

Zygmunt ZANDER, Fabian DAJNOWIEC, Maria SORAL-ŚMIETANA,  
Lidia ZANDER, Paweł BANASZCZYK, Jacek WOLKOWIAK

e-mail: zander@uwm.edu.pl

Katedra Inżynierii i Aparatury Procesowej, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

## Opory permeacji w procesach nanofiltracji i wysokociśnieniowej ultrafiltracji serwatki kwasowej

### Wstęp

Zastosowanie procesów separacji membranowej w przemysłowym przetwórstwie serwatki umożliwia pozyskiwanie wartościowych składników suchej substancji i jednocześnie pozwala na działania służące ochronie środowiska oraz stwarza szanse na pozyskiwanie znacznych objętości wody wtórnej [Zander i in., 2008]. Szczególnym wyzwaniem dla praktyków jest przetwarzanie serwatki otrzymywanej w wyniku kwasowej koagulacji mleka stosowanej przy produkcji twarogów ze względu na stosunkowo wysoki udział składników mineralnych w suchej substancji i niskie *pH* fazy wodnej [Onwulata i Huth, 2008].

Nowe możliwości koncentrowania składników suchej substancji serwatki i modyfikacji jej składu chemicznego stwarza nanofiltracja (NF), która jest procesem jeszcze stosunkowo mało rozpowszechnionym. Przez zastosowanie nanofiltracji możliwe jest dokonanie częściowej demineralizacji koncentratu oraz usunięcie części kwasu mlekowego przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości białek [Román i in., 2009; Suárez i in., 2009; GEA Filtration, 2012]. Otrzymywane tą metodą koncentraty o wysokiej wartości odżywczej mogą znaleźć zastosowanie jako składniki receptur pieczywa [Wronkowska i in., 2012]. Koncentraty białek serwatkowych na dużą skalę pozyskuje się także metodą ultrafiltracji, ale wówczas możliwości selektywnego rozdzielania składników mineralnych i laktozy są ograniczone [Atra i in., 2005]. Niedogodność tę można ominąć stosując proces ultrafiltracji pod wysokim ciśnieniem.

Istotnym problemem w projektowaniu i doborze parametrów pracy instalacji membranowych do separacji substancji pochodzenia biologicznego jest brak możliwości teoretycznego przewidywania wyników przyjętych rozwiązań i konieczność prowadzenia eksperymentów w skali pilotowej.

Celem niniejszej pracy było określenie zmian szybkości i oporów permeacji podczas procesów separacji serwatki kwasowej w procesach nanofiltracji i ultrafiltracji wysokociśnieniowej prowadzonych w instalacji pilotowej z polimerowymi membranami rurkowymi.

### Część eksperymentalna

Doświadczenia prowadzono na stanowisku pilotowym przedstawionym wcześniej [Dajnowiec i in., 2012]. W procesach nanofiltracji stosowano poliamidowe membrany rurkowe typu AFC30 o współczynniku retencji 75% CaCl<sub>2</sub> oraz typu EM006 z modyfikowanego polieterosulfonu o nominalnej zdolności rozdzielczej 6 kDa (*Xylem PCI Membranes*) w procesach ultrafiltracji ciśnieniowej. Separacji poddawano serwatke kwasową pozyskiwaną z zakładu przemysłowego bezpośrednio po produkcji twarogów metodą tradycyjną. Powierzchnia membrany wynosiła  $A = 0,85 \text{ m}^2$ . Jednorazowo przetwarzano 120÷225 kg surowca uzyskując 18÷20 kg koncentratu. Otrzymany koncentrat wykorzystywano następnie do eksperymentów technologicznych.

Procesy separacji prowadzono w trybie okresowym stosując recykulację koncentratu aż do momentu uzyskania stężenia suchej substancji 19÷21% mas. Podstawowe parametry pracy instalacji, tj. ciśnienia ( $P_1$ ) przed i za modulem filtracyjnym ( $P_2$ ), wydajność zasilania ( $U$ ), kumulacyjną masę odprowadzonego permeatu ( $G$ ) i temperaturę cieczy rejestrowano w odstępach czasu co 66 s. Analizowano przebieg 3 procesów nanofiltracji (NF) i 3 procesów ultrafiltracji (UF).

