

ELŻBIETA GABRUŚ

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

# Badania wydajności procesu mikrofiltracji roztworów stosowanych w produkcji piwa

## Wprowadzenie

W przemyśle spożywczym obserwuje się coraz szersze zastosowanie procesów membranowych. W przemyśle piwowarskim mikrofiltracja może być stosowana do wydzielania piwa z brzeczki fermentacyjnej, do klarowania, pasteryzacji i sterylizacji surowego piwa, ale również do odzyskiwania piwa resztkowego z roztworów odpadowych. Zaletą mikrofiltracji jest to, że produkty nie są poddawane chemicznej i termicznej obróbce, obniżającej ich wartość.

Klarowanie piwa metodą mikrofiltracji wymaga zatrzymania na membranie większych cząsteczek takich jak polisacharydy, agregaty białkowo-polifenolowe, drożdże i jednocześnie przepuszczanie rozpuszczalnych makromolekuł takich jak węglowodany, proteiny. Membranę należy dobierać tak, aby uzyskać produkt przejrzysty i sterylny, ale niepozbawiony smaku, koloru i aromatu. Białko jako cenny składnik piwa pożądane jest w jego składzie.

W praktycznym zastosowaniu mikrofiltracji należy obok zagadnienia selektywności membrany uwzględnić problem spadku wielkości strumienia permeatu w czasie. Cząstki, znajdujące się w filtrowanym roztworze są przyczyną dodatkowych oporów transportu masy przez membranę, ponieważ osadzają się na powierzchni membrany i blokują jej pory, co w znaczący sposób wpływa na wydajność procesu. Ograniczenie *foulingu* można osiągnąć poprzez m.in. wstępne przygotowanie roztworu, dobór parametrów operacyjnych procesu, regularne czyszczenie membrany. W pracy przedstawiono wyniki badań mikrofiltracji modelowych roztworów zawierających białko. Do opracowania wyników zastosowano model oporów szeregowych oraz parametr RI (*Resistance Index*) określający skuteczność płukania wstecznego BF (*BackFlushing*).

## Badania doświadczalne

Badania procesu mikrofiltracji wykonano w instalacji membranowej wyposażonej w membranę ceramiczną  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (producent *TAMI*, Francja). W skład instalacji wchodziły: rurowy moduł membranowy, pompa, zbiorniki nadawy i permeatu, chłodnica, rotametr, manometry i czujniki temperatury oraz układ do przemywania wstecznego, wykorzystujący zbiornik permeatu, z którego za pomocą pompy podawano na moduł membranowy ciecz w kierunku przeciwnym niż podczas procesu mikrofiltracji [1]. Charakterystykę zastosowanej membrany, skład i własności fizykochemiczne roztworu modelowego drożdży oraz parametry procesu mikrofiltracji i płukania wstecznego zestawiono w tablicy 1.

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu mikrofiltracji cross-flow roztworów albuminy oraz procesu mikrofiltracji połączonej z przemywaniem wstecznym. Zastosowano mem-

brany ceramiczne  $0,8 \mu\text{m}$  oraz wodne roztwory albuminy o stężeniu  $200 \text{ mg/l}$ , symulujące stężenie w roztworach przemysłu piwowarskiego.

Celem pracy było badanie wydajności procesu mikrofiltracji roztworów albuminy przy użyciu tej samej membrany ceramicznej, którą wcześniej zastosowano dla drożdży [1, 2]. W pierwszym etapie wykonano badania testowe na wodzie w celu wyznaczenia oporów membrany w zależności od ciśnienia  $\Delta P$  i natężenia przepływu nadawy  $u$  (Tabl. 1). W drugim etapie badano wpływ ciśnienia transmembranowego i prędkości przepływu nadawy na wydajność mikrofiltracji roztworów białka w testach bez i z zastosowaniem płukania wstecznego.

