

*nanofiltracja, glicerol,
membrana ceramiczna, biofouling,
czyszczenie chemiczne membran*

Marek GRYTA*, Wirginia TOMCZAK, Marta WASZAK

WPLYW PARAMETRÓW PROCESOWYCH NA WYDAJNOŚĆ PROCESU NANOFILTRACJI PO FERMENTACYJNYCH ROZTWORÓW GLICEROLU

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu nanofiltracji roztworu glicerolu przefermentowanego przez bakterie *Citrobacter freundii*. W procesie zastosowano jednokanałową membranę ceramiczną o cut-off wynoszącym 450 Da. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły istotny wpływ wartości parametrów procesowych, takich jak ciśnienie transmembranowe TMP i objętościowe natężenie przepływu nadawy na wydajność procesu. Wykazano, że na wielkość strumienia permeatu wpływa również obecność bakterii w roztworze. Zastosowana metoda czyszczenia membrany, poprzez płukanie jej 1% roztworem wodorotlenku sodu, pozwoliła po każdym procesie filtracji przywrócić membranę pierwotną wydajność.

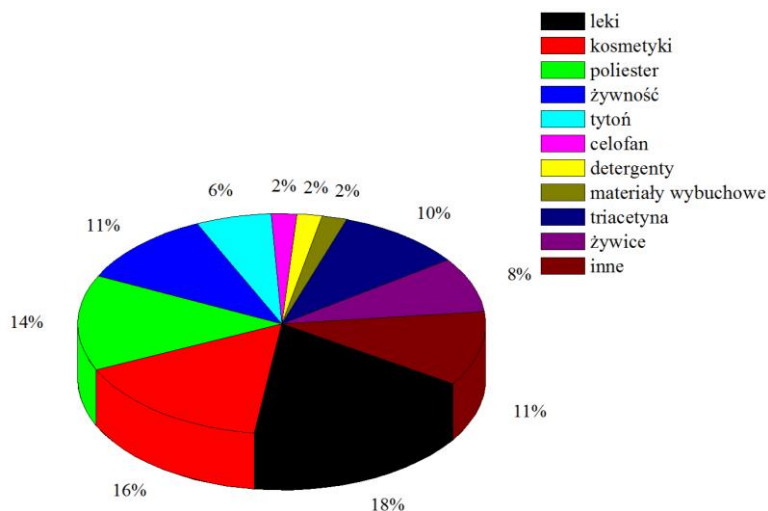
1. WPROWADZENIE

„Stosowanie olejów roślinnych do paliw silnikowych może wydawać się nieistotne dzisiaj. Ale takie oleje mogą stać się z biegiem czasu równie ważne, jak ropa naftowa i produkty ze smoły węglowej w obecnym czasie.” – powiedział w 1912 roku niemiecki naukowiec Rudolf Diesel [1]. I tak obecnie biodiesel – ester alkilowy wyższych kwasów tłuszczowych – jest uznawany za odnawialne, biodegradowalne i nietoksyczne paliwo. Jest to klarowna, żółto-bursztynowa niepalna ciecz. Jego wysoka temperatura zapłonu, wynosząca 423 K, zapewnia bezpieczeństwo w trakcie użytkowania. Biodiesel wykazuje dobre właściwości smarne, dzięki którym z powodzeniem przedłuża żywotność silników wysokoprężnych.

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

W ciągu ostatniej dekady światowa produkcja biodiesla rosła i w 2009 roku wynosiła 16 miliona ton [38]. Tak duża produkcja biodiesla związana jest z istotnym problemem zagospodarowania fazy glicerynowej, która powstaje w ilości 10-12% w stosunku do otrzymanych estrów [11, 24-27, 40, 41], bez względu na rodzaj użytego katalizatora [27]. Warto dodać, że nadwyżki glicerolu powstają także przy produkcji mydeł i napojów alkoholowych [23].

Czysty glicerol znajduje szeroką gamę zastosowań, co zostało zaprezentowane na rys. 1. Wykorzystuje się go m.in. w przemysłach: farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, celulozowo-papierniczym, tytoniowym i włókienniczym [24, 27, 31, 45]. Z powodu nadmiaru dostępnej na rynku gliceryny konieczne jest znalezienie jej nowych i przydatnych zastosowań, co jednocześnie przyczynia się do obniżenia kosztów wytwarzania biodiesla. Gliceryna jest obiecującym surowcem w biotechnologii przemysłowej, gdzie, jako źródło węgla, stanowi podłoże do hodowli drobnoustrojów, których metabolity mają istotne znaczenie w wielu gałęziach przemysłu.



Rys. 1. Przemysłowe zastosowania glicerolu [45]

Biokonwersja glicerolu umożliwia otrzymanie metodami naturalnymi szerokiej gamy produktów znajdujących zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki. Należą do nich między innymi: 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol, etanol oraz kwasy: bursztynowy, octowy i masłowy.

Procesy biotechnologiczne zwykle składają się z dwóch następujących po sobie procesów jednostkowych. Pierwszym z nich jest reakcja biochemiczna, drugim – selektywna separacja reagentów. Z procesami fermentacyjnymi związane jest dalsze przetwarzanie brzezki fermentacyjnej, mające na celu usunięcie znajdujących się

w niej zanieczyszczeń, wyeliminowanie efektu inhibującego jak również otrzymanie czystego oczekiwanego produktu.

