

Mariusz DUDZIAK¹ i Marek GRZYTA²

NANOFILTRACJA ROZTWORÓW FERMENTACYJNYCH - ZJAWISKA NIEKORZYSTNE ORAZ CZYSZCZENIE MEMBRAN

NANOFILTRATION OF FERMENTATION SOLUTIONS - UNFAVOURABLE PHENOMENA AND MEMBRANE CLEANING

Abstrakt: Oceniono intensywność niekorzystnych zjawisk występujących podczas procesu nanofiltracji roztworów fermentacyjnych oraz zbadano możliwość czyszczenia membran po filtracji membranowej. Prace prowadzono z wykorzystaniem modułu rurowego wyposażonego w membranę AFC-30. Wydajność hydrauliczną membrany badano zarówno podczas filtracji roztworów modelowych, jak i rzeczywistych. Określono warunki prowadzenia efektywnego czyszczenia zanieczyszczonej powierzchni membran.

Słowa kluczowe: nanofiltracja, roztwory fermentacyjne, obniżenie wydajności hydraulicznej membrany, czyszczenie powierzchni membran

Techniki membranowe stosuje się m.in. jako narzędzie separacyjne w procesach rozdzielania strumieni technologicznych oraz odpadowych, występujących w fazie ciekłej lub gazowej [1]. W przypadku strumieni ciekłych coraz powszechniejsze jest wykorzystanie ciśnieniowych procesów membranowych, takich jak: mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza, do izolacji poszczególnych składników, występujących w postaci zawiesiny, koloidów lub też roztworów rzeczywistych [1, 2]. Niedogodności związane z prowadzeniem procesów membranowych dotyczą przede wszystkim obniżenia wydajności hydraulicznej membran spowodowanej przez niekorzystne zjawiska towarzyszące filtracji, którymi są: polaryzacja stężeniowa, tworzenie warstwy żelowej na powierzchni membrany, akumulacja zanieczyszczeń na powierzchni membrany lub wewnątrz jej porów (fouling) oraz wytrącanie się trudno rozpuszczalnych soli tworzących osady nieorganiczne (skaling) [3-8]. Zjawiska te występują jednocześnie, a ich negatywne skutki sumują się. W ich rezultacie następuje systematyczne zmniejszanie się objętościowego strumienia permeatu w czasie pracy instalacji membranowej.

Celem niniejszej pracy była ocena intensywności zjawisk niekorzystnych oraz możliwości czyszczenia membran w nanofiltracji roztworów fermentacyjnych. W pracy nie badano właściwości separacyjnych membran w odniesieniu do filtrowanych roztworów.

Materiały i metodyka badań

W badaniach zastosowano roztwór modelowy sporządzony na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem bulionu w stężeniu 1 g/dm³ (typ MRS, firmy BTL Polska) oraz rzeczywisty roztwór fermentacyjny, który podczas badań wstępnych został zatężony w procesie ultrafiltracji z wykorzystaniem rurowej membrany ceramicznej o granicznej

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

² Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, tel. 91 449 46 82, fax 91 449 46 86, email: marek.gryta@zut.edu.pl

masie molowej 8000 Da. Głównymi składnikami roztworu pofermentacyjnego był glicerol, 1,3-propanediol, kwas cytrynowy, kwas mlekowy i kwas octowy w stężeniu odpowiednio: 13,49, 2,44, 2,40, 0,74 i 0,52 g/dm³. W badanym roztworze występowały również niewielkie ilości soli mineralnych, tj. K₂HPO₄, KH₂PO₄, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄·7H₂O, CaCl₂ i CoCl₂.

Nanofiltrację prowadzono z użyciem instalacji membranowej typu cross-flow z modułem rurowym wyposażonym w membranę AFC-30 firmy PCI Membrane System Inc. (USA). Charakterystykę membrany przedstawiono w tabeli 1. Filtrację przeprowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa, przyjmując prędkość liniową nadawy 3,4 m/s oraz temperaturę filtrowanego roztworu równą 20°C.

