

Anna OZYGALA<sup>1</sup>, Daniela SZANIAWSKA<sup>2</sup>

e-mail: anna.leszczynska@zut.edu.pl

<sup>1</sup>Zakład Zoologii Wód, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin<sup>2</sup>Zakład Chemii i Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Akademia Morska, Szczecin

## Wpływ ciśnienia transmembranowego i *cut-off* membrany na wydajność i selektywność procesu ultrafiltracji modelowych roztworów koncentratu białkowego serwatki z dodatkiem kwasu mlekowego

### Wstęp

Metody wykorzystania i zagospodarowania serwatki, odpadu z przemysłu mleczarskiego, są od wielu lat przedmiotem zainteresowania badaczy na całym świecie. Opracowano i wdrożono do praktyki przemysłowej wiele metod, co przyczyniło się do tego, że ok. 50% serwatki nie jest odpadem, lecz surowcem wtórnym. Jednak rosnąca produkcja serwatki na świecie i w Polsce powoduje, że ciągle poszukiwane są nowe, proste, tanie i przyjazne dla środowiska metody zagospodarowania tego odpadu. Serwatka z chemicznego punktu widzenia, jest złożoną mieszaniną wielu wartościowych składników: białek, laktozy, związków wapnia i fosforu, kwasów organicznych i witamin. Jest przetwarzana w mleczarniach na wiele produktów o znaczeniu komercyjnym, tj. sproszkowana serwatka, surowiec do dalszego przerobu czy oczyszczona laktoza, na które popyt maleje. Przerabianie serwatki z zastosowaniem ultrafiltracji prowadzi do otrzymania koncentratów białkowych WPC o różnej zawartości białka oraz permeatu o podwyższonej zawartości laktozy i też nie rozwiązuje problemu ostatecznie. Kolejny trend w przerobieniu serwatki na wartościowe produkty związany jest z zastosowaniem fermentacji do etanolu lub kwasu mlekowego oraz przerabianie na biogaz [1].

W zakładzie mleczarskim problem zagospodarowania serwatki należy rozpatrywać w ujęciu zintegrowanym, co oznacza zapobieganie zagrożeniom środowiska lub ich ograniczenie do minimum wg koncepcji BAT i IPPC. Do czasu uchwalenia dyrektywy IPPC ochrona środowiska nastawiona była na zabezpieczenie poszczególnych elementów środowiska lub zabezpieczenie przed określonymi uciążliwościami. Taka sektorowa ochrona powodowała często, że zmniejszenie zanieczyszczenia jednego elementu środowiska pociągało za sobą zwiększone zanieczyszczenie innego, nie uwzględniała też niekorzystnych przekształceń zanieczyszczeń, powstających przy ich przedostawaniu się z jednego komponentu środowiska do innego, ani nie obejmowała zjawisk i procesów przekraczających granice jednego elementu środowiska. Zrodziło to potrzebę wdrażania rozwiązań zapewniających całościowe, czyli zintegrowane, podejście do zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń. Takie podejście do zagadnień ochrony środowiska polega na zwiększeniu roli i odpowiedzialności zakładów produkcyjnych za ochronę środowiska, w tym wybór optymalnego sposobu chronienia środowiska jako całości. Zakłady są zobowiązane wdrażać najlepsze dostępne techniki BAT. W związku z tym w polskich przedsiębiorstwach i zakładach wprowadzane są zmiany o charakterze inwestycyjnym, modernizacyjnym oraz technologicznym. Głównym zadaniem w dziedzinie ochrony środowiska, stojącym przed przedsiębiorstwami przetwórstwa żywności jest eliminacja bądź ograniczenie poboru wody i odprowadzania ścieków oraz wytwarzania i składowania odpadów. Możliwe jest to poprzez ciągłą kontrolę każdego etapu procesu technologicznego i analizowanie możliwości wprowadzenia działań, które w rezultacie mogą doprowadzić do zmniejszenia skutków oddziaływania procesu produkcyjnego, a tym samym całego przedsiębiorstwa na środowisko [2].

Istnieje zatem potrzeba szukania, a następnie wdrażania technologii typu BAT zmierzających do całkowitego zagospodarowania i unieszkodliwienia serwatki. Jedną z możliwości utylizacji serwatki jest przetwarzanie serwatki na poszukiwane produkty tj. kwas mlekowy w procesie

fermentacji połączonym z separacją membranową. Sprzężenie odpowiedniego procesu membranowego z fermentacją zwiększa wydajność bioproduktu oraz poprawia jakość bioproduktu. Podstawowym etapem badań doświadczalnych, w celu doboru odpowiedniej membrany i warunków realizacji procesu separacji membranowej, są badania w układach modelowych.

