Marta Smal-Potempa
„Energopomiar" Sp. z o.o.
prof. dr hab. inż. Agata Jakóbik-Kolon
Politechnika Śląska

Usuwanie azotu amonowego ze ścieków z instalacji odsiarczania spalin metodą transmembranowej chemisorpcji. Teoria i praktyka – doświadczenia z badań pilotowych

Ammonium nitrogen removal from wastewater from the Flue Gas Desulphurization Plant by transmembrane chemisorption. Theory and practice – lessons learned from pilot testing

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych i pilotowych, które potwierdziły możliwość odzysku azotu amonowego (N_{NH4}) ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS) metodą transmembranowej chemisorpcji. Proces ten wykorzystuje hydrofobowe membrany do selektywnego przenoszenia amoniaku w postaci gazowej, który następnie reaguje z kwasem, tworząc sole amonowe mogące stanowić nawozy płynne. Kluczowe było wielostopniowe przygotowanie ścieków do spełnienia krytycznych parametrów membran. Badania pilotowe potwierdziły zdolność membran do chemisorpcji po długotrwałej eksploatacji. Rekomenduje się stosowanie kwasu siarkowego jako stabilnego absorbentu, pozwalającego na produkcję czystego siarczanu amonu. Potwierdzono potencjał technologii do wdrożenia na skalę przemysłową.

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków z IMOS, odzysk amoniaku, odgazowanie membranowe, absorpcja amoniaku, badania pilotowe, membrany, zeolity, ultrafiltracje, nawozy płynne, azot amonowy, B+R

The article presents the results of laboratory and pilot testing which confirm the possibility of recovery of ammonium nitrogen (N_{NH4}) from wastewater from the Wet Flue Gas Desulphurization Plant (Wet FGD Plant) by transmembrane chemisorption. In this process hydrophobic membranes are used to selectively transfer gaseous ammonia which then reacts with acid and forms ammonium salts which can be liquid fertilizers. Multistage preparation of wastewater is of key importance for meeting critical parameters of the membranes. The pilot testing results confirm the ability of the membranes to chemisorb after long-term use. It is recommended to use sulphur acid as a stable absorbent allowing production of pure ammonium sulphate. The potential of implementing the technology an industrial scale is confirmed.

Keywords: treatment of wastewater from wet flue gas desulphurization systems, ammonia recovery, membrane degasification, ammonia absorption, pilot testing, membranes, zeolites, ultrafiltration, liquid fertilizers, ammonium nitrogen, R&D

Wstęp

Współczesna gospodarka wodno-ściekowa stoi przed wyzwaniem zarządzania zwiększającą się ilością zanieczyszczeń wprowadzanych do wód naturalnych wraz ze ściekami przemysłowymi. Wśród tych zanieczyszczeń związki azotu stanowią istotne zagrożenie dla ekosystemów wodnych i wymagają efektywnego usuwania lub odzysku ze strumieni ścieków.

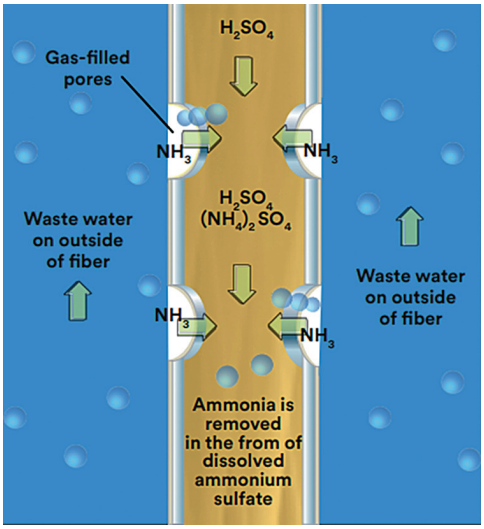
Technologie membranowe zyskują na znaczeniu jako zaawansowane metody separacji, które mogą stanowić alternatywę lub uzupełnienie dla tradycyjnych procesów oczyszczania. W kontekście usuwania i odzysku azotu amonowego na szczególną uwagę zasługuje technologia kontaktorów membranowych, pozwalających na przeprowadzenie procesu transmembranowej chemisorpcji (odgazowania membranowego).

Kontaktory membranowe to urządzenia umożliwiające efektywny transfer masy między dwiema fazami rozdzielonymi membraną. Mogą one mieć zastosowanie do usuwania azotu amonowego ze ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin.

Podstawy procesu transmembranowej chemisorpcji azotu amonowego

Transmembranowa chemisorpcja polega na usuwaniu (desorpcji) azotu amonowego ze strumienia ścieków. Amoniak w formie gazowej dyfunduje przez ścianę membrany, po jej drugiej stronie jest absorbowany i chemicznie reaguje ze strumieniem kwasu. Ta reakcja chemiczna „wyciąga" amoniak ze strumienia gazowego w porach membrany do strumienia ciekłego, utrzymując gradient stężeń potrzebny do dalszego transferu [1, 2].

Kluczową rolę w procesie odgazowania membranowego (TMCS) odgrywa membrana, która musi charakteryzować się hydrofobowością. Warunek ten jest niezbędny, aby pory membrany pozostały wypełnione gazem, co zapewnia barierę dla rozpuszczonych, nielotnych substancji obecnych w medium. Dzięki temu lotne komponenty, takie jak amoniak (NH_3), mogą selektywnie przechodzić przez wypełnione gazem pory membrany do strumienia kwasu (stanowiącego sorbent) [3].