Kumulacyjne krzywe narastania masy permeatu w zbiorniku odbiorczym różniczkowano numerycznie wg [Wolkowiak i in., 2009] celem obliczenia chwilowych wartości strumienia objętości permeatu  $J_v$ , [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ] zdefiniowanego równaniem

$$J_v = \frac{dG}{\rho A dt} \quad (1)$$

gdzie:  $A$  – powierzchnia membrany ( $A = 0,85 \text{ m}^2$ ),  $G$  – masa permeatu [kg],  $t$  – czas trwania procesu [s],  $\rho$  – gęstość permeatu [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ].

Chwilowe wartości oporu permeacji  $R$  obliczano z równania

$$R = \frac{\Delta P_{TM}}{\eta J_v} \quad [\text{m}^{-1}], \quad (2)$$

gdzie:  $\eta$  – lepkość permeatu [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ],  $\Delta P_{TM}$  – ciśnienie transmembranowe [Pa]:

$$\Delta P_{TM} = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (3)$$

W obliczeniach uwzględniano zmiany gęstości i lepkości permeatu wraz ze zmianami temperatury cieczy w obiegu.

### Wyniki i ich analiza

Ogólną charakterystykę surowca, koncentratu i analizowanych procesów separacji podano w tab. 1.

Tab. 1. Podstawowe parametry procesów separacji

Wielkość	Nanofiltracja			Ultrafiltracja		
	NF1	NF2	NF3	UF1	UF2	UF3
Sucha substancja początkowa, $x_0$ [kg/kg]	0,055	0,055	0,056	0,052	0,045	0,047
Sucha substancja w koncentracie, $x_k$ [kg/kg]	0,211	0,205	0,196	0,172	0,217	0,185
<i>pH</i>	4,37	4,45	4,44	4,50	4,50	4,54
$\Delta P_{TM}$ [MPa]	2,17	2,21	2,36	2,14	2,39	2,32
Liniowa prędkość przepływu $u$ [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	4,02	3,99	4,09	3,37	3,40	3,50
Początkowy strumień permeatu, $10^3 J_0$ [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	2,38	2,85	3,01	1,83	1,86	1,54
Początkowy opór permeacji, $10^{-13} R_0$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	1,17	1,19	1,36	1,98	1,98	1,78

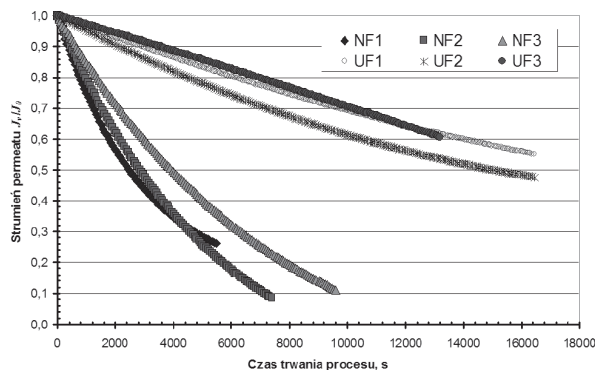
Przytoczone liczby ilustrują naturalną zmienność właściwości surowca w procesie przemysłowym i warunkach prowadzenia separacji na membranach. Początkowe wartości jednostkowego strumienia permeatu  $J_0$  oraz oporu  $R_0$ , przypisywane początkowi procesu w czasie  $t = 0$ , należy rozumieć jako średnie charakteryzujące szybkość permeacji w pierwszej minucie procesu.

Przy porównywalnych parametrach prowadzenia poszczególnych procesów i początkowych wartości strumienia permeatu (Tab. 1) zmiany szybkości permeacji zdecydowanie były zależne od właściwości zastosowanej membrany.

