

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241003**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433431**

(22) Data zgłoszenia: **03.04.2020**

(51) Int.Cl.

B01D 61/36 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

(54)

**Sposób odsalania wody zanieczyszczonej olejami i układ
do odsalania wody zanieczyszczonej olejami**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

04.10.2021 BUP 27/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

11.07.2022 WUP 28/22

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAREK GRYTA, Szczecin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 241003 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odsalania wody zanieczyszczonej olejami oraz układ do odsalania wody zanieczyszczonej olejami z wykorzystaniem procesu destylacji membranowej. Wynalazek może znaleźć zastosowanie zwłaszcza do odsalania wody morskiej oraz rozdzielania zasolonych ścieków zaolejonych a także odsalania wody odpadowej z odwiertów ropy i gazu.

W wielu rejonach świata wodę do picia uzyskuje się odsalając wodę morską lub podziemną. Z reguły do tego celu stosuje się proces odwróconej osmozy (RO), którego jednak nie można stosować jeśli stężenie soli w wodzie przekracza 50–70 g/L. Z tego też względu w procesie RO nie można uzyskać wysokiego stopnia odzysku słodkiej wody, gdyż spowodowałoby to zbytne zateżenie wody zasilającej moduły membranowe (tak zwanej nadawy). Taką możliwość odsalania wody daje rozwijany obecnie na skalę przemysłową proces destylacji membranowej (MD).

Efektywne wydzielanie czystej wody z nadawy zawierającej bardzo wysokie stężenie soli przedstawiono w polskim opisie PL 196359, w którym dodatkowo niszczenie membran przez krystalizującą sól wyeliminowano dołączając układ do krystalizacji. Proces MD polega na podgrzaniu nadawy poniżej temperatury wrzenia i jej odparowaniu przez pory niezwilżonej membrany. Uzyskana para jest skraplana jako odsolona woda bezpośrednio za membraną lub w dołączonych skraplaczach zewnętrznych.

Podczas procesu MD pory membran są wypełnione tylko fazą gazową, stąd w procesie stosowane są porowate hydrofobowe membrany. Są one odporne na zwilżanie przez wodę i stężone roztwory soli, ale zwilżanie może być spowodowane wytrącaniem na powierzchni membran osadów, powstających głównie wskutek zbytowego zateżenia nadawy. W opisie patentowym PL 213813 przedstawiono rozwiązanie, w którym ilość wytrączanych osadów ograniczono przez dobór stopnia zateżenia nadawy, co uzyskano zasilając instalację naprzemiennie z dwóch zbiorników, a powstały na membranach osad rozpuszczano cyklicznie płuczając membrany roztworem HCl. Membrany w procesie MD mogą być także zwilżone przez znajdujące się w wodzie związki organiczne. Szczególnie niebezpieczne są zanieczyszczenia olejowe, które ze swojej natury adsorbują się na powierzchni hydrofobowej. Wystąpienie podczas procesu MD adsorpcji oleju na powierzchni membran hydrofobowych prowadzi do przeciekania solanki i oleju przez pory membran, co jak przedstawiono w polskim opisie patentowym 184391 występowało intensywnie, gdy stężenie oleju w nadawie przekroczyło 500 mg/L. Z tego względu należy prowadzić działania zmniejszające zawartość oleju w nadawie. Przechodzące do odsolonej wody (destylatu) zanieczyszczenia organiczne dyskwalifikują ją do celów spożywczych. Ponadto, wypełnianie porów przez ciecz (zwilżanie) prowadzi do zniszczenia membran MD. Niebezpieczeństwo szybkiego zwilżania membran znacznie wzrasta jeśli oprócz oleju woda zawiera oprócz soli (jak NaCl) także związki powierzchniowo czynne (jak SDS), co opisano w pracy Le Han, Yong Zen Tan, Tanmay Netke, Anthony G. Fane, Jia Wei Chew „Understanding oily wastewater treatment via membrane distillation” *Journal of Membrane Science* 539 (2017) 284–294. Wszystkie wymienione niebezpieczne dla membran MD składniki zawierają także słone wody odpadowe powstające w ogromnych ilościach podczas wydobywania ropy i gazu ziemnego. Możliwość wykorzystania do ich odsalania procesu MD jest rozważana w wielu pracach, ale wymaga to kosztownego kilkuetapowego wstępnego oczyszczenia zasolonych wód ze składników powodujących zwilżanie membran. Takie metody wymagają dodatkowych procesów i urządzeń, co przedstawiono między innymi w pracy Dongwei Lu, Qianliang Liu, Yumeng Zhao, Huiling Liu, Jun Ma „Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration forward osmosis–membrane distillation (UF-FO-MD) system” *Journal of Membrane Science* 548 (2018) 275–287.