Rys. 1. Schemat działania membran TMCS (źródło: materiały szkoleniowe firmy 3M)

Ważnym parametrem jest też pH ścieków, z których usuwany jest azot amonowy. W roztworze wodnym niezjonizowany amoniak (NH_3) istnieje w równowadze z jonem amonowym (NH_4^+) i jonem wodorotlenkowym (OH^-):

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$$

W miarę dodawania do układu jonów wodorotlenkowych (wzrostu pH układu) równowaga powyższej reakcji przesuwa się w lewo, a tym samym zwiększa się udział niezjonizowanego amoniaku, a maleje udział jonu amonowego. Efektywność usuwania azotu amonowego będzie więc determinowana przez pH ścieków, a tym samym stopień przemiany azotu amonowego w niezjonizowany amoniak.

Proces odgazowania membranowego pozwala na obniżenie zawartości amoniaku w ściekach, ale jednocześnie może również stanowić proces odzysku i wytworzenia pełnowartościowego produktu. Reakcja amoniaku ze strumieniem kwasu prowadzi do powstania soli amonowych. Objętość strumienia kwasu absorbującego może być dostosowana tak, aby osiągnąć koncentracje typowe dla nawozów płynnych.

Badania laboratoryjne

Firma Energopomiar wraz z Politechniką Śląską uczestniczyła w projekcie „Wykonanie badań laboratoryjnych i pilotowych procesu oczyszczania ścieków z IOS z azotu amonowego metodą transmembranowej chemisorpcji wraz z opracowaniem koncepcji i wytycznymi dla wykorzystania instalacji w skali technicznej oraz kosztorysu wstępnego dla PGE GiEK S.A. Oddział Elektrownia Opole". Głównym wykonawcą prac była firma MULTIVALVE Sp. z o.o., a kierownikiem projektu z ramienia Elektrowni Opole był Krzysztof Polok – Główny Specjalista ds. Technologii Pozablokowych i Oczyszczania Spalin. Projekt realizowany był w Elektrowni Opole, należącej do PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A., przy wsparciu Biura Innowacji PGE GiEK S.A., odpowiedzialnego za inicjowanie i koordynację projektów B+R w obszarze nowych technologii.

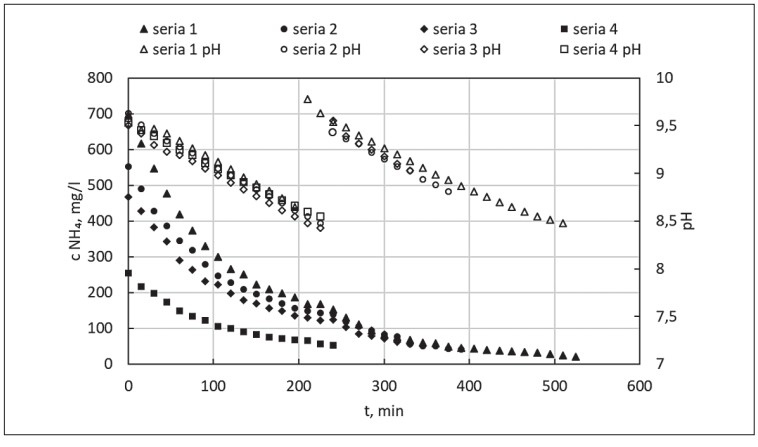
W pierwszym etapie prac przeprowadzono badania technologii odgazowania membranowego w skali laboratoryjnej. Celem badań było określenie możliwości zastosowania procesu transmembranowej chemisorpcji do usuwania azotu amonowego z wysoce zasolonych ścieków z instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS) pochodzących z Elektrowni Opole. Konieczny był dobór i badania procesów poprzedzających odgazowanie membranowe.

Parametrem krytycznym dla modułów TMCS jest zawartość zawiesin, dlatego jako pretreatment (obróbkę wstępną) zastosowano procesy pozwalające na oddzielenie fazy stałej ze ścieków z IMOS. Etapy technologiczne obejmowały: alkalizację, koagulację, flokulację oraz filtrację na złożu zeolitowym, a w końcowej fazie ultrafiltrację. Na podstawie wyników badań opadalności zawiesin i faktu wzrostu ilości wytrącających się osadów wraz ze wzrostem odczynu pH, za maksymalny dopuszczalny odczyn pH procesu uznano 10,5. Faza badań laboratoryjnych pozwoliła na dobór reżimu pracy instalacji pilotowej [4].

Przyjęto, że parametrami krytycznymi dla procesu są zawartość zawiesin oznaczana jako SDI_{15} oraz mętność. Parametry graniczne wyznaczono na poziomie $SDI_{15} \leqslant 3$ oraz mętność <0,5 NTU. Ścieki po usunięciu zawiesin kierowane były do testów kontaktorów membranowych.

Przetestowano dwa moduły membranowe (rys. 2), moduł nr 1 z membranami polipropylenowymi i moduł nr 2 z membraną z poli(4-metylopentenu) [4].

