

ZASTOSOWANIE  
NANOFILTRACJI  
DO ZAGĘSZCZANIA  
SOKÓW  
CUKROWNICZYCH



Piotr Regiec

ZASTOSOWANIE  
NANOFILTRACJI  
DO ZAGĘSZCZANIA  
SOKÓW  
CUKROWNICZYCH



*Opiniodawca*  
prof. dr hab. inż. Jan Grabka

*Redaktor merytoryczny*  
prof. dr hab. inż. Ewelina Dziuba

*Opracowanie redakcyjne*  
mgr Elżbieta Winiarska-Grabosz

*Korekta:*  
Janina Szydłowska

*Łamanie*  
Jacek Chmura

*Projekt okładki*  
Halina Sebzda

*Zdjęcia*  
Piotr Stencel

Monografie XCV

© Copyright by Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław 2010

ISSN 1898–1151  
ISBN 978–83–60574–98–0

**WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU PRZYRODNICZEGO WE WROCŁAWIU**  
**Redaktor Naczelny – prof. dr hab. Andrzej Kotecki**  
**ul. Sopocka 23, 50–344 Wrocław, tel. 71 328–12–77**  
**e-mail: wyd@up.wroc.pl**

---

Nakład 100 + 16 egz. Ark. wyd. 5.0. Ark. druk. 5.0  
Druk i oprawa: F.P.H. „ELMA”

## SPIS TREŚCI

1. Wstęp .....	7
2. Geneza i cel pracy.....	16
3. Metodyka badań .....	17
4. Omówienie wyników .....	19
5. Dyskusja nad wynikami.....	51
6. Wnioski.....	62
7. Piśmiennictwo .....	63
Załączniki.....	71



# 1. WSTĘP

Przemysł cukrowniczy jest jedyną gałęzią przemysłu spożywczego wymienianą w różnego typu dokumentach dotyczących ograniczenia emisji CO<sub>2</sub>. Według szacunków zawartych w Krajowym Planie Alokacji Upwnień do emisji CO<sub>2</sub> na lata 2005–2007 – przemysł cukrowniczy emitował rocznie około 2 mln ton CO<sub>2</sub> [Jankowski 2004]. Natomiast w krajowym planie rozdziału uprawnień do emisji dwutlenku węgla (lata 2008–2012) zapisano, że przemysł cukrowniczy dysponuje liczbą 2 303 600 uprawnień do emisji CO<sub>2</sub> [Ministerstwo Środowiska RP 2008] (jedno uprawnienie stanowi prawo do wyemitowania jednej tony dwutlenku węgla). Jednocześnie zgodnie z ratyfikowanym przez Polskę porozumieniem, zwanym Protokołem z Kioto, jesteśmy zobowiązani do redukcji emisji tzw. gazów cieplarnianych. Średnia redukcja emisji przez państwa, które ratyfikowały to porozumienie, ma wynosić 5%, natomiast Polska zobowiązała się do zmniejszenia emisji tych gazów o 6%. Jednym z efektów tego porozumienia jest także stworzenie podstaw prawnych do handlu uprawnieniami do emisji. Zmniejszenie ilości emitowanego CO<sub>2</sub> i ewentualna sprzedaż uprawnień może więc stanowić źródło finansowania niezbędnych inwestycji. W 2009 r. ma zostać podpisane kolejne porozumienie (kontynuacja wygasającego w 2012 r. Protokołu z Kioto) na XV Konferencji Stron Konwencji Klimatycznej w Kopenhadze [Ministerstwo Środowiska RP 2007]. Wstępne ustalenia zakładają kolejne ograniczenie emisji gazów cieplarnianych o 25–40%. Deklarację mają złożyć także kraje rozwijające się, w tym również takie rosnące potęgi gospodarcze, jak Chiny czy Indie. Natomiast „pakiet klimatyczny” przyjęty przez Parlament Europejski w grudniu 2008 zakłada ograniczenie do 2020 r. emisję gazów cieplarnianych o 20%, zwiększenie udziału źródeł odnawialnych w bilansie energetycznym do 20% oraz podniesienie o 20% efektywności energetycznej.

Główne źródła powstawania CO<sub>2</sub> w cukrowniach to kotłownie opalane zwykle węglem, piec wapienny (produkcja wapna palonego i CO<sub>2</sub>) i suszarnie wysłodków. Według ostatnio publikowanych zbiorczych danych [Żero i wsp. 2003] polski przemysł cukrowniczy zużywał średnio 4,62% p.u. nb (paliwa umownego na masę przerobionych korzeni buraka). Tona paliwa umownego (tpu) – jest to równoważnik jednej tony węgla kamiennego o wartości opałowej równej 7000 kcal/kg (29,302 GJ/t). Jest to jednostka stosowana w bilansach międzynarodowych. Węgiel kamienny wykorzystywany najczęściej jako paliwo w kotłowniach ma wartość energetyczną od 6000 do 8000 kcal/kg. Można więc przyjąć, że średniej wielkości cukrownia, przerabiająca ok. 6000 ton korzeni na dobę, spala ok. 277 ton węgla, emitując w ciągu doby ponad 1 000 ton CO<sub>2</sub>. Dwutle-

nek węgla otrzymywany w procesie wypalania kamienia wapiennego (termiczny rozkład  $\text{CaCO}_3$  do  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$ ) jest w dużej części wiązany w procesach saturacji I i II, jednak praktycznie cała jego ilość wytwarzana podczas spalania koksu ulatnia się później do atmosfery. Otrzymywanie wapna wymaga zużycia średnio 0,33% koksu nb., co powoduje wprowadzenie do atmosfery dodatkowo ok. 100 ton  $\text{CO}_2$  w ciągu doby. Dla porównania, ciepłownia dostarczająca energii cieplnej dla ogrzania średniej wielkości miasta (32 tys. mieszkańców – Oława) zużywa w ciągu doby około 240 ton węgla, emitując przy tym znacznie mniej  $\text{CO}_2$ .

Niezależnie od zanieczyszczania środowiska poprzez emisję  $\text{CO}_2$ , podczas spalania różnych paliw, powstają duże ilości pyłów oraz gazowych produktów reakcji spalania, także zanieczyszczających środowisko.

Koszt nośników energii, zwłaszcza cieplnej, wykazuje stałą tendencję rosnącą, co wpływa w znaczącym stopniu na wyniki ekonomiczne cukrowni. Cukrownictwo buraczane narażone jest także na konkurencję związaną z cukrownictwem trzcinowym oraz produkcją syropów skrobiowych, które częściowo mogą zastępować sacharozę. Udział cukru produkowanego z buraków cukrowych w ogólnoswiatowym bilansie cukru – to 30% (pozostałe 70% wytwarzane jest z trzciny cukrowej).

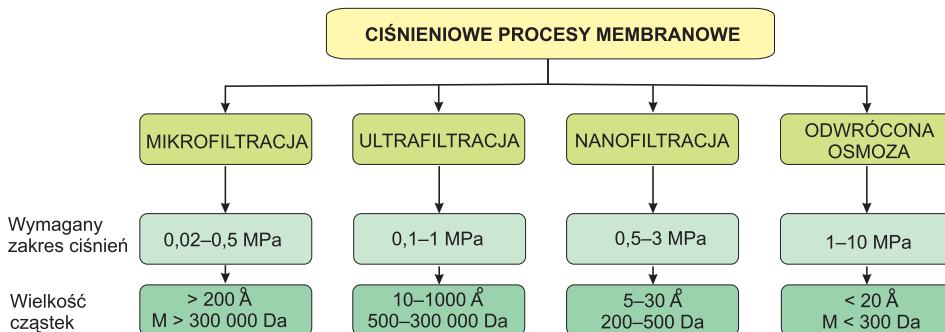
Uprawa buraka cukrowego ma ogromne znaczenie, nie tylko rolnicze. Burak cukrowy jest bardzo cenną rośliną w płodozmianie – zadowala się gorszymi przedplonami, pozostawiając bardzo dobre stanowisko dla roślin następczych. Ze względu na duże wymagania agrotechniczne (nawożenie obornikiem, intensywne uprawy) burak stał się stymulatorem i nośnikiem postępu w rolnictwie. Plantacje buraków mają najwyższą produkcję tlenu w porównaniu z innymi roślinami, a nawet lasami, co nie jest bez znaczenia dla środowiska. Inną zaletą buraków jest najbardziej efektywna ilość energii (z jednej jednostki energetycznej włożonej w produkcję uzyskuje się aż 8,6 jednostek energetycznych w postaci plonów korzeni i liści), a także najwyższa wśród roślin uprawianych w Polsce wydajność energetyczna (244 GJ/ha) [Jaworski 2002].

Technologia produkcji sacharozy z buraków cukrowych ma długą, bo ponad stuletnią historię. Zasadnicze operacje technologiczne procesu produkcyjnego pozostają w dużej mierze podobne przez cały ten okres. Zmienia się sprawność urządzeń i możliwość kontroli poprzez zastosowanie nowoczesnej automatyki. Można więc zaryzykować stwierdzenie, że możliwości zmniejszenia energochłonności procesu i jego oddziaływania na środowisko zbliżają się do granic związanych z zasadami prowadzenia procesu produkcji. Jedną z możliwych alternatyw jest zastosowanie technik membranowych do oczyszczania i zagęszczania soków cukrowniczych.

Techniki membranowe znajdują coraz więcej zastosowań, a ich rozwój dobrze charakteryzuje wartość produkcji, która w 1990 r. wynosiła ok. 60 mln \$, w 2006 – 185 mln \$, a na 2011 rok szacowana jest na 230 mln \$ [Hanft 2006]. 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 [Kołtuniewicz 1996, Witrowa-Rajchert 2001]. Różnica ciśnień jest siłą napędową mikrofiltracji (MF), ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF) oraz odwróconej osmozy (RO) [Bodzek 2002]. Procesy te są stosowane do oczyszczania



lub zagęszczania roztworów (najczęściej wodnych), a rozdzielanie odbywa się według wielkości cząstek. Stosowane zakresy ciśnień i wielkość cząstek, które mogą być rozdzielane, przedstawiono poniżej na schemacie [Bodzek 2002, Cheryan 1998, Rautenbach, 1996]:



Procesy membranowe mogą być wykorzystane do oczyszczania lub zagęszczania soków cukrowych.

Zastosowanie separacji membranowej do oczyszczania soku dyfuzyjnego wymaga spełnienia trzech podstawowych warunków:

- 1) otrzymany sok oczyszczony powinien charakteryzować się czystością nie mniejszą niż po oczyszczeniu metodą klasyczną;
- 2) wydajność procesu powinna być jak największa i jak najmniej zależna od czasu trwania procesu;
- 3) ewentualne straty sacharozy nie powinny być większe niż podczas defekacji i saturacji.

Otrzymywanie w wyniku filtracji membranowej soku rzadkiego o odpowiedniej czystości wymaga zastosowania membran, których punkt odcięcia („cut off” – wskaźnik charakteryzujący zdolności separacyjne membrany przez podanie wielkości masy cząsteczkowej składnika, który zostaje zatrzymany na membranie w 90% [Kołtuniewicz 1996]), będzie większy niż masa cząsteczkowa sacharozy (342), czyli membran mikro- lub ultrafiltracyjnych. Pierwsza publikacja zamieszczona w dostępnej literaturze dotycząca oczyszczania soku dyfuzyjnego za pomocą technik membranowych pochodzi z 1971 r. W artykule tym Madsen [1971] opisał wyniki badań ultrafiltracji soku dyfuzyjnego za pomocą membran z azotanu celulozy. Sok dyfuzyjny o czystości 88,9%, po ultrafiltracji, charakteryzował się czystością 91,5%, a po standardowym procesie oczyszczania – 92%. Schrevel [2001] stwierdził, że aby osiągnąć wystarczająco wysoką czystość soku po filtracji, trzeba zastosować membrany o punkcie odcięcia od 10 kDa do 0,1 μm. Bubnik i wsp. [1998] zastosowali do filtracji soku membranę ceramiczną o wielkości porów 20 nm. Zastosowano ciśnienie 0,1 MPa, a filtrację prowadzono w temperaturze 22–24°C. Sok dyfuzyjny użyty do doświadczeń charakteryzował się czystością 89% a oczyszczony 91–92%. Wyniki badań ultrafiltracji koncentratu soku dyfuzyjnego za pomocą podobnych membran opublikowała też Hinkova i wsp. [2002]. Proces prowadzono w temperaturach

30 i 50°C i otrzymano soki o czystości odpowiednio 91,5–92,5% oraz 89,5–90,5%. Ko-chergin [1997] uzyskał przyrost czystości soku ok. 0,5–0,6%. Sarka i wsp. [1999] prowadzili badania nad ultrafiltracją soków za pomocą różnych membran, m.in. membrany ceramicznej o punkcie odcięcia 20 nm. Stwierdzono, że czystość soku zwiększyła się z 88,7% do 91–92%, zabarwienie soku zmniejszyło się o 60–70%, a zmętnienie soku przefiltrowanego wynosiło poniżej 1% wartości początkowej. Gyura i wsp. [2005] stwierdzili, że po ultrafiltracji zabarwienie soku zmniejszyło się o 55–58%. Wnioski dotyczące zmniejszenia zabarwienia soku są dość problematyczne, gdyż w soku dyfuzyjnym nie ma takich samych substancji barwnych jak w soku oczyszczonym [Dobrzycki 1984], więc nie można określić efektu ich usunięcia. Zastosowanie membrany z polisulfonu o punkcie odcięcia 20 kDa pozwoliło na zwiększenie czystości soku z 90,72 do 92,16%. Również inni autorzy [Hakimzadeh i wsp. 2006, Regiec 2003, 2004. Shahidi i Razavi 2006] stwierdzali porównywalny efekt oczyszczania soku przez ultrafiltrację, do metody klasycznej. Vern i wsp. [1995] reprezentujący koncern Dow Chemical Company przedstawili propozycję linii technologicznej do oczyszczania soku, opartej na membranach z polieterosulfonu i poliwinylu.

Przytoczone wyniki badań świadczą, że oczyszczanie soku za pomocą technik membranowych może dać efekt porównywalny z metodą klasyczną, gdy chodzi o czystość soku rzadkiego czy efekt oczyszczania.

Wydajność procesów membranowych stanowi jedno z ważniejszych kryteriów ich opłacalności. Zmniejszanie wydajności filtracji w czasie powodują zjawiska: polaryzacji stężeniowej, ograniczania przepływu i fouling. Fouling jest to trwała i najczęściej nieodwracalna zmiana przepuszczalności membrany pod wpływem wielu różnych czynników [Kołtuniewicz 1996]. Polaryzacja stężeniowa jest to występowanie gradientu stężenia przy powierzchni membrany na skutek akumulowania się wybranych składników. Zjawiska te można ograniczyć, m.in. zwiększając szybkość strumienia [Bian i wsp. 2000], stosując okresowy przepływ wsteczny permeatu [Ma i wsp. 2000] lub dodatek substancji ścierających [Kołtuniewicz 1996]. Zmniejszenie foulingu można także osiągnąć poprzez modyfikację powierzchni membran [Akhtar i wsp. 1995, Khayat i wsp. 1997, Ma i wsp. 2000]. Nawet sposób uruchamiania procesu ma wpływ na jego wydajność. Dornier i wsp. [1995] stwierdzili, że stopniowe zwiększanie ciśnienia i prędkości przepływu przez 15 min pozwoliło na uzyskanie wydajności procesu o 13–26% większej niż przy ustaleniu od razu maksymalnych wartości tych parametrów. Oddziaływania elektrochemiczne na powierzchni membrany także decydują o wielkości strumienia permeatu i tendencji do foulingu [Moritz i wsp. 2001].

W celu ograniczenia foulingu zalecane jest stosowanie maksymalnie dużych prędkości ścinania [Dornier i wsp. 1994, Schrevel 2001]. Hanssens i wsp. [1984] stwierdzili, że przy prędkości ścinania 4 m/s – zjawisko foulingu nie występowało przez kilkadziesiąt godzin filtracji. Sarka i wsp. [1999] oraz Bubnik i wsp. [1998] prowadząc ultrafiltrację za pomocą membran ceramicznych, odnotowali dość szybkie zmniejszenie strumienia permeatu w czasie, bo o 40% po 230 min prowadzenia procesu. Spadek ten miał charakter liniowy. Jako główne przyczyny foulingu membran przy filtracji soku z trzciny cukrowej wymieniane są: dekstran, skrobia, rozpuszczalne hemicelulozy oraz wysokocząsteczkowe substancje barwne [Vercelotti i wsp. 1998]. Skrobia nie występuje w burakach

cukrowych, natomiast dekstran zwykle znajduje się w sokach buraczanych w niewielkich ilościach. Można więc przypuszczać, że główną przyczyną foulingu membran w cukrownictwie buraczanym są wielkocząsteczkowe składniki ścian komórkowych, jak hemice-lulozy, celuloza, pektyny i ewentualnie substancje barwne o dużych masach cząsteczko-wych. Wyniki badań Hatziantoniou i Howella [2002] wskazują właśnie na pektyny jako czynnik, który w dużym stopniu powoduje fouling membran. Interesujące jest też stwierdzenie tych autorów, że współczynnik retencji pektyn o masie cząsteczkowej większej niż 10 kDa zmniejszał się wraz ze wzrostem strumienia permeatu, natomiast frakcja o masie cząsteczkowej mniejszej niż 3 kDa zachowywała się dokładnie odwrotnie. Z innych badań [Sediakina 1999] wynika, że ultrafiltracja soku dyfuzyjnego za pomocą membran o punkcie odcięcia od 20 do 1000 kDa pozwala na całkowite usunięcie pektyn. Jest to wniosek dość dyskusyjny, gdyż trudno przypuszczać, aby wszystkie substancje pektyno-we, obecne w soku dyfuzyjnym, miały masę cząsteczkową większą niż 1000 kDa, nawet zakładając ich uwodnienie. Usunięcie substancji barwnych z soku wymaga zastosowania membran o bardzo małym punkcie odcięcia, ponieważ jak wynika z badań Gyury i wsp. [2002] – 55% cząstek substancji barwnych jest większych niż 15 kDa, 3% cząstek ma masę cząsteczkową pomiędzy 6 i 15 kDa, 20% mieści się w przedziale 0,5–6 kDa, a 22% cząstek jest mniejszych niż 0,5 kDa. Wynika z tego, że nawet zastosowanie membrany o punkcie odcięcia maksymalnie bliskim masie cząsteczkowej sacharozy pozwala na usu-nięcie do 78% substancji barwnych. Podobne wyniki otrzymali Hamachi i wsp. [2003], wykorzystując membranę o punkcie odcięcia 1 kDa, uzyskali maksymalne oddzielenie substancji barwnych na poziomie 58%, inne badania wskazują na możliwość zmniejsze-nia zabarwienia o 39–50% [Cartier i wsp. 1997]. Natomiast Mak [1991] stwierdził, że trzykrotna ultrafiltracja syropów z trzciny cukrowej za pomocą membrany o punkcie od-cięcia 10 kDa usuwa do 95% substancji barwnych. Dość duże różnice w wynikach badań wielu autorów są prawdopodobnie związane z różnym materiałem doświadczalnym oraz z zastosowanymi metodami pomiaru (np. długość fali 420 lub 560 nm).

Obróbka wstępna soku także może mieć wpływ na wydajność filtracji i trwałość membran. Schrevel [2001] stwierdził, że przed ultrafiltracją niezbędne jest wstępne od-dzielenie dużych cząstek miazgi, a zwłaszcza piasku, który może szybko niszczyć po-wierzchnię membran. Hanssens i wsp. [1984] oraz Vern i wsp. [1995] uważają, że żadna wstępna obróbka soku przed ultrafiltracją nie jest potrzebna. Badania ultrafiltracji soku z trzciny cukrowej pozwoliły na stwierdzenie, że zastosowanie wirówki Alfa-Laval do wstępnego oczyszczenia soku umożliwiło ok. 2-krotne zwiększenie wydajności filtracji i podobne wydłużenie czasu pomiędzy poszczególnymi cyklami mycia membran [Ver-celotti i wsp. 1998]; z dobrym skutkiem stosowano też m.in. filtry ze stali nierdzewnej [Ghosh i wsp. 2000, Lipnitski i wsp. 2006]. Różnice w poglądach cytowanych autorów można wytłumaczyć różną jakością pracy np. łapaczy miazgi i związaną z tym ilością nierozpuszczalnych zanieczyszczeń mineralnych w soku. Wydaje się jednak, że choć-by ze względu na trwałość membran przed ultrafiltracją niezbędne jest zastosowanie urządzeń, które pozwolą na odseparowanie cząstek, które mogą niszczyć powierzchnie membran. Im dłużej trwały doświadczenia, tym częściej autorzy kategorycznie zalecali zastosowanie wstępnej obróbki soku.

Ultrafiltracja ma jeszcze jeden pozytywny efekt, związany z ograniczeniem liczby lub całkowitym usunięciem drobnoustrojów. Zastosowanie membran o punkcie odcięcia 4000; 20000 i 50000 kDa pozwoliło na prawie całkowite usunięcie z soku dyfuzyjnego bakterii termofilnych – pozostało ich mniej niż 10/ml, bakterie mezofilne pozostały w większej ilości – od 350/ml do 2100/ml [Sarka i wsp. 1999]. Oczywiście w dużym stopniu uzależnione jest to od średnicy porów stosowanych membran. Filtracja przez membranę o średnicy porów 0,3  $\mu\text{m}$  pozwala na uzyskanie sterylności handlowej soku jabłkowego [Carneiro i wsp. 2002].

Ultrafiltracja może więc zastąpić, częściowo lub całkowicie, klasyczne oczyszczanie soku. Trzeba także podkreślić, że badania nad zastosowaniem ultrafiltracji w cukrownictwie trzcinowym są bardzo intensywne i dość mocno zaawansowane [Balakrishnan i wsp. 2000, Bhattacharya i wsp. 2001, Decloux i Tatoud 2000, Ghosh i wsp. 2000, Ghosh i Balakrishnan 2003, Lipnitzki i wsp. 2006]. Może to w przyszłości spowodować, że cukier trzcinowy będzie jeszcze tańszy, a tym samym bardziej konkurencyjny niż cukier buraczany.

