

Andrzej Gierczycki¹,
Jolanta Bohdziewicz²

¹Institut Inżynierii Chemicznej
i Budowy Aparatury

²Institut Inżynierii i Technologii
Wody, Ścieków i Odpadów
Politechnika Śląska
Gliwice

Próby modelowania przepływu w procesie ultrafiltracji enzymów pektynolitycznych

W oparciu o uzyskane wyniki badań zateżenia ultrafiltracyjnego, handlowego preparatu Pektopol-P, podjęto próbę matematycznego opisu zjawiska, bazując na właściwościach fizycznych i parametrach procesowych. Wyznaczono wartości liczbowe stężenia białka na granicy faz roztwór-membrana oraz zaproponowano równanie służące do obliczania współczynnika przenikania masy. Otrzymane wyniki obliczeń stężenia białka i współczynnika przenikania masy można wykorzystać do obliczenia szybkości procesu ultrafiltracji.

1. Wstęp

W pracach (1,2) przedstawiono szczegółowo wyniki badań procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania i zateżenia enzymatycznego handlowego preparatu pektynolitycznego o nazwie Pektopol-P, produkowanego w Zakładach Przemysłu Owocowo-Warzywnego PEKTOWIN w Jaśle i służącego do hydrolizy kwaśnych wielocukrów roślinnych. W badaniach wykorzystano asymetryczne membrany rurowe preparowane z włókna poliakrylonitrylowego o przepuszczalności dla wody $1,87 \cdot 10^{-10}$ m/s.Pa. Zateżenie prowadzono w układzie szarżowym, w którym roztwór zateżony pozostawał w obiegu do osiągnięcia dziesięciokrotnej objętościowej redukcji nadawy.

Przyjęto stałe początkowe stężenia białka w roztworze c_R , przyjmując jako regulowane następujące parametry procesowe: ciśnienie transmembranowe ΔP , styczną do powierzchni membrany liniową prędkość przepływu retentatu u i temperaturę pracy T . Mierzono ilość odzyskanego permeatu i końcowe stężenie białka w permeacie. Otrzymane wyniki doświadczeń, będące punktem wyjścia do dalszej analizy zebrano w tab. 1.

Tabela 1

Wyniki ultrafiltracji roztworu Pektopolu-P oraz wody (1)

Lp	P MPa	u m/s	T K	$l \cdot 10^5$ m/s	c_p kg/m ³	Czynnik	
1	2	3	4	5	6	7	
1	0,1	1	303	0,230	11,12	roztwór Pektopolu-P o stężeniu białka $c_R = 13,89$ kg/m ³	
2		2		0,795	10,90		
3		4		1,150	10,73		
4	0,2	1	303	0,662	12,05		
5		2	303	1,252	12,12		
6		2	293	0,848	12,12		
7		2	313	1,381	12,12		
8		3	303	1,458	12,25		
9		4	303	1,528	12,62		
10		0,3	2	303	1,356		12,64
11			3		1,650		12,51

cd. tab. 1

1	2	3	4	5	6	7
12		1		0,905	13,48	roztwór Pektopolu-P o stężeniu białka $c_R = 13,89 \text{ kg/m}^3$
13	0,4	2	303	1,393	13,30	
14		4		1,920	12,85	
15	0,1			2,030		woda
16	0,2	—	293	3,680	—	
17	0,3			5,590		

Właściwości badanego roztworu i zastosowanej do zateżenia membrany ultrafiltracyjnej podano w tab. 2.

