

LIDIA ZANDER
ZBIGNIEW ŚMIETANA
ZYGMUNT ZANDER
PAWEŁ BANASZCZYK

Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Opory permeacji w procesach odzysku wody za pomocą membran rurkowych

Wprowadzenie

Duże zużycie wody stosowanej w przemyśle mleczarskim w operacjach mycia instalacji procesowych sprawia, że coraz większe zainteresowanie budzą techniki membranowe stwarzające możliwość odzyskiwania wody poprodukcyjnej w celu jej powtórnego wykorzystania. Działania w tym kierunku podejmowane są w różnych branżach przemysłu. Do wstępnego usuwania składników niepożądanych lub odzysku substancji wartościowych (np. białek) często wykorzystuje się procesy mikro- i ultrafiltracji [1–4], podczas gdy wysokie wymagania jakościowe wody wtórnej może zapewnić tylko proces odwróconej osmozy [5].

Część eksperymentalna

Otrzymywaną w warunkach przemysłowych wodę po płukaniu urządzeń procesowych w zakładzie mleczarskim poddawano separacji w procesach ultra- (UF) i nanofiltracji (NF) na stanowisku pilotowym przedstawionym w pracy [6]. Stosowano membrany rurkowe polskiej produkcji typu FPA20 (UF) i AFC30 (NF) o zdolności rozdzielczej odpowiednio 200 kDa i 75% CaCl₂, umieszczone w szeregowym module ciśnieniowym typu B1 [6]. Procesy separacji prowadzono w trybie okresowym, tzn. z zawracaniem koncentratu do zbiornika zasilającego. W celu otrzymania informacji o zmianach szybkości i oporu permeacji w odstępach 2÷5-minutowych metodą wagową określano ilość permeatu otrzymywaną w czasie procesu rozdziału. Skład chemiczny cieczy poddawanych separacji oraz produktów rozdziału analizowano standardowymi metodami, stosowanymi w przemyśle mleczarskim.

Wyniki i ich analiza

Warunki prowadzenia procesów rozdziału podano w tabl. 1. Pomimo przeszło dwukrotnie większego ciśnienia transmembrańowego szybkość permeacji w procesie nanofiltracji była zdecydowanie mniejsza niż w procesie ultrafiltracji (Tabl. 1). Konsekwencją różnej zdolności rozdzielczej membran była różnica w składzie chemicznym permeatu otrzymywanego w obu rodzajach procesu (Tabl. 2). Zmiany składu surowca poddawanego rozdziałowi odzwierciedlały rzeczywistość zmienność tego rodzaju wody poprocesowej występującej w warunkach przemysłowych. Permeat otrzymywany w procesie nanofiltracji był klarowny i praktycznie nie zawierał substancji organicznych – śladową zawartość związków azotowych w permeacie należy przypisać obecności tzw. azotu niebiałkowego. Permeat po procesie ultrafiltracji zawierał jednak sub-

stancje pochodzenia organicznego, co świadczy o konieczności poddania takiego medium ponownej separacji np. z wykorzystaniem membran do odwróconej osmozy. Wynika stąd, że proces UF może być stosowany w praktyce tylko jako wstępna operacja pozwalająca na odzyskiwanie z popłuczyn substancji wielkomolekularnych, podobnie jak w innych gałęziach przemysłu [2, 3].

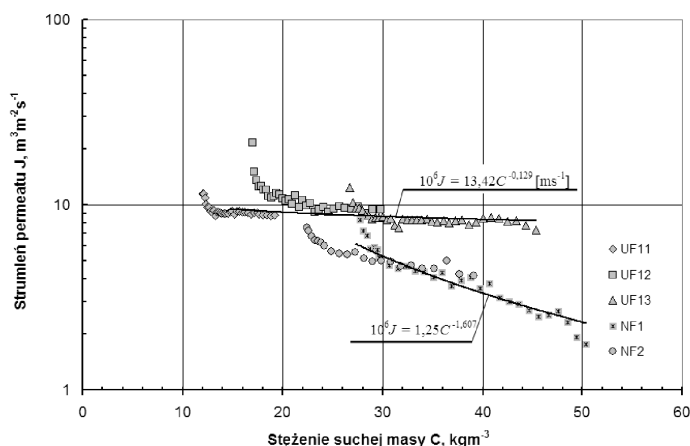
Tablica 1
Warunki prowadzenia procesów separacji wody poprocesowej