Dużą część badań prowadzono w temperaturach 20–50°C. Stosunkowo niskie, w porównaniu z klasyczną defekosaturacją, temperatury można było zastosować ze względu m.in. na znaczne ograniczenie ilości lub całkowite wyeliminowanie drobnoustrojów, co zmniejsza ryzyko strat sacharozy spowodowane ich działalnością. Większość autorów [Djuric i wsp. 2004b, Hakimzadeh i wsp. 2006, Regiec 2004, Shahidi i Razavi 2006] stwierdziła, że lepszy efekt oczyszczania soku można uzyskać, prowadząc proces w niższych temperaturach – ok. 30°C. Natomiast wydajność procesu zwiększała się wraz ze wzrostem ciśnienia, temperatury i szybkości przepływu, a zmniejszała – ze zwiększeniem współczynnika zagęszczenia [Djuric i wsp. 2004a]. Proponowane są także rozwiązania polegające na zastosowaniu mikro- i/lub ultrafiltracji soku z niewielkim dodatkiem mleka wapiennego i ewentualną saturacją lub całkowite wyeliminowanie defekacji i saturacji, gdzie UF wspomagana jest przez inne operacje (np. demineralizacja na wymiennicach jonowych czy elektrodializa) [Elmidaoui i wsp. 2006, Lipnitzki i wsp. 2006]. Możliwa jest zatem modyfikacja procesu produkcyjnego polegająca na podgrzewaniu soku do temperatury wrzenia dopiero przed wyparką. Niezależnie od zysku energetycznego powinno to spowodować zmniejszenie zabarwienia soku oczyszczonego. Dobrzycki [1984] stwierdził, że prowadzenie procesów defekacji wstępnej i głównej w niższych temperaturach jest korzystne z punktu widzenia jakości otrzymanego soku rzadkiego.

Obniżenie temperatury procesu oczyszczania soku umożliwia zastosowanie innych technik membranowych, jak odwrócona osmoza (RO) czy nanofiltracja (NF), do wstępnego zagęszczenia soku oczyszczonego. Podstawowe czynniki ograniczające zastosowanie tych procesów to konieczność stosowania wysokich ciśnień, stosunkowo niewielkie wydajności i związana z tym duża powierzchnia membran, ich trwałość oraz ewentualne straty sacharozy w filtracji. Odwrócona osmoza wymaga stosowania bardzo dużych ciśnień. Na większą skalę została zastosowana po raz pierwszy w 1953 r. do odsalania wody morskiej [Kołtuniewicz 1996]. Nanofiltracja jest jedną z najnowszych technik membranowych. Jako osobna grupa – została wyodrębniona dopiero pod koniec lat osiemdziesiątych. Jej nazwa pochodzi od wielkości separowanych cząstek. Zatrzymywane są cząsteczki o masie molowej 200–500 Da, co odpowiada teoretycznej wielkości

porów 1 nm – stąd też pochodzi nazwa tego procesu [Majewska-Nowak 2002]. Ze względu na podobne mechanizmy transportu, ale mniejsze ciśnienie potrzebne do uzyskania podobnych jak w odwróconej osmozie strumieni, nanofiltrację nazywa się także „nisko-ciśnieniową odwróconą osmozą” [Rautenbach 1996].

Jednym z najważniejszych wskaźników decydujących o zastosowaniu procesów membranowych jest ich wydajność. Czynnikiem ograniczającym wydajność RO i NF może być ciśnienie osmotyczne lub lepkość. Rautenbach [1996] stwierdził, że w przypadku roztworów zawierających chlorek sodu, siarczan miedzi, glukozę lub sacharozę – decydujące jest ciśnienie osmotyczne, lepkość roztworów ma duże znaczenie w przypadku takich substancji jak mleko, serwatka czy białko. Aby zapewnić odpowiednie stężenie koncentratu, należy więc zapewnić ciśnienie większe niż ciśnienie osmotyczne roztworu i opory występujące w instalacji. W przypadku roztworów sacharozy ciśnienie osmotyczne roztworu o stężeniu 25% wynosi 2,76 MPa (30°C) [Cheryan 1998]. Odporność membran na ciśnienie i temperaturę jest więc czynnikiem decydującym o możliwości uzyskania maksymalnej koncentracji roztworu.

Procesy RO i NF są już dość szeroko stosowane w technologii żywności. RO stosowana jest głównie przy uzdatnianiu wody do celów energetycznych i technologicznych [Konieczny 2002, Pietraszek 2001]. Zastosowano ją z powodzeniem także do zagęszczania soku jabłkowego do ok. 21% [Kroll 2001]. Nanofiltracja umożliwia modelowanie składu wody technologicznej w produkcji soków i napojów, co jest szczególnie istotne przy odtwarzaniu soków z koncentratów [Pietraszek 2001]. Zastosowanie NF do wstępnego zagęszczania serwatki pozwoliło na zwiększenie wydajności, zmniejszenie zużycia energii, zmniejszenie objętości ścieków oraz poprawę jakości produktu gotowego [Dec i Chojnowski 2003]. Nanofiltracja jest także stosowana do zmniejszania kwasowości soków z owoców cytrusowych [Cheryan 1998].

W dostępnej literaturze znajdują się trzy pozycje dotyczące zagęszczania soków cukrowniczych metodą RO [Bichsel i Sandre 1982, Madaeni i Zereshki 2006, Madsen 1971] oraz dwie – metodą NF [Hinkova i wsp. 2002, Koekoek i wsp. 1998], z czego publikacja Hinkovej [2002] dotyczy zagęszczania rozcieńczonego koncentratu soku dyfuzyjnego. Oprócz tego próbowano zastosować NF do częściowego usunięcia niecukrów z soku [Djuric i wsp. 2004b, Gyura i wsp. 2005, 2002].

Jedną z pierwszych prób zagęszczania soku oczyszczonego podjął Madsen [1971] już w 1971 r. Zastosował technikę odwróconej osmozy zwaną wówczas hiperfiltracją, przetestował trzy membrany DDS typ 880, 875 i 870. Udało się zageścić sok oczyszczony do ok. 30%. Membrany 880 i 875 całkowicie zatrzymywały sacharozę (współczynnik retencji 100%), natomiast membrana 870 zatrzymywała sacharozę w 90%. Niestety, membrany te pozwoliły na uzyskanie niewielkich wydajności filtratu (500–870 dm<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup> na dobę). Problemem okazał się także krótki czas eksploatacji membran, które nie były odporne na pH spoza zakresu 4–7 i temperatury powyżej 30°C. Odporność membran na temperaturę zależy zresztą nie tylko od materiału, z którego wykonana jest warstwa aktywna, czasem warstwa nośna membrany jest bardziej podatna na zniszczenie przy wyższych temperaturach [Manttari i wsp. 2002].

Po ok. 10 latach od badań Madsena Bichsel i Sandre [1982] przetestowali membrany RO firm Film Tek i U.O.P. Niektóre z nich wytrzymały działanie temperatury

nawet 95°C i pH do 9 (jednak nie dłużej niż 5 tygodni). Przeprowadzono badania wydajności permeatu przy ciśnieniu 800 psi (ok. 5,5 MPa) w temperaturach 25–95°C. Wydajność permeatu zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia koncentratu. Okazało się także, że temperatura ma ogromny wpływ na strumień permeatu, przy czym największe różnice występowały przy stężeniu koncentratu w przedziale 20–23%. W miarę zbliżania się do 30% wpływ temperatury na strumień permeatu był coraz mniejszy. Zastosowane membrany okazały się również bardziej trwałe niż te, które testował Madsen. Niektóre z nich po 5 tygodniach pracy charakteryzowały się strumieniem tylko o ok. 15% mniejszym niż na początku procesu, jednak wysokie temperatury (powyżej 75°C) powodowały szybsze zużycie membran. Uzyskiwane strumienie 19–28 gal/ft<sup>2</sup> na dobę (39–47 dm<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>) pozwalały na podjęcie prób analizy ekonomicznej inwestycji. Stwierdzono, że inwestycja jest opłacalna w cukrowniach stosujących olej opałowy lub gaz ziemny, natomiast jeśli paliwem był tani węgiel z północnej Dakoty – inwestycja byłaby ekonomicznie uzasadniona dopiero przy dłuższym czasie eksploatacji membran.

Pod koniec lat dziewięćdziesiątych membrany nanofiltrycyjne były już produkowane na dość dużą skalę. Zastosowanie tych membran pozwoliło na uzyskanie większych strumieni niż RO z jednoczesnym, częściowym oddzieleniem niecukrów o cząsteczkach mniejszych od sacharozy. Koekoek i wsp. [1998] przeprowadzili badania, wykorzystując membrany NF (firmy: TORAY, DESAL i STORK). Proces prowadzono pod ciśnieniem 3 MPa, stosując temperatury 40–90°C. Stwierdzono, że ze względu na trwałość membran optymalny zakres temperatur procesu to 60–70°C. Sok oczyszczony zagęszczano z 16% do ok. 22%, oddzielając w ten sposób ok. 30% wody przed wyparką. Uzyskiwano strumienie permeatu 10–100 kg/m<sup>2</sup>·h w zależności od typu membrany i warunków procesu. Strumień niecukrów wynosił 50–300 mg/kg permeatu. Niestety, w permeatach znajdowała się również sacharoza 50–400 mg/kg, a nawet (membrana TORAY) do 1500 mg/kg. Zawartość sacharozy w permeatach zależała także od temperatury procesu, powyżej 65°C – szybko zwiększała się, co oprócz trwałości membran było dodatkowym argumentem dla prowadzenia procesu w niższych temperaturach. Stwierdzono, że przy optymalnym doborze membrany i parametrów procesu, można za pomocą NF oddzielić przed wyparką 30% wody n.b. i 15% niecukrów. Jako rozwiązanie problemu dość dużych strat sacharozy w permeacie zaproponowano powtórne zagęszczanie permeatu do ok. 14%, co pozwoliło na otrzymanie korzystniejszego stosunku sacharozy do niecukrów. Jednakże sami autorzy stwierdzili, że to rozwiązanie jest raczej mało ekonomiczne ze względu na dodatkowe zużycie energii oraz zwiększoną powierzchnię instalacji. Doświadczenia prowadzone przez dłuższy czas wykazały, że trwałość testowanych membran przez co najmniej dwie kampanie może być problematyczna. Hinkova i wsp. [2002] prowadząc próby zastosowania NF do zagęszczania rozcieńczonego koncentratu soku dyfuzyjnego, także stwierdzili, że współczynniki retencji sacharozy były często mniejsze niż niecukrów. Gyura i wsp. [2002] przeprowadzili testy membrany NF do oczyszczenia z niecukrów soku podgęszczonego do ok. 39%. Zastosowano membranę firmy KEKI (typ K5 – poliamidowa, asymetryczna, maksymalne możliwe ciśnienie pracy do 4 MPa, temperatura do 50°C) o punkcie odcięcia 500 Da, a więc powyżej masy cząsteczkowej sacharozy. Stwierdzono duży wpływ temperatury i ciśnienia na wydajność procesu. Po NF zabarwienie roztworu zmniejszyło się o 78%, a zmętnienie – o 80%.



Wydajność i zdolność separacyjna membran NF zależy od wielu czynników, jednym z nich może być nawet sposób ich wstępnego „przemacania”; zastosowanie wody destylowanej pod ciśnieniem 2,5 MPa przez 15 min przed właściwą separacją – zwiększało strumień permeatu i zmniejszało redukcję strumienia w czasie trwania procesu. Sposób i rodzaj substancji myjących może powodować „otwieranie się” porów membrany i zmianę jej charakterystyki [Manttari i wsp. 2002]. Zmiany przepuszczalności membrany i związaną z tym redukcję strumienia permeatu można w pewnym stopniu kontrolować przez odpowiednie zwiększanie szybkości ścinania warstwy polaryzacyjnej [Bian i wsp. 2000]. Jedyne opisywane w dostępnej literaturze kalkulacje opłacalności inwestycji dotyczącej instalacji do zagęszczania soku dyfuzyjnego przeprowadził cytowany już Bichsel [1982]. Jednakże długi okres jaki upłynął od czasu opublikowania tych wyników oraz inne przepisy podatkowo-księgowo – uniemożliwiają bezpośrednie porównanie obliczeń. Koekoek i wsp. [1998] oszacowali, że aby inwestycja była opłacalna, membrany powinny pracować bez wymiany przez minimum dwie kampanie. Można jednakże poprzez pewne analogie z pokrewnymi gałęziami przemysłu spożywczego ocenić, że technika nanofiltracji może być atrakcyjnym uzupełnieniem stacji wyparnej. Opierając się na działających liniach produkcyjnych stwierdzono, że usunięcie wody z białka jaj techniką membranową jest trzykrotnie tańsze niż metodą suszenia rozpyłowego [Płotka i wsp. 1993]. Nawet zastosowanie dość energochłonnej RO do wstępnego zagęszczenia soku oczyszczonego pozwoliło na zmniejszenie zapotrzebowania energii o 33% [Madaeni i Zereshki 2006]. Energochłonność procesu zagęszczania soku jabłkowego za pomocą RO wynosi 7–9 kWh na 1 m<sup>3</sup> usuniętej wody i obniża zużycie energii o 25–40% w porównaniu z samym procesem odparowania [Kroll 2001]. Główne zalety tego procesu to stosunkowo niskie zużycie energii i związane z tym zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska, zwiększenie wydajności procesu zagęszczania soku bez rozbudowy stacji wyparnej, możliwość prowadzenia procesu w niższych temperaturach, skrócenie czasu zagęszczania, a tym samym zmniejszenie przyrostu zabarwienia na wyparce. Podstawowe wady wynikają z właściwości membran, a są nimi – ograniczona trwałość i stosunkowo niewielkie wydajności jednostkowe, a więc dość duże koszty inwestycji.

Nanofiltracja jest techniką, która rozwija się niebywale szybko [Skelton 2000], jest drugą po RO technologią pod względem wydajności i ilości instalacji do uzdatniania wody pitnej [Konieczny 2002]. Wartość rynku membran nanofiltracyjnych wynosiła ponad 50 mln \$ w 2005 r., 89,1 mln \$ w 2006, 97,5 mln \$ w 2007, a na rok 2012 przewidyje się, że wyniesie ponad 310 mln \$ [Gagiliardi 2007]. Można przypuszczać, że coraz większa skala produkcji spowoduje zmniejszenie kosztów, a tym samym i cen modułów membran do NF, co powinno pozytywnie wpłynąć na opłacalność inwestycji.

## 2. GENEZA I CEL PRACY

Techniki membranowe są obecnie uważane za bardzo korzystne dla ochrony środowiska naturalnego, należą do tzw. technologii przyjaznych człowiekowi (human-friendly technologies). Podstawowe ich zalety to niskie zużycie energii wynikające głównie z uniknięcia przejść międzyfazowych, łatwe powiększanie skali związane z systemem modułowym, prowadzenie procesu w sposób ciągły oraz możliwość poprawy własności separacyjnych membran w czasie eksploatacji systemu.

Przemysł cukrowniczy jest jedną z najbardziej energochłonnych gałęzi przemysłu spożywczego. Redukcja limitów produkcji cukru oraz wprowadzone ograniczenia w emisji CO<sub>2</sub>, a także wzrastająca konkurencja ze strony producentów cukru trzcinowego powodują, że konieczne jest poszukiwanie sposobów na zmniejszenie energochłonności i kosztocłonności procesu produkcji cukru.

Jedną z metod może być zastosowanie najnowszej spośród ciśnieniowych technik membranowych – nanofiltracji.

Najważniejsze czynniki, które ograniczają możliwość zastosowania technik membranowych, to ograniczona selektywność membran, obniżenie wydajności związane z polaryzacją stężeniową lub foulingiem oraz czas eksploatacji. Wydajność i selektywność procesów membranowych są podstawowymi czynnikami decydującymi o ich opłacalności. Wzrost wydajności procesu poprzez zwiększanie jego siły napędowej, jaką jest ciśnienie, jest ograniczony przez wytrzymałość mechaniczną membrany, ponadto często występuje zjawisko niezależniania się strumienia od siły napędowej.

Celem badań była analiza procesu zagęszczania soku rzadkiego za pomocą membrany nanofiltracyjnej, to jest określenie:

- zależności pomiędzy ciśnieniem a wydajnością procesu,
- selektywności membrany dla podstawowych substancji występujących w sokach cukrowniczych,
- wpływu ciśnienia na selektywność membrany,
- wpływu stężenia soku na wydajność procesu i selektywność membrany,
- foulingu membrany.



### 3. METODYKA BADAŃ

W pracy wykorzystano 15 prób soków rzadkich z cukrowni „Wróblin”, Chybie” i „Wrocław”. Ze względu na zastrzeżenia ze strony zakładów nie zamieszczono w publikacji informacji, które soki pochodziły z konkretnego przedsiębiorstwa.

Do badań wykorzystano stanowisko badawcze, którego schemat przedstawiono w załączniku 1, a fotografię w załączniku 2. Stanowisko wyposażono w pompę Grundfoss CRNE 1–23 HS; 4 kW oraz moduł ciśnieniowy BMB 17–5; 3 kW. Zastosowano moduł membranowy Romembra SU 610 o powierzchni 7 m<sup>2</sup>. Charakterystykę membrany przedstawiono w załączniku 3. Zagęszczanie soków przeprowadzono w module pracującym w układzie dynamicznym (cross-flow), czyli przepływ koncentratu odbywał się równolegle do powierzchni membrany. Proces prowadzono w temp. 30°C.

Przeprowadzone badania składały się z następujących etapów:

- I. Opracowanie charakterystyki membrany poprzez określenie wpływu ciśnienia na strumień filtratu wody.
- II. Zbadanie wpływu ciśnienia na wydajność procesu i współczynniki retencji niektórych substancji z wykorzystaniem soków cukrowych.
- III. Określenie wpływu stężenia na wydajność procesu i współczynniki retencji niektórych substancji z wykorzystaniem soków cukrowych.
- IV. Określenie foulingu membrany po filtracji.

Badania prowadzono według dwóch schematów:

- Etap I i II – w obiegu zamkniętym, filtrat i koncentrat zawracano do zbiornika, schemat przedstawiono w załączniku 4. Proces prowadzono, stosując ciśnienia 2,0; 2,5 lub 3 MPa. Próby do analiz pobierano po 5 min od ustalenia się wielkości strumieni. Badania przeprowadzono na 11 próbach soków.
- Etap III – w obiegu otwartym, koncentrat zawracano do zbiornika, a filtrat wypuszczano z obiegu, schemat przedstawiono w załączniku 5. Proces prowadzono, stosując ciśnienie 3 MPa. Próby do analiz pobierano co 20 min. Badania przeprowadzono na 4 próbach soków.

W surowcach oraz otrzymanych koncentratkach i filtratach określano zawartość:

- pozornej suchej substancji – metodą refraktometryczną [Butwiłowicz 1997]
- sacharozy: metodą polarymetryczną [Butwiłowicz 1997] i metodą chromatografii cieczowej
- glukozy i fruktozy – metodą chromatografii cieczowej
- popiołu – metodą konduktometryczną [Butwiłowicz 1997]
- sodu, potasu i wapnia – metodą emisyjnej spektrometrii atomowej [PN-EN 13805]

oraz:

- zabarwienie – metodą kolorymetryczną [Butwiłowicz 1997]
- pH – metodą elektrometryczną [Butwiłowicz 1997].

Analizę chromatograficzną wykonano, wykorzystując HPLC ProStar firmy Varian®, stosując kolumnę HPX-87c, temp. 85°C i ciśnienie 37 atm.

W celu oznaczenia zawartości sodu, potasu i wapnia przeprowadzono mineralizację prób „na mokro” w układzie zamkniętym w mikrofalowym systemie przygotowania prób MARS 5. Do 3,000 g próby dodawano 5 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub> cz.d.a. i 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cz.d.a. Po mineralizacji – próby przenoszono wodą bidestylowaną do fiolek kalibrowanych o pojemności 15 cm<sup>3</sup>. Oznaczenie zawartości sodu (589,6 nm), potasu (769,9 nm) i wapnia (422,7 nm) wykonano metodą emisyjnej spektrometrii atomowej bezpośrednio z mineralizatu przy wykorzystaniu aparatu firmy VARIAN z przystawką AA240FS, techniką płomieniową w płomieniu acetylen – powietrze.

Na podstawie wykonanych analiz obliczono:

- ❖ współczynniki retencji ( $R$ ) ze wzoru:

$$R = 1 - C_f / C_n$$

gdzie:  $C_f$  – stężenie masowe substancji w filtracie,

$C_n$  – stężenie masowe substancji w soku zasilającym instalację;

- ❖ współczynniki zagęszczenia ( $Z$ ) ze wzoru:

$$Z = Q_n / Q_k$$

gdzie:  $Q_n$  – strumień objętościowy soku zasilającego instalację (nadawy),

$Q_k$  – strumień objętościowy koncentratu.

Po zakończeniu procesu nanofiltracji określano fouling membrany, poprzez pomiar strumienia filtratu wody destylowanej i odniesienie go do strumienia wody przed procesem. Następnie, każdorazowo przeprowadzano proces mycia (regeneracji) membrany, stosując 2-procentowe roztwory wodorotlenku sodu i kwasu cytrynowego. Schemat procesu mycia membrany przedstawiono w załączniku 6.

