

Daniela SZANIAWSKA¹, Ewa POŁOM¹

NANOFILTRACJA MODELOWYCH ROZTWORÓW KWASU MLEKOWEGO. WPŁYW PARAMETRÓW PROCESOWYCH NA WŁASNOŚCI MEMBRAN CYRKONOWO-POLIAKRYLOWYCH FORMOWANYCH DYNAMICZNIE

Streszczenie. W publikacji przedstawiono wyniki badań procesu nanofiltracji modelowych roztworów kwasu mlekowego przy użyciu membran cyrkonowo - poliakrylowych formowanych dynamicznie na nośnikach ze stali kwasoodpornej, modyfikowanych dwutlenkiem tytanu. Analizie poddano wpływ stężenia, ciśnienia, pH i prędkości liniowej na selektywność i wydajność membrany. Wpływ polaryzacji stężeniowej na wydajność membrany przedyskutowano w oparciu o wielkości znormalizowane.

NANOFILTRATION OF LACTIC ACID SOLUTIONS. EFFECT OF OPERATING PARAMETERS ON PERFORMANCE OF FORMED-IN-PLACE ZIRCONIUM (IV) HYDROUS OXIDE POLYACRYLATE MEMBRANES

Summary. Nanofiltration of model lactic acid solutions at various concentrations, pH values, pressures and crossflow velocities was investigated in a laboratory scale installation with one tube membrane module. The formed-in-place zirconium (IV) hydroxide polyacrylate membranes were used. The experimental results were analyzed using normalization procedure with the aim of examining the potential application of these membranes in concentration of dilute lactic acid solutions.

¹ Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, e-mail: dszan@carbon.tuniv.szczecin.pl

1. Wprowadzenie

Ciśnieniowe techniki membranowe z zastosowaniem membran formowanych dynamicznie mogą mieć szerokie zastosowanie praktyczne, głównie ze względu na wysoką wydajność procesu i zalety membran, takie jak: wysoka odporność na temperaturę, ciśnienie i pH oraz długa żywotność i możliwość sterylizacji.

Z ciśnieniowymi technikami separacji wiąże się nieodłącznie zjawisko polaryzacji stężeniowej. Polaryzacja stężeniowa powoduje, że przy powierzchni membrany tworzy się warstwa roztworu o stężeniu przewyższającym stężenie roztworu rozdzielanego, co wpływa niekorzystnie zarówno na wydajność, jak i selektywność membrany. Przy optymalizowaniu procesów membranowych należy więc, oprócz podstawowego oporu transportu w warstwie aktywnej membrany, uwzględniać również opór dodatkowy, spowodowany zjawiskiem polaryzacji stężeniowej po stronie nadawy.

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych procesu nanofiltracji z zastosowaniem membran cyrkonowo - poliakrylowych formowanych dynamicznie, na nośnikach ze stali kwasoodpornej, modyfikowanych dwutlenkiem tytanu (Zr(IV)/PAA). Własności separacyjno-permeacyjne membrany badano w procesach nanofiltracji modelowych roztworów kwasu mlekowego. Do analizy danych doświadczalnych zastosowano procedurę normalizacyjną, zgodnie z którą bezwzględne wartości objętościowego strumienia permeatu i jego redukcji odniesiono do oporu czystej membrany. Uzyskane wartości względne tych wielkości ułatwiają analizę wpływu badanych parametrów procesowych na transport masy przez membranę.

2. Wpływ polaryzacji stężeniowej na wydajność procesu membranowego

Wpływ zjawiska polaryzacji stężeniowej na wydajność membrany w procesie ciśnieniowym można w bardzo wygodny sposób scharakteryzować za pomocą wielkości znormalizowanych: znormalizowanego objętościowego strumienia permeatu, J_{vz} i znormalizowanej redukcji strumienia permeatu, J_{rz} [1]:

$$J_{rz} = 1 - J_{vz}. \quad (1)$$

Wprowadzenie wielkości znormalizowanych polega na odniesieniu objętościowego strumienia permeatu J_v i jego redukcji do oporu czystej membrany, R_m^* . Opór czystej membrany może być wyznaczony z prawa Darcy'ego, za pomocą wyników badań doświadczalnych permeacji wody dejonizowanej przez badaną membranę:

$$J_{vw} = \frac{\Delta p}{R_m} \quad (2)$$

gdzie J_{vw} oznacza objęściowy strumień wody przez membranę NF Zr(IV)/PAA, a Δp różnicę ciśnień po obu stronach membrany.

