

Marek GRYTA¹

ZATĘŻANIE ROZTWORÓW TECHNIKĄ DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Streszczenie. Do zatężania roztworów zastosowano technikę bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej. Omówiono wpływ parametrów procesu (prędkość przepływu, temperatura i stężenie nadawy) na wydajność procesu i zjawisko powstawania osadów na membranach - fouling.

SOLUTIONS CONCENTRATION BY MEMBRANE DISTILLATION

Summary. Direct-contact membrane distillation was used for concentration of solutions. The influence of process parameters (flow rate, temperature and concentration of the feed) on permeate flux and fouling phenomenon has been discussed.

1. Wprowadzenie

Zatężanie roztworów jest jedną z podstawowych operacji technologicznych. Tradycyjnie prowadzi się je metodami termicznymi (wyparnymi) odparowując z roztworu rozpuszczalnik, najczęściej wodę [1]. Koszty tak prowadzonej operacji wzrastają wraz ze stopniem rozcieńczenia surowca. Znaczne zmniejszenie kosztów uzyskano łącząc metody wyparne ze wstępnym zatężaniem za pomocą procesów membranowych, takich jak ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO) [1,2]. Zatężanie roztworów można prowadzić również techniką elektrodializy (ED) [3]. Wysokie koszty stosowanych metod zatężania oraz związane z nimi problemy operacyjne, jak tworzenie się osadów na powierzchniach wymiany masy

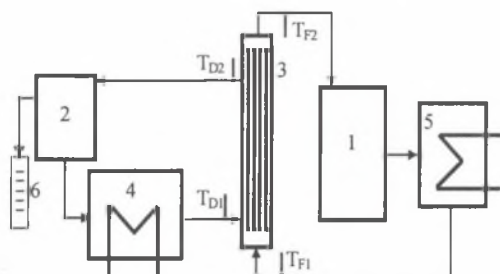
¹ Politechnika Szczecińska, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,
e-mail: margryta@mailbox.tuniv.szczecin.pl

i ciepła, powodują poszukiwania nowych rozwiązań. Należy do nich proces destylacji membranowej (MD).

Proces MD najczęściej jest realizowany w wariantcie bezpośredniej kontaktowej MD (DCMD), w którym lotne składniki zatężonego roztworu odparowują przez wypełnione fazą gazową pory hydrofobowej membrany, a następnie kondensują w strumieniu zimnego destylatu przepływającego po drugiej stronie membrany [4, 5]. Proces MD wymaga dostarczenia energii na odparowanie, ale zastosowanie go przy przerobieniu niewielkich ilości surowca (do 45 ton/h) jest tańsze w porównaniu z metodami wyparnymi [6]. Mechanizm rozdziału w MD wynika z ustalającej się równowagi ciecz/para nad roztworami rozdzielonymi membraną. Skład przepływającego przez membranę permeatu zależy od prężności cząstkowych poszczególnych składników nadawy. W przypadku roztworów substancji nielotnych (jak NaCl) przez membranę przepływa jedynie para wodna [4-6]. Gdy w nadawie oprócz wody występuje więcej składników lotnych (np. HCl, EtOH), wszystkie one pojawiają się w destylacie zbieranym po drugiej stronie membrany, w ilościach zależnych od wartości współczynników lotności poszczególnych składników roztworu zasilającego [5, 7].

2. Metodyka pomiarów

Badania procesu DCMD prowadzono w instalacji schematycznie przedstawionej na rys.1.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej. 1,2 - zbiornik nadawy i destylatu, 3 - moduł MD, 4,5 - wymienniki ciepła, 6 - cylinder miarowy, T - termometr

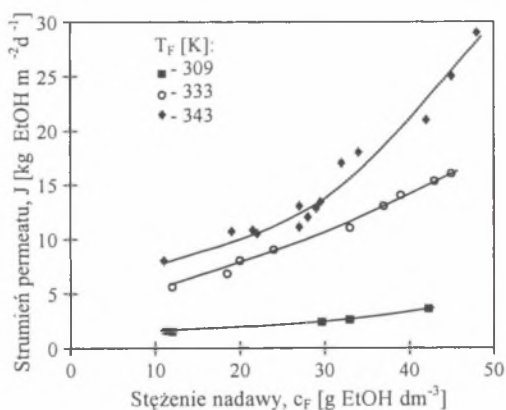
Fig. 1. Experimental set up. 1,2 - feed and distillate tank, 3 - MD module, 4,5 - heat exchangers, 6 - measuring cylinder, T - thermometer

Do budowy modułów zastosowano polipropylenowe membrany kapilarne o średnicy wewnętrznej 1,8 mm i średnim rozmiarze porów 0,2 μm (Accurel PP S6/2, ENKA AG). Prowadzono zatężanie czystych, jak i wieloskładnikowych roztworów soli, kwasów i etanolu. Temperaturę strumieni mierzono termometrami ($\pm 0,1$ K), a prędkość przepływu wzdłuż po-

wierzchni membrany obliczano znając objętość tłoczona. Do badania morfologii i składu tworzących się na membranach osadów wykorzystano mikroskopię skaningową (SEM) połączoną z mikroanalizą rentgenowską - spektrometr dyspersji energii (EDS). Badania składu osadów prowadzono również metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR-DRS).