Rys. 2. Stanowisko laboratoryjne do badań procesu odgazowania membranowego (TMSC) (źródło: opracowanie własne)



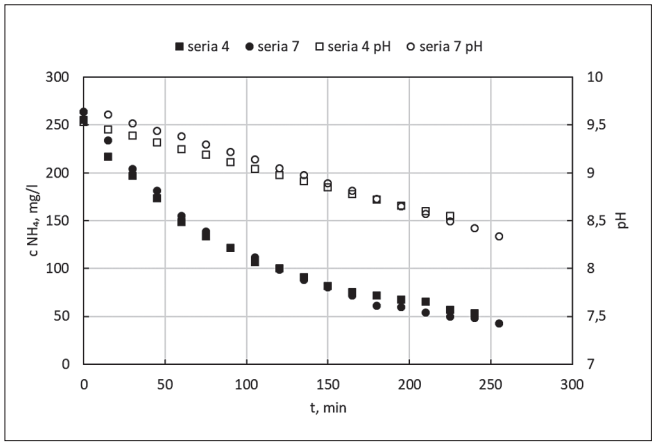
Rys. 3. Stężenie azotu amonowego (jako NH_4) (serie 1-4) oraz odpowiadające mu pH ścieków (serie 1 pH-4 pH) w czasie procesu usuwania azotu amonowego w module 1 ze ścieków z IMOS o różnym początkowym stężeniu NH_4^+ (źródło: opracowane własne)

Stwierdzono, że czas usuwania azotu amonowego jest zależny od jego stężenia początkowego w ściekach (im wyższe, tym szybciej jest on usuwany, co przekłada się na większe nachylenie krzywej). Na czas reakcji wpływa również odczyn pH ścieków (im jest on wyższy, tym szybsze usuwanie azotu amonowego). Wraz ze spadkiem stężenia azotu amonowego oraz pH zmniejsza się nachylenie krzywej (rys. 3).

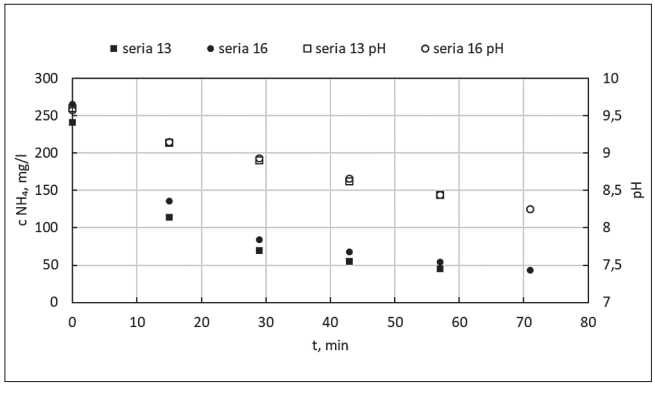
Tabela 1

Rozpuszczalność i stężenia roztworów nasyconych chlorku amonu i siarczanu amonu w wybranych temperaturach (źródło: opracowane własne)

T, °C	Rozpuszczalność, g/100 g wody		Stężenie roztworu nasyconego, %	
	chlorek amonu	siarczan amonu	chlorek amonu	siarczan amonu
35,00	44,81	80,37	30,94	44,56
20,00	37,56	75,44	27,30	43,00
10,00	32,97	72,51	24,80	42,03
5,00	30,60	70,94	23,43	41,50



Rys. 4. Stężenie azotu amonowego (jako NH_4) (serie 4 i 7) oraz odpowiadające mu pH ścieków (serie 4 pH i 7 pH) w czasie procesu usuwania azotu amonowego w module 1 ze ścieków z IMOS z wykorzystaniem różnych roztworów absorpcyjnych (seria 4 – 0,1 M H_2SO_4 i seria 7 – 0,2 M HCl) (źródło: opracowanie własne)



Rys. 5. Stężenie azotu amonowego (jako NH_4) (seria 13 i 16) oraz odpowiadające mu pH ścieków(seria 13 pH i 16 pH) w czasie procesu usuwania azotu amonowego w module 2 ze ścieków z IMOS z wykorzystaniem różnych roztworów absorpcyjnych (seria 13 – 0,1 M H_2SO_4 i seria 16 – 0,2 M HCl) (źródło: opracowanie własne)

W trakcie badań laboratoryjnych nie stwierdzono przeciwskazań do otrzymywania stężonych roztworów soli amonowych (tab. 1). Jednak mając na uwadze bezpieczną eksploatację modułów, czyli przeciwdziałanie krystalizacji soli wewnątrz kapilar, określono zalecane maksymalne stężenia na poziomie 24,6% dla chlorku amonu i 38,7% dla siarczanu amonu (dla bezpieczeństwa przyjęto obniżenie temperatury do 20°C i 10% margines bezpieczeństwa).

Testy potwierdziły możliwość usuwania azotu amonowego ze ścieków z IMOS do pożądanego poziomu NH_4 < 50 mg/l na drodze odgazowania membranowego z chemisorpcją, nawet w przypadku wysokiej zawartości azotu amonowego w ściekach, tj. N_{NH4} = 600 mg/l (seria 1 – rys. 3) uzyskano obniżenie do pożądanego poziomu.