Sposób odsalania wody zanieczyszczonej olejami z użyciem procesu destylacji membranowej, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że odsalaną wodę doprowadza się do zbiornika nadawy zawierającego solankę o stężeniu NaCl co najmniej 200 g/L, w ilości równoważnej objętości uzyskiwanego destylatu, a powstały roztwór filtruje się przez filtr zatrzymujący cząstki o rozmiarach większych od 30 μm , po czym proces destylacji membranowej prowadzi się przy narastającym stężeniu soli, utrzymując stężenie soli niższe od wartości jej nasycenia w nadawie poprzez okresowe odprowadzanie części nadawy i uzupełnianie jej objętości wodą odsalaną, dodawaną w takiej ilości aby stężenie soli w nadawie wynosiło co najmniej 200 g/L.

Korzystnie przed filtracją stabilizuje się nadawę przez 1 godzinę. Korzystnie w celu stabilizacji nadawy w instalacji membranowej stosuje się dwa, pracujące naprzemiennie, zbiorniki nadawy o obję-

tości pozwalającej z każdego zbiornika zasilać proces MD przynajmniej przez 1 h bez osiągnięcia stężenia nasycenia soli.

Układ do odsalania wody zanieczyszczonej olejami, według wynalazku z użyciem procesu destylacji membranowej zawierający moduł membranowy, wymienniki ciepła, zbiornik destylatu i dwa zbiorniki nadawy, pompy, zawory, charakteryzuje się tym, że ma dwa zbiorniki nadawy połączone poprzez filtr, pompę i wymiennik ciepła z modułem membranowym, z którego wylot nadawy połączony jest poprzez odpowiednie zawory z wlotem pierwszego zbiornika i drugiego zbiornika. Układ pomiaru stężenia nadawy wyposażony jest w sterownik, który reguluje pracę (otwórz/zamknij) odpowiednich zaworów: zaworów na instalacji łączącej wylot zbiorników nadawy z filtrem, zaworów regulujących dopływ odsolonej wody do zbiorników nadawy, zaworów spustowych zbiorników nadawy i zaworów regulujących naprzemienną pracę zbiorników nadawy. Układ regulacji poziomu cieczy połączony jest poprzez zawory regulujące dopływ odsolonej wody do zbiorników nadawy z wlotem wody odsalanej do zbiorników nadawy.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala uniknąć kosztownego kilkietapowego wstępnego oczyszczenia zasolonych wód ze składników powodujących zwilżanie membran, a tym samym dodatkowych procesów i urządzeń. Wydzielenie z nadawy niebezpiecznych dla membran składników obecnych w zaolejonych wodach słonych uzyskano jedynie przez regulację parametrów obrabianej nadawy przez dobranie odpowiednich warunków prowadzenia procesu MD, bez konieczności nadmiernej rozbudowy instalacji oraz stosowania dodatkowych procesów wstępnego oczyszczania. W rozwiązaniu stosuje się, uznawane dotychczas za niekorzystne, wysokie stężenie soli w nadawie, co umożliwiło ograniczyć zawartość oleju oraz wykorzystać wywołane zmniejszenie krytycznego stężenia micelnego surfaktantów do oczyszczania nadawy.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania i na rysunku, który przedstawia schematycznie układ do odsalania wody metodą destylacji membranowej według wynalazku, przy czym przykład pierwszy pokazuje jakie chwilowe wydajności uzyskano dla solanki i solanki z olejem dla porównania z innymi przykładami.

