

Marek BRYJAK<sup>1</sup>, Andrzej KOŁTUNIEWICZ<sup>2</sup>, Wanda MEISSNER<sup>1</sup>

## MEMBRANY POLIMEROWE DO ZAGĘSZCZANIA ZAWIESIN

**Streszczenie.** Praca przedstawia podstawowe założenia oraz wstępne próby laboratoryjne procesu membranowego odparowywania wody z zawiesin drożdży. Do badań wykorzystano kapilarne membrany kationowymienne typu KESD-2 oraz mikrofiltracyjne membrany polipropylenowe typu K1800.

## POLYMER MEMBRANES FOR SUSPENSION CONCENTRATION

**Summary.** The paper describes basic assumptions and some preliminary laboratory trials to launch new membrane process – membrane enhanced drying. Two kinds of polymer membranes were evaluated for this process: cation-exchange membrane of KESD-2 type and microfiltration membrane of K1800 type.

### 1. Wstęp

Rynek membran i procesów membranowych jest jedną z bardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin współczesnej gospodarki. Przyjmuje się [1, 2], że dotychczasowa dynamika wzrostu, osiągająca wartość 8-10% rocznie, będzie się utrzymywała jeszcze przez następne lata. W związku z tym przewidywane jest dalsze uszlachetnianie materiałów membranowych, jak i opracowywanie procesów efektywnie je wykorzystujących. Nadal poszukiwane są sposoby zastosowania membran w operacjach oczyszczania wód umożliwiające redukcję kosztów tego procesu.

W wielu technologiach oczyszczania wód i ścieków powstają znaczne objętości zawiesin wymagające dalszej przeróbki. Proces usuwania z nich wody jest na tyle energochłonny, że

---

<sup>1</sup> Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: bryjak@novell.itn.pwr.wroc.pl

<sup>2</sup> Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Chemicznej, Norwida 4/6, 50-370 Wrocław

jego koszty często uniemożliwiają prowadzenie tej operacji w dużej skali. W przedstawionej pracy podjęto wstępne próby zmierzające do opracowania taniego procesu zateżniania zawieszin, który wykorzystuje zjawisko samoistnego odparowania wody wprost do atmosfery. Intensywność odparowania została w nim zintensyfikowana poprzez zastosowanie membran, ze szczególnym uwzględnieniem membran kapilarnych [3]. Membrany te, prócz zwiększenia powierzchni parowania, posiadają jeszcze jedną dodatnią cechę – są zaporą dla różnych substancji i zatrzymują je w zagęszczanej zawieszynie. Mogą być zatem wykorzystane w tych przypadkach, gdzie zawiesiny mikroorganizmów stosowane są do usuwania zanieczyszczeń.

W miejscu tym budzi się jednak wątpliwość: jakiego typu membrany wybrać, by nie spowodować odparowywania, oraz jak dobrać parametry procesowe, by dodatkowo zintensyfikować ten proces. Rozpatrując dostępne na rynku membrany kapilarne zauważa się, że dostępne są dwa podstawowe typy: lite hydrofilowe oraz porowate hydrofilowe lub hydrofobowe. W przypadku użycia porowatych membran zwilżanych wodą ciecz przedostaje się na zewnętrzną stronę kapilar. W konsekwencji dochodzi do "ucieczki" zanieczyszczeń z układu i do skażenia otoczenia. Zastosowanie porowatych membran hydrofobowych oraz membran litych ogranicza znacznie to zjawisko. Biorąc pod uwagę istniejące już procesy membranowe, transport wody przez membrany lite z równoczesnym jej odparowaniem na zewnętrznej stronie znany jest jako perwaporacja (PV), natomiast odparowanie wody w porach membrany hydrofobowej nosi nazwę destylacji membranowej (MD).

Celem przedstawionego opracowania jest wykazanie możliwości stosowania odparowania membranowego do wstępnej obróbki zawieszin mikroorganizmów. Szczególną uwagę skupiono tutaj na doborze membran oraz określeniu właściwości reologicznych zawieszin drożdży piekarniczych.

