

PIOTR REGIEC

ZASTOSOWANIE MEMBRAN Z TWORZYW SYNTETYCZNYCH DO OCZYSZCZANIA SOKU DYFUZYJNEGO

Streszczenie

Próby soku dyfuzyjnego o różnej jakości poddano ultrafiltracji w skali laboratoryjnej za pomocą membran z azotanu celulozy (CN) i polichloru winylu (PCV).

W sokach dyfuzyjnych i uzyskanych filtratach oznaczono zawartość: suchej substancji, sacharozy, cukrów redukujących oraz azotu α -aminokwasowego, a także lepkość. Obliczono czystość soków i efekt oczyszczania. Stwierdzono, że w wyniku ultrafiltracji soków, za pomocą membran z azotanu celulozy (CN) i polichloru winylu (PCV) zawartość sacharozy i cukrów redukujących nie zmieniła się. Soki po ultrafiltracji charakteryzowały się mniejszą zawartością azotu α -aminokwasowego niż soki dyfuzyjne, przy czym filtracja przez membranę CN umożliwiła oddzielenie tych substancji w większym stopniu niż filtracja przez membranę PCV. Lepkość soków po filtracji była mniejsza w zakresie 0,7–1,8 mPa·s (membrana CN) i 0,5–1,7 mPa·s (membrana PCV) i była zbliżona do lepkości czystych roztworów sacharozy o podobnym stężeniu. Membrana PCV charakteryzowała się większym strumieniem permeatu, zwłaszcza w początkowej fazie filtracji, niż membrana CN. Im większa była czystość i mniejsza lepkość soku dyfuzyjnego, tym strumień permeatu był większy. Zastosowanie filtracji membranowej umożliwiło oczyszczenie soków o złej jakości, co w warunkach przemysłowych jest najczęściej niemożliwe. Soki otrzymane po filtracji przez membranę z azotanu celulozy charakteryzowały się lepszą jakością niż soki po filtracji przez membranę z polichloru winylu.

Słowa kluczowe: filtracja membranowa, sok dyfuzyjny, efekt oczyszczania.

Wstęp

Procesy membranowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, a zakres ich wykorzystania ciągle się poszerza. W przeciwieństwie do tradycyjnej filtracji za pomocą membran można rozdzielać substancje nawet z zakresu molekularnego. Stosowane bywają w tym celu różne techniki w zależności od właściwości rozdzielanych cząstek i siły napędowej procesu. Pośród różnych procesów membranowych można wyróżnić: procesy cieplne (np. destylacja membranowa),

elektryczne (np. elektrodializa, membrany pseudociekłe), chemiczne (np. chemodializa, membrany ciekłe), dyfuzyjne (np. perwaporacja, perstrakcja) oraz - najbardziej rozpowszechnione – procesy ciśnieniowe [10]. Różnica ciśnień jest siłą napędową mikrofiltracji (MF), ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF) oraz odwróconej osmozy (RO). Procesy te są stosowane do oczyszczania lub zagęszczania roztworów wodnych, rozdzielanie odbywa się według wielkości cząstek. Podział na MF, UF, NF i RO opiera się na wielkości separowanych cząsteczek i stosowanych ciśnień (zakresy różnią się u różnych autorów). Zestawiono je w tab. 1).

Tabela 1

Parametry ciśnieniowych procesów filtracji.
Parameters of pressure filtration processes.

Proces Process	Zakres wielkości rozdzielanych cząstek Ranges of separated particle sizes				Stosowane ciśnienia Pressure applied [MPa]		
	Bodzek [1]	Cheryan [3]	Kołtuniewicz [10]	Rautenbach [12]	Bodzek [1]	Kołtuniewicz [10]	Rautenbach [12]
Mikrofiltracja Microfiltration	100-1000 nm	100-10000 nm	20-10 000 nm	5-5000 nm	do 0,2	0,01-0,1	0,1-0,3
Ultrafiltracja Ultrafiltration	1-200 nm	1-100 nm	makromolekuły i zawiesiny macromolecules and suspensions	1-80 nm	0,1-1,0	0,05-0,2	0,3-1
Nanofiltracja Nanofiltration	> 300 Da	0,5-5 nm	< 300 Da	ok.1 nm	0,5-2,0	0,03-1,4	0,5-3
RO - osmoza (reverse osmosis)	0,1-1 nm	0,1-1 nm	< 300 Da	0,1-10 nm	1,0-6,0	0,3-10	do 20