Tradycyjne procesy separacji i oczyszczania brzeczek są wieloetapowe i składają się z: filtracji, zakwaszenia, neutralizacji, krystalizacji, adsorpcji, parowania, wymiany jonów itp. Procesy te są czasochłonne, drogie i wiążą się m.in. z dużym zużyciem energii i koniecznością stosowania środków chemicznych [19, 28]. Doniesienia literaturowe podają, że w wielu aplikacjach biotechnologicznych koszty procesów tradycyjnej obróbki stanowią aż 60% całkowitego kosztu produkcji [8, 26]. Dlatego ważne jest, aby poszukiwać nowych, wydajnych i ekonomicznych procesów mających na celu pozyskiwanie cennych produktów procesów fermentacji. Obecnie alternatywą dla metod konwencjonalnych są procesy separacji membranowej: mikro-, ultra- i nanofiltracja, które, w porównaniu do metod konwencjonalnych, wykazują szereg zalet. Nie wymagają one bowiem zmiany fazy i stosowanie dodatkowych reagentów. Mogą być prowadzone w sposób ciągły w temperaturze otoczenia. Oferują wysoką jakość otrzymywanego produktu, są wysoce selektywne i jednocześnie ekonomicznie opłacalne [6, 12-15, 17, 20, 21, 25, 38, 39, 42].

Nanofiltracja (NF) jest stosunkowo nową techniką spośród ciśnieniowych technik membranowych. Oferuje wyższe wartości strumienia permeatu niż odwrócona osmoza i znacznie wyższą retencję takich cząsteczek, jak cukry, aminokwasy, peptydy niż proces ultrafiltracji. W ciągu ostatnich dwóch dekad zaobserwowano znaczny wzrost zainteresowania wykorzystaniem nanofiltracji m.in. w procesach uzdatniania wody czy odsalania wody morskiej [7]. W ostatnich latach nanofiltracja znajduje zastosowanie również jako proces separacji brzeczek fermentacyjnych [9, 22, 44].

Nanofiltracja, tak jak każda aplikacja procesów membranowych, wymaga od jego użytkownika indywidualnego i szczegółowego dopracowania metodyki eksploatacji instalacji dla danego rodzaju separowanych roztworów i użytych w procesie modułów membranowych. W celu utrzymania stałej i wysokiej wydajności modułów należy odpowiednio dobrać warunki procesowe (głównie wartości ciśnienia transmembrańowego i objętościowego natężenia przepływu nadawy) jak również wybrać odpowiedni materiał membranowy. Prawidłowa eksploatacja instalacji membranowych wymaga przeprowadzenia analizy przyczyn i przebiegu zanieczyszczenia membran, co jest procesem bardzo złożonym. Wymaga ona szerokiej wiedzy na temat charakteru aktualnego zanieczyszczenia membrany i określenia jego interakcji z membraną. W trakcie użytkowania instalacji membranowych niezbędne jest również opracowanie skutecznych metod czyszczenia i regeneracji modułów membranowych. Częste czyszczenie membran jest bowiem operacją kosztowną, gdyż wiąże się z dużym zużyciem energii, wody oraz środków czyszczących, oraz może nawet doprowadzić do uszkodzenia materiału membrany [10].

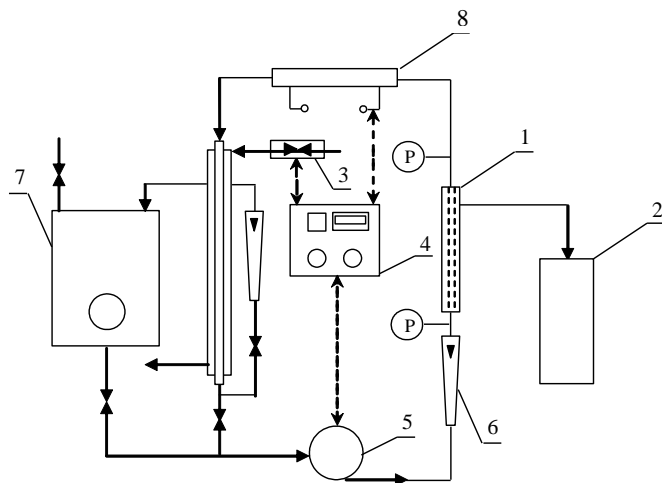
2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. CEL I METODYKA BADAŃ

Głównym celem badań było wyznaczenie wpływu parametrów procesowych, takich jak ciśnienie transmembranowe (TMP) i objętościowe natężenie przepływu nadawy na wydajność procesu nanofiltracji. Proces zastosowano do rozdzielania pofermentacyjnego roztworu glicerolu z bakteriami *Citrobacter freundii*. Celem prowadzonych badań było także sprawdzenie wpływu obecności bakterii w roztworze na intensywność blokowania powierzchni membrany oraz dobór środka skutecznie ją czyszczącego.

Proces NF prowadzono w instalacji filtracji membranowej (rys. 2) firmy INTERMARSZ – Filtracja Membranowa. Przedstawiona instalacja składa się z następujących podzespołów i części: zbiornik procesowy, membranowy moduł filtracyjny, pompa obiegowa, rurowy wymiennik ciepła, układ grzewczy, szafa sterownicza z zabezpieczeniami i układem regulacji temperatury, układ regulacji przepływu permeatu, elementy pomiarowo-kontrolne oraz konstrukcja nośna.

W instalacji zamontowano jednokanałową membranę ceramiczną firmy TAMI (Francja) o cut-off wynoszącym 450 Da i średnicach $d_z/d_w = 10/7$ mm. Powierzchnia robocza membrany wynosiła $47,26 \cdot 10^{-4}$ m². Szczegółową specyfikację stosowanej membrany przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 2. Schemat instalacji. 1-moduł membranowy, 2-zbiornik permeatu, 3-rurowy wymiennik ciepła, 4-układ regulacji temperatury i przepływu, 5-pompa obiegowa, 6-rotametr, 7-zbiornik procesowy, 8-układ grzewczy, P-manometr

Proces NF prowadzono przez 150 minut w temperaturze 35°C przy objętościowym natężeniu przepływu nadawy w zakresie od 200 L/h do 400 L/h, co odpowiada liniowym prędkościom przepływu od 2,5 do 5,0 m/s. Zastosowane wartości ciśnienia transmembranowego mieściły się w przedziale od 1 do 4 atm. Ciśnienie na wlocie do modułu wynosiło 4,1 atm., a na jego wylocie było równe 3,9 atm.