Tabela 2

Właściwości membrany ultrafiltracyjnej oraz 4% roztworu Pektopolu-P

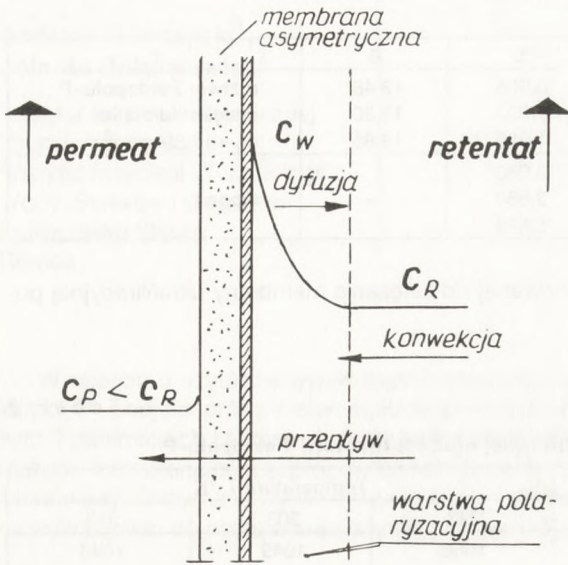
Właściwość		Temperatura T, °K		
		293	303	313
Retentat	średnia gęstość, ρ , kg/m^3	1060	1049	1044
	średni dynamiczny współczynnik lepkości η $\text{Pa}\cdot\text{s}$	$1,119 \cdot 10^{-3}$	$0,883 \cdot 10^{-3}$	$0,734 \cdot 10^{-3}$
	średnia wartość współczynnika dyfuzji dla białka w wodzie, D, m^2/s		$* 7 \cdot 10^{-11}$	
Membrana	grubość membrany, s, m		$0,2 \cdot 10^{-3}$	
	średnica wewnętrzna rurki, d, m		$16,5 \cdot 10^{-3}$	
	odwrotność przepuszczalności membrany ($\eta \cdot R_m$), $\text{Pa}\cdot\text{s}/\text{m}$		$5,35 \cdot 10^9$	

* Przyjęto jak dla albuminy wołowej wg (7).

2. Wybór modelu fizycznego procesu

Złożoność procesu ultrafiltracji spowodowana skomplikowaną strukturą membran, jak również wzajemnym nakładaniem się mechanizmów transportu, jest przyczyną istnienia szeregu modeli fizycznych opisujących zjawisko, np. model oparty na termodynamice procesów nieodwracalnych, model hydrodynamiczny oparty na strukturze wewnętrznej membrany czy model klasycznej wymiany masy oparty na rozpuszczalności i dyfuzji (3–9). Dodatkowym utrudnieniem jest konieczność uwzględnienia zjawiska polaryzacji stężeniowej obniżającej wydajność procesu i zmieniającej właściwości separacyjne membrany poprzez tzw. dyfuzję wsteczną w warstwie granicznej (5,6,8,9) (rys. 1). Można wyróżnić cztery podstawowe zakresy ultrafiltracji wymagające odmiennego opisu matematycznego (8). Wyznaczenie właściwego zakresu wymaga sprecyzowania charakteru przepływu retentatu (uwarstwiony lub burzliwy) oraz określenia czy proces jest kontrolowany przez membranę czy warstwę polaryzacyjną.

W pracach (1,2) ustalono niutonowski charakter filtrowanego medium oraz wyznaczono jego średnią wartość dynamicznego współczynnika lepkości. Pozwolilo to uniknąć w dalszych obliczeniach konieczności stosowania dla przepływu w rurach-ciecicy nienuonowskiej, uogólnionej liczby Reynoldsa wg Metznera i Reeda (10). Z uwagi na fakt, że kryterium wartościowe liczby Reynoldsa oddzielające przepływ uwarstwiony od burzliwego nie jest jednoznaczne często określa się zakres przejściowy z dolną i górną wartością tej liczby. W pracy, w celu uproszczenia przyjęto dla cieczy płynącej w rurze i o dynamicznym współczynniku lepkości $\eta < 2\eta$ wody



Rys.1. Zjawisko polaryzacji stężeniowej w procesie transportu masy przez membranę.

wartość $Re_{kr} = 2100$ (11,12), przy czym liczba Re została zdefiniowana zgodnie z równaniem (4). Analiza wartości liczby Reynoldsa rozpatrywanych punktów pomiarowych (tab. 3) pozwala stwierdzić, że mamy do czynienia z przepływem o charakterze burzliwym.