Podstawową różnicą pomiędzy filtracją tradycyjną a filtracją membranową jest sposób prowadzenia procesu. Filtracja tradycyjna charakteryzuje się tym, że strumień cieczy przepływa przez warstwę filtracyjną, osadzając na niej zanieczyszczenia (jest to tak zwany tryb niestacjonarny „dead end”). Powoduje to konieczność częstego usuwania zanieczyszczeń i mycia lub zmiany nośnika warstwy filtracyjnej. Nieuniknione jest zjawisko dość szybkiego zmniejszania się strumienia filtratu. Większość sposobów prowadzenia procesu membranowego charakteryzuje się szybkim przepływem cieczy wzdłuż powierzchni membrany, co powoduje ciągłe zmywanie warstwy osadu, jednocześnie nie dopuszczając do zmniejszenia wydajności przez osadzające się cząstki. Pozwala to na stosunkowo długi czas prowadzenia

procesu bez większego spadku wydajności. Dzięki temu filtracja za pomocą membran znajduje coraz szersze zastosowanie, m.in. w technologii żywności (mleczarstwo – usuwanie drobnoustrojów z mleka i serwatki, otrzymywanie laktozy, preparatów białkowych i produkcja serów, zagęszczanie soków i pulp owocowych [16].

Produkcja membran z materiałów bardziej trwałych i odpornych na warunki procesu technologicznego – membrany ceramiczne i stalowe – oraz zmniejszenie kosztów wytwarzania tych membran stwarza możliwości zastosowania ich w innych gałęziach przemysłu spożywczego, gdzie zastępują tradycyjną filtrację.

Defekacja i saturacja, stosowane do oczyszczania soków cukrowniczych, są bardzo energochłonne, wymagają także dużych ilości kamienia wapiennego i koksu, a błoto defekosaturacyjne jest odpadem uciążliwym w utylizacji. Zastosowanie zamiast tych procesów filtracji membranowej mogłoby w znaczący sposób wpłynąć na obniżenie kosztów produkcji i zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska.

Celem badań było określenie efektu oczyszczania soku dyfuzyjnego metodą ultrafiltracji za pomocą membran: z azotanu celulozy (CN) i polichlorku winylu (PCV) oraz porównanie zawartości niektórych składników i cech soku dyfuzyjnego i oczyszczonego.

Materiał i metody badań

Materiałem użytym do badań był sok dyfuzyjny otrzymywany z zamrożonych korzeni buraków cukrowych. Korzenie po rozmrożeniu były przetrzymywane w temp. 18-20°C przez 0, 2 lub 4 dni. Po ich pokrojeniu, dyfuzję prowadzono przez 30 min w temp. 80°C, następnie roztwór z nadkrajanki dekantowano i przesączano przez gazę krochmalniczą nr 8xxx (190 µm). Ilość krajanki i wody dobierano tak, aby otrzymać przesącz o zawartości suchej masy około 14%, oznaczanej refraktometrycznie.

W doświadczeniu przeprowadzono filtrację ośmiu prób soku dyfuzyjnego. Soki A, B, C, D otrzymywano z korzeni bezpośrednio po ich rozmrożeniu. Sok E otrzymano z korzeni przetrzymywanych po rozmrożeniu przez 2 dni, soki F, G, H – przez 4 dni. Otrzymane soki były wstępnie oczyszczane z dużych cząstek miazgi przez wirowanie na wirówce. Następnie soki filtrowano przez membrany z azotanu celulozy (CN) lub polichlorku winylu (PCV).

Proces prowadzono w tzw. komórce firmy Amicon. Średnica membrany wynosiła 5,8 cm. Podczas filtracji zastosowano ciśnienie 110 kPa. Komórka pracowała w trybie „dead end”.

Membrana z azotanu celulozy (CN) jest membraną płaską, syntetyczną, stałą, organiczną, porowatą, asymetryczną. W Instytucie Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej przeprowadzono badania, w których stwierdzono, że strumień przepływu wody wynosił: 1,86 dm³/m²·min, a membrana ta zatrzymywała:

- w 100% albuminę wołową, której graniczna masa molowa wynosiła $69 \cdot 10^3$ Da,
- w 96% albuminę jajeczną, której graniczna masa molowa wynosiła $42 \cdot 10^3$ Da,
- w 76% trypsynę, której graniczna masa molowa wynosiła $24 \cdot 10^3$ Da.

Membrana z polichloroku winylu (PCV) jest membraną płaską, syntetyczną, stałą, organiczną, porowatą, asymetryczną. Analogicznie określony strumień przepływu wody wynosił $3,6 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{min}$. Zatrzymywała ona odpowiednio:

- w 100% albuminę wołową,
- w 85% albuminę jajeczną,
- w 26% trypsynę.

