

# Membranske tehnologije – možnosti je veliko

## MEMBRANE TECHNOLOGY

dr. Mojca **PODBREŽNIK**

mag. Maja **BAUMAN**

red. prof. dr. Aleksandra **LOBNIK**

**KLJUČNE BESEDE:** membranska tehnologija, filtracijski moduli, membrane, »cross-flow« princip, odpadna voda, pitna voda **KEYWORDS:** membrane technology, filtration modules, membranes, »cross-flow« principle, wastewater, drinking water

**Membranske filtracije predstavljajo nepogrešljive tehnološke rešitve zaradi vedno večje onesnaženosti in omejenosti površinskih in podzemnih virov (pitne) vode. Prispevek podaja pregled osnovnih lastnosti membranskih tehnologij z njihovimi prednostmi in pomanjkljivostmi. Opisani so najpogosteje uporabljene tipi membran in membranskih modulov po področjih uporabe s ciljem doseganja zelene kakovosti očiščene vode.**

*Membrane filtration technology is becoming an indispensable technology due to increasing pollution of surface- and ground- water sources. The article presents basic characteristics of membrane filtration showing their strengths and weaknesses. Most commonly used types of membranes and membrane modules are described and sorted for their application area and the required water quality.*

Različne membranske tehnologije omogočajo doseganje zahtevane kakovosti vode v procesih čiščenja, recikliranja, priprave tehnološke in pitne vode brez uporabe dodatnih kemikalij ter predstavljajo globalno nepogrešljivo tehnološko rešitev.

Omejeni viri površinske in podtalne vode povečujejo pomen morske vode, slanice ter manj onesnaženih odpadnih vod kot alternativnega vira pitne vode. Pomembno se veča tudi pomen odpadne vode kot vira sanitarne vode. Še po tridesetih letih izrazito narašča predvsem uporaba reverznoosmotskih (RO) večstopenjskih razsoljevalnih membranskih naprav (MSF). Te trenutno veljajo za najcenejšo tehnologijo priprave pitne iz slane vode, cena priprave pitne vode pa znaša okoli 0,4 EUR/m<sup>3</sup> [1].

## Membranske filtracije – možnosti je veliko

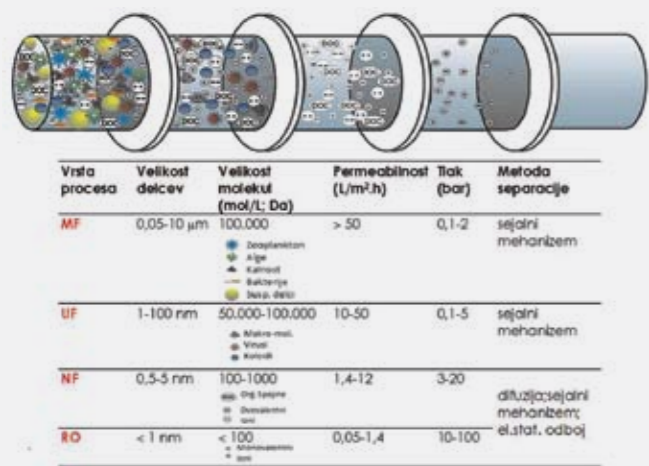
Membranske separacije so tehnološko najhitreje razvijajoča se vrsta filtracij. Čeprav zanje veljajo vse lastnosti in zakonitosti filtracijskih sistemov, so mnogo bolj kompleksne in tehnološko zahtevne. Pravilno izbran in voden postopek membranske filtracije omogoča doseganje zelene oziroma zahtevane kakovosti široke palete voda: pitne, tehnološke, bazenske, hladilne, tehnološke in najrazličnejše odpadne vode. Procesi so uporabni tako za razsoljevanje morske vode, za čiščenje vode z možnostjo ponovne uporabe kot tudi za koncentriranje raztopin v prehrabeni in biotehnološki industriji (mlekarstvo, proizvodnja piva in pijač, vinarstvo), farmacevtski industriji, za proizvodnjo procesne in ultračiste vode v galvanski, avtomobilski industriji, rudarstvu ipd. Intenzivni razvoj materialov za izdelavo membran je okreplil pomen membranskih separacij za obdelavo sekundarnih in terciarnih odpadnih vod (odstranjevanje mikroonesnaževal) ter zaoljenih vod [2,3].