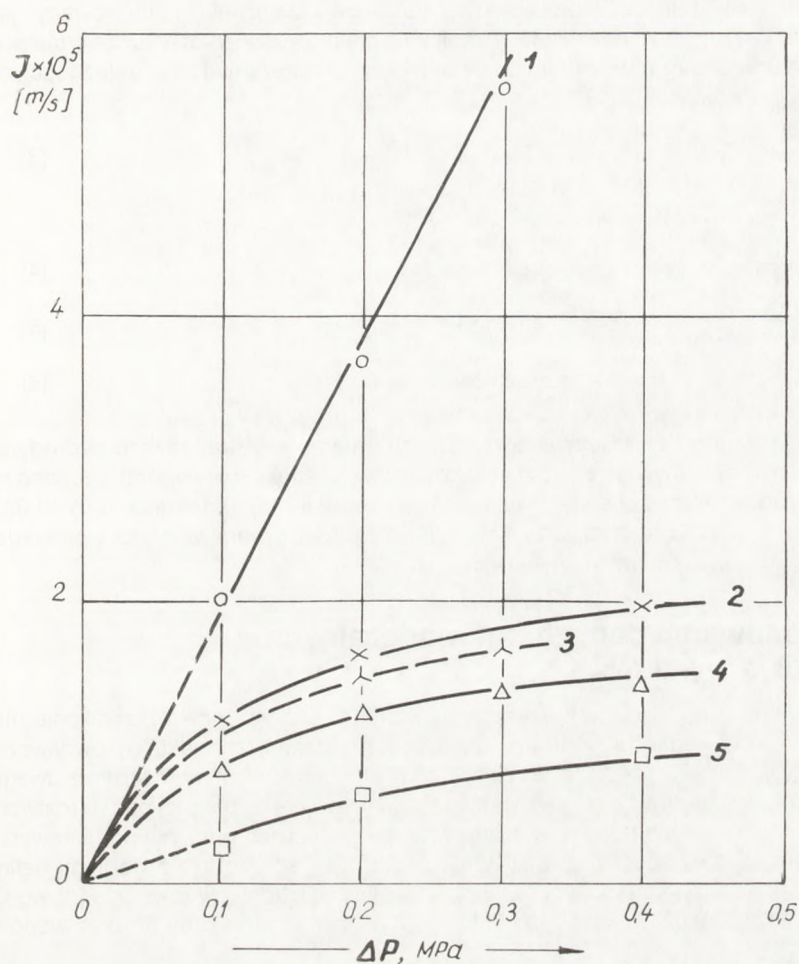
Tabela 3

Pośrednie i końcowe wyniki obliczeń k i c_w

Lp	Re	Sc	Sh	$k \cdot 10^5$ m/s	c_w kg/m ³	P_{gr} MPa	P MPa
1	19608	12022	1387	0,588	15,22	0,012	0,1
2	39215	12022	2415	1,025	17,39	0,042	
3	78430	12022	4204	1,784	16,75	0,062	
4	19608	12022	1387	0,588	17,74	0,035	0,2
5	39215	12022	2425	1,025	18,12	0,067	
6	31260	15081	2171	0,921	16,56	0,045	
7	46937	10044	2628	1,115	18,23	0,074	
8	58823	12022	3340	1,417	16,66	0,078	
9	78430	12022	4204	1,784	15,61	0,082	
10	39215	12022	2415	1,025	17,33	0,072	0,3
11	58823	12022	3340	1,417	16,93	0,088	
12	19608	12022	1387	0,588	15,39	0,048	0,4
13	39215	12022	2415	1,025	15,60	0,074	
14	78430	12022	4204	1,784	15,90	0,103	

Nieco trudniejsze jest określenie obszaru, w którym warstwa polaryzacyjna kontroluje przepływ permeatu (8). W tym celu sporządzono wykres zależności średniego objętościowego strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego (rys. 2).

Nieliniowa zależność strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego dla roztworu Pektopolu-P wskazuje, że transport masy jest kontrolowany przez warstwę polaryzacyjną na granicy roztwór-membrana i w związku z tym strumień permeatu można opisać wzorem:



Rys.2. Wykres zależności $l = f(\Delta P)$ dla: 1 – wody i Pektopolu-P; 5-u = 1 m/s, 4-u = 2 m/s; 3-u = 3 m/s; 2 u = 4 m/s.

$$l = k \cdot \ln \left(\frac{C_w - C_p}{C_R - C_p} \right) \quad [1]$$

Bardziej precyzyjnie można określić graniczne ciśnienie transmembranowe, powyżej którego decydujący wpływ na transport masy ma warstwa polaryzacyjna, ze wzoru (8):

$$\Delta P_{gr} = (\eta \cdot R_m) \cdot k \cdot \ln \left(\frac{C_w - C_p}{C_R - C_p} \right) \quad [2]$$

Z zależności [2] skorzystano po obliczeniu współczynnika przenikania masy w celu sprawdzenia słuszności przyjętych założeń.