Przykład 1

Do badań zastosowano instalację składającą się z ustawionego pionowo kapilarnego modułu membranowego MD 1. Do modułu podłączono dwa obiegi wodne, nadawy (zaolejona solanka) oraz uzyskiwanej odsolonej wody (destylat). Obieg destylatu składał się ze zbiornika 2 połączanego pompą 3 poprzez chłodnicę 5 z modułem MD 1. Obieg nadawy składał się ze zbiornika 7 nadawy przyłączonego pompą 4 przez wymiennik ciepła 6 z modułem MD 1. Zbiornik nadawy 7 miał objętość 3 dm³ i podobnie jak zbiornik destylatu 2 (objętość 2 dm³) była to butla szklana z tubusem dolnym. Zbiornik nadawy 7 zasilano wejściem 20 poprzez regulator stałego poziomu cieczy 9. W obydwu obiegach ciecz pobieraną 5 cm nad dnem zbiornika pompy 3 i 4 tłoczyły z natężeniem 0,4 L/min. W wymienniku ciepła 6 nadawę ogrzewano do 70°C, a w chłodnicy 5 utrzymano temperaturę destylatu na poziomie 20°C. Temperatury cieczy w instalacji mierzono termometrami z dokładnością do 0,2°C. Moduł membranowy MD 1 wykonano ze szklanej rury o średnicy 22 mm, w której zamontowano 3 membrany kapilarne o czynnej długości 10 cm (powierzchnia 52 cm²). Do badań użyto kapilarne membrany z polipropylenu Accurel PP V8/2 HF (Membrana, Niemcy), o średnicy zewnętrznej 8,6 mm. Porowatość całkowita membran wynosiła około 73%, średni rozmiar porów 0,2 μm, a grubość ścianki 1,5 mm. Strumienie przepływały przez moduł współprądowo (od dołu ku górze), destylat na zewnątrz membran kapilarnych.

Przed uruchomieniem instalacji zbiornik destylatu 2 napełniono 1 L wody destylowanej (przewodnictwo elektryczne 3,5 μS/cm) a do zbiornika nadawy 7 wiano 2 L roztworu o stężeniu NaCl jak w Tabeli 1 (w zakresie 10–300 g/L). Jako nadawę stosowano także solanki zawierające olej maszynowy (48,5–51,3 mg/L) w postaci emulsji (Tabela 1 – Skład B). Stężenie oleju wyznaczono stosując analizator oleju OCMA 500 (firma HORIBA, Japonia). Skład roztworu wpływał na wydajność procesu, a objętości destylatu (litry) uzyskane z przeliczeniowego 1 m² membran w ciągu godziny trwania procesu przedstawiono w Tabeli 1. Wartość elektrycznego przewodnictwa właściwego roztworów oraz zawartość soli (TDS – g/L) mierzono miernikiem Ultrameter 6P (MYRON, USA). Proces MD dla każdego z badanych rodzajów roztworów prowadzono przez 4 godziny, co ze względu na krótki czas pomiarów pozwoliło wyznaczyć maksymalne wydajności, bez wpływu foulingu membran. Uzyskane wartości zastosowano jako porównawcze do zmian zaprezentowanych w kolejnych przykładach wykonania.

