



Napredni načini izrabe potenciala sirotke: prehod iz okoljskega problema v dragocen naravni vir



PREIZKUŠANJE RAZLIČNIH GONILNIH RAZTOPIN S PROCESOM OSMOZE ZA KONCENTRIRANJE KISLE SIROTKE

Hermina Bukšek¹, Irena Petrinič¹, Frank Lipnizki²

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Slovenija

²Lund University, Department of Chemical Engineering, Lund, Švedska



MEMBRANE V MLEKARSKI INDUSTRIJI



Glavne prednosti membran:

- Blaga obdelava izdelka zaradi zmernih temperaturnih sprememb med obdelavo.
- Visoka selektivnost, ki temelji na edinstvenem mehanizmu ločevanja, npr. mehanizem sejanja, difuzije raztopine ali ionske izmenjave.
- Kompaktna in modularna zasnova za enostavno namestitvev/inštalacijo in razširitev.
- Nizka poraba energije v primerjavi s kondenzacijo in uparjanjem.



MEMBRANE V MLEKARSKI INDUSTRIJI

Malo zgodovine.....

- Raziskave o uporabi membran v mlekarnah so se začele v začetku sedemdesetih let prejšnjega stoletja.
- Preboj membranske tehnologije je bila demineralizacija sirotke.
- Od takrat so se membrane razvile v ključno separacijsko tehnologijo v mlekarški industriji.
- Eden najnovejših razvojev: membranski bioreaktorji (MBR) za čiščenje odpadnih tokov iz mlekarn.
- Vpeljava osmozni procesov za koncentriranje sirotke.



MEMBRANE V MLEKARSKI INDUSTRIJI

Še malo zgodovine.....



Götene

Švedska, 1972

UF sirotke



MEMBRANE V MLEKARSKI INDUSTRIJI

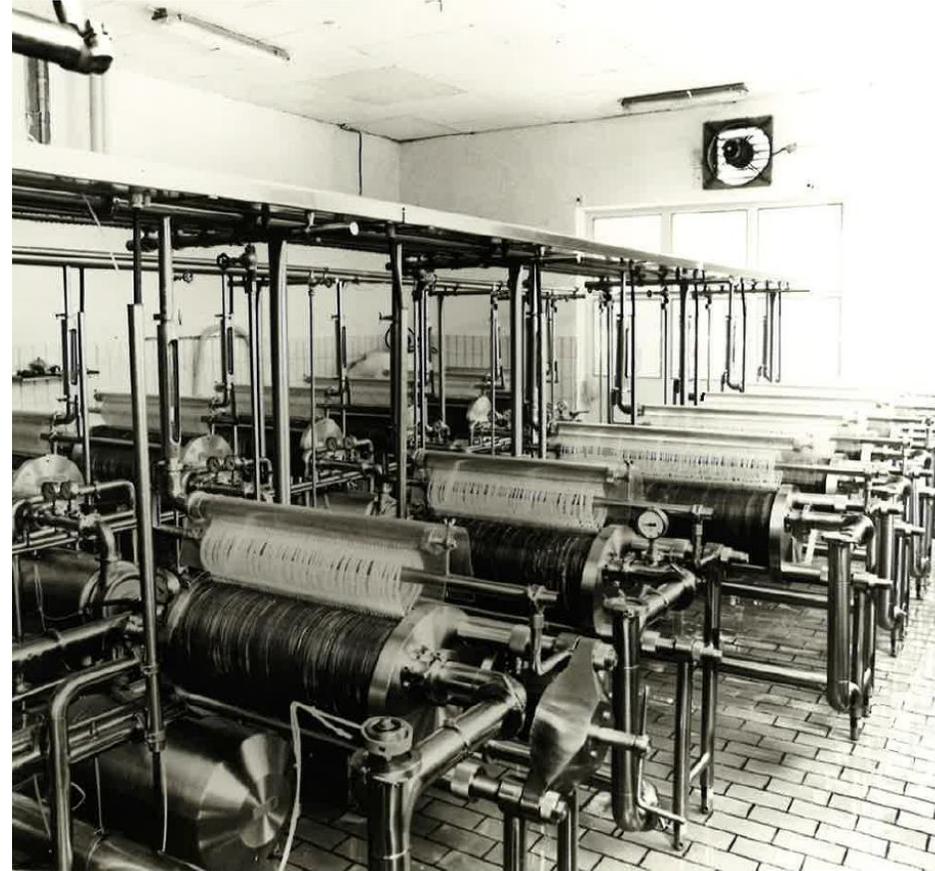
Še malo zgodovine.....



Ans

Danska, 1974

UF za “feta sir”



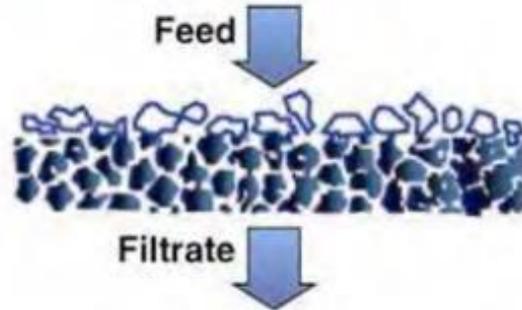
MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Cross-flow vs. dead-end filtracija

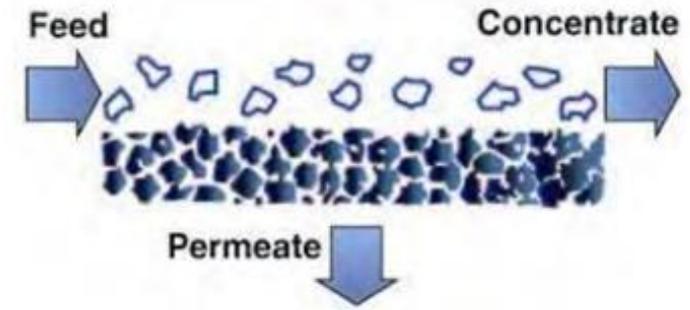


- Filtrna pogača se ne nabira s časom.
- Učinkovitost filtracije ne spremeni s časom.
- Večkratna uporaba membrane v primerjavi z enkratno uporabo.
- Čiščenje na mestu (CIP).

Conventional Filtration

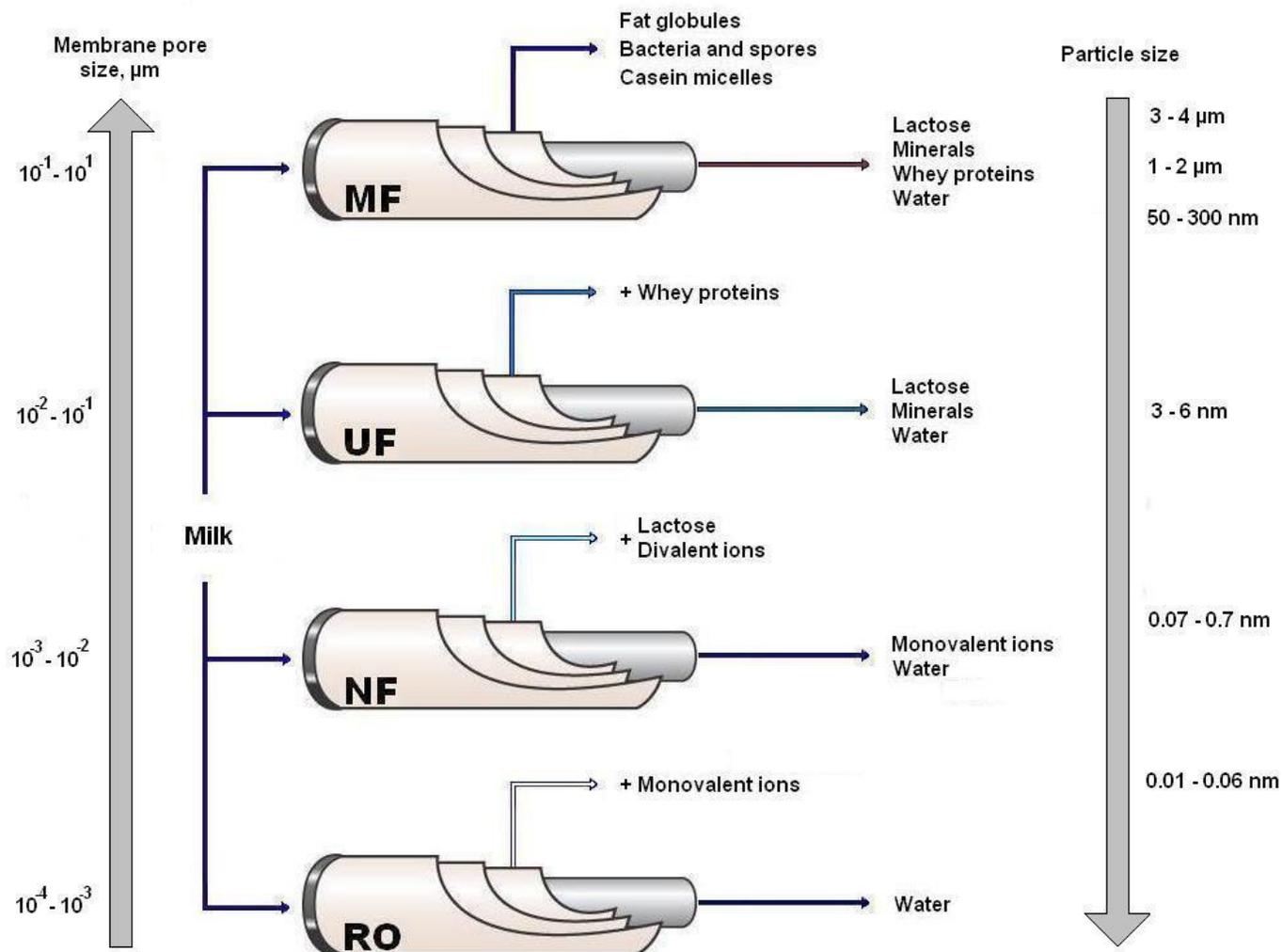


Cross-flow Filtration



MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Membranski procesi za mlečne produkte