W podsumowaniu można stwierdzić, że wszystkie punkty doświadczalne obejmuje zakres burzliwy przepływu retentatu, proces ultrafiltracyjnego zatężania kontrolowany jest przez warstwę polaryzacyjną, a współczynnik przenikania masy k (przy założeniu, że o transporcie decyduje wnikanie po stronie retentatu) można obliczyć z bezwymiarowej zależności opisującej transport masy w postaci (3,4,10):

$$Sh = A \cdot Re^\alpha \cdot Sc^\beta \quad [3]$$

gdzie:

$$Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad - \text{liczba Reynoldsa} \quad [4]$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad - \text{liczba Schmidta} \quad [5]$$

$$Sh = \frac{k \cdot d}{D} \quad - \text{liczba Sherwooda} \quad [6]$$

W zależności od rodzaju filtrowanego roztworu i membrany oraz reżimu hydrodynamicznego, wielu autorów otrzymywało dla różnych roztworów (ekstrakt sojowy, odtłuszczone mleko, alkohol poliwinylowy) wartości stałej i wykładników równania (3) w zakresach: $A=0,023 - 1,86$, $\alpha=0,33 - 0,875$; $\beta=0,25 - 0,33$, przy czym dla przepływu uwarstwionego wprowadzono poprawkę uwzględniającą geometrię membrany (5).

3. Opracowanie danych doświadczalnych i dyskusja wyników

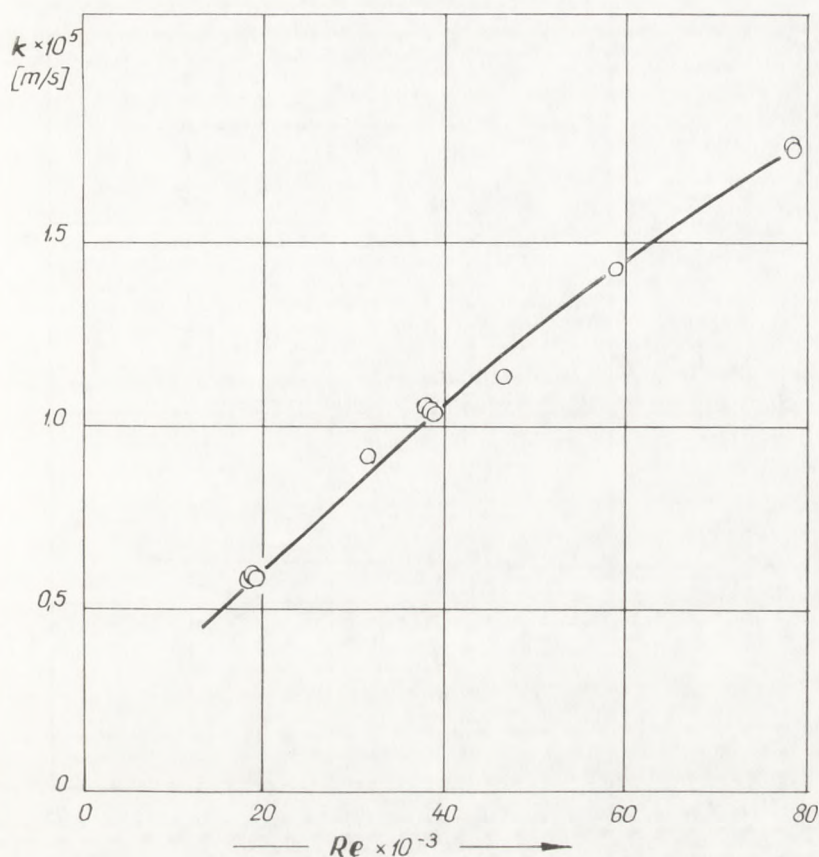
Postępowanie polegające na wyznaczeniu wartości współczynnika przenikania masy k na podstawie wyników badań, a następnie obliczeniu metodami rachunku wyrównawczego wartości stałej i wykładników równania korelacyjnego [3], nie jest niestety możliwe z uwagi na brak możliwości pomiaru stężenia białka w warstwie polaryzacyjnej c_w dla przypadku roztworu Pektopol-P. Dlatego przyjęto inną drogę, a mianowicie dla wszystkich punktów pomiarowych wyznaczono każdorazowo wartości liczb bezwymiarowych Re i Sc zgodnie z wzorami definicyjnymi [4] i [5]. Następnie przyjęto teoretyczne wartości stałej i wykładników równania [3] wg Chiltona-Colburna (3,5,8): $A=0,023$; $\alpha=0,80$; $\beta=0,33$ i obliczono wartości liczby Sh oraz współczynnika k (zależność [6]).

