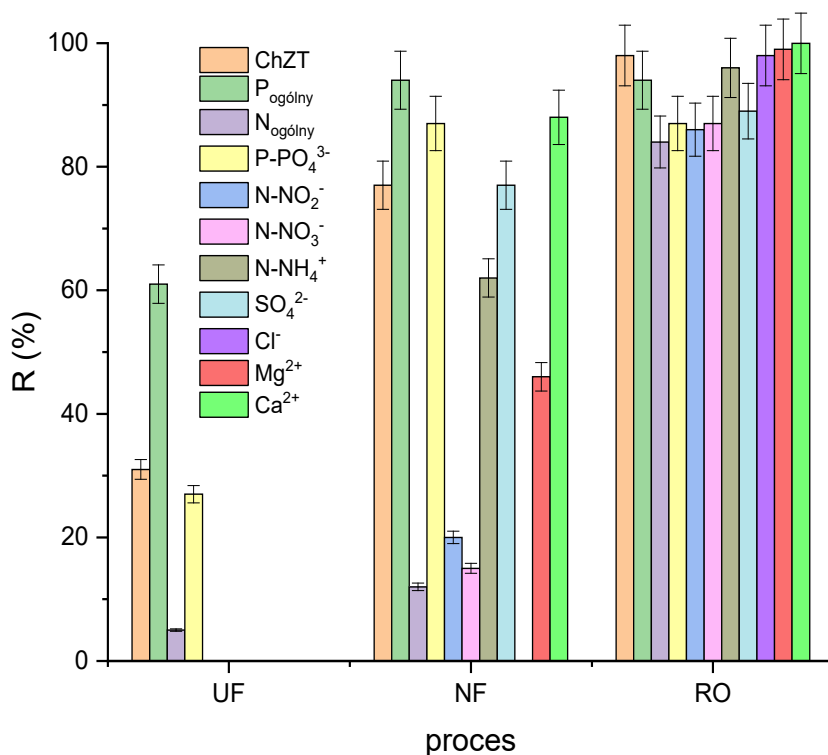
Na rysunku 2 można zaobserwować objętościowe strumienie permeatów po ultra- i nanofiltracji oraz odwróconej osmozie w przeliczeniu na jednostki powierzchni w funkcji czasu, w zintegrowanym procesie prowadzonym przez 7,5 h. W strumieniu permeatu po UF obserwowany jest spadek wartości w pierwszych 180 min procesu, co jest wynikiem występowania zjawiska foulingu membrany ultrafiltracyjnej, spowodowanym m.in. obecnością zawiesiny ogólnej w ściekach oczyszczonych, powodującego blokowanie powierzchni i porów membrany [11]. Następnie w procesie obserwowany jest względnie stały strumień do końca trwania eksperymentu. Wartość strumienia zmniejszyła się z początkowego 0,104 m³/h·m² do 0,071 m³/h·m² na końcu procesu, co daje ogólny spadek strumienia o 31,7%, w stosunku do wartości początkowej. Dzięki ustabilizowaniu się przepływu permeatu możliwe jest wydłużenie okresu prowadzenia procesu. Jak pokazują badania, niemożliwe jest całkowite wykluczenie foulingu na membranie UF, bez wcześniejszej ingerencji (wstępnego podczyszczenia) w surowiec. Przy zastosowa-