## 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

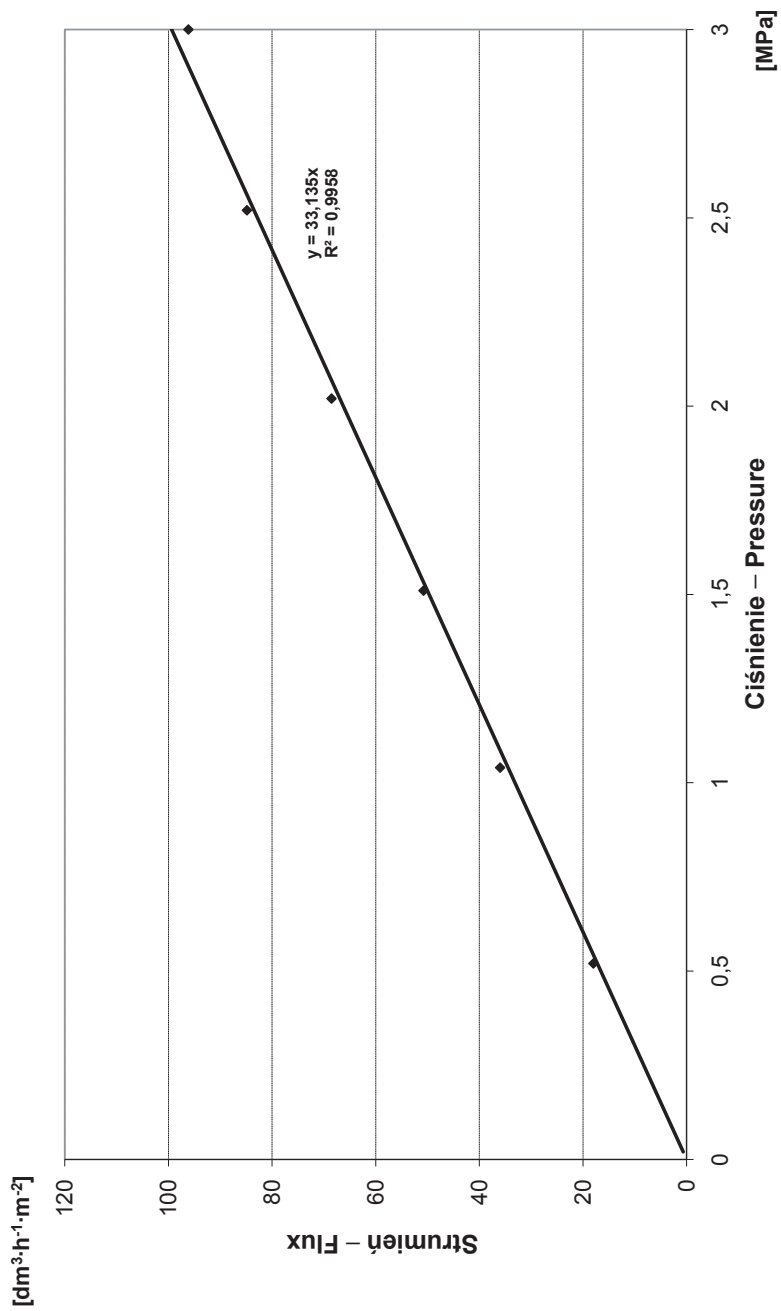
Zależność strumienia wody destylowanej od ciśnienia procesu przedstawiono na rysunku 1. Strumień ten zwiększał się od  $18 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  (ciśnienie 0,5 MPa), do  $96 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  (ciśnienie 3,0 MPa). Zależność strumienia wody od ciśnienia procesu, w badanym zakresie ciśnień, miała charakter prostoliniowy. Wyznaczone równanie w postaci:

$$y = 33,135x$$

gdzie:  $y$  – strumień wody [ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ],  
 $x$  – ciśnienie procesu [MPa].

dobrze opisuje tę zależność, o czym świadczy wartość współczynnika korelacji  $R = 0,9958$ . Można zatem stwierdzić, że zastosowanie maksymalnego (według specyfikacji membrany) ciśnienia nie spowodowało zgniatania membrany lub płynięcia jej materiału.

W tabeli 1 zestawiono parametry pracy układu podczas nanofiltracji soku A oraz zmiany niektórych cech koncentratu (K) i filtratu (F). Proces prowadzono, stosując ciśnienie 2,0; 2,5 i 3,0 MPa. Strumień koncentratu ustalono w połowie średniego zakresu możliwego do osiągnięcia przy zastosowaniu ww. ciśnień, a więc  $56,3 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ . Sok, który poddano zagęszczaniu, charakteryzował się zawartością suchej masy – 15,6%, sacharozy – 14,15%, popiołu – 0,43%, czystością – 90,7% oraz pH – 9,0 i zabarwieniem 2631 IU. Wydajność procesu określana przez strumień filtratu i współczynnik zagęszczenia zwiększała się wraz ze wzrostem ciśnienia. Gdy proces prowadzono pod ciśnieniem 2,0 MPa, strumień filtratu wynosił  $15,7 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , natomiast wzrost ciśnienia o 1 MPa spowodował ponad dwukrotne zwiększenie strumienia filtratu – do  $36,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , a także zwiększenie współczynnika zagęszczenia – od 1,279 do 1,639. Wzrost wydajności procesu, podczas zwiększania jego siły napędowej jaką jest ciśnienie, był więc znaczący. Podobnie zwiększała się zawartość: suchej masy – w koncentratkach (18,6–23,1%) i filtratach (1,1–1,5%); sacharozy – w koncentratkach (16,85–20,91%) i filtratach (0,79–1,05%); popiołu – w koncentratkach (0,48–0,55%), filtratach (0,23–0,24%) oraz zabarwienie – koncentratów (3158–5651 IU), filtratów (100–298 IU). Czystość koncentratów wynosiła 90,4–90,6%, a filtratów 71,8–70,0%, a więc zmieniała się w niewielkim stopniu. pH filtratów wynosiło 9,1 i było o 0,1 większe niż pH soku i koncentratów.



Rys. 1. Zależność strumienia wody destylowanej od ciśnienia  
 Fig. 1. Distilled water flux in dependence on the pressure

Tabela 1  
Table 1

Parametry pracy układu podczas nanofiltracji soku A oraz zmiany niektórych cech koncentratu (K) i filtratu (F)  
Working conditions of the processing unit during A juice nanofiltration and changes  
of concentrate (K) and filtrate (F) features

Ciśnienie Pressure [MPa]	Strumień Flux [dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]		Współ- czynnik za- gęszczenia Concentra- tion factor	Zawartość suchej masy Dry mat- ter content [%]		Zawartość sacharozy Sucrose content [%]		Czystość Purity [%]		pH		Zawartość popiołu Ash content [%]		Zabarwienie Colour [IU]	
	K	F		K	F	K	F	K	F	K	F	K	F	K	F
	sok – juice			15,6	14,15	90,7	9,0	0,43	2631						
2,0	56,3	15,7	1,279	18,6	1,1	16,85	0,79	90,6	71,8	9,0	9,1	0,48	0,23	3158	100
2,5	56,3	26,3	1,467	20,8	1,3	18,80	0,92	90,4	70,8	9,0	9,1	0,51	0,23	4417	199
3,0	56,3	36,0	1,639	23,1	1,5	20,91	1,05	90,5	70,0	9,0	9,1	0,55	0,24	5651	298

Wydajność procesu oraz zawartość suchej masy i sacharozy w koncentratkach była tym większa, im wyższe stosowano ciśnienie. Natomiast pozostałe cechy otrzymywanych filtratów i koncentratów były uzależnione od ciśnienia w znacznie mniejszym stopniu. Najmniejszy strumień filtratu i najmniejszą zawartość suchej masy w koncentracie i filtracie otrzymano, stosując ciśnienie 2,0 MPa. Dlatego też dalsze badania prowadzono, stosując ciśnienia 2,5 i 3,0 MPa.

Zawartość sacharozy w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji przedstawiono w tabeli 2. Procesowi nanofiltracji poddano 6 soków, które zawierały od 12,6 do 15,6% sacharozy. Współczynniki retencji sacharozy wynosiły od 0,907 do 0,941 (średnia 0,926) – ciśnienie 2,5 MPa, natomiast były nieco większe, gdy ciśnienie mierzyło 3,0 MPa i wynosiły od 0,929 do 0,959 (średnia 0,943).

Tabela 2

Table 2

Zawartość sacharozy w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji  
The content of sucrose in juices and retention coefficients obtained under different pressures of nanofiltration

Zawartość sacharozy Sucrose content	Współczynnik retencji Retention coefficient	
	Ciśnienie – Pressure [MPa]	
	2,5	3,0
12,6	0,936	0,952
13,5	0,921	0,936
13,6	0,927	0,944
14,1	0,907	0,929
14,4	0,926	0,940
15,6	0,941	0,959
Średnia – Mean	0,926	0,943

W tych samych sokach analizowano również zawartość glukozy i fruktozy. Wyniki przedstawiono w tabelach 3 i 4. Zawartość glukozy w sokach wynosiła od 0,39 do 0,76%. Współczynniki retencji glukozy podczas nanofiltracji pod ciśnieniem 2,5 MPa wynosiły średnio 0,489 (od 0,435 do 0,547), a gdy ciśnienie wynosiło 3,0 MPa, były nieco większe – średnio 0,497 (od 0,454 do 0,556). Zawartość fruktozy (tab. 4) w sokach wynosiła od 0,40 do 0,76%. Podczas prowadzenia procesu pod ciśnieniem 2,5 MPa współczynniki retencji fruktozy liczyły średnio 0,470 (od 0,398 do 0,541), a gdy ciśnienie wynosiło 3,0 MPa, były nieco większe – średnio 0,479 (od 0,405 do 0,552).

Kolejnymi analizowanymi składnikami tych soków były sód, potas i wapń. W tabeli 5 zamieszczono zawartość sodu w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji. Zawartość sodu wynosiła od 13,2 do 21,8 mg/100 g. Współczynniki retencji sodu podczas nanofiltracji pod ciśnieniem 2,5 MPa liczyły średnio 0,225 (od 0,188 do 0,259), a gdy ciśnienie wynosiło 3,0 MPa, były nieco większe – średnio 0,236 (od 0,187 do 0,293).

Tabela 3

Table 3

Zawartość glukozy w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji  
 The content of glucose in juices and retention coefficients obtained under different pressures of nanofiltration

Zawartość glukozy Glucose content	Współczynnik retencji Retention coefficient	
	Ciśnienie – Pressure [MPa]	
[%]	2,5	3,0
0,39	0,446	0,454
0,44	0,494	0,501
0,52	0,541	0,548
0,61	0,547	0,556
0,73	0,435	0,446
0,76	0,468	0,476
Średnia – Mean	0,489	0,497

Tabela 4

Table 4

Zawartość fruktozy w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji  
 The content of fructose in juices and retention coefficients obtained under different pressures of nanofiltration

Zawartość fruktozy Fructose content	Współczynnik retencji Retention coefficient	
	Ciśnienie – Pressure [MPa]	
[%]	2,5	3,0
0,40	0,398	0,405
0,44	0,468	0,474
0,53	0,523	0,528
0,69	0,541	0,552
0,71	0,450	0,463
0,76	0,443	0,452
Średnia – Mean	0,470	0,479

Tabela 5  
Table 5

Zawartość sodu w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji  
The content of sodium in juices and retention coefficients obtained under different pressures of nanofiltration

Zawartość sodu Sodium content [mg/100g]	Współczynnik retencji Retention coefficient	
	Ciśnienie – Pressure [MPa]	
	2,5	3,0
13,2	0,188	0,191
14,6	0,180	0,187
16,6	0,249	0,251
16,8	0,248	0,259
17,9	0,259	0,293
21,8	0,227	0,237
Średnia – Mean	0,225	0,236

Zawartość potasu w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji przedstawiono w tabeli 6. Zawartość potasu w sokach wynosiła od 81,4 do 130,6 mg/100 g. Podczas prowadzenia procesu pod ciśnieniem 2,5 MPa współczynniki retencji potasu liczyły średnio 0,509 (od 0,481 do 0,554), a gdy ciśnienie wynosiło 3,0 MPa, były nieco większe – średnio 0,538 (od 0,503 do 0,596).

Tabela 6  
Table 6

Zawartość potasu w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji  
The content of potassium in juices and retention coefficients obtained under different pressures of nanofiltration

Zawartość potasu Potassium content [mg/100g]	Współczynnik retencji Retention coefficient	
	Ciśnienie – Pressure [MPa]	
	2,5	3,0
81,4	0,515	0,523
127,8	0,501	0,529
136,0	0,554	0,596
108,7	0,490	0,503
119,2	0,481	0,514
130,6	0,510	0,561
Średnia – Mean	0,509	0,538

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 7, zawartość wapnia w sokach była bardzo zróżnicowana: od 9,1 do 27,4 mg/100 g. Współczynniki retencji wapnia podczas nanofiltracji pod ciśnieniem 2,5 MPa mieściły się w przedziale od 0,719 do 0,849 (średnia 0,793), a gdy ciśnienie osiągnęło 3,0 MPa – były nieco większe – od 0,777 do 0,856 (średnia 0,799).



Tabela 7  
Table 7

Zawartość wapnia w sokach i współczynniki retencji przy różnych ciśnieniach nanofiltracji  
The content of calcium in juices and retention coefficients obtained under different pressures of nanofiltration

Zawartość wapnia Calcium content  [mg/100g]	Współczynnik retencji Retention coefficient	
	Ciśnienie – Pressure [MPa]	
	2,5	3,0
9,1	0,765	0,788
10,1	0,774	0,777
13,8	0,719	0,723
21,9	0,810	0,802
23,7	0,838	0,852
27,4	0,849	0,856
Średnia – Mean	0,793	0,799

Wyniki dotyczące nanofiltracji soku B zamieszczono w tabeli 8. Proces prowadzono, stosując ciśnienie 2,5 i 3,0 MPa, w obiegu zamkniętym, zmniejszając ustalony strumień koncentratu (K), aż do momentu kiedy strumień filtratu (F) nie osiągnął minimalnej mierzalnej wartości ok. 20 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Początkowy strumień koncentratu ustalano każdorazowo na ok. 150 l·h<sup>-1</sup> i zmniejszano go co ok. 25 l·h<sup>-1</sup>. Sok poddany zagęszczaniu charakteryzował się zawartością: suchej masy – 17,8%, sacharozy – 16,51%, popiołu – 0,44% oraz czystością – 92,75%, pH – 8,7 i zabarwieniem – 3259 IU. Podczas gdy zagęszczanie soku prowadzono pod ciśnieniem 2,5 MPa, zmniejszanie strumienia koncentratu od 153,2 do 80,0 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> spowodowało zmniejszenie strumienia filtratu od 32,1 do 21,6 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> i tym samym, zwiększenie współczynnika zagęszczenia od 1,210 do 1,270. Zawartość suchej masy zwiększała się i wynosiła w koncentratkach 20,9–22,1%, w filtratach 1,4–1,6%, podobnie jak sacharozy – w koncentratkach 19,13–20,20%, w filtratach 1,02–1,22%. Zawartość popiołu w koncentratkach utrzymywała się na mniej więcej stałym poziomie 0,49–0,50%, a w filtratach zwiększała się od 0,23 do 0,28%. Wzrost ciśnienia do wartości 3,0 MPa spowodował zwiększenie strumieni filtratu. Wynosiły one od 46,2 do 31,3 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> (strumień koncentratu analogicznie 150,0–78,3 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>), dopiero gdy strumień koncentratu zmniejszono do wartości 52,9 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> – strumień filtratu wyniósł 23,8 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, jednocześnie otrzymano największą wartość współczynnika zagęszczenia – 1,450. Zwiększenie ciśnienia spowodowało również wzrost zawartości poszczególnych składników w filtratach i koncentratkach, maksymalne wartości wynosiły: sucha masa koncentratu – 24,9%, filtratu – 1,6%, sacharoza w koncentracie – 22,68%, w filtracie – 1,23%, popiół w koncentracie – 24,9%, w filtracie – 1,6%, zabarwienie koncentratu – 5157 IU, a filtratu – 498 IU. Niezależnie od zastosowanego ciśnienia – pH filtratów wynosiło 8,9 i było o 0,2 jednostki większe niż pH soku i koncentratów.

Tabela 8  
Table 8

Parametry pracy układu podczasu nanofiltracji soku B oraz zmiany niektórych cech koncentratu (K) i filtratu (F)  
Working conditions of the processing unit during B juice nanofiltration and changes of concentrate (K) and filtrate (F) features

Ciśnienie Pressure	Strumień Flux		Współ- czynnik zagęsz- czenia Concen- tration factor	Zawartość suchej masy Dry matter content		Zawartość sacharozy Sucrose content		Czystość Purity		pH		Zawartość popiołu Ash content		Zabarwienie Colour	
	[MPa]	[dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]		K	F	K	F	K	F	K	F	K	F	K	F
	sok – juice														
2,5	153,2	32,1	1,210	20,9	1,4	19,13	1,02	91,53	72,86	8,7	8,9	0,49	0,23	3949	199
2,5	128,6	31,2	1,243	21,1	1,4	19,22	1,04	91,09	74,29	8,7	8,9	0,49	0,25	3862	298
2,5	104,3	26,0	1,249	21,5	1,5	19,71	1,13	91,67	75,33	8,7	8,9	0,49	0,26	4038	397
2,5	80,0	21,6	1,270	22,1	1,6	20,20	1,22	91,40	76,25	8,7	8,9	0,50	0,28	4123	497
3,0	150,0	46,2	1,308	22,8	0,9	20,83	0,66	91,36	73,33	8,8	8,9	0,52	0,21	4562	199
3,0	128,6	43,9	1,341	23,2	1,0	21,19	0,75	91,34	75,00	8,8	8,9	0,52	0,22	4738	199
3,0	102,9	37,3	1,362	23,6	1,1	21,55	0,82	91,31	74,55	8,8	8,9	0,52	0,23	5095	299
3,0	78,3	31,3	1,400	24,1	1,4	21,98	1,07	91,20	76,43	8,8	8,9	0,52	0,24	5084	398
3,0	52,9	23,8	1,450	24,9	1,6	22,68	1,23	91,08	76,88	8,8	8,9	0,53	0,27	5157	498

Analogiczne doświadczenie przeprowadzono, wykorzystując sok rzadki (C) o innym składzie chemicznym i właściwościach. Wyniki zamieszczono w tabeli 9. Sok ten charakteryzował się zawartością: suchej masy – 16,1%, sacharozy – 14,51%, popiołu – 0,48% oraz czystością – 90,12%, pH – 9,0 i zabarwieniem – 3477 IU. Zagęszczanie soku pod ciśnieniem 2,5 MPa pozwoliło na otrzymanie strumieni filtratu od 45,0 do 26,1  $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (strumień koncentratu ustalono na 153–79,9  $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), wzrost ciśnienia do 3,0 MPa spowodował znaczne zwiększenie strumienia filtratu (60,0–43,6  $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) w analogicznych warunkach. Podobnie zmieniały się wartości współczynnika zagęszczenia (ciśnienie 2,5 MPa) – od 1,294 do 1,327, znacznie mniejsze w porównaniu z wartościami otrzymanymi podczas procesu prowadzonego pod ciśnieniem 3,0 MPa – od 1,400 do 1,551. Maksymalny współczynnik zagęszczenia soku otrzymano, prowadząc proces pod ciśnieniem 3,0 MPa i ustalonym strumieniu koncentratu na 55,4  $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  – wyniósł on 1,583. Zastosowanie ciśnienia 2,5 MPa umożliwiło otrzymanie koncentratów o zawartości: suchej masy 20,3–21,6%, sacharozy 18,24–19,38%, popiołu 0,48–0,52% oraz filtratów o zawartości: suchej masy 1,1–1,4%, sacharozy 0,65–0,84% i popiołu 0,19–0,24%. Wzrost ciśnienia do wartości 3,0 MPa spowodował, że otrzymane koncentraty charakteryzowały się zawartością: suchej masy 22,0–23,9%, sacharozy 19,69–21,28% i popiołu 0,51–0,56%, a filtraty – suchej masy 0,8–1,4%, sacharozy 0,47–0,91% i popiołu 0,20–0,14%. Czystość koncentratów wynosiła 89,85–89,71% (ciśnienie 2,5 MPa) i 89,50–89,04% (ciśnienie 3,0 MPa), filtratów 59,09–60,17% (ciśnienie 2,5 MPa) i 58,75–65,00% (ciśnienie 3,0 MPa), natomiast zabarwienie koncentratów wynosiło 4427–5189 IU (ciśnienie 2,5 MPa) i 5222–5452 IU (ciśnienie 3,0 MPa), a zabarwienie filtratów 199–497 IU (ciśnienie 2,5 MPa) i 199–398 IU (ciśnienie 3,0 MPa). Niezależnie od zastosowanego ciśnienia pH filtratów wynosiło 9,1 i było o 0,1 jednostki większe niż pH soku i koncentratów.

Zmierzone strumienie filtratów zmniejszały się wraz ze zmniejszeniem strumienia koncentratu. Początkowy strumień filtratu otrzymany przy zastosowaniu ciśnienia 2,5 MPa wynosił 32,1  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  (sok B) i 45  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  (sok C) i zmniejszał się stopniowo do 21,6  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  (sok B) oraz 33,2  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  (sok C). Odpowiednie strumienie filtratów otrzymywane pod ciśnieniem 3,0 MPa, były większe i osiągały wartość od 46,2 do 23,8  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  (sok B) oraz od 60,0  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  do 32,3  $\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  (sok C). Zwiększenie ciśnienia, a więc siły napędowej procesu, o 0,5 MPa, spowodowało znaczne zwiększenie strumieni filtratów, przy takich samych strumieniach koncentratu. Wydajność procesu dobrze ilustrują współczynniki zagęszczenia, których wartości (przy takich samych strumieniach koncentratu) były znacznie mniejsze, gdy proces prowadzono pod ciśnieniem 2,5 MPa niż 3,0 MPa. Warto podkreślić, że strumienie filtratu soku C były w tych samych warunkach mniejsze niż strumienie filtratu soku B. Sok C charakteryzował się większą zawartością suchej masy (i innych składników) niż sok B, co stanowiło bezpośrednią przyczynę różnic w wydajności procesu (wpływ zawartości suchej masy w soku zasilającym – na wydajność procesu zostanie dokładniej przeanalizowany w dalszej części pracy). Jednocześnie koncentraty otrzymywane podczas zagęszczania soku B (charakteryzującego się większą zawartością suchej masy niż sok C o prawie 2%), w takich samych warunkach (ciśnienie i strumień koncentratu) zawierały więcej suchej masy, choć różnice nie przekraczały zwykle 1%. Zawartość suchej masy w soku zasilającym miała więc wpływ także na zawartość suchej masy w otrzymywanych koncentratkach.