Tabela 1

Charakterystyka membrany AFC-30

Table 1

Characteristic of the AFC-30 membrane

Membrana	Graniczna masa molowa [Da]	J_r^* [m ³ /m ² s]	Usunięcie CaCl ₂ [%]
AFC-30	200	2,31·10 ⁻⁵	75

* - objętościowy strumień permeatu dla wody zdejonizowanej wyznaczony przy ciśnieniu transmembranowym 2,0 MPa z zależności $J_r = V/F \cdot t$ (V - objętość [m³]; F - powierzchnia membrany [m²]; t - czas filtracji [s])

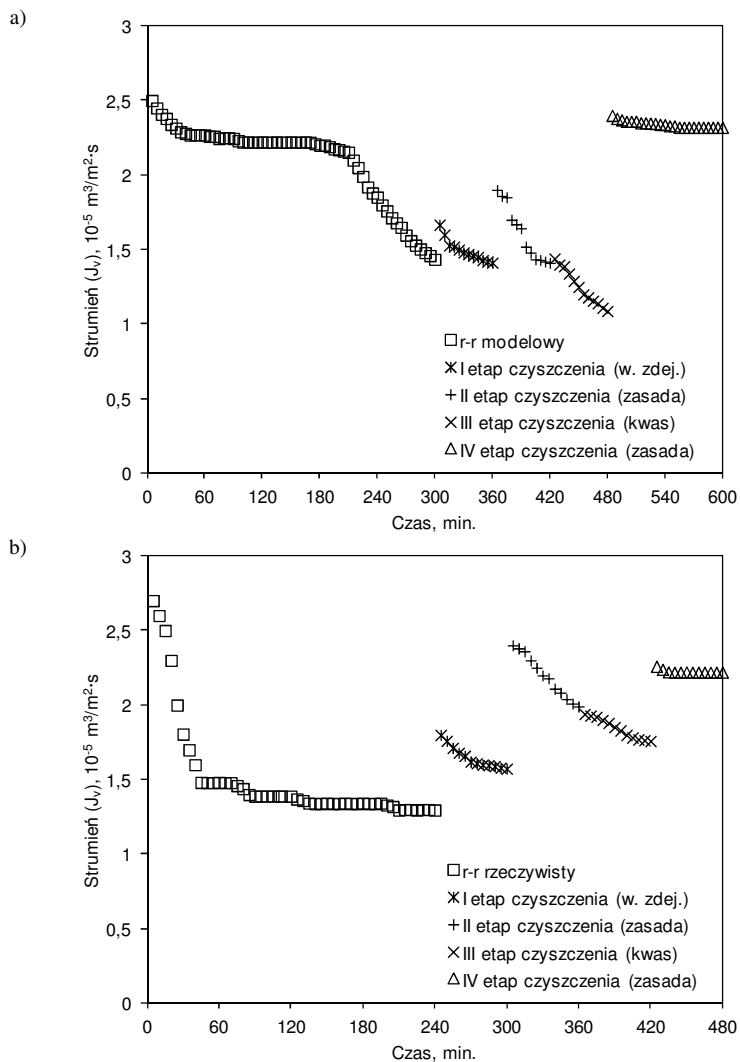
Proces czyszczenia membran prowadzono wieloetapowo, stosując płukanie wodą zdejonizowaną (I etap) oraz czyszczenie chemiczne z użyciem zarówno 1% roztworu zasady NaOH (II i IV etap), jak i 0,5% roztworu kwasu H₃PO₄ (III etap). Skuteczność czyszczenia membran określono na podstawie względnego objętościowego strumienia permeatu α , będącego ilorazem strumieni wody zdejonizowanej określonych przed i po procesie regeneracji (wartość średnia wyznaczona dla badanych cykli filtracyjnych).

Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wydajności hydraulicznej membrany w czasie nanofiltracji badanych roztworów (a - modelowy, b - rzeczywisty) oraz po procesie ich czyszczenia. Natomiast na rysunku 2 zaprezentowano średnie wartości względnego objętościowego strumienia permeatu α charakteryzujące poszczególne filtracje.

Badania wykazały, że podczas nanofiltracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego następowało szybkie obniżenie wydajności hydraulicznej membrany w pierwszej godzinie filtracji. W przypadku filtracji roztworu modelowego zbliżone zjawisko występowało w czwartej godzinie prowadzenia procesu. Na podstawie tych obserwacji można sądzić, że w przypadku filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego, spośród zjawisk niekorzystnych towarzyszących filtracji membranowej, dominowało zjawisko foulingu, które zazwyczaj obserwowane jest w początkowym czasie filtracji [3]. Z kolei w przypadku filtracji roztworu modelowego mogło nastąpić gwałtowne zatrzymanie substancji organicznych na powierzchni membrany, prawdopodobnie na skutek wzrostu stężenia zanieczyszczeń w warstwie przymembranowej (zachodzące przy współdziałaniu zjawiska polaryzacji stężeniowej), powodujące jednocześnie intensywne obniżenie jej wydajności hydraulicznej. Jednak z uwagi na tendencję bulionu, będącego podstawowym składnikiem filtrowanego roztworu, do jego szybkiego zagniwania nie można wykluczyć w tym