Rys. 2. Objętościowy strumień permeatu po UF, NF i RO w funkcji czasu

niu wstępnego oczyszczania ścieków oczyszczonych poprzez adsorpcję lub koagulację, można w znaczny sposób zmniejszyć występujące zjawisko [12]. Permeat UF kierowany był na moduł z membraną NF i można zaobserwować, że całkowite usunięcie zawiesiny ogólnej oraz innych zanieczyszczeń (tab. 2), powoduje stabilizację przepływu permeatu w procesie NF. W całym okresie trwania eksperymentu przepływ permeatu jest stabilny i wynosi ok. $0,09 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$. Trzeba jednak zauważyć, że wielkości na wykresie uwzględniają powierzchnię membran, więc rzeczywista objętość permeatu UF była większa niż NF, co wpłynęło na zachowanie ciągłości drugiego etapu, nanofiltracji. W literaturze opisana jest tendencja spadku w czasie strumienia permeatu, co zazwyczaj wynika z mniej oczyszczonego surowca z zawiesin we wcześniejszym etapie [13]. W ostatnim etapie przeprowadzono odwróconą osmozę, aby dogłębnie oczyścić strumień po NF. Zatrzymanie jonów dwu- i trójwartościowych (tab. 2) w procesie NF powoduje niewystępowanie zjawiska scalingu na membranie RO [14] w badanym okresie, dzięki czemu nie występuje spadek wielkości strumienia permeatu w trakcie RO. Strumień permeatu RO utrzymuje stabilną wartość ok. $0,04 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$. W przypadku prowadzonych badań nie dopuszczono do występowania scalingu, przez wprowadzenie etapu pośredniego, czyli nanofiltracji, jednakże w literaturze można znaleźć dwuetapowy proces oczyszczania, obejmujący mikrofiltrację oraz odwróconą osmozę z dodatkiem do permeatu po MF antyskalanta [15], co także powoduje stałość przepływu w trakcie RO.

Poza wydajnością procesu równie ważnym parametrem jest jakość otrzymanych strumieni permeatów. Z rysunku 3 można odczytać współczynniki



Rys. 3. Stopnie retencji związków na każdym etapie procesu

retencji związków chemicznych w trakcie każdego z trzech etapów oczyszczania ścieków oczyszczonych. W początkowym etapie – ultrafiltracji – usuwane są głównie zawiesiny ogólne (tab. 2.) w przypadku zebranych danych skuteczność ich usuwania sięga 100%. W znacznym stopniu usuwane są też większe cząstki chemiczne, takie jak fosfor ogólny – 61%, związki organiczne (ChZT) – 31% oraz fosforany – 27%. W niewielkim stopniu usuwany jest z kolei azot całkowity (do 5%). Mętność ścieków ulega istotnemu obniżeniu, zmniejszając wartość z 5,26 NTU w surowcu do 0,97 NTU w permeacie po UF (tab. 2). Najczęściej spotykanym w literaturze użyciem UF jest przygotowanie surowca do głębszego oczyszczenia w NF czy RO. Zadaniem UF jest więc usunięcie zawiesiny, a z nią związanego fosforu, obniżenie mętności spowodowanej zawiesiną oraz części wielkocząsteczkowych związków organicznych [16]. W procesie nanofiltracji najlepiej zatrzymywane były obie formy fosforu – ogólny 94% i fosforany 87%, a także kationy wapnia – 88%. Ten sam współczynnik retencji (77%) został osiągnięty dla siarczanów oraz związków organicznych (ChZT). Dużo mniejszy współczynnik R stwierdzono dla kationów magnezu niż wapnia (46%), co mimo tej samej wartościowości może być wywołane wielkością atomową obu tych kationów. Z form azotu najlepiej zatrzymywany jest azot amonowy (do 62%), gdzie dla pozostałych form osiągnięto 20% (azotyny), 15% (azotany), 12% (azot ogólny) usunięcia ze strumienia. Poprawiły się również fizyczne parametry roztworu. Przewodność elektryczna zmalała z 1253 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 456,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, co oznacza spadek zawartości jonów przewodzących o 59%. Obserwuje się także znaczący spadek twardości i zasadowości, odpowiednio o 49 i 29% w stosunku

do ścieków oczyszczonych. Istotnemu zmniejszeniu uległa również mętność. W surowcu do NF (permeacie po UF) wynosi ona 0,97 NTU, a w permeacie po NF już jedynie 0,32 NTU. Podobne relacje opisane są w literaturze, gdzie retencje cząstek większych (fosforu, związków organicznych (ChZT), kationów dwuwartościowych czy siarczanów) są znacznie większe niż retencje azotu i jonów jednowartościowych, jak azotany, azotyny czy chlorki [17], [18].