3. Omówienie wyników

Proces MD można prowadzić w niskich temperaturach, co pozwala zatężyć substancje o małej odporności termicznej. Zatężając roztwór cukru (50 g dm^{-3}) z drożdżami uzyskano w temperaturze 313 K strumień permeatu równy 35 dm^3 w przeliczeniu na 1 m^2 membrany w ciągu doby, który zmniejszył się do $30 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ po uzyskaniu stężenia cukru 150 g dm^{-3} . Drożdże w trakcie procesu zachowały swoją biologiczną aktywność i nie stwierdzono ich osiadania na powierzchni membran. Umożliwiło to zastosowanie MD do jednoczesnego wydzielenia i zatężania etanolu z bioreaktora membranowego i uzyskanie współczynnika wzbogacenia około 2–3 [7]. Wielkość uzyskiwanego strumienia etanolu zależy nie tylko od stężenia nadawy (c_F), ale i od jej temperatury (T_F) – rys.2.

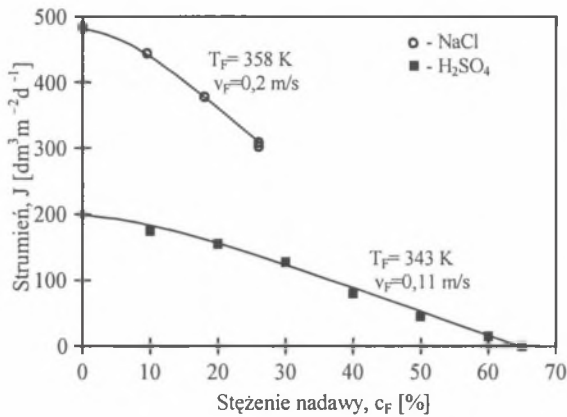


Rys. 2. Wpływ stężenia i temperatury nadawy na strumień permeatu

Fig. 2. The effect of the feed concentration and temperature on the permeate flux

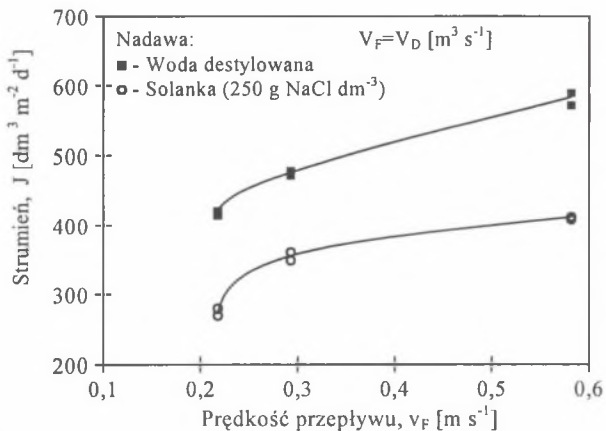
Podczas destylacji membranowej kwasu lotnego (np. HCl) jego zatężony roztwór uzyskuje się zarówno po stronie nadawy, jak i destylatu, ale w układach wielostopniowych zatężony roztwór można rozdzielić na czystą wodę i kwas [4,5]. Proces MD pozwala przekroczyć stężenie azeotropowe kwasu oraz odzyskać go z roztworów odpadowych zawierających także sole [8].

W przypadku zateżazania roztworów nielotnych kwasów i soli stężenie wzrasta jedynie po stronie nadawy, a po stronie destylatu uzyskujemy czystą wodę. Proces zateżazania można prowadzić do momentu uzyskania stężenia nasycenia lub wyrównania się wartości prędkości pary wodnej po stronie nadawy i destylatu, co uzyskano dla 65% H_2SO_4 ($T_F=343\text{ K}$) - rys.3.



