

Daniela SZANIAWSKA, Mateusz KUCA

e-mail: daniela.szaniawska@zut.edu.pl

Zakład Zoologii Wód, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Fouling membran ceramicznych w procesie ultrafiltracji roztworów białka i chlorku sodu

Wstęp

Ciśnieniowe procesy membranowe z zastosowaniem membran nieorganicznych są coraz szerzej stosowane do oczyszczania odpadowych strumieni wodnych powstających w zakładach przemysłu spożywczego w celu zawrócenia do procesu technologicznego oraz odzysku cennych składników.

Membrany ceramiczne, ze względu na właściwości tj. odporność na wysokie temperatury, chemikalia i pH mogą być stosowane w przemyśle spożywczym, gdzie konieczna jest sterylizacja urządzeń w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności. Ponadto, są to membrany charakteryzujące się wysoką przepuszczalnością hydrauliczną, co powoduje, że są odpowiednie do separacji zawiesin o dużym potencjale *foulingowym*, do których należą roztwory zawierające białka.

Fouling membranowy jest złożonym zjawiskiem, powodowanym przez fizyczne i/lub chemiczne oddziaływania pomiędzy powierzchnią membrany a składnikami cieczy poddawanych filtracji membranowej. Zwiększa opór hydrauliczny przepływu przez membranę, co powoduje zmniejszenie szybkości filtracji oraz żywotności modułów membranowych, przyczyniając się do zwiększenia kosztów ruchomych instalacji membranowych pracujących w przemyśle.

W literaturze istnieje wiele prac poświęconych *foulingowi* membran organicznych, a także nieorganicznych, w których zjawisko *foulingu* analizowane jest z zastosowaniem modelu oporów szeregowych [1–5]. Natomiast badania nt. *foulingu* w układach zawierających zarówno białka jak i sole nieorganiczne w wysokim stężeniu są fragmentaryczne.

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu ultrafiltracji modelowych roztworów białka, BSA oraz chlorku sodu, a także odpadowej solanki pochodzącej z zakładu przetwórstwa ryb, której głównym składnikiem są białka, B i produktu hydrolizy białka, PHB. Analizie poddano *fouling* membranowy ograniczający wydajność procesu ultrafiltracji w obu układach, modelowym i rzeczywistym.

Badania doświadczalne procesu ultrafiltracji modelowych i przemysłowych solanek

W badaniach stosowano komercyjną membranę ceramiczną, α -Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂, której charakterystykę przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Charakterystyka stosowanej membrany ceramicznej

UF (granica rozdziału)	150 kDa
Liczba kanałów	23
Średnica hydrauliczna kanału membrany	3,5 mm
Długość	1178 mm
Powierzchnia membrany	0,35 m ²
Ciśnienie robocze	max. 1 MPa
Odporność chemiczna	pH 0-14
Przepuszczalność membrany dla wody	1,3·10 ⁻⁵ m ³ /m ² ·s·MPa
Temperatura procesu	<350°C
Sterylizacja parą	121°C – 30 min
Sterylizacja oksydacyjna	tak
Odporność na rozpuszczalniki	tak

Testy ultrafiltracyjne wykonano z zastosowaniem instalacji ćwierćtechnicznej z modułem jednorurowym opisanej w publikacji [6].

W przypadku UF solanek przemysłowych stosowano filtrację wstępną na filtrach workowych w celu usunięcia substancji stałych i tłuszczu. Jako nadawę stosowano roztwory modelowe BSA i NaCl (I) oraz solankę z przetwórstwa śledzi (II) (tab. 2). Badania wykonano w stałej temperaturze, 20°C oraz stałej prędkości liniowej nadawy nad powierzchnią membrany, 4 m/s. Analizowano wpływ ciśnienia transmembranowego, TMP, w zakresie 0,10–0,20 MPa na spadek objętościowego strumienia permeatu, J_v [m³/m²s] w czasie.