### 1.1. Model

Model odparowania membranowego omówiono uprzednio [4, 5]. W miejscu tym należy przypomnieć, że w obliczeniach szybkości parowania z powierzchni membran przyjęto kilka założeń. Po pierwsze, szybkość odparowywania wody z powierzchni jest najwolniejszym etapem jej przenoszenia z fazy ciekłej do gazowej, i to niezależnie od rodzaju membrany. Po drugie, proces prowadzony jest w takich warunkach, że strumień jest mniejszy od strumienia krytycznego (patrz *critical flux model* [6, 7]). W warunkach tych nie dochodzi do zarastania membran. Po trzecie, strumień odparowującej wody opisywany może być za pomocą dwóch typów równań: empirycznego (1) lub kryterialnego (2,3) [8].

$$J = 0,04075u^{0,8}(p_{sat} - p) \quad (1)$$

$$J = 0,622\beta\rho\left(\frac{P_{sat}}{P - P_{sat}} - \frac{P}{P - p}\right) \quad (2)$$

$$Sh = 0.900 Re^{0,50} Sc^{0,33} Gu^{0,135} \quad (3)$$

gdzie  $J$  - strumień masowy wody,  $u$  - szybkość poruszania się powietrza,  $\beta$  - współczynnik wnikania masy,  $\rho$  - gęstość powietrza,  $P$  - ciśnienie powietrza,  $p_{sat}$  - prężność par nasycenia,  $p$  - prężność par.  $Sh$ ,  $Re$ ,  $Sc$  i  $Gu$  to odpowiednie liczby: Sherwooda, Reynoldsa, Schmidta i Guchmana.

## 2. Materiały i metodyka badań

W badaniach użyto kationowymiennych membran przeznaczonych do dializy dyfuzyjnej typu KESD-2 oraz polipropylenowych membran mikroporowatych K1800. Charakterystyki membran przedstawiono w tabeli 1. Membrany dobrano tak, by ich geometrie oraz udziały struktur uczestniczących w transporcie wody były podobne. W przypadku membrany dializacyjnej taką strukturą są obszary zajęte przez polielektrolit, natomiast w membranie porowatej jest to jej wolna przestrzeń.

Tabela 1

Właściwości badanych membran

Membrana	Część membrany* %	Wielkość porów $\mu\text{m}$	Srednica kapilar mm	Producent	Zastosowanie
KESD-2	65	-	1,8	ITOTS PWr	PV [9]
K1800	75	0,4	2,0	AKZO	MD [10]

\* Część membrany uczestnicząca w transporcie wody. Dla membran żelowych – jest ona równoznaczna z pęcznieniem, dla membran porowatych – z porowatością.

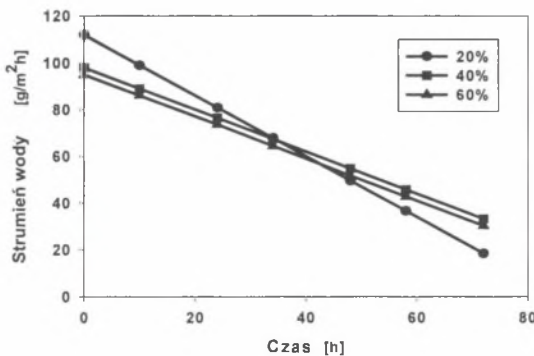
Pomiary strumienia odparowanej wody z zawiesiny drożdży piekarniczych prowadzono w zestawie własnej konstrukcji, w skład którego wchodziła: pompa membranowa G5CBO230 (Prominent, Dozotechnika), moduł kapilarny (trzy membrany o długości 50 cm każda) oraz cylinder pomiarowy. W kapilarach utrzymywano przepływ 0,5 m/s. Pomiary prowadzono w warunkach bezwietrznych, w temperaturze pokojowej przy wilgotności powietrza 60-65%.

Badania reologiczne zawiesin wykonano w reometrze naprężeniowym AR1000-N (TA Instruments) stosując układ współosiowych cylindrów. Badano lepkości zawiesin zawierających od 10 do 90% wagowych drożdży (za 100% przyjęto masę prasowanych drożdży piekarniczych dostępnych handlowo).