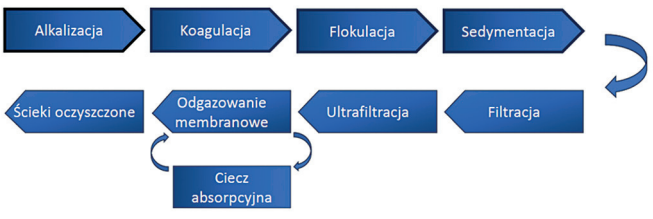
Proces ten był efektywny na obu rodzajach membran (z polipropylenu i poli(4-metylopentenu)) oraz dla obu rodzajów roztworów absorpcyjnych – 0,1 M kwasu siarkowego oraz 0,2 M kwasu chlorowodorowego (rys. 4 i 5). W trakcie badań laboratoryjnych nie stwierdzono przechodzenia wody ze ścieków do roztworu absorpcyjnego, a więc nie utracono właściwości hydrofobowych membrany. Pozwoliło to na uzyskanie stężonych roztworów soli amonowych.

Powstałe podczas procesu chemisorpcji sole amonowe charakteryzowały się wysoką czystością. W próbkach roztworu absorpcyjnego po procesie zawartość oznaczanych pierwiastków wynosiła < 0,01 mg/l. Powstałe sole należy poddać neutralizacji z uwagi na zawartość kwasu (siarkowego lub chlorowodorowego). Naturalizacja może być przeprowadzona przy użyciu wody amoniakalnej.

Badania pilotowe

W kolejnym etapie prac przeprowadzono badania technologii odgazowania membranowego w skali półtechnicznej. Instalacja pilotowa pracowała na terenie Elektrowni Opole i była zasilana strumieniem ścieków z IMOS o natężeniu Q = 2,5 m³/h.

Etap przygotowania ścieków obejmował alkalizację ścieków oraz usuwanie zawiesiny przed podaniem medium do kontaktorów membranowych. Z uwagi na budowę zastosowanych membran usunięcie zawiesiny było szczególnie istotne i odbywało się wieloetapowo (rys. 6). Mimo że w ramach oczyszczalni ścieków z IMOS pracują dwa osadniki lamelowe, to mając na uwadze wysokie pH procesu odgazowania membranowego i zapotrzebowanie na poziomie Q = 2,5 m³ ścieków na godzinę pracy instalacji pilotowej, ze względów ekonomicznych zdecydowano o alkalizacji jedynie potrzebnego strumienia ścieków i zabudowie małego osadnika lamelowego w ramach instalacji testowej.



Rys. 6. Uproszczony schemat procesów technologicznych w instalacji pilotowej (źródło: opracowanie własne)

Pierwszy etap oczyszczania ścieków w ramach pracy instalacji pilotowej obejmował podniesienie odczynu pH ścieków do poziomu 10,5. Wartość pH determinowała skuteczność procesu transmembranowej chemisorpcji (rys. 3). W trakcie pracy instalacji alkalizacja prowadzona była poprzez dozowanie wodorotlenku sodu do zbiornika alkalizacji wstępnej nr 1 oraz do zbiornika nr 2 (koagulacji i alkalizacji dokładnej) (rys. 7).

Po dodaniu koagulantu i flokulantu ścieki kierowane były do osadnika lamelowego. Po oddzieleniu zawiesin na drodze sedymentacji następowała filtracja na złożu zeolitowym (rys. 8). Zastosowano zeolit (krzemian glinu) o dużej porowatości, który efektywnie zatrzymywał zawiesiny i redukował mętność do maksymalnego poziomu 0,5 NTU (tab. 2). Płukanie wsteczne złoża przeprowadzono wstępnie uzdatnioną wodą technologiczną.

Kolejnym etapem doczyszczania była ultrafiltracja podciśnieniowa. Moduły ultrafiltracji pracowały w trybie „dead-end", gdzie cały strumień ścieków przechodził przez membranę, a zanieczyszczenia z powierzchni membran UF usuwano poprzez płukanie wsteczne (backpulse) permeatem. Okresowo przeprowadzano chemiczne czyszczenie membran roztworem kwasu cytrynowego.

W trakcie badań pilotowych monitorowano parametry krytyczne określone na etapie badań laboratoryjnych – SDI_{15} oraz mętność. Wyniki oznaczeń prezentuje tabela 2.

W trakcie pomiarów zaobserwowano znaczący spadek wartości SDI_{15} w ściekach poddanych ultrafiltracji. W próbkach pobranych po zeolicie wynosił on około 5, natomiast w próbkach ścieków po ultrafiltracji parametr ten wahał się od 0,16 do 1,89. Zastosowanie wieloetapowej filtracji pozwoliło spełnić wymagania dotyczące ścieków kierowanych na membrany odgazowujące (tj. $SDI_{15} \leqslant 3$, oraz mętność <0,5 NTU). Jednostkowo została przekroczona mętność ścieków po ultrafiltracji, stwierdzono wtedy konieczność zwiększenia częstotliwości płukania złoża zeolitowego. Jednak mając na uwadze większą stabilność wyników indeksu SDI_{15}, przyjęty został on jako nadrzędny parametr krytyczny odpowiedzialny za ocenę zawartości zawiesin w ściekach przed ich podaniem na węzeł odgazowania membranowego.

Ścieki – po usunięciu z nich zawiesin – kierowano na układ odgazowania membranowego. Układ składał się z dwóch równoległych linii wykorzystujących moduły różnych producentów (rys. 9). Analogicznie do badań laboratoryjnych testowano moduły wyposażone w membrany polipropylenowe i poli(4-metylopentenowe). Na obie linie odgazowania membranowego kierowano po 1 m^3/h ścieków po ultrafiltracji.

