

Marek GRYTA, Wirginia TOMCZAK, Justyna BASTRZYK

e-mail: marek.gryta@zut.edu.pl

Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Badania rozdzielania brzeczek z bakteryjnej fermentacji glicerolu w układzie ultrafiltracja-nanofiltracja

Wstęp

W procesie wytwarzania biodiesla powstają duże ilości odpadowego glicerolu, co zainicjowało nowe kierunki zagospodarowania tego surowca. Wiele mikroorganizmów jako źródło węgla może wykorzystywać glicerol, stąd istnieją możliwości wytwarzania z niego cennych substancji chemicznych na drodze fermentacji. W zależności od zastosowanego rodzaju bakterii z glicerolu można otrzymać na przykład kwasy karboksylowe (cytrynowy, mlekowy) oraz poszukiwane diole, jak stosowany do produkcji tworzyw 1,3-propanodiol lub 2,3-butanodiol [Košmider i Czaczyk, 2009].

Roztwory pofermentacyjne, oprócz głównych produktów, zawierają także inne składniki, co utrudnia ich rozdział i stanowi ograniczenie w zastosowaniu rozwiązań bioreaktorowych. Efektywną separację można uzyskać stosując procesy membranowe, często wykorzystywane w pracach biotechnologicznych [Gryta, 2012].

Istotną wadą technik membranowych jest odkładanie się różnych substancji na powierzchni membrany i/lub w jej porach (*fouling*). Zjawisko *foulingu* ogranicza wydajność procesu i może spowodować znaczne zmniejszenie strumienia permeatu [Qaisrani i Samhaber, 2011]. W celu utrzymania wysokiej wydajności procesu membranowego konieczne jest zastosowanie określonych technik i metod mycia modułów membranowych [Mo i in., 2010].

Brzeczki z reguły zawierają substancje organiczne i sole, które można oddzielać w procesie nanofiltracji (NF). Proces ten często wymaga wstępnego oczyszczenia roztworów z nadmiaru zawiesiny, do czego w pracy zastosowano ultrafiltrację (UF).

Część doświadczalna

Do fermentacji glicerolu wykorzystano bakterie *Lactobacillus casei* [Gryta i in., 2013]. Proces UF prowadzono w instalacji pilotowej (INTERMASZ, Polska), z zamontowaną jednokanałową ceramiczną membraną (40 kD) firmy TAMI (Francja), o średnicy $d_z/d_w = 10/6$ mm. Proces UF prowadzono dla ciśnienia wynoszącego $0,05 \pm 0,25$ MPa, w temperaturze 35°C i przy natężeniu przepływu 350 L/h. Po zakończeniu serii badań (19 h) instalację płukano przez 5 minut wodą destylowaną i wyznaczano wartość strumienia permeatu. Następnie membranę czyszczono chemicznie, płuczając moduł przez 20 minut 1% NaOH, po czym 5 minut wodą destylowaną.

Filtratem uzyskanym w procesie UF zasilano następnie instalację do nanofiltracji, z modulem SEPA firmy Osmonics (USA). Do badań zastosowano dwie membrany NF270 i NF90 firmy Filmtec™ Membranes (USA). Ciśnienie transmembranowe utrzymywane było na stałym poziomie 1,0 MPa, a temperatura procesu wynosiła 25°C . Otrzymywany permeat zwracano do zbiornika nadawy lub w sposób ciągły odbierano, przez co zateżano nadawę.

Stopień zatrzymania (R) poszczególnych substancji wyznaczano z poniższego wzoru:

$$R [\%] = \frac{c_N - c_P}{c_N} \quad (1)$$

gdzie:

 c_N – stężenie oznaczanego składnika w nadawie, c_P – stężenie oznaczanego składnika w permeacie.

W badanych roztworach stężenie substancji organicznych oznaczano przy użyciu chromatografu HPLC UtiMate 3000 (Dionex, USA) z detektorem refraktometrycznym RI-101 (Shodex) i kolumną HyperREZ XP H (Thermo Scientific, USA). Do analizy składu jonowego wykorzy-

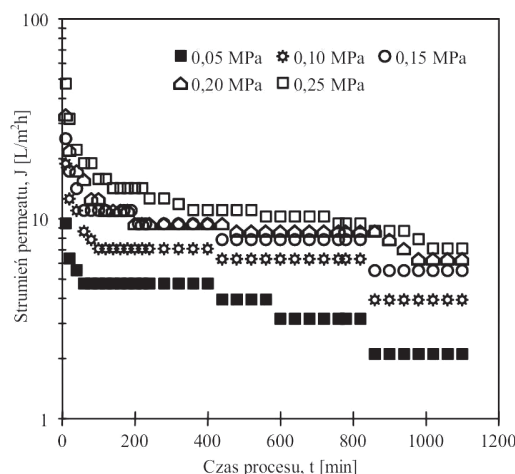
stano chromatograf jonowy IC 850 Professional (Methrom, Szwajcaria) z detekcją konduktometryczną. Rozdział anionów uzyskano stosując kolumnę anionową Metrosep A Supp 5, natomiast kationy rozdzielano na kolumnie kationowej Metrosep C2. Do pomiarów mętności roztworów zastosowano aparat 2100AN IS Turbidimeter (HACH, USA).