W soku dyfuzyjnym i oczyszczonym przez filtrację membranową oznaczano:

- zawartość rzeczywistej suchej substancji metodą termogravimetryczną [2],
- zawartość sacharozy metodą polarymetryczną i Lane-Eynona, po kwaśnej hydrolizie metodą Clarget-Herzfelda [11],
- zawartość cukrów redukujących metodą Lane-Eynona [11],
- zawartość azotu α -aminokwasowego metodą kolorymetryczną [2],
- lepkość za pomocą reometru rotacyjnego Haake RS 100, stosując przystawkę pomiarową DG 41 (cylindry współosiowe) w temp. 20°C , przy stałym naprężeniu ścinającym $\tau = 1 \text{ Pa}$.

Obliczono również czystość soków w oparciu o wyniki zawartości sacharozy – metodą redukcyjną, zawartości suchej masy – termogravimetryczną oraz efekt oczyszczania [2] z równania:

$$E = \frac{10000 \cdot (Cr - Cs)}{Cr \cdot (100 - Cs)}$$

gdzie:

- E – efekt oczyszczania,
- Cr – czystość soku oczyszczonego, [%],
- Cs – czystość soku dyfuzyjnego, [%].

W czasie filtracji określano również strumień permeatu, mierząc czas i objętość przefiltrowanego soku.

Wyniki i dyskusja

W wyniku oznaczenia zawartości sacharozy metodą polarymetryczną, w sokach F, G, H otrzymano wartości 11–13%, natomiast rzeczywista zawartość sacharozy wynosiła w nich 4,7–7,2% (tab. 2). Określenie zawartości sacharozy w takich sokach metodą polarymetryczną, która jest standardowo stosowana w cukrowniach, prowadzi do dużych błędów [13]. Dlatego też obliczenia czystości i efektu oczyszczania soku przeprowadzono w oparciu o wyniki uzyskane za pomocą metody Lane-Eynona.

Tabela 2

Zawartość suchej masy i sacharozy w soku dyfuzyjnym (D) i oczyszczonym za pomocą membrany z azotanu celulozy (CN) lub polichlorku winylu (PCV).

Dry mass and sucrose contents in the diffusion (D) juice and in a juice purified on membranes made of cellulose nitrate (CN) and of polyvinyl chloride (PVC).

Sok Juice	Sucha masa Dry mass [%]			Sacharoza polarymetrycznie Sucrose content obtained by a polarimetric method [%]			Sacharoza redukcyjnie Sucrose content obtained by reduction [%]		
	D	CN	PCV	D	CN	PCV	D	CN	PCV
A	12,90	12,32	12,43	11,5	11,6	11,6	11,5	11,5	11,5
B	14,24	13,53	13,67	13,3	13,4	13,3	12,5	12,5	12,5
C	13,85	13,38	13,51	12,9	12,6	12,8	12,5	12,5	12,5
D	13,60	13,20	13,37	12,7	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
E	14,17	13,52	13,77	13,2	12,9	12,8	10,0	10,0	10,0
F	13,31	12,18	12,62	12,2	12,1	12,0	4,7	4,7	4,7
G	13,39	12,49	12,77	12,5	12,5	12,5	7,2	7,2	7,1
H	13,09	12,14	12,46	11,3	11,1	11,2	7,0	7,0	7,0

Oznaczenie zawartości suchej substancji metodą refraktometryczną jest mniej dokładne od metody termogravimetrycznej. Ponadto odwirowanie drobnej miazgi zmniejsza wynik pomiaru metodą refraktometryczną o ok. 0,2%, a oddzielenie zawiesin na sączku o porach 0,45 μm – nawet o 0,8%. Może to zmieniać wynik obliczeń czystości nawet o 3–4 jednostki [6]. Do oznaczenia zawartości suchej substancji zastosowano więc metodę termogravimetryczną.

Proces dyfuzji prowadzono w taki sposób, aby otrzymać soki o zawartości suchej substancji około 14% – czyli zbliżonej do otrzymywanych w warunkach przemysłowych – od 13 do 16% [17]. Soki te charakteryzowały się różnym składem chemicznym i właściwościami.

