

Lubomira BRONIARZ-PRESS, Piotr T. MITKOWSKI, Waldemar SZAFERSKI, Agata MARECKA

e-mail: lubomira.broniarz-press@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

Modelowanie procesu odzysku fumaranu diamonu metodą nanofiltracji

Wstęp

W ostatnich 20 latach procesy membranowe zyskują coraz większe znaczenie w dziedzinie metod rozdzielania mieszanin. Wytwarzanie nowych membran polimerowych i nieorganicznych o dużej wydajności i selektywności, a także pogłębiająca się wiedza o mechanizmach rozdziału powoduje, że procesy membranowe coraz częściej zastępują tradycyjne metody, takie jak ekstrakcja czy destylacja. W ochronie środowiska procesy membranowe wykorzystywane są do uzdatniania roztworów wodnych i w obróbce wstępnej w procesach odsalania wody. Sprawdzają się także w przemyśle spożywczym, mleczarskim, farmaceutycznym oraz biochemicznym.

Nanofiltracja (NF) należy do nowszych technik ciśnieniowego rozdziału faz ciekłych. NF jest procesem o małym zapotrzebowaniu energii w porównaniu z odwróconą osmozą czy destylacją, realizowanym w zakresie ciśnień od 0,4 do 3 MPa, nie wprowadza żadnych dodatkowych składników, sprawiających problemy przy ich usuwaniu, czy wpływających na czystość produktu. Jednym z potencjalnych obszarów zastosowania NF są procesy fermentacyjne.

Z punktu widzenia optymalizacji procesu membranowego najkorzystniejsze byłoby dysponowanie jego modelem matematycznym, który wykorzystuje właściwości fizyczne strumienia procesowego oraz membrany i umożliwia obliczenie wydajności procesu [Bowen i Mukhtar, 1996]. W literaturze można znaleźć modele opisujące między innymi strumienie rozpuszczalnika, retencję, rozkład stężeń wzdłuż membrany i uwzględniające właściwości membrany, takie jak promień porów, czy ich rozkład. Do badziej znanych należą modele: Kedem-Katchalsky'ego, Spieglera-Kedem, SHP, Zemana-Walesa, transportu w porach, rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny (S-D), Maxwella-Stefana, DSPM, czy też Nernsta-Plancka [Vandezande i in., 2008].

Dobór modelu zależy od dostępnych właściwości fizykochemicznych rozdzielanej mieszaniny, parametrów procesowych oraz zastosowanej membrany. Na tej podstawie można określić, jaki mechanizm rozdziału (przesiewowy, rozpuszczalno-dyfuzyjny, oddziaływań elektrostatycznych itd.) będzie miał największy wpływ na efektywność procesu. Modele można podzielić ze względu na zastosowaną membranę (porowata, nieporowata) lub pod kątem rodzaju substancji poddawanej rozdziałowi (elektrolit, związki elektrycznie obojętne, nieorganiczne, organiczne). Poprawnie wykonany model może przyczynić się do ograniczenia liczby przeprowadzanych doświadczeń laboratoryjnych i zmniejszenia kosztów.

Kwas fumarowy wykorzystywany jest w procesach fermentacyjnych jako substrat [Riscaldati i in., 2000], jest stosowany do wytwarzania żywie klejących w przemyśle papierniczym, a także jako środek zakwaszający żywność (E297). Ponadto kwas fumarowy jest używany jako surowiec do produkcji kwasu asparaginowego z wykorzystaniem komórek *Escherichia coli*, a następnie przetwarzany do aspartamu [Riscaldati i in., 2000].

Głównym celem niniejszej pracy było dobranie odpowiedniego modelu matematycznego opisującego rozkład stężeń w membranie NF w procesie odzyskiwania fumaranu diamonu oraz przeprowadzenie symulacji komputerowej.

Dobór modelu i modelowanie

Do symulacji procesu wykorzystano program *gPROMS 3.7.1*. Niezbędne dane eksperymentalne i parametry procesowe zostały zaczerpnięte z pracy Moresi i in. [2002].