Membranske procese lahko glede na vrsto gonilne sile razdelimo na [4,2]:

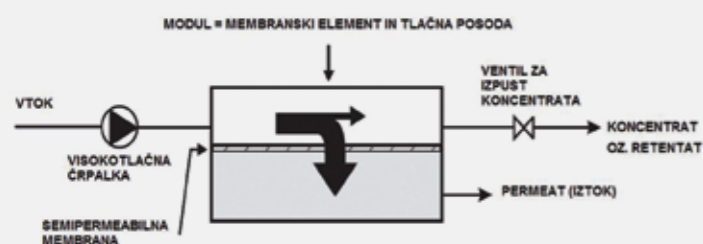
- tlačnovodene: mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF), reverzna osmoza (RO), plinska separacija (GS);
- difuzijske: izhlapevanje, perstrakcija, dializa, membranska ekstrakcija, membranska adsorbcija
- toplotne: membranska destilacija, vakumska membranska destilacija
- električne: elektrodializa, elektrostatske psevdotekoče membrane
- hemodializo, filtracijo s tekočimi in nosilnimi membranami ...

Membranski postopki so okolju prijazni in potekajo brez uporabe kemikalij. Ločevanje in koncentriranje se doseže brez spremembe agregatnega stanja, brez uporabe kemikalij in vlaganja termične energije, zaradi česar so ti procesi energijsko učinkoviti. Filtracija se lahko izvaja kontinuirano ter s pomočjo avtomatiziranega nadzora. Instalacija filtracijskih sistemov

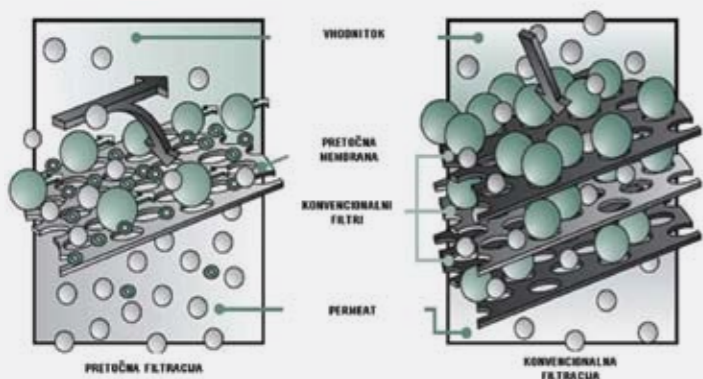




Slika 1. Vrste membranskih procesov, kjer je gonilna sila tlak [6,2]



Slika 2. Shematski prikaz tangencialno pretočne membranske filtracije (angl. cross-flow) [8]



Slika 3. Primerjava pretočne in konvencionalne filtracije [3]

ni zahtevna, naprave pa ne zasedejo veliko prostora. Glede na raznolikost membran je možno zeleno kakovost vode doseči tudi s kombinacijo procesov. Membranske filtracije imajo tudi nekatere pomanjkljivosti, kot so odlaganje nastalih sekundarnih snovi, mašenje membran, kar skrajša življenjsko dobo membran ter zniža selektivnost ali pretok, to pa vodi k tehničnim težavam in ekonomski izgubi [3].

V tehnologiji obdelave voda prevladujejo **tlachnovodeni membranski procesi**, pri katerih gonilna sila potiska

raztopino skozi membrano in iz nje ločuje delce različnih velikosti, odvisno od lastnosti membrane oz. od parametrov membranskega procesa (slika 1) [5,2].

Tlachnovodne membranske procese lahko glede na velikost por membrane oz. delcev, ki se ločujejo, razdelimo na:

- mikrofiltracijo MF (velikost por 50 do 100 nm – ločevanje na nivoju delcev)
- ultrafiltracijo UF (1 do 100 nm – ločevanje na nivoju makromolekul)
- nanofiltracijo NF (0,5 do 5 nm – ločevanje molekul in divalentnih ionov)
- reverzno filtracijo RO (reverzna osmoza – polprepusta membrana), pri kateri je velikost por manjša kot 1 nm (ločevanje na nivoju ionov).