Skład chemiczny i cechy soków A, B, C, D nie różniły się od soków otrzymywanych w cukrowniach. Zawartość suchej substancji w tych sokach wynosiła od 12,90 do 14,24%, zawartość sacharozy oznaczonej metodą polarymetryczną wynosiła 11,5–13,3%, a metodą redukcyjną – 11,5–12,5% (tab. 2). Czystość tych soków kształtowała się na poziomie od 87,8 do 91,9% i była taka sama jak soków otrzymywanych w warunkach przemysłowych 88–92% [17]. Zawartość pozostałych

składników w tych sokach, czyli cukrów redukujących (0,3%) i azotu α -aminokwasowego – zwanego także „azotem szkodliwym” (0,020–0,033%), również była zbliżona do soków przemysłowych [8].

Soki E, F, G, H odpowiadały swoim składem i właściwościami sokom dyfuzyjnym, które cukrownie uzyskują z korzeni uszkodzonych mrozem, co w polskich warunkach klimatycznych zdarza się dość często. Charakteryzowały się one ponad dziesięciokrotnie większą zawartością cukrów redukujących (3,5–4,0%) i około dwukrotnie większą zawartością azotu α -aminokwasowego (0,37–0,46%) niż soki uzyskane z korzeni o dobrej wartości technologicznej. Mimo zbliżonej zawartości suchej substancji, soki te charakteryzowały się także znacznie większą lepkością niż soki uzyskane z korzeni o dobrej wartości technologicznej (tab. 3). Korzenie, których wartość technologiczna pogorszyła się w wyniku rozmrożenia lub innych czynników, zawierają mniej sacharozy, zwiększa się za to w nich zawartość cukrów redukujących, azotu α -aminokwasowego, koloidów i innych substancji oraz lepkość soku [13], [14]. Powoduje to wiele trudności w procesie technologicznym – zwłaszcza w procesach oczyszczania soku [4].

Tabela 3

Lepkość, czystość i efekt oczyszczania soku dyfuzyjnego (D) i oczyszczonego za pomocą membrany z azotanu celulozy (CN) lub polichlorku winylu (PCV).

The viscosity, purity and efficiency of purification treatment of diffusion juice (D) and juice purified using membranes made of cellulose nitrate (CN) and polyvinyl chloride (PVC).

Sok Juice	Lepkość Viscosity [mPa·s]			Czystość Purity [%]			Efekt oczyszczania Efficiency of the purification treatment [%]	
	D	CN	PCV	D	CN	PCV	CN	PCV
A	2,40	1,53	1,70	89,1	93,3	92,5	41,4	33,6
B	2,53	1,60	1,78	87,8	92,4	91,4	40,8	32,8
C	2,29	1,59	1,64	90,3	93,4	92,5	34,8	25,2
D	2,16	1,53	1,64	91,9	94,7	93,5	36,4	20,9
E	2,50	1,54	1,57	70,6	74,0	72,6	15,6	9,6
F	2,75	1,62	1,68	35,3	38,6	37,2	13,1	8,0
G	2,53	1,58	1,74	53,8	57,6	55,6	14,5	7,1
H	3,36	1,58	1,65	53,5	57,7	56,2	15,6	10,3

Zastosowane w doświadczeniu membrany charakteryzowały się podobnymi wielkościami zatrzymywanych cząstek, różnice wystąpiły w ilości zatrzymywanej trypsyny (76% – membrana CN, 26% – membrana PCV). Natomiast strumień przepływu wody był prawie dwukrotnie większy przez membranę z PCV – 3,6 dm³/m²·min niż przez membranę CN – 1,86 dm³/m²·min.

Punkt odcięcia obydwu membran był znacznie większy niż 342 (masa cząsteczkowa sacharozy), w związku z tym zawartość sacharozy (tab. 2) i cukrów redukujących (tab. 4) po filtracji nie zmieniła się, a zawartość suchej substancji i azotu „szkodliwego” zmniejszyła się, ale w różnym stopniu.

Tabela 4

Zawartość cukrów redukujących i azotu α -aminokwasowego w soku dyfuzyjnym (D) i oczyszczonym za pomocą membrany z azotanu celulozy (CN) lub polichlorku winylu (PCV).

Contents of reducing sugars and α -aminoacid nitrogen in diffusion juice (D) and juice purified using membranes made of cellulose nitrate (CN) and polyvinyl chloride (PVC).

Sok Juice	Cukry redukujące Reducing sugars [%]			Azot α -aminokwasowy α -aminoacid nitrogen [%]		
	D	CN	PCV	D	CN	PCV
A	0,3	0,3	0,3	0,020	0,015	0,016
B	0,3	0,3	0,3	0,029	0,020	0,022
C	0,3	0,3	0,3	0,030	0,022	0,025
D	0,3	0,3	0,4	0,033	0,028	0,031
E	3,5	3,5	3,5	0,037	0,030	0,031
F	3,9	3,9	4,0	0,042	0,034	0,035
G	3,9	3,9	3,9	0,044	0,032	0,035
H	4,0	4,0	3,9	0,046	0,041	0,042

Zawartość suchej substancji zmniejszyła się w wyniku zatrzymania zawiesin oraz wielkocząsteczkowych niecukrów (np. koloidów).