Tab. 2. Charakterystyka roztworów poddawanych ultrafiltracji

Nadawa	Zawartość białka	Zawartość NaCl	pH
I	1 g BSA/dm ³	0–150 g/dm ³	5,6
II	15–30 g/dm ³	100–200 g/dm ³	5,4–5,8

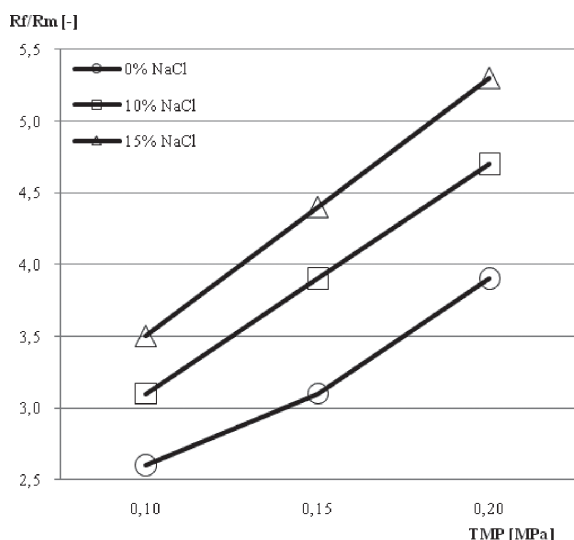
Dyskusja wyników

W procesach membranowych obserwowany jest spadek objętościowego strumienia permeatu, J_v [m³/m²s] w czasie spowodowany zjawiskiem *foulingu* przez substancje zawarte w roztworach poddawanych separacji. Do analizy tego zjawiska najczęściej stosowany jest model oporów szeregowych, zgodnie z którym całkowity opór transportu masy w układzie membranowym, R_t jest sumą dwóch oporów składowych, oporu spowodowanego *foulingiem*, R_f oraz oporu transportu masy przez warstwę aktywną membrany, R_m . Za *fouling* membranowy odpowiedzialne są: polaryzacja stężeniowa, adsorpcja składników nadawy wewnątrz struktury porowatej membrany, blokowanie porów oraz tworzenie się warstwy żelowej na powierzchni membrany [1]. *Fouling* membranowy jest odwracalny, jeśli może być usunięty poprzez zmianę parametrów operacyjnych lub w wyniku mycia membrany wodą. Natomiast *fouling* nieodwracalny wymaga zastosowania mycia chemicznego. W przypadku badanych membran ceramicznych, procedura mycia chemicznego składała się z mycia zasadowego (2% NaOH) i kwaśnego (0,5% HNO₃) oraz płukania wodą do zobojętnienia. Spadek J_v spowodowany polaryzacją stężeniową jest odwracalny, a tworzeniem się warstwy żelowej, najczęściej nieodwracalny. *Fouling* spowodowany adsorpcją składników i/lub blokowaniem porów jest najczęściej nieodwracalny. Chociaż *fouling* spowodowany blokowaniem porów może być częściowo odwracalny.

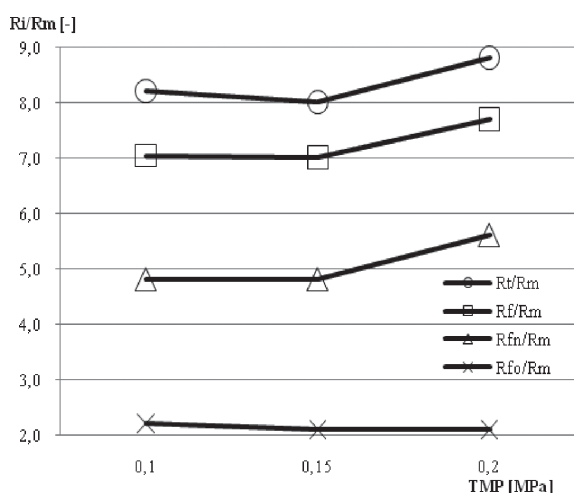
W związku z powyższym, analizę *foulingu* w badanych układach, modelowym i rzeczywistym, wykonano z zastosowaniem dwóch składowych oporów *foulingu*, *foulingu* odwracalnego, R_{fo} i nieodwracalnego, R_{fn} ($R_f = R_{fo} + R_{fn}$).