Miarą szybkości procesu nanofiltracji, tak jak wszystkich ciśnieniowych technik membranowych, jest wartość strumienia permeatu. Strumień permeatu J określa ilość permeatu, jaka przenika przez jednostkową powierzchnię membrany S w jednostce czasu t , zgodnie z równaniem

$$J = \frac{\Delta V}{S \cdot t}, \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \quad (1)$$

gdzie V – objętość permeatu, dm^3 ; S – powierzchnia membrany, m^2 ; t – czas.

Tabela 1. Specyfikacja stosowanej membrany

Liczba kanałów	1
Średnica zewnętrzna	10 mm
Średnica wewnętrzna	7 mm
Materiał supportu	Al_2O_3
Materiał membrany	TiO_2
Cut-off	450 Da
Porowatość supportu	3 μm
Porowatość membrany	0,9 nm

2.2. PROTOKÓŁ CZYSZCZENIA

Po zakończeniu 150-minutowego procesu nanofiltracji brzeczki fermentacyjnej membranę poddawano czyszczeniu. Protokół czyszczenia składał się z pięciu następujących po sobie etapów:

1. Płukanie instalacji wodą dejonizowaną (5 minut).
2. Płukanie instalacji 1% roztworem wodorotlenku sodu (5 minut).
3. Płukanie instalacji wodą dejonizowaną (5 minut).
4. Płukanie instalacji 1% roztworem wodorotlenku sodu (10 minut).
5. Płukanie instalacji wodą dejonizowaną (5 minut).

Każdy z wymienionych wyżej etapów prowadzono w temperaturze 35°C przy objętościowym natężeniu przepływu równym 400 L/h. Ze względu na doniesienia literaturowe [4], w których zaleca się czyścić membrany przy jak najmniejszej wartości ciśnienia transmembranowego, w trakcie płukania instalacji roztworem wodorotlenku sodu wielkość TMP zredukowano do zera.

Najprostszą i najczęściej stosowaną metodą wyznaczania efektywności stosowanego czyszczenia membrany jest wyznaczenie procentu odzysku początkowego strumienia permeatu [2, 4-5]:

$$WFR = \frac{J_{pc}}{J_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: J_{pc} – strumień permeatu dla wody dejonizowanej po czyszczeniu membrany, $\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; J_0 – strumień permeatu dla czystej membrany, $\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

2.3. ANALIZA JAKOŚCIOWA

W niniejszej pracy do analizy rozdzielanych roztworów wykorzystywano nowoczesne metody instrumentalne. Do analizy składu separowanych roztworów zastosowano chromatograf cieczerw HPLC UliMate 3000 (Dionex, USA) wyposażony w detektor refraktometryczny RI-101 (Shodex) i kolumnę HyperREZ XP H, 300 x 7,7 mm (Thermo Scientific, USA). Jako eluent zastosowano roztwór H_2SO_4 o stężeniu 0,005 M, przepływający z prędkością 0,6 ml/minutę. Całkowity czas analizowanej próbki wynosił 35 minut.

2.4. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Efektywność rozdziału w prowadzonych procesach membranowych, jak również jakość uzyskiwanego permeatu, oceniano na podstawie pomiarów mętności permeatu i nadawy wykonywanych mętnościomierzem laboratoryjnym firmy HACH (USA), model 2100ANIS. Przyrząd ten umożliwia wykonywanie pomiarów mętności i pomiarów osłabienia światła zgodnie z międzynarodowymi normami: ISO 7027, DIN 38 404 oraz NF EN 27027.

Lepkość nadawy i permeatu wyznaczono za pomocą wiskozymetru BROOKFIELD DV-II+Pro z przystawką UL Adapter. Wiskozymetr ten jest wyposażony w sondę temperaturową, dzięki czemu możliwe jest wyznaczenie wartości lepkości próbek w temperaturze panującej w instalacji w trakcie trwania procesów membranowych.]

3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

3.1. SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI ROZDZIELANYCH ROZTWORÓW

Zastosowana w badaniach membrana ceramiczna zatrzymywała bakterie oraz substancje wielkocząsteczkowe. Z tego względu mętność uzyskanego permeatu była na bardzo niskim poziomie, rzędu 0,1 NTU, co potwierdza, że zastosowana membrana

nanofiltracyjna umożliwia uzyskanie permeatu o wysokiej czystości. Natomiast lepkości nadawy oraz permeatu były podobne i wynosiły $1,06 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.

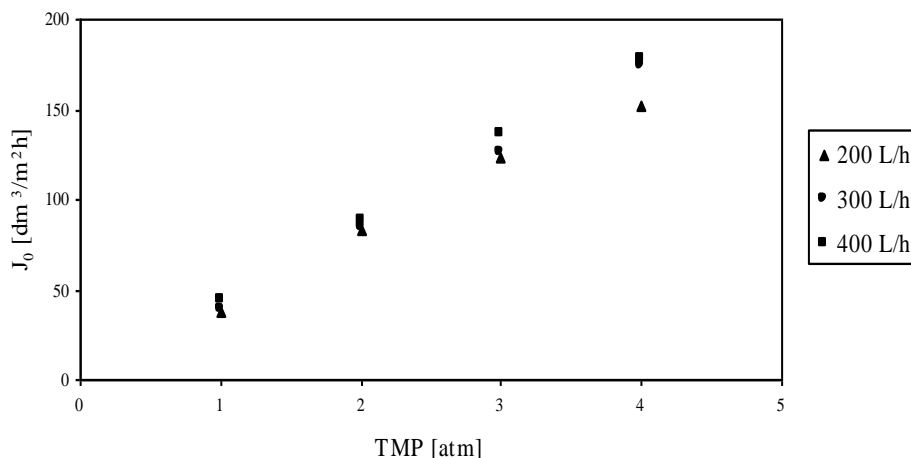
Skład filtrowanego roztworu i uzyskiwanego w trakcie prowadzenia procesu permeatu badano w odstępach 30-minutowych. Wykazano, że skład jonowy oraz niedysocjujących związków organicznych w zasilającej moduł brzezce był bardzo zbliżony do składu permeatu. Otrzymane wyniki zostały zaprezentowane w tabeli 2.