Soki A, B, C, D zawierały mniej substancji koloidalnych w porównaniu z pozostałymi, mniejsza też była różnica w zawartości suchej substancji przed- i po filtracji (0,4–0,7% membrana CN i 0,2–0,5% membrana PCV).

Po filtracji soków E, F, G, H zawartość suchej substancji zmniejszyła się o 0,7–1,1% (membrana CN) lub o 0,4–0,7% (membrana PCV). Soki przefiltrowane za pomocą membrany CN zawierały mniej suchej substancji. Różnice te wynosiły 0,11–

0,17% przy filtracji soków o dobrej jakości i 0,25–0,44% przy filtracji soków z korzeni uszkodzonych mrozem. Świadczy to o dość dużej zawartości w tych sokach substancji o masach cząsteczkowych zbliżonych do punktu odcięcia badanych membran.

W wyniku filtracji nastąpiło zmniejszenie zawartości w sokach azotu α -aminokwasowego (tab. 4). Soki przefiltrowane przez membranę CN zawierały mniej „azotu szkodliwego” niż soki przefiltrowane przez membranę PCV – różnice te nie były jednak zbyt duże. Filtracja spowodowała zmniejszenie zawartości tych niecukrów w sokach o ok. 6–30%. Ze względu na dość niską masę cząsteczkową tych związków należałoby przypuszczać, że w całości znajdują się w permeacie. Metoda oznaczania zawartości azotu α -aminokwasowego polega na reakcji z miedzią, a w efekcie określa się sumę zawartości aminokwasów, amidów i betainy [7]. Niektóre z tych związków, charakteryzujące się większymi rozmiarami cząsteczek, mogły więc zostać zatrzymane na membranie i stąd też wynika zmniejszenie zawartości „azotu szkodliwego” po filtracji.

Niezależnie od lepkości soków dyfuzyjnych (2,16–3,36 mPa·s), po filtracji za pomocą membrany CN wynosiła ona 1,53 do 1,62 mPa·s (tab. 2) i była zbliżona do lepkości czystego roztworu sacharozy o stężeniu 13% – 1,48 mPa·s [9]. Świadczy to o prawie całkowitym usunięciu z soków substancji koloidalnych. Natomiast lepkość soków przefiltrowanych za pomocą membrany PCV była większa i wynosiła 1,57–1,78 mPa·s. W badaniach przeprowadzonych przez Siediakinę [15] zastosowano membrany z octanu celulozy, polisulfonamidu i policzterofluoroetyleny do filtracji soków o czystości 85,6%–92,4%. W efekcie zastosowania tych membran uzyskano zmniejszenie zawartości białek o 50%, a pektyny o masie cząsteczkowej $50 \cdot 10^3$ – $100 \cdot 10^3$ Da były zatrzymywane w całości.

Wydajność procesów membranowych określa strumień permeatu. W tab. 5. i 6. przedstawiono zmiany strumienia permeatu w czasie filtracji.

Po początkowym okresie formowania membrany PCV (tab. 5), strumień ten w przypadku soków A, C, D wynosił około $6 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s, soków, B i E – około $4 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s, pozostałych – poniżej $3 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s. Po uformowaniu się membrany następował niewielki, liniowy spadek strumienia permeatu. Strumień ten w czasie filtracji za pomocą membrany CN (tab. 6) był zwykle mniejszy, choć w przypadku soków B, F, G, H różnice te były bardzo małe. Soki te charakteryzowały się dużą lepkością przed filtracją (powyżej 2,5 mPa·s), a także znacznie mniejszymi strumieniami permeatu od pozostałych. Największym strumieniem permeatu, przez cały czas trwania procesu, charakteryzował się sok D, którego lepkość była najmniejsza, a czystość największa. Potwierdza to fakt istotnego wpływu lepkości na wydajność filtracji, która była prawie dwa razy mniejsza przy filtracji soków o wysokiej lepkości. Dość nietypowym przebiegiem zmian strumienia permeatu charakteryzował się sok H w czasie filtracji przez membranę z PCV. Po początkowym

zmniejszeniu strumienia nastąpiło jego dość gwałtowne zwiększenie i dopiero pod koniec procesu można było zauważyć znów tendencję spadkową. Najbardziej prawdopodobną przyczyną było mechaniczne przerwanie niektórych porów membrany PCV, zwłaszcza że zjawisko to nie wystąpiło w czasie filtracji tego soku przez membranę CN. Również efekt oczyszczania soku H (10,3%) za pomocą membrany PCV nie był najmniejszy z obserwowanych. Należy sądzić, że zastosowana metoda filtracji („dead end”) spowodowała utworzenie się tzw. „placka filtracyjnego” który znacząco wpływał na wydajność filtracji.