Dyskusja wyników

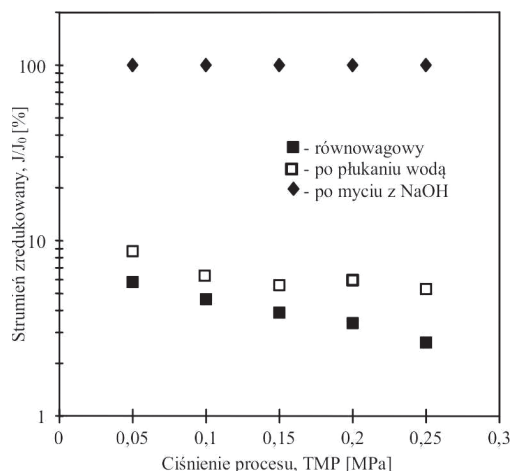
Skład zastosowanego do badań roztworu pofermentacyjnego zamieszczono w tab. 1. Oprócz związków organicznych w brzeczce znajdowały się także sole, stosowane jako pożywki w procesie fermentacji. Oznaczona mętność brzeczki przekraczała wartość 2000 NTU. Przeprowadzone badania potwierdziły, że proces UF jest efektywną metodą separacji zawieszin i związków wielkocząsteczkowych. Podczas badań, niezależnie od zastosowanego ciśnienia transmembranowego (TMP) uzyskiwano permeat o mętności poniżej 0,1 NTU. Niestety badany roztwór powodował znaczny *fouling* membran i w efekcie wydajność UF szybko się zmniejszała (Rys. 1). Po okresie szybkiego spadku strumienia permeatu osiągał stan pseudoustalony, co jest zjawiskiem charakterystycznym dla UF. Spadek strumienia pogłębiał się wraz z czasem. Im wyższa była wartość ciśnienia, tym stosunek J/J_0 przyjmował mniejszą wartość (Rys. 2).

Tab. 1. Skład brzeczki pofermentacyjnej zastosowanej do badań UF

Składnik	Stężenie [mg/L]
kwas cytrynowy	353
glukoza	411
kwas mlekowy	3132
gliceryna	5645
kwas octowy	568
Cl ⁻	34
NO ₃ ⁻	16
PO ₄ ³⁻	318,8
SO ₄ ²⁻	124,4
Na ⁺	434,8
NH ₄ ⁺	100,8
K ⁺	246,8



Rys. 1. Zmiany strumienia permeatu podczas procesu UF w zależności od wartości zastosowanego ciśnienia transmembranowego



Rys. 2. Zmiany strumienia permeatu podczas procesu UF w zależności od wartości ciśnienia transmbranowego i warunków eksploatacji

Na rys. 2 zestawiono wartości strumienia permeatu uzyskiwane w trakcie: prowadzenia UF (strumień równowagowy), po zakończeniu procesu i wypłukaniu membrany wodą oraz po czyszczeniu chemicznym. Badania wykazały, że samo płukanie modułu wodą było niewystarczające dla przywrócenia jego pierwotnej wydajności, stąd membrany wymagały dodatkowego czyszczenia chemicznego. Efektywność stosowanej procedury czyszczenia chemicznego okazała się bliska 100% i po każdej serii pomiarowej udało się przywrócić membranie jej początkową wydajność. Wynika stąd, że zastosowany 1% roztwór wodorotlenku sodu jest dobrym środkiem do usuwania osadów powstających na powierzchni membran podczas separacji badanych brzeczek pofermentacyjnych.

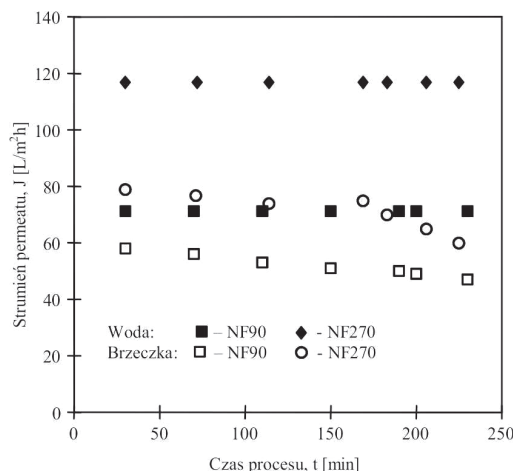
Mechanizm separacji związków organicznych w NF jest oparty na efekcie sitowym, który w przypadku związków zdysocjowanych dodatkowo jest wspomagany oddziaływaniami elektrostatycznymi między jonami roztworu a ładunkiem na powierzchni membrany. Obydwie użyte membrany nanofiltracyjne wykazały wysokie oddzielenie kwasu cytrynowego i glukozy. Membrana NF90 wykazała również wysokie oddzielenie kwasu mlekowego i gliceryny, co można wytłumaczyć właściwościami tej membrany, zbliżonymi do właściwości membran stosowanych w procesie odwróconej osmozy.