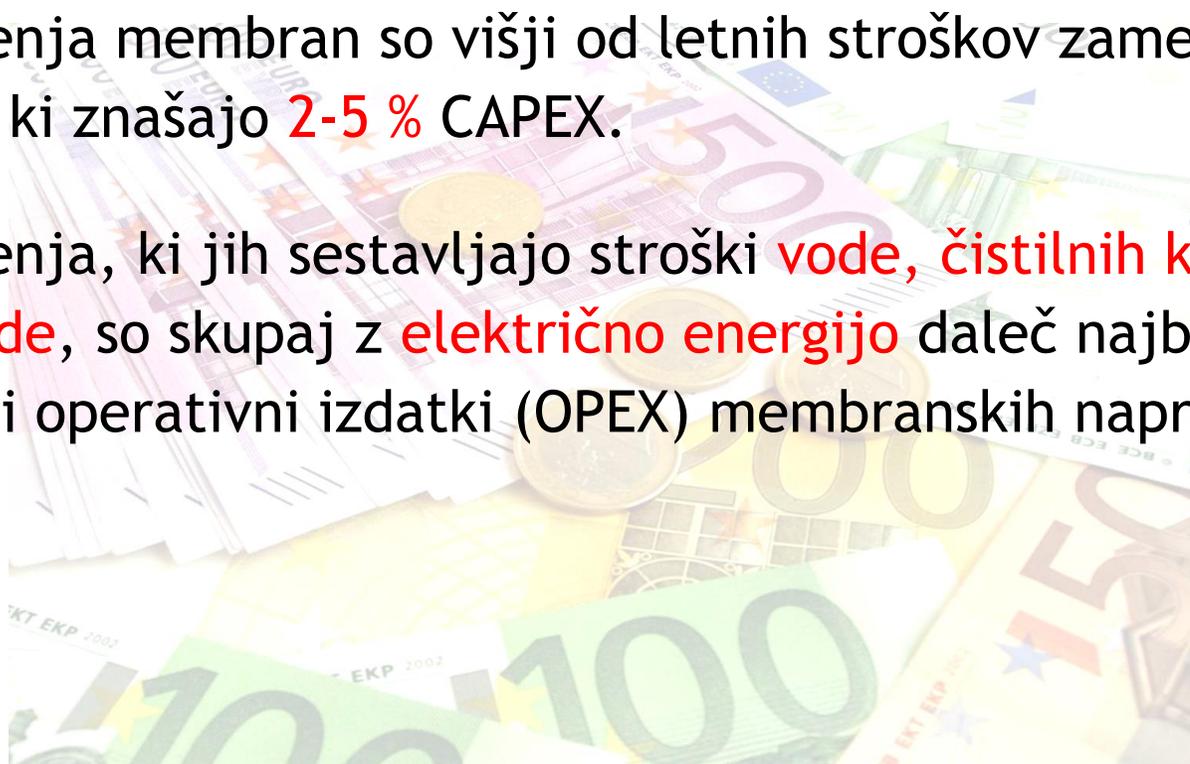


MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Mašenje in čiščenje - Zakaj je pomembno?



- 🌊 V mlekarški industriji z enim ciklom čiščenja na dan so letni stroški čiščenja membran običajno **5-20 %** kapitalskih izdatkov (CAPEX).
- 🌊 Stroški čiščenja membran so višji od letnih stroškov zamenjave membrane, ki znašajo **2-5 %** CAPEX.
- 🌊 Stroški čiščenja, ki jih sestavljajo stroški **vode, čistilnih kemikalij in odpadne vode**, so skupaj z **električno energijo** daleč najbolj prevladujoči operativni izdatki (OPEX) membranskih naprav.



MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Mašenje in čiščenje - Postopek čiščenja



Faze ciklov čiščenja:

1. odstranitev produkta
2. izpiranje z vodo (ali permeatom)
3. čiščenje v enem ali več korakih *
4. izpiranje z vodo
5. (dezinfekcija)



* **Pomembno:** Pri nekaterih aplikacijah je potrebno uporabiti zaporedje različnih čistilnih sredstev z vmesnimi koraki izpiranja.

MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Mašenje in čiščenje - Čistilna sredstva

- Alkalna čistila (do pH 12):
natrijev hidroksid
- Kisla čistila (pH 1.5-2.8):
citronska kislina, fosforna kislina, dušikova kislina
- Encimska čistila (neutral)
proteaze, ...
- Klorirani izdelki (pH > 10):
natrijev hipoklorit
- Dodatki:
surfaktanti, sredstva za sekvestracijo, pufri, ...



Opomba: V industriji se uporabljajo tako čiste čistilne kemikalije kot formulirana kemična sredstva.

MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Mašenje in čiščenje - Kvaliteta čiščenja



Zahteve glede kakovosti *	Spiranje / čiščenje
Železo (Fe)	≤ 0.005 ppm
Mangan (Mn)	≤ 0.02 ppm
Silikat (SiO_2)	≤ 5 ppm
Trdota	< 10 nemških stopinj
Velikost delcev	< 1 mikron
Motnost	≤ 1 NTU
Prevodnost	> 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$

* Alfa Laval

Pomembna je kakovost vode, ki se uporablja za izpiranje in čiščenje membrane.

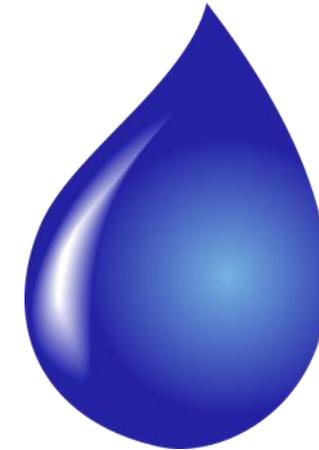
MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Mašenje in čiščenje - Poraba vode in stroški



Med izpiranjem je treba izprazniti tako **retentat** kot **permeat**.

Izpiranje naj se nadaljuje, dokler retentat in permeat nista popolnoma bistra in nevtralna.



Za eno izpiranje je običajno potrebna 3 do 5-kratna notranja prostornina (mrtvi volumen) naprave.

Cena vode: **0.02 €/m³ do 1 €/m³**

MEMBRANSKA TEHNOLOGIJA

Mašenje in čiščenje - Način optimizacije čiščenja



Optimiziranje čiščenja lahko zmanjša **OPEX** in **CAPEX**.

Upoštevanje:

-  Izberite primerna čistilna sredstva.
-  Optimizirajte koncentracijo in temperature.
-  Spremenite trajanje čiščenja*.
-  Prilagodite pogostost čiščenja



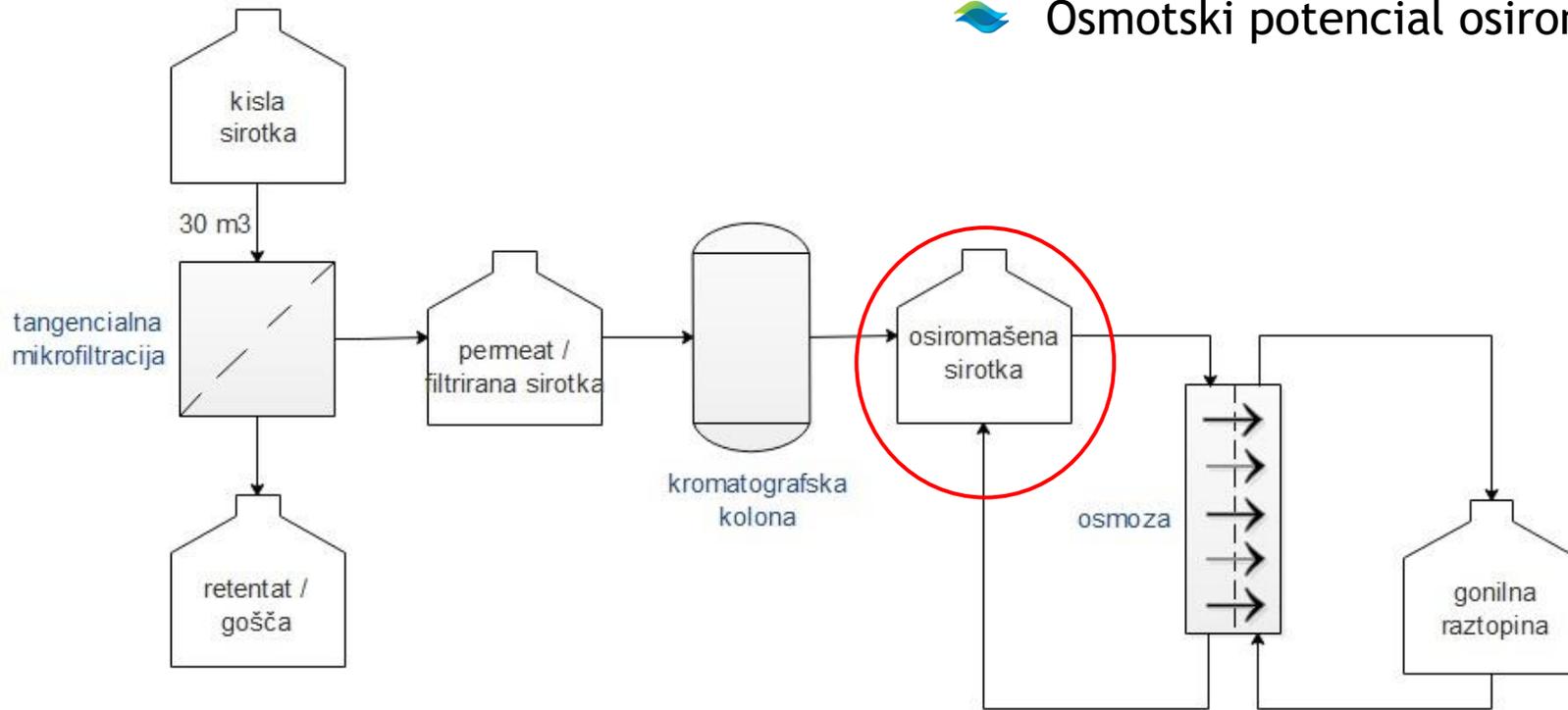
* Tipičen čas:
Čiščenje: 30-60 min
Spiranje: 10-20 min