Pri teh vrstah je sila, ki poganja sistem, posledica razlike v tlaku na obeh straneh membrane [6,2].

Princip tangencialno pretočne membranske filtracije (TPF) (angl. cross-flow), ki je bil razvit z namenom zmanjševanja mašenja membrane (angl. fouling) je v zadnjih desetletjih doživel velik napredek v razvoju (slika 2). Zagotavlja tehnično inovativen in stroškovno učinkovit proces ločevanja, ki se lahko kosa s konvencionalnimi postopki ločevanja, kot so npr. destilacija, ekstrakcija, kristalizacija [7]. Prednost TPF filtracije pred konvencionalnim »dead-end« postopkom je v zmanjšanju koncentracijske polarizacije in nezaželene zamašitve zaradi vzdrževanja glavne mase raztopine na mejni površini med membrano (slika 3) [9].

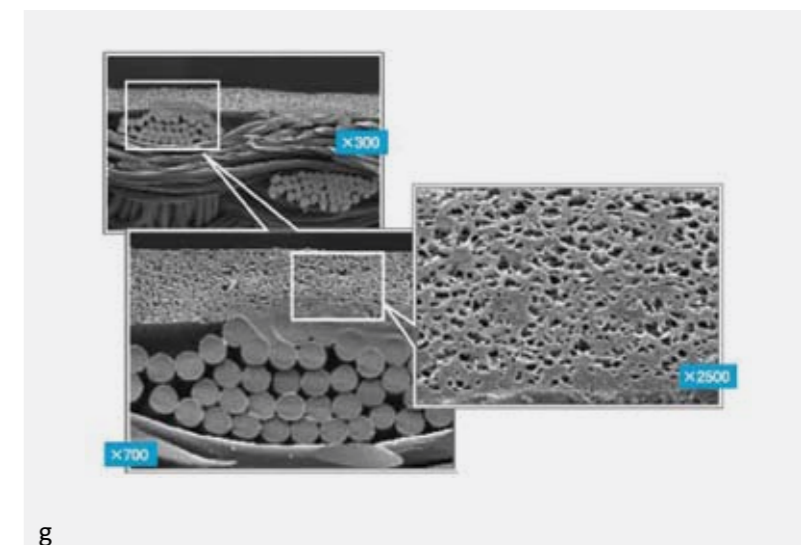
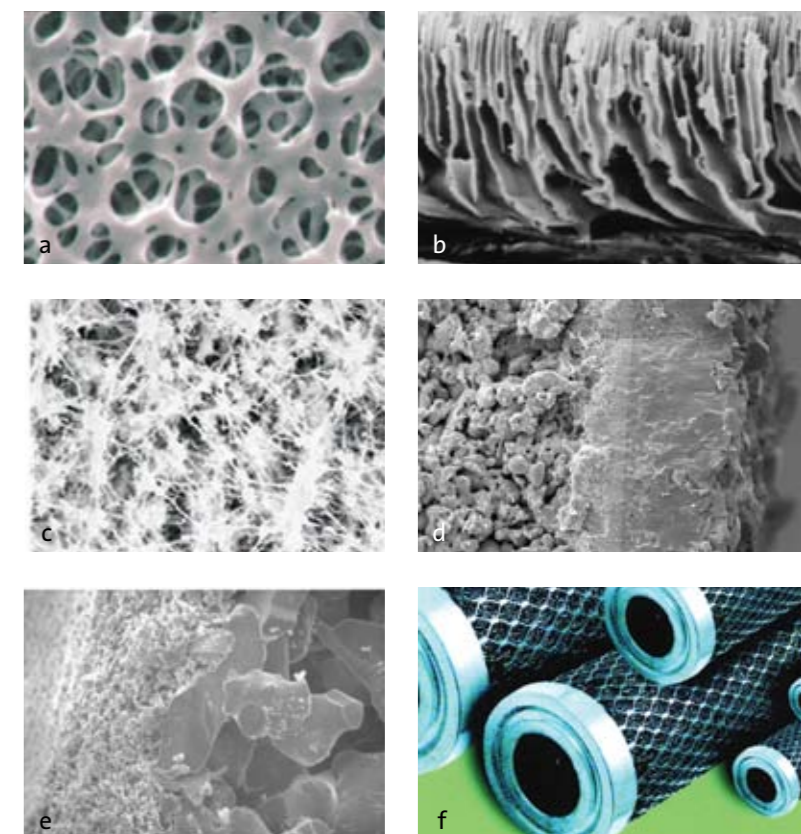
Ločevanje oz. koncentriranje snovi pri vseh membranskih procesih poteka na osnovi sejalnega mehanizma, torej na osnovi velikosti delcev. Pri NF in RO na separacijo vplivata še difuzija in elektrostatični odboj. Velikost por se od mikrofiltracije preko ultra- in nanofiltracije do reverzne osmoze manjša, s tem se manjša tudi velikost (molekulska masa) zadržanih delcev. Z manjšanjem por se večja upornost membrane, zato je za doseganje enakega pretoka potreben višji tlak. MF uporabljamo za sterilizacijo in prečiščevanje pijač, v farmacevtski industriji, v elektrokemični industriji za pripravo popolnoma čiste (ultračiste vode) in v vedno večjem obsegu na področju biotehnologije in biomedicinske tehnologije. To je proces, ki je najbolj podoben konvencionalni filtraciji, glede na velikost por zadržuje patogene bakterije, ciste in druge bakterije. UF se uporablja predvsem v prehrabni in mlečni industriji, farmaciji, tekstilni, papirni in kemični industriji. Temelji na odstranjevanju makromolekul (suspendirane snovi) in koloidnih delcev (silikata, železa ...) ter odstrani skoraj vse mikroorganizme iz raztopin. NF in RO se uporabljata za ločevanje nizko-