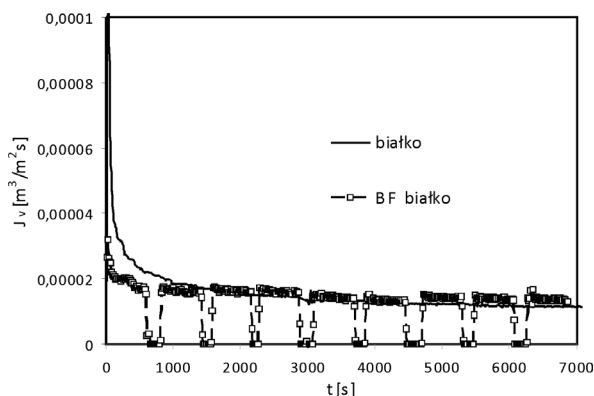
Tablica 1  
Zestawienie parametrów procesowych oraz charakterystyka roztworów modelowych białka

Parametry membrany (dane producenta):	
średnica zewnętrzna $0,010 \text{ m}$ ; długość $0,250 \text{ m}$ ; liczba kanałów 3	
punkt odcięcia <i>cut-off</i> $0,8 \mu\text{m}$	
powierzchnia filtracyjna $A = 0,009375 \text{ m}^2$	
średnica hydrauliczna kanałów $d_h = 0,0036 \text{ m}$	
Parametry procesu mikrofiltracji	
temperatura: $20^\circ\text{C}$	
ciśnienie transmembranowe $\Delta P$ : w zakresie $120\text{--}330 \text{ kPa}$	
natężenie przepływu $V$ : w zakresie $300\text{--}500 \text{ l/h}$ (odpowiednio $u = 2,73\text{--}4,55 \text{ m/s}$ )	
Parametry płukania wstecznego	
ciśnienie $1,5 \text{ bar}$ ; czas płukania $60 \text{ s}$ ; częstotliwość co $10 \text{ minut}$	
Roztwory wodne (lepkość wody $\mu_W = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$ )	
substancja rozpuszczona	albumina w proszku
producent	Zakłady Jajczarskie „Ovopol”
stężenie $C_B$ [ $\text{mg subst./kg wody}$ ]	200
współczynnik retencji	0
lepkość $\mu_B$ [ $\text{Pas}$ ]	$1,12 \cdot 10^{-3}$ [3]
gęstość $\rho_B$ [ $\text{kg/m}^3$ ]	1001 [pomiar]

## Omówienie wyników

Albumina stosowana w badaniach składała się z następujących frakcji [4]:  $14,3 \text{ kDa}$  (lizozym),  $45 \text{ kDa}$  (owoalbumina) oraz kilka frakcji powyżej  $66 \text{ kDa}$ , między innymi owotransferyna o masie cząsteczkowej  $76 \text{ kDa}$ . Wymiary cząsteczek były zatem znacznie mniejsze od średnicy porów membrany ceramicznej. Badania stężenia białka w nadawie i permeacie wykazały zbliżone wartości. Współczynnik retencji wyniósł 0.

Badania przeprowadzono dla wody oraz roztworów białka. Doświadczalnie określono wydajność procesu przy różnych nastawach ciśnienia transmembranowego i prędkości prze-



Rys. 1. Strumień permeatu podczas mikrofiltracji roztworów białka z i bez płukania wstecznego BF ( $u = 2,73$  m/s;  $\Delta p = 3,2$  bar)

plywu cieczy przez moduł membranowy. Po każdym pomiarze przeprowadzono czyszczenie membrany zgodnie z zaleceniami producenta. Badania wykazały, że strumień permeatu ulega zmniejszeniu w czasie, zastosowanie płukania wstecznego praktycznie nie powoduje zmiany wielkości strumienia permeatu (Rys. 1).

Dla określenia skuteczności płukania wstecznego (BF) obliczono współczynnik RI [5] zdefiniowany następującym równaniem (1):

$$RI = \frac{R_{BF} - R_M}{R_F - R_M} \quad (1)$$

gdzie:

– opór membrany

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w J_0} \quad (2)$$

– opór membrany z BF

$$R_{BF} = \frac{\Delta P}{\mu J_{BF}} \quad (3)$$

– opór membrany bez BF

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu J_S} \quad (4)$$

Do obliczenia wartości RI (1) wykorzystano dane zestawione w tablicy 2. Współczynnik przyjmuje wartości w zakresie 0–1, jeżeli jego wartość jest zbliżona do 1 to wskazuje na nieskuteczność płukania wstecznego, niewielkie wartości wskazują na wydajne płukanie wsteczne, zero na idealną skuteczność płukania wstecznego (BF).