W przypadku permeacji roztworu przez membranę objęściowy strumień permeatu można opisać równaniem:

$$J_v = \frac{\Delta p}{R_m + R_p} \quad (3)$$

gdzie R_p jest oporem warstwy polaryzacyjnej.

Względny strumień permeatu J_{vz} otrzymany po znormalizowaniu J_v przez J_{vw} wyraża zatem równanie:

$$J_{vz} = \frac{1}{1 + R_{pz}} \quad (4)$$

gdzie $R_{pz} = R_p/R_m$.

Jeśli nie występuje zjawisko polaryzacji stężeniowej, wtedy $J_{vz} = 1$, a $J_{rz} = 0$ i nie obserwuje się spadku strumienia permeatu w stosunku do strumienia czystej wody. Wraz z nasilaniem się zjawiska polaryzacji stężeniowej, $J_{vz} \rightarrow 0$ i obserwuje się coraz większą redukcję objęściowego strumienia permeatu, $J_{rz} \rightarrow 1$. Opór czystej membrany Zr(IV)/PAA, wyznaczony za pomocą równania (2), w zakresie ciśnień 1,38 – 5,52 MPa, wynosi $R_m = 0,3 \cdot 10^6 \text{ MPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$.

3. Metodyka pomiarów

Doświadczenia wykonywano z zastosowaniem instalacji laboratoryjnej składającej się ze zbiornika zasilającego, o pojemności 35 l, jednorurowego modułu membranowego, wysoko-ciśnieniowej pompy oraz systemu chłodzącego [2]. Nanofiltracyjne membrany cyrkonowo-poliakrylowe formowano w dwuetapowym procesie filtracji roztworów substancji membranotwórczych, przez nośnik ze stali kwasoodpornej, modyfikowany warstwą dwutlenku tytanu. W etapie pierwszym nakładana jest warstwa uwodnionego tlenku cyrkonu w procesie filtrowania rozcieńczonego roztworu soli cyrkonu (IV), w warunkach stałego pH i pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia, pod którym formowana membrana będzie pracować. W etapie drugim na warstwę cyrkonową nakładana jest warstwa kwasu poliakrylowego, filtracji poddaje się rozcieńczony roztwór poli(kwasu akrylowego) w warunkach zmiennego pH w zakresie 2,5 – 7,0 [3].

Modelowe roztwory kwasu mlekowego o stężeniu 0,02-0,5 mol l⁻¹ poddano nanofiltracji w stałej temperaturze 40°C. Zmieniano prędkość liniową nadawy (1,0 i 2,6 m s⁻¹), pH roztworu zasilającego (4 i 8) oraz ciśnienie w zakresie od 2,76 do 5,5 MPa. W pomiarach wyznaczano szybkość permeacji (objętościowy strumień permeatu), J_v oraz stopień zatrzymywania kwasu mlekowego, $r = 1 - c_p/c_r$, gdzie c_p i c_r, są stężeniami kwasu mlekowego, odpowiednio w permeacie (P) i retentacie (R).

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Wpływ parametrów procesowych na selektywność membrany Zr(IV)/PAA

Wybrane wyniki badań charakteryzujące wpływ stężenia kwasu mlekowego w roztworze zasilającym moduł membranowy, ciśnienia, pH i prędkości liniowej nadawy nad powierzchnią membrany na wielkość współczynnika retencji kwasu mlekowego przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1

Wpływ stężenia, ciśnienia, pH i prędkości liniowej nadawy na stopień zatrzymywania kwasu mlekowego

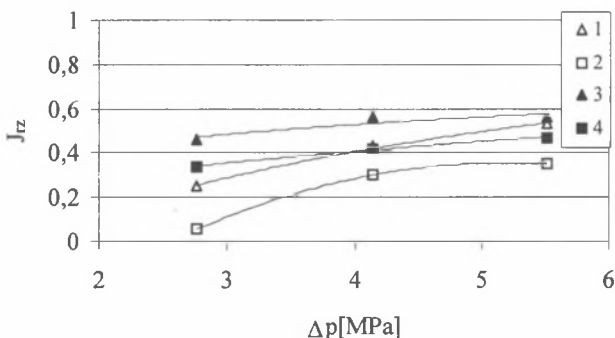
Lp.	u [m·s ⁻¹]	c _n [mol·l ⁻¹]	pH	Δp [MPa]	R	J _v ·10 ⁻⁵ [m ³ ·s·m ⁻²]	
1	1	0,02	4,0	2,76	0,45	2,04	
				5,52	0,58	3,95	
			8,0	2,76	0,8	0,69	
				5,52	0,82	0,87	
		0,5	4,0	2,76	0,29	1,15	
				5,52	0,30	1,51	
			8,0	2,76	0,4	0,5	
				5,52	0,6	0,8	
2	2,6	0,02	4,0	2,76	0,15	2,3	
				5,52	0,25	5,2	
			8,0	2,76	0,38	0,87	
				5,52	0,41	1,2	
			0,5	4,0	2,76	0,17	1,8
					5,52	0,2	2,15
		8,0		2,76	0,15	0,61	
				5,52	0,35	0,95	