Tabela 2. Skład rozdzielanego pofermentacyjnego roztworu glicerolu i permeatu

związek chemiczny	czas trwania procesu [min]					
	brzezka	30	60	90	120	150
	Stężenie [g/dm ³]					
kwas cytrynowy	2,09	2,08	2,09	2,10	2,10	2,10
kwas bursztynowy	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22
kwas mlekowy	0,88	0,89	0,88	0,89	0,88	0,88
glicerol	3,93	4,00	4,00	4,01	4,00	4,01
kwas octowy	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
1,3-propanodiol	2,44	2,44	2,45	2,46	2,45	2,45

3.2. WPŁYW CIŚNIENIA TRANSMEMBRANOWEGO NA WYDAJNOŚĆ PROCESU

Przed rozpoczęciem właściwych badań sprawdzono zależność wydajności membrany od ciśnienia transmembranowego, stosując jako roztwór zasilający wodę destylowaną. W takim przypadku nie występuje zanieczyszczenie membran (fouling) przez związki i substancje obecne w rzeczywistej brzezce.



Rys. 3. Zależność początkowego strumienia permeatu od wartości ciśnienia transmembranowego

Zgodnie z oczekiwaniami, przy braku foulingu dla każdej zastosowanej wartości objętościowego natężenia przepływu wody destylowanej uzyskana wartość strumienia permeatu liniowo wzrastała wraz ze wzrostem siły napędowej procesu. Zależność ta znajduje potwierdzenie w równaniu Darcy'ego (1856 r.), zgodnie z którym, gdy przez membranę filtracyjną przepływa czysty rozpuszczalnik, strumień permeatu J_0 jest wprost proporcjonalny do zastosowanej różnicy ciśnień Δp , a współczynnikiem proporcjonalności jest hydrauliczna przepuszczalność membrany L_m

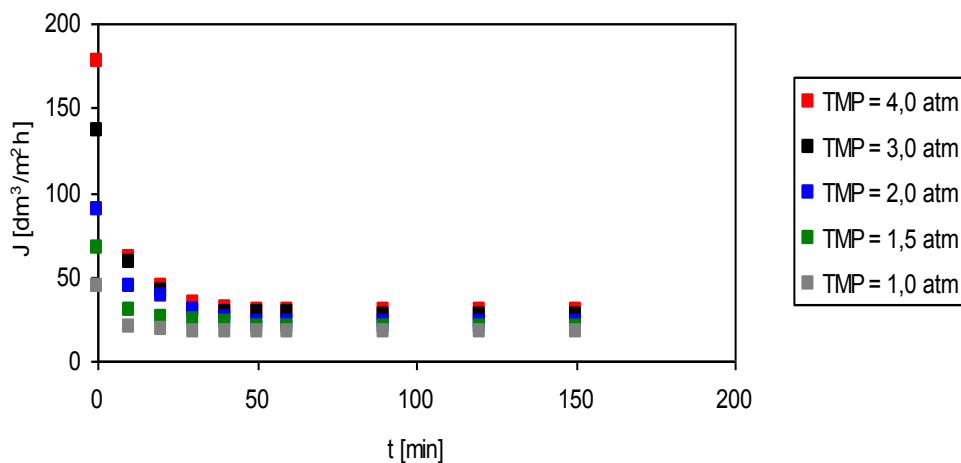
$$J_0 = L_m \Delta p = \frac{1}{R_m} \frac{\Delta p}{\mu_p} \quad (3)$$

gdzie: R_m – opór membrany, $1/m$; μ_p – dynamiczny współczynnik lepkości permeatu, $N/m^2 \cdot s$.

Jednak, w trakcie procesu filtracji rzeczywistych roztworów strumień permeatu jest zawsze niższy od strumienia opisanego równaniem (3). Wynika to ze wzrostu oporów przepływu przez membranę, spowodowanych odkładaniem się na jej powierzchni warstwy zanieczyszczeń.

W trakcie prowadzonych badań nanofiltracji pofermentacyjnych roztworów glicerolu z bakteriami *Citrobacter freundii* zmniejszanie się strumienia permeatu (rys. 4) można podzielić na trzy etapy, zgodnie z propozycją przedstawioną w pracy [33]. W pierwszym etapie następuje gwałtowne zmniejszanie się strumienia permeatu, będące rezultatem zjawiska polaryzacji stężeniowej, która z kolei jest naturalną konsekwencją selektywności membrany. Zaobserwowano, że w ciągu pierwszych 10 minut trwania procesu strumień permeatu wynosi, w zależności od wartości stosowanej siły napędowej, zaledwie od 34 do 46% wartości początkowej. W drugim, długoterminowym etapie, występuje zjawisko foulingu. W etapie trzecim, nazywanym stanem pseudoustalonym, strumień przyjmuje wartość stałą (strumień stacjonarny) - stabilizuje się na poziomie 16-37% swojej maksymalnej wartości.