Proces	Ciśnienie ΔP_{TMP} [MPa]	Prędkość liniowa u [ms ⁻¹]	Średni strumień permeatu J [ms ⁻¹]	Średni opór permeacji R [m ⁻¹]
UF11	0,60	2,18	9,32·10 ⁻⁶	6,49·10 ¹⁰
UF12	0,61	2,18	11,0·10 ⁻⁶	5,74·10 ¹⁰
UF13	0,61	2,18	8,59·10 ⁻⁶	7,17·10 ¹⁰
NF01	1,29	1,63	4,15·10 ⁻⁶	3,68·10 ¹⁴
NF02	1,27	1,63	5,47·10 ⁻⁶	2,44·10 ¹⁴

W czasie każdego eksperymentu występował wyraźny spadek jednostkowego strumienia permeatu J definiowanego wyrażeniem

$$J = \frac{dV}{A dt} \quad (1)$$

Odbiór permeatu prowadził do wzrostu koncentracji C składników w strumieniu zasilającym, co przekładało się na wzrost oporu i spadek szybkości procesu. Zmiany szybkości procesu rozdziału w zależności od chwilowych wartości stężeń



Rys. 1. Zmiany szybkości permeacji w zależności od koncentracji suchej masy w nadawie w procesach ultrafiltracji (UF) i nanofiltracji (NF) wody poprocesowej

Tablica 2
Skład chemiczny surowca i produktów rozdziału w procesach ultra- oraz nanofiltracji

Proces	Strumień	Koncentracja składnika C [kgm ⁻³]				
		azot ogółem	tłuszcz	laktoza	popiół	sucha masa
UF11	Surowiec	0,41	1,0	4,0	1,2	12,0
	Permeat	0,02	<0,1	2,0	1,0	4,0
	Koncentrat	0,75	5,0	4,0	<0,1	16,0
UF12	Surowiec	0,38	1,0	14,0	1,0	17,0
	Permeat	0,06	<0,1	8,0	1,0	8,0
	Koncentrat	0,95	4,0	10,0	1,0	24,0
UF13	Surowiec	0,66	2,0	15,0	1,0	26,0
	Permeat	0,09	<0,1	13,0	1,0	13,0
	Koncentrat	1,82	8,0	20,0	1,0	46,0
NF01	Surowiec	0,57	2,2	11,0	1,5	20,5
	Permeat	0,03	0,0	0,0	0,5	0,5
	Koncentrat	1,47	6,0	30,0	2,8	50,3
NF02	Surowiec	0,63	2,4	15,0	2,0	25,6
	Permeat	0,06	0,0	0,0	0,7	1,6
	Koncentrat	18,5	8,0	48,0	4,0	76,2

nia składników suchej masy nadawy C zilustrowano na rys. 1. W początkowej fazie doświadczenia spadek wielkości J był gwałtowny, po czym następowała tendencja do ustalania się równowagowej wartości strumienia permeatu. Koncentracja suchej masy w nadawie miała jednak decydujący wpływ na wielkość strumienia równowagowego, co jest zgodne z obserwacjami innych autorów [7].

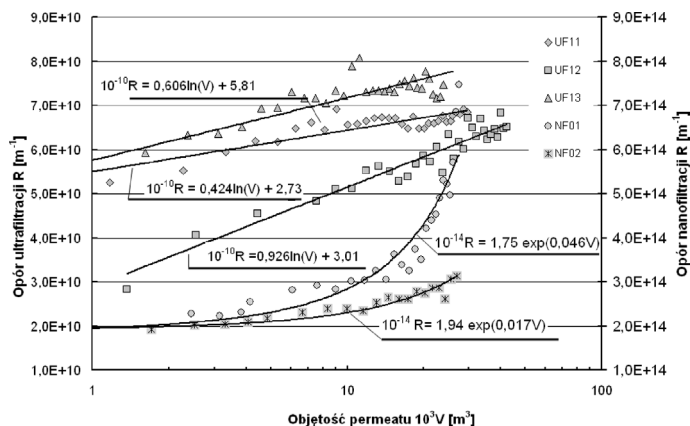
Szybkość zmian strumienia J ze wzrostem stężenia składników suchej masy w procesach NF była istotnie większa niż w procesach UF. Znajduje to odzwierciedlenie w wartościach parametrów równań regresji podanych na rys. 1. Przyczyną tych różnic były najprawdopodobniej różne mechanizmy depozycji cząstek nadawy na powierzchni membrany i blokowania porów [8]. Podstawą do tego przypuszczenia jest przebieg zmian oporu procesu R w funkcji objętości odebranego permeatu, przy czym wielkość R powiązana jest ze strumieniem permeatu równaniem