Tabela 1

Skład A:	10 g NaCl/L	50 g NaCl/L	200 g NaCl/L	300 g NaCl/L
Wydajność [$\text{L}/\text{m}^2\text{h}$]	4,48	4,23	4,02	3,86
Skład B:				
NaCl:	10 g/L	50 g/L NaCl	200 g/L NaCl	300 g/L NaCl
Olej:	48,5 mg/L	51,3 mg/L	49,8 mg/L	50,3 mg/L
Wydajność [$\text{L}/\text{m}^2\text{h}$]	3,67	3,43	3,12	2,76

Uzyskane wyniki potwierdzają zaletę procesu MD, że pomimo drastycznego wzrostu stężenia soli (z 10 do 300 g/L) spadek wydajności nie jest aż tak znaczny. W każdym z badanych przypadków przewodnictwo właściwe wody płynącej po stronie destylatu nie przekraczało wartości $5 \mu\text{S}/\text{cm}$. Tak niska wartość tego parametru świadczyła, że badane roztwory nie zwilżały zastosowanych membran polipropylenowych.

Przykład 2

Do badań zastosowano instalację i warunki opisane w przykładzie pierwszym. Zbiornik nadawczy 7 napełniono roztworem zawierającym 10 g/L NaCl i około 50 mg/L oleju w postaci emulsji stabilizowanej ultradźwiękami. Pomiary prowadzono przez 6–7 godzin, przez 4 kolejne dni. Stwierdzono, że w tym czasie wydajność modułu systematycznie się zmniejszała z 4,4 do 1,8 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$. Wielokrotnie wypłukanie modułu MD gorącą wodą destylowaną (353–358 K) pozwoliło odzyskać około 95% jego pierwotnej wydajności. Następnie badania powtórzono stosując nadawę zawierającą 250 g/L NaCl i około 50 mg/L oleju. Stwierdzono, że relatywny spadek wydajności (J/J_0) był w tym przypadku zdecydowanie mniejszy i w efekcie końcowa wydajność modułu wynosiła 2,47 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$, co świadczyło o mniejszym foulingu membran. Prowadzone pomiary stężenia oleju wykazały, że zwiększenie stężenia soli przyspieszyło destabilizację emulsji, zmniejszając stężenie oleju w nadawie omywającej membrany. Uzyskane wyniki – zmiany relatywnej wydajności i stężenia oleju w nadawie podczas 4 dni badań MD zamieszczono w Tabeli 2. W efekcie rozbijania emulsji krople oleju wypływały na powierzchnię nadawy w zbiorniku 7, co spowodowało, że w próbkach pobranych z powierzchni nadawy w 4. dniu badań stężenie oleju wynosiło 187–213 mg/L.

Tabela 2

Dzień	10 g/L NaCl		250 g/L NaCl	
	J/J_0	Olej [mg/L]	J/J_0	Olej [mg/L]
1	0,83	50,2	0,95	51,3
2	0,75	42,5	0,93	36,2
3	0,58	31,4	0,91	18,5
4	0,41	27,3	0,89	16,7

Po zakończeniu cyklu badań wartość elektrycznego przewodnictwa właściwego wody płynącej w obiegu destylatu wynosiła $7,3 \mu\text{S}/\text{cm}$. Tak niska wartość oznaczała, że membrany zachowały swoją niezwilżalność.

Przykład 3

Do badań zastosowano nadawę przygotowaną na bazie roztworu surfaktantu (SDS) o stężeniu 0,1 g/L. Nadawę rozlano (po 2 L) do trzech butli, do których dodano soli uzyskując roztwory 10 g NaCl/L, 200 g/L oraz 300 g NaCl/L. Następnie, do każdego roztworu dodano koncentratu emulsji olejowej, uzyskując zawartość oleju około 50 mg/L. Zaobserwowano, że przygotowane roztwory zmętniały, ale w zdecydowanie większym stopniu zmętniał roztwór zawierający 200 i 300 g soli/L. Po godzinnej stabilizacji roztwory przesączono przez filtr bibułowy $10 \mu\text{m}$ i stwierdzono, że stężenie oleju w roztworze soli 10 g/L wynosiło 45,6 mg/L, natomiast w przypadku stężonych solanek tylko 12 mg/L (200 g NaCl/L) oraz 8 mg/L (300 g NaCl/L).