NAMEN NAŠE RAZISKAVE V PROJEKTU LAKTIKA

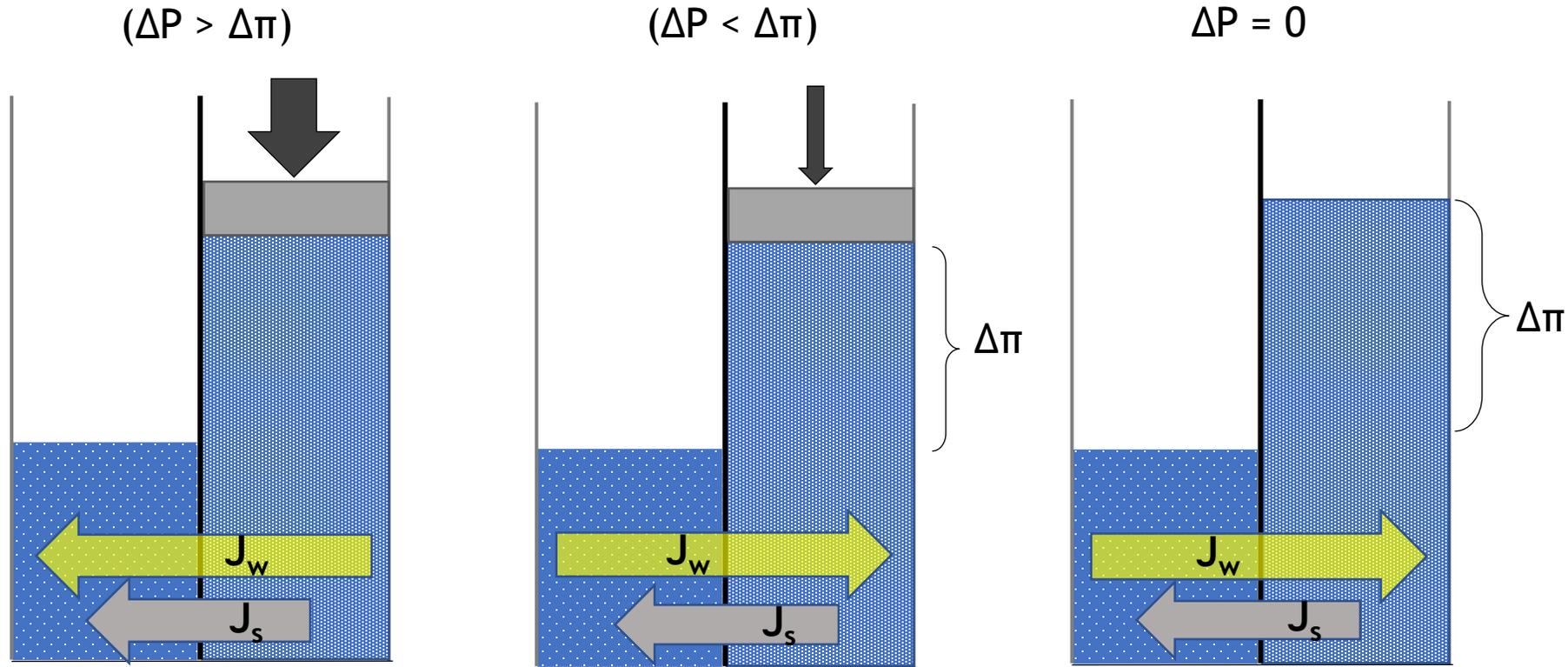
-  Skoncentrirati **osiromašeno kislo sirotko** z uporabo FO procesa.
-  Kot gonilne raztopine FO procesa preizkustiti **različne vrste raztopin soli** ter jih primerjati z 1 M NaCl (standard).
-  Uporabiti **FO membrano** v obliki votlih vlaken.

OSIROMAŠENA SIROTKA KOT OSNOVNA RAZTOPINA FO PROCESA

-  Osiromašena sirotka (permeat mikrofiltracije, ki so mu bili odvzeti proteini)
-  Osmotski potencial osiromašene sirotke znaša: $\pi = 8 - 10$ bar.



OSMOTSKO VODENA PROCESA - FO IN PRO



J_w - tok vode
 J_s - tok topljenca

 Raztopina z nižjo koncentracijo
 Raztopina z višjo koncentracijo

RO

Reverzna osmoza

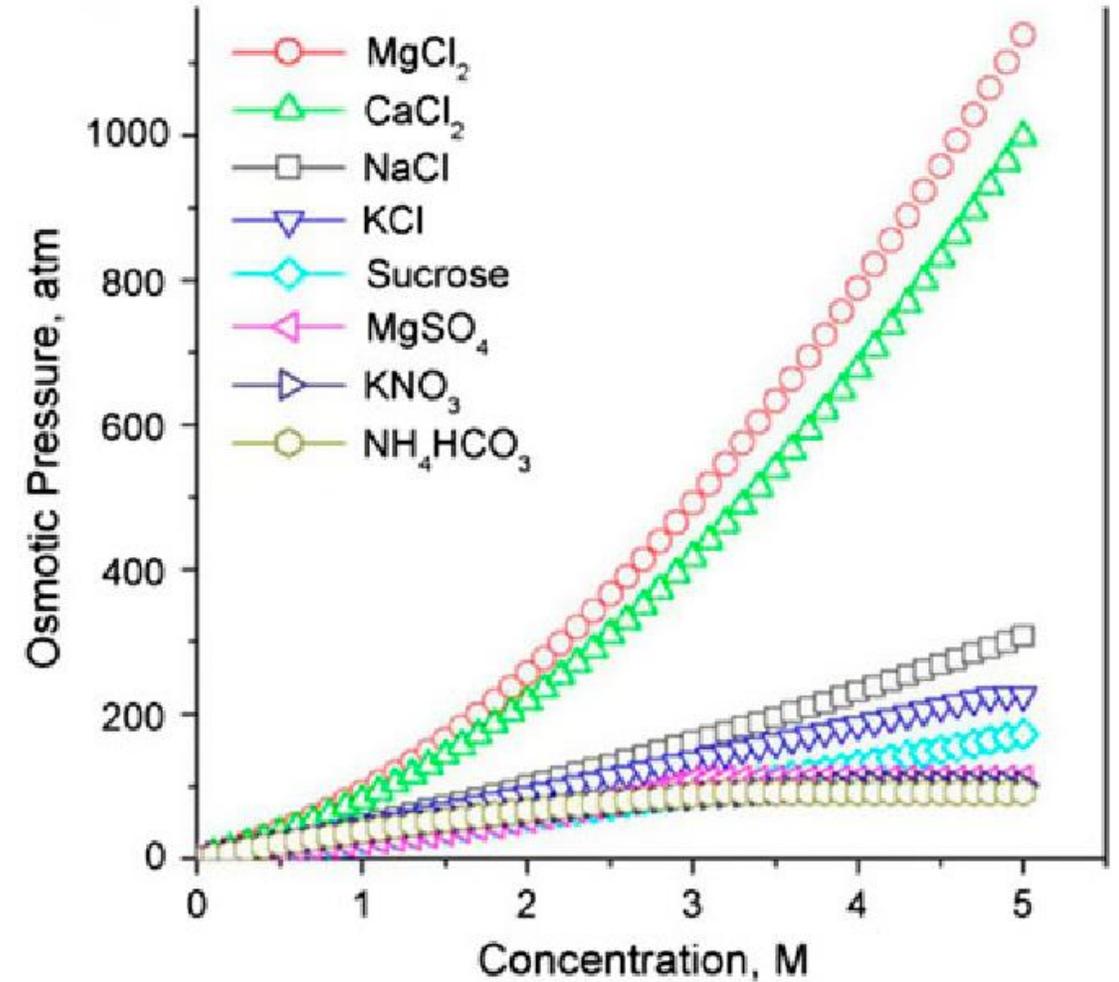
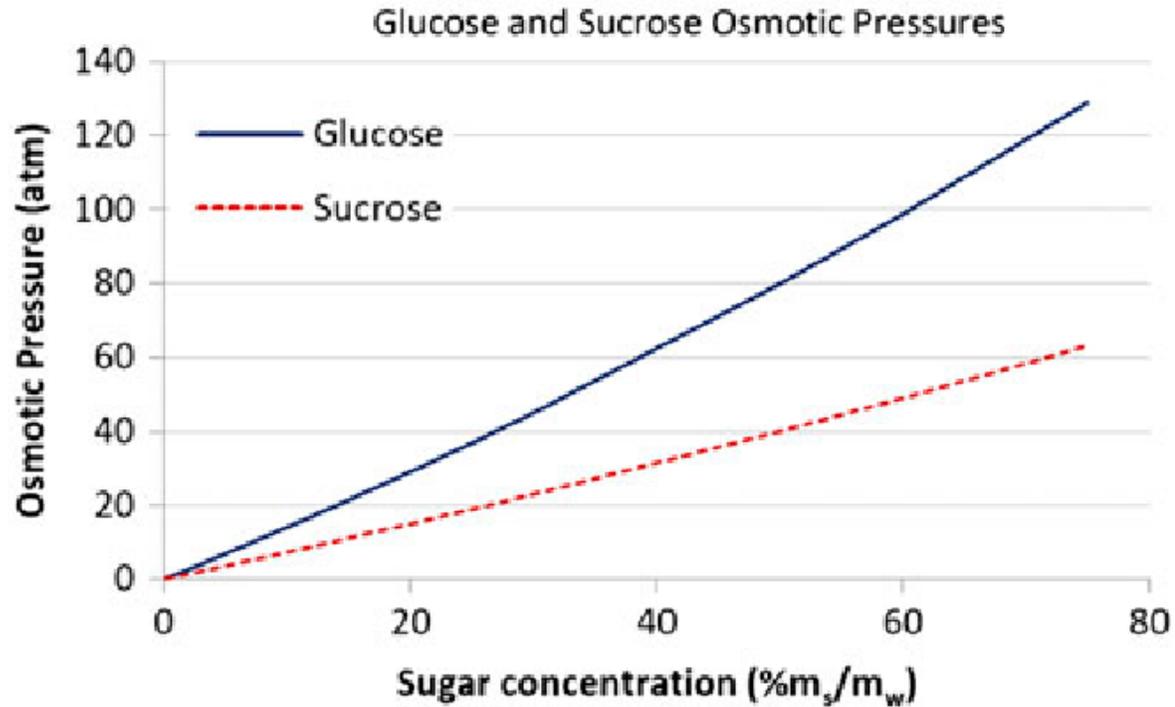
PRO