Tabela 2

Oznaczenia mętności i SDI_{15} po poszczególnych węzłach filtracji w trakcie pracy instalacji pilotowej (źródło: opracowanie własne)

Miejsce poboru próbki	Odczyn pH procesu	SDI_{15}	Temperatura	Mętność
Po zeolicie	11	5,5	34,8°C	0,12NTU
Po zeolicie	11	4,9	35,0°C	0,46 NTU
Po zeolicie	9,5	5,3	35,1°C	0,22 NTU
Po ultrafiltracji	9,5	0,86	31,5°C	0,50 NTU
Po ultrafiltracji	10,5	1,89	32,0°C	0,29 NTU
Po ultrafiltracji	10,5	0,16	32,2°C	0,20 NTU

Rys. 7. Instalacja pilotowa: zbiorniki alkalizacji wstępnej (1), koagulacji i alkalizacji dokładnej (2) i flokulacji (3) (źródło: opracowanie własne)

Rys. 8. Instalacja pilotowa: osadnik lamelowy (4), węzeł filtracji (5), zbiorniki ścieków do ultrafiltracji (6) (źródło: opracowanie własne)

Rys. 9. Moduły odgazowania membranowego (7) (źródło: opracowanie własne)

Rys. 10. Węzeł kwasów absorpcyjnych z pomiarem pH online (8) (źródło: opracowanie własne)

W trakcie pracy instalacji pilotowej przeprowadzono chemisorpcję azotu amonowego przy użyciu dwóch rodzajów kwasów absorpcyjnych. W efekcie powstałym produktem był odpowiednio siarczan amonu bądź chlorek amonu. Węzeł kwasu absorpcyjnego składał się z dwóch zbiorników kwasów z mieszadłami, w których prowadzone były ciągłe pomiary odczynu pH wraz z korekcją kwasem stężonym (rys. 10). Równolegle pracowały dwa zbiorniki kwasu absorpcyjnego w związku z pracą dwóch modułów odgazowania membranowego.

Wyniki badań

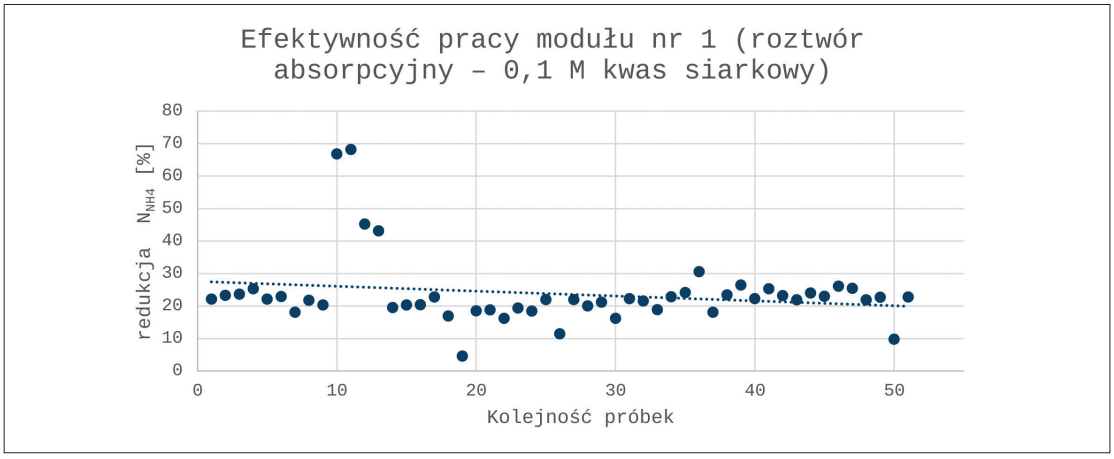
Prace węzła odgazowania membranowego prowadzono w trybie „single pass", co oznacza, iż strumień ścieków był jednokrotnie przepuszczany przez daną linię odgazowania. Testowano prace przy stężeniach azotu amonowego w zakresie 200–600 mg N_{NH4}/l, z wytypowanym w trakcie poprzednich prac odczynem pH równym 10,5.

W trakcie pracy instalacji pilotowej pobierano próbki przed układem odgazowania oraz bezpośrednio na wypływie z modułów TMCS. Próbki ścieków poddawano analizie laboratoryjnej w zakresie zawartości azotu amonowego.

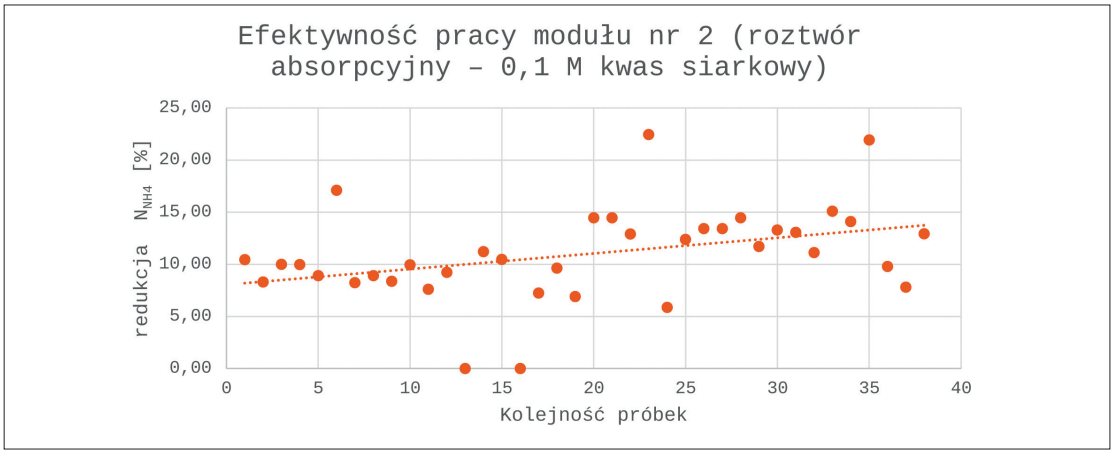
Przy zastosowaniu jako medium absorpcyjnego kwasu siarkowego 0,1 M, dla modułu nr 1 średnie obniżenie zawartości azotu amonowego w ściekach po jednokrotnym przejściu przez kontaktor membranowy wyniosło 23,72%. Wyniki oznaczeń charakteryzowały się wysoką powtarzalnością (rys. 11). W tych samych warunkach procesu dla modułu nr 2, średnie obniżenie zawartości azotu amonowego w procesie chemisorpcji wyniosło 10,97% (rys. 12).