Tabela 9  
Table 9

Parametry pracy układu podczas nanofiltracji soku C oraz zmiany niektórych cech koncentratu (K) i filtratu (F)  
Working conditions of the processing unit during C juice nanofiltration and changes of concentrate (K) and filtrate (F) features

Ciśnienie Pressure [MPa]	Strumień Flux [dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]		Współ- czynnik zagęsz- czenia Concen- tration factor	Zawartość suchej masy Dry mat- ter content [%]		Zawartość sacharozy Sucrose content [%]		Czystość Purity [%]		pH		Zawartość popiołu Ash content [%]		Zabarwienie Colour [IU]						
	K	F		K	F	K	F	K	F	K	F	K	F	K	F					
	sok – juice																			
2,5	153,0	45,0	1,294	16,1	14,51	90,12	9,0	3477	20,3	1,1	18,24	0,65	89,85	59,09	9,0	9,1	0,48	0,19	4427	199
2,5	132,3	41,4	1,313	20,7	1,2	18,61	0,71	89,90	59,17	9,0	9,1	0,49	0,20	4784	299					
2,5	104,9	33,2	1,316	21,0	1,3	18,82	0,77	89,62	59,23	9,0	9,1	0,50	0,23	5083	398					
2,5	79,9	26,1	1,327	21,6	1,4	19,38	0,84	89,71	60,17	9,0	9,1	0,52	0,24	5189	497					
3,0	150,0	60,0	1,400	22,0	0,8	19,69	0,47	89,50	58,75	9,0	9,1	0,51	0,20	5222	199					
3,0	128,2	55,6	1,434	22,3	0,9	19,94	0,55	89,42	61,11	9,0	9,1	0,52	0,20	5283	199					
3,0	105,0	51,4	1,490	22,5	1,0	20,08	0,64	89,24	64,00	9,0	9,1	0,55	0,21	5292	199					
3,0	79,1	43,6	1,551	23,4	1,2	20,90	0,77	89,32	64,17	9,0	9,1	0,56	0,22	5372	299					
3,0	55,4	32,3	1,583	23,9	1,4	21,28	0,91	89,04	65,00	9,0	9,1	0,56	0,24	5452	398					

Zawartość suchej masy w koncentraty otrzymywanych przy zastosowaniu ciśnienia 3,0 MPa była o około 2% większa niż w koncentraty otrzymywanych przy analogicznych strumieniach przy zastosowaniu ciśnienia 2,5 MPa. W miarę zwiększania się współczynnika zagęszczenia – zwiększała się zawartość suchej masy w koncentraty. Jest to zjawisko korzystne, gdyż im większa będzie zawartość suchej masy w koncentracie, tym mniej wody pozostanie do odparowania na wyparce. Podobnie, w miarę zwiększania współczynnika zagęszczenia zawartość suchej masy w filtratach – zwiększała się. Maksymalna zawartość suchej masy w filtratach otrzymanych z soku B wynosiła 1,6%, a w filtratach otrzymanych z soku C – 1,4%, niezależnie od ciśnienia procesu. Podobne tendencje co zawartość suchej masy wykazała zawartość sacharozy. Jednak wpływ wielkości strumieni koncentratu i filtratu (współczynnika zagęszczenia) na zawartość sacharozy okazał się szczególnie duży w przypadku filtratów, co dobrze ilustrują zmiany ich czystości. Im większy był współczynnik zagęszczenia, tym bardziej zwiększała się czystość otrzymywanych filtratów. Natomiast filtry otrzymywane przy zbliżonych strumieniach koncentratu, ale różnych ciśnieniach, charakteryzowały się podobną czystością. Warto podkreślić dość duże różnice w zawartościach sacharozy w filtratach otrzymywanych z różnych soków. Sok B charakteryzował się większą zawartością sacharozy niż sok C, podobnie filtrat otrzymany z soku B zawierał (w tych samych warunkach procesu) więcej sacharozy niż filtrat z soku C. Jeszcze większe różnice wystąpiły w czystościach filtratów otrzymanych z tych soków (soku B: 72,86–76,88%, soku C: 58,75–65,0%), wynosiły one powyżej 10%. Natomiast czystości koncentratów różniły się tylko o około 2%. Wynika z tego, że skład chemiczny i właściwości soku zasilającego mają bardzo duży wpływ na skład i właściwości otrzymywanych filtratów.

Wzrost ciśnienia z 2,5 do 3,0 MPa spowodował znaczne zwiększenie wydajności procesu i współczynnika zagęszczenia, umożliwił również zwiększenie zawartości suchej masy i sacharozy w koncentraty, czyli oddzielenie większych ilości wody. Zawartość suchej masy, sacharozy czy czystość filtratów nie zależały w tak dużym stopniu od ciśnienia procesu. Biorąc to pod uwagę, dalsze badania wykonano, stosując ciśnienie 3,0 MPa.

W tabeli 10 przedstawiono parametry pracy układu podczas nanofiltracji soku D oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F). Proces prowadzono pod ciśnieniem 3,0 MPa. Wykorzystano sok o zawartości: suchej masy – 17,0%, sacharozy – 15,67%, popiołu – 0,48%, którego czystość wynosiła 92,18%, pH – 8,9 i zabarwienie – 4019 IU. Proces prowadzono pod ciśnieniem 3,0 MPa. Strumień koncentratu zmniejszono stopniowo od 160,7 do 40,0 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Otrzymywany strumień filtratu zmniejszał się w tych warunkach od 47,1 do 19,6 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, a współczynnik zagęszczenia zwiększał się od wartości 1,293 do 1,490. Podczas procesu, w koncentraty zwiększała się zawartość suchej masy (22,2–24,4%), sacharozy (20,28–22,23%) i popiołu (0,55–0,64%), zmniejszała się ich czystość (91,35–91,11%) i zwiększało zabarwienie (4758–5894 IU). Otrzymywane filtry charakteryzowały się także coraz większą zawartością suchej masy (0,5–1,0%), sacharozy (0,29–0,64%) i popiołu (0,21–0,29%), a także czystością (58,00–64,00%) i zabarwieniem (200–498 IU). Podobnie jak w poprzednich doświadczeniach pH filtratów było o 0,1 jednostki większe niż pH soku i koncentratów i wynosiło 9,0.

Tabela 10  
Table 10

Parametry pracy układu (p=3,0 MPa), podczas nanofiltracji soku D oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F)  
Working conditions of the processing unit (p=3,0 MPa), during D juice nanofiltration and changes of feed (N), concentrate (K) and filtrate (F) features

Strumień Flux	Współ- czynnik zagęsz- czenia Concen- tration factor		Zawartość suchej masy Dry matter content			Zawartość sacharozy Sucrose content			Czystość Purity			pH			Zawartość popiołu Ash content			Zabarwienie Colour			
	[dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F
sok – juice																					
160,7	47,1	1,293	17,0	22,2	0,5	15,67	20,28	0,29	92,18	91,35	58,00	8,9	8,9	9,0	0,48	0,55	0,21	4019	4758	200	
137,4	45,9	1,334	17,0	22,4	0,5	15,74	20,45	0,30	92,59	91,29	60,00	8,9	8,9	9,0	0,48	0,56	0,23	4019	5303	200	
124,1	45,0	1,363	17,0	22,5	0,5	15,73	20,53	0,30	92,53	91,24	60,00	8,9	8,9	9,0	0,48	0,57	0,23	4019	5303	200	
110,8	40,8	1,368	17,0	22,6	0,6	15,62	20,61	0,37	91,88	91,19	61,67	8,9	8,9	9,0	0,49	0,58	0,24	4208	5474	299	
97,3	38,0	1,391	17,0	22,9	0,6	15,61	20,88	0,37	91,82	91,18	61,67	8,9	8,9	9,0	0,49	0,58	0,24	4206	5474	299	
83,7	33,9	1,405	17,0	23,5	0,6	15,55	21,42	0,37	91,47	91,15	61,67	8,9	8,9	9,0	0,49	0,58	0,25	4206	5552	299	
68,6	29,4	1,429	17,0	23,6	0,7	15,50	21,51	0,44	91,18	91,14	62,86	8,9	8,9	9,0	0,50	0,59	0,26	4113	5818	399	
53,7	25,5	1,475	17,0	23,8	0,8	15,48	21,69	0,51	91,06	91,13	63,75	8,9	8,9	9,0	0,51	0,61	0,27	4116	5825	399	
40,0	19,6	1,490	17,0	24,4	1,0	15,42	22,23	0,64	90,71	91,11	64,00	8,9	8,9	9,0	0,52	0,64	0,29	4021	5894	498	

Podobne doświadczenie przeprowadzono, stosując sok (E) o mniejszej zawartości suchej masy (16,0%), sacharozy (14,51%), a także czystości (90,69%), pozostałe cechy jak: pH (9,0), zawartość popiołu (0,49%) czy zabarwienie (4036 IU) były zbliżone. Wyniki zamieszczono w tabeli 11. Strumień koncentratu zmniejszono stopniowo od 156,5 do 36,2 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Otrzymywany strumień filtratu zmniejszał się w tych warunkach od 59,0 do 21,8 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, co pozwoliło na osiągnięcie współczynnika zagęszczenia od 1,377 do 1,602. Początkowa zawartość suchej masy w koncentracie wynosiła 21,5%, maksymalna zaś – 24,1%, analogicznie – sacharozy 19,64 i 21,79%, popiołu – 0,55 i 0,60% oraz czystość – 91,35 i 90,41% i zabarwienie 5231 i 6900 IU. W filtratach także zwiększała się zawartość: suchej masy (0,5–1,0%), sacharozy (0,20–0,46%) i popiołu (0,20–0,27%) oraz ich czystość (40,00–46,00%) i zabarwienie (199–399 IU). pH filtratów wynosiło 9,0 i było o 0,1 jednostki większe niż pH soku i koncentratów.

Soki te różniły się dość znacznie czystością: sok D – 92,18%, sok E – 90,69%. Pozostałe cechy soków jak pH (8,9), zawartość popiołu (0,48 i 0,49%) oraz zabarwienie (4019 i 4036 IU) były zbliżone. Strumienie filtratów, które otrzymywano w analogicznych warunkach, podczas nanofiltracji tych soków, różniły się pomiędzy sobą. Początkowy strumień filtratu soku D wynosił 47,1 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> i zmniejszał się do wartości 19,6 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, strumień filtratu soku E wynosił od 59,0 do 21,8 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>. Sok E charakteryzował się mniejszą zawartością suchej masy i sacharozy, stąd też zapewne wynikały różnice w wielkości strumieni filtratów. Podobne tendencje wykazały wartości współczynników zagęszczenia soków bezpośrednio związane z wartościami strumieni – zasilającego i filtratu. Zawartość suchej masy i sacharozy, w otrzymywanych koncentraty, zwiększała się wraz ze zmniejszeniem strumienia koncentratu i zwiększeniem wartości współczynnika zagęszczenia. Koncentraty otrzymywane z soku D charakteryzowały się większą zawartością suchej masy i sacharozy niż otrzymywane z soku E, co wynika z różnych zawartości tych substancji w sokach. Natomiast zawartość suchej masy w filtratach otrzymywanych z tych soków – była podobna (0,5–1,0%), co przy dość dużych różnicach w zawartości sacharozy (0,29–0,64% i 0,20–0,46%) spowodowało bardzo duże różnice w czystościach filtratów. Filtraty otrzymywane z soku D charakteryzowały się czystością 58–64%, a filtraty otrzymywane z soku E – czystością 40–46%. Zawartość suchej masy i skład chemiczny soków miał więc duży wpływ na zawartość sacharozy i czystość otrzymywanych w wyniku nanofiltracji filtratów.

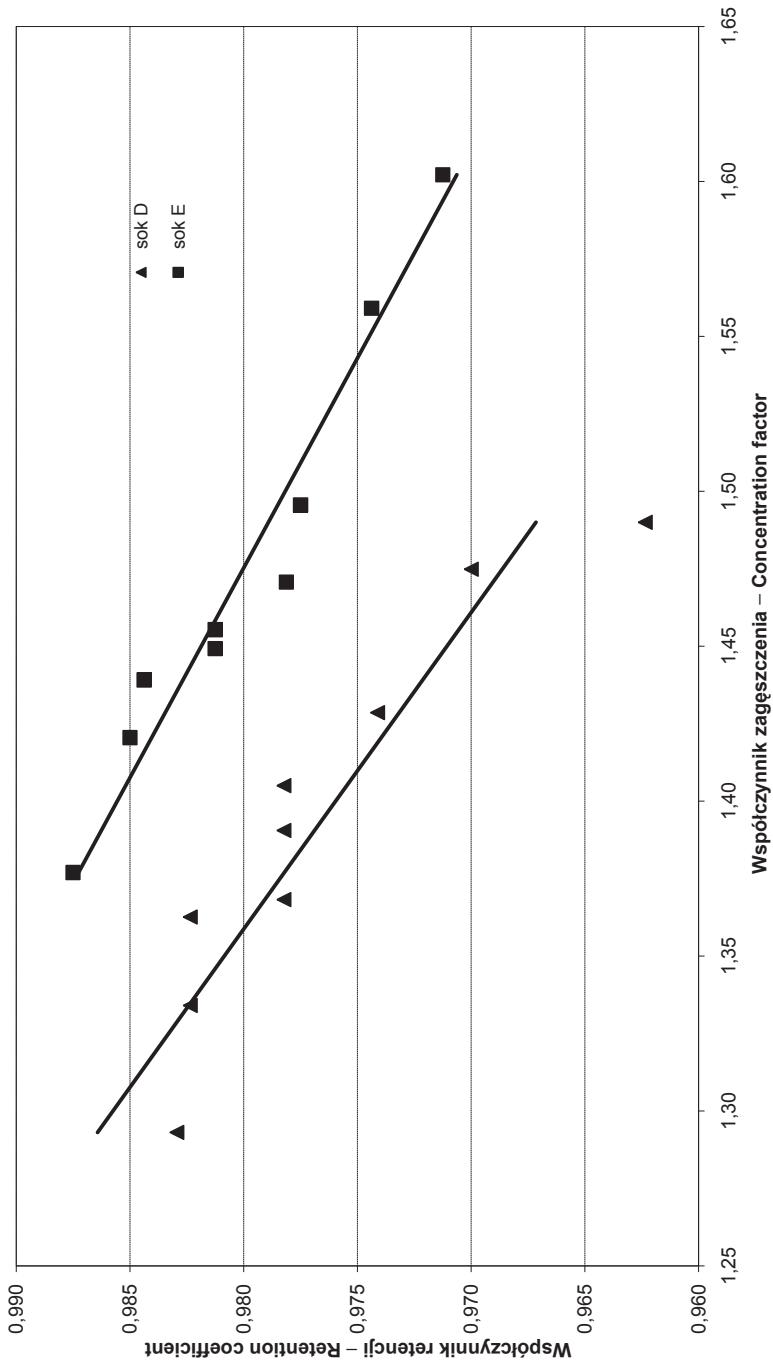
Na rysunku 2 przedstawiono zależność współczynnika retencji sacharozy od wartości współczynnika zagęszczenia soku. Obliczenia wykonano na podstawie wyników otrzymanych podczas nanofiltracji soków D i E. Wraz ze zwiększaniem się współczynnika zagęszczenia zmniejszał się współczynnik retencji sacharozy. Podczas nanofiltracji soku D współczynnik zagęszczenia zwiększał się od 1,29 do 1,49, a odpowiadający mu współczynnik retencji sacharozy – zmniejszał się od 0,98 do 0,96. Analogiczne wartości otrzymane podczas zagęszczania soku E wynosiły: współczynnik zagęszczenia – od 1,38 do 1,60, a współczynnik retencji – od 0,99 do 0,97. Zależność ta, w badanym zakresie stężeń i przepływów, miała w przybliżeniu charakter prostoliniowy.

Tabela 11  
Table 11

Parametry pracy układu (p=3,0 MPa), podczas nanofiltracji soku E oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F)  
Working conditions of the processing unit (p=3,0 MPa), during E juice nanofiltration and changes of feed (N), concentrate (K) and filtrate (F) features

Strumień Flux [dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Współ- czynnik zagęsz- czenia Concen- tration factor		Zawartość suchej masy Dry matter content			Zawartość sacharozy Sucrose content			Czystość Purity			pH			Zawartość popiołu Ash content			Zabarwienie Colour					
	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F
sok – juice																							
156,5	59,0	1,377	16,0	21,5	0,5	14,53	19,64	0,20	90,81	91,35	40,00	8,9	8,9	9,0	0,47	0,55	0,20	4036	5231	199			
135,3	56,9	1,421	16,0	21,7	0,6	14,51	19,79	0,24	90,69	91,20	40,00	8,9	8,9	9,0	0,48	0,55	0,20	4130	5319	199			
124,1	54,5	1,439	16,0	21,8	0,6	14,47	19,83	0,25	90,44	90,96	41,67	8,9	8,9	9,0	0,48	0,56	0,20	4130	5598	200			
110,4	49,6	1,449	16,0	21,9	0,7	14,45	19,89	0,30	90,31	90,82	42,86	8,9	8,9	9,0	0,49	0,56	0,21	4130	5772	200			
98,6	44,9	1,455	16,0	22,4	0,7	14,44	20,32	0,30	90,25	90,71	42,86	8,9	8,9	9,0	0,50	0,57	0,22	4411	5943	200			
83,7	39,4	1,471	16,0	22,8	0,8	14,44	20,67	0,35	90,25	90,66	43,75	8,9	8,9	9,0	0,50	0,58	0,22	4411	6298	299			
68,6	34,0	1,496	16,0	23,3	0,8	14,45	21,10	0,36	90,31	90,56	45,00	8,9	8,9	9,0	0,50	0,59	0,22	4411	6650	299			
53,3	29,8	1,559	16,0	23,5	0,9	14,44	21,26	0,41	90,25	90,47	45,56	8,9	8,9	9,0	0,50	0,59	0,23	4411	6735	398			
36,2	21,8	1,602	16,0	24,1	1,0	14,43	21,79	0,46	90,19	90,41	46,00	8,9	8,9	9,0	0,51	0,60	0,27	4411	6900	399			





Rys. 2. Zależność współczynnika retencji sacharozy od wartości współczynnika zagęszczenia soku  
 Fig. 2. The coefficient of sucrose retention in dependence on the value of juice concentration factor

Zagęszczanie soku oczyszczonego na wyparce prowadzi się zwykle do otrzymania ok. 68% suchej masy w soku gęstym. Biorąc to pod uwagę oraz strumień i gęstość nadawy i filtratu, obliczono jaką część wody w % (w stosunku do całkowitej ilości odparowanej na wyparce) można oddzielić, stosując nanofiltrację.

Obliczenia wykonano wg następujących równań:

$$J_N = Q_N \cdot d_N \quad (1)$$

gdzie:  $J_N$  – strumień masowy nadawy [ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ],  
 $Q_N$  – strumień objętościowy nadawy [ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ],  
 $d_N$  – gęstość nadawy [ $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ].

$$J_{WF} = Q_F \cdot d_F - Q_F \cdot d_F \cdot \frac{Bx_F}{100} \quad (2)$$

gdzie:  $J_{WF}$  – strumień masowy wody w filtracie [ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ],  
 $Q_F$  – strumień objętościowy filtratu [ $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ],  
 $d_F$  – gęstość filtratu [ $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],  
 $Bx_F$  – zawartość suchej masy w filtracie [%].

$$W = \frac{J_{WF} \cdot 100}{J_N} \quad (3)$$

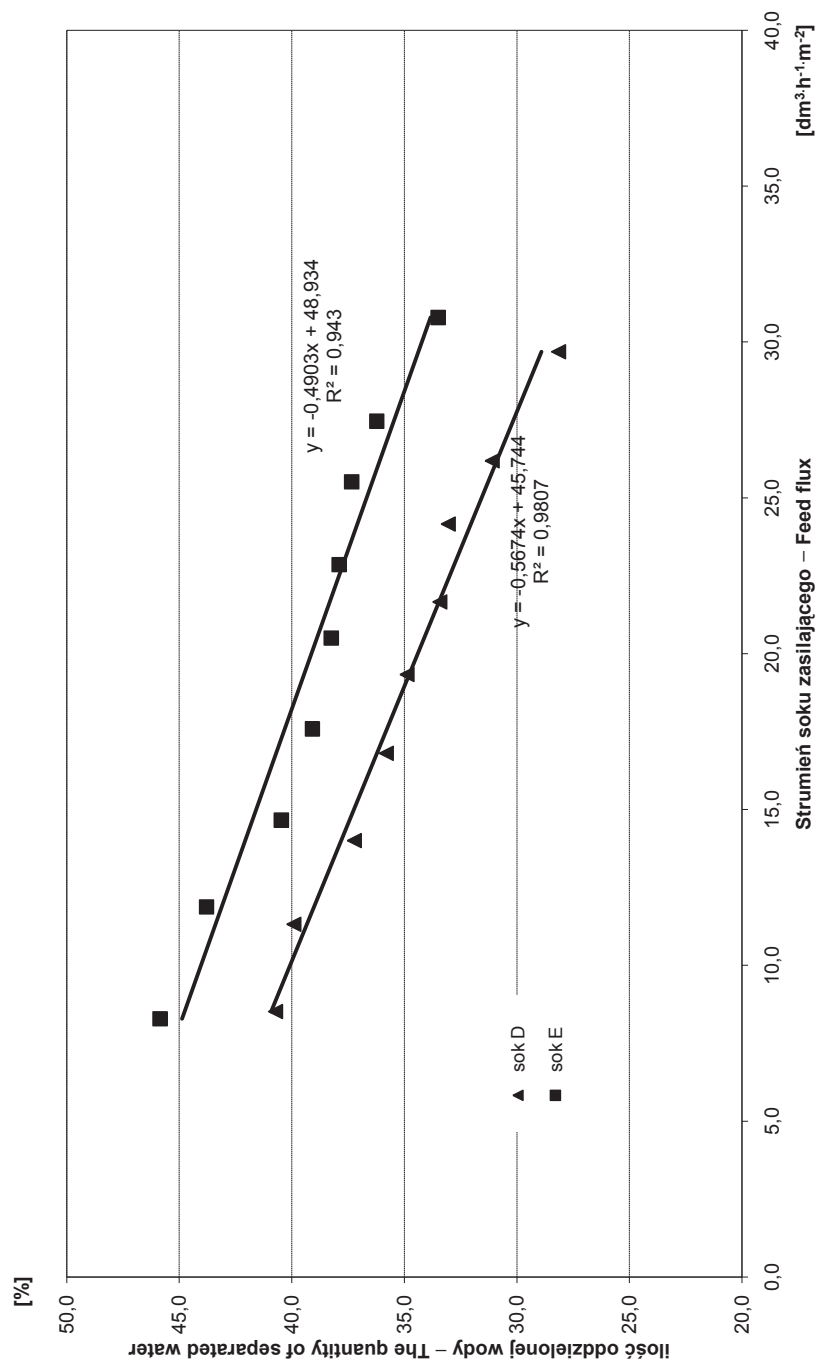
gdzie:  $W$  – ilość oddzielonej wody w wyniku nanofiltracji [kg oddzielonej wody na 100 kg soku zasilającego].