Dla obydwu użytych membran stopień zatrzymania jonów dwuwartościowych oraz trójwartościowych wchodzących w skład brzeczki był wysoki, powyżej 95% (Tab. 2), co jest charakterystyczną właściwością membran NF. Proces zateżniania nadawy pozwolił na zwiększenie stopnia zatrzymania także jonów jednowartościowych. Różnice właściwości separacyjnych badanych membran NF pozwalają w układzie dwustopniowym rozfrakcjonować brzeczkę. W takim układzie koncentrat z I stopnia (membrana NF270) będzie wzbogacony w sole oraz glukozę i kwas cytrynowy.

Tab. 2. Wartości uzyskiwanego w procesie NF współczynnika retencji (R)

Składnik	R [%]	
	NF90	NF270
Kwas octowy	32	5
Kwas mlekowy	94	48
Gliceryna	90	46
Glukoza	99	98
Kwas cytrynowy	99	97
Na ⁺	93	57
Cl ⁻	80	31
SO ₄ ²⁻	99	97
PO ₄ ³⁻	99	95

Membrana NF270 jest bardziej przepuszczalna od NF90, co pozwala uzyskać wyższe strumienie permeatu (Rys. 3), ale także mniejsze zatrzymanie rozdzielanych substancji. Uzyskane podczas separacji brzeczki fermentacyjnej strumienie permeatu były znacznie niższe



Rys. 3. Zmiany strumienia permeatu podczas procesu NF w zależności od czasu trwania procesu i rodzaju nadawy. TMP = 0,1 MPa

od wyznaczonego maksymalnego strumienia dla czystej wody. Dla membrany NF270 uzyskano większy maksymalny strumień permeatu, a podczas procesu rozdzielania brzeczki zaobserwowano obniżenie strumienia permeatu o 50%. Natomiast dla membrany NF90 podczas separacji brzeczki fermentacyjnej strumień permeatu obniżył się o 40% w stosunku do wartości strumienia maksymalnego. Wynikało to z faktu, że obecne w brzeczce składniki zwiększają ciśnienie osmotyczne oraz lepkość roztworu, co zmniejsza wartość siły napędowej procesu NF. Wraz z czasem trwania procesu NF obserwowano także powolny spadek wydajności, co było wywołane foulingiem membran. Membrana NF90 w porównaniu z membraną NF270 jest bardziej chropowata, co może sprzyjać powstawaniu osadów.

Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły, że brzeczki fermentacyjne mogą być efektywnie rozdzielane w układzie ultrafiltracja-nanofiltracja. W procesie UF zatrzymano obecne w brzeczce bakterie i zawiesinę. Zastosowanie do płukania modułu 1% roztworu NaOH skutecznie usuwało powstające na powierzchni ceramicznych membran osady, co przywracało początkową wydajność modułu UF.

Proces NF umożliwił usunąć większość soli obecnych w brzeczce. W układzie kilkustopniowym, dobierając membrany o różnych właściwościach separacyjnych, można także w pewnym stopniu rozdzielić otrzymywane podczas fermentacji związki organiczne.

LITERATURA

- Gryta A., 2012. *Bibliometryczna analiza rozwoju procesów membranowych* [w:] Konieczny K. (red.), Korus I. (red.). Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Monografie Kom. Inż. Środ. PAN, **95**, 23-31, Gliwice
- Gryta M., Markowska-Szczupak A., Bastrzyk J., Tomczak W., 2013. The study of membrane distillation used for separation of fermenting glycerol solutions. *J. Membr. Sci.*, **431**, 1-8. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.032
- Kośmider, A., Czaczyk, K., 2009. Perspektywy wykorzystania glicerolu w procesach biotechnologicznych. *Podstawy Mikrobiologii*, **48**, 277-287
- Mo Y., Chen J., Xue W., Huang X., 2010. Chemical cleaning of nanofiltration membrane filtrating the effluent from a membrane bioreactor. *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 407-414. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.09.011
- Qaisrani T.M., Samhaber W.M., 2011. Impact of gas bubbling and backflushing on fouling control and membrane cleaning. *Desalination*, **266**, 154-161. DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.019
- Tomczak W., Bastrzyk J., Gryta M., 2012. *Badania separacji roztworów powstających podczas fermentacji glicerolu* [w:] Bodzek M. (red.), Pelczar J. (red.). Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Monografie Kom. Inż. Środ. PAN, **96**, 37-42, Gliwice

Badania zrealizowano w ramach projektu „Biotechnologiczna konwersja glicerolu do polioli i kwasów dikarboksyłowych” współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013.