molekularnih raztopljenih snovi, kot so anorganske soli ali majhne organske molekule, kot so glukoza in sladkorji. Proces NF učinkovito odstrani mikroorganizme, divalentne ione ( $SO_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+}$ ...), odstranjuje organske snovi, omogoča ločevanje različnih tekočin ter delno zmehča vodo. RO se uporablja kot tehnologija za razsoljevanje vode, ter za koncentriranje v prehrabni, galvanski in mlečni industriji [9].

Na tržišču so za filtracijske procese na voljo različne membrane, ki se razlikujejo v strukturi in funkcionalnosti. Glede na strukturo so membrane lahko homogene ali heterogene, simetrične ali asimetrične, goste ali porozne in trdne ali tekoče (slika 4). Lahko imajo pozitiven/negativen naboj ali pa so nevtralne. Običajno so membrane sestavljene iz naravnih (modificiranih naravnih celuloznih materialov) ali sintetičnih polimerov ali anorganskih keramičnih materialov [2]. Večina industrijskih membranskih materialov je izdelana iz kombinacije odpornih sintetičnih polimerov, imenovanih tankoslojni kompoziti – TFC (angl. thin film composite) po postopku polimerizacije dveh ali več različnih monomerov.

V industrijskem merilu so velike površine membran integrirane v membranske module (slika 5) [17]. Razvitih je šest osnovnih oblik modulov: slika 6a prikazuje ploščati modul (angl. flat sheet-FS) [18], slika 6b) votlovlaknasti modul (angl. hollow fibre-HF) [19], večcevni (angl. multitubular-MT) na sliki 6c [20], na sliki 6d kapilarni (angl. capillary tube-CT) [21], na sliki 6e nagubana filtrirna kolona (angl. pleated filter cartridge-FC) [22] in spiralno naviti modul na sliki 6f (angl. spiral-wound SW) [23]. Na sliki 6g je prikazan ploščni DT-modul (angl. Disc Tube™ Module), ki ima v jedru TFC RO ali UF ali NF membrane. DT modul se uporablja za učinkovito razsoljevanje morske vode in čiščenje zelo onesnaženih voda, kot so npr. izcedne vode [24].