Ostatni etap – RO – polega na doczyszczeniu permeatu po NF. Znaczna część związków jest tutaj zatrzymywana w ponad 90% (malejąco: kationy wapnia i magnezu, chlorki, związki organiczne (ChZT), azot amonowy i fosfor ogólny). Pozostałe związki są zatrzymywane w ponad 80% (malejąco: siarczany, azot amonowy i fosforany, azotyny oraz azot ogólny). Podobnie wysokie współczynniki retencji są obserwowane w literaturze, z przewagą usuwania kationów i anionów dwuwartościowych nad jednowartościowymi [19]. Znacząco maleje przewodność elektryczna, do 46,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, co świadczy o zatrzymaniu prawie wszystkich jonów przewodzących prąd, co również obserwowane jest w literaturze fachowej [20]. W permeacie po RO obserwuje się także spadek wartości pH, w znacznie większym stopniu niż w poprzednich etapach, do wartości 6,59, delikatnie zmieniając odczyn w stronę lekko kwasowego.

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne strumieni po procesie

Parametr	Jednostka	Permeat UF	Permeat NF	Permeat RO
ChZT	mg O ₂ /l	17,3±2,4	5,77±2,70	0,57±0,02
P _{ogólny}	mg/l	0,12±0,01	0,020±0,004	0,020±0,006
N _{ogólny}	mg/l	9,27±1,3	8,57±1,53	1,57±0,29
P-PO ₄ ³⁻	mg/l	0,11±0,01	0,020±0,001	0,019±0,003
N-NO ₂ ⁻	mg/l	0,072±0,032	0,065±0,029	0,011±0,006
N-NO ₃ ⁻	mg/l	6,24±1,40	5,56±1,30	0,84±0,21
N-NH ₄ ⁺	mg/l	1,3±0,8	0,49±0,01	0,049±0,017
SO ₄ ²⁻	mg/l	105±13	23,5±7,4	11,6±1,0
Cl ⁻	mg/l	170±24	146±34	3,28±2,90
Mg ²⁺	mg/l	19,8±3,9	9,67±4,57	0,222±0,196
Ca ²⁺	mg/l	73,4±3,7	9,13±2,96	0,025±0,014
Twardość	mval/l	5,08±0,25	2,57±1,34	0,23±0,06
pH	-	7,23±0,17	7,15±0,31	6,59±0,45
Przewodność	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1250±55	456,5±91,2	46,4±11,2
Zasadowość	mval/l	4,1±0,5	2,97±0,95	0,95±0,34
Zawiesina ogólna	mg/l	0	-	-
Mętność	NTU	0,97±0,54	0,32±0,09	0,14±0,07
Żelazo	mg/l	0,03	0,03	<0,01

4. Dyskusja i wnioski

Oczyszczone strumienie po każdym z etapów oczyszczania ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie we WOŚ, mogą stanowić alternatywę dla wód do tej pory używanych do różnych celów w energetyce.

W Polsce nie ma jednoznacznych przepisów prawnych, określających konkretne parametry wód służących jako czynnik chłodzący w elektrowniach. Wody używane do tego procesu powinny spełniać wymagania klas drugiej i wyższych w klasyfikacji wód powierzchniowych w Polsce. Ścieki oczyszczone pod wieloma względami spełniają wymogi przynajmniej klasy drugiej w tejże klasyfikacji [21]. Dodatkowym atutem użycia ścieków oczyszczonych byłoby wykluczenie poboru organizmów wodnych, w tym ryb, które w dużych ilościach pobierane są z wodą ujmowaną ze zbiorników naturalnych [22].