W rozpatrywanym procesie jako membranę przyjęto cienką porowatą warstwę poliamidową. Jej zastosowanie eliminuje użycie modelu rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnego. Z kolei roztwór fumaranu diamonu już

przy *pH* 5,5 wykazuje właściwości elektrolityczne. W takim roztworze przy zastosowaniu membrany, której warstwę aktywną stanowi poli(piperazyno)amid, dochodzi do oddziaływań elektrostatycznych. Poli(piperazyno)amid w kontakcie z roztworem o charakterze zasadowym ulega deprotonacji, a membrana uzyskuje ładunek ujemny. Do opisu takiego mechanizmu wykorzystywane są modele: *Teorell-Meyer-Sievers*, *Space-charge*, DSPM, DSPM-DE [Tsuru i in., 1991; Van Der Bruggen i in., 2000].

Z kolei do odzyskiwania fumaranu diamonu z roztworu wodnego wybrano model *Nernsta-Plancka*. Uwzględnia on dobrze mechanizm dyfuzji, elektromigracji i konwekcji. Rozszerzone równanie *Nernsta-Plancka* może być zapisane jako:

$$j_i = -D_{i,p} \frac{dc_i}{dx} - \frac{z_i c_i D_{i,p}}{RT} F \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} c_i J_v \quad (1)$$

gdzie:

- c_i – stężenie jonu i w membranie [mol/m^3]
- j_i – strumień jonu i [$\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$]
- z_i – wartościowość jonu i [-]
- $D_{i,p}$ – dyfuzyjność jonu i [m^2/s]
- J_v – strumień objętościowy [$\text{m}^3/(\text{m}^2\text{s})$]
- $K_{i,c}$ – współczynnik przeszkód dla konwekcji [-]
- ψ – potencjał elektryczny [V]

W modelu tym zakłada się występowanie mechanizmu wykluczania *Donnana* na powierzchni międzyfazowej pomiędzy roztworami zewnętrznymi (nadawa i permeat) a membraną [Deon i in., 2007; Geraldes i Brites Alves, 2008]:

$$\frac{c_i}{C_i} = \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\psi_D\right) \quad (2)$$

przy założeniu warunków brzegowych:

$$x = 0 \rightarrow c_i = C_{i,f} \quad x = \Delta x \rightarrow c_i = C_{i,p} \quad (3)$$

gdzie:

- $c_{i,f}, c_{i,p}$ – stężenie jonu i w warstwie poli(piperazyno)amidu odpowiednio po stronie nadawy oraz permeatu [mol/m^3]
- Δx – grubość warstwy aktywnej membrany [m]
- $\Delta\psi_D$ – potencjał *Donnana* [V]

Dodatkowo przyjmuje się warunki zachowania elektroneutralności panujące wewnątrz membrany (w porach) oraz w roztworach zewnętrznych i warunek prądu zerowego wewnątrz membrany.

Do modelowania wykorzystano właściwości komercyjnej poliamidowej membrany DK2540.

Modelowy roztwór wodny nadawy zawierał $25 \text{ kg}/\text{m}^3$ kwasu fumarowego. *pH* regulowano za pomocą technicznego wodorotlenku amonu NH_4OH do wartości 5,5. Przy takiej wartości *pH* kwas fumarowy ulega całkowitej dysocjacji, zatem przyjmuje się, że w układzie występuje sól fumaranu diamonu $[\text{NH}_4^+]_2[\text{OOCCH}=\text{CHCOO}^-]$. Dokładny opis procesu, instalacji oraz wszystkich parametrów znajduje się w pracach [Moresi i in., 2002; Tang i in., 2009].

Równania modelowe

Stopień retencji R_i jest parametrem dobrze określającym wydajność procesu NF. Do wyznaczenia stopnia zatrzymania soli w procesie niezbędna jest wiedza odnośnie stężenia soli lub poszczególnego jonu w permeacie. Wartości te uzyskać można wykorzystując rozszerzony model *Nernsta-Plancka*.

Główne założenia modelu były następujące: jednakowy promień porów na całej membranie oraz stały ładunek membrany, stała temperatura, *pH* i ciśnienie układu, stała prędkość nadawy (stałe stężenie jonów w roztworze zasilającym), pominięcie niepożądanych zjawisk typu polaryzacja stężeniowa, fouling i scaling soli, oddziaływania wzajemne

jonów [Bellona i in., 2004] oraz rozpatrywanie rozkładów stężeń, potencjału i strumieni wyłącznie po efektywnej grubości membrany.