Tlačno zavirana osmoza

FO

Direktna osmoza

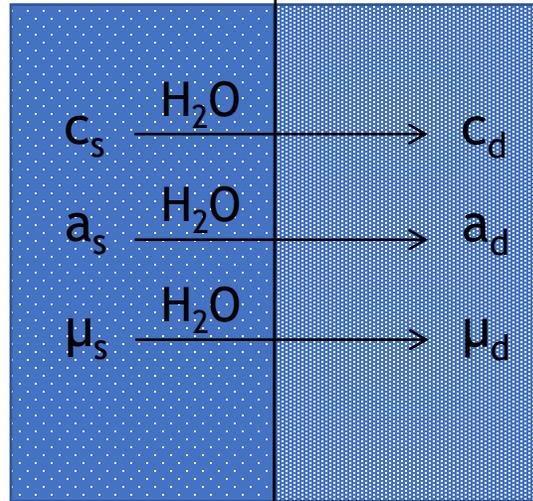
GONILNA RAZTOPINA , 1



Odvisnost osmotskega tlaka od koncentracije DS za najbolj uporabljene gonilne raztopine.

GONILNA RAZTOPINA, 2

Vhodna raztopina | Gonilna raztopina



Semi-permeabilna membrana

Gonilna sila:

$$c_d > c_s \quad a_d(H_2O) < a_s(H_2O) \quad \mu_d < \mu_s$$

Van't Hoff:

$$\pi = iMRT = i \left(\frac{n}{V} \right) RT$$

- večja kot je topnost topljenca, večje je n oz. M ,
- ionske snovi dajejo visoko vrednost i , saj se popolnoma disociirajo,
- snovi z visoko topnostjo v vodi in visoko stopnjo disociacije so potencialni idealni kandidati za DS.

GONILNE RAZTOPINE - VRSTE IN LASTNOSTI

Anorganske
Organske
Hlapne

- Velika poraba energije pri regeneraciji
- Nizek povratni tok topljenca iz DS

SOLI

- Velika poraba energije pri regeneraciji
- Nizek pretok vode
- Visoka viskoznost

HRANILA

Glukoza
Fruktoza
Saharoza

IDEALNA DS:

- Visok osmotski tlak
- Nizek povratni tok topljenca iz DS
- Enostavna regeneracija
- Cenovno ugodna

MAKROMOLEKULE

Hidrogel
Polimeri

- Nizek pretok vode
- Nizek povratni tok topljenca iz DS
- Velika poraba energije pri ločevanju vode (npr. tlak, segrevanje, pH)

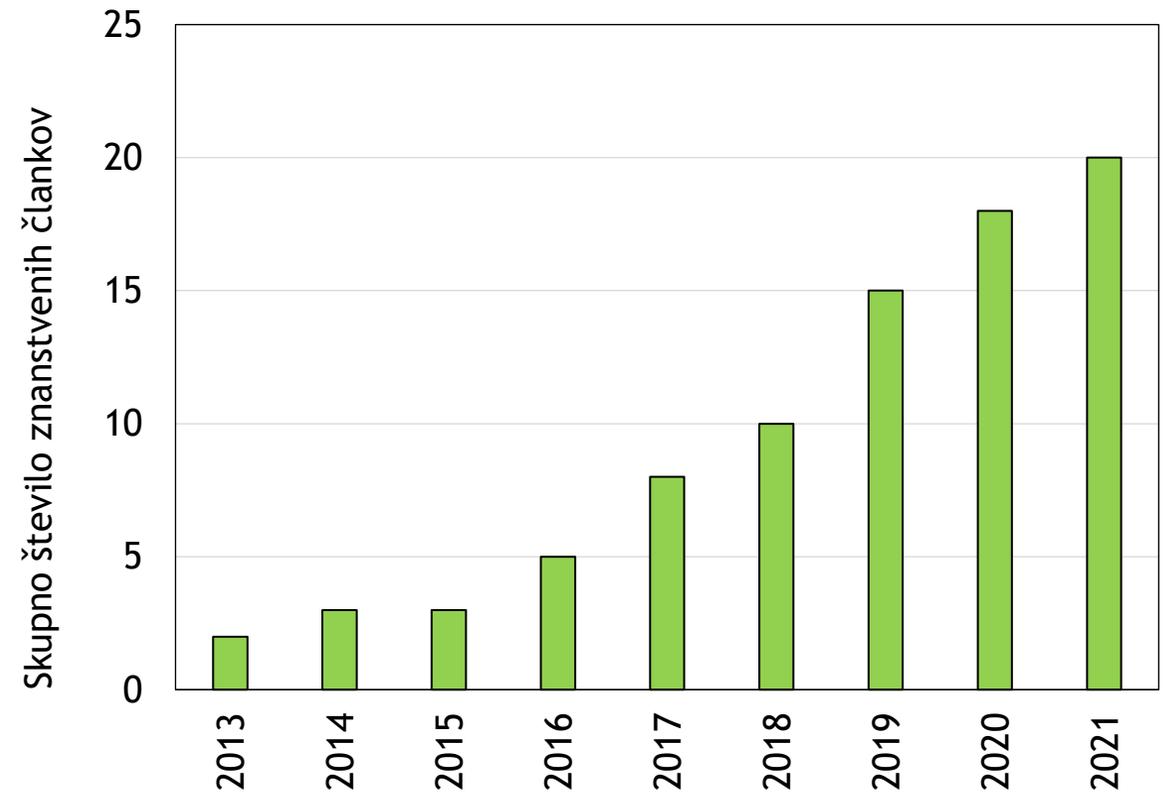
SINTETIČNI MATERIALI

- Nizek pretok vode
- Dragi materiali
- Aglomeracija

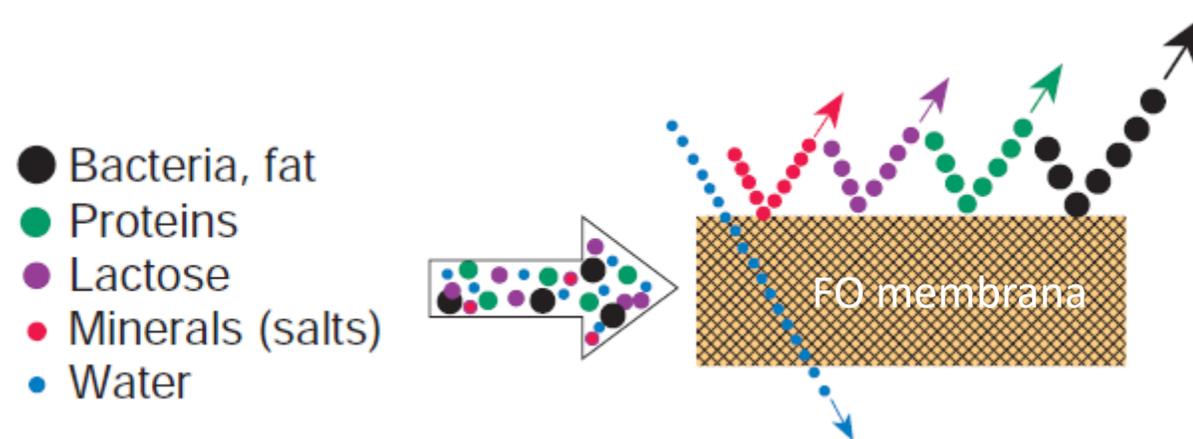
Nanodelci
Polielektroliti

PREGLJED DOSEDANJIH RAZISKAV – SIROTKA IN FO

-  Gebze Institute of Technology & Gebze Technical University, Gebze, Turkey (*Aydiner et al.*, 2013, 2014, 2016)
-  (*Moraru et al.*, 2016)
-  Yıldız Technical University, Turkey (*Hasanoğlu et al.*, 2017)
-  Singapore Membrane Technology Centre & Nanyang Technological University, Singapore (*Wang et al.*, 2017)
-  Technische Universität Dresden, Germany (*Haupt et al.*, 2018)
-  Universiti Kebangsaan Malaysia (*Ang et al.*, 2019)
-  The University of Melbourne, Australia (*Kentish et al.*, 2019, 2020)
-  Sungkyunkwan University, South Korea (*Jang et al.*, 2019)
-  V.S.B. Engineering College, Karur, India (*Nayak et al.*, 2019)
-  Eurecat, Centre Tecnològic de Catalunya, Water, Air and Soil Unit, Spain (*Blandin et al.*, 2020)
-  Institute of Chemical Technology, Mumbai (*Agrawal et al.*, 2021)
-  Eindhoven University of Technology, The Netherlands (*Nijmeijer et al.*, 2021)



Preizkušanje različnih gonilnih raztopin s procesom osmoze za koncentriranje kisle sirotke