Innym problemem użycia wody z rzek bądź innych zbiorników wodnych jest powstawanie osadów w instalacjach, spowodowanych złą jakością pobieranej wody. Chcąc przeciwdziałać powstawaniu osadów w instalacjach stosuje się dodatki w postaci biocydów, których zadaniem jest w znacznej mierze ograniczenie tego zjawiska, co wiąże się także z dodatkowym zanieczyszczeniem środowiska [22]. W literaturze fachowej można jednak znaleźć informacje na temat ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie, używanych w systemach chłodzenia, które mogą powodować zarastanie instalacji, co wiąże się z kosztami jej czyszczenia [23]. Dlatego też rozsądnym wydaje się zastosowanie technologii doczyszczania ścieków oczyszczonych zaproponowanej w niniejszym artykule. Permeat po UF zostaje oczyszczony głównie z zawiesiny ogólnej, części fosforu oraz związków organicznych (ChZT), natomiast nie zmienia się znacząco zasolenie roztworu, co można zauważyć przez niezmienną się przewodność elektryczną względem surowca (tab. 1 i 2). W przypadku permeatu po NF przewodność spada ponad dwukrotnie, co przekłada się na znacznie mniejszą ilość występujących elektrolitów, w wyniku czego w znaczący sposób można ograniczyć powstawanie osadów w instalacjach. Przedstawiony w tab. 2 skład permeatu po NF pokazuje, że mógłby z powodzeniem zostać wykorzystany jako woda do celów spożywczych [24], więc znalazłby również zastosowanie jako czynnik chłodzący. Na podstawie wykresów umieszczonych na rys. 2 zostały obliczone sumaryczne objętości uzyskanych permeatów w trakcie 7,5 h procesów. Proces UF prowadzony był w przepływie dead-end, przez co sumaryczna ilość uzyskanego permeatu jest większa, niż dla przepływu cross-flow, gdzie duże straty powodowane są odpływającym retentantem, tak jak w przypadku nanofiltracji, która była prowadzona w tym typie przepływu. W zastosowanych warunkach prowadzenia eksperymentu uzyskano po UF 4,96 m³ permeatu, natomiast permeatu po NF 1,13 m³. Uwzględniając fakt, że instalacja ma formę pilotażową, a powierzchnie aktywne membran wy-

noszą 8,7 m² w przypadku membrany UF i 1,6 m² dla membrany NF, można wnioskować, że instalacja w skali przemysłowej miałaby dobre wydajności produkowania wody na potrzeby chłodnicze w elektrowniach, dzięki dodatkowej zalecie procesów membranowych, mianowicie łatwości w skalowaniu aparatury. Przy ilościach ścieków oczyszczanych we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków (ok. 140 tys. m³/dzień), stanowi to ogromny potencjał użytkowy dla przemysłu energetycznego. Podobne badania prowadził Yang i in. [25], którzy wykazali potencjał wykorzystania ścieków pochodzenia komunalnego i częściowo przemysłowego, do zastosowań jako czynnik chłodzący w energetyce.

Woda konieczna jest również w wydobywaniu surowców energetycznych. Jednym z przykładów wydobywania gazu ziemnego jest metoda odwiertów ze szczelinowaniem hydraulicznym, w którym to procesie wprowadza się mieszaninę czystej wody (stanowiącej ok. 95% mieszaniny) z dodatkami, zużywając przy tym 8–20 000 m³ wody [26]. Zapotrzebowanie na wodę jest ogromne także przy wydobywaniu węgla kamiennego, do odkamieniania surowego urobku [27]. W tym przypadku, jak wspomniano wcześniej, parametry wody po oczyszczeniu w układzie UF–NF spełniają wymogi wody do spożycia, dlatego też dopiero woda po dwustopniowym oczyszczeniu mogłaby znaleźć zastosowanie w przemyśle wydobywczym surowców energetycznych.