Jak wynika z tabeli 1, selektywność badanej membrany, scharakteryzowana za pomocą współczynnika retencji kwasu mlekowego (stopnia zatrzymywania) r, zależy nie tylko od stężenia kwasu mlekowego i pH roztworu zasilającego moduł membranowy oraz ciśnienia [4], ale także od prędkości liniowej roztworu zasilającego nad powierzchnią membrany.

4.2. Wpływ polaryzacji stężeniowej na redukcję objętościowego strumienia permeatu

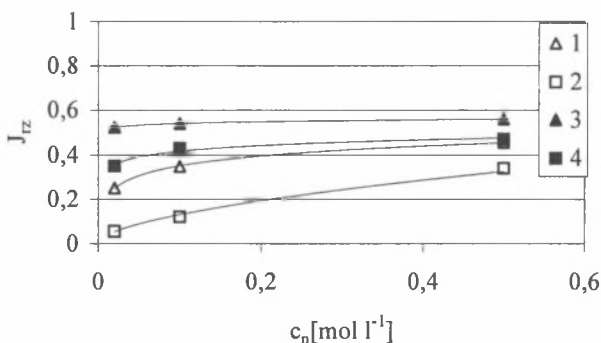
Wpływ zjawiska polaryzacji stężeniowej na wydajność membrany Zr(IV)/AA w procesach nanofiltracji modelowych roztworów kwasu mlekowego analizowano w oparciu o równania (1) - (4).

Wyniki badań doświadczalnych uzyskane dla dwóch prędkości liniowych nadawy, $u = 1 \text{ m s}^{-1}$ oraz $2,6 \text{ m s}^{-1}$ przedstawiono graficznie w postaci zależności $J_{rz} = f(\Delta p, c_n, \text{pH}, u)$ na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Wpływ parametrów procesowych na J_{rz} . $T = 40^{\circ}\text{C}$; 1,3 - $u = 1 \text{ m s}^{-1}$, 1- $c = 0,02 \text{ mol l}^{-1}$, 3- $c = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$; 2,4 - $u = 2,6 \text{ m s}^{-1}$, 2- $c = 0,02 \text{ mol l}^{-1}$, 4 - $c = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$

Fig. 1. Effect of operating parameters on J_{rz} . $T = 40^{\circ}\text{C}$; 1,3 - $u = 1 \text{ m s}^{-1}$, 1- $c = 0,02 \text{ mol l}^{-1}$, 3- $c = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$; 2,4 - $u = 2,6 \text{ m s}^{-1}$, 2- $c = 0,02 \text{ mol l}^{-1}$, 4 - $c = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$



Rys. 2. Wpływ parametrów procesowych na J_{rz} . $T = 40^{\circ}\text{C}$; 1,3 - $u = 1 \text{ m s}^{-1}$, 1- $\Delta p = 2,76 \text{ MPa}$, 3- $\Delta p = 5,52 \text{ MPa}$; 2,4 - $u = 2,6 \text{ m s}^{-1}$, 2- $\Delta p = 2,76 \text{ MPa}$, 4- $\Delta p = 5,52 \text{ MPa}$

Fig. 2. Effect of operating parameters on J_{rz} . $T = 40^{\circ}\text{C}$; 1,3 - $u = 1 \text{ m s}^{-1}$, 1- $\Delta p = 2,76 \text{ MPa}$, 3- $\Delta p = 5,52 \text{ MPa}$; 2,4 - $u = 2,6 \text{ m s}^{-1}$, 2- $\Delta p = 2,76 \text{ MPa}$, 4- $\Delta p = 5,52 \text{ MPa}$

5. Podsumowanie

Analiza przedstawionych wyników badań doświadczalnych wskazuje, że proces nanofiltracji z zastosowaniem membran cyrkonowo-poliakrylowych formowanych dynamicznie może być zastosowany do zateżnienia rozcieńczonych roztworów kwasu mlekowego.