Tabela 5

Zmiany strumienia permeatu w czasie filtracji soków dyfuzyjnych przez membranę z polichloroku winylu (PCV).

The changes in permeate flux occurring while filtrating diffusion juices through a membrane made of polyvinyl chloride (PVC).

Ilość soku Quantity of juice [cm ³]	Strumień permeate Permeate flux [10 ⁻⁶ (m ³ /m ² ·s)]							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	6,64	4,92	6,21	7,58	4,73	3,44	2,91	2,10
2	6,47	4,46	6,21	7,58	4,73	3,21	2,91	2,10
3	6,64	4,10	6,21	7,10	4,73	3,01	2,88	1,67
4	6,45	4,04	6,21	6,95	4,73	2,92	2,86	1,76
5	6,42	3,99	6,21	6,81	4,56	2,85	2,85	1,82
6	6,40	3,88	6,16	6,78	4,50	2,82	2,84	1,88
7	6,37	3,87	6,12	6,71	4,41	2,82	2,84	1,89
8	6,37	3,84	6,10	6,63	4,35	2,82	2,84	1,99
9	6,32	3,81	6,05	6,58	4,30	2,82	2,84	2,02
10	6,20	3,77	6,03	6,53	4,21	2,81	2,84	2,09
15	6,03	3,67	5,79	6,35	4,18	2,82	2,83	2,27
20	6,10	3,59	5,61	6,23	4,14	2,80	2,83	2,34
25	5,81	3,54	5,56	6,15	4,12	2,79	2,82	2,46
30	5,80	3,52	5,52	6,09	4,08	2,80	2,81	2,50
35	5,68	3,49	5,47	5,98	4,06	2,81	2,81	2,53
40	5,46	3,47	5,43	5,95	4,04	2,78	2,81	2,55
45	5,35	3,45	5,36	5,94	4,01	2,78	2,81	2,53
50	5,26	3,43	5,32	5,74	4,01	2,74	2,80	2,50
55	5,16	3,41	5,25	5,70	4,00	2,72	2,80	2,48
60	5,09	3,38	5,23	5,69	4,00	2,70	2,79	2,46

Tabela 6

Zmiany strumienia permeatu w czasie filtracji soków dyfuzyjnych przez membranę z azotanu celulozy (CN).

The changes in permeate flux occurring while filtrating diffusion juices through a membrane made of cellulose nitrate (CN).

Ilość soku Quantity of juice of juice [cm ³]	Strumień permeate Permeate flux [10 ⁻⁶ (m ³ /m ² ·s)]							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	5,41	4,46	4,64	5,83	3,79	2,98	2,71	2,44
2	5,19	4,30	4,55	5,83	3,79	2,96	2,69	2,42
3	4,86	4,29	4,39	5,83	3,73	2,91	2,67	2,40
4	4,59	4,04	4,30	5,83	3,72	2,86	2,68	2,37
5	4,50	4,03	4,29	5,76	3,71	2,84	2,68	2,37
6	4,46	3,99	4,25	5,75	3,68	2,87	2,68	2,34
7	4,31	3,99	4,21	5,64	3,68	2,86	2,68	2,35
8	4,24	3,96	4,21	5,66	3,67	2,86	2,68	2,33
9	4,23	3,92	4,18	5,59	3,67	2,85	2,67	2,33
10	4,28	3,91	4,18	5,53	3,67	2,87	2,68	2,34
15	4,11	3,76	4,12	5,40	3,68	2,90	2,67	2,31
20	4,03	3,69	4,08	5,32	3,67	2,96	2,66	2,25
25	3,88	3,58	3,99	5,26	3,67	2,96	2,66	2,21
30	3,84	3,51	3,97	5,17	3,65	2,92	2,66	2,15
35	3,74	3,46	3,88	5,18	3,63	2,95	2,66	2,07
40	3,65	3,42	3,88	5,05	3,60	2,88	2,65	2,03
45	3,51	3,38	3,88	4,91	3,59	2,86	2,64	2,04
50	3,47	3,36	3,81	4,86	3,56	2,83	2,63	2,02
55	3,34	3,34	3,82	4,89	3,57	2,80	2,62	1,98
60	3,38	3,32	3,75	4,85	3,51	2,76	2,61	1,95