### 3. Omówienie wyników

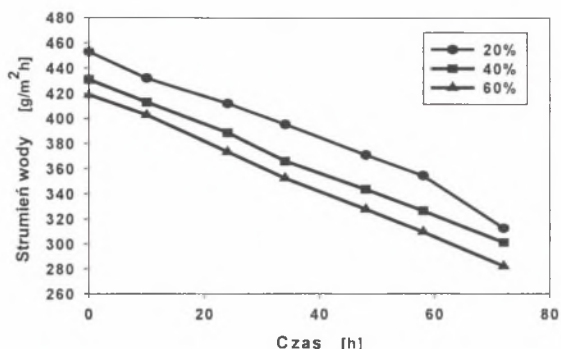
Posługując się omówionymi równaniami, (1) oraz (2, 3), oszacowano masę wody przechodzącą przez membranę w warunkach testowych (25°C, wilgotność 70% oraz prawie statyczne powietrze). Stwierdzono, że przez membrany powinno przenikać około 300 g/m<sup>2</sup>h (równanie empiryczne) lub 400 g/m<sup>2</sup>h (równanie konstytutywne) wody. W celu zweryfikowania obliczonych wartości zmierzono szybkość odparowania wody z 20, 40 i 60% zawiesin drożdży. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Zebrane przebiegi wykazują dwie charakterystyczne cechy. Mimo że membrany dobrano w ten sposób, by udziały elementów transportujących były podobne, to woda odparowuje wolniej przez membrany żelowe niż porowate. Różnica nie jest jednak na tyle duża, by całkowicie odrzucać możliwości stosowania tych pierwszych do zagęszczania zawiesin. Dodatkowym czynnikiem przemawiającym na ich korzyść jest pewność, że przez tego typu membrany nie będą przeniesione szkodliwe substancje. W sytuacjach gdy chodzi jedynie o szybkie zagęszczenie zawiesin, stosowanie hydrofobowych membran porowatych może się okazać korzystne. W tym przypadku szybkość odparowywania wody jest porównywalna (uwzględniając mniejszą niż 70% wilgotność powietrza) z teoretycznymi wartościami obliczonymi na podstawie równań (1) i (2, 3).



Rys. 1. Strumień wody przez membranę KESD-2 (w legendzie podano stężenia drożdży w zawieszynie)

Fig. 1. Water flux through KESD-2 membrane (yeast concentration in the legend)



Rys. 2. Strumień wody przez membranę K1800 (w legendzie podano stężenia drożdży w zawieszynie)

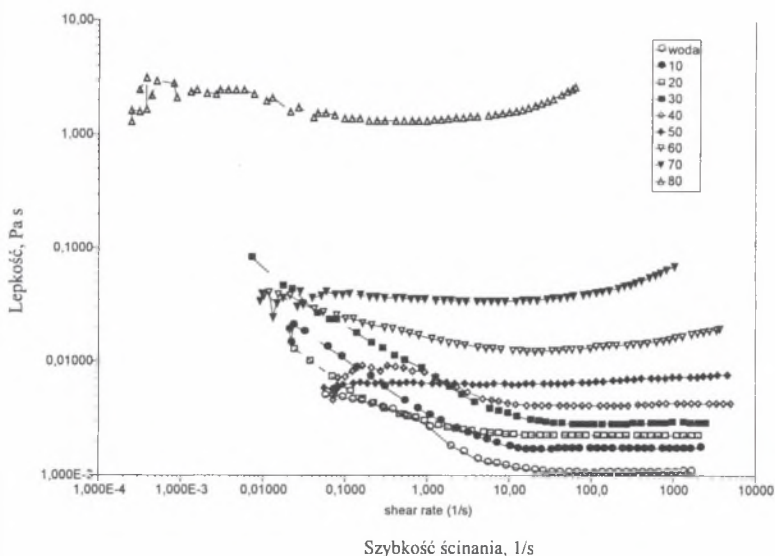
Fig. 2. Water flux through K1800 membrane (yeast concentration in the legend)

Drugą charakterystyczną cechą jest stopniowe zmniejszanie strumienia wody w miarę zagęszczania zawiesiny. W badanym zakresie czasu i odpowiadającym zmianom stężenia redukcja strumienia miała przebieg liniowy, jakkolwiek po dłuższym zatażeniu zawiesin strumień zbliżał się asymptotycznie do zera. Słaba korelacja między wielkością strumienia, a stężeniem drożdży wskazuje na nietypowe zachowanie się zawiesin w warstwach przypowierzchniowych. Zwiększenie stężenia tuż przy powierzchni powinno powodować zwiększenie lepkości układu, a co za tym idzie - zmniejszenie strumienia wody. Badania reologiczne zawiesin drożdży były więc kolejnym etapem przeprowadzonych testów.

W trakcie przeprowadzonych analiz stwierdzono złożoną charakterystykę reologiczną zawiesin drożdży (rys. 3).

Początkowo, wraz ze zwiększeniem stężenia drożdży, wzrasta lepkość zawiesiny. Wzrost naprężeń ścinających powodował obniżenie się lepkości, co jest typowe dla układów lepkoplastycznych. Następnie zawiesiny zachowują się jak ciecze dylatantne, których lepkość rośnie zdecydowanie w miarę wzrostu szybkość ścinania. Graniczne wartości szybkości ścinania zależą od stężenia drożdży i przy większych stężeniach występują wcześniej. Biorąc pod uwagę profil przepływu cieczy w kapilarze oraz zachowanie się zawiesin drożdży można przyjąć, że warstwa zawiesiny znajdująca się przy ścianie membrany ma mniejszą lepkość niż ta, która płynie w centralnej części kapilary. W konsekwencji transport wody w pobliżu powierzchni wewnętrznej membrany może być intensywny nawet przy wysokich stężeniach zawiesin. Poprzez odpowiedni dobór warunków procesowych można zsynchronizować szybkość przepływu zagęszczonej zawiesiny w kapilarze z kinetyką odparowania wody i uzyskać stacjonarne warunki procesu. W konsekwencji może to doprowadzić do wysokich stopni za-

gęszczenia zawiesiny. Opis procesu przedstawiony powyżej wymaga dalszej weryfikacji doświadczalnej i stanowi przedmiot badań prowadzonych obecnie w naszym laboratorium.