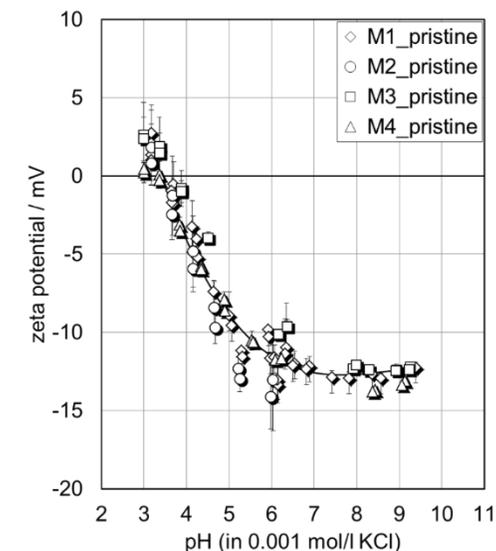
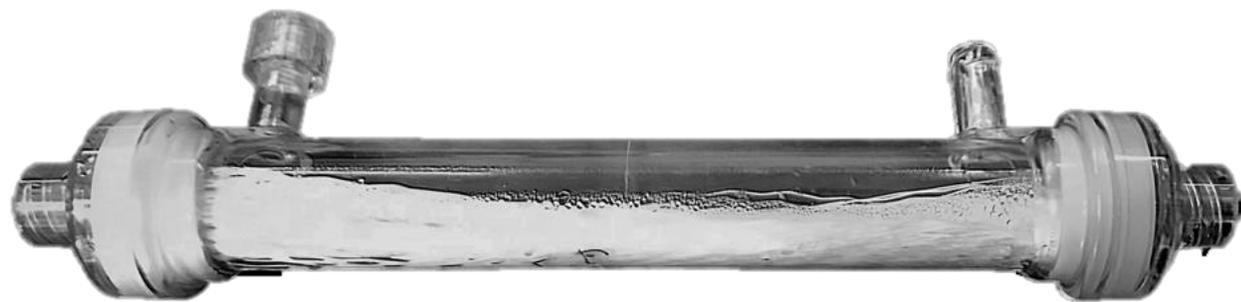
RAZLIČNE RAZTOPINE SOLI KOT GONILNE RAZTOPINE FO PROCESA

 Glede na to, da se **1M NaCl z osmotskim tlakom 41-42 bar uporablja kot standard**, je bil cilj pripraviti takšne koncentracije raztopin soli, da bodo dale **enak osmotski tlak**.

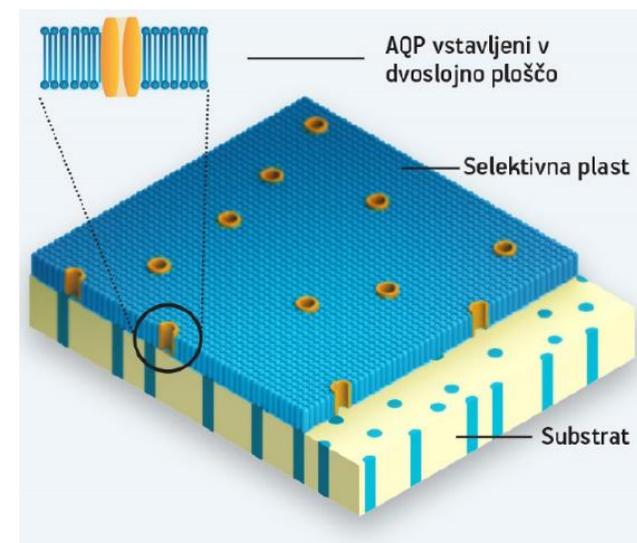
GONILNE RAZTOPINE (DS)	natrijev klorid: (NaCl)	magnezijev klorid: (MgCl ₂)	kalcijev klorid: (CaCl ₂)	kalijev laktat: (KC ₃ H ₅ O ₃)	natrijev citrat dihidrat: (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O)	amonijev acetat: (NH ₄ CH ₃ CO ₂)
M (g/mol)	58.44	95.21	110.98	128.17	294.10	77.08
c (mol/L)	1	0.70	0.69	1.4	0.67	0.88
m _{soli} (g)...za pripravo 1L raztopine	58.4	66.6	76.6	179.4	197.1	67.8
π (bar)	41-42 bar	41-42 bar	41-42 bar	41-42 bar	41-42 bar	41-42 bar

VOTLO VLAKNASTA FO MEMBRANA

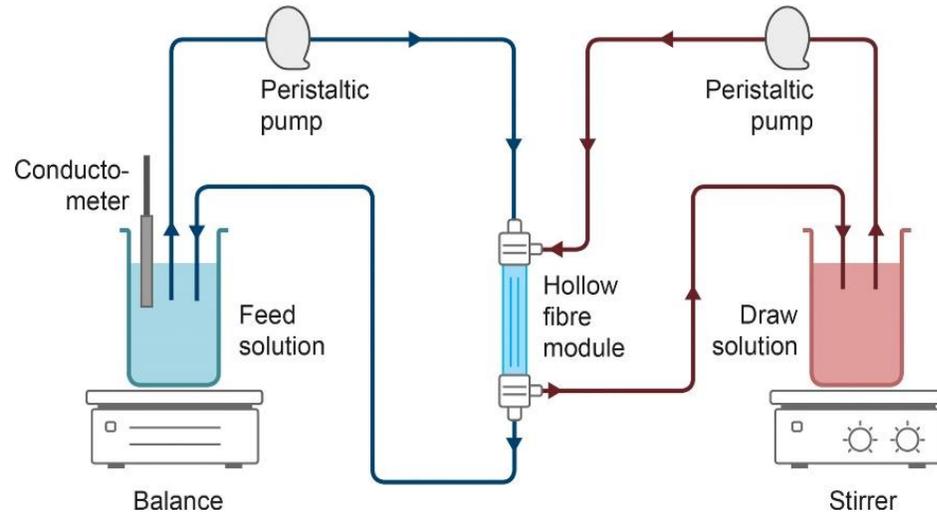
300 votlih vlaken, vgrajenih v modul → skupna površina membrane: 180 cm²



Membranski lab-modul	Aquaporin Inside – Aqp HFFO
Proizvajalec	Aquaporin A/S (Kongens Lyngby, Danska)
Dimenzije modula	130 mm dolžine, 17 mm premera
Aktivna površina (lumen side/shell side)	0.018 m ²
Število vlaken	300
Dolžina vlakna	110 mm
Notranji premer vlakna	195 μm
Debelina stene vlakna	35 μm
Materila vlakna	Polysulfone/polyvinylpyrrolidone (PS/PVP)
Aktivna plast	Thin film composite (TFC) with embedded Aqp vesicles
Fluks vode (DI voda vs. 1M NaCl)	> 12 L/m ² /h
Povratni fluks topljenca (DI voda vs. 1M NaCl)	< 2 g/m ² /h



FO PROCES



- 🌊 Gonilna sila procesa je razlika v osmotskih tlakih med sirotko in izbrano gonilno raztopino.
- 🌊 Razlika v začetnih osmotskih tlakih med FS in DS je bila od **32,2** do **38,2 bar**.
- 🌊 Uporabljeni volumni:
FS = **0,5 L** osiromašene sirotke oz. DI vode
DS = **1 L** raztopine soli