Jednym z najistotniejszych parametrów procesów oczyszczania soków w cukrownictwie jest tzw. efekt oczyszczania soku, który określa ilość niecukrów usuniętych z soku. Uzyskane wartości świadczą zarówno o ilości odseparowanych zawiesin, jak i substancji koloidalnych. Filtracja na obydwu membranach pozwoliła na całkowite usunięcie zawiesin, natomiast substancje koloidalne zostały usunięte w różnym stopniu, o czym świadczą wyniki zarówno zawartości suchej masy, jak i lepkości soków po filtracji. Obliczony efekt oczyszczania za pomocą membrany CN

był znacznie większy zwłaszcza w przypadku soków o dobrej jakości (tab. 3) i wynosił 34,8–41,4%, filtracja tych samych soków za pomocą membrany PCV pozwoliła na uzyskanie efektu oczyszczania na poziomie 20,9–33,6%, a więc o około 25% mniejszego. Przy niezmienionej w czasie filtracji zawartości sacharozy, zmiana efektu oczyszczania spowodowana była tylko zmniejszeniem zawartości niecukrów, a więc różnice te były znaczące. Efekt oczyszczania soków o niskiej jakości technologicznej był znacznie mniejszy i wynosił 13,1–15,6% (membrana CN) lub 7,1–10,3% (membrana PCV). Także po filtracji tych soków uzyskano znacznie lepszy efekt oczyszczania za pomocą membrany CN. Przyczyną tak małego efektu oczyszczania była duża zawartość w sokach substancji o małych masach cząsteczkowych, jak np. cukry redukujące (3,5–4,0%), które nie mogły być odseparowane na membranach.

Wyniki zastosowane do obliczeń (sucha masa – metodą termogravimetryczną, sacharoza – redukcynnie) utrudniają bezpośrednie porównanie z efektem oczyszczania soku dyfuzyjnego w cukrowniach. Można jednak przypuszczać, że wartości te, zwłaszcza gdy dotyczy to usunięcia substancji wielkocząsteczkowych, są co najmniej porównywalne. Przy klasycznym oczyszczaniu soków otrzymanych z korzeni o dobrej wartości technologicznej efekt oczyszczania zwykle wynosi 28–35%, rzadko powyżej 40% [7]. W efekcie przeprowadzonych badań uzyskano efekt oczyszczania soków o dobrej jakości na poziomie 35–41%. Można więc stwierdzić, że zastosowanie membrany CN do filtracji soków pozwala na uzyskanie podobnego efektu oczyszczania co metoda tradycyjna. Efekt oczyszczania soków nietypowych, o bardzo złej jakości technologicznej był znacznie niższy i wynosił maksymalnie 15,6%. Warto przy tym podkreślić, że oczyszczanie soków uzyskanych z korzeni o obniżonej wartości technologicznej, podobnie jak soki E, F, G, H, prowadzi zwykle do całkowitego zatrzymania procesu technologicznego [4].

Poprzez zastosowanie technik membranowych do oczyszczania soku dyfuzyjnego można zatem uzyskać efekt oczyszczania nawet powyżej 40%, znacznie skrócić technologiczny cykl produkcyjny i rozwiązać problem utylizacji odpadów (błoto defekosaturacyjne). Przeszkodę stanowią: wysokie koszty instalacji oraz konieczność zapewnienia dobrej wydajności procesu w sposób ciągły, przez cały czas trwania kampanii.

Wnioski

1. W wyniku ultrafiltracji soku dyfuzyjnego, za pomocą membran z azotanu celulozy (CN) i polichloroku winylu (PCV), zawartość sacharozy i cukrów redukujących nie zmieniła się.
2. Soki po ultrafiltracji charakteryzowały się mniejszą zawartością azotu α -aminokwasowego niż soki dyfuzyjne, przy czym filtracja przez membranę CN

- umożliwiła oddzielenie tych substancji w większym stopniu niż filtracja przez membranę PCV.
3. Lepkość soków po filtracji była mniejsza o 0,7–1,8 mPa·s (membrana CN) i 0,5–1,7 mPa·s (membrana PCV) i była zbliżona do lepkości czystych roztworów sacharozy o podobnym stężeniu.
 4. Membrana PCV charakteryzowała się większym strumieniem permeatu, zwłaszcza w początkowej fazie filtracji niż membrana CN.
 5. Im większa była czystość i mniejsza lepkość soku dyfuzyjnego, tym strumień permeatu był większy.
 6. Zastosowanie filtracji membranowej umożliwiło oczyszczenie soków o złej jakości, co w warunkach przemysłowych jest najczęściej niemożliwe.
 7. Soki otrzymane po filtracji przez membranę z azotanu celulozy charakteryzowały się lepszą jakością niż soki po filtracji przez membranę z polichlorku winylu.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 6 P06 H 036 20 finansowanego przez KBN w latach 2001–2003.