$$R = \frac{\Delta P_{TMP}}{\eta J} \quad (2)$$

Wielkości oporów permeacji na stanowisku doświadczalnym wyposażonym w membrany rurkowe były porównywalne z wynikami analizy pracy urządzeń przemysłowych z modułami spiralnie zwiżanymi zarówno w procesach ultrafiltracji [9], jak i nanofiltracji we wcześniejszych eksperymentach [6]. Jakość wody odzyskiwanej po procesie nanofiltracji może być wystarczająca do jej powtórnego wykorzystania do mycia np. posadzek lub pojazdów, ale gwałtowny wzrost oporu w procesie NF (Rys. 2) wskazuje jednak na potrzebę prowadzenia dalszych badań w celu optymalizacji warunków procesu rozdziału.

Podsumowanie

Szybkie zmiany strumienia permeatu w początkowym stadium procesów ultrafiltracji wskazują na potrzebę określenia



Rys. 2. Zmiany oporu permeacji w funkcji objętości permeatu

krytycznej wielkości strumienia i prowadzenie procesu przy niższym ciśnieniu na dopływie do jednostki membranowej tak, aby podczas pracy stacji w warunkach przemysłowych strumień permeatu był mniejszy od wielkości krytycznej [10].

W procesach nanofiltracji ze wzrostem stężenia składników suchej masy mleka w strumieniu zasilającym wystąpiły istotne różnice tempa wzrostu oporu permeacji. Może to mieć związek z różnymi mechanizmami blokowania porów membrany i różnicami w fizykochemicznych charakterystykach strumienia zasilającego. Czynniki te wskazują na potrzebę prowadzenia dalszych badań w kierunku identyfikacji mechanizmów *foulingu* i określenia powiązań ze składem oraz właściwościami strumienia zasilającego. W szczególności dotyczy to wartości pH, której w przedstawionych eksperymentach nie korygowano oraz sporządzenia charakterystyk rozkładów wielkości cząstek w nadawie.

Oznaczenia

- A – powierzchnia membrany, [m²]
- C – stężenie objętościowe, [kgm⁻³]
- ΔP_{TMP} – ciśnienie transmembranowe, [Pa]
- J – jednostkowy strumień permeatu, [ms⁻¹]
- η – lepkość dynamiczna permeatu, [Pas]
- R – opór permeacji, [m⁻¹]
- V – objętość permeatu, [m³]
- τ – czas, [s]
- u – prędkość liniowa, [ms⁻¹]

LITERATURA

1. R.Y. Avula, H.M. Nelson, R. K. Singh: Inn. Food Sci. and Em. Tech. **10**, nr 1, 1 (2009).
2. J.M. Arnal, M.C. León, J.M. Gonzalez, A. Santafé, D. Sanz, J. Tena: Desalination **221**, nr 1-3, 405 (2008).
3. G. Capar, S.S. Aygun, M.R. Gecit: J. Membr. Sci. **325**, nr 2, 920 (2008).
4. X. Bernat, A. Fortuny, F. Stüber, C. Bengoa, A. Fabregat, J. Font: Desalination **221**, nr 1-3, 413 (2008).
5. Z. Zander, J. Dąbrowski, L. Zander: Inż. Ap. Chem. **45**, nr 4s, 154 (2006).
6. L. Zander, Z. Śmietana, Z. Zander, P. Banaszczuk: Inż. Ap. Chem. **47**, nr 6, 51 (2008).
7. C. Williams, R. Wakeman: Membrane Technology **124**, 4 (2000).
8. H.K. Vyas, A.J. Mawson, R.J. Bennett, A.D. Marshall: J. Membr. Sci. **176**, nr 1, 113 (2000).
9. L. Zander, Z. Zander: Engineering & Food at ICEF7 (R. Jowitt ed.), Academic Press, Sheffield, p.L21, 1997.
10. P. Bacchin: J. Membr. Sci. **228**, nr 2, 237 (2004).