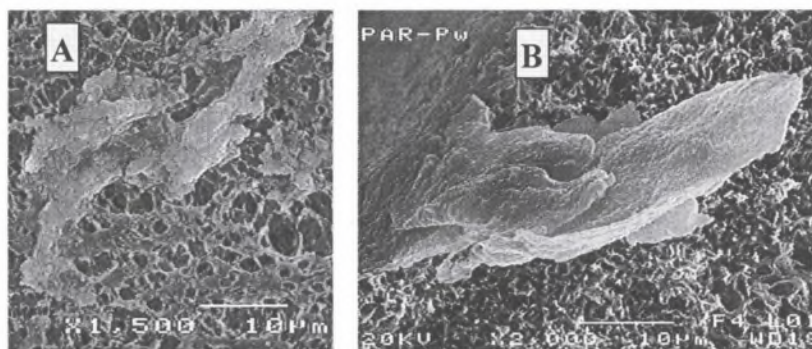
Rys. 3. Przebieg zateżazania roztworu NaCl i H_2SO_4
 Fig. 3. The course of concentration of NaCl and H_2SO_4 solutions

Na wydajność procesu zateżazania duży wpływ ma prędkość przepływu strumieni wzdłuż powierzchni membran. Wraz ze wzrostem prędkości maleje negatywny wpływ polaryzacji stężeniowej i temperaturowej, stąd wzrasta uzyskiwany strumień permeatu – rys.4.



Rys. 4. Wpływ prędkości przepływu na wydajność MD
 Fig. 4. The effect of flow rate on the MD process efficiency

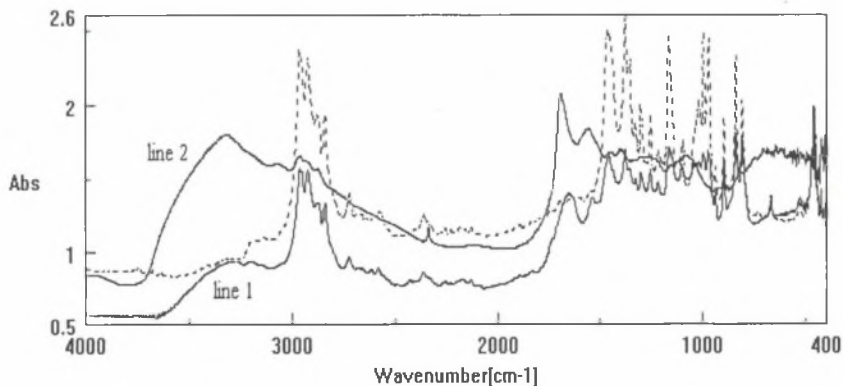
Podczas przepływu roztworu przez moduł stężenie soli w warstwie przymembranowej nie może osiągnąć stężenia nasycenia. Powstające na powierzchni membran kryształki soli przyczyniają się do zwłżenia zajętego przez nie obszaru membrany. Utworzone kryształki mogą także wraść w pory membrany niszcząc jej strukturę - rys.5.



Rys. 5. Kryształizacja soli: A - na powierzchni membrany, B - wewnątrz porów
Fig. 5. Salt crystallisation: A - on the membrane surface, B - inside the pores

Analiza składu osadów przedstawionych na rys.5 wykonana metodą SEM-EDS wykazała obecność Cl, Si, Na, Ca, K oraz Fe.

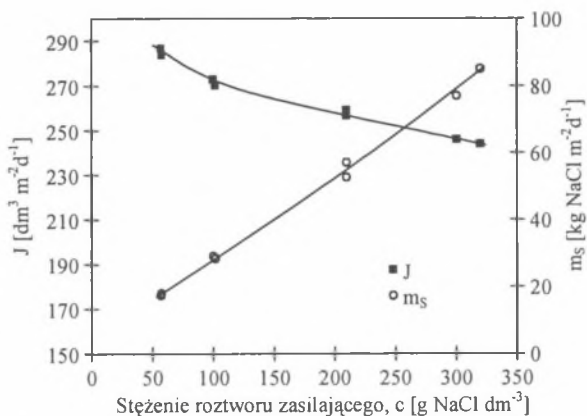
Szybki spadek wydajności procesu zaobserwowano w trakcie zatężania roztworów soli zanieczyszczonych substancjami białkowymi. Obserwacje SEM wykazały obecność na powierzchni membran znacznych ilości osadów. Badania FTIR-DRS potwierdziły, że tworzyły je wytrącone białka – rys.6.