W publikacji przedstawiono wyniki badań procesu ultrafiltracji modelowych roztworów otrzymanych z zastosowaniem WPC i kwasu mlekowego. Celem badań była analiza wpływu ciśnienia oraz *cut-off* membrany na wydajność i selektywność procesu separacji membranowej z pktu widzenia możliwości zastosowania w bioprociesie wspomaganym membranami do otrzymywania kwasu mlekowego z odpadowej serwatki w procesie ciągłym.

### Metodyka badań

Badania zrealizowano w ćwierćtechnicznej instalacji membranowej z modulem jednorurowym, wyposażonym w rurowe membrany przemysłowe o niekołowym przekroju i długości 1178 mm [3]. Zastosowano w badaniach membrany o *cut-off* 1 i 3 kDa o różnej powierzchni, odpowiednio  $A_1 = 0,35 \text{ m}^2$  i  $A_3 = 0,20 \text{ m}^2$ . Badane membrany ceramiczne z warstwą aktywną z  $\text{TiO}_2$  na nośniku z mieszaniny  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  różniły się także liczbą kanałów (23 i 8) oraz średnicą hydrauliczną kanału (3,5 i 6 mm).

Proces membranowy realizowano w stałej temperaturze  $t = 36^\circ\text{C}$  i stałej prędkości nadawy,  $u = 4 \text{ m/s}$ , w czasie 7 godzin, przy zmiennym ciśnieniu transmembranowym, TMP: 0,1; 0,2; 0,3 MPa. Jako nadawę stosowano roztwory serwatki o 5% zawartości laktozy z dodatkiem 1% kwasu mlekowego ( $\text{pH} = 5,5$ ). Proces separacji membranowej realizowano w układzie zamkniętym z ciągłym zawracaniem permeatu, P i retentatu, R do zbiornika nadawy. W ustalonych warunkach procesowych mierzono objętościowy strumień permeatu,  $J_v$  [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ] oraz pobierano próbki nadawy N i permeatu do analizy na zawartość laktozy L i kwasu mlekowego LA w celu wyznaczenia stopnia zatrzymywania (współczynnika retencji),  $R_i = 1 - C_{Pi}/C_{Ni}$ , gdzie  $C_{Pi}$  i  $C_{Ni}$  oznaczają zawartość L i LA, odpowiednio w permeacie i nadawie. Zawartość laktozy i kwasu mlekowego w badanych próbkach oznaczano za pomocą testów enzymatycznych firmy *Biopharm* z zastosowaniem spektrofotometru UV-VIS firmy *Helios* przy długości fali  $\lambda = 340 \text{ nm}$ .

### Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tab. 1 i 2 dla badanych membran, odpowiednio 1 i 3 kDa.

Zaobserwowano spadek objętościowego strumienia permeatu  $J_v$  w czasie, zarówno przy zastosowaniu membrany 1 jak i 3 kDa, co spowodowane jest zjawiskiem *foulingu* membranowego. Jednocześnie objętościowy strumień permeatu rośnie ze wzrostem TMP z 0,1 do 0,2 MPa. Przy wzroście ciśnienia z 0,2 do 0,3 MPa wydajność hydrauliczna badanych membran wzrasta w bardzo małym stopniu. Zaobserwowano także różne wartości wydajności hydraulicznej dla membrany o *cut-off* 1 kDa w zakresie  $3,76 \pm 2,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$  oraz dla membrany 3 kDa w zakresie  $2,95 \pm 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ .

Stopień zatrzymywania  $R_L$  laktozy praktycznie nie zależy od ciśnienia transmembranowego, nieznacznie rośnie w czasie 7 h pracy bada-

nych membran i jest wyższy dla membrany bardziej zwartej (1kDa). Podobną zależność od TMP, czasu i *cut-off* membrany zaobserwowano dla stopienia zatrzymywania  $R_{LA}$  kwasu mlekowego z tą różnicą, że współczynnik retencji kwasu mlekowego nieznacznie maleje w czasie. Analiza wartości obu współczynników, retencji  $R_L$  laktozy i współczynnika przepuszczalności  $P_{LA} = 1 - R_{LA}$  kwasu mlekowego wskazuje, że z punktu widzenia zastosowania w bioreaktorze sprzężonym z membraną lepszymi właściwościami charakteryzuje się membrana o *cut-off* 1 kDa. Dla tej membrany w badanych warunkach uzyskano najwyższe wartości współczynnika przepuszczalności kwasu mlekowego  $P_{LA} = 0,72$  oraz współczynnika retencji laktozy  $R_L = 0,83 \pm 0,84$ .