Multibarierni sistemi in možnosti kombiniranja postopkov med seboj omogočajo pripravo kakovostne pitne vode iz različnih vrst voda. Membranske čistilne naprave so vse manjše in manj zapletene, zato tudi investicijsko in pogonsko cenejše. Na področju priprave pitne vode se v zadnjem času povečuje pomen uporabe kombiniranih postopkov. Samostojni tangencialni membranski procesi se pojavljajo kot del kombiniranih postopkov v kombinaciji z ozoniranjem (UF/O<sub>3</sub>; MF/O<sub>3</sub>; NF/O<sub>3</sub>). Z uporabo primerne tehnologije se izognemo nekaterim tehnološkim postopkom oz. zmanjšamo količine dodanih (in prebitnih) kemikalij na minimum. Proizvedena pitna voda ima naravnejši okus in izgled, je mikrobiološko neoporečna in sprejemljivejša za končnega uporabnika.



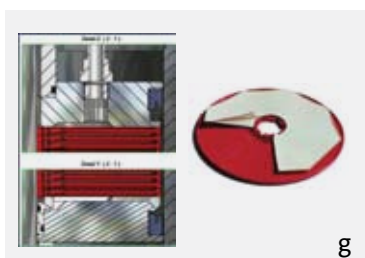
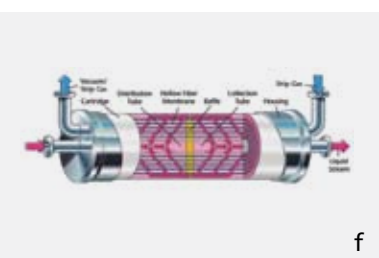
Slika 4. Primeri membranskih materialov a) naravna membrana (celulozni acetat), b) sintetična, c) teflonska, d) zeolitna, e) keramična, f) kovinska, g) kompozitna [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]

## Sklep

Živimo v Evropi, kjer je v določenih delih zaradi visoke stopnje onesnaženosti veliko vode za pitne namene neuporabne. Z razvojem novih membranskih materialov in konfiguracij membranskih modulov, ki so učinkoviti pri nizkih tlakih, postajajo membranske filtracije cenovno konkurenčne metode v primerjavi s konvencionalnimi postopki obdelave vode, s katero je možno vodo skoraj popolnoma očistiti. Pri optimizaciji industrijskih procesov in za doseg želenega



Slika 5. Integrirani moduli [17]



Slika 6. a) ploščati, b) votlo vlaknasti, c) cevni, d) kapilarni, e) nagubana filtrirna kolona, f) spiralno naviti membranski modul, g) cevnoploščni DT – modul.

lenega učinka čiščenja/priprave vode so ključnega pomena: izbor primerne membranske tehnologije (glede na velikost odstranjenih delcev); izbor strojne opreme (pilotna naprava, filtracijski modul); definiranje delovnih parametrov procesa separacije (nizki tlak, T, pH raztopine, čas filtracije); vrsta in lastnosti izbrane membrane (fizikalne in kemijske lastnosti); način čiščenja membran (glede na količino vode, ki jo je potrebno očistiti). Med procesom je poleg tega potrebno spremljati izkoristek pilotne naprave, faktor zadrževanja nečistoč, fluks in permeabilnost ter selektivnost.