Selektywność i wydajność membrany wyraźnie zależy od badanych parametrów operacyjnych procesu nanofiltracji i własności fizykochemicznych roztworów. Wyższe współczynniki retencji kwasu mlekowego uzyskano dla wyższych wartości ciśnienia i niższych wartości prędkości liniowej nadawy. Stopień zatrzymywania kwasu mlekowego jest też wyższy dla wyższych wartości pH. Jest to zgodne z zachowaniem się membrany z ładunkiem, w roztworach słabych elektrolitów. W badanym zakresie parametrów maksymalna polaryzacja stężeniowa ($J_r = 0,6$) występuje przy wysokich wartościach ciśnienia i stężenia, wzrost prędkości liniowej redukuje wpływ polaryzacji stężeniowej na wydajność membrany.

Zastosowana procedura normalizacyjna ułatwia analizę wpływu polaryzacji stężeniowej na wydajność procesu NF w roztworach kwasu mlekowego oraz porównanie badanej membrany z innymi membranami dostępnymi na rynku.

Przedstawione badania są bazą do dalszych badań doświadczalnych, których celem jest ustalenie optymalnych, z praktycznego punktu widzenia, parametrów procesu zateżnienia rozcieńczonych roztworów kwasu mlekowego z zastosowaniem nanofiltracyjnych membran Zr(IV)/PAA.

Oznaczenia

c_n - stężenie kwasu mlekowego, mol l^{-1}

lactic acid concentration

c_p - stężenie kwasu mlekowego w permeacie, mol l^{-1}

lactic acid concentration in permeate

c_r - stężenie kwasu mlekowego w retentacie, mol l^{-1}

lactic acid concentration in retentate

J_v - objęściowy strumień permeatu m s^{-1}

volume flux

J_{vw} - strumień czystej wody, m s^{-1}

water flux

NF - nanofiltracja

nanofiltration

R_m - opór czystej membrany MPa s m^{-1}

resistance of clean membrane

R_p - opór spowodowany polaryzacją stężeniową MPa s m^{-1}

concentration polarization resistance

R_{pz} - znormalizowany opór polaryzacji stężeniowej

normalized concentration polarization resistance

Δp - różnica ciśnień po obu stronach membrany MPa

transmembrane pressure

Zr(IV)/PAA - membrana cyrkonowo-poliakrylowa formowana dynamicznie

formed-in-place zirconium (IV) hydrous oxide polyacrylate membrane

Literatura

1. Ko K. M., Pellegrino J.J.: Determination of osmotic pressure and fouling resistance and their effects on performance of ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 74 (1992) 141.
2. Szaniawska D., Spencer H. G.: *Desalination*, 95 (1994), s. 121-137.
3. Szaniawska D.: Studia nad własnościami transportowymi membran formowanych dynamicznie z uwodnionego tlenku cyrkonu (IV) i poli (kwasu akrylowego), *PNPS, Szczecin* (1996), s. 526.
4. Szaniawska D., Połom E.: Nanofiltracja modelowych roztworów kwasu mlekowego. Charakterystyka membrany cyrkonowo-poliakrylowej formowanej in situ, *Inżynieria Chemiczna*, (2001), t 22, 3E, s. 1345-1350.

Abstract

Lactic acid can be produced by chemical synthesis or by fermentation. There are two approaches to the production of lactic acid by sugar fermentation: 1) fermentation with constant pH between 5.5 and 6.0; and 2) fermentation without adjustment of the pH. An advantage of the second method is that due to low pH obtained at the end of fermentation, lactic acid can be removed selectively from fermentation broth by using a proper membrane technique. However, lactic acid concentration obtained in this process is rather low and additional techniques to concentrate the dilute lactic acid solutions are required. Nanofiltration using inorganic membranes could be applied for this purpose. There is no detailed information about selectivity and permeability of this type of membrane in lactic acid solutions.

This paper focuses on the separation of model lactic acid solution by nanofiltration dynamically formed zirconium (IV) hydrous oxide polyacrylate membranes. The aim of the

reported research was to ascertain the possibility of applying of Zr(IV)/PAA membrane for concentration of dilute lactic acid solutions. The membrane selectivity as well as permeability are the most important membrane properties for such practical implementation.

Selectivity of this membrane is reported in terms of rejection. Membrane permeability is analyzed using normalization procedure. Finally, the performance of Zr(IV)/PAA membrane with varying process parameters in terms of the extend of flux reduction due to concentration polarization is discussed.