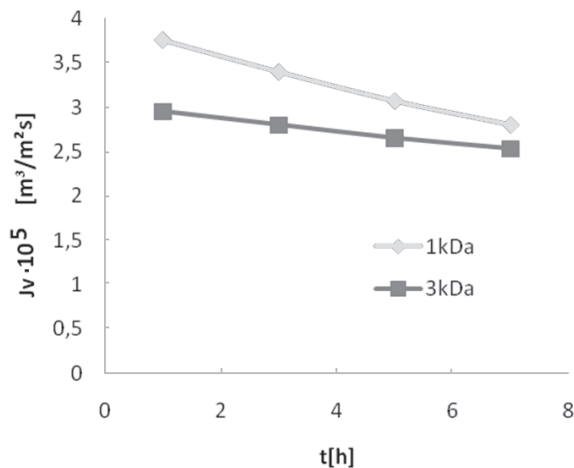
Tab. 1. Zestawienie wyników badań procesu separacji membranowej modelowych roztworów laktozy (5%) i kwasu mlekowego (1%) dla membrany 1 kDa; stałe parametry operacyjne,  $t = 36^\circ\text{C}$ ;  $u = 4 \text{ m/s}$ ; L – laktoza; LA – kwas mlekowy

| $t$<br>czas | TMP   | pH  | $J_v \cdot 10^5$                  | $R_L$ | $R_{LA}$ | $P_{LA} = 1 - R_{LA}$ |
|-------------|-------|-----|-----------------------------------|-------|----------|-----------------------|
| [h]         | [MPa] | [-] | $[\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}]$ | [-]   | [-]      | [-]                   |
| 1           | 0,1   | 5,5 | 3,44                              | 0,77  | 0,37     | 0,63                  |
| 3           | 0,1   | 5,5 | 3,17                              | 0,81  | 0,35     | 0,65                  |
| 5           | 0,1   | 5,5 | 2,95                              | 0,84  | 0,34     | 0,66                  |
| 7           | 0,1   | 5,5 | 2,67                              | 0,88  | 0,33     | 0,67                  |
| 1           | 0,2   | 5,5 | 3,53                              | 0,73  | 0,35     | 0,65                  |
| 3           | 0,2   | 5,5 | 3,36                              | 0,77  | 0,32     | 0,68                  |
| 5           | 0,2   | 5,5 | 3,04                              | 0,81  | 0,29     | 0,71                  |
| 7           | 0,2   | 5,5 | 2,86                              | 0,84  | 0,28     | 0,72                  |
| 1           | 0,3   | 5,5 | 3,76                              | 0,75  | 0,34     | 0,66                  |
| 3           | 0,3   | 5,5 | 3,40                              | 0,78  | 0,32     | 0,68                  |
| 5           | 0,3   | 5,5 | 3,07                              | 0,81  | 0,30     | 0,70                  |
| 7           | 0,3   | 5,5 | 2,80                              | 0,83  | 0,28     | 0,72                  |

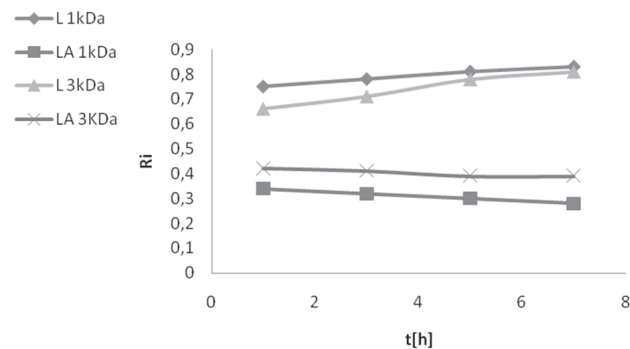
Na rys. 1 i 2 przedstawiono graficznie porównanie wydajności hydraulicznej i selektywności badanych membran. Widoczne jest, że wartości objętościowego strumienia permeatu po 7 h pracy membran pod ciśnieniem TMP = 0,3 MPa są zbliżone.

Jak wynika z tab. 1 i 2 oraz rys. 1 objętościowy strumień permeatu w tych warunkach wynosi  $J_v = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$  dla membrany 1 kDa oraz  $J_v = 2,53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$  dla membrany o *cut-off* 3 kDa.

Analiza danych przedstawionych na rys. 2 wskazuje, że współczynniki retencji laktozy,  $R_L$  i przepuszczalności kwasu mlekowego,  $P_{LA} = 1 - R_{LA}$  są większe dla membrany 1 kDa. Ponadto współczynniki retencji laktozy oraz przepuszczalności kwasu mlekowego rosną w czasie.