Z równania [1] wyznaczono stężenia białka w warstwie polaryzacyjnej c_w . Wyniki obliczeń zestawiono w tab. 3 oraz przedstawiono na wykresach (rys. 3-5).

Otrzymane wartości współczynnika k są porównywalne z wartościami otrzymanymi dla modułu rurowego filtrującego mleko w 50°C ($k=1,12 \cdot 10^5$ m/s) [5]. Analiza położenia punktów na wykresach (rys. 3 i 4) wskazuje, że współczynnik przenikania masy rośnie ze wzrostem liniowej prędkości przepływu retentatu, natomiast nie zmienia się ze wzrostem ciśnienia transmembranowego (pewien niewielki wpływ ma temperatura roztworu).

Otrzymane wartości stężenia białka w warstwie polaryzacyjnej wskazują na istnienie gradientu $\Delta c = c_w - c_R$, wywołującego wsteczny transport masy, przy czym wartość c_w zależy zarówno od ciśnienia transmembranowego jak i warunków hydrodynamicznych przepływu retentatu.

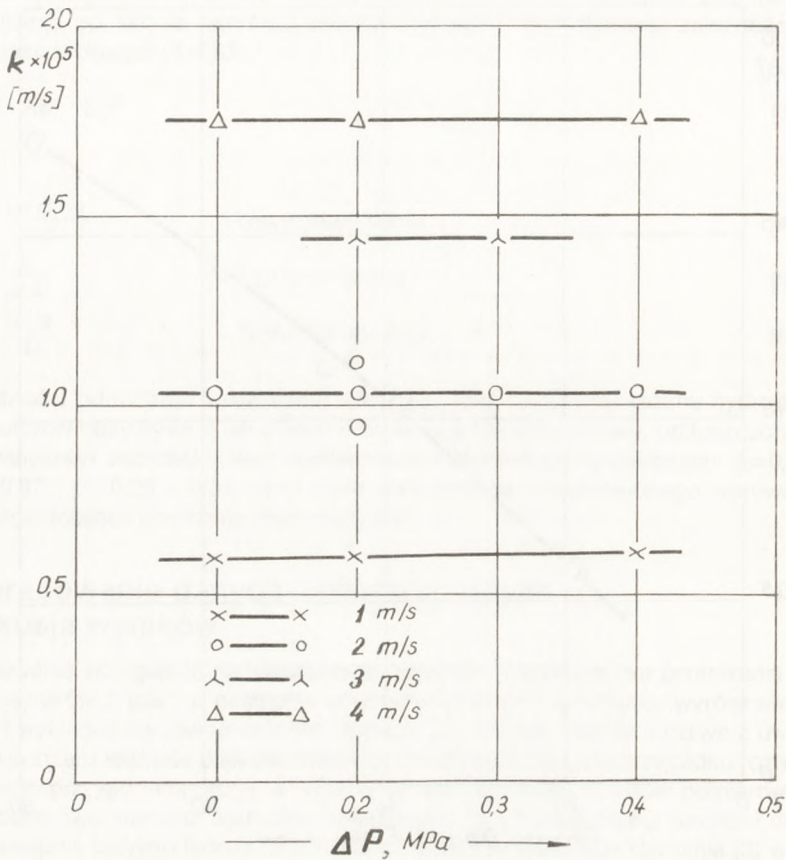
W pracy (5) autorzy sugerują, że osiągnięcie w danych warunkach prowadzenia procesu pewnego granicznego stężenia białka w warstwie polaryzacyjnej spowoduje zahamowanie wstecznego transportu masy ($c_R = c_{w,gr}$), jednakże hipoteza ta jest dyskusyjna. Analiza punktów na wykresie (rys. 5) pozwala przypuszczać, że dla danego ciśnienia transmembranowego istnieje maksymalna wartość c_w . Zjawisko to można wytłumaczyć częściowym zrywaniem warstwy granicznej przy wyższych prędkościach przepływu retentatu.



Rys. 3. Wykres zależności $k = f(Re)$.