POTEK FO PROCESA

 Zaporedje izvedenih meritev v okviru enega eksperimenta

Bazna linija z 1M NaCl

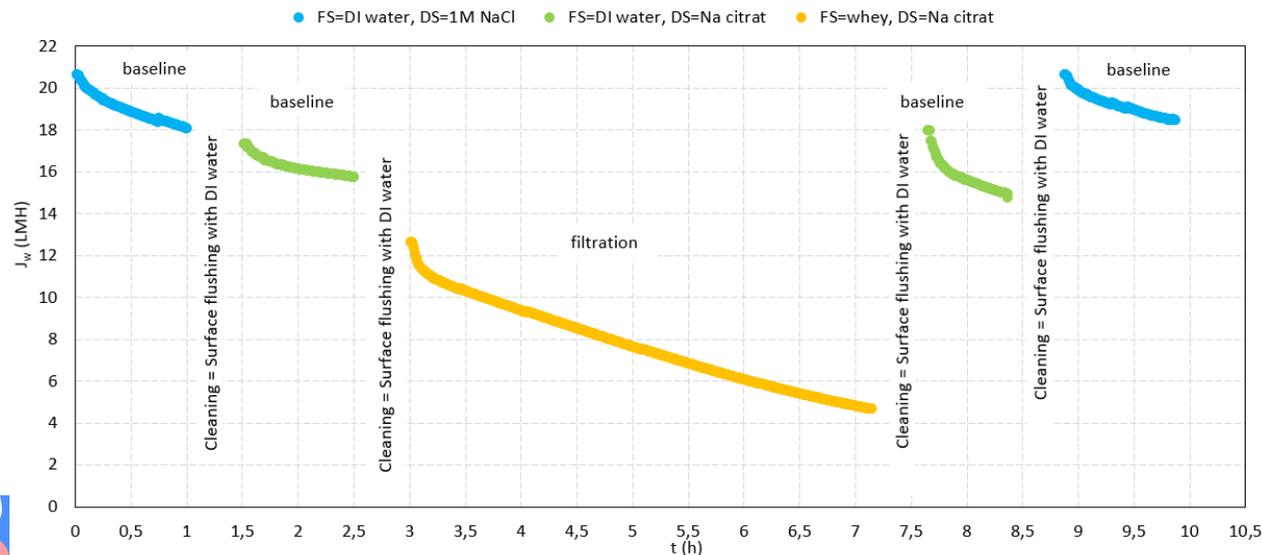
Bazna linija z **izbrano DS**

Filtracija z **izbrano DS**

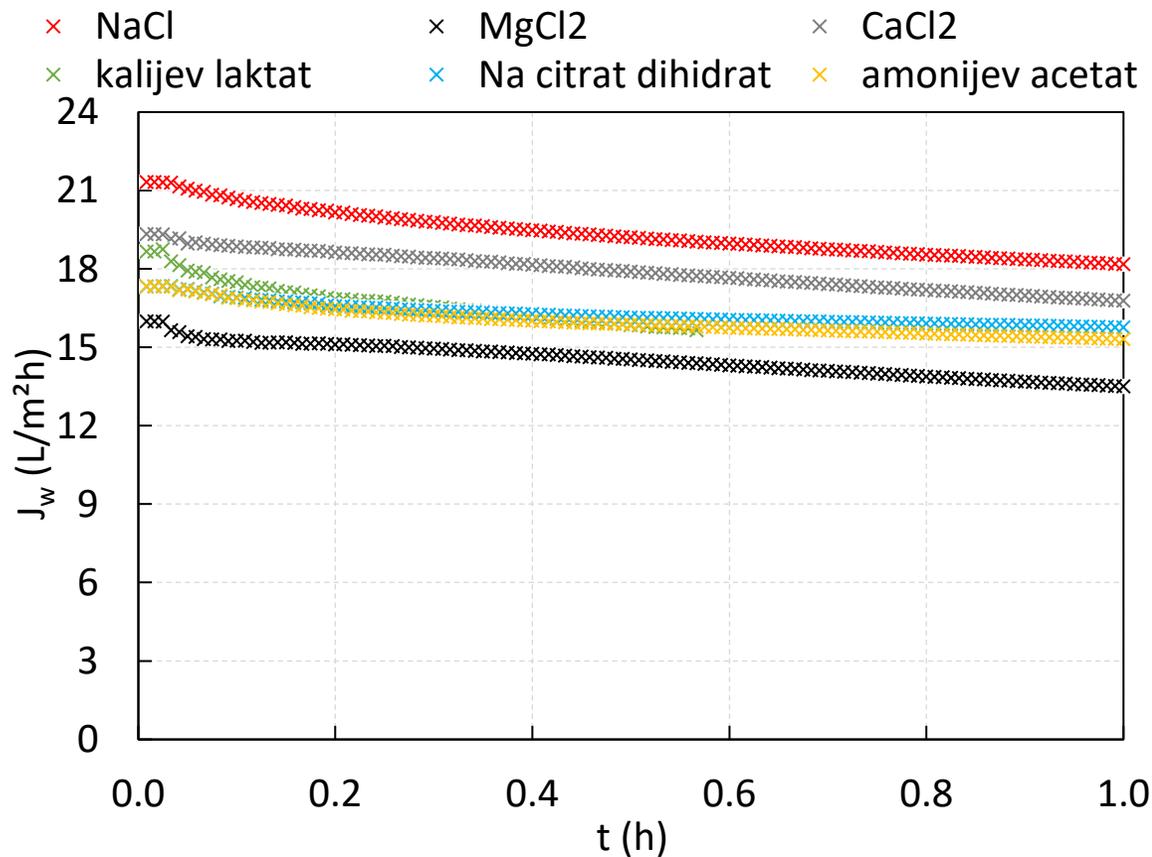
Bazna linija z **izbrano DS**

Bazna linija z 1M NaCl

 Po vsakem koraku se je izvedlo 0,5 h spiranje z DI vodo



BAZNE LINIJE Z IZBRANO DS



Izvedba bazne linije (filtracija vode) z izbrano gonilno raztopino.

Trajanje bazne linije: 1 h

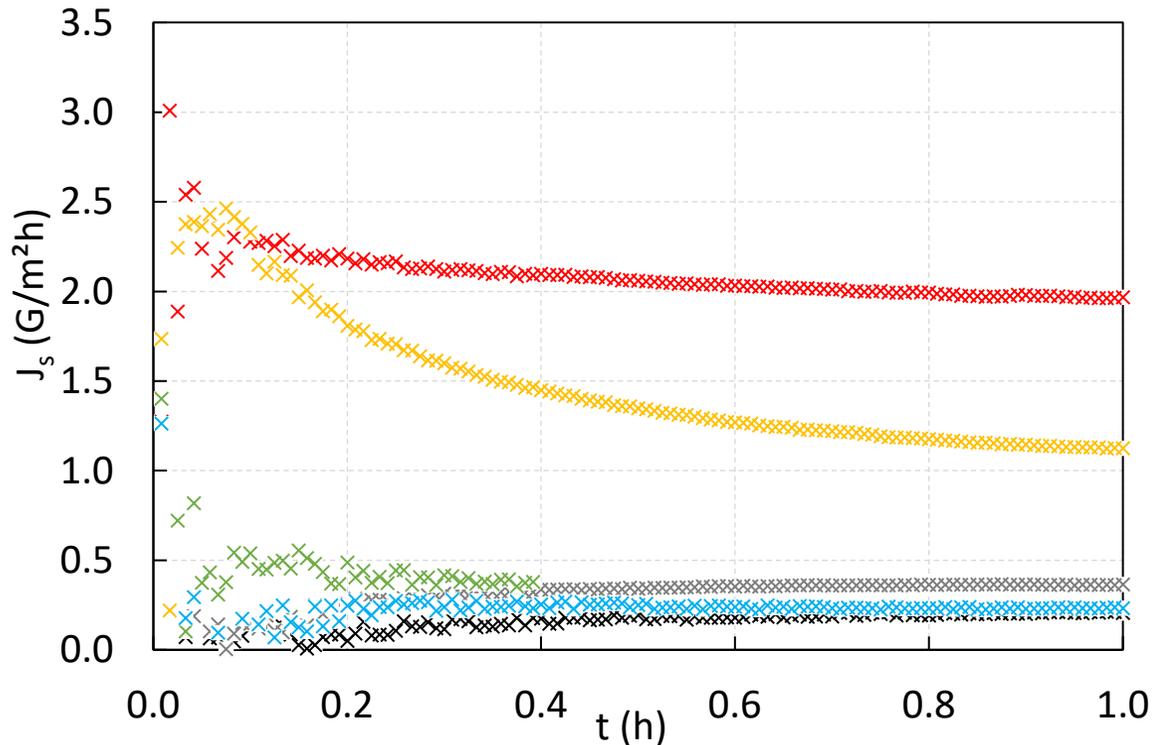
Padec fluksa je posledica redčenja izbrane raztopine soli.

Najboljše rezultate (**najvišji fluks**) izmed primerljivih raztopin soli (raztopine z enakim osmotskim tlakom) dobimo z **1M NaCl**.

$$J_w = \frac{\Delta V}{A \Delta t}$$

FILTRACIJE OSIROMAŠENE SIROTKE Z IZBRANO DS

- × NaCl
- × MgCl₂
- × CaCl₂
- × kalijev laktat
- × Na citrat dihidrat
- × amonijev acetat



🌊 Pri času 1h znaša J_s (GMH) od najvišje do najnižje vrednosti:

1,97

1,12

0,38

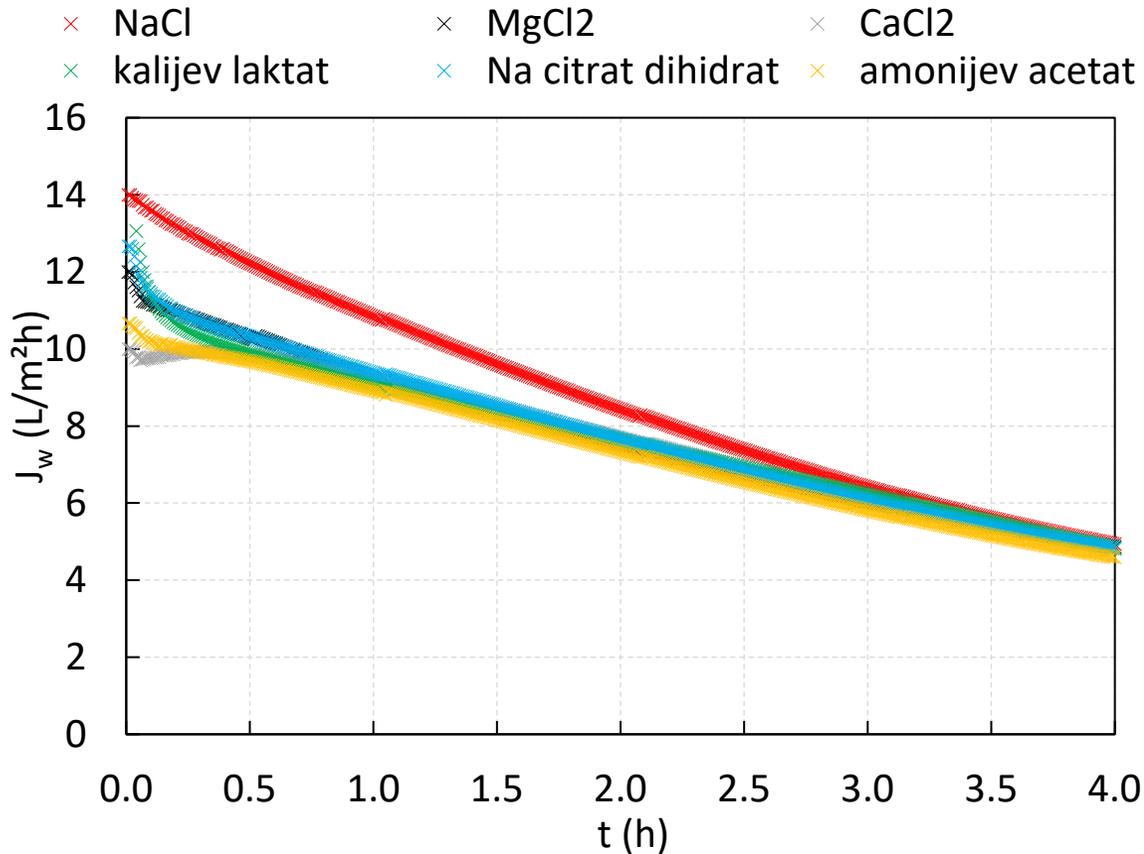
0,36

0,23

0,21

$$J_s = \frac{\gamma_t V_t - \gamma_0 V_0}{A \Delta t}$$

FILTRACIJE OSIROMAŠENE SIROTKE Z IZBRANO DS



- Izvedba filtracij z izbrano gonilno raztopino.
- Trajanje filtracije: 4 h
- Padec fluksa je posledica maščenja membrane + redčenja izbrane gonilne raztopine.
- V prvih dveh urah filtriranja dobimo najboljše rezultate (najvišji fluks) z **1M NaCl**.
- Pri štirih urah se osmotska razlika med FS in DS pri vseh filtracijah zmanjša na 0,9-2,8 bar in flux se zmanjša na 4,6-4,8 LMH.

$$J_w = \frac{\Delta V}{A \Delta t}$$

VSEBNOST LF, 1

Tabela 1. Vsebnost LF v mg/L za uporabljene sirotke pred FO.