Ze względu na fakt, że sól stanowi układ jonowy 2:1, przyjmuje się, że $C_{1,f} = 2C_{2,f} = 2C_f$, $C_{1,p} = 2C_{2,p} = 2C_p$ oraz $2z_1 = -z_2 = 2$ (oznaczenia (1) oraz (2) odnoszą się odpowiednio do kationu amonowego i anionu fumarowego).

Równania opisujące transport jonów w układzie przyjęto w niniejszej pracy w postaci [Bowen i Welfoot, 2002; Deon i in., 2012]:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^{NoComp} \left[\frac{z_i J_V}{K_{i,d} D_i} (K_{i,c} c_i - C_{i,p}) \right]}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^{NoComp} (z_i^2 c_i)} \quad (4)$$

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{z_i J_V}{D_{i,p}} (K_{i,c} c_i - C_{i,p}) - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (5)$$

$$J_V = \frac{r_p^2 (\Delta P - \Delta \pi)}{8 \eta_r \Delta x} \rho_r \quad (9)$$

$$K_{i,c} = (2 - \varphi)(1 + 0,054\lambda - 0,988\lambda^2 + 0,441\lambda^3) \quad (10)$$

$$K_{i,d} = 1 - 2,3\lambda + 1,154\lambda^2 + 0,244\lambda^3 \quad (11)$$

$$\varphi_i = (1 - \lambda)^2 \quad (12)$$

$$\lambda_i = \frac{r_{i,s}}{r_p} \quad (13)$$

$$R_i = 1 - \frac{C_{i,f}}{C_{i,p}} \quad (14)$$

gdzie:

r_p – promień pora [m]

r_s – promień jonu [m]

X – ładunek membrany [mol/m³]

$\Delta \pi$ – ciśnienie osmotyczne [Pa]

η_r – lepkość [Pa·s]

Wyniki symulacji

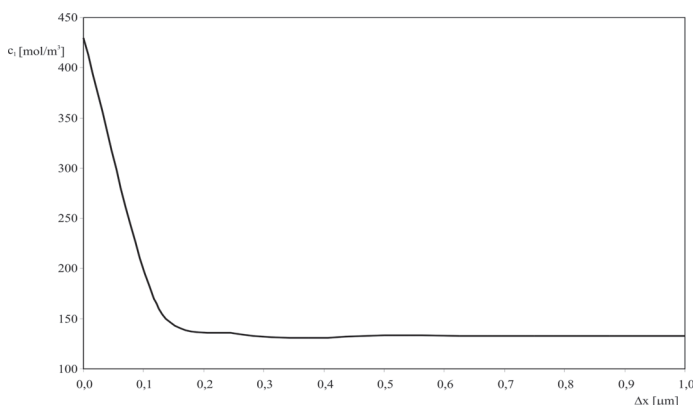
Użyte do obliczeń wartości promieni poszczególnych jonów uzyskano z równania Stokesa-Einsteina [Fadaei i in., 2011]. Wynosiły one odpowiednio $r_{s1} = 1,48 \cdot 10^{-11}$ m i $r_{s2} = 2,01 \cdot 10^{-11}$ m. Dla membrany Desal DK2540 przyjęto promień porów $r_p = 0,42 \cdot 10^{-9}$ m.

W wyniku przeprowadzonej symulacji uzyskano rozkład stężeń poszczególnych jonów wzdłuż grubości warstwy aktywnej membrany (Rys. 1 i 2) oraz stężenie każdego jonu w permeacie, dzięki czemu obliczono stopień retencji soli. Uzyskany stopień retencji soli wyniósł dla kationu amonowego 67%, a dla anionu fumarowego 97%.