Rys. 6. Badania FTIR: nowa membrana (linia przerywana), membrana z osadem (line 1) i wysuszone białko (line 2) [9]

Fig. 6. FTIR spectra of brand-new membrane (dotted line), fouled membrane (line 1) and dry protein (line 2) [9]

W wielu przypadkach istnieje konieczność uzyskania stężenia roztworu, przy którym sól będzie krystalizowała. Proces taki można prowadzić w instalacji MD, do której dołączono krystalizator. Wytrącanie soli w krystalizatorze zapewnia utrzymanie stanu nienasyconia roztworu podczas jego przepływu przez moduł i proces zatężania można prowadzić w sposób ciągły. Przy względnej stałości wydzielanego z roztworu rozpuszczalnika (strumień permeatu) ilość wydzielanej w krystalizatorze soli (m_s) zależy od stężenia roztworu zasilającego (c) - rys.7.



Rys. 7. Wpływ stężenia roztworu zasilającego na wydajność procesu w układzie DCMD–krystalizator

Fig. 7. Influence of the feeding solution concentration on the efficiency of DCMD–crystalliser integrated system

4. Podsumowanie

Różnorodność możliwości aplikacyjnych sprawia, że destylacja membranowa może zostać zastosowana do zatężania szeregu roztworów. Proces jest szczególnie interesujący, gdy zawodzą stosowane już techniki membranowe. Wdrożenie MD będzie jednak w każdym przypadku wymagało opracowania technologii zatężania, która pozwoli zapobiec występowaniu zjawiska foulingu i zapewni długotrwałą eksploatację modułów MD.

Literatura

1. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
2. Turek M.: Dual-purpose desalination-salt production system, Proc. XVII EMS Summer School "Using Membranes to assist in cleaner processes", Łądek Zdrój, 9–14 IX 2001, s. 259–263.
3. Wiśniewski J., Wiśniewska G., Winnicki T.: Ekonomiczne aspekty odsalania wód metodą elektrodializy odwracalnej, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”, Wisła, 19–21 X 1995, s. 55–61.
4. Gryta M.: Destylacja membranowa - nowe kierunki rozwoju, w: Technologia chemiczna na przełomie wieków, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice 2000, s.765–768.
5. Tomaszewska M., Membrane distillation - examples of applications in technology and environmental protection, Polish J.Envir. Stud., 2000, nr 9, s. 27–36.
6. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A.W.: Odsalanie wody metodą destylacji membranowej, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”, Wisła, 19–21 X 1995, s. 63–76.
7. Gryta M.: Zastosowanie destylacji membranowej w procesach fermentacyjnych, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”, Szczyrk, 21–23 X 1999, t.I, s. 129–134.
8. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A.W.: Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation, Sep. Pur. Technol., 2000, nr. 22–23, s. 591–600.
9. Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A.W., Grzechulska J.: Membrane distillation of NaCl solution containing natural organic matter, J. Membr. Sci. 2001. nr 181, s. 279–287.

Abstract

Direct-Contact MD (Fig.1) can be used for the concentration of various solutions. The MD process may be carried at low temperatures, which enables the concentration of solution containing components exhibiting low thermal resistance. Therefore, the MD allows the removal of volatile components from the fermenting broths. The results shown in Fig.2 indicate, that the ethanol flux (recalculated on 100% alcohol) through the membrane in MD is essentially dependent on the feed temperature and increases along with an increase of ethanol concentration in the solution. In the MD process of HCl solution concentration the permeate is hydrochloric acid with a concentration dependent on the temperature and the feed compo-

sition. This allows the recovery of HCl from spent solutions, and subsequently its concentration. For the solutions containing non-volatile substances (NaCl, H₂SO₄) only water vapour is transferred across the membrane. In this case the concentration process can be carried out to the saturation state of salt or as far as the partial pressure difference existed – Fig.3.

The flow rate of streams over the membrane surface significantly affects the module efficiency, therefore the flow rate below 0.5 m s⁻¹ is not recommended – Fig.4. The permeate flux is also strongly influenced by the stream temperatures, particularly the feed temperature. Thereby, the application of a high temperature of the feed, e.g. 358 K, is advantageous from point of view of the module efficiency.

The solubility of solutes during the solution concentration is very often exceeded which results in the formation of salt deposit onto the membrane surface - Fig.5A. The crystal of salt can penetrate the membrane pores (Fig.5B) which leads to membrane damage. The concentration of NaCl solutions containing protein by membrane distillation results in a severe fouling of the MD membranes. Running the MD process at temperature of 358 K caused the precipitation of proteins contained in the feed, which formed the fouling layer – Fig.6.

The concentration of saturated solutions can be successfully carried out in a continuous mode by application of the crystalliser integrated with the MD installation. The amount of salt separated in the crystalliser was varied in the range of 18–87 kg NaCl m⁻²d⁻¹ and was dependent on the feeding solution concentration as well as on the quantity of water removed from the brine in the MD process – Fig.7.