Dyskusję wyników przeprowadzono w oparciu o znormalizowane opory transportu masy, R_f/R_m , odniesione do oporu warstwy aktywnej membrany, R_m . Wartość oporu $R_m = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ obliczono za pomocą równania *Darcy'ego* z zastosowaniem przepuszczalności membrany dla wody (tab. 1). Wartości oporów R_f [m⁻¹] obliczono z zastosowaniem modelu oporów szeregowych i doświadczalnych wartości objętościowego strumienia permeatu J_v [m³/m²s] uzyskanych w warunkach pseudoustalonych w testach UF solanek ($R_m + R_f$) oraz wody dejonizowanej przez membranę nieoczyszczoną po procesie UF solanek ($R_m + R_{fn}$).

Uzyskane dane przedstawiono w postaci zależności oporów znormalizowanych od ciśnienia transmembranowego na rys. 1 i 2, odpowiednio dla procesu UF roztworów modelowych białka i soli oraz solanki przemysłowej.



Rys. 1. Wpływ TMP i zawartości NaCl w nadawie na R_f/R_m w układzie modelowym; $t = 20^\circ\text{C}$; $u = 4 \text{ m/s}$ $\text{pH} = 5,6$



Rys. 2. Wpływ TMP na znormalizowane opory transportu masy w procesie UF solanek przemysłowych; zawartość NaCl w nadawie $100\text{--}200 \text{ g/dm}^3$; $t = 20^\circ\text{C}$; $u = 4 \text{ m/s}$ $\text{pH} = 5,4\text{--}5,8$

Jak wynika z rys. 1 i 2 znormalizowane wartości oporu *foulingu*, R_f/R_m , w obu badanych układach są wyraźnie większe od 1 i wynoszą, odpowiednio 3,5–5,3 oraz 7,0–7,8 dla roztworu modelowego o zawartości soli 150 g/dm^3 i solanki przemysłowej o zawartości soli w zakresie $100\text{--}200 \text{ g/dm}^3$, co świadczy o tym, że transport masy w badanym układzie kontrolowany jest przez *fouling* membranowy.

W procesie UF modelowych solanek zaobserwowano wzrost *foulingu* membranowego wraz ze wzrostem stężenia soli w nadawie, jak i wzrostem ciśnienia transmembranowego, w badanym zakresie parametrów operacyjnych (Rys. 1). Właściwości *foulingowe* białka BSA o masie cząsteczkowej 69 kDa i punkcie izoelektrycznym, $\text{pI} = 4,9$, które jest jednocześnie kwasem i zasadą, zależą od wielu czynników. We wcześniejszych badaniach wykazano, że w układzie bez chlorku sodu *fouling* membranowy zależy głównie od pH , a w mniejszym stopniu od TMP, odpowiednio w zakresie $4,8\text{--}9,0$ oraz $0,05\text{--}0,20 \text{ MPa}$. Natomiast, ze wzrostem stężenia soli z 0 na 10% *fouling* membranowy rośnie, przy czym wpływ zarówno pH jak i TMP jest mniejszy. Zaobserwowano również, że ze wzrostem stężenia soli wzrost pH powyżej $6,8$ nie zmniejsza wyraźnie *foulingu* [6, 7]. W warunkach przeprowadzonych doświadczeń w układzie modelowym, przy $\text{pH} = 5,6$ (powyżej pktu izoelektrycznego BSA) cząsteczki BSA mają ładunek ujemny. W tych samych warunkach, membrana ceramiczna, dla której punkt zerowego ładunku wynosi $\text{PZŁ} = 6,9$ ma ładunek dodatni [8]. W związku z tym wzrost oporu *foulingu* obserwowany w procesie ultrafiltracji solanek

modelowych wraz ze wzrostem stężenia NaCl w nadawie można powiązać z oddziaływaniami pomiędzy membraną, cząsteczkami białka i jonami chlorku sodu. Obecność w nadawie kationów sodowych i anionów chlorkowych utrudnia agregację cząsteczek białka i redukuje adsorpcję białka na powierzchni membrany, co powoduje zwiększenie udziału zjawiska blokowania porów membrany oraz wzrost R_f , w tym głównie wzrost oporu spowodowanego *foulingiem* nieodwracalnym. W procesie UF solanek modelowych opór R_f rośnie również ze wzrostem ciśnienia transmembranowego, co może być spowodowane kompresją warstwy żelowej na powierzchni membrany.