DS	FS	surova sirotka		filtrirana sirotka		osiromašena sirotka	
1M NaCl		153,2	227,6	138,1	53,1	164,0	0
1M kuhinjska sol		23,4	246,2	39,0	/	24,0	0
morska voda		215,5	241,5	102,9	/	0	23,1
1,36M NH ₄ HCO ₃		100,1	/	47,5	/	6,0	/

Tabela 2. Vsebnost LF v mg/L uporabljenih sirotk po 3-urni FO.

DS	FS	surova sirotka		filtrirana sirotka		osiromašena sirotka	
1M NaCl		359,7	605,4	44,5,1	159,0	358,1	0
1M kuhinjska sol		77,5	630,3	127,3	/	76,9	0
morska voda		382,7	418,6	184,0	/	0	49,8
1,36M NH ₄ HCO ₃		133,4	/	98,0	/	7,2	/

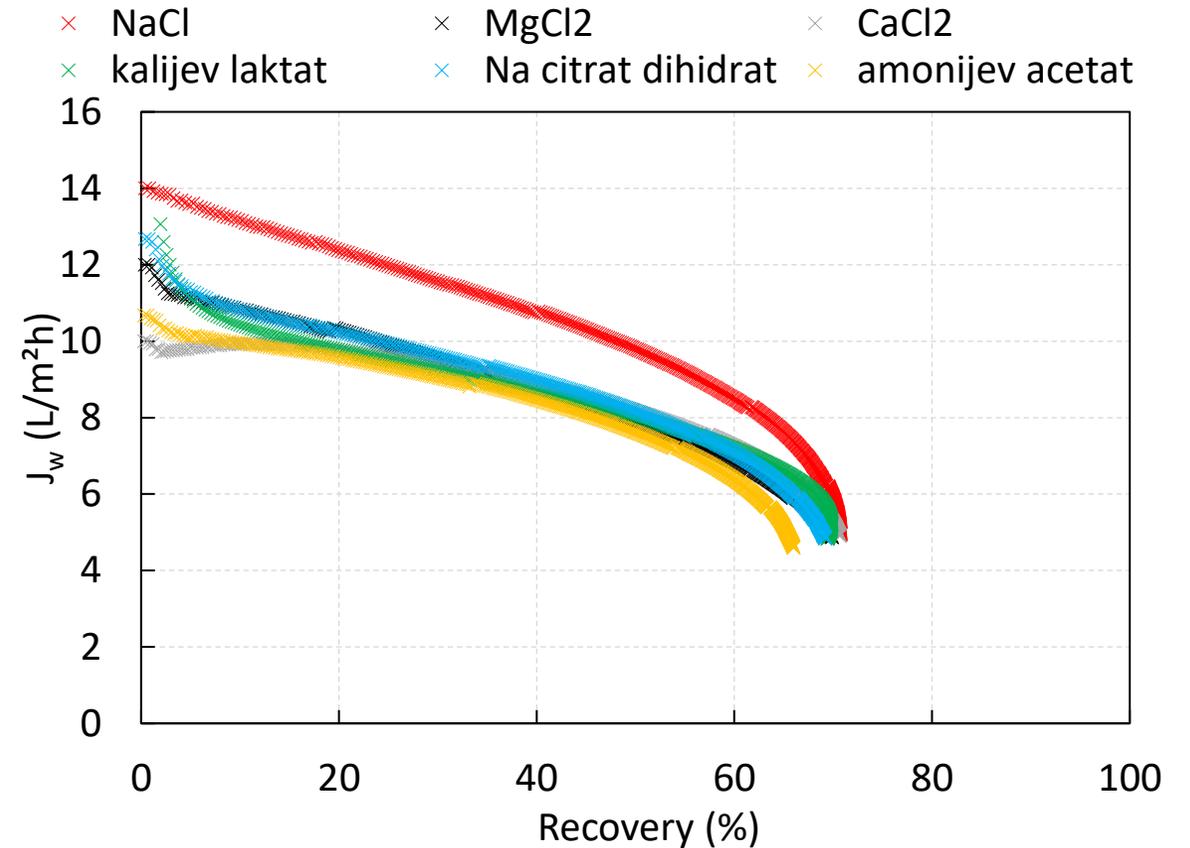
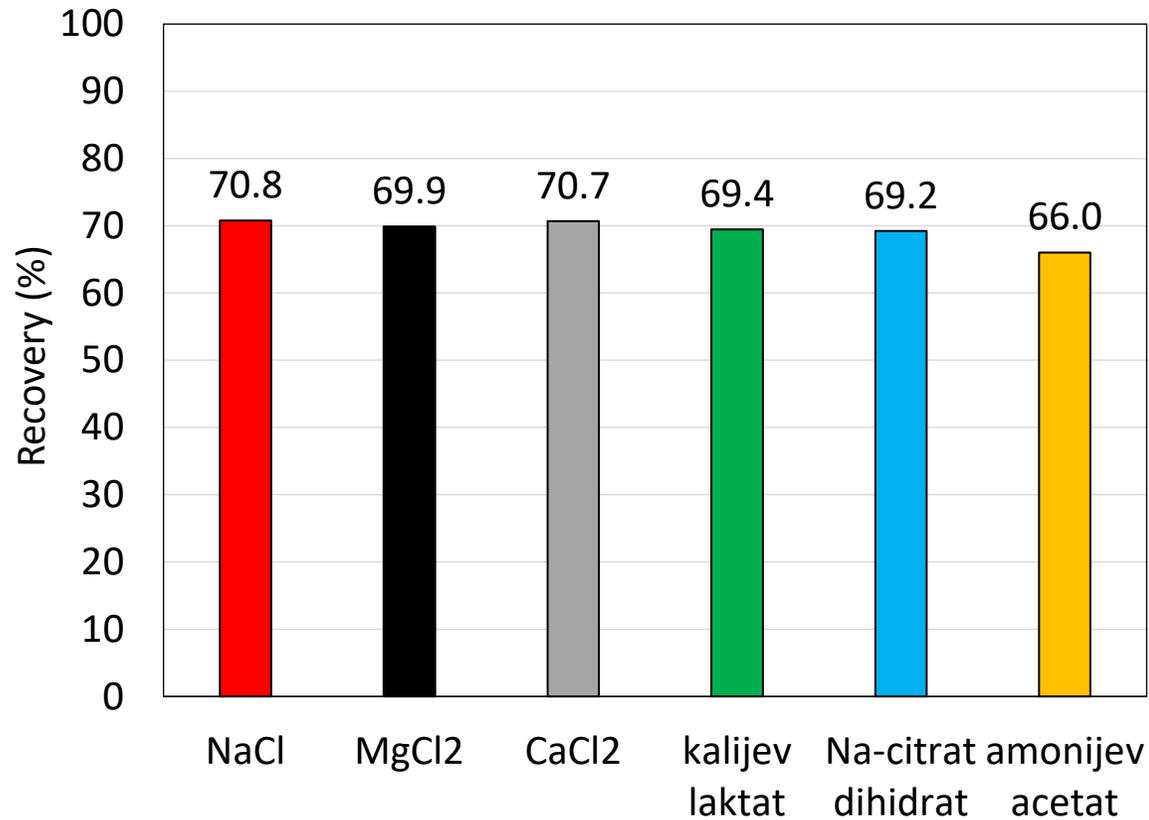
Ugotovimo, da najvišje vrednosti koncentracijskih faktorjev laktoferina dobimo z uporabo 1M NaCl oz. 1M kuhinjske soli, ki znašajo **od 2,4 do 3,3**. S pomočjo morske vode uspemo skoncentrirati LF za faktor **od 1,7 do 2,2**. S pomočjo 1,36M NH₄HCO₃, pa dosežemo faktor **od 1,2 do 2,1**.

$$CF_{LF} = \frac{\gamma_{LF,i}}{\gamma_{LF,t}}$$

REZULTATI

$$CF = \frac{V_{FS,i}}{V_{FS,t}}$$

$$R(\%) = \frac{V_{P,t}}{V_{FS,0}} 100$$



Recovery v 4-ih urah je za vseh 6 gonilnih raztopin v ozkem razponu 66,0 - 70,8 %.

CENOVNO OVREDNOTENJE UPORABLJENIH SOLI

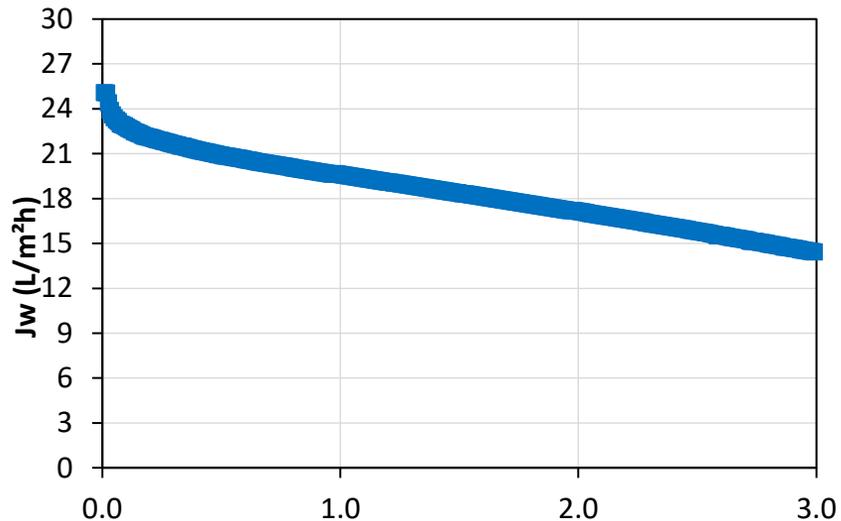
 NaCl se izkaže kot najugodnejša izbira z vidika cene in dostopnosti.

