

Elżbieta GABRUŚ

e-mail: elzbieta.gabrus@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Analiza wpływu parametrów mikrofiltracji na wydajność procesu separacji związków wielkocząsteczkowych

Wstęp

Niskociśnieniowe procesy membranowe tj. mikrofiltracja i ultrafiltracja są bardzo dobrą alternatywą dla klasycznych procesów separacji roztworów substancji wielkocząsteczkowych w przemyśle spożywczym. Zaletą zastosowania mikrofiltracji jest to, że proces separacji zachodzi w czysto fizyczny sposób, co umożliwia odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie składników separowanego roztworu, (np. białka), klarowania, dezynfekcji i sterylizacji roztworów. Przykładem wykorzystania tych procesów może być przemysł browarniczy, mleczarski, przetwórstwa mięsnego czy rybnego.

Do stosowania w przemyśle spożywczym bardzo dobrze nadają się porowate membrany ceramiczne mikrofiltracyjne lub ultrafiltracyjne. Membrany ceramiczne mogą pracować przy dużych natężeniach przepływu nadawy i wysokich ciśnieniach transmembranowych, charakteryzując się dużą wydajnością, wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością chemiczną i termiczną oraz mogą być poddawane sterylizacji.

Główne problemy procesu mikrofiltracji to *fouling*, polaryzacja stężeniowa, spadek strumienia permeatu oraz wzrost oporów transportu w trakcie trwania procesu separacji związków wielkocząsteczkowych. Podstawową metodą minimalizacji *foulingu* membranowego jest dobór odpowiednich wartości parametrów operacyjnych procesu mikrofiltracji, takich jak ciśnienie transmembranowe i prędkość liniowa nadawy nad powierzchnią membrany. Celem badań była analiza wpływu ciśnienia i prędkości liniowej nadawy na wydajność procesu oraz identyfikacja oporów transportu masy przez membranę ceramiczną dla roztworów związków wielkocząsteczkowych białka i drożdży.

Badania doświadczalne

Badania przeprowadzono w laboratoryjnej instalacji mikrofiltracyjnej *cross-flow*, w skład której wchodziły: zbiornik nadawy, pompa wielostopniowa z płynną regulacją obrotów za pomocą falownika, rurowy moduł membranowy, rotometr, chłodnica przeponowa typu rura w rurze, zbiornik permeatu, zawory, termometry, manometry oraz układ do płukania wstecznego składający się ze zbiornika permeatu, pompy, manometru i zaworów. Zasadniczym elementem aparatury jest stalowy moduł rurowy wyposażony w trójkanałową membranę ceramiczną (firma TAMI, Francja) o punkcie odcięcia *cut-off* 0,8 μm, średnicy zewnętrznej 10 mm, długości 25 cm oraz powierzchni filtracyjnej 93,75 cm² [1]. Wielkość strumienia permeatu była rejestrowana w sposób ciągły za pomocą programu komputerowego *DasyLab*, który zastosowano do obróbki danych przesyłanych z wagi elektronicznej (firma *Radwag*, Polska), połączonej złączem RS 232 z komputerem.

Badania przeprowadzono w stałej temperaturze 20°C, dla ciśnień transmembranowych Δ*P* w zakresie 120–330 kPa i liniowych prędkości przepływu *u* cieczy przez moduł w zakresie 2,73–4,55 m/s. Testom mikrofiltracyjnym na wybranej membranie, poddawano czystą wodę (lepkość μ = 1,00·10⁻³ Pa·s) oraz roztwory drożdży (producent: *Sigma-Aldrich*) o stężeniu 550 mg/kg (lepkość μ = 1,34·10⁻³ Pa·s) i białka (producent: *Zakłady Jajczarskie Owopol*) o stężeniu 200 mg/kg (lepkość μ = 1,12·10⁻³ Pa·s). Podczas mikrofiltracji oznaczano stężenia substancji rozpuszczonej w nadawie i permeacie za pomocą spektrofotometru *UVmini-1240* (firma *Shimadzu*, Japonia). Po zakończeniu mikrofiltracji roztworów związków wielkocząsteczkowych, każdorazowo wyko-

nywano testy permeacji wody przed czyszczeniem chemicznym i po czyszczeniu chemicznym membrany przy różnych parametrach Δ*P* i *u*.