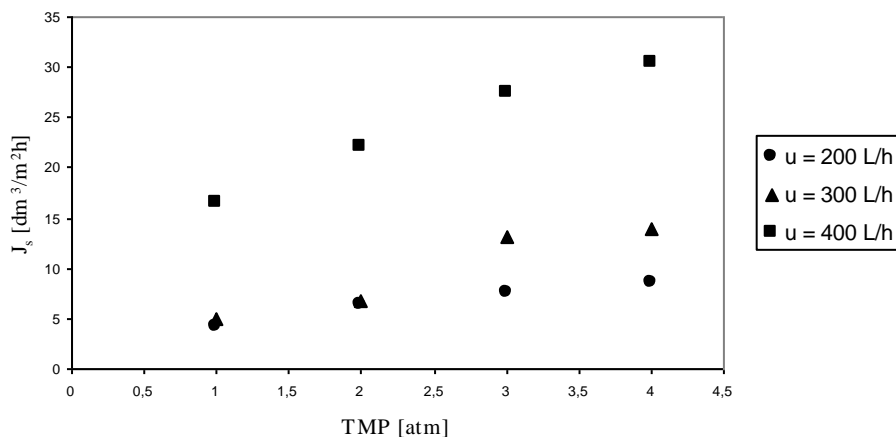
Wartość ciśnienia transmembranowego, będącego siłą napędową badanego procesu, ma istotny wpływ na wydajność procesu. Oczywiście, wraz ze wzrostem różnicy ciśnień po obu stronach membrany wartość strumienia rośnie, jednak zależność ta nie jest liniowa, co zostało zaprezentowane na rys. 5. Najbardziej widoczny jest wpływ wartości ciśnienia na strumień permeatu w przedziale od 1 do 3 atm. Dalsze zwiększanie siły napędowej procesu (z 3 do 4 atm) powoduje już tylko kilkuprocentowy wzrost wydajności procesu. Związane jest to z pojęciem strumienia limitującego, definiowanego jako maksymalny stacjonarny strumień permeatu, który może być osiągnięty, kiedy wzrasta ciśnienie transmembranowe dla danego roztworu lub zawiesiny dla danych warunków hydrodynamicznych [3].



Rys. 4. Zależność strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego, $u = 400$ L/h

3.3. WPŁYW OBJĘTOŚCIOWEGO NATĘŻENIA PRZEPLYWU NADAWY NA WYDAJNOŚĆ PROCESU

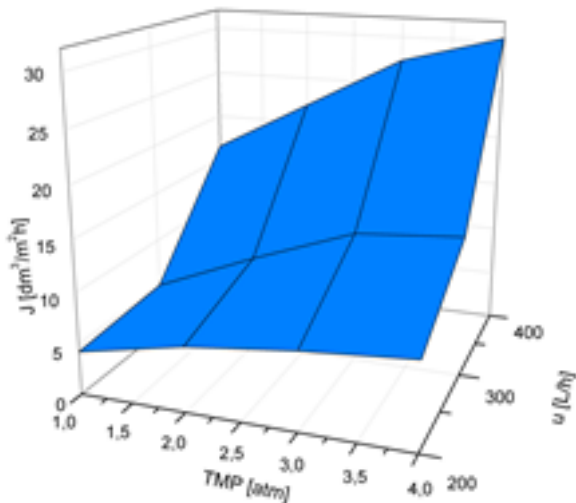
Prędkość przepływu w filtracji *cross-flow* odgrywa ważną rolę w zmniejszaniu stopnia zanieczyszczenia membrany. Na rys. 5 przedstawiono zależność stacjonarnego strumienia permeatu od objętościowego natężenia przepływu nadawy dla wybranych wartości ciśnienia transmembranowego.



Rys. 5. Zależność stacjonarnego strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego dla wybranych wartości objętościowego natężenia przepływu nadawy

Z danych przedstawionych na rys. 5 wynika, że dwukrotne zwiększenia objętościowego natężenia przepływu roztworu zasilającego membranę powoduje 4-5 krotne zwiększenie wydajności procesu. Stosowanie dużych prędkości przepływu nadawy w module jest powszechnie znanym sposobem minimalizowania foulingu odwracalnego i polaryzacji stężeniowej, ponieważ powoduje tworzenie naprężenia ścinającego na powierzchni membrany, dzięki czemu zanieczyszczenie jest odrzucane w kierunku osiowym. Jednak należy podkreślić, że związane jest to z użyciem dużej energii i problemami spadku ciśnienia wzdłuż membrany.

Na rys. 6 pokazano, jak stacjonarny strumień permeatu zależy od ciśnienia transmembranowego i natężenia przepływu. Jeśli kryterium wyboru ustalone jest względem uzyskania największej wartości stacjonarnego strumienia permeatu, najbardziej korzystne jest stosowanie jak największych wartości siły napędowej przy jednocześnie największej prędkości przepływu nadawy przy powierzchni membrany. W związku z tym, w przedziale badanych w tej pracy parametrów procesowych, najbardziej korzystne jest stosowanie ciśnienia transmembranowego równego 4 atm i natężenia przepływu wynoszącego 400 l/h.