Dalsze prace prowadzono przy zastosowaniu jako roztworu absorpcyjnego 0,2 M kwasu chlorowodorowego. W tych warunkach dla modułu nr 1 obniżenie zawartości azotu amonowego po procesie odgazowania membranowego wyniosło średnio 24,92% (rys. 13). W tych samych warunkach procesu dla modułu nr 2 średnie obniżenie zawartości $N_{NH4,}$ wyniosło 31,59% (rys.14).

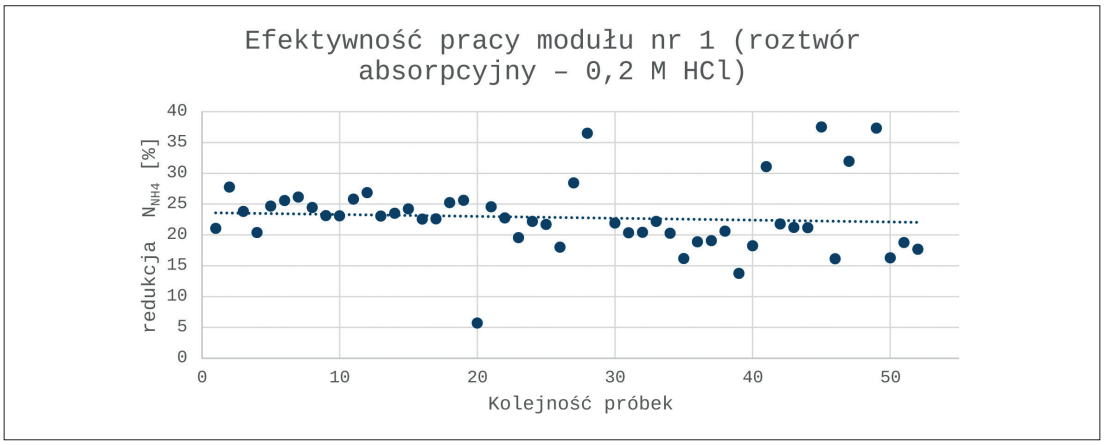
Po okresie długotrwałej pracy instalacji pilotowej przeanalizowano stan membran odgazowujących. Przeprowadzono test utraty zdolności chemisorpcji polegający na powrocie do pracy na medium odbierającym, którym był roztwór kwasu siarkowego (był stosowany w pierwszych tygodniach pracy instalacji). Średnie procentowe obniżenie zawartości azotu amonowego w ściekach po pojedynczym przejściu przez moduł nr 1 wyniosło 32,54%. Wynik dla modułu nr 1 po długotrwałej pracy instalacji pilotowej nie uległ pogorszeniu, tym samym nie stwierdzono utraty zdolności chemisorpcji membran odgazowujących.



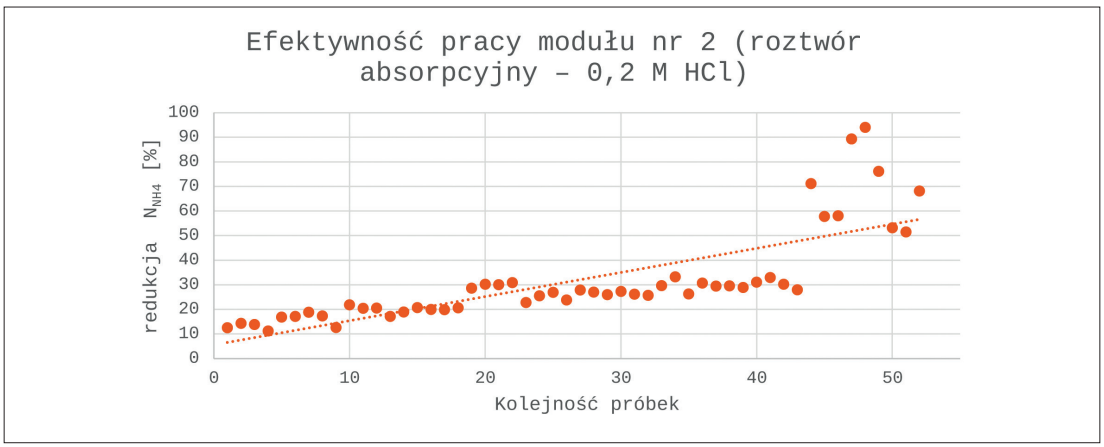
Rys. 11. Efektywność pracy modułu odgazowania membranowego nr 1 w czasie pracy instalacji pilotowej (roztwór absorpcyjny – 0,1 M kwas siarkowy) (źródło: opracowanie własne)