Zakładając, że (z bilansu suchej masy) aby zagęścić sok z 16% (sok E) do 68% suchej masy, trzeba odparować 76,5 kg wody na każde 100 kg soku, podobnie – z 17% (sok D) do 68% – należy odparować 75 kg wody na każde 100 kg soku; przyjęto ilości odparowanej wody na wyparce dla każdego soku za 100%. Następnie obliczono, jaką część z tej ilości wody można oddzielić przez nanofiltrację:

$$W_N = \frac{W \cdot 100}{75} \quad (\text{sok D}) \quad W_N = \frac{W \cdot 100}{76,5} \quad (\text{sok E}) \quad [\%] \quad (4)$$

Wyniki przedstawiono na rysunku 3, w postaci zależności od strumienia soku zasilającego. Z danych przedstawionych na tym rysunku wynika, że zwiększenie strumienia nadawy powodowało zmniejszenie ilości wody, którą można było usunąć w wyniku nanofiltracji, zależność ta miała charakter liniowy. Maksymalna, możliwa do oddzielenia ilość wody, poprzez nanofiltrację wynosiła prawie 46% (sok E), jednak strumień soku zasilającego wynosił wówczas  $8,3 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$ . Przy podobnym strumieniu soku zasilającego ( $8,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$ ) – z soku D można było oddzielić ok. 41% wody w stosunku do całkowitej jej ilości, niezbędnej do odparowania na wyparce. W miarę zwiększania strumienia soku zasilającego do  $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$  ilość możliwej do oddzielenia wody zmniejszała się i wynosiła 28,2% (sok D) i 33,5% (sok E). Zależność ta w badanym zakresie przepływów i stężeń miała charakter prostoliniowy. Podczas nanofiltracji można oddzielić nawet 40–45% wody, którą należy odparować na wyparce, wymaga to jednak ograniczenia strumienia soku zasilającego do ok.  $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$ . Dwukrotne zwiększenie strumienia soku zasilającego do ok.  $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$  zmniejsza ilość oddzielonej wody do ok. 35–38%, a trzykrotne zwiększenie strumienia soku zasilającego – zmniejsza ilość oddzielonej wody do ok. 28–33%. Konsekwencją maksymalizowania ilości wody oddzielonej przed wyparką jest więc nawet trzykrotne zwiększenie niezbędnej powierzchni czynnej zainstalowanych membran. Przy projektowaniu instalacji należy więc uwzględnić zarówno koszty membran, jak i oszczędności wynikające ze zmniejszenia zapotrzebowania energii cieplnej przez wyparkę. Ilość oddzielonej wody była także uzależniona od zawartości suchej masy w nadawie. Sok D charakteryzował się większą zawartością suchej masy – 17,0% niż sok E – 16%, tym samym z soku E można było oddzielić więcej wody. Zawartość suchej masy w soku oczyszczonym poddawanym nanofiltracji (oraz zakres jej zmian) jest więc także dość istotnym czynnikiem, który należy uwzględnić przy projektowaniu instalacji membranowej.

Zestawienie parametrów pracy układu, podczas nanofiltracji soku F oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F) przedstawiono w tabeli 12. Proces prowadzono w układzie otwartym, koncentrat zawracając do zbiornika soku zasilającego, a filtrat wypuszczając z instalacji. Zastosowano ciśnienie 3,0 MPa, a przepływ koncentratu ustalono na  $156,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Wykorzystano sok o zawartości: suchej masy – 17,0%, sacharozy – 15,39%, popiołu – 0,40%, którego czystość wynosiła 90,53%, pH – 9,0 i zabarwienie – 3552 IU. Otrzymywany w tych warunkach strumień filtratu zmniejszał się od 57,1 do  $6,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , a współczynnik zagęszczenia od 1,365 do 1,041. Zawartość suchej masy zwiększała się: w nadawie (17,0–26,2%), koncentracie (21,8–26,6%) i filtracie (0,6–2,7%), podobnie jak zawartość sacharozy: w nadawie (15,38–23,55%), koncentracie (20,24–24,13%) i filtracie (0,28–1,83%) i popiołu: w nadawie (0,40–0,57%), koncentracie (0,53–0,57%) i filtracie (0,19–0,35%). Czystość nadawy wykazała nieznaczną tendencję malejącą (90,47–89,89%), koncentratu – zmniejszała się (92,84–90,71%), a filtratu – zwiększała się (46,67–67,78%). Zabarwienie nadawy (3552–5850 IU), koncentratu (4583–6468 IU) i filtratu (100–594 IU) – zwiększało się podczas prowadzenia procesu. pH filtratów wynosiło 9,1 i było o 0,1 jednostki większe niż pH soku i koncentratów.



Rys. 3. Ilość oddzielonej wody (w % w stosunku do całkowitej ilości wody odprowadzanej na wyparce) w zależności od wielkości strumienia soku zasilającego

Fig. 3. The quantity of water separated (in % of total water evaporation) in dependence on the feed of flux

Tabela 12

Table 12

Parametry pracy układu ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k=156,5$   $l\cdot h^{-1}$ ), podczas nanofiltracji soku F oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F)

Working conditions of the processing unit ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k=156,5$   $l\cdot h^{-1}$ ), during F juice nanofiltration and changes of feed (N), concentrate (K) and filtrate (F) features

Strumień filtratu Permeate flux [ $dm^3\cdot h^{-1}$ ]	Współczynnik zagęszczenia Concentration factor	Zawartość suchej masy Dry matter content [%]			Zawartość sacharozы Sucrose content [%]			Czystość Purity [%]			pH			Zawartość popiołu Ash content [%]			Zabarwienie Colour [IU]		
		N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F
sok – juice		17,0			15,39			90,53			9,0			0,40			3552		
57,1	1,365	17,0	21,8	0,6	15,38	20,24	0,28	90,47	92,84	46,67	9,0	9,0	9,1	0,40	0,53	0,19	3552	4583	100
50,7	1,324	17,7	21,9	0,6	16,03	20,23	0,29	90,56	92,37	48,33	9,0	9,0	9,1	0,46	0,53	0,20	3822	4672	150
47,7	1,305	18,4	22,2	0,7	16,66	20,50	0,34	90,54	92,34	48,57	9,0	9,0	9,1	0,46	0,53	0,20	3811	4758	199
42,7	1,273	19,2	22,7	0,8	17,32	20,73	0,40	90,21	91,32	50,00	9,0	9,0	9,1	0,49	0,54	0,22	4169	4931	249
37,5	1,240	20,2	23,2	0,9	18,22	21,16	0,46	90,20	91,21	51,11	9,0	9,0	9,1	0,51	0,55	0,22	4797	5376	299
32,1	1,205	21,2	23,7	1,0	19,10	21,68	0,52	90,09	91,48	52,00	9,0	9,0	9,1	0,52	0,56	0,22	4870	5638	349
26,3	1,168	22,0	24,2	1,1	19,81	22,13	0,58	90,05	91,45	52,73	9,0	9,0	9,1	0,52	0,56	0,25	4946	6080	398
19,0	1,121	23,3	24,8	1,3	20,93	22,59	0,69	89,83	91,09	53,08	9,0	9,0	9,1	0,54	0,57	0,26	5557	6156	497
12,8	1,082	24,3	25,6	1,6	21,82	23,26	1,03	89,79	90,86	64,38	9,0	9,0	9,1	0,56	0,57	0,31	5715	6406	547
6,4	1,041	26,2	26,6	2,7	23,55	24,13	1,83	89,89	90,71	67,78	9,0	9,0	9,1	0,57	0,57	0,35	5850	6468	594

Analogiczne doświadczenie przeprowadzono, stosując sok (G) o większej zawartości suchej masy (18,6%), sacharozy (16,61%), mniejszej czystości (89,30%), pH (6,7). Zawartość popiołu (0,51%), a zwłaszcza zabarwienie (7058 IU) były większe. Wyniki zamieszczono w tabeli 13. Otrzymywany w tych warunkach strumień filtratu zmniejszał się od 43,4 do 6,7 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, a współczynnik zagęszczenia od 1,290 do 1,045. Zawartość suchej masy zwiększała się: w nadawie (18,6–25,3%), koncentracie (21,4–26,5%) i filtracie (1,1–2,3%), podobnie jak zawartość sacharozy: w nadawie (16,62–22,48%), koncentracie (19,83–24,20%) i filtracie (0,59–1,46%) i popiołu: w nadawie (0,51–0,63%), koncentracie (0,52–0,66%) i filtracie (0,30–0,49%). Czystość nadawy wykazała nieznaczny trend malejący (89,35–88,85%), koncentratu – zmniejszała się (92,66–91,32%), a filtratu – zwiększała się (53,64–63,48%). Zabarcenie nadawy (7058–11382 IU), koncentratu (7528–12493 IU) i filtratu (100–496 IU) – zwiększało się podczas prowadzenia procesu. pH filtratów wynosiło 6,8 i było o 0,1 jednostki większe niż pH soku i koncentratów.

W tabeli 14 zestawiono parametry pracy układu podczas nanofiltracji soku H oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F). Proces prowadzono, podobnie jak dwa poprzednie, przy strumieniu koncentratu 153,5 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> pod ciśnieniem 3,0 MPa. Wykorzystano sok o zawartości: suchej masy – 16,0%, sacharozy – 14,15%, popiołu – 0,52%, którego czystość wynosiła 88,44%, pH – 8,6 i zabarwienie – 3970 IU. Otrzymywany strumień filtratu zmniejszał się w tych warunkach od 60,5 do 11,3 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, co pozwoliło na osiągnięcie współczynnika zagęszczenia od 1,394 do 1,074. Początkowa zawartość suchej masy wynosiła 16,0% (nadawa), 23,4% (koncentrat), 0,5% (filtrat), a końcowa analogicznie: 24,9, 25,8 i 2,2%. Zawartość sacharozy zwiększała się od: 14,16% (nadawa), 21,50% (koncentrat), 0,29% (filtrat) do analogicznie: 21,92; 22,89 i 1,47%. Zawartość popiołu zwiększała się od: 0,52% (nadawa), 0,67% (koncentrat), 0,14% (filtrat), do analogicznie: 0,73, 0,78 i 0,39%. Czystość nadawy wynosiła 88,50–88,02%, koncentratu – zmniejszała się (91,86–88,71%), a filtratu – zwiększała się (58,53–66,72%). Zabarcenie zwiększało się od: 3970 IU (nadawa), 4983 IU (koncentrat), 100 IU (filtrat), do analogicznie: 5737, 6243 i 510 IU. pH filtratów było o 0,2 jednostki większe niż pH soku i koncentratów i wynosiło 8,8.

Kolejny proces nanofiltracji przeprowadzono podobnie jak poprzednie, pod ciśnieniem 3,0 MPa, ale strumień koncentratu ustalono na 80 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, wyniki przedstawiono w tabeli 15. Wykorzystano sok „I” o zawartości: suchej masy – 16,0%, sacharozy – 14,61%, popiołu – 0,47%, którego czystość wynosiła 91,31%, pH – 8,8 i zabarwienie – 2722 IU. Otrzymywany w tych warunkach strumień filtratu zmniejszał się od 37,3 do 7,2 dm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, a współczynnik zagęszczenia od 1,466 do 1,090. Zawartość suchej masy zwiększała się: w nadawie (16,0–26,4%), koncentracie (23,0–26,9%) i filtracie (0,7–2,8%), podobnie jak zawartość sacharozy: w nadawie (14,61–23,99%), koncentracie (21,33–24,52%) i filtracie (0,34–1,76%) i popiołu: w nadawie (0,47–0,57%), koncentracie (0,55–0,58%) i filtracie (0,24–0,36%). Czystość nadawy wykazała nieznaczny trend malejący (91,31–90,87%), koncentratu – zmniejszała się (92,74–91,15%), a filtratu – zwiększała się (48,57–62,86%). Zabarcenie nadawy (2722–4683 IU), koncentratu (4286–5025 IU) i filtratu (100–495 IU) – zwiększało się podczas prowadzenia procesu. pH filtratów wynosiło 8,9 i było o 0,1 jednostki większe niż pH soku i koncentratów.

Tabela 13  
Table 13

Parametry pracy układu ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k=149,7$  l h<sup>-1</sup>), podczas nanofiltracji soku G oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F)  
Working conditions of the processing unit ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k=149,7$  l h<sup>-1</sup>), during G juice nanofiltration and changes of feed (N), concentrate (K) and filtrate (F) features

Strumień filtratu Permeate flux [dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Współczynnik zagęszczenia Concentration factor	Zawartość suchej masy Dry matter content [%]			Zawartość sacharozы Sucrose content [%]			Czystość Purity [%]			pH			Zawartość popiołu Ash content [%]			Zabarwienie Colour [IU]		
		N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F
sok – juice		18,6			16,61			89,30			6,7			0,51			7058		
43,4	1,290	18,6	21,4	1,1	16,62	19,83	0,59	89,35	92,66	53,64	6,7	6,7	6,8	0,51	0,52	0,30	7058	7528	100
41,4	1,276	18,7	22,0	1,1	16,70	20,32	0,60	89,30	92,36	54,55	6,7	6,7	6,8	0,52	0,55	0,30	7427	9983	100
38,5	1,257	19,0	22,3	1,1	16,96	20,57	0,62	89,26	92,24	56,36	6,7	6,7	6,8	0,53	0,56	0,30	7603	10336	149
34,8	1,233	19,6	23,5	1,2	17,49	21,65	0,68	89,23	92,13	56,67	6,7	6,7	6,8	0,53	0,56	0,31	7862	10831	199
29,5	1,197	20,4	24,1	1,2	18,20	22,20	0,68	89,22	92,12	56,67	6,7	6,7	6,8	0,54	0,57	0,31	8389	11711	249
25,3	1,169	21,0	24,5	1,3	18,73	22,56	0,74	89,19	92,08	56,92	6,7	6,7	6,8	0,54	0,58	0,32	8644	11783	279
21,5	1,144	21,8	24,7	1,3	19,44	22,73	0,77	89,17	92,02	59,23	6,7	6,7	6,8	0,56	0,59	0,33	8891	12134	298
16,9	1,113	22,3	25,0	1,4	19,87	23,00	0,84	89,10	92,00	60,00	6,7	6,7	6,8	0,56	0,59	0,35	9147	12301	348
13,4	1,090	23,4	25,6	1,6	20,83	23,49	0,97	89,02	91,76	60,63	6,7	6,7	6,8	0,57	0,59	0,38	9469	12360	398
10,2	1,068	24,5	26,1	1,9	21,80	23,94	1,21	88,98	91,72	63,68	6,7	6,7	6,8	0,58	0,60	0,39	10605	12425	496
6,7	1,045	25,3	26,5	2,3	22,48	24,20	1,46	88,85	91,32	63,48	6,7	6,7	6,8	0,63	0,66	0,49	11382	12493	496

Tabela 14  
Table 14

Parametry pracy układu ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k = 153,5$  l h<sup>-1</sup>), podczas nanofiltracji soku H oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F)

Working conditions of the processing unit ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k = 153,5$  l h<sup>-1</sup>), during H juice nanofiltration and changes of feed (N), concentrate (K) and filtrate (F) features

Strumień filtratu Permeate flux [dm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Współczynnik zagęszczenia Concentration factor		Zawartość suchej masy Dry matter content [%]			Zawartość sacharozy Sucrose content [%]			Czystość Purity [%]			pH			Zawartość popiołu Ash content [%]			Zabarwienie Colour [IU]			
	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F
sok – juice																					
60,5	16,0	23,4	0,5	14,16	21,50	0,29	88,50	91,86	58,53	8,6	8,6	8,8	0,52	0,67	0,14	3970	4983	100			
58,6	17,2	23,7	0,7	15,22	21,74	0,41	88,46	91,75	58,95	8,6	8,6	8,8	0,54	0,69	0,20	4268	5100	100			
56,6	17,7	23,9	0,7	15,65	21,73	0,42	88,39	90,94	60,26	8,6	8,6	8,8	0,55	0,70	0,24	4370	5360	100			
45,9	18,6	24,0	0,9	16,44	21,78	0,54	88,37	90,76	60,50	8,6	8,6	8,8	0,58	0,71	0,26	4860	5476	160			
41,0	19,9	24,2	1,0	17,58	21,94	0,61	88,34	90,68	61,34	8,6	8,6	8,8	0,60	0,71	0,28	5031	5540	198			
34,0	21,1	24,6	1,1	18,64	22,26	0,69	88,35	90,49	62,98	8,6	8,6	8,8	0,62	0,73	0,30	5125	5568	228			
26,0	21,9	24,8	1,3	19,34	22,39	0,83	88,29	90,28	63,87	8,6	8,6	8,8	0,64	0,74	0,31	5262	5689	259			
22,2	22,5	25,1	1,4	19,86	22,60	0,90	88,26	90,02	64,51	8,6	8,6	8,8	0,64	0,75	0,32	5387	5870	298			
18,3	23,3	25,4	1,6	20,55	22,82	1,04	88,19	89,86	64,88	8,6	8,6	8,8	0,68	0,75	0,34	5499	6008	350			
14,2	24,2	25,6	1,9	21,33	22,87	1,24	88,13	89,32	65,34	8,6	8,6	8,8	0,70	0,76	0,36	5623	6187	418			
11,3	24,9	25,8	2,2	21,92	22,89	1,47	88,02	88,71	66,72	8,6	8,6	8,8	0,73	0,78	0,39	5737	6243	510			



Tabela 15  
Table 15

Parametry pracy układu ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k = 80,0$   $l\ h^{-1}$ ), podczas nanofiltracji soku I oraz zmiany niektórych cech nadawy (N), koncentratu (K) i filtratu (F)

Working conditions of the processing unit ( $p=3,0$  MPa,  $Q_k = 80$   $l\ h^{-1}$ ), during I juice nanofiltration and changes of feed (N), concentrate (K) and filtrate (F) features

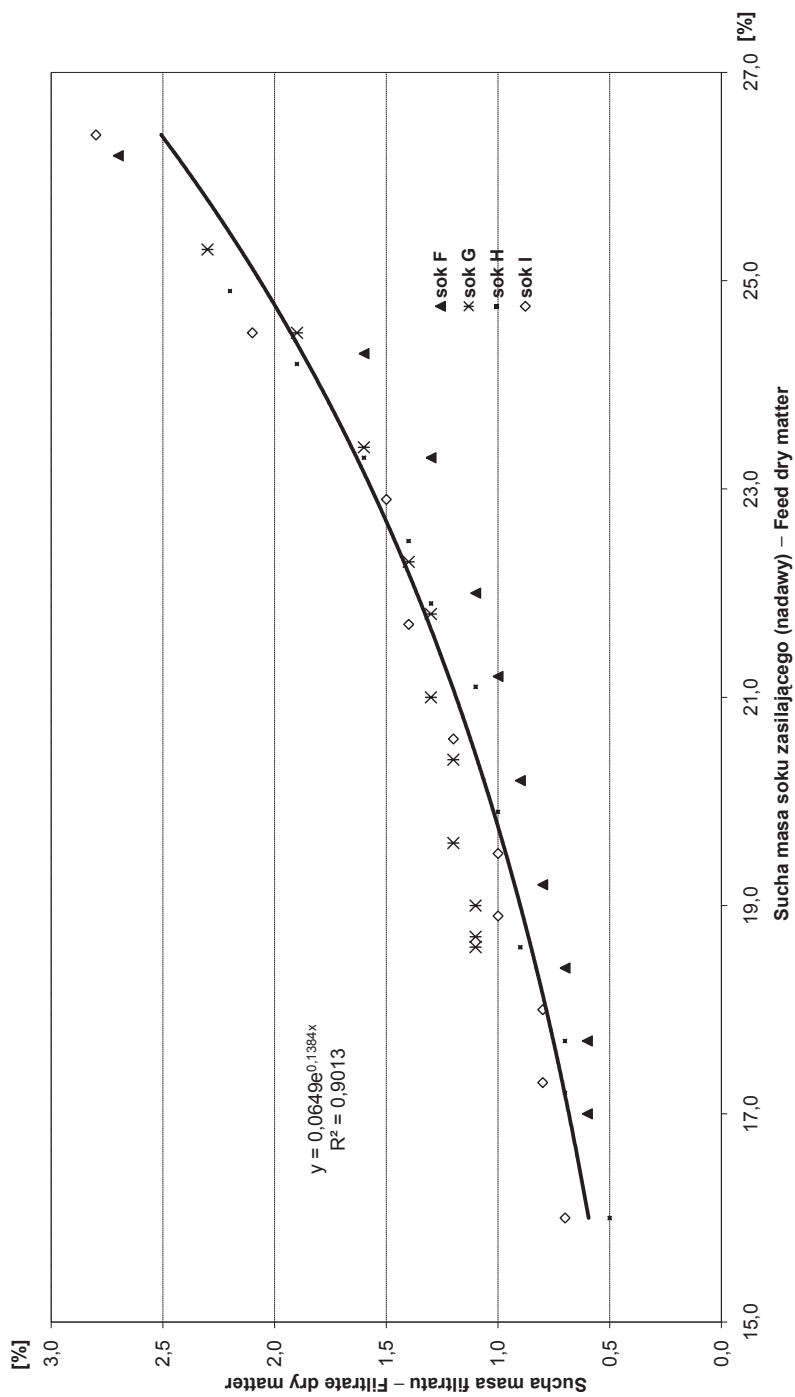
Strumień filtratu Permeate flux [ $dm^3\ h^{-1}$ ]	Współczynnik zagęszczenia Concentration factor	Zawartość suchej masy Dry matter content [%]			Zawartość sacharozы Sucrose content [%]			Czystość Purity [%]			pH			Zawartość popiołu Ash content [%]			Zabarwienie Colour [IU]		
		N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F	N	K	F
sok – juice		16,0			14,61			91,31			8,8			0,47			2722		
37,3	1,466	16,0	23,0	0,7	14,61	21,33	0,34	91,31	92,74	48,57	8,8	8,8	8,9	0,47	0,55	0,24	2722	4286	100
36,7	1,459	17,3	23,2	0,8	15,79	21,51	0,43	91,27	92,72	53,75	8,8	8,8	8,9	0,48	0,55	0,24	3268	4372	150
35,0	1,438	18,0	23,4	0,8	16,42	21,63	0,45	91,22	92,44	56,25	8,8	8,8	8,9	0,49	0,56	0,24	3445	4461	199
31,7	1,396	18,9	23,7	1,0	17,23	21,88	0,57	91,16	92,32	57,00	8,8	8,8	8,9	0,49	0,56	0,25	3617	4547	249
27,8	1,348	19,5	24,2	1,0	17,77	22,31	0,58	91,13	92,19	58,00	8,8	8,8	8,9	0,50	0,57	0,25	3886	4628	269
23,8	1,298	20,6	24,6	1,2	18,77	22,63	0,70	91,12	91,99	58,33	8,8	8,8	8,9	0,52	0,57	0,28	4053	4711	299
19,0	1,238	21,7	24,8	1,4	19,75	22,73	0,82	91,01	91,65	58,57	8,8	8,8	8,9	0,54	0,57	0,29	4127	4798	328
15,0	1,188	22,9	25,7	1,5	20,84	23,55	0,88	91,00	91,63	58,67	8,8	8,8	8,9	0,55	0,58	0,32	4288	4870	348
9,9	1,124	24,5	26,3	2,1	22,28	24,02	1,31	90,94	91,33	62,38	8,8	8,8	8,9	0,56	0,58	0,35	4441	4947	397
7,2	1,090	26,4	26,9	2,8	23,99	24,52	1,76	90,87	91,15	62,86	8,8	8,8	8,9	0,57	0,58	0,36	4683	5025	495

Na podstawie wyników otrzymanych podczas zagęszczania soków F, G, H, I wyznaczono zależność zawartości suchej masy w filtratach od zawartości suchej masy w soku zasilającym (nadawie). Zależności te przedstawiono na rysunku 4. Minimalna zawartość suchej substancji w filtratach wynosiła 0,5–0,7%. Takie wartości otrzymano na początku zagęszczania soków H i I charakteryzujących się niską zawartością suchej substancji – 16,0%. Prowadzenie procesu w układzie otwartym, czyli zawracanie do zbiornika tylko koncentratu, a wypuszczanie filtratu spowodowało wzrost zawartości suchej masy w soku zasilającym instalację. Jednocześnie zwiększała się zawartość suchej masy w otrzymywanych filtratach. Podczas zagęszczania zawartość suchej masy w filtratach zwiększała się szybciej niż zawartość suchej masy w soku zasilającym, zależność ta miała charakter krzywej wykładniczej. Początkowa zawartość suchej masy w filtratach wynosiła od 0,5% (sok H) do 1,1% (sok G). Szczególnie szybki wzrost zawartości suchej masy w filtratach występował pod koniec procesu, kiedy stężenie nadawy zbliżało się do stężenia koncentratu. W efekcie, zawartość suchej masy w filtratach wynosiła 2,7% (sok F), 2,3% (sok G), 2,2 (sok H) i 2,8% (sok I), a sacharozy odpowiednio: 1,83, 1,46, 1,47 i 1,76%.