Na rys. 1 przedstawiono dwie grupy krzywych ilustrujących spadek strumienia permeatu w procesach NF i UF. W procesach NF obserwowano zdecydowanie większe tempo zmniejszania się strumienia permeatu  $J_v$  w porównaniu z procesami UF. Zróżnicowanie to odzwierciedlają podane w tab. 2 wartości liczbowe parametrów modelu, za pomocą którego odwzorowano przebieg zależności znormalizowanych wartości strumienia permeatu ( $J_v/J_0$ ) od czasu trwania procesu

$$\frac{J_v}{J_0} = b_0 + b_1 \exp(-b_2 t) \quad (4)$$

gdzie:  $J_v$  – chwilowa wartość strumienia permeatu ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $J_0$  – strumień permeatu w czasie  $t = 0$ ,  $t$  – czas (s),  $b_1$  – empiryczne parametry modelu.



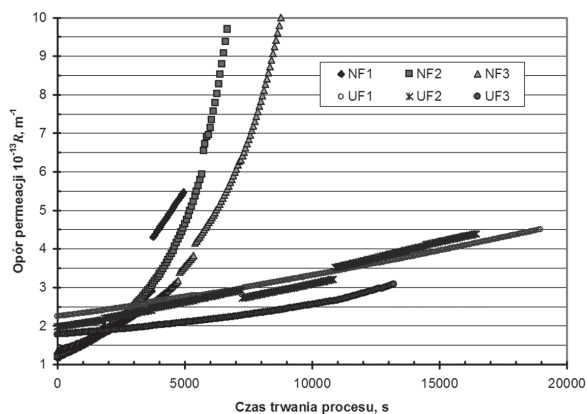
Rys. 1. Zmiany szybkości permeacji w przeprowadzonych procesach nanofiltracji (NF) i ultrafiltracji wysokociśnieniowej (UF) – strumień permeatu normalizowany względem  $J_0$

Tab. 2. Parametry równania (4)

Parametr	Proces					
	NF1	NF2	NF3	UF1	UF2	UF3
$b_0$	0,132	-0,238	-0,246	0,088	0,201	-5,580
$b_1$	0,870	1,240	1,247	0,915	0,804	6,584
$10^{-4}b_2$	3,496	1,824	0,131	0,414	0,661	0,047
$R^2$	0,990	0,995	0,997	0,996	0,998	0,994

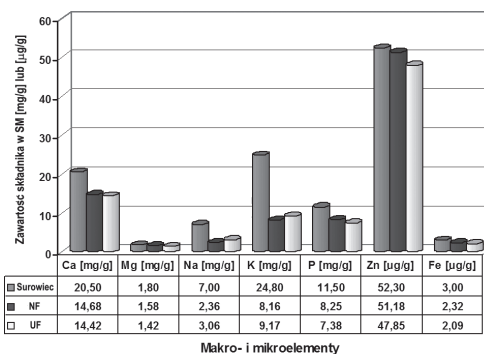
Wynika stąd, że w procesach nanofiltracji już na samym początku procesu następował bardzo szybki spadek jednostkowego strumienia permeatu. Taki przebieg zmian jest typowy dla nanofiltracji cieczy zawierających zarówno organiczne, jak i nieorganiczne substancje koloidalne powodujące powstawanie warstw przymembranowych o złożonej strukturze [Contreras i in., 2009].

Mniejsze tempo spadku szybkości permeacji w procesie ultrafiltracji występowało podczas procesów ultrafiltracji (Rys. 1). Zmiany strumienia permeatu z upływem czasu procesu i wzrostem koncentracji składników nadawy w obiegu były skutkiem zwiększania się oporów permeacji (Rys. 2), powodowanych głównie polaryzacją stężeniową membran i prawdopodobieństwem tworzenia się żelowej warstwy białek przy powierzchni membrany [Berg i Smolders, 1990].



Rys. 2. Zmiany oporów permeacji w przeprowadzonych procesach nano- (NF) i ultrafiltracji wysokociśnieniowej (UF)

Znamienne jest, że w początkowej fazie procesów ultrafiltracji opory permeacji były większe niż w procesach nanofiltracyjnych pomimo wyższych wartości początkowego strumienia permeatu  $J_0$  (Tab. 1). Jednak w eksperymentach UF1-UF3 wpływ czasu i wzrost koncentracji w układzie w mniejszym stopniu powodował wzrost oporów niż w procesach NF1-NF3, co prawdopodobnie należy przypisać szybkiemu tworzeniu się warstwy żelowej na powierzchni membrany ultrafiltracyjnej w wyniku wysokiego strumienia permeatu w czasie  $t = 0$  będącego skutkiem dużego ciśnienia transmembranowego. Był to efekt zamierzony w związku z przeznaczeniem koncentratów do eksperymentów technologicznych.