Rys. 3. Zmiana lepkości zawiesin drożdży w funkcji szybkości ścinania  
Fig. 3. Effect of shear rate on viscosity of yeast suspension

#### 4. Wnioski

Omawiany proces zatężania zawiesin na membranach stanowi metodę komplementarną w stosunku do istniejących technologii oczyszczania ścieków. Można go stosować do redukcji objętości zagęszczonych osadów, np. w oczyszczalniach biologicznych. Do usuwania wody można stosować membrany hydrofobowe mikroporowate (jak w destylacji membranowej), ale również membrany lite jak w przypadku perwaporacji. W obu przypadkach badane membrany dobrze spełniają swoje funkcje. W warunkach konwekcji naturalnej uzyskano strumienie rzędu  $100 \text{ g/m}^2\text{h}$  dla membran litych i  $400 \text{ g/m}^2\text{h}$  dla membran porowatych. Stwierdzono, że szybkość odparowywania w niewielkim stopniu zależy od stężenia zawiesiny. Przewiduje się, że dalsze zwiększenie strumienia możliwe będzie po podgrzaniu zawiesiny lub po wymuszeniu obiegu powietrza na zewnątrz membran.

Występujące zjawisko zmian lepkości zawiesin pod wpływem różnych szybkości ścinania pozwala na znaczne ich zatężenie i umożliwia osiągnięcie stacjonarnego charakteru procesu przy odpowiednim doborze warunków procesowych.



## Literatura

1. Ben Aim R., Drioli E., Howell J., Nystrom M.: Importance of membrane science and technology as a European Research Area (ERA) of the future, *Membrane news*, 2001, No 57.
2. Wijmans H.: Emerging membrane gas and vapor separation processes, *Materiały 1 Konferencji, Engineering with membranes, Granada 2001*, str. I-14.
3. Cussler E.L.: Reactive membranes, *Materiały 1 Konferencji Engineering with membranes, Granada 2001*, str. I-3.
4. Bryjak M., Kołtuniewicz A.: Concentration of biological suspensions by membrane water removal, *Materiały 28 Konferencji SSChE Tatranske Matiare 2001*.
5. Bryjak M., Kołtuniewicz A.: Membrane enhanced drying – an alternative way for suspension treatment, w *Using membranes to assist in cleaner processes*, ed. Noworyta A., Trusek-Hołownia A., ARG I, Wrocław 2001, str. 233.
6. Field R.W., Wu D., Howell J., Gupta A.A.: Critical flux concept for microfiltration fouling, *J.Membr.Sci.*, 1995, 100, str.259.
7. Metsamuuronen S., Howell J., Nystrom M.: Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast, *J.Membr.Sci.*, 2002, 196, str. 13.
8. Pavlov K., Romankov R., Noskov A.: *Przykłady i zadania z zakresu inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1971.
9. Kujawski W., Poźniak G., Nguyen Q., Neal J.: Properties of interpolymer ion-exchange membranes in contact with solvents of different polarities, *Sep.Sci.Technol.*, 1997, 32, str. 1657.
10. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A.W.: The influence of salt in solution on hydrochloric acid recovery by membrane distillation, *Sep.Sci.Technol.*, 1998, 14 str. 183.

*Praca realizowana ze środków przyznanych przez KBN grant nr 3TO9C 012 17*

## Abstract

The investigated process of Membrane Enhanced Drying may actively supplement the existed membrane processes. It allows getting preliminary pre-concentration of microorganism suspensions before its final treatment. The evaluated water fluxes cover very well the calculated values obtained by means of equation (1) or (2-3). It implies that our assumptions to the MED model hold very well, at least for porous membranes. The rheological evaluation of yeast suspension reveals one feature (see Fig.3) – the suspension reduces and then raises its

viscosity in the course of shear rate increase. Thus the phenomenon of constant water flux (see Fig. 2), that is observed for suspensions with different yeast concentration, gets its own explanation. The sub-layer of yeast nearby the membrane surface is not so resistant to cross transport of water as it appears in the bulk solutions.