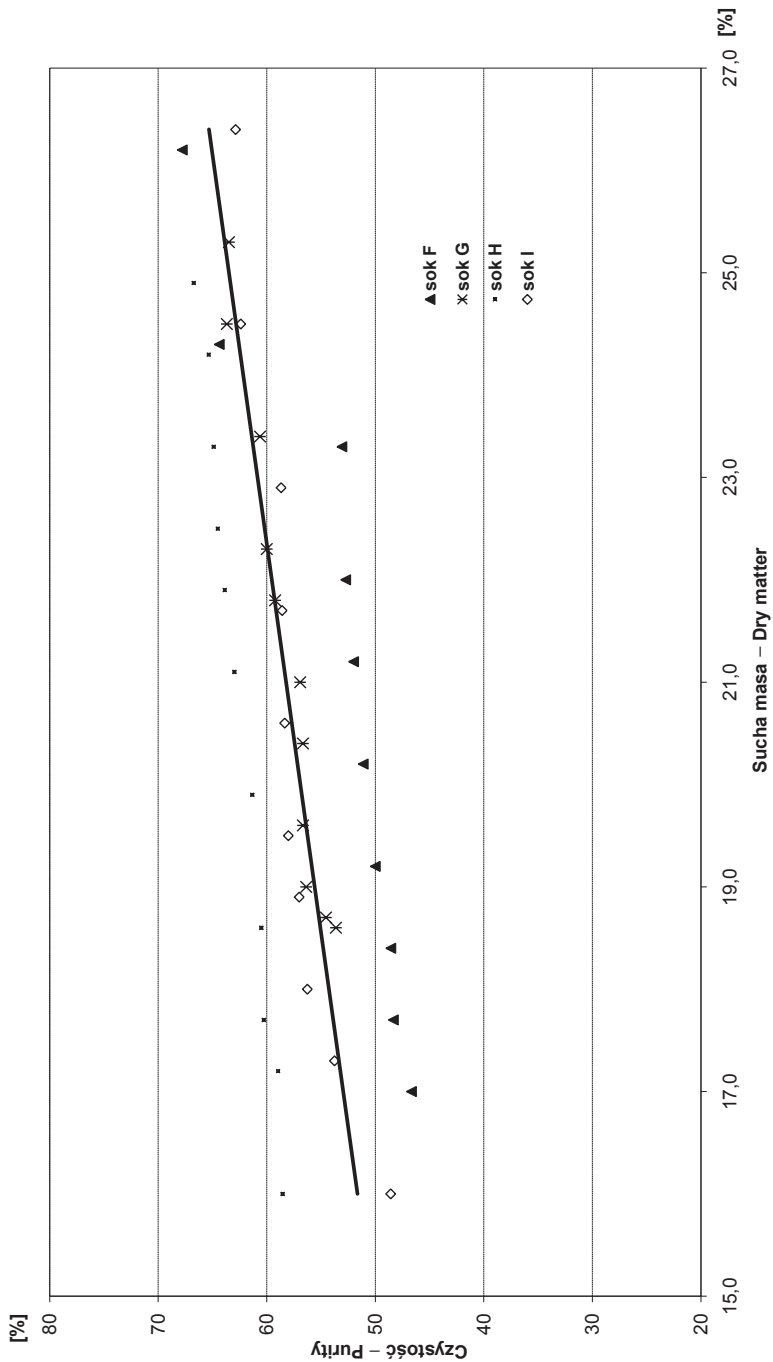
Wzrost stężenia nadawy spowodował także zwiększenie czystości otrzymywanych filtratów, co przedstawiono na rysunku 5. Czystość filtratu soku F zwiększała się od 46,67 do 67,78%, soku G – od 53,64 do 63,48%, soku H – od 58,63 do 66,72% i soku I – od 48,57 do 62,86%. Przebieg tej zależności był jednak prostoliniowy, w odróżnieniu od krzywej przedstawionej na rysunku 4.

Z porównania krzywych przedstawionych na rysunkach 4 i 5 wynika, że zwiększenie stężenia nadawy powodowało stosunkowo duży wzrost zawartości suchej masy w filtratach, ale strumień sacharozy przenikający przez membranę zwiększał się proporcjonalnie do strumienia niecukrów.

Strumienie filtratów otrzymywane podczas zagęszczania w obiegu otwartym – zmniejszały się. Proces nanofiltracji soków F, G, H prowadzono przy strumieniu koncentratu ustalonym na ok.  $150 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ . Początkowy strumień filtratu soku F wynosił  $57,1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ , soku G –  $42,4 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$  i soku H –  $60,5 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ . Wielkości strumieni filtratów tych soków były związane z zawartością w nich suchej masy. Największy, początkowy strumień filtratu otrzymano podczas zagęszczania soku H, który jednocześnie charakteryzował się najmniejszą zawartością suchej masy (16,0%), mniejszy – dla soku F (17,0% suchej masy) i najmniejszy dla soku G (18,6% suchej masy). Proces nanofiltracji soku I prowadzono przy znacznie mniejszym strumieniu koncentratu i stąd też wynika stosunkowo niewielki strumień filtratu tego soku, mimo iż charakteryzował się on zawartością suchej masy – 16,0%. Porównanie strumieni filtratów i współczynników zagęszczenia dwóch soków (H i I), w których zawartość suchej masy była taka sama (16,0%), zagęszczanych przy różnych, ustalonych strumieniach koncentratu, ponownie pokazuje, że im większą ilość wody próbuje się oddzielić, tym bardziej trzeba zwiększać powierzchnię membran. Strumień nadawy (koncentrat + filtrat) wynosił w przypadku soku H ok.  $210 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ , a soku I – ok.  $117 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ . Obliczone według wzorów 1–4 ilości oddzielonej wody wynosiły odpowiednio ok. 34 i 39%. Zwiększenie ilości oddzielonej wody o ok. 5% wymagałoby więc prawie dwukrotnego zwiększenia powierzchni czynnej membran.



Rys. 4. Zależność zawartości suchej masy w filtratach od zawartości suchej masy w soku zasilajacym  
 Fig. 4. Dry matter content of filtrates in dependence on dry matter content in feed



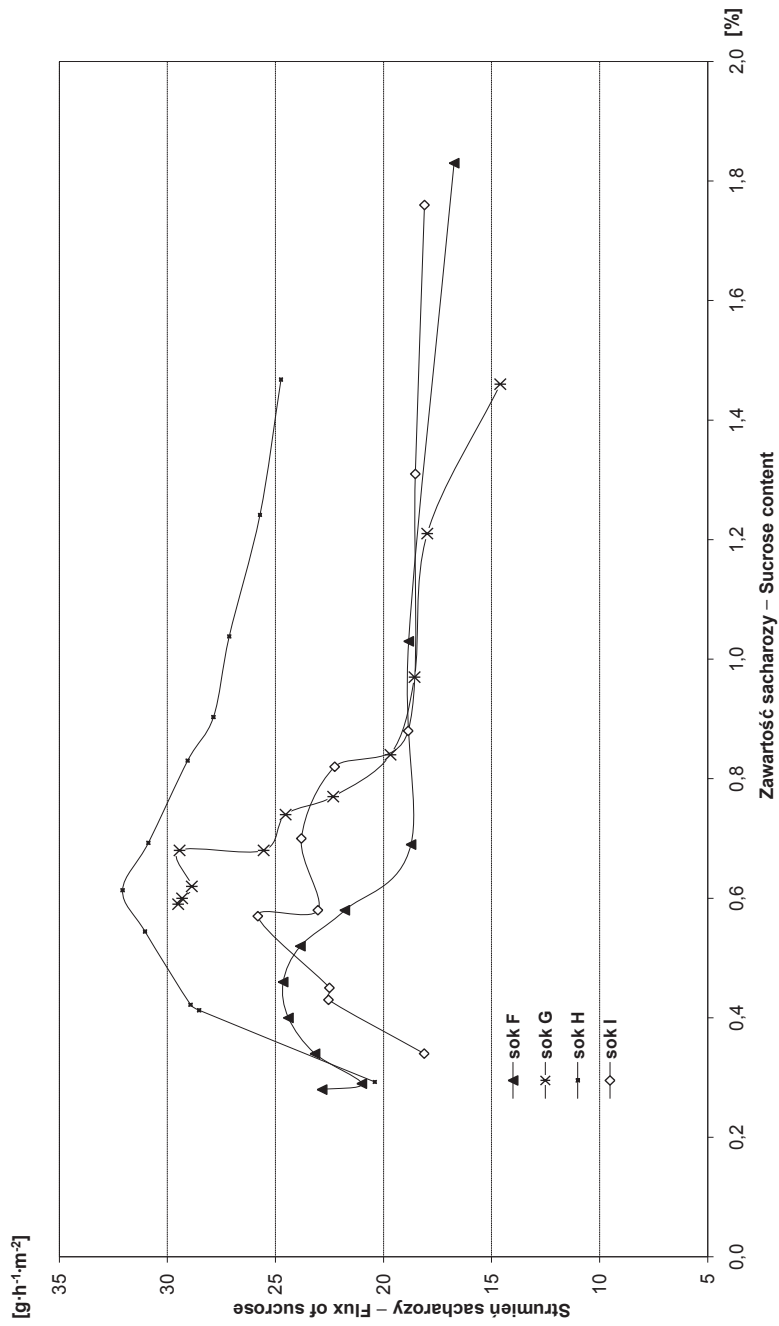
Rys. 5. Zależność czystości filtratów od zawartości suchej masy w soku zasilającym  
 Fig. 5. The purity of filtrates in dependence on dry matter content in feed

Straty sacharozy podczas zagęszczania metodą nanofiltracji są wypadkową następujących czynników: strumienia sacharozy przenikającego przez membranę oraz strumienia wody, co w efekcie decyduje o zawartości (stężeniu) sacharozy w filtracie. Na rysunku 6 przedstawiono zależność strumienia sacharozy przenikającego przez membranę od zawartości sacharozy w filtracie. Obliczenia wykonano, opierając się na wynikach otrzymanych podczas nanofiltracji soków F, G, H, I. Zawartość sacharozy w filtratach zwiększała się od ok. 0,3 do ok. 1,8%. Natomiast strumień masowy sacharozy przenikający przez membranę zmieniał się nierównomiernie. Początkowy i końcowy strumień sacharozy wynosił odpowiednio: 22,8–16,7 g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> (sok F), 29,5–14,6 g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> (sok G), 20,4–24,7 g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> (sok H) i 18,1–18,0 g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> (sok I). Najczęściej następowało początkowe zwiększenie strumienia sacharozy, a następnie jego zmniejszenie. Początkowe i końcowe wartości strumieni sacharozy były najczęściej podobne, natomiast wartości maksymalne były zbliżone do 32 g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. Maksymalne wartości strumienia sacharozy otrzymano, gdy zawartość sacharozy w filtratach wynosiła 0,5–0,7%.

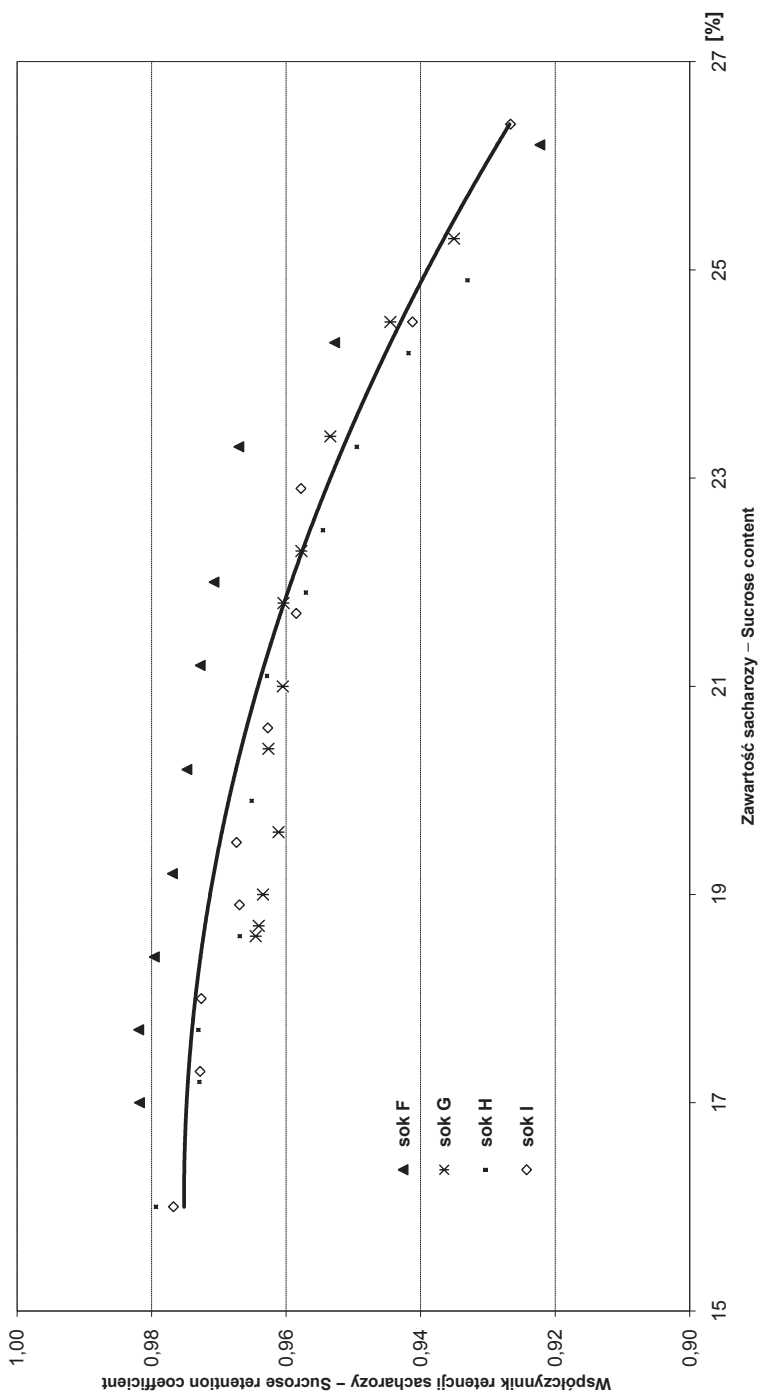
Strumień składnika przenikającego przez membranę jest bezpośrednio związany ze współczynnikiem retencji tej substancji, który często zależy jej od stężenia. Wpływ zawartości suchej substancji w soku zasilającym na wartości współczynnika retencji sacharozy obrazuje rysunek 7. Współczynniki retencji sacharozy obliczono na podstawie wyników otrzymanych podczas nanofiltracji soków F, G, H, I. Proces prowadzono w układzie otwartym (koncentrat zawracano, a filtrat wypuszczano z obiegu), w związku z czym zawartość suchej substancji w sokach zasilających instalację – stopniowo zwiększała się: od 17,0 do 26,2% (sok F), od 18,6 do 25,3% (sok G), od 16,0 do 24,9% (sok H) i od 16,0 do 26,9% (sok I). Na początku procesu, kiedy jeszcze nie uwidocznił się wpływ zawracanego koncentratu, współczynnik retencji sacharozy wynosił ok. 0,98. Minimalne wartości tego współczynnika zbliżały się do 0,92. W miarę wzrostu zawartości suchej substancji w nadawie – następowało zmniejszenie wartości współczynnika retencji sacharozy.

Na rysunku 8 przedstawiono wpływ zawartości suchej substancji w soku zasilającym na wartości współczynnika retencji popiołu rozpuszczalnego. Współczynniki retencji popiołu obliczono na podstawie wyników dotyczących nanofiltracji tych samych soków co na rysunku 7. Współczynniki retencji popiołu wynosiły: od 0,577 do 0,386 (sok F), od 0,434 do 0,222 (sok G), od 0,731 do 0,466 (sok H) i od 0,510, do 0,368 (sok I). Podobnie jak dla sacharozy zwiększenie zawartości suchej substancji w nadawie – spowodowało zmniejszenie wartości współczynnika retencji popiołu, początkowo wynosił on 0,50–0,73 i zmniejszał się do 0,22–0,37.

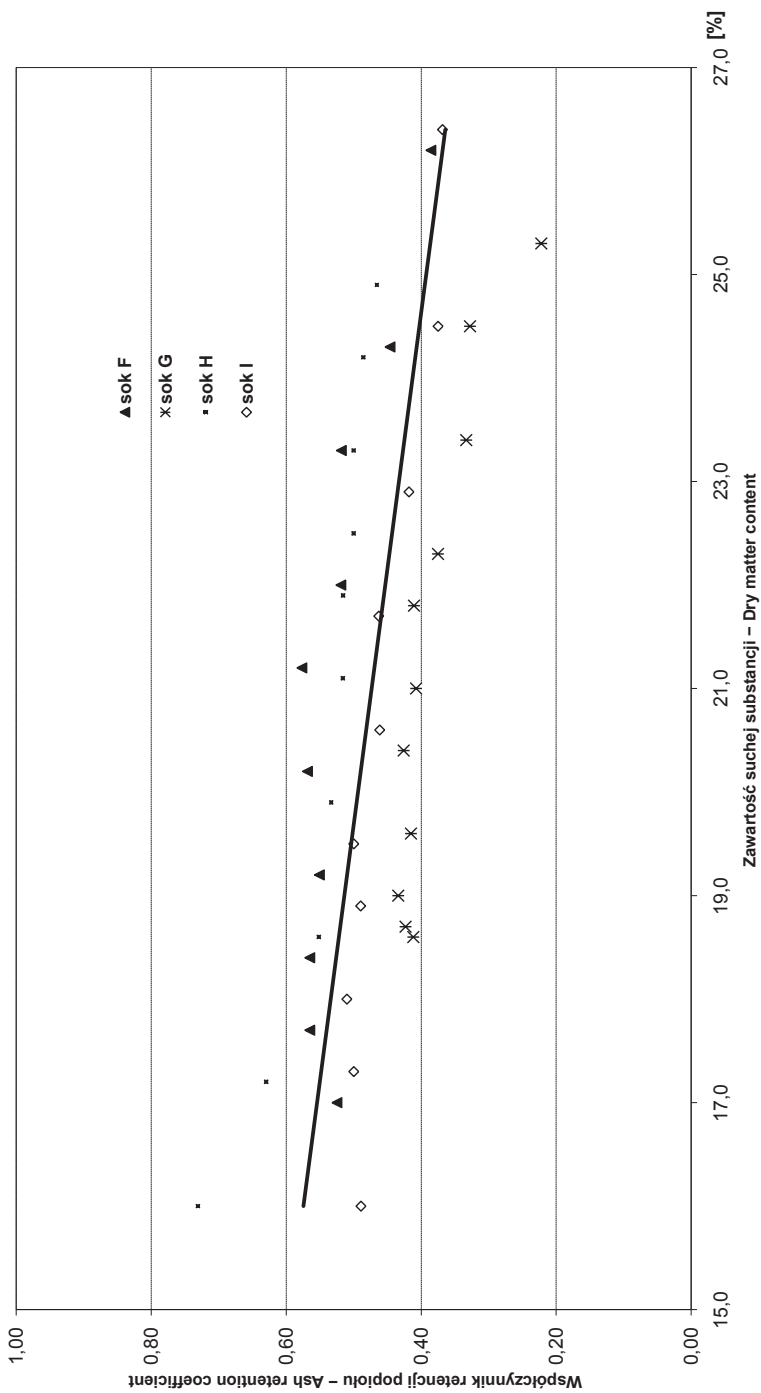
Zmniejszenie wydajności filtratu w wyniku foulingu po przeprowadzonych procesach nanofiltracji przedstawiono w tabeli 16. Otrzymane wartości osiągały wartość zwykle poniżej 20% (15,1–18,7%). Jedynie po nanofiltracji nietypowego soku G – fouling wyniósł 24,8%. Po filtracji membrana była płukana wodą do czasu, aż wynik pomiaru refraktometrycznego zawartości suchej masy w filtratach i koncentratach był niższy od 0,1 %. Następnie filtr płukano roztworem wodorotlenku sodu. Potem membranę płukano wodą destylowaną, aż pH filtratu i koncentratu wynosiło ok. 7,5 i przeprowadzono mycie membrany za pomocą roztworu kwasu cytrynowego, a po tej operacji filtr płukano wodą destylowaną do pH 4,5–5,0. Zastosowanie tej standardowej procedury mycia membrany (zał. 6), w każdym przypadku, spowodowało, że strumień wody destylowanej powracał do wartości wyjściowej.



Rys. 6. Zależność strumienia sacharozy przenikającego przez membranę od zawartości sacharozy w filtracie  
 Fig. 6. The flux of sucrose penetrating through the membrane in dependence on sucrose content in feeds



Rys. 7. Wpływ zawartości suchej substancji w soku zasilającym na wartości współczynników retencji sacharozy  
 Fig. 7. The influence of feed dry matter on the coefficient of sucrose retention



Rys. 8. Wpływ zawartości suchej substancji w soku zasilającym na wartości współczynników retencji popiołu rozpuszczalnego  
 Fig. 8. The influence of feed dry matter on the coefficient of soluble ash retention



Tabela 16  
Table 16

Zmniejszenie wydajności filtratu w wyniku foulingu, po przeprowadzonych procesach nanofiltracji  
Decreasing of filtrate efficient as an effect of fouling followed nanofiltration process

Sok Juice	Fouling [%]
E	15,1
F	17,5
G	24,8
H	16,6
I	18,7

Na podstawie przeprowadzonych badań można wstępnie oszacować powierzchnię membran niezbędną do zagęszczania soku w cukrowni. W tym celu niezbędne jest przyjęcie wstępnych założeń dotyczących ilości soku rzadkiego. Podstawowym czynnikiem jest oczywiście zdolność przerobowa cukrowni. Kolejnym parametrem jest tzw. „odciąg” soku, czyli ilość soku surowego odniesiona do ilości przerabianych korzeni. Zwykle wynosi 110–130%, a zależy głównie od typu ekstraktora i założonych strat cukru w wysłódkach. Przyjęto także upraszczające założenie, że zmiany ilości soku rzadkiego, w stosunku do soku surowego, związane z procesami oczyszczania (dodatek mleka wapniennego, wysłody itp.), są pomijalnie małe.