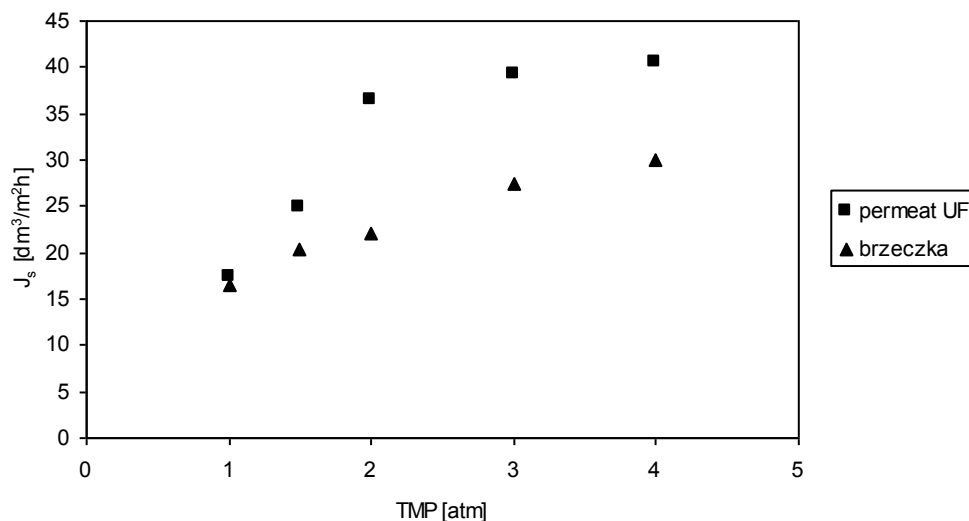
Rys. 6. Zależność stacjonarnego strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego i objętościowego natężenia przepływu nadawy

3.4. WPLYW OBECNOŚCI W ROZTWORZE BAKTERII NA WYDAJNOŚĆ PROCESU

W celu wykazania, jaki wpływ na wydajność badanej membrany nanofiltrycyjnej ma obecność bakterii w roztworze zasilającym, przeprowadzono proces NF roztworu

oczyszczonego z bakterii w trakcie procesu ultrafiltracji. Na rys. 7 porównano wartości stacjonarnego strumienia permeatu uzyskanego w obu przypadkach dla wybranych wartości stosowanego ciśnienia transmembranowego.

Z danych przedstawionych na rysunku można wnioskować, że w przypadku gdy w roztworze obecne były bakterie, stacjonarny strumień permeatu był prawie 2-krotnie mniejszy, co spowodowane jest powstawaniem biofilmu na powierzchni membrany. Potwierdza to tezę przedstawioną w pracy [2], że w przypadku instalacji membranowych biofouling może być minimalizowany przez usunięcie mikroorganizmów z nadawy, zapewnienie względnej czystości dozowanych substancji chemicznych i wykonywanie skutecznych procedur czyszczenia. Warto podkreślić, że w porównaniu do abiotycznych rodzajów foulingu (nieorganicznego, organicznego i cząsteczkowego) biofouling jest z reguły bardziej skomplikowanym zjawiskiem, ponieważ zatrzymywane mikroorganizmy mogą namnażać się i rozwijać [18]. Biofouling jest foulingiem nieodwracalnym i zostaje usuwany z powierzchni membrany metodami czyszczenia chemicznego [32].



Rys. 7. Zależność stacjonarnego strumienia permeatu w trakcie prowadzenia procesu NF od wartości ciśnienia transmembranowego dla brzezki fermentacyjnej i permeatu UF, $u = 400$ L/h

3.5. EFEKTYWNOŚĆ STOSOWANEGO CZYSZCZENIA MEMBRANY

Czyszczenie chemiczne zanieczyszczonej membrany jest realizowane poprzez chemiczne interakcje pomiędzy środkiem czyszczącym, cyrkulującym wzdłuż mem-

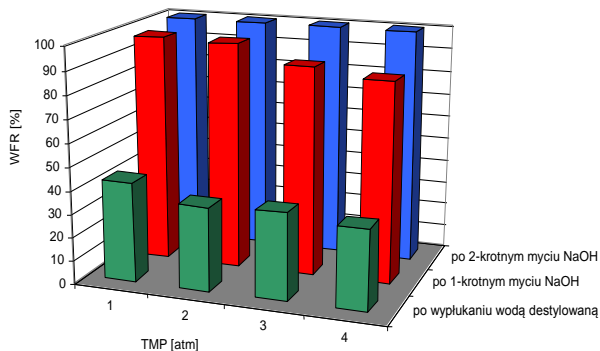
brany, a substancją zanieczyszczającą [29]. Środek czyszczący oczyszcza membranę poprzez usunięcie zabrudzenia, zmianę jego morfologii lub poprzez zmianę jego składu chemicznego. Najczęściej stosowaną metodą czyszczenia chemicznego jest czyszczenie w miejscu (CIP - Cleaning In Place) [5]. Do tego typu czyszczenia wykorzystuje się stację mycia w obiegu zamkniętym [36].

Powszechnie stosuje się sześć rodzajów czyszczących środków chemicznych. Należą do nich: zasady, kwasy, związki chelatujące, utleniacze, środki powierzchniowo czynne i enzymy [2, 4, 29, 37]. Shorrock i Bird [39] do tych środków zaliczyli również środki odkazające. Środki komercyjne są zwykle mieszaniną wymienionych związków i ich skład jest nieznan [29].

Środki alkaliczne, głównie NaOH, są najczęściej używane, gdy membrana jest zanieczyszczona związkami organicznymi i mikrobiologicznymi. Zwykle stosuje się roztwory wodorotlenku sodu o pH wynoszącym 11-12, jeśli odporność membrany na to pozwala [37].

Na rys. 8 pokazano stopień odzysku wydajności membrany po zakończeniu każdego z etapów zaproponowanego protokołu czyszczenia. Badania czyszczenia wykonano po procesie NF prowadzonym przy objętościowym natężeniu przepływu nadawy wynoszącym 400 L/h. Odmywanie membrany tylko wodą destylowaną pozwoliło przywrócić jej początkową wydajność zaledwie w 30-40%, co jest niewystarczające i w konsekwencji membrana wymaga dalszego czyszczenia chemicznego.

Przeprowadzone badania wykazały, że stosowane czyszczenie membrany, obejmujące dwukrotne jej mycie 1% roztworem wodorotlenku sodu, jest przede wszystkim efektywne, krótkie i prowadzone w łagodnych warunkach, czyli nie powoduje uszkodzenia membrany i instalacji, jak również spełnia wszystkie wymogi sanitarne. Wodorotlenek sodu rozpuszcza słabo kwaśne substancje organiczne (na ogół z grupami karboksylowymi i grupą fenylową), jak również powoduje rozłożenie białek i polisacharydów do amidów i mniejszych cukrów [37].