Rys. 3. Średnia zawartość wybranych składników mineralnych w surowcu i koncentraty po procesach nano- (NF) i ultrafiltracji (UF)

Podobny efekt zwiększonej skuteczności obecności białek retencji jonów  $Ca^{++}$  i  $Mg^{++}$  w procesach ultrafiltracji wysokociśnieniowej został wykazany w pracy [Vasiljevic i Jelen, 2000], podczas gdy w przypadkach nieobecności białek w nadawie większą zdolność retencji składników mineralnych wykazywały membrany nanofiltracyjne.

## Wnioski

W procesie nanofiltracji następuje ciągły, intensywny wzrost oporu permeacji świadczący o postępującym w czasie narastaniu warstwy przymembranowej;

W procesie wysokociśnieniowej ultrafiltracji spadek strumienia permeatu i wzrost oporu w czasie procesu następuje wolniej, co należy przypisać obecności warstwy białkowej, spełniającej rolę dynamicznej przegrody półprzepuszczalnej.

Wysokociśnieniowa ultrafiltracja serwatki kwasowej pozwala na częściową demineralizację serwatki kwaśnej w zakresie porównywalnym z nanofiltracją.

## LITERATURA

- Atra R., Vatai G., Bekassy-Molnar E., Balint A., 2005. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *J. Food Eng.*, **67**, 325-332. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.04.035
- Berg van den G.B., Smolders C.A., 1990. Flux decline in ultrafiltration processes. *Desalination* **77**, 101-133. DOI: 10.1016/0011-9164(90)85023-4
- Contreras A.E., Kimb A., Qilin Li, 2009. Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter. *J. Mem. Sci.*, **327**, nr 2-2, 87-95. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.11.030
- Dajnowiec F., Banaszczyk P., Zander L., Soral-Śmietana M., Wronkowska M., 2012. Wykorzystanie membran poliamidowych do zagęszczania kwaśnej serwatki. *Nauki Inżynierskie i Technologie* (w druku)
- GEA Filtration, 2012. *Nanofiltration of whey*. (10.2012): [http://www.geafiltration.com/applications/nanofiltration\\_whey.asp](http://www.geafiltration.com/applications/nanofiltration_whey.asp)
- Onwulata Ch., Huth P.J., 2008. *Whey Processing, Functionality and Health Benefits*. John Wiley & Sons
- Román A., Wang J., Csanádi J., Hodúr C., Vatai G., 2009. Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration. *Desalination*, **241**, nr 1-3, 288-295. DOI: 10.1016/j.desal.2007.12.054
- Suárez E., Lobo A., Álvarez-Blanco S., Riera F.A., Álvarez R., 2009. Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration. *Desalination*, **241**, nr 1-3, 272-280. DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.087
- Vasiljevic T., Jelen P., 2000. Comparison of nanofiltration and high pressure ultrafiltration of Cottage cheese whey and whey permeate. *Milchwissenschaft*, **55**, nr 3, 145-149
- Wólkowiak J., Zander L., Dajnowiec F., 2009. Zastosowanie różniczkowania numerycznego z jednoczesnym wygładzaniem w obliczeniach strumienia permeatu podczas mikrofiltracji. *Inż. Ap. Chem.*, **48**, nr 1, 74-75
- Wronkowska W., Soral-Śmietana M., Zander L., Zander Z., Jadacka M., 2012. Kształtowanie cech technologicznych i jakości chleba poprzez udział przemysłowego koncentratu serwatki potwarogowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, **81**, nr 2, 56-67
- Zander L., Śmietana Z., Zander Z., Banaszczyk P., 2008. Zastosowanie procesu nanofiltracji do odzysku wody z popłuczyn mleczarskich. *Inż. Ap. Chem.*, **47**, nr 6, 51-52
- Pracę wykonano w ramach realizacji projektu rozwojowego nr N R12 0086 06/2009.*