Strumień soku rzadkiego wynosi więc:

$$S_r = \frac{Z \cdot 1000 \cdot O}{24 \cdot 100} = 0,42 \cdot Z \cdot O \quad [\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (5)$$

gdzie:  $S_r$  – strumień soku rzadkiego [ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ],  
 $Z$  – zdolność przerobowa cukrowni [ $\text{t} \cdot \text{doba}^{-1}$ ],  
 $O$  – odciąg soku [%].

Z danych przedstawionych na rysunku 3 obliczono zależność pomiędzy strumieniem soku zasilającego a ilością wody, którą planuje się oddzielić metodą nanofiltracji, zamiast na wyparce:

$$S_N = -1,32 \cdot W + 68,34 \quad [\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (6)$$

gdzie:  $S_N$  – strumień soku zasilającego [ $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ],  
 $W$  – ilość wody oddzielona przez nanofiltrację, w stosunku do całkowitej ilości wody, którą należy odparować na wyparce [%],  $25 \leq W \leq 45$ .

Niezbędna czynna powierzchnia membran może być obliczona jako:

$$P = \frac{S_r \cdot d}{S_N} \quad [\text{m}^2] \quad (7)$$

gdzie:  $P$  – powierzchnia membran  $[\text{m}^2]$ ,  
 $S_r$  – strumień soku rzadkiego  $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$ ,  
 $S_N$  – strumień soku zasilającego  $[\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}]$ ,  
 $d$  – gęstość soku rzadkiego  $[\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}]$ .

Po podstawieniu równań 5 i 6 do 7 otrzymuje się wzór na niezbędną czynną powierzchnię membran, w zależności od zdolności przerobowej cukrowni, stosowanego „odciągu” soku i ilości wody, którą planuje się oddzielić metodą nanofiltracji – zamiast na wyparce:

$$P = \frac{0,42 \cdot Z \cdot O}{(-1,32 \cdot W + 68,34) \cdot d} \quad [\text{m}^2] \quad (8)$$

gdzie:  $Z$  – zdolność przerobowa cukrowni  $[\text{t} \cdot \text{doba}^{-1}]$ ,  
 $O$  – odciąg soku  $[\%]$ ,  
 $W$  – ilość wody oddzielona przez nanofiltrację, w stosunku do całkowitej ilości wody, którą należy odparować na wyparce  $[\%]$ ,  $25 \leq W \leq 45$ ,  
 $d$  – gęstość soku rzadkiego  $[\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}]$ .

W Polsce cukrownie które wykorzystują dyfuzor typu DDS 2000 (dyfuzor o nominalnej zdolności przerobowej 2000 ton korzeni w ciągu doby), przerabiają zwykle prawie o 50% więcej korzeni – czyli do 3000 ton w ciągu doby. W kampanii 2007/2008 takich zakładów było 5. Zakładając więc zdolność przerobową – 3000 ton na dobę, odciąg soku na średnim poziomie 120%, oddzielenie 1/3 (30%) wody poprzez nanofiltrację i gęstość soku rzadkiego  $1,063 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (zawartość suchej masy – 17%), otrzymuje się niezbędną czynną powierzchnię membran – 4950  $\text{m}^2$ . Zastosowany w badaniach moduł membranowy ma powierzchnię 7  $\text{m}^2$ , produkowane są również identyczne pod względem właściwości moduły o powierzchni 20  $\text{m}^2$ . Należałoby więc w takiej cukrowni zastosować 248 większych modułów. Odpowiednio, przy zdolności przerobowej 4000 ton korzeni na dobę (7 cukrowni w kampanii 2007/8) i identycznych, pozostałych parametrach – ilość modułów wynosi 330. Zwiększenie ilości oddzielonej wody do 40% wymagałoby znacznego zwiększenia ilości modułów – 458 (przerób 3000 ton w ciągu doby) lub 610 (przerób 4000 ton w ciągu doby).

## 5. Dyskusja nad wynikami

Do zagęszczania roztworów zawierających zarówno związki organiczne, jak i sole mineralne można stosować zarówno odwróconą osmozę (RO), jak i nanofiltrację (NF), przy czym, przy porównywalnych strumieniach, RO wymaga zastosowania znacznie większych ciśnień. Jest to bezpośrednio związane z zapotrzebowaniem na energię. Jednocześnie ciśnienie ma wpływ na stopień zatrzymania (współczynnik retencji) poszczególnych składników roztworu [Rautenbach 1996]. Na pierwszym etapie badań określono więc wpływ ciśnienia na wydajność procesu, a także na wartości współczynników retencji.

Zależność strumienia wody destylowanej od ciśnienia pozwala na charakterystykę membrany pod względem jej odporności na ciśnienie i ewentualnych zmian w strukturze membrany. Przeprowadzone pomiary wykazały prostoliniową zależność strumienia wody od ciśnienia, co świadczy o tym, że w badanym zakresie ciśnień (0–3 MPa) – nie występowały zjawiska puchnięcia czy zgniatania porów membrany ewentualnie płynięcia materiału, z którego wykonano membranę [Kołtuniewicz 1996]. Porównanie wielkości strumienia wody (w tych samych warunkach) przed i po przeprowadzonym procesie zagęszczania pozwala także na określenie foulingu membrany. Ponadto, na podstawie tych danych określano moment, kiedy można zakończyć proces mycia (regeneracji) membrany.

Czynnikiem ograniczającym wydajność NF może być ciśnienie osmotyczne lub lepkość. Rautenbach [1996] stwierdził, że w przypadku roztworów zawierających chlorek sodu, siarczan miedzi, glukozę lub sacharozę – o wydajności decyduje ciśnienie osmotyczne, lepkość roztworów ma duże znaczenie w przypadku takich substancji jak mleko, serwatka czy białko. Oprócz wydajności istotne jest, aby otrzymane koncentraty zawierały jak najwięcej suchej masy i sacharozy, co jest korzystne z punktu widzenia opłacalności procesu. Wzrost ciśnienia powodował zwiększenie wydajności procesu, zwiększała się także zawartość suchej masy i sacharozy w koncentraty, natomiast ich czystość nie zależała od ciśnienia.

Aby można było zastosować nanofiltrację do zagęszczania soków, musi być spełniony jeszcze jeden warunek. Filtraty otrzymane podczas NF powinny charakteryzować się jak najmniejszą zawartością sacharozy i czystością, która jest bezpośrednio związana z zawartością suchej masy. Wzrost ciśnienia powodował zwiększenie zawartości suchej masy i sacharozy w filtratach, jednocześnie nieznacznie zmniejszała się ich czystość. Przyczyną było to, że wraz ze wzrostem ciśnienia zwiększał się strumień sacharozy przechodzący przez membranę, jednak strumień niecukrów zwiększał się znacznie

bardziej. Podczas zagęszczania metodą nanofiltracji można więc było oddzielić część niecukrów. Zawartość sacharozy i czystość filtratów są istotnymi czynnikami ograniczającymi możliwości jego zagospodarowania. Aby uniknąć strat sacharozy, można otrzymany filtrat skierować do dyfuzora, traktując go jako uzupełnienie wody czystej i wody wysłodkowej. Nie powinien on jednak swoim składem odbiegać od wody poprosowej pochodzącej z wyżymania wysłodków, a więc zawierać maksymalnie 1,0–1,2% sacharozy, przy oczywiście jak najmniejszej czystości. Można wtedy skierować taki roztwór do dyfuzora, około 2 m od jego końca, zachowując, konieczną dla procesu dyfuzji, różnicę stężeń pomiędzy krajanką a otaczającym sokiem. Jako inne rozwiązanie proponowano co prawda powtórne zagęszczanie filtratu do ok. 14 °Bx [Koekoek i wsp. 1998], niemniej jednak, sami autorzy stwierdzili, że jest to rozwiązanie mocno dyskusyjne ze względu na zapotrzebowanie na energię i dodatkową powierzchnię membran niezbędną do zagęszczenia filtratu.

Oplącalność każdego procesu membranowego zależy w dużej mierze od selektywności membrany, czyli jej zdolności do zatrzymywania określonego składnika mieszaniny, wydajność procesu można regulować poprzez zwiększanie powierzchni membran lub siły napędowej (ograniczonej przez własności membrany) [Rautenbach 1996]. W przypadku soków cukrowniczych selektywność membrany charakteryzowana przez stopień zatrzymania czy współczynnik retencji powinna być jak największa dla sacharozy i w miarę możliwości jak najmniejsza dla pozostałych substancji. Dlatego też, na kolejnym etapie badań, określono współczynniki retencji sacharozy i niecukrów takich jak: glukoza, fruktoza, sól, potas i wapń. Analizie poddano 6 różnych soków, które charakteryzowały się dość zróżnicowanym składem chemicznym. Zawartość sacharozy w sokach wynosiła od 12,6 do 15,6%, a więc odzwierciedlała najczęściej spotykane stężenia w polskim przemyśle cukrowniczym [Dobrzycki 1973, 1984]. Obliczone współczynniki retencji sacharozy wynosiły od 0,921 do 0,941 (ciśnienie 2,5 MPa) i od 0,936 do 0,959 (ciśnienie 3,0 MPa). Oznacza to, że zastosowana membrana zatrzymywała od 92 do 96% sacharozy. Wzrost ciśnienia (z 2,5 do 3,0 MPa) spowodował zwiększenie wartości współczynników retencji sacharozy. W dostępnej literaturze brak jest wyników badań dotyczących zależności pomiędzy ciśnieniem a wartościami współczynników retencji poszczególnych składników soków cukrowniczych. Natomiast wyniki Geraldesa i wsp. [2001], którzy prowadzili badania nanofiltracji modelowych roztworów sacharozy (stężenia 7 i 14 g·l<sup>-1</sup>) i NaCl (stężenie 2 g·l<sup>-1</sup>) oraz Goulasa i wsp. [2002] (modelowe roztwory mono- i oligosacharydów), także wskazują na zwiększenie wartości współczynników retencji sacharozy wraz ze wzrostem ciśnienia procesu. Jest to zgodne z ogólną zależnością podawaną przez Rautenbacha [1996], który stwierdził, że dla obojętnych składników organicznych, stopień zatrzymania (współczynnik retencji) rośnie wraz ze zwiększaniem się transmembranowej różnicy ciśnień. Na tym etapie badań nie stwierdzono natomiast wyraźnej zależności pomiędzy wartościami współczynników retencji a stężeniem sacharozy. Wzrost stężenia powoduje najczęściej zmniejszenie wartości współczynnika retencji danej substancji [Goulas i wsp. 2002, Rautenbach 1996], jednak związek ten potwierdza się w przypadku roztworów modelowych. Natomiast roztwory o złożonym i zmiennym składzie, jak rzeczywiste soki cukrownicze, nie zawsze stosują się do ogólnych zależności. Na przykład, analiza wyników nanofiltracji roztworów modelowych, zawierających

tylko sacharozę i NaCl, pozwoliła na stwierdzenie, że współczynniki retencji sacharozy nie zależały od jej stężenia [Vellenga i Tragardth 1998]. Ponadto sacharoza w sokach cukrowniczych wchodzi w skomplikowane interakcje z kationem wapnia [Grabka 1990], co również może wpływać na współczynniki retencji tych składników soku. Największym stopniem zatrzymania sacharozy charakteryzują się membrany stosowane w RO – zwykle 100% [Rautenbach 1996], chociaż wyniki badań Madsena [1971] wskazują, że może on wynosić nawet tylko 90%. Membrany nanofiltracyjne zatrzymują sacharozę w mniejszym stopniu. Nie zawsze jednak autorzy decydują się na podanie tego parametru wprost. Koekoek i wsp. [1998] podawali tylko strumienie masowe sacharozy i wody, twierdząc jednocześnie, że strumień sacharozy w filtracji jest zbyt duży ( $1000\text{--}1500\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  lub  $200\text{--}400\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), proponując równoległe powtórna koncentrację filtratu. Biorąc pod uwagę podawany przez tych autorów skład soków, można oszacować, że współczynniki retencji sacharozy w cytowanym doświadczeniu wynosiły od 0,61 (membrana Toray 610) do 0,91 (membrana Stork WFNX). Tak wysokie wartości współczynników retencji, niestety, nie pozwoliły na bezpośrednie zastosowanie NF do zagęszczania soku oczyszczonego. Autorzy ci zaproponowali powtórne zagęszczanie otrzymanego filtratu, jednocześnie twierdząc, że ze względu na dodatkowe zapotrzebowanie na energię – jest to rozwiązanie dyskusyjne. Niemniej jednak, zastosowanie membrany Desal DL do zagęszczania roztworu o zawartości suchej masy 2% i czystości 60% pozwoliło na zatrzymanie ok. 95% sacharozy. W innych badaniach [Madaeni i Zereshki 2006] ograniczono się do podania wielkości strumieni masowych filtratów i zawartości w nich suchej masy: od 1 do 4%. Wyniki badań nanofiltracji za pomocą różnych membran, roztworów modelowych zawierających m.in. fruktozę, sacharozę i rafinozę wskazują, że współczynniki retencji sacharozy mogą wynosić od 0,45 do 0,99 [Goulas i wsp. 2002].

Zawartość glukozy (0,39–0,76%) i fruktozy (0,40–0,76%) w sokach – również mieściła się w granicach średnich podawanych w literaturze [Dobrzycki 1973, 1984], choć przy bardzo dobrej wartości technologicznej korzeni, starannie prowadzonych procesach ekstrakcji i oczyszczania soku można oczekiwać mniejszych ilości tych niecukrów. Współczynniki retencji glukozy i fruktozy wynosiły od ok. 0,4 do 0,5, a więc były znacznie mniejsze niż sacharozy, co wskazuje na możliwość częściowego usunięcia tych niecukrów z soku w czasie nanofiltracji. Jest to zjawisko bardzo pożądane, gdyż glukoza i fruktoza należą do „niecukrów szkodliwych”. Wartości współczynników retencji tych substancji wykazały, podobną do sacharozy, zależność od ciśnienia procesu, czyli zwiększanie się wraz ze wzrostem ciśnienia. W dostępnej literaturze brak jest danych dotyczących współczynników retencji glukozy czy fruktozy przy zagęszczaniu soków cukrowniczych metodą NF czy RO. Cytowani już Goulas i wsp. [2002] (roztwory modelowe mono- i oligosacharydów) stwierdzili, że współczynniki retencji fruktozy mogą wynosić od 0,10 do 0,78, w zależności od typu membrany i warunków procesu. Podobnie, jak w przypadku sacharozy nie zaobserwowano wpływu stężenia na wartości współczynników retencji glukozy czy fruktozy. Oprócz zróżnicowanego składu soków powodem był stosunkowo niewielki zakres stężeń tych substancji (0,4–0,8%). Przyczyną mogą też być interakcje pomiędzy jonami i obojętnymi składnikami soków. Zaobserwowano na przykład, że dodatek soli NaCl, CaCl<sub>2</sub> czy KCl do roztworu glukozy powoduje zmniejszenie współczynnika retencji glukozy [Bargeman i wsp. 2005].

Zawartość sodu (13,2–21,8 mg/100 g) i potasu (81,4–130,6 mg/100 g) w sokach była zbliżona do danych literaturowych [Dobrzycki 1984, Koekoek i wsp. 1998], może ona jednak zmieniać się w dość szerokich granicach i zależy przede wszystkim od ich zawartości w korzeniach, na co z kolei ma wpływ nawożenie i warunki klimatyczne uprawy buraka. Zawartość wapnia w analizowanych sokach wynosiła od 9,1 do 27,4 mg/100 g, była więc najbardziej zróżnicowana w porównaniu z innymi kationami. Praktycznie cała ilość soli wapniowych w soku rzadkim pochodzi z operacji defekacji, a minimalna ich zawartość w soku zależy od tego, czy uda się w procesie saturacji II doprowadzić do tzw. alkaliczności optymalnej. Duże znaczenie mają również: alkaliczność naturalna, potencjalna czy efektywna oraz czas i temperatura prowadzenia procesu saturacji II [Dobrzycki 1984]. Wartości współczynników retencji poszczególnych kationów były bardzo różne, sodu: 0,18–0,29, potasu: 0,48–0,60, wapnia 0,72–0,86. Wartość współczynnika retencji zwiększa się w kolejności  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  [Rautenbach 1996], a więc wyznaczone wartości spełniały ogólną zależność. Dotyczy ona jednak roztworów modelowych, zwykle składających się z jednego kationu i jednego anionu. Roztwory wieloskładnikowe często zachowują się inaczej, np. analiza roztworów poddanych nanofiltracji, zawierających kilka składników organicznych i nieorganicznych wykazała, że współczynniki retencji KCl i NaCl były jednakowe [Hilal i wsp. 2004]. Dodatek sacharozy do roztworu zawierającego tylko KCl miał wpływ na strumień soli przenikającej przez membranę [Fukuda i wsp. 2003]. Skład roztworów ma więc ogromny wpływ na wartości współczynników retencji poszczególnych składników. Warto podkreślić stosunkowo niewielką różnicę pomiędzy współczynnikami retencji potasu i wapnia. Najprawdopodobniej wynikała ona ze znacznej różnicy w zawartościach tych kationów w sokach. Zawartość potasu w sokach była 5–10 razy większa niż wapnia, a wzrost stężenia kationów powoduje najczęściej (zależy to także od składu roztworów) zwiększenie stopnia zatrzymania [Rautenbach 1996]. Specyfikacja firmowa membrany podaje, że stopień zatrzymania  $MgSO_4$  wynosi 99%, a NaCl – 55%, dane te dotyczą jednak roztworów jednoskładnikowych, o stężeniach 500 ppm, a proces prowadzono, stosując ciśnienie 0,34 MPa [zał. 3]. Podczas nanofiltracji soków cukrowniczych zastosowano prawie dziesięciokrotnie większe ciśnienia, stąd też zapewne wynikają mniejsze współczynniki retencji sodu i wapnia. Nie stwierdzono wyraźnej różnicy pomiędzy wartościami współczynników retencji otrzymanymi przy różnych ciśnieniach procesu. Kationy, zwłaszcza potasu i sodu, należą do najbardziej niepożądanych substancji w sokach cukrowniczych, ich szkodliwość polega głównie na zwiększaniu strat sacharozy w melasie [Dobrzycki 1984]. Dlatego też możliwość częściowego ich oddzielenia podczas nanofiltracji należy uznać za bardzo pozytywną.

Dość istotnym parametrem, z punktu widzenia ekonomiki procesu, jest stosunek wielkości strumienia filtratu do strumienia roztworu zasilającego – określany przez współczynnik zagęszczenia. Współczynnik ten, w pewnych zakresach, można zmieniać poprzez zmiany strumienia koncentratu. Przeprowadzono więc doświadczenia, w których zmniejszano stopniowo strumień roztworu zasilającego, zwiększając w ten sposób współczynnik zagęszczenia. Proces prowadzono w obiegu zamkniętym, stosując ciśnienia 2,5 i 3,0 MPa. Analizie poddano dwa soki (B i C) różniące się składem chemicznym i właściwościami. Skład chemiczny i właściwości soków były typowe dla soków rzadkich

otrzymywanych w polskich cukrowniach [Dobrzycki 1973, 1984]. Zwiększenie współczynnika zagęszczenia spowodowało zmniejszenie współczynników retencji sacharozy, zależność ta w badanym zakresie ciśnień i stężeń miała charakter prostoliniowy. Można zatem stwierdzić, że aby ograniczyć zawartość sacharozy w filtratach, warto prowadzić proces przy jak największych przepływach koncentratu.

Zawartość składników wchodzących w skład tzw. popiołu rozpuszczalnego w koncentratkach i filtratach zwiększała się w miarę zmniejszania współczynnika zagęszczenia. Mimo iż analizowane soki różniły się dość znacznie zawartością popiołu (0,44 i 0,37%), filtry z nich otrzymywane charakteryzowały się podobną zawartością tych składników. Zastosowanie różnych ciśnień nie spowodowało większych różnic w zawartościach popiołu w otrzymywanych koncentratkach i filtratach. Zawartość popiołu w filtratach (0,19–0,27%) była tylko ok. dwa razy mniejsza niż w koncentratkach (0,48–0,56%). Poprzez nanofiltrację można zatem oddzielić znaczną część niecukrów wchodzących w skład popiołu, co jest zjawiskiem bardzo pozytywnym. Zawracanie filtratu, zawierającego dość dużo składników mineralnych, do dyfuzora spowodowałoby, przynajmniej w początkowym okresie, zwiększenie ich ilości w układzie sok dyfuzyjny – sok oczyszczony. Proces ten zachodziłby jednak tylko do momentu wyrównania się stężeń poszczególnych składników popiołu pomiędzy sokiem komórkowym (krajanka) i otaczającym sokiem dyfuzyjnym. Proces dyfuzji zachodzi nie tylko w kierunku krajanka → otaczający sok. Może również zachodzić w kierunku odwrotnym, kiedy stężenie substancji w soku będzie większe niż w krajance [Dobrzycki 1973]. Wówczas część niecukrów pozostanie w wysłodkach – nie zwiększając w sposób ciągły ich ilości w soku dyfuzyjnym. Potwierdza to doświadczenie, w którym NaCl dodano do wody zasilającej dyfuzor, w efekcie większość soli opuściła ekstraktor razem z wysłodkami [Dobrzycki 1984].

Zwiększenie współczynnika zagęszczenia spowodowało wzrost zabarwienia koncentratów i filtratów. Koncentraty otrzymywane przy zastosowaniu ciśnienia 2,5 MPa charakteryzowały się mniejszym zabarwieniem niż otrzymywane przy zastosowaniu ciśnienia 3,0 MPa, co oczywiście wynika z mniejszej zawartości suchej masy w tych koncentratkach. Natomiast zabarwienie filtratów otrzymywanych przy podobnych współczynnikach zagęszczenia – było zbliżone, niezależnie od ciśnienia procesu. Większość substancji barwnych znajdujących się w soku oczyszczonym ma masy cząsteczkowe znacznie większe niż sacharoza [Gyura i wsp. 2002], pozostawały więc w koncentratkach.