Tak uzyskanymi ustabilizowanymi przez okres 1 h i przefiltrowanymi roztworami w ilości 2 litrów zasilono instalację do procesu MD, powtarzając proces dla każdego z tych roztworów. Do badań zastosowano instalację i warunki opisane w przykładzie pierwszym, z tym, że na wlocie przewodu ssawnego w zbiorniku nadawy 7 założono cylindryczny filtr siatkowy o oczkach 30 μm . Proces prowadzono przez 6 godzin. W efekcie jego trwania wydajność modułu zmniejszyła się z 3,65 do 2,9 $\text{L/m}^2\text{h}$ dla roztworu soli 10 g/L i tylko z 3,9 do 3,8 $\text{L/m}^2\text{h}$ dla roztworu 200 g NaCl/L oraz z 3,4 do 3,3 $\text{L/m}^2\text{h}$ dla roztworu zawierającego 300 g/L NaCl. W przypadku tego ostatniego roztworu następnego dnia w zbiorniku nadawy, zwłaszcza na powierzchni filtra siatkowego, stwierdzono obecność niewielkiej ilości wykrywalnej soli.

Przykład 4

Do badań zastosowano instalację i warunki opisane w przykładzie pierwszym oraz nasycony roztwór soli uzyskany w przykładzie trzecim podczas odsalania nadawy o początkowym stężeniu NaCl 300 g/L zawierającej także 8 mg/L oleju i 0,1 mg/L SDS. Roztwór wypełniał zbiornik nadawy 7, z którego upuszczono jego część pozostawiając 1,5 L nadawy. Następnie do zbiornika 7 dodano 0,5 L wody z Bałtyku (6,7 g/L soli), uzyskując nadawę zawierającą około 240 g/L soli. Proces MD prowadzono przez 6 h uzyskując średnią wydajność 3,65 $\text{L/m}^2\text{h}$ i destylat o przewodnictwie 6,7 $\mu\text{S/cm}$. Nie stwierdzono powstawania kryształów soli w zbiorniku nadawy.

Przykład 5

Do badań zastosowano instalację z przykładu pierwszego, którą zmodyfikowano dodając drugi taki sam zbiornik nadawy 8. Następnie w tubusach dolnych obu butli zamontowano trójniki, których wyloty dolne zamknięto zaworem 14 i 17 (zawory spustowe ze zbiorników nadawy), a wolny wylot boczny trójników połączono zaworami 15 i 16 z trzecim trójnikiem, do którego podłączono także filtr siatkowy 10 (30 mikrometrów, powierzchnia 8 cm^2), z którego wylot podłączono do pompy perystaltycznej 4. Wylot nadawy z modułu membranowego 1 rozdzielono trójnikiem na dwie linie, pierwszą poprzez zawór 12 połączono z pierwszym zbiornikiem nadawy 7, a drugą poprzez zawór 18 z drugim zbiornikiem nadawy 8. Drugi zbiornik nadawy 8 wyposażono w regulator stałego poziomu cieczy 9, taki sam jak zamontowany w pierwszym zbiorniku nadawy 7, a obydwa regulatory 9 poprzez zawory 13 i 19 połączono z wlotem zasilania 20. W linii nadawy, przed pompą 4 zamontowano układ pomiaru stężenia 11.