W uzupełnieniu należy zaznaczyć, że analizowane stężenia dotyczą wszystkich białek w roztworze, a zatem wielko- i małocząsteczkowych łącznie. Stwierdzono, że permeat nie zawiera praktycznie aktywnych białek wielkocząsteczkowych (1). Stosunkowo wysokie stężenia białka w filtracie są korzystne, gdyż produkt końcowy – który stanowi retentat reprezentujący roztwór enzymatyczny – jest dodatkowo oczyszczany z białek małocząsteczkowych stanowiących balast. Nie stwierdzono także wyraźnego wpływu ciśnienia transmembranowego na aktywność peptynolityczną filtratu i koncentratu.

Sprawdzenie granicznej wartości ciśnienia transmembranowego wg równania [2] potwierdziło słuszność przyjęcia zakresu, w którym warstwa polaryzacyjna kontroluje transport masy (tab. 3).



Rys.4. Wykres zależności $k = f(\Delta P)$ dla u : 1 m/s; 2 m/s; 3 m/s; 4 m/s.

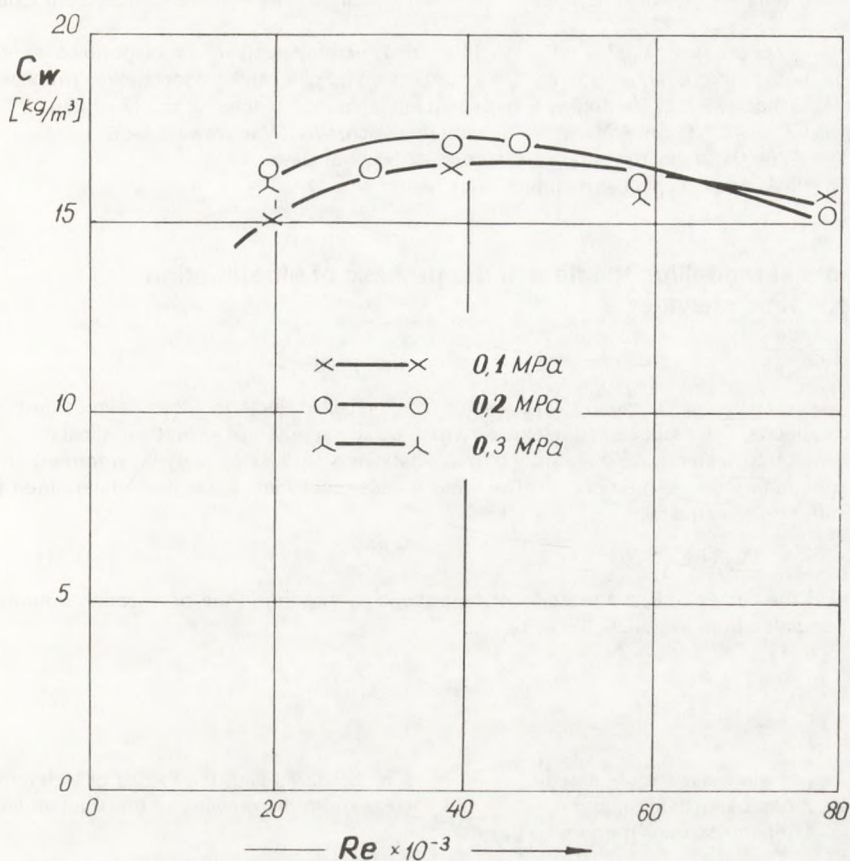
4. Wnioski

W oparciu o model wymiany masy uwzględniający powstawanie na powierzchni membrany warstwy granicznej zaproponowano sposób wyznaczania współczynnika wymiany masy. Wykorzystano w tym celu ogólne bezwymiarowe równanie wymiany masy w rurze (równanie [3]) oraz wartości stałej i współczynników wg Chiltona-Colburna.

Dla określenia warunków dynamicznych wyznaczono stężenie białka w warstwie polaryzacyjnej c_w . Otrzymane wartości współczynnika przenikania masy są porównywalne z danymi literaturowymi dla procesu ultrafiltracji białka. Proponowana metoda obliczeń może być stosowana do wyznaczania wartości objętościowego strumienia permeatu, a więc szybkości procesu zatężania Pektopolu-P w przebadanym zakresie parametrów.