Omówienie wyników

Analiza stężenia substancji rozpuszczonych w nadawie i permeacie wykazała, że cząsteczki drożdży są całkowicie zatrzymywane na wybranej do badań membranie, natomiast stężenie białka było jednakowe po obu stronach membrany. Jednakże dla obu roztworów zaobserwowano spadek strumienia permeatu w czasie. W wyniku przeprowadzonych badań doświadczalnych uzyskano krzywe obrazujące zmienność strumienia permeatu, który po czasie 120 minut osiągał stan pseudoustalony *J_s*. Do opisu zależności strumienia permeatu od czasu zastosowano model empiryczny [2] przedstawiony równaniem (1):

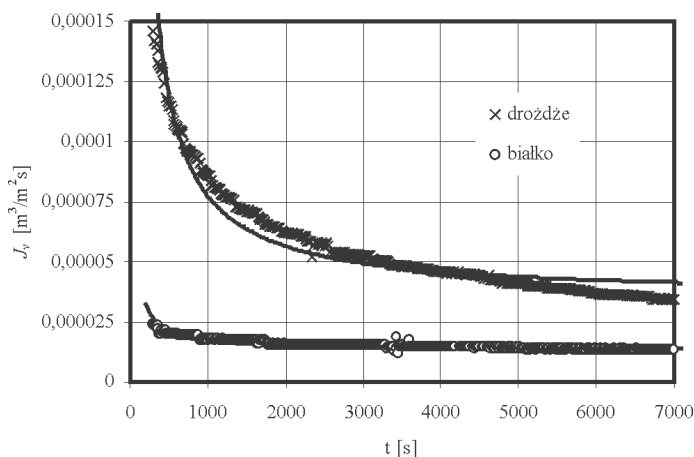
$$J_v = J_s + \frac{k}{t}, \quad (1)$$

gdzie *J_v* jest strumieniem permeatu w dowolnych momencie czasowym *t*, *J_s* jest strumieniem pseudostacjonarnym, *k* jest stałą opisującą szybkość *foulingu*. Parametry równania (1) obliczono metodą regresji nieliniowej za pomocą programu *Statistica*. Parametry *J_s* i *k* z modelu mogą być skorelowane z parametrami procesu.

W tab. 1 zestawiono doświadczalne wartości strumienia permeatu w stanie pseudostacjonarnym *J_s* oraz wyniki obliczeń *J_s* i *k* uzyskane z modelu (1). Uzyskano dobrą zgodność wyników obliczeń z rezultatami obliczeń dla obu badanych roztworów (białka i drożdży).

Tab. 1. Wyniki doświadczalnych i obliczeniowych (1) wartości strumienia permeatu w stanie pseudoustalonym

Δ <i>P</i> [kPa]	dośw. <i>J_s</i> [m ³ /m ² s]	obl. <i>J_s</i> [m ³ /m ² s]	<i>k</i> [m ³ /m ²]	<i>R</i> ² [-]
białko: <i>u</i> = 2,73 m/s				
120	1,11·10 ⁻⁵	1,63·10 ⁻⁵	4,44·10 ⁻³	0,903
220	1,21·10 ⁻⁵	1,38·10 ⁻⁵	4,96·10 ⁻³	0,927
320	1,36·10 ⁻⁵	1,77·10 ⁻⁵	3,90·10 ⁻³	0,884
białko: <i>u</i> = 3,64 m/s				
125	1,13·10 ⁻⁵	1,23·10 ⁻⁵	3,25·10 ⁻³	0,935
225	1,16·10 ⁻⁵	1,14·10 ⁻⁵	6,40·10 ⁻³	0,956
325	1,47·10 ⁻⁵	1,38·10 ⁻⁵	3,71·10 ⁻³	0,937
białko: <i>u</i> = 4,55 m/s				
130	1,64·10 ⁻⁵	1,86·10 ⁻⁵	4,97·10 ⁻³	0,966
230	1,87·10 ⁻⁵	2,02·10 ⁻⁵	5,24·10 ⁻³	0,908
330	2,89·10 ⁻⁵	3,09·10 ⁻⁵	7,30·10 ⁻³	0,907
drożdże: <i>u</i> = 2,73 m/s				
120	1,23·10 ⁻⁵	1,17·10 ⁻⁵	3,86·10 ⁻³	0,933
220	1,01·10 ⁻⁵	0,995·10 ⁻⁵	6,96·10 ⁻³	0,968
320	1,37·10 ⁻⁵	1,24·10 ⁻⁵	16,25·10 ⁻³	0,976
drożdże: <i>u</i> = 3,64 m/s				
125	2,84·10 ⁻⁵	2,87·10 ⁻⁵	29,11·10 ⁻³	0,946
225	3,36·10 ⁻⁵	3,63·10 ⁻⁵	36,21·10 ⁻³	0,950
325	3,43·10 ⁻⁵	3,56·10 ⁻⁵	41,93·10 ⁻³	0,965
drożdże: <i>u</i> = 4,55 m/s				
130	3,01·10 ⁻⁵	3,16·10 ⁻⁵	27,82·10 ⁻³	0,956
230	4,55·10 ⁻⁵	4,60·10 ⁻⁵	45,70·10 ⁻³	0,959
330	4,71·10 ⁻⁵	4,94·10 ⁻⁵	62,96·10 ⁻³	0,957