Rys. 12. Efektywność pracy modułu odgazowania membranowego nr 2 w czasie pracy instalacji pilotowej (roztwór absorpcyjny – 0,1 M kwas siarkowy) (źródło: opracowanie własne)



Rys. 13. Efektywność pracy modułu odgazowania membranowego nr 1 w czasie pracy instalacji pilotowej (roztwór absorpcyjny – 0,2 M kwas chlorowodorowy) (źródło: opracowanie własne)



Rys. 14. Efektywność pracy modułu odgazowania membranowego nr 2 w czasie pracy instalacji pilotowej (roztwór absorpcyjny – 0,2 M kwas chlorowodorowy) (źródło: opracowanie własne)

Dodatkowo zweryfikowano wpływ zwiększenia natężenia przepływu na efektywność oczyszczania ścieków z azotu amonowego poprzez podmianę modułu nr 2 na wersję modułu nr 1 o mniejszej powierzchni membrany, stosowaną wcześniej w trakcie badań laboratoryjnych. Średnie procentowe obniżenie zawartości azotu amonowego w ściekach po pojedynczym przejściu przez moduł nr 1 w wersji laboratoryjnej wyniosło 10,55%.

Przeprowadzone serie testów pozwoliły porównać dostępne na rynku membrany odgazowujące i dostosować prędkość przepływu ścieków i roztworów absorpcyjnych przez układ w celu optymalizacji pracy. Dodatkowo zwiększenie natężenia przepływu przez kontaktor membranowy poprzez montaż modułu stosowanego w warunkach laboratoryjnych na instalacji pilotowej pozwolił określić wpływ prędkości przepływu ścieków przez moduł na efektywność pracy membran odgazowania. Wyznaczenie takiej zależności jest kluczowe, aby móc oszacować powierzchnie membran, a tym samym liczbę potrzebnych modułów w instalacji docelowej.

Problemy eksploatacyjne

Przeprowadzenie badań pilotowych pozwoliło zidentyfikować potencjalne problemy eksploatacyjne. Zagadnienia te mogą sprawić, że budowa instalacji w skali technicznej wymagać będzie optymalizacji pracy układu w celu ustalenia optymalnego reżimu pracy w zakresie temperatury procesu, odczynu pH kwasu absorpcyjnego czy parametrów granicznych do uruchomienia procesu płukania filtrów zeolitowych lub membran ultrafiltracji.

Jednym z kluczowych parametrów procesu jest utrzymywanie podwyższonego odczynu pH ścieków. Zwiększona alkaliczność ścieków przewyższa typowy poziom pH stosowany podczas eksploatacji konwencjonalnych oczyszczalni ścieków z IMOS. Generuje to konieczność montażu urządzeń odpornych na takie warunki pracy. Konieczna jest również korekcja pH przed zrzutem do odbiornika, ponieważ proces odgazowania membranowego prowadzony jest przy pH 10,5.

Prognozowana zmienna zawartość azotu amonowego (200–600 mg/l) w ściekach z IMOS w trakcie eksploatacji układu w skali przemysłowej przy jednoczesnym utrzymywaniu wartości wymaganej na zrzucie na poziomie NH_4 < 50 mg/l wymaga zabudowy układu składającego się z wielu modułów odgazowania membranowego pracujących szeregowo. Generuje to większe koszty inwestycyjne niż praca układu w stałym stężeniu N_{NH4} lub zastosowanie opisywanej technologii jedynie do jednostkowego obniżenia zawartości azotu amonowego w trybie single pass. Jednak tylko budowa

szeregowa układu do odgazowania membranowego umożliwia odbiór większości ładunku N_{NH4} napływającego do oczyszczalni ścieków z IMOS i tym samym wytworzenie większej ilości produktu.

Istotną kwestią w trakcie pracy instalacji w skali technicznej może być problem z zagęszczeniem się produktu. Stwierdzono, że kluczowy jest dobór odpowiedniego rodzaju oraz stężenia kwasu absorpcyjnego. W trakcie pracy instalacji pilotowej, w przypadku stosowania kwasu chlorowodorowego (0,2 M HCl) jako roztworu absorbującego, zaobserwowano niekorzystne zjawisko wzrostu objętości roztworu w zbiorniku kwasu odbierającego. Było to spowodowane znaczącym przechodzeniem wody (w postaci pary) ze ścieków do roztworu absorbującego. To zjawisko uniemożliwiło uzyskanie pożądanego stężenia produktu (chlorku amonu) powyżej 13%. Problem ten nie pojawił się wcześniej na etapie badań laboratoryjnych.

Wyzwaniem okazał się pomiar online odczynu pH kwasu absorpcyjnego. Utrzymywanie precyzyjnego pH na poziomie 1 okazało się bardzo trudne. Konieczna była kalibracja elektrod minimum raz na dobę pracy instalacji pilotowej. Stwierdzono, że w układzie docelowym konieczne byłoby zastosowanie układów do pomiarów pH z funkcją automatycznego czyszczenia i kalibracji, aby zapewnić dokładność odczytów. Długotrwała ekspozycja elektrod na silne kwasy powoduje stopniową degradację elektrody pH, co przekłada się na dryft otrzymywanych wyników pomiarowych.