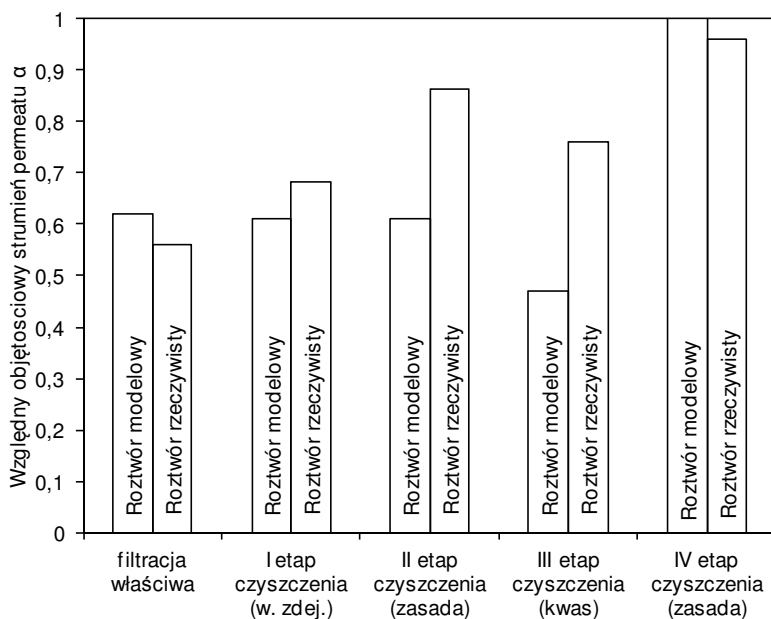
przypadku również występowania zjawiska biofoulingu membrany [9, 10]. Wartość względnej przepuszczalności membrany zależała od rodzaju filtrowanego roztworu i była nieznacznie niższa w przypadku filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego ($\alpha = 0,56$) niż wyznaczona dla filtracji roztworu modelowego ($\alpha = 0,62$).



Rys. 1. Wpływ rodzaju roztworu (a) modelowy, b) rzeczywisty) i procesu czyszczenia na wydajność hydrauliczną membrany

Fig. 1. Effect of type of solution (a) model, b) real) and cleaning process on hydraulic membrane capacity

W dalszej części pracy podjęto próbę regeneracji membran, stosując następującą kolejność wybranych środków: woda zdejonizowana (I etap), roztwór zasadowy (II etap), roztwór kwaśny (III etap) i ponownie roztwór zasadowy (IV etap). Najmniejszą efektywność w omawianym zakresie obserwowano w I etapie regeneracji, czyli podczas przemywania membrany wodą zdejonizowaną (rys. 1). Obserwowane to było zarówno w przypadku membrany użytej do filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego, jak też dla membrany, przez którą filtrowano roztwór modelowy. Należy podkreślić, że w przypadku pierwszej z wymienionych membran filtracja wody zdejonizowanej spowodowała ok. 12% wzrost jej wydajności (rys. 2). Potwierdza to wstępne przypuszczenia dotyczące występowania zjawiska foulingu, które częściowo miało charakter odwracalny. Zastosowane w dalszej kolejności chemiczne czyszczenie membran w konfiguracji zasada-kwas-zasada spowodowało znaczny wzrost wydajności obu badanych membran. W przypadku membrany, na której filtrowano rzeczywisty roztwór fermentacyjny, regeneracja wynosiła 96%, a w przypadku czyszczenia membrany po filtracji roztworu modelowego pierwotną wydajność odzyskano w 100%.