Rys. 1. Porównanie doświadczalnych (punkty) i modelowych (linia ciągła) krzywych strumienia permeatu podczas mikrofiltracji roztworów drożdży (X) i białka (O) dla $u = 3,64 \text{ m/s}$ i $\Delta P = 330 \text{ kPa}$

Na rys. 1 przedstawiono przykładowe wyniki badań i obliczeń krzywych kinetycznych dla białka i drożdży przy tych samych parametrach procesowych ($u = 3,64 \text{ m/s}$ i $\Delta P = 330 \text{ kPa}$). Linia ciągła obliczona została na podstawie modelu (1) i dopasowana do punktów doświadczalnych. Dla roztworu drożdży zaobserwować można większy spadek strumienia permeatu, natomiast w testach z białkiem obserwuje się mniejszą zmienność przepływu, ale ustabilizowaną (J_s) na niższym poziomie przepuszczalności niż dla drożdży.

Zmniejszanie wydajności procesu dla roztworów białka związane jest ze wzrostem oporu membrany, na której osadzały się cząstki rozpuszczone. Pomimo niewielkich rozmiarów cząstek białka w stosunku do porów membrany [3], podczas permeacji następował wzrost oporów transportu masy z powodu blokowania membrany ceramicznej przez cząsteczki białka adsorbujące się na ich powierzchni wewnętrznej porów. Na podstawie przeprowadzonej sekwencji badań przepuszczalności membrany podczas mikrofiltracji roztworów białka, obliczono: opór całkowity membrany w stanie pseudoustalonym R_T w testach z roztworami drożdży i białka, opór foulingu odwracalnego R_{FOD} oraz opór foulingu nieodwracalnego R_{FN} określono odpowiednio na podstawie przepuszczalności membrany dla wody przed i po czyszczeniu chemicznym membrany. Wyniki badań dla roztworów białka zestawiono w tab. 2 oraz zilustrowano na rys. 2.

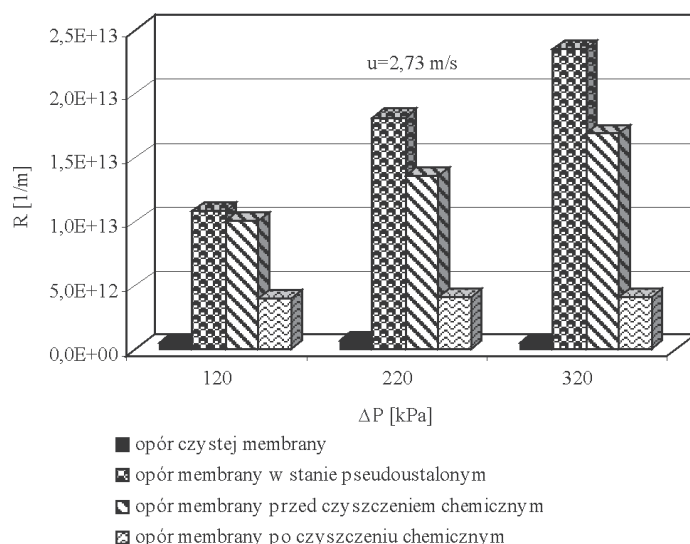
Obliczenia wielkości oporów przeprowadzono w oparciu o model oporów szeregowych [4]:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_T} = \frac{\Delta P}{\mu (R_M + R_{FN} + R_{FOD} + R_{RES})} \quad (2)$$

gdzie μ jest lepkością roztworu, a R_{RES} jest oporem szczątkowym zwiększającym opór czystej membrany, który nie jest usuwany w kolejnych cyklach czyszczenia chemicznego.

Tab. 2. Zależność oporów charakteryzujących badany układ od prędkości liniowej i ciśnienia transmembranowego