### Podsumowanie i wnioski

Badania mikrofiltracji roztworów drożdży [1, 2] i białek wykazały, że drożdże są praktycznie całkowicie zatrzymywane

Tablica 2  
Wpływ ciśnienia  $\Delta P$  i prędkości  $u$  na strumień permeatu  $J$  oraz opory  $R$  charakteryzujące proces mikrofiltracji roztworów białka bez i z płukaniem wstecznym

$\Delta P$ [Pa]	$J_0$ [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·s]	$J_S$ [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·s]	$J_{BF}$ [m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·s]	$R_M$ [1/m]	$R_F/R_M$ [-]	RI [-]
$u = 2,73$ m/s, $Re = 7114$						
$1,20 \cdot 10^5$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{11}$	18,43	0,95
$2,20 \cdot 10^5$	$3,43 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$6,27 \cdot 10^{11}$	27,99	0,94
$3,20 \cdot 10^5$	$5,85 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$5,30 \cdot 10^{11}$	43,37	0,93
$u = 3,64$ m/s, $Re = 9486$						
$1,25 \cdot 10^5$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{11}$	18,64	0,95
$2,25 \cdot 10^5$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$6,34 \cdot 10^{11}$	29,50	0,94
$3,25 \cdot 10^5$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$5,08 \cdot 10^{11}$	42,60	0,91
$u = 4,55$ m/s, $Re = 11857$						
$1,30 \cdot 10^5$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$5,68 \cdot 10^{11}$	12,93	0,96
$2,30 \cdot 10^5$	$4,07 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$5,53 \cdot 10^{11}$	21,27	0,95
$3,30 \cdot 10^5$	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \cdot 10^{11}$	24,78	0,94

przez membranę 0,8  $\mu$ m, natomiast białko nie jest zatrzymywane i przechodzi do permeatu, co jest korzystne z punktu widzenia zastosowania w browarnictwie. W procesie mikrofiltracji *cross-flow* modelowego roztworu albuminy o stężeniu 200 mg/kg wody przez membranę ceramiczną 0,8  $\mu$ m obserwowano całkowitą przepuszczalność białka oraz wyraźny spadek objętościowego strumienia permeatu, który po czasie około 120 minut osiągał stan pseudoustalony,  $J_S$  o wartości o około 95% mniejszej od początkowej,  $J_0$  (Rys. 1, Tabl. 2). Jest to spowodowane głównie oporem *foulingu*,  $R_F$ , którego wartość jest wielokrotnie większa od oporu czystej membrany  $R_M$  (12,93–43,37, Tabl. 2). Na wielkość strumienia permeatu wpływ mają parametry procesowe. Ze wzrostem ciśnienia transmembranowego  $\Delta P$  i wzrostem prędkości przepływu nadawy  $u$  przez moduł membranowy rośnie strumień permeatu (Tabl. 2).

W testach z zastosowaniem przemywania wstecznego membran obserwowano tylko nieznacznie wyższe wartości objętościowego strumienia permeatu, w porównaniu do wartości uzyskanych w testach bez BF (Tabl. 2). Indeks RI przyjmuje wartości zbliżone do jedności (0,91–0,96), co wskazuje na nieskuteczność techniki BF w mikrofiltracji roztworów białek. Świadczy to o nieodwracalnym charakterze *foulingu*, który usuwany był metodami chemicznymi.

### LITERATURA

1. E. Gabruś, D. Szaniawska: Przem. Chem., **87**, nr 5, 444 (2008).
2. E. Gabruś, D. Szaniawska: Desalination, **240**, 46 (2009).
3. K. Monkos: Int. J. Biol. Macromol. **18**, 61 (1996).
4. E. Worobiej, R. Wołosiak, M. Chwalisz: Żywność, **49**, nr 4, 136 (2006).
5. E.N. Peleka, P.P. Mavros, D. Zamboulis, K.A. Matis: Desalination **198**, 198 (2006).