Literatura

- [1] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [2] Butwiłowicz A.: Metody analityczne kontroli produkcji w cukrowniach. Instytut Przemysłu Cukrowniczego, Warszawa 1997.
- [3] Cheryan M.: Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing Company, Lancaster 1998.
- [4] de Nie L.N., van der Poel P.W., van de Velde M.H.: Zuckerrüben und Frostscha den in den Niederlanden - Ein erfolgreicher Ansatz zur Vermeidung der Anlieferung von gefrorenen Rüben. Zuckerindustrie 1985, **1**, 4-37.
- [5] Dobrzycki J.: Efekt oczyszczania soku. Gazeta Cukrownicza 1982, **10**, 153-156.
- [6] Dobrzycki J.: Błędy refraktometrii. Gazeta Cukrownicza 2002, **2**, 34.
- [7] Dobrzycki J.: Chemiczne podstawy technologii cukru. WNT, Warszawa 1984.
- [8] Dobrzycki J.: Poradnik inżyniera. Cukrownictwo. WNT, Warszawa 1973.
- [9] <http://www.univ-reims.fr/Externes/AVH/MementoSugar/001.htm#refs>
- [10] Kołtuniewicz A. : Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996.
- [11] Krełowska-Kułas M.: Badanie jakości produktów spożywczych. PWE, Warszawa 1993.
- [12] Rautenbach R.: Procesy membranowe. WNT, Warszawa 1996.
- [13] Regiec P.: Zmiany zawartości cukrów w czasie przechowywania rozmrożonych korzeni buraka cukrowego. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technologia Żywności, 1995, IX, **281**, 7-17.
- [14] Regiec P.: Zmiany zawartości niektórych składników koloidowych i cech fizykochemicznych soku z zamrożonych i odtajanych korzeni buraka cukrowego. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technologia Żywności, 1991, VI, **215**, 55-63.
- [15] Sediakina T. V.: Selection of membranes for diffusion juice purification. Sakhar, 1999, **3**, 14-16.

- [16] Witrowa-Rajchert D.: Procesy membranowe w technologii żywności. *Przem. Spoż.* 2001, **8**, 52-55.
- [17] Żero M.: Informacja o wynikach produkcyjnych i danych techniczno technologicznych przemysłu cukrowniczego 2002/2003. Instytut Przemysłu Cukrowniczego, Warszawa 2003.

A PURIFICATION TREATMENT OF DIFFUSION JUICE USING SYNTHETIC MEMBRANES

Summary

Samples of diffusion juice showing varying quality were filtrated using an ultrafiltration process in a laboratory. The process was carried out using membranes made of cellulose nitrate (CN) and polyvinyl chloride (PVC). In the diffusion juices and filtrates obtained there were assayed the contents of dry mass, sucrose, reducing sugars, and α -aminoacid nitrogen, as well as viscosity. The juice purity level achieved and the final purification effect were calculated. It was stated that, owing to the filtration with cellulose nitrate (CN) and polyvinyl chloride (PVC) membranes, the content of sucrose and reducing sugars remained unchanged. After the ultra-filtration the juices had a smaller α -aminoacid content compared with the diffusion juices, and these substances were more accurately separated when filtrated through a CN membrane than through a PCV membrane. The viscosity of juices decreased by 0.7–1.8 mPa·s after the completed filtration with CN membranes, and by 0.5–1.7 mPa·s when filtrated using PVC membranes; this parameter was close to the viscosity of pure sucrose solutions of a similar concentration value. A PVC membrane was characterized by a greater flux of permeate than a CN membrane, especially in the initial phase of the filtration. The greater the purity and lower the viscosity of the diffusion juice, the greater the permeate flux. The application of membrane filtration made it possible to purify juices of bad quality, which are very hard to purify under industrial conditions. Juices filtered through a cellulose nitrate membrane were characterized by a better quality compared with the juices filtered through a polyvinyl chloride membrane.

Key words: membrane filtration, diffusion juice, purification effect 