Rys. 2. Porównanie względnego objętościowego strumienia permeatu α w nanofiltracji badanych roztworów oraz po procesie czyszczenia membran

Fig. 2. Comparison of the relative volumetric permeate flux α in nanofiltration of investigated solutions and after cleaning process

Uzyskane wyniki badań potwierdzają wysoką efektywność procesu regeneracji zanieczyszczonych membran wskutek filtracji roztworów fermentacyjnych za pomocą metod chemicznych. Przemywanie membrany wodą zdejonizowaną w omawianym zakresie

okazało się praktycznie nieskuteczne. W przypadku chemicznego czyszczenia membran istotna jest odpowiednia sekwencja użytych reagentów, co może wynikać z różnego charakteru związków zanieczyszczających powierzchnię membrany (organiczne i/lub nieorganiczne). W tym przypadku roztwór zasadowy reaguje z substancją organiczną, a roztwór kwaśny z nieorganiczną i częściowo z organiczną [5]. Sekwencyjne zastosowanie powyższych reagentów w zasadniczy sposób zwiększa efektywność usuwania zanieczyszczeń z powierzchni membrany, co jest szczególnie istotne w sytuacji, gdy powstały osad ma strukturę wielowarstwową.

Wnioski

- Wydajność hydrauliczna membrany była niższa w przypadku filtracji rzeczywistego roztworu fermentacyjnego niż obserwowana dla roztworu modelowego. Wynika to z faktu, że rodzaj filtrowanego roztworu ma zasadniczy wpływ zarówno na zjawisko, jak i mechanizm blokowania porów membrany.
- Regeneracja zanieczyszczonej powierzchni membrany po filtracji roztworów fermentacyjnych wymaga zastosowania metod chemicznych w sekwencji zasada-kwas-zasada. Płukanie membrany tylko wodą zdejonizowaną w badanym przypadku było praktycznie nieskuteczne.

Podziękowania

Praca powstała w ramach współpracy naukowej pomiędzy Instytutem Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i Instytutem Inżynierii Wody i Ścieków Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej. Badania częściowo sfinansowane zostały w ramach środków projektu nr POIG 01.01.02-00-074/09 „*Biotechnologiczna konwersja glicerolu do polioli i kwasów dikarboksylowych*”, realizowanego przez konsorcjum „*ZIELONA CHEMIA*”.

Literatura

- [1] Baker RW. Membrane Technology and Applications. Chichester: John Wiley and Sons; 2012.
- [2] Fane AGI, Schäfer A, Waite TD, Fane AG. Nanofiltration: Principles and Applications. Oxford: Elsevier; 2005.
- [3] Al-Amoudi A, Lovitt RW. J Mem Sci. 2007;303:4-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.06.002.
- [4] Gryta M, Bastrzyk J, Lech DP. J Chem Tech. 2012;14:97-104. DOI: 10.2478/v10026-012-0091-4.
- [5] Espinasse BP, Chae S-R, Marconnet C, Coulombel C, Mizutani C, Djafer M, et al. Desalination. 2012;296:1-6. DOI: 10.1016/j.desal.2012.03.016.
- [6] Hijnen WAM, Castillo C, Brouwer-Hanzens AH, Harmsen DJH, Cornelissen ER, van der Kooij D. Water Res. 2012;46:6369-6381. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.013.
- [7] Sohrabi MR, Madaeni SS, Khosravi M, Ghaedi AM. Desalination. 2011;267:93-100. DOI: 10.1016/j.desal.2010.09.011.
- [8] Madaeni SS, Sasanihoma A, Zereshki S. J Food Proc Eng. 2011;34:1535-1557. DOI: 10.1111/j.1745-4530.2009.00389.x.
- [9] Lobos-Moysa E, Dudziak M, Zoń Z. Desalination. 2009;241:43-48. DOI: 10.1016/j.desal.2008.02.029.
- [10] Lobos-Moysa E, Dudziak M, Bodzek M. Ochr Środow. 2010;32:53-56.

NANOFILTRATION OF FERMENTATION SOLUTIONS - UNFAVOURABLE PHENOMENA AND MEMBRANE CLEANING

¹Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

²Institute of Chemical and Environment Engineering, West Pomeranian University of Technology, Szczecin

Abstract: Intensity of the unfavorable phenomenon existing during nanofiltration process of fermentation solution was determined. Membrane cleaning possibility after membrane filtration was also investigated. Tubular module with AFC-30 membrane was used. Hydraulic capacity of membrane was investigated not only during filtration ideal but also real solutions. Conditions of the effective cleaning of the polluted membrane surface were determined.

Keywords: nanofiltration, fermentation solutions, decrease of hydraulic capacity of membrane, membrane surface cleaning