Do obydwu zbiorników nadawy 7 i 8 wiano po 1,5 L roztworu NaCl (300 g/L) i 0,5 L wody z Bałtyku zanieczyszczonej olejem (25 mg/L oleju oraz SDS 0,1 mg/L). Po upływie godziny otworzono zawór 15 zbiornika 7 i uruchomiono instalację MD. Po 3 h otworzono zawór 16 zbiornika 8 i zamknięto zawór 15 zbiornika 7, w którym następnie otwierając zawór 13 uzupełniono powstały ubytek objętości dodając porcję wody Bałtyckiej poprzez wejście 20. Po upływie kolejnych 3 h otworzono zawór 15 zbiornika 7 i zamknięto zawór 16 zbiornika 8, po czym otwierając zawór 19 uzupełniono poziom nadawy w zbiorniku 8 porcją zanieczyszczonej wody z Bałtyku. Działania te powtarzano przez kolejne 3 dni badań. Pobrane po tym okresie próbki nadawy (punkt 11) wykazały stężenie 240 g/L. Otworzono zawór 14 i spuszczone 0,3 L solanki, po czym ubytek uzupełniono wodą z Bałtyku, uzyskując stężenie 203 g/L. W zbiorniku 8 otworzono zawór 17 i spuszczone 0,14 L nadawy, a powstały ubytek objętości uzupełniono wodą z Bałtyku poprzez zawory 20 i 19, uzyskując stężenie soli w nadawie 224 g/L. Odsalanie wody kontynuowano przez kolejne 2 dni. Uzyskiwana dzienna średnia wydajność procesu wynosiła 3,55–3,64 $\text{L/m}^2\text{h}$, a przewodnictwo końcowe destylatu wynosiło 6,8 $\mu\text{S/cm}$. Analiza węgla organicznego (OWO) wykazała jego stężenie w destylacie poniżej 0,25 mg/L (analyzer Multi N/C-Analytic Jena, Niemcy).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odsalania wody zanieczyszczonej olejami z użyciem procesu destylacji membranowej, **znamienny tym**, że odsalaną wodę doprowadza się do zbiornika nadawy zawierającego solankę o stężeniu NaCl co najmniej 200 g/L, w ilości równoważnej objętości uzyskiwanego destylatu, a powstały roztwór filtruje się przez filtr zatrzymujący cząstki o rozmiarach większych od 30 μm , po czym proces destylacji membranowej prowadzi się przy narastającym stężeniu soli, utrzymując stężenie soli niższe od wartości jej nasycenia w nadawie poprzez okresowe odprowadzanie części nadawy i uzupełnianie jej objętości wodą odsalaną, dodawaną w takiej ilości aby stężenie soli w nadawie wynosiło co najmniej 200 g/L.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed filtracją stabilizuje się nadawę przez 1 godzinę.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w celu stabilizacji nadawy stosuje się dwa, pracujące naprzemiennie, zbiorniki nadawy o objętości pozwalającej z każdego zbiornika zasilać proces MD przynajmniej przez 1 h bez osiągnięcia stężenia nasycenia soli.
4. Układ do odsalania wody zanieczyszczonej olejami z użyciem procesu destylacji membranowej zawierający moduł membranowy, wymienniki ciepła, zbiornik destylatu i dwa zbiorniki nadawy, pompy, zawory, **znamienny tym**, że ma dwa zbiorniki nadawy, pierwszy zbiornik nadawy (7) i drugi zbiornik nadawy (8) połączone poprzez filtr (10), pompę (4) i wymiennik ciepła (6) z modułem membranowym (1), z którego wylot nadawy połączony jest poprzez zawór (12) z wlotem do pierwszego zbiornika nadawy (7), a poprzez zawór (18) z wlotem do drugiego zbiornika nadawy (8), zaś układ pomiaru stężenia (11) wyposażony jest w sterownik, który reguluje pracę (otwórz/zamknij) zaworów (12, 13, 14 i 15) dla pierwszego zbiornika nadawy (7) oraz zaworów (16, 17, 18 i 19) dla drugiego zbiornika nadawy (8), a układ regulacji poziomu cieczy (9) połączony jest poprzez zawór (13) lub (19) z wlotem wody odsalanej (20).

Rysunek