W układzie z solankami przemysłowymi przeprowadzono badania umożliwiające ocenę udziału *foulingu* odwracalnego, reprezentowanego przez opór R_{fo} i nieodwracalnego, scharakteryzowanego za pomocą oporu, R_{fn} w *foulingu* membranowym, R_f . Otrzymane wyniki upoważniają do stwierdzenia, że główny udział w *foulingu* całkowitym ma *fouling* nieodwracalny, R_{fn} , co może być spowodowane zarówno odkładaniem się warstwy żelowej na powierzchni membrany jak i blokowaniem porów membrany. Ponadto, wyraźny wzrost R_{fn} zaobserwowano przy wzroście TMP z $0,15$ do $0,20 \text{ MPa}$ (Rys. 2).

Z porównania wartości znormalizowanego oporu *foulingu* R_f/R_m uzyskanych w układzie modelowym i rzeczywistym wynika, że *fouling* badanej membrany ceramicznej w testach z solankami przemysłowymi jest większy, wzrasta w zakresie z $3,5\text{--}5,3$ do ponad $7,0$, odpowiednio dla procesu UF roztworów modelowych i przemysłowych solanek (Rys. 1, 2). Jest to spowodowane zarówno większą zawartością białka w solance przemysłowej, jak i obecnością produktów hydrolizy białka (peptydy i aminokwasy) o mniejszych masach molowych blokujących pory membrany o *cut-off* większym od masy molowej tych cząsteczek.

Wnioski

Wyniki badań doświadczalnych oraz ich analiza z zastosowaniem modelu oporów szeregowych charakteryzują jakościowo i ilościowo zjawisko *foulingu* membrany ceramicznej $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ o *cut-off* 150 kDa w procesie ultrafiltracji solanek modelowych i przemysłowych, zawierających białka, produkty hydrolizy białka oraz chlorek sodu.

Uzyskane wyniki i przeprowadzona analiza wykazały, że w badanym procesie ultrafiltracji wymiana masy kontrolowana jest przez układ warstwa przymembranowa – membrana i zależy od zawartości NaCl oraz ciśnienia transmembranowego, a główny udział w *foulingu* membranowym ma *fouling* nieodwracalny, spowodowany tworzeniem się warstwy żelowej na powierzchni membrany oraz blokowaniem porów membrany.

Wzrost stężenia chlorku sodu zmniejsza wpływ pH na *fouling* membranowy poprzez neutralizujące działanie dodatnio i ujemnie naładowanych jonów oddziałujących zarówno z ładunkiem białka jak i produktów hydrolizy białka oraz ładunkiem membrany.

Uzyskane wyniki umożliwiają określenie zakresu badanych parametrów operacyjnych, ciśnienia transmembranowego i pH do praktycznego zastosowania membran w technologii regeneracji solanki, odpowiednio $\text{TMP} = 0,15 \text{ MPa}$ oraz pH w zakresie $5,4\text{--}5,8$, charakterystycznym dla użytej solanki powstającej w przetwórstwie ryb.

LITERATURA

- [1] B. Tansel, W.Y.Bao, I.N. Tansel: Desalination **129** (2000).
- [2] Ch. Ferii, L. Gzara, M.Dahbi: Desalination **244** (2009).
- [3] S. Nataraj, R. Schomacker, M. Kraule, I.M. Mishra, A. Drews: Journal of Membrane Science **308** (2008).
- [4] Ch. Das, S. DasGupta, S. De: Desalination **216** (2007).
- [5] M. Li, Y. Zhao, S. Zhou, W. Xing, F.S. Wong: Journal of Membrane Sciences **299** (2007).
- [6] M. Kuca, D. Szaniawska: Desalination **241**, 1-3, 227 (2009).
- [7] M. Kuca, D. Szaniawska: Inż. Ap. Chem., **48**, nr 5, 60 (2009).
- [8] E.J. Casa, A. Guadix, R. Inanez, E.M. Guadix: Biochem. Eng. J., **33** (2007).