GONILNE RAZTOPINE (DS)	natrijev klorid: (NaCl)	magnezijev klorid: (MgCl ₂)	kalcijev klorid: (CaCl ₂)	kalijev laktat: (KC ₃ H ₅ O ₃)	natrijev citrat dihidrat: (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ x 2 H ₂ O)	amonijev acetat: (NH ₄ CH ₃ CO ₂)
c (mol/L)	1	0.70	0.69	1.4	0.67	0.88
m _{soli} (g)...za pripravo 1 L raztopine	58.4	66.6	76.6	179.4	197.1	67.8
Cena / kg soli	0,3 € (industrial grade) 9 € (chemical grade)	40 € (hexahydrate) 180 € (anhydrous)	20 €	125 €	25 €	120 €
Cena / 1 L DS	0,02 € 0,5 €	2,7 € 12 €	1,5 €	22,4 €	4,9 €	8,1 €

ZAKLJUČEK, 1

- Na podlagi izvedenih filtracij lahko zaključimo, da smo iz osiromašene kisle sirotke z uporabo različnih gonilnih raztopin s primerljivo začetno gonilno močjo v štirih urah uspeli odvesti 66,0 - 70,8 % vode.
- To pomeni, da se je sirotka skoncentrirala za faktor 2,9 - 3,4.
- Pri tem je potrebno poudariti, da bi višji koncentracijski faktor lahko bil dosežen z uporabo večje začetne količine gonilne raztopine, kar bi zmanjšalo vpliv redčenja gonilne raztopine tekom procesa, s čimer bi gonilna moč raztopin soli slabela počasneje.
- Še optimalnejši pristop pa bi bil vzdrževanje konstantne gonilne moči raztopin soli tekom obratovanja s kontinuirnim dodajanjem koncentrata, s čimer moč gonilne raztopine tekom procesa sploh ne bi pojenjala.

OPTIMIZACIJA FILTRACIJE, 1



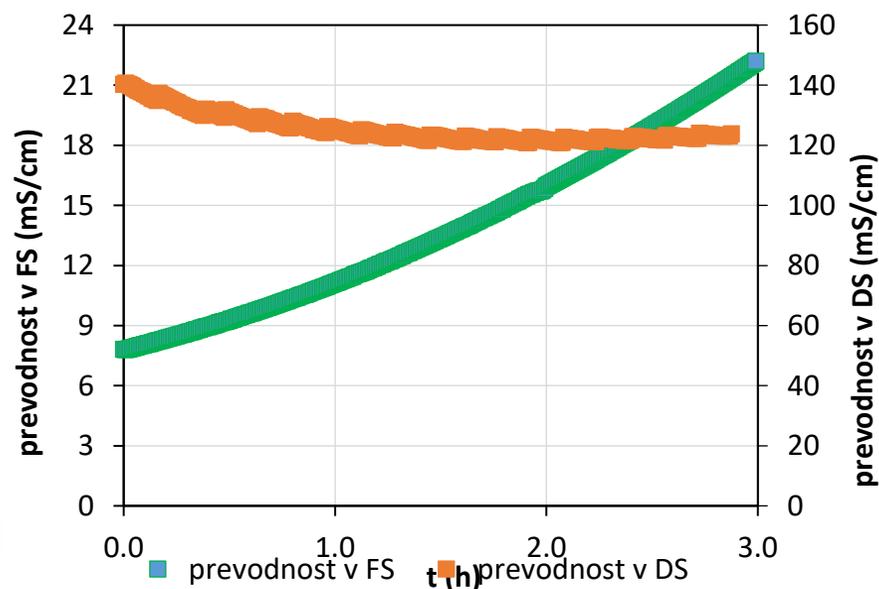
 Vhodni podatki

FS: 1000 g FT sirotke

DS: 1L 2M NaCl + 25mL 4M NaCl/10 min



Vzdrževanje konstantne moči gonilne raztopine

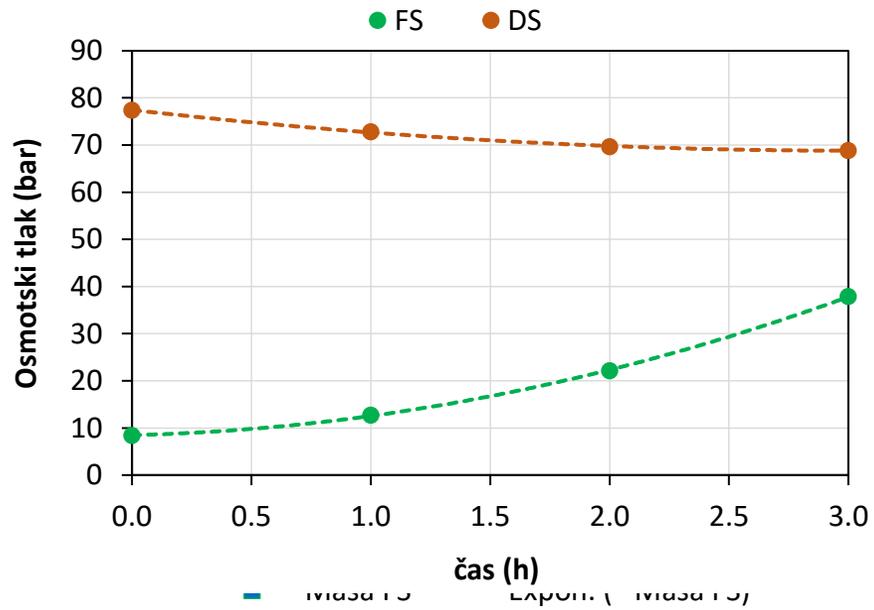


 Masa FT sirotke se iz začetnih 1000 g v treh urah zniža na 226,8 g. → Recovery znaša pri tem volumnu 77,4 %.

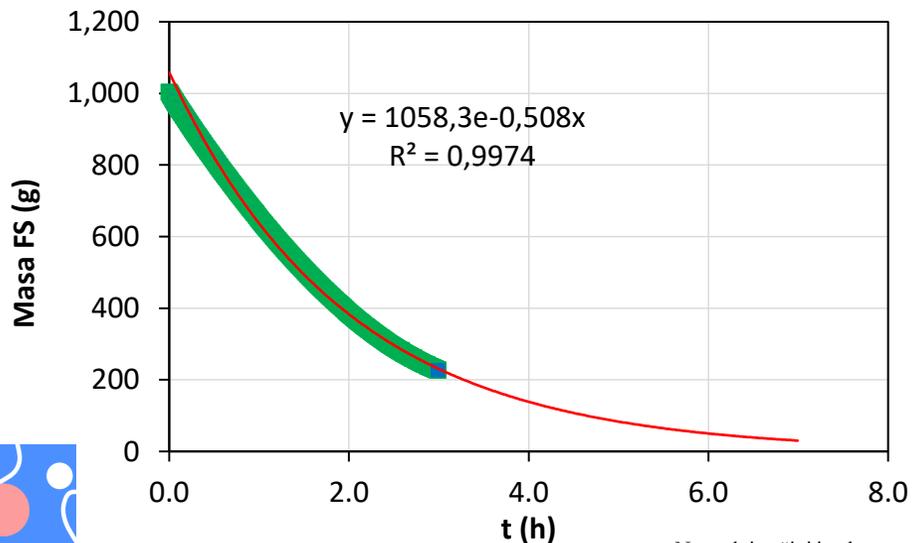
 Fluks vode se iz začetnih 25,0 LMH v treh urah zniža na 14,4 LMH.

 Prevodnost v FS naraste iz začetnih 7,8 na 22,2 mS/cm. Prevodnost DS smo uravnavali z 25 mL 4 M NaCl/10 min in jo ohranjali v razponu od 121 do 141 mS/cm.

OPTIMIZACIJA FILTRACIJE, 2



Po treh urah filtriranja se začetni osmotski potencial ($\Delta\pi = 69$ bar) zmanjša ($\Delta\pi = 31$ bar), vendar še vedno zadostuje, da bi filtracija lahko potekala naprej.



Ekstrapolacija filtracije do časa 7 ur.

UP-SCALE FO PROCESA

 Izračune za scale-up procesa smo izvedli na osnovi filtracije s 1000 g sirotke.

Parametri, ki smo jih spreminjali

	Osnova	Izračun 1	Izračun 2	Izračun 3	Izračun 4
m_{sirotke} (kg)	1	600	10.000	10.000	10.000
A (m ²)	0,018	10,8	180	180	126
$J_{w,i}$ (LMH)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
$J_{w,t=3h}$ (LMH)	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
$m_{\text{sirotke}, t=3h}$ (kg)	0,2268	134,1	2.235	2.235	4.570
$R_{t=3h}$ (%)	77,4	77,6	77,6	77,6	54,4
$J_{w,t=7h}$ (LMH)	7,7			7,7	7,7
$m_{\text{sirotke}, t=7h}$ (kg)	0,030			269	3.188
$R_{t=7h}$ (%)	97			97	68

Legenda:

	Realne eksperimentalne vrednosti
	Ekstrapolirane vrednosti do t=7h
	Izračuni

ZAKLJUČEK, 2

- 🌊 V izogib redčenju gonilne raztopine smo tekom filtracije vzdrževali konstantno moč 2 M NaCl raztopine s kontinuirnim dodajanjem koncentrata, s čimer moč gonilne raztopine tekom procesa ni pojenjala.
- 🌊 V treh urah smo dosegli 77,4 % izkoristek.
- 🌊 Z raziskavo smo pokazali, da vse gonilne raztopine dajejo podobne rezultate.
- 🌊 Vsekakor pa bi z vidika dostopnosti in cene bila raztopina NaCl najprimernejša izbira.

Hvala za vašo pozornost!

VSEBNOST LF, 2