W energetyce występuje także zapotrzebowanie na wodę wysokiej jakości do obiegów ciepłowniczych i zasilania kotłów z nimi współpracujących. W Polsce o jakości tej wody decydują trzy normy: PN-85/C-04601, PN-93/C-04607 oraz PN-EN 12952-12 [8]. Woda ta nie może powodować wytrącania osadu i maksymalnie hamować procesy korozyjne. Obecnie wodę do tego typu zastosowań produkuje się, poddając wodę wodociągową procesom dekarbonizacji, zmiękczenia, odsalania oraz zdemineralizowania [8]. Parametry permeatu po RO (tab. 2) pozwalają stwierdzić, że strumień oczyszczony jest w dużej mierze odsolony i częściowo zdemineralizowany. Nie może on stanowić gotowego surowca do zastosowań w obiegach ciepłowniczych, jednakże może być dobrym zamiennikiem dla dotychczas używanej wody wodociągowej. W przypadku norm PN-85/C-04601 i PN-93/C-04607 z szeregu wytycznych permeat po RO spełnia następujące warunki: zasadowość niższą niż 0,1 mval/l w przypadku pierwszej normy, a w przypadku drugiej poniżej 1,4 mval/l, stężenia żelaza odpowiednio poniżej 0,05 mg/l i 0,1 mg/l, stężenie azotu amonowego dla normy PN-85/C-04601 poniżej 0,05 mg/l oraz ilość zawiesiny ogólnej odpowiednio poniżej 1 mg/l i 5 mg/l. W przypadku normy PN-EN 12952-12 spełnione są wymagania: twardość poniżej 4,0 mval/l, stężenie jonów agresywnych (chlorków i siarczanów) poniżej 50 mg/l, w tym samych chlorków poniżej 30 mg/l, stężenie azotu amonowego poniżej 0,5 mg/l. Do użycia permeatu po RO konieczne jest jeszcze większe obniżenie przewodności, twardości i stężenia tlenu rozpuszczonego

i podniesienie pH do wartości 8,0–9,5 w zależności od normy. Niemniej jednak permeat po RO z powodzeniem mógłby zostać wykorzystany jako surowiec do produkcji wody w systemach ciepłowniczych i kotłów parowych.

Podziękowanie

Praca ta została wsparta przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Unię Europejską w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020, projekt nr POIR.04.01.04-00-0047/18.

Literatura

- [1] Kamrat W., *Perspektywy rozwoju energetyki w Polsce*, Wokół Energetyki, 2007.
- [2] *Wnioski z analiz prognostycznych dla sektora paliwowo-energetycznego. Polityka energetyczna Polski do 2040 r.*, Ministerstwo Energii, 2019,
- [3] *Raport KSE. Zestawienie danych ilościowych dotyczących funkcjonowania KSE w 2019 roku*, Polskie Sieci Elektroenergetyczne, 2019.
- [4] *Zużycie wody w produkcji energii elektrycznej*, <https://www.cire.pl/item,187872,2,0,0,0,0,zuzycie-wody-w-produkcji-energii-elektrycznej.html> (dostęp: 06.11.2020).
- [5] *Raport: Zużycie paliw i nośników energii w 2018 r.*, Główny Urząd Statystyczny, 2019.
- [6] *Raport: Zużycie paliw i nośników energii w 2016 r.*, Główny Urząd Statystyczny, 2017.
- [7] *Raport: Ochrona środowiska 2019*, Główny Urząd Statystyczny, 2019.
- [8] Litwinowicz A., *Jak poprawić sprawność systemów ciepłowniczych. Sposób na wodę*, Energetyka Ciepła i Zawodowa 2010, 6, 28–32.
- [9] *Konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do przetwarzania odpadów zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE* [Dz.U.U.E.L.2018.208.38].
- [10] Bodzek M., *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2013, 16(1), 5–37.
- [11] Zielińska M., Mikucka W., *Membrane filtration of effluent from a one-stage bioreactor treating anaerobic digester supernatant*, Water, Air, and Soil Pollution 2019, 230(12), 1–9. DOI: 10.1007/s11270-019-4352-1.
- [12] Wang J., Tang X., Xu Y., Cheng X., Li G., Liang H., *Hybrid UF/NF process treating secondary effluent of wastewater treatment plants for potable water reuse: Adsorption vs. coagulation for removal improvements and membrane fouling alleviation*, Environmental Research 2020, 188, 109833, 1–11. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109833.