Wykaz oznaczeń

A stała w równaniu [3]; c stężenie białka w roztworze (kg/m^3); d średnica wewnętrzna modułu rurowego (m); D współczynnik dyfuzji (m^2/s); I średni objętościowy strumień permeatu (m/s);



Rys. 5. Wykres zależności $c_w = f(Re)$ dla ΔP : 0,1 MPa; 0,2 MPa; 0,3 MPa.

k współczynnik wymiany masy (m/s); P ciśnienie (MPa); R opór membrany (1/m); s grubość membrany (m); T temperatura (K); u prędkość liniowa (m/s); α, β wykładniki w równaniu [3]; Δ różnica; ρ gęstość (kg/m^3); η dynamiczny wsp. lepkości ($\text{Pa} \cdot \text{s}$);

indeksy: gr graniczny; kr krytyczny; m membrana; P permeat; R retentat; W warstwa polaryzacyjna

Literatura

- Bohdziewicz J., Bodzek M., Korus I., (1988), Ultrafiltracyjne oczyszczanie i zateżanie enzymów technicznych, praca nie publikowana, Politechnika Śl., Gliwice.
- Bohdziewicz J., Bodzek M., Korus I., (1990), Biotechnologia, 2-3.
- Winnicki T. Z., Mika A. M., (1986) Pr. Nauk. Politech. Wr. 57, 21, Wrocław, 65, 89.
- Belfort G., (1984), Synthetic Membrane Process, Academic Press, INC, 131.
- Cheryan M., (1986), Ultrafiltration Handbook, Technomic Publishing Company, Inc.
- Turbak A. F., (1981), Synthetic Membranes, vol I: Desalination, ASC Symposium Series, 153, Washington, 407.

7. Wroński S., Molga E., Budniak L., (1989), Mat. XIII Ogólnopolskiej Konferencji Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Szczecin, 372.
8. Noworyta A., Kołtuniewicz A., Mozol C., (1988), Określenie charakterystyki transportowo-separacyjnej płaskiego modułu membranowego, praca nie publikowana, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 8.
9. Bodzek M., Bohdziewicz J., Membrany w biotechnologii, Monogr. biochemiczne (w druku).
10. Kembłowski Z., (1972), Reometria płynów nieniu-tonowskich, WNT, Warszawa, 94-96.
11. Hobler T., (1976), Dyfuzyjny ruch masy i absorbery, WNT, Warszawa, 134.
12. Hobler T., (1968), Ruch ciepła i wymienniki, WNT, Warszawa, 178.

Attempts at modelling the flow in the process of ultrafiltration of pectinolytic enzymes

Summary

The ultrafiltration process of the market available solution called Pectopol-P has been carried out in the laboratory conditions. On the basis of the experimental results, an attempt at mathematical description of the phenomenon has been made. The model of mass-transfer across a boundary layer formed on the surface of the membrane has been employed. The mass-transfer coefficient k has been determined from the following dimensionless equation:

$$Sh = 0,023 Re^{0,80} Sc^{0,33} \quad [1]$$

Also, using the values of k , the protein concentrations c_w existing in the polarization boundary layer have been calculated from the kinetic equation:

$$l = k \ln \left(\frac{c_w - c_p}{c_R - c_p} \right) \quad [2]$$

The values of the mass-transfer coefficient have been compared with the values of k determined in milk filtration. It has been stated that the values of k increase with the growing of the solution linear flow rate and do not depend on trans-membrane pressure.

Adres dla korespondencji:

Andrzej Gierczycki, Instytut Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury, Politechnika Śląska, ul. Kurczewskiego 2, 44-101 Gliwice.

NOWOŚCI!

Zrekombinowane drożdże w żywności

Do celów produkcyjnych przygotowano nowy szczep drożdży piekarniczych. Ze względu na to, że jego modyfikacje genetyczne związane są z przeniesieniem genów w ramach tego samego gatunku prawdopodobnie zostanie on zatwierdzony do użytku, jako pierwszy żywy, genetycznie modyfikowany metodami inżynierii genetycznej, organizm w pożywieniu. Połączono w nim geny utylizacji maltozy z genami zwiększającymi intensywność jej metabolizowania. Tak modyfikowane drożdże zużywają maltozę efektywniej niż dawcy genów, co powoduje szybsze rośnięcie ciasta.

M.F.

Opracowano na podstawie: (1990), Nature, 344, 6263, 186.