Rys. 8. Efektywność stosowanego czyszczenia chemicznego membrany ceramicznej po procesie NF brzezki fermentacyjnej

4. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań separacji z użyciem nanofiltracyjnej membrany ceramicznej, którą zastosowano do rozdzielania pofermentacyjnych roztworów glicerolu z bakteriami *Citrobacter freundii*. Wykazano, że prowadzony proces zapewnia uzyskanie permeatu o wysokiej jakości, oczyszczonego z bakterii i związków wielkocząsteczkowych. Zastosowana membrana nie rozdzielała substancji małocząsteczkowych (jak glicerol czy 1,3-propanodiol) oraz nie uzyskano rozdziału jonów.

Potwierdzono istotny wpływ parametrów procesowych, takich jak ciśnienie transmembranowe i objętościowe natężenie przepływu nadawy na wydajność modułu membranowego. Stosowanie 1% roztworu wodorotlenku sodu pozwoliło efektywnie przeprowadzić procedurę czyszczenia membrany w krótkim czasie. Na tej podstawie można wywnioskować, że przy zastosowaniu odpowiednich parametrów procesowych i właściwym doborze środka czyszczącego membrany ceramiczne mogą być z powodzeniem stosowane do oczyszczania pofermentacyjnych roztworów glicerolu. Ponadto, poprzez połączenie modułów membranowych z klasycznym bioreaktorem istnieje możliwość jednoczesnego prowadzenia procesu produkcji i oczyszczania w jednym urządzeniu, tzw. mikrobiologicznym bioreaktorze membranowym.

LITERATURA

- [1] AGARWAL A.K., *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*, Progress in Energy and Combustion Science, 2007, Vol. 33, 233-271.
- [2] AL-AMOUDI A., LOVITT R.W., *Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency*, Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 303, 4-28.
- [3] BACHIN P., AIMAR P., FIELD R.W., *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications*, Journal of Membrane Science, 2006, Vol. 281, 42-69.
- [4] BANSAL B., AL-ALI R., MERCADÉ-PRIETO R., CHEN X.D., *Rinsing and cleaning of α -lactalbumin fouled MF membranes*, Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 48, 202-207.
- [5] BLANPAIN-AVET P., MIGDAL J.F., BÉNÉZECH T., *The effect of multiple fouling and cleaning cycles on a tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate*, Food and Bioproducts Processing, 2004, Vol. 82, 231-243.
- [6] BOWEN W.R., JENNER F., *Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review*, Advances in Colloid and Interface Science, 1995, Vol. 56, 141-200.
- [7] CHAABANE T., TAHA S., CABON J., DORANGE G., MAACHI R., *Dynamic modeling of mass transfer through a nanofiltration membrane using calcium salt in drinking water*, Desalination, 2002, Vol. 152, 275-280.
- [8] CHEN H.-L., CHEN Y.-S., JUANG R.-S., *Flux decline and membrane cleaning in cross-flow ultrafiltration of treated fermentation broths for surfactin recovery*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 62, 47-55.

- [9] CHEN H.-L., CHEN Y.-S., JUANG R.-S., *Recovery of surfactin from fermentation broths by a hybrid salting-out and membrane filtration process*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 59, 244–252.
- [10] CHONG R., JELEN P., WONG W., *The effect of cleaning agents on a noncellulosic ultrafiltration membrane*, Separation Science and Technology, 1985, Vol. 20, 393–402.
- [11] CLOMBURG J.M., GONZALEZ R., *Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals*, Trends in Biotechnology, 2013, Vol. 31, 20-28.
- [12] DAFINOV A., GARCIA-VALLS R., FONT J., *Modification of ceramic membranes by alcohol adsorption*, Journal of Membrane Science, 2002, Vol. 196, 69-77.
- [13] DEY P., LINNANEN L., PAL P., *Separation of lactic acid from fermentation broth by cross flow nanofiltration: Membrane characterization and transport modelling*, Desalination, 2012, Vol. 288, 47-57.
- [14] DIZGE N., SOYDEMIR G., KARAGUNDUZ A., KESKINLER B., *Influence of type and pore size of membranes on cross flow microfiltration*, Journal of Membrane Science, 2011, Vol. 366, 278-285.
- [15] FIGUEROA R.A.R., CASSANO A., DRIOLI E., *Ultrafiltration of orange press liquor: Optimization for permeate flux and fouling index by response surface methodology*, Separation and Purification Technology, 2011, Vol. 80, 1-10.
- [16] HILAL N., AL-ZOUBI H., DARWISH N.A., Mohammad A.W., Arabi M.A., *A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy*, Desalination, 2004, Vol. 170, 281-308.
- [17] ISA M.H.M., CORAGLIA D.E., FRAZIER R.A., JAUREGI P., *Recovery and purification of surfactin from fermentation broth by a two-step ultrafiltration process*, Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 296, 51–57.
- [18] JIN L., ONG S.L., NG H.Y., *Fouling control mechanism by suspended biofilm carriers addition in submerged ceramic membrane bioreactors*, Journal of Membrane Science, 2013, Vol. 427, 250-258.
- [19] JOGLEKAR H.G., RAHMAN I., BABU S., KULKARNI B.D., JOSHI A., *Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid*, Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 52, 1.
- [20] JUANG R.-S., CHEN H.-L., CHEN Y.-S., *Membrane fouling and resistance analysis in dead-end ultrafiltration of Bacillus subtilis fermentation broths*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 63, 531–538.
- [21] JUANG R.-S., CHEN H.-L., CHEN Y.-S., *Resistance-in-series analysis in cross-flow ultrafiltration of fermentation broths of Bacillus subtilis culture*, Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 323, 193-200.
- [22] KANG S.H., CHANG Y.K., *Removal of organic acid salts from simulated fermentation broth containing succinate by nanofiltration*, Journal of Membrane Science, 2005, Vol. 246, 49-57.
- [23] KAUR G., SRIVASTAVA A.K., Chand S., *Advances in biotechnological production of 1,3-propanediol*, Biochemical Engineering Journal, 2012, Vol. 64, 106-118.
- [24] KAUR G., SRIVASTAVA A.K., Chand S., *Bioconversion of glycerol to 1,3-propanediol: A mathematical model-based nutrient feeding approach for high production using Clostridium diolis*, Bioresource Technology, 2013, Vol. 142, 82–87.
- [25] KAZEMI M.A., SOLTANIEH M., YAZDANSHENAS M., *Modeling of transient permeate flux decline during crossflow microfiltration of non-alcoholic beer with consideration of particle size distribution*, Journal of Membrane Science, 2012, Vol. 411-412, 13-21.
- [26] KELLER K., FRIEDMANN T., BOXMAN X., *The bioseparations need for tomorrow*, Trends in Biotechnology, 2001, Vol. 19, 438–441.