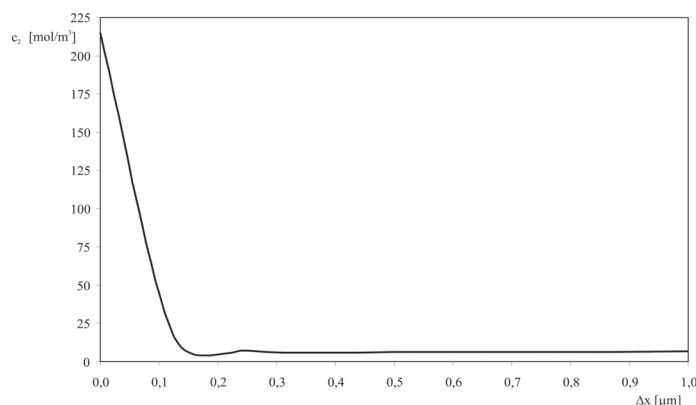
Wnioski

Do obliczenia stopnia retencji jonów w pojedynczym roztworze elektrolitu wykorzystano równanie Nernsta-Plancka.

Stopień zatrzymania uzyskany dzięki symulacji nie odbiega znacznie od wartości uzyskanej na drodze doświadczalnej (95%). Na etapie mo-



Rys. 1. Rozkład stężenia kationu amonowego wzdłuż grubości warstwy aktywnej membrany



Rys. 2. Rozkład stężenia anionu fumarowego wzdłuż grubości warstwy aktywnej membrany

delowania błąd wynoszący około 3% wydaje się być względnie małym błędem.

Ponadto w przypadku substancji organicznej, której promień jonu jest o dwa rzędy mniejszy od promienia pora zastosowanej membrany można się spodziewać, że retencja będzie minimalna.

Okazało się, że model Nernsta-Plancka uwzględniając ładunki jonów oraz potencjał elektryczny membrany dobrze opisuje efekty działania sił elektrostatycznych, co potwierdziła uzyskana bardzo wysoka retencja.

LITERATURA

- Bellona C., Drews J.E., Xu P., Amy G., 2004. Factor affecting rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review. *Water Research*, **38**, 2795-2809. DOI: 10.1016/j.waters.2004.03.034
- Bowen W.R., Welfoot J.S., 2002. Predictive modelling of nanofiltration: membrane specification and process optimisation. *Desalination*, **147**, 197-203. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00534-9
- Bowen W.R., Mukhtar H., 1996. Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **112**, 263-274. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00302-9
- Deon S., Dutournie P., Bourseau P., 2007. Modeling nanofiltration with Nernst-Planck approach and polarization layer. *AIChE J.*, **53**, 1952-1969. DOI: 10.1002/aic.11207
- Deon S., Escoda A., Fievet P., Dutournie P., Bourseau P., 2012. How to use a multi-ionic transport model to fully predict rejection of mineral salts by nanofiltration membranes. *Chem. Eng. J.*, **189-190**, 24-31. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.014
- Fadaei F., Shirazian S., Ashrafizadeh S. N., 2011. Mass transfer modeling of ion transport through nanoporous media. *Desalination*, **281**, 325-333. DOI: 10.1016/j.desal.2011.08.025
- Geraldes V., Brites Alves A.M., 2008. Computer program for simulation of mass transport in nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, **321**, 172-182. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.04.054
- Moresi M., Ceccantoni B., Lo Presti S., 2002. Modelling of ammonium fumarate recovery from model solutions by nanofiltration and reverse osmosis. *J. Membr. Sci.*, **209**, 405-420. DOI: 10.1016/S0376-7388(02)00330-7
- Riscaldati E., Moresi M., Federici F., Petruccioli M., 2000. Direct ammonium fumarate production by *Rhizopus Arrhizus* under phosphorus limitation. *Bio-tech. Letters*, **22**, 1043-1074. DOI: 10.1023/A:1005621311898
- Tang C.Y., Kwon Y.-N., Leckie J.O., 2009. Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. II. Membrane physicochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers. *Desalination*, **242**, 168-182. DOI: 10.1016/j.desal.2008.04.004
- Tsuru T., Nakao S.-I., Kimura S., 1991. Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, nr 4, 511-517. DOI: 10.1252/jcej.24.511
- Van der Bruggen B., Schaep J., Wilms D., Vandecasteele C., 2000. A comparison of models to describe the maximal retention of organic molecules in nanofiltration. *Sep. Sci. Technol.*, **35**, nr 2, 169-182. DOI: 10.1081/SS-100100150
- Vandezande P., Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., 2008. Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 365-405. DOI: 10.1039/b610848m

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Politechniki Poznańskiej 03/32/DS-PB/0442.