Analiza powstałego produktu absorpcji

Badania XRD próbek pobranych w trakcie badań pilotowych potwierdziły otrzymanie siarczanu amonu $(NH_4)_2SO_4$ przy użyciu kwasu siarkowego i chlorku amonu NH_4Cl przy użyciu kwasu solnego. Analiza ICP-AES wykazała, że otrzymane sole charakteryzują się wysoką czystością. Stężenie większości oznaczanych pierwiastków wyniosło poniżej 0,1 mg/l, nieliczne pierwiastki obecne były w śladowych ilościach pochodzących z użytych kwasów i wody demineralizowanej, ale ich sumaryczna zawartość w soli była bardzo niska (0,0014–0,016%). Testowano neutralizację kwaśnego roztworu soli wodą amoniakalną, co pozwoliło uzyskać roztwór czystej soli i zwiększyć jej stężenie (do 28% siarczanu amonu i 15% chlorku amonu). Powstałe roztwory charakteryzowały się czystością chemiczną analogiczną do tej otrzymywanej w warunkach laboratoryjnych.

Zakładając 6500 godzin pracy rocznie instalacji w skali technicznej o wydajności 32 m^3/h i stężenie N_{NH4} w ściekach z IMOS w zakresie 200–600 mg/l, oszacowano produkcję 26% siarczanu amonu, w ilości od 490 do 1800 m^3/rok [4]. Potencjał rynkowy na sprzedaż wytworzonego produktu z transmembranowej chemisorpcji jest obiecujący, biorąc pod uwagę rosnące globalne zapotrzebowanie na nawozy azotowe. Prawie 80% produkowanego amoniaku jest zużywane jako nawóz, a globalne roczne zapotrzebowanie na nawozy azotowe wzrosło ze 105 do 111 milionów ton N w latach 2016–2022 [1]. Przewiduje się, że wzrost populacji i konsumpcji będzie wywierał ogromną presję na przemysł spożywczy, co będzie wymagało intensywniejszych praktyk rolnych i większego zużycia nawozów.

Podsumowanie

Badania pilotowe potwierdziły, że technologia odgazowania membranowego poprzedzona odpowiednim przygotowaniem ścieków jest skuteczna w odzysku azotu amonowego z wysoce zasolonych ścieków z IMOS. Membrany odgazowujące wykazały brak utraty zdolności chemisorpcji po długotrwałej eksploatacji w warunkach podwyższonego odczynu pH i silnie zasolonych ścieków. Użycie 0,1 M kwasu siarkowego jako roztworu absorpcyjnego zapewnia stabilniejsze warunki pracy w porównaniu z użyciem kwasu solnego. Średnie obniżenie zawartości azotu amonowego w ściekach po przejściu przez układ odgazowania membranowego, przy zastosowaniu kwasu siarkowego, wyniosło 23,72%. Po neutralizacji produktu absorpcji za pomocą wody amoniakalnej otrzymano 28% siarczan amonu.

Poprzez dobór odpowiedniej ilości modułów i ich zabudowę w układzie szeregowym możliwe jest uzyskanie stężenia N_{NH4} w ściekach z IMOS na wymaganym w trakcie badań pilotowych poziomie $NH_4 < 50$ mg/l. Produkt chemisorpcji (siarczan amonu) charakteryzuje się wysoką czystością, co czyni go wartościowym produktem, mogącym znaleźć potencjalnych odbiorców na rynku nawozów. Technologia ta wspiera koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym, jednocześnie zmniejszając zrzut związków azotu do środowiska. Udział PGE GiEK S.A. w tym przedsięwzięciu stanowi przykład zaangażowania spółki w poszukiwanie rozwiązań ograniczających wpływ energetyki na środowisko oraz wspierających gospodarkę o obiegu zamkniętym. Badania pilotażowe przeprowadzone w Elektrowni Opole potwierdziły wysoką efektywność technologii i jej potencjał do zastosowania w warunkach przemysłowych.

PIŚMIENNICTWO

[1] Sheikh M., Reig M., Vecino X., Lopez J., Rezakazemi M., Valderrama C.A., Cortina J. L., *Liquid–Liquid membrane contactors incorporating surface skin asymmetric hollow fibres of poly(4-methyl-1-pentene) for ammonium recovery as liquid fertilisers, „Separation and Purification Technology" 2022, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586621019171 [dostęp: 18.06.2025]*.

[2] Mayor A., Reig M., Vecino X., Cortina J. L., Valderrama C., *Advanced Hybrid System for Ammonium Valorization as Liquid Fertilizer from Treated Urban Wastewaters: Validation of Natural Zeolites Pretreatment and Liquid-Liquid Membrane Contactors at Pilot Plant Scale,* „Membranes" 2023, 13(6), 580, https://doi.org/10.3390/membranes13060580 *[dostęp: 18.06.2025]*.

[3] Materiały szkoleniowe firmy 3M.

[4] Sprawozdania z przeprowadzonych prac „Badania pilotowe alkalizacji ścieków i oddzielenia zawiesin w procesie korekty pH wraz z opracowaniem koncepcji i wytycznych dla wykonania instalacji w skali technicznej – Raporty z Etapów I.1 – II.3", opracowanie „Energopomiar" Sp. z o.o., Gliwice 2023–2024 (niepubl.).