- [13] Nadeem K., Guyer G., Keskinler B., Dizge N., *Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry*, Journal of Cleaner Production 2019, 228, 1437–1445. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.205.
- [14] Lu K.G., Li M., Huang H., *Silica scaling of reverse osmosis membranes pre-conditioned by natural organic matter*, Science of the Total Environment 2020, 746, 141178, 1–10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141178.
- [15] Shad M.F., Juby G.J.G., Delagah S., Sharbatmaleki M., *Evaluating occurrence of contaminants of emerging concerns in MF/RO treatment of primary effluent for water reuse – Pilot study*, Journal of Water Reuse and Desalination 2019, 9(4), 350–371. DOI: 10.2166/wrd.2019.004.
- [16] Diaz O., Gonzalez E., Vera L., Portan L., Rodriguez-Sevilla J., Afonso-Olivares C., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodriguez J.J., *Nanofiltration/reverse osmosis as pretreatment technique for water reuse: ultrafiltration versus tertiary membrane reactor*, Clean – Soil, Air, Water 2017, 45(5), 1600014, 1–10. DOI: 10.1002/clen.201600014.
- [17] Acero J.L., Benitez F.J., Leal A.I., Real F.J., Teva F., *Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse*, Journal of Hazardous Materials 2010, 177, 390–398. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.045.
- [18] Li N., Wang X., Zhang H., Zhang Z., Ding J., Lu J., *Comparing the performance of various nanofiltration membranes in advanced oxidation-nanofiltration treatment of reverse osmosis concentrates*, Environmental Science and Pollution Research 2019, 26(17), 17472–17481. DOI: 10.1007/s11356-019-05120-2.
- [19] Hacifazlıoğlu M.C., Tomasini H.R., Bertin L., Pek T.Ö., Kabay N., *Concentrate reduction in NF and RO desalination systems by membrane-in-series configurations-evaluation of product water for reuse in irrigation*, Desalination 2019, 466, 89–96. DOI: 10.1016/j.desal.2019.05.011.
- [20] Huang C.J., Yang B.M., Chen K.S., Chang C.C., Kao C.M., *Application of membrane technology on semiconductor wastewater reclamation: A pilot-scale study*, Desalination 2011, 278, 203–210. DOI: 10.1016/j.desal.2011.05.032.
- [21] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych*, [Dz.U. 2019, poz. 2149].
- [22] *Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC) Dokument Referencyjny BAT dla najlepszych dostępnych technik w przemysłowych systemach chłodzenia*, Ministerstwo Środowiska, 2004.

-
- [23] Wei L., Qin K., Zhao Q., Noguera D.R., Xin M., Liu C., Keene N., Wang K., Cui F., *Utilization of artificial recharged effluent as makeup water for industrial cooling system: corrosion and scaling*, *Water Science and Technology* 2016, 73(10), 2559–2569. DOI: 10.2166/wst.2016.115.
- [24] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, [Dz.U. 2017, poz. 2294].
- [25] Yang J., Jia R., Gao Y., Wang W., Cao P., *The reliability evaluation of reclaimed water reused in power plant project*, *IOP Conf. Ser.: Earth and Environmental Science* 2017, 100, 1–7. DOI: 10.1088/1755-1315/100/1/012189.
- [26] Machowska H., *Niekonwencjonalny gaz ziemny – gaz z łupków*, *Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej*, 2012, 109, 1–Ch, 85–93.
- [27] Dawidowski M., *Woda cenniejsza niż złoto – aspekt wodny w przemyśle energetycznym*, *Energetyka* 24, 7 maja 2018, <https://www.energetyka24.com/oze/woda-cenniejsza-niz-zloto-aspekt-wodny-w-przemysle-energetycznym> (dostęp: 06.11.2020).