Rys.1. Wpływ czasu i *cut-off* membrany na wydajność,  $J_v$ , procesu separacji membranowej modelowych roztworów laktozy (5%) i kwasu mlekowego (1%);  $t = 36^\circ\text{C}$ ;  $u = 4 \text{ m/s}$ ; TMP = 0,3MPa; pH = 5,5; L –laktoza, LA – kwas mlekowy



Rys. 2. Wpływ czasu i *cut-off* membrany na selektywność  $R_i$  procesu separacji membranowej modelowych roztworów laktozy (5%) i kwasu mlekowego (1%);  $t = 36^\circ\text{C}$ ;  $u = 4 \text{ m/s}$ ; TMP = 0,3 MPa; pH = 5,5; L – laktoza; LA – kwas mlekowy

Tab. 2. Zestawienie wyników badań procesu separacji membranowej modelowych roztworów laktozy (5%) i kwasu mlekowego (1%) dla membrany 3 kDa; stałe parametry operacyjne,  $t = 36^\circ\text{C}$ ;  $u = 4 \text{ m/s}$ ; L – laktoza; LA – kwas mlekowy

| $t$<br>czas | TMP   | pH  | $J_v \cdot 10^5$                  | $R_L$ | $R_{LA}$ | $P_{LA} = 1 - R_{LA}$ |
|-------------|-------|-----|-----------------------------------|-------|----------|-----------------------|
| [h]         | [MPa] | [-] | $[\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}]$ | [-]   | [-]      | [-]                   |
| 1           | 0,1   | 5,5 | 2,55                              | 0,56  | 0,44     | 0,56                  |
| 3           | 0,1   | 5,5 | 2,38                              | 0,65  | 0,44     | 0,56                  |
| 5           | 0,1   | 5,5 | 2,23                              | 0,71  | 0,43     | 0,57                  |
| 7           | 0,1   | 5,5 | 2,12                              | 0,75  | 0,42     | 0,58                  |
| 1           | 0,2   | 5,5 | 2,89                              | 0,65  | 0,43     | 0,57                  |
| 3           | 0,2   | 5,5 | 2,77                              | 0,69  | 0,41     | 0,59                  |
| 5           | 0,2   | 5,5 | 2,60                              | 0,74  | 0,39     | 0,61                  |
| 7           | 0,2   | 5,5 | 2,46                              | 0,80  | 0,36     | 0,64                  |
| 1           | 0,3   | 5,5 | 2,95                              | 0,66  | 0,42     | 0,58                  |
| 3           | 0,3   | 5,5 | 2,80                              | 0,71  | 0,41     | 0,59                  |
| 5           | 0,3   | 5,5 | 2,65                              | 0,78  | 0,39     | 0,61                  |
| 7           | 0,3   | 5,5 | 2,53                              | 0,81  | 0,39     | 0,61                  |

### Podsumowanie i wnioski

Wydajność procesu UF (objętościowy strumień permeatu) rośnie wraz ze wzrostem TMP w badanym zakresie ciśnień i osiąga wartości wyższe dla membrany o *cut-off* 1 kDa. Jednocześnie  $J_v$  maleje w czasie dla obu badanych membran, co spowodowane jest występowaniem foulingu i wiąże się z koniecznością płukania wstecznego lub mycia membran w określonych odstępach czasu. Badania będą kontynuowane w celu wyznaczenie optymalnych przedziałów czasowych prowadzenia procesu ultrafiltracji i mycia membran.

Selektywność badanych membran w stosunku do laktozy określona współczynnikiem retencji,  $R_L$  praktycznie nie zależy od TMP, rośnie w czasie i osiąga wartości wyższe dla membrany o *cut-off* 1 kDa. Natomiast współczynnik przepuszczalności kwasu mlekowego,  $P_{LA}$  nieznacznie rośnie ze wzrostem TMP i czasu, osiągając wyższe wartości dla membrany o *cut-off* 1 kDa.

Z analizy uzyskanych wyników dotyczących wpływu badanych parametrów operacyjnych na wydajność hydrauliczną i selektywność membran ceramicznych o *cut-off* 1 i 3 kDa wynika, że z punktu widzenia zastosowania w bioprociesie sprzężonym z modułem membranowym lepszą charakterystykę posiada membrana o *cut-off* 1 kDa w warunkach ciśnienia transmembranowego 0,3 MPa.

Uzyskane wyniki są bazą danych do dalszych badań i projektowania instalacji.

### LITERATURA

- [1] M. I. G. Siso, *Bioresource Technology*, 57, 1, (1996).
- [2] BAT wytyczne dla branży mleczarskiej, NFŚ i GW, Warszawa 04.2005.
- [3] A. Ozygala, D. Szaniawska: *Proceedings of The International Symposium ARS SEPARATORIA* (2010).