- [27] KOŚMIDER A., CZACZYK K., *Perspektywy wykorzystania glicerolu w procesach mikrobiologicznych*, Postępy Mikrobiologii, 2009, Vol. 48, 277-287.
- [28] KRSTIĆ D.M., SINIŠA L. M., Tekić M.N., *Membrane fouling during cross-flow microfiltration of Polyporus squamosus fermentation broth*, Biochemical Engineering Journal, 2001, Vol. 9, 103-109.
- [29] LI Q., ELIMELECH M., *Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms*, Environmental Science and Technology, 2004, Vol. 38, 4683-4693.
- [30] LIU X., JENSEN P.R., WORKMAN M., *Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by Pachysolen tannophilus*, Bioresource Technology, 2012, Vol. 104, 579-586.
- [31] METSOVITI M., ZENG A.-P., KOUTINAS A.A., PAPANIKOLAOU S., *Enhanced 1,3-propanediol production by a newly isolated Citrobacter freundii strain cultivated on biodiesel-derived waste glycerol through sterile and non-sterile bioprocesses*, Journal of Biotechnology, 2013, Vol. 163, 408-418.
- [32] NGUYEN T., RODDICK F.A. FAN L. *Biofouling of Water Treatment Membranes: A Review of the Underlying Causes, Monitoring Techniques and Control Measures*, Membranes, 2012, Vol. 2, 804-840.
- [33] NIGAM M.O., BANSAL B., CHEN X.D., *Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes*, Desalination 218 (2008) 313-322.
- [34] OH B.-R., SEO J.-W., HEO S.-Y., HONG W.-K., LUO L.-H., JOE M., PARK D.-H., KIM C.H., *Efficient production of ethanol from crude glycerol by a Klebsiella pneumoniae mutant strain*, Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, 3918-3922.
- [35] PFLÜGL S., MARX H., MATTANOVICH D., SAUER M., *1,3-Propanediol production from glycerol with Lactobacillus diolivorans*, Bioresource Technology, 2012, Vol. 119, 133-140.
- [36] PIEPIÓRKA J., DIAKUN J., *Analiza programów mycia w systemie cip w browarze*, Inżynieria Rolnicza, 2009, Vol. 2, 153-160.
- [37] PORELLI N., JUDD S., *Chemical cleaning of potable water membranes: A review*, Separation and Purification Technology, 2010, Vol. 71, 137-143.
- [38] RAZI B., AROUJALIAN A., FATHIZADEH M., *Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification*, Food and Bioproducts Processing, 2012, Vol. 90, 841-848.
- [39] RI S., ZHENLIANG X., YING Z., GUI'E C., KIM Y., *Experimental study on revolving cross-flow microfiltration of highly viscous liquids*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, Vol. 16, 961-964.
- [40] ROSS D.M., SOUZA E.A., FLÓREZ S.H., AYUB M.A.Z., *Conversion of residual glycerol from biodiesel synthesis into 1,3-propanediol by a new strain of Klebsiella pneumoniae*, Renewable Energy, 2013, Vol. 55, 404-409.
- [41] SANTACESARIA E., VICENTEB G.M., SERIOA M.D., TESSERA R., *Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges*, Catalysis Today, 2012, Vol. 195, 2-13.
- [42] SHIRAZI S., LIN C.-J., CHEN D., *Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes-A critical review*, Desalination, 2010, Vol. 250, 236-248.
- [43] SHORROCK C.J., BIRD M.R., *Membrane cleaning: chemically enhanced removal of deposits formed during yeast cell harvesting*, Trans IchemE, 1998, Vol. 76, 30-38.
- [44] SIKDER J., CHAKRABORTY S., PAL P., DRIOLI E., BHATTACHARJEE C., *Purification of lactic acid from microfiltrate fermentation broth by cross-flow nanofiltration*, Biochemical Engineering Journal, 2012, Vol. 69, 130-137.
- [45] TAN H.W., AZIZ A., AROUA M.K., *Glycerol production and its applications as a raw material: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, Vol. 27, 118-127.

THE INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON THE EFFICIENCY OF POST-FERMENTATION
GLYCEROL SOLUTIONS NANOFILTRATION

The paper presents the results of nanofiltration process of glycerol solution fermented by *Citrobacter freundii*. In the process a single-channel 450 Da cut-off ceramic membrane was used. The results of this study confirmed the significant impact of process parameters such as transmembrane pressure and volumetric feed flow rate on the efficiency of the process. The applied method of cleaning the membrane by rinsing it with 1% solution of sodium hydroxide, allowed to restore the initial membrane performance after each filtration.