#### Literatura:

1. Liu, S., Ashaar, R., Persson, K.M., Prospects for desalination as water supply method, V: 9th Conference Membranes in Drinking and Industrial Water Treatment, MDIW 2010, 27-30 June, 2010, NTNU - Trondheim, Norway. Book of abstracts, 2010
2. BAUMAN, M. Membranske tehnologije v pripravi pitne vode. V: LOBNIK, Aleksandra (ur.), TUREL, Matejka (ur.), BAUMAN, Maja (ur.), Priprava in kakovost pitne vode : strokovna monografija. Maribor: IOS - Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, str. 43-56, 2010
3. LOBNIK, A., POBERŽNIK, M., BAUMAN, M. Priprava vode za tehnološke procese. V: Strokovno posvetovanje Tehnološke vode '08, Ljubljana, 03. in 04. december 2008. Tehnološke vode '08 : strokovno posvetovanje, Ljubljana, 03. in 04. december 2008 : zbornik predavanj. Ljubljana: Zavod za tehnično izobraževanje, str. 63-88, 2008
4. KOŁTUNIEWICZ, A.B., The history and state of the art in membrane technologies Wroclaw University of Technology, Chemistry Department Institute of Chemical Engineering, ERASMUS, Tarragona, 2005. Dosegljivo na svetovnem spletu [30.5.2010] [http://www.etseq.urv.es/assignatures/ops/presentacio\\_membranes.pdf](http://www.etseq.urv.es/assignatures/ops/presentacio_membranes.pdf).
5. BAUMAN, M., POBERŽNIK, M., LOBNIK, A. Čiščenje vode z membranami. Varčujem z energijo, maj-jun. letn. 4, št. 4, str. 21, Tematska priloga Okoljsko ogledalo Slovenije, 2010
6. ŠKERJANEC, M. Hormonski motilci – grožnja prihodnosti? Seminar »VARSTVO OKOLJA«, Univerza v Ljubljani, 2009/2010, Dosegljivo na svetovnem spletu [11.10.2010] [http://www.let-group.com/ARENA05/letarenae.nsf/ae76a4ee10890d4bc1256fb9005f74fe/03b3afb58410f492c125773300551524/\\$FILE/Matejka\\_Skerjanec.ppt](http://www.let-group.com/ARENA05/letarenae.nsf/ae76a4ee10890d4bc1256fb9005f74fe/03b3afb58410f492c125773300551524/$FILE/Matejka_Skerjanec.ppt)
7. Cost-effective Pilot Trials, Cost-effective research and development with membrane separation processes, Koch Membrane Systems, 2010, Dosegljivo na svetovnem spletu [18.9.2010] [http://www.kochmembranesystems.com/pdf/Case\\_Studies/Cost%20Effective%20Pilot%20Trials-FINAL.pdf](http://www.kochmembranesystems.com/pdf/Case_Studies/Cost%20Effective%20Pilot%20Trials-FINAL.pdf)
8. Dow Liquid Separations FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual, Trademark of The Dow Chemical Company, Form No. 609-00071-0705, p. 182
9. ŠPANBAUER, A. Učinkovitost nanofiltracije pri odstranjevanju kovinskih ionov iz modelne vode : diplomska naloga. Maribor, 2010.
10. [http://www.advantecmfms.com/filtration/membranes/mb\\_ca.shtml](http://www.advantecmfms.com/filtration/membranes/mb_ca.shtml)
11. <http://atom.uni-mb.si/~ukelaborg/Slike/SEM-membrana.jpeg>
12. [http://www.thomassci.com/Supplies/Filters/\\_/MAGNA-PTFE-TEFLON-MEMBRANE-FILTERS/](http://www.thomassci.com/Supplies/Filters/_/MAGNA-PTFE-TEFLON-MEMBRANE-FILTERS/)
13. <http://www.dct.tudelft.nl/theopore/people/L.Gora.html>
14. <http://sti.srs.gov/fulltext/ms2002431/ms2002431.html>
15. <http://news.thomasnet.com/fullstory/Metal-Filter-removes-solids-down-to-10-microns-11344>
16. <http://www.rustore.info/en/rustore/index.html>
17. [http://www.projectconnect.com.au/Project\\_Preview.asp?PID=70583893](http://www.projectconnect.com.au/Project_Preview.asp?PID=70583893)
18. [http://www.gkss.de/institute/polymer\\_research/structure/geestacht/equipment/modules/index.html.en](http://www.gkss.de/institute/polymer_research/structure/geestacht/equipment/modules/index.html.en)
19. <http://nitrogentirefilling.com/parker-tyre-saver-tire-wand.html>
20. <http://www.ecn.nl/units/ei/eei/rd-programme/molecular-separation-technology/inorganic-membrane-technology/>
21. <http://www.cce.vt.edu/ewr/environmental/teach/wtprimer/revosmo/revosmo.html>
22. <http://www.pdblowers.com/t5-universal-air-filter-element-service-instructions.php>
23. <http://www.lennotech.com/images/Boiler%20FE%20images/membrane.JPG>
24. <http://www.rotreat.at/english/index.htm>