ΔP [kPa]	R_T [1/m]	R_{FN} [1/m]	R_{FOD} [1/m]	R_{RES} [1/m]	R_{RES}/R_M [-]
białko: $u = 2,73 \text{ m/s}$					
115	$1,08 \cdot 10^{13}$	$6,14 \cdot 10^{12}$	$7,11 \cdot 10^{11}$	$3,39 \cdot 10^{12}$	6,11
215	$1,82 \cdot 10^{13}$	$9,52 \cdot 10^{12}$	$4,59 \cdot 10^{12}$	$3,43 \cdot 10^{12}$	5,48
310	$2,35 \cdot 10^{13}$	$1,28 \cdot 10^{13}$	$6,58 \cdot 10^{12}$	$3,59 \cdot 10^{12}$	6,77
białko: $u = 3,64 \text{ m/s}$					
120	$1,11 \cdot 10^{13}$	$5,75 \cdot 10^{12}$	$2,50 \cdot 10^{12}$	$2,25 \cdot 10^{12}$	3,99
220	$1,93 \cdot 10^{13}$	$8,44 \cdot 10^{12}$	$8,09 \cdot 10^{12}$	$2,17 \cdot 10^{12}$	3,43
320	$2,21 \cdot 10^{13}$	$7,41 \cdot 10^{12}$	$1,18 \cdot 10^{13}$	$2,44 \cdot 10^{12}$	4,80
białko: $u = 4,55 \text{ m/s}$					
125	$7,91 \cdot 10^{12}$	$5,16 \cdot 10^{12}$	$8,09 \cdot 10^{11}$	$1,38 \cdot 10^{12}$	4,80
225	$1,23 \cdot 10^{13}$	$6,73 \cdot 10^{12}$	$3,56 \cdot 10^{12}$	$1,46 \cdot 10^{12}$	4,80
325	$1,14 \cdot 10^{13}$	$6,09 \cdot 10^{12}$	$3,25 \cdot 10^{12}$	$1,63 \cdot 10^{12}$	4,80



Rys. 2. Opory membrany w różnych etapach pracy instalacji podczas mikrofiltracji białka w zależności ciśnienia transmembranowego ($u = 2,73 \text{ m/s}$)

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie doświadczalnych badań mikrofiltracji *cross-flow* roztworów drożdży i białka prowadzonych na membranie ceramicznej, (*cut-off* 0,8 μm) można stwierdzić, że strumień permeatu J_v zmniejsza się w czasie dla obu roztworów. Zastosowany do opisu doświadczalnych krzywych dwuparametryczny model (1) pozwala uzyskać dobre dopasowanie. Wartości strumienia pseudostacjonarnego J_s , obliczone z modelu (1) porównano z doświadczalnymi (Tab. 1) i dla białka różnica ta wynosiła 2-32%, a dla drożdży 1-10%. Drugi parametr k z równania (1) przyjmuje wartości kilkakrotnie wyższe dla testów roztworów drożdży niż dla białka, co świadczy o większej szybkości powstawania foulingu. Wyższe wartości k sugerują wyższą szybkość początkową foulingu [2]. Wartości obydwu parametrów, J_s i k , rosną ze wzrostem prędkości liniowej nadawy u i ciśnienia transmembranowego ΔP .

Serie badań przepuszczalności membrany w testach czystej wody, roztworów białka, wody na zanieczyszczonej membranie przed czyszczeniem chemicznym i zregenerowanej po czyszczeniu chemicznym, pozwoliły na określenie wielkości i rodzaju foulingu (Rys. 2). Obliczono opory (Tab. 2): czystej membrany R_M , całkowity R_T , foulingu nieodwracalnego R_{FN} , foulingu odwracalnego R_{FOD} oraz opór resztkowy R_{RES} , który jest dodatkowym oporem membrany, którego nie można usunąć podczas czyszczenia membrany *in situ*. Stwierdzono, że membrana po czyszczeniu chemicznym ma opór kilkakrotnie większy niż nowa, co świadczy o występowaniu oporu szczątkowego R_{RES} .

Analiza wyników badań i obliczeń wskazuje na odwracalny charakter foulingu w mikrofiltracji roztworów drożdży [5]. Badania mikrofiltracji, przeprowadzone na tej samej membranie i w tych samych warunkach procesowych, dla roztworów białka, wskazują na jego silne oddziaływanie z membraną i nieodwracalny charakter foulingu [3]. W całkowitym oporze transportu masy R_T podczas mikrofiltracji roztworów białka, udział foulingu nieodwracalnego R_{FN} stanowi 34-65%, fouling odwracalny R_{FOD} 7-53%, a opór resztkowy R_{RES} 11-20%. Wartości oporów R_T i R_{FOD} rosną ze wzrostem ciśnienia ΔP i prędkości liniowej u , natomiast opór foulingu nieodwracalnego R_{FN} rośnie przy najniższej ze stosowanych prędkości ($u = 2,73 \text{ m/s}$), ale dla wyższych prędkości, ciśnienie nie ma praktycznie wpływu jego wartość.

LITERATURA

- [1] E. Gabruś, D. Szaniawska: Przem. Chem. **87**, nr 5, 444 (2008).
- [2] N. Singh, M. Cheryan: J. Membr. Sci. **135**, 195 (1997).
- [3] E. Gabruś: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 5, 30 (2009).
- [4] K.J. Hwang, H.C. Hwang: Sep. Pur. Techn. **51**, 416 (2006).
- [5] E. Gabruś, D. Szaniawska: Desalination, **240**, 46 (2009).