Bardzo ciekawym zjawiskiem, które nie było dotąd opisywane w dostępnej literaturze, jest różnica pH koncentratów (takie jak soku zasilającego) i filtratów. Różnica ta wynosiła 0,1 (większość soków) lub 0,2 – sok B i sok G. Prawdopodobną przyczyną jest efekt Donnana, który występuje w roztworach zawierających jedno- i wielowartościowe aniony. W prostym przypadku jednego kationu (sód) i dwóch anionów (chlorkowy i siarczanowy) może wystąpić sytuacja, kiedy wraz z dodatkiem siarczanu sodu stopień zatrzymania jonu chlorkowego zmniejsza się i może nawet przyjmować wartości ujemne, co oznacza, że jego stężenie w filtracie jest większe niż w roztworze zasilającym [Rautenbach 1996]. W sokach cukrowniczych anion chlorkowy jest tylko jednym z wielu występujących (pozostałe to siarczanowy, węglanowy, fosforowy oraz aniony kwasów organicznych – mniej więcej tyle samo co nieorganicznych) [Dobrzycki 1984].



Natomiast kationy to przede wszystkim potas i sód, zaś zawartość wapnia powinna być jak najmniejsza i w pewnym uproszczeniu zależy od sposobu prowadzenia procesów oczyszczania soku (szczególnie saturacji II) oraz składu korzeni [Dobrzycki 1984]. Podczas nanofiltracji stopień zatrzymania anionów rośnie w kolejności:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  [Rautenbach 1996]. W soku rzadkim jest więc dość dużo, stosunkowo łatwo permeujących kationów sodu i potasu, a znacznie mniej – podobnie łatwo permeujących anionów. Stąd też najprawdopodobniej wynikają różnice w pH koncentratów i filtratów. Skomplikowany skład chemiczny soków cukrowniczych i wzajemne oddziaływania kationów, anionów i obojętnych składników organicznych są prawdopodobnie także przyczyną różnych, nie zawsze dokładnie zgodnych z wynikami dotyczącymi roztworów modelowych, wartości współczynników retencji.

Jednym z czynników, który może wpływać na wydajność procesów membranowych, jest polaryzacja stężeniowa. Zjawisko to polega na tworzeniu się, w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, warstwy roztworu, w której stężenie substancji zatrzymywanych przez membranę jest większe niż w roztworze zasilającym. Jeżeli substancja transportowana wraz ze strumieniem rozpuszczalnika do powierzchni membrany jest przez nią w dużym stopniu zatrzymywana, wówczas wzrost stężenia powoduje dyfuzję wsteczną do roztworu zasilającego. Powstaje wtedy trwały profil stężenia składników rozpuszczonych w roztworze zasilającym, zwiększający się w kierunku od roztworu do powierzchni membrany. Związany z tym wzrost ciśnienia osmotycznego po stronie zasilania powoduje zmniejszenie siły napędowej procesu, jaką jest ciśnienie transmembranowe [Majewska-Nowak 2002]. Zwiększające się stężenie wpływa również na wzrost lepkości roztworu w warstwie przymembranowej, co także zmniejsza wydajność procesu [Kołtuniewicz 1996]. W zależności od właściwości substancji rozpuszczonej może tworzyć się warstwa żelowa (po przekroczeniu określonego stężenia), a nawet gdy rozpuszczalność składnika jest stosunkowo niewielka – po jej przekroczeniu, na powierzchni membrany mogą wytrącać się osady [Majewska-Nowak 2002]. Ponadto stopień zatrzymania (współczynnik retencji) składników organicznych zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia roztworu zasilającego [Rautenbach 1996], co prowadzi do zwiększenia się ich stężenia w filtracie, a więc strat substancji zateżanej. Polaryzacja stężeniowa zwykle jest związana z szybkością przepływu roztworu wzdłuż membrany [Kołtuniewicz 1996]. Proces nanofiltracji soków D i E prowadzono przy stałym ciśnieniu. Zmniejszono natomiast przepływ koncentratu, uzyskując zwiększenie współczynnika zagęszczenia. Spowodowało to zmniejszenie średniej prędkości przepływu cieczy wzdłuż membrany i tym samym – prędkości ścinania. Można więc przypuszczać, że zwiększenie zawartości sacharozy w filtratach było także efektem wzrostu jej stężenia w warstwie przymembranowej. Wyraźnie widać, że strumień sacharozy przenikający przez membranę zwiększał się bardziej niż strumień niecukrów, co wynika ze zwiększającej się czystości filtratów. Dobrze ilustruje to także zależność współczynników retencji sacharozy od współczynnika zagęszczenia soku. Wartości współczynników retencji sacharozy zmniejszyły się wraz ze wzrostem współczynnika zagęszczenia od 0,983 do 0,962 (sok D) i od 0,988 do 0,971 (sok E). Różnice, najprawdopodobniej, były spowodowane większą zawartością sacharozy i czystością soku E. Zarówno koncentrat, jak i filtrat zawracano do zbiornika soku zasilającego, więc zawartość suchej masy i sacharozy w soku zasilającym instalację, praktycznie, nie



powinna się zmieniać. Widoczne było jednak niewielkie, ale stałe zmniejszenie zawartości sacharozy w soku zasilającym, co można wyjaśnić jej gromadzeniem się w instalacji właśnie w warstwie przymembranowej. W związku z tym można przypuszczać, że to właśnie polaryzacja stężeniowa jest zjawiskiem częściowo odpowiedzialnym za wzrost zawartości sacharozy i czystości filtratów przy zmniejszaniu strumienia koncentratu i zwiększającym się współczynnikiem zagęszczenia soku. Spośród kilku autorów zajmujących się nanofiltracją soków cukrowniczych – tylko Djuric i wsp. [2004b] analizując wpływ różnych czynników na właściwości filtratów, uwzględnili szybkość ścinania. Stwierdzili jednak, że prędkość ścinania powinna być utrzymywana na najmniejszym z analizowanych poziomach. W publikacjach dotyczących ogólnych zasad prowadzenia procesów membranowych [Kołtuniewicz 1996, Rautenbach 1996], a zwłaszcza tych, w których autorzy zajmowali się przede wszystkim analizą polaryzacji stężeniowej [Bian i wsp. 2000, Geraldles i wsp. 2004, Goulas i wsp. 2002] – stwierdzono, że im większa jest szybkość ścinania, tym bardziej można zredukować zjawisko polaryzacji stężeniowej. W związku z tym wniosek przedstawiony w publikacji [Djuric i wsp. 2004b] należy uznać za mocno dyskusyjny.

Analiza przytoczonych wyników badań pozwala na stwierdzenie, że biorąc pod uwagę wydajność procesu, optymalne jest stosowanie jak największego ciśnienia (w tym przypadku 3 MPa), można wówczas uzyskać największy strumień filtratu, jednocześnie zagęszczając sok do maksymalnej zawartości suchej masy. Czynnikiem ograniczającym zastosowanie jeszcze większych ciśnień są właściwości membrany, szczególnie jej warstwy nośnej. Większość jednak membran do nanofiltracji projektowana jest tak, aby pracować w zakresie ciśnień do 3 MPa. Większe ciśnienia stosowane są w procesie RO, co jednak powoduje znacznie większe zużycie energii elektrycznej. Ponadto, mimo zwiększenia siły napędowej procesu, w wyniku zastosowania membran RO otrzymuje się znacznie mniejsze strumienie, co jest bezpośrednio związane z budową membran. Głównym celem procesu zagęszczania soku, z zastosowaniem technik membranowych, jest oczywiście oddzielenie jak największych ilości wody, co częściowo charakteryzują wartości współczynnika zagęszczenia, które w pewnym stopniu można zmieniać poprzez zmiany strumienia soku zasilającego instalację.

Zmniejszanie strumienia soku zasilającego umożliwiło, co prawda, zwiększenie wartości współczynnika zagęszczenia (ilości oddzielonej wody), ale spowodowało także zjawiska niekorzystne. Polegały one na zwiększeniu zawartości sacharozy i czystości filtratów. Wpływ zawartości suchej masy w soku na cechy otrzymywanych filtratów i koncentratów był niejednoznaczny. Kolejne doświadczenia przeprowadzono więc, zawracając koncentrat do zbiornika soku zasilającego. Zawartość suchej masy w soku zwiększała się wówczas w sposób ciągły, do wartości maksymalnej, możliwej do uzyskania w danych warunkach.

Procesowi nanofiltracji poddano 4 soki, z których trzy (F, H, I) charakteryzowały się przeciętnym dla polskich cukrowni składem chemicznym i właściwościami [Dobrzycki 1973, 1984, Žero i wsp. 2003]. Sok G cechował się niskim pH (6,7) i dużym zabarwieniem (7058 IU). Z informacji uzyskanych w cukrowni wynika, że przyczyną było przetrzymanie soku na stacjach oczyszczania, włącznie z saturacją II, co spowodowało przyrost zabarwienia, a przesaturowanie – spadek pH. Możliwość poddania analizie

soku o nietypowych parametrach należy uznać za bardzo korzystną, gdyż w warunkach kampanii cukrowniczej zdarza się, że do przerobu kierowane są korzenie o gorszej jakości, czasem też, ze względu na awarie, proces produkcyjny musi być zahamowany lub nawet całkiem zatrzymany. Soki wówczas przerabiane odbiegają znacznie swym składem od przeciętnych i warto przeanalizować, w jaki sposób może to wpłynąć na proces zagęszczania metodą nanofiltracji.

Zawracanie koncentratu do zbiornika soku zasilającego powodowało zwiększenie zawartości suchej masy i sacharozy w nadawie. Wzrost stężenia soku zasilającego był równoznaczny ze zwiększeniem jego ciśnienia osmotycznego, które zależy od liczby (stężenia) cząstek rozpuszczonych, niezależnie od tego czy występują w postaci cząsteczek, jak np. sacharoza, czy w postaci jonów, jak np. składniki popiołu rozpuszczalnego. Ciśnienie to w coraz większym stopniu równoważyło siłę napędową procesu, jaką jest ciśnienie wytwarzane przez pompę podającą sok rzadki. Sacharoza stanowi ponad 90% wszystkich substancji rozpuszczonych w soku, jest więc oczywiście składnikiem, którego ilość najbardziej wpływa na ciśnienie osmotyczne roztworu. Pozostałe składniki, spośród których część (ok. 0,5%) stanowią składniki popiołu, a więc głównie niskocząsteczkowe sole sodu i potasu występujące w formie jonowej, także zwiększają ciśnienie osmotyczne. Roztwór sacharozy o stężeniu 25%, w temp. (30°C) charakteryzuje się ciśnieniem osmotycznym – 2,76 MPa [Cheryan 1998]. Ciśnienie pod jakim podawany był sok zasilający, wynosiło 3,0 MPa. Różnica tych ciśnień, czyli siła napędowa procesu zmniejszała się więc stopniowo prawie do zera (przy założeniu pomijalnie małego ciśnienia osmotycznego filtratu i równie niewielkich strat ciśnienia w instalacji). Przy dostatecznie długim czasie trwania procesu nastąpiłoby praktycznie wyrównanie stężeń soku zasilającego i koncentratu, a stężenie to powinno, w przybliżeniu, odpowiadać ciśnieniu osmotycznemu roztworu wynoszącemu 3,0 MPa. Strumień wody przenikającej przez membranę, a więc i strumień filtratu zmniejszyłyby się wówczas do zera.

Obliczanie ilości konkretnych substancji przenikających przez membranę, czyli tzw. strumieni cząstkowych i wyrażanie ich w jednostkach masy odniesionych do powierzchni i czasu ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  lub  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) jest dość często stosowane w literaturze do tworzenia modeli transportu masy przez membranę [Rautenbach 1996]. Natomiast, przedstawienie tylko strumieni cząstkowych nie umożliwia pełnej charakterystyki procesu i może prowadzić czasem do niejednoznacznych wniosków. Przykładem jest publikacja Koekoeka i wsp. [1998], w której praktycznie wszystkie wyniki przedstawione są w postaci strumieni masowych (wody, sacharozy i niecukrów) w odniesieniu do powierzchni membrany i czasu. Z danych przedstawionych w tej publikacji wynika, że na przykład zwiększenie suchej masy nadawy z 2 do 13%, spowodowało zwiększenie strumienia sacharozy od ok. 10 do 60  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , przy jednoczesnym zmniejszeniu strumienia wody z 22 do 12  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Pozostałe zależności, jak wpływ temperatury, także zaprezentowano w postaci strumieni masowych. Na podstawie tak przedstawionych wyników trudno jest określić, czy straty sacharozy w filtratach są akceptowalne i czy pozwalają na ewentualne zagospodarowanie filtratu. Podstawą do określenia przydatności membrany nanofiltracyjnej do zagęszczania soku oczyszczonego jest przede wszystkim stężenie sacharozy w filtracie ewentualnie również jego czystość oraz wydajność procesu, czyli koszt niezbędnej powierzchni membran. Natomiast strumień sacharozy przenikający przez membranę jest

wypadkową dwóch parametrów: strumienia filtratu i stężenia sacharozy. Założenie minimalizacji tylko strumienia sacharozy może prowadzić do niekoniecznie prawdziwych wniosków. Aby to zilustrować, obliczono zależność strumienia sacharozy przenikającego przez membranę od zawartości sacharozy w filtracie. Strumień ten wynosił od 15 do 32 g m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>. Ze względu na dość szybko zmniejszający się strumień filtratu, mimo zwiększania się w nim stężenia sacharozy, jej strumień pod koniec procesu – zmniejszał się. W trzech przypadkach strumień sacharozy przenikający przez membranę był mniejszy, przy kilkakrotnie większym jej stężeniu w filtracie. Gdyby brać pod uwagę tylko strumień sacharozy, można by przyjąć, że warto prowadzić proces przy stężeniu sacharozy w filtracie nawet ok. 2%, co oczywiście nie jest prawdą. Wynika z tego, że tzw. straty sacharozy w filtracie nie zależą bezpośrednio i tylko od strumienia sacharozy przenikającego przez membranę.

Duży wpływ na opłacalność procesu ma selektywność membrany charakteryzowana przez współczynnik retencji substancji zatażanej [Rautenbach 1996]. Wartości współczynników retencji sacharozy otrzymywane na początku procesu, a więc praktycznie bez wpływu zawracanego koncentratu, były zbliżone do 0,98 (soki F, H, I), nieco niższą (0,965) wartość otrzymano podczas nanofiltracji nietypowego soku G. Skład chemiczny i właściwości soków mogą więc wpływać na wartości współczynników retencji sacharozy. W dostępnej literaturze brak jest wyników badań dotyczących współczynników retencji sacharozy podczas nanofiltracji soków cukrowiczych, mimo iż jest to jeden z najistotniejszych parametrów decydujących o możliwości zastosowania tego procesu w praktyce. Jedyne Hinkova i wsp. [2002] prowadząc badania z wykorzystaniem rozcieńczonego koncentratu soku dyfuzyjnego, określili szacunkowo współczynnik retencji sacharozy na ok. 50% (retencję niecukrów oszacowali na 15–30%). Z ogólnych zależności przedstawianych w literaturze podręcznikowej [Rautenbach 1996], wynika że współczynnik retencji obojętnej substancji organicznych zmniejsza się wraz ze wzrostem ich stężenia. Podczas nanofiltracji każdego z soków współczynniki retencji sacharozy zmniejszały się – ze wzrostem stężenia nadawy, a więc spełniały tę zależność. Roztwory zawierające różne substancje, organiczne i nieorganiczne, nie zawsze jednak stosują się do ogólnych zależności. Vellenga i Tragardh [1998] przeprowadzili nanofiltrację roztworów zawierających sacharozę (0–80 g dm<sup>-3</sup>) i NaCl (0–4 g dm<sup>-3</sup>). Stwierdzili, że współczynniki retencji sacharozy nie zależały od jej stężenia, dodatek soli nie wpływał na retencję sacharozy, ale dodatek sacharozy wpływał na retencję soli. Biorąc pod uwagę współczynniki retencji sacharozy, obliczone przy takich samych stężeniach nadawy, dla różnych soków (E, F, G, H), z których każdy charakteryzował się inną zawartością suchej masy i sacharozy, można stwierdzić, że skład i ilość niecukrów w soku ma wpływ na wartości współczynników retencji sacharozy.

Zawartość składników popiołu rozpuszczalnego w sokach zasilających zwiększała się, ponieważ koncentrat zawracano do zbiornika soku. Jednocześnie ze wzrostem stężenia popiołu w nadawie – zwiększała się jego zawartość w koncentraty i filtratach. Otrzymywane wartości były jednak różne dla różnych soków. W dostępnej literaturze brak jest wyników badań dotyczących zawartości składników popiołu rozpuszczalnego w sokach cukrowiczych poddanych nanofiltracji. Biorąc pod uwagę wyznaczone współczynniki retencji kationów oraz ogólne zależności przedstawione w literaturze podręcz-

nikowej [Rautenbach 1996], można stwierdzić, że duży wpływ na zawartość popiołu w filtratach ma skład chemiczny soku i proporcje pomiędzy jonami łatwo i trudno przenikającymi przez membranę. Obliczenie współczynników retencji, czyli zależności pomiędzy stężeniem danego składnika w nadawie i filtracie, umożliwia porównanie różnych soków. Mimo podobnej zawartości popiołu współczynniki retencji wyznaczone w czasie nanofiltracji soku G były większe niż pozostałych soków. Sok ten pozostawał zbyt długo na stacjach oczyszczania soku, o czym świadczy m.in. zawartość suchej masy i pH. Przesaturowanie soku (pH – 6,7) powoduje zwiększenie zawartości w nim rozpuszczalnych soli wapniowych – wodorowęglanów [Dobrzycki 1984]. Wapń jest jednym z najtrudniej permeujących przez membranę kationów [Rautenbach 1996]. Najprawdopodobniej stąd też wynikają mniejsze współczynniki retencji popiołu rozpuszczalnego w czasie nanofiltracji soku G.

Zabarwienie koncentratów i nadawy było proporcjonalne do początkowego zabarwienia soków. Natomiast, zabarwienie otrzymywanych filtratów było prawie jednakowe niezależnie od początkowej zawartości substancji barwnych w sokach. Substancje odpowiedzialne za zabarwienie soków cukrowniczych składają się z trzech głównych grup związków chemicznych – melanin, melanoïdyn i substancji karmelowych [Dobrzycki 1984]. Melaniny są to związki powstające w krajance i soku surowym podczas enzymatycznego utleniania fenoli jedno- i wielowodorotlenowych, melanoïdyny powstają w reakcji Mailarda, pomiędzy cukrami prostymi (i ich pochodnymi) oraz aminokwasami lub aminami, substancje karmelowe tworzą się w czasie ogrzewania roztworów sacharozy [Waleriańczyk i Žero 2003]. Każda z tych grup charakteryzuje się inną masą molową. Substancje karmelowe – poniżej  $0,4 \text{ kg mol}^{-1}$ , melanoïdyny:  $0,09\text{--}21,9 \text{ kg mol}^{-1}$ , a produkty alkalicznego rozpadu heksoz:  $0,08\text{--}17,3 \text{ kg mol}^{-1}$  [Mersad i wsp. 2003]. Inne badania, przeprowadzone przez Gyurę i wsp. [2002], wykazały, że 55% cząstek substancji barwnych soku rzadkiego jest większych niż 15 kDa, 3% cząstek ma masę cząsteczkową pomiędzy 6 i 15 kDa, 20% mieści się w przedziale 0,5–6 kDa, a 22% cząstek jest mniejszych niż 0,5 kDa. Wynika z tego, że tylko niewielka część substancji barwnych, występujących w soku rzadkim, charakteryzuje się cząsteczkami o rozmiarach na tyle małych, aby mogły przenikać przez zastosowaną w badaniach membranę nanofiltracyjną. Biorąc pod uwagę zbliżone zabarwienia otrzymywanych filtratów (niezależnie od zabarwienia nadawy), można przypuszczać, że ilość niskocząsteczkowych substancji barwnych w sokach jest mniej więcej stała i w niewielkim stopniu zależy od całkowitego zabarwienia soków.

Duże znaczenie dla wydajności procesu ma także fouling membrany. Zjawisko to definiowane jest jako zarastanie powierzchni membrany i jej porów przez niektóre składniki surowca prowadzące do zmian przepuszczalności membrany [Kołtuniewicz 1996]. Fouling określano poprzez pomiar strumienia filtratu wody w tych samych warunkach, przed i po zakończeniu każdego procesu. Zmniejszenie strumienia wody wynosiło 15,1–24,8%. Największą wartość otrzymano po nanofiltracji nietypowego pod względem składu i właściwości – soku G. Spośród autorów zajmujących się nanofiltracją soków cukrowniczych tylko Koekoek i wsp. [1998] badali zagadnienie foulingu membran. Stwierdzili, że czynnikami, które mogą powodować fouling membran, są niecukry obecne w soku lub substancje dodawane w czasie procesu produkcyjnego, jak na przykład sub-

stancje antypienne. Zjawisko to, przy zastosowaniu odpowiednich procedur mycia było, w większości przypadków całkowicie odwracalne. Różne substancje obecne w cieczach poddawanych nanofiltracji powodują, że fouling może być czynnikiem ograniczającym przemysłowe zastosowanie tej techniki, a jedną z substancji, która stanowi przyczynę tego zjawiska, jest węglan wapnia [Hilal i wsp. 2004]. Wynika to m.in. z bardzo małej rozpuszczalności tego związku, który jednocześnie występuje w soku rzadkim. Najprawdopodobniej więc obecność większej ilości węglanów w soku F – spowodowała zwiększony fouling membrany. We wszystkich jednak przypadkach zastosowanie standardowej procedury mycia pozwoliło na powrót strumienia wody do wartości wyjściowej. Świadczy to o odwracalności zjawiska i pozwala przypuszczać, że zastosowana membrana może pracować przez dłuższy czas. Koekoek i wsp. [1998] stwierdzili, że prawidłowa eksploatacja membran powinna zapewnić ich pracę przez minimum dwie kampanie, co według nich zapewnia opłacalność inwestycji. Stosowanie środków alkalicznych do regeneracji membran może powodować zwiększenie ich hydrofilowości i tzw. „otwieranie się” [Manttari i wsp. 2002]. Nie stwierdzono jednak takiego zjawiska po wielokrotnym myciu membrany.

Zastosowanie nanofiltracji do zagęszczania soku rzadkiego umożliwiło nie tylko oddzielenie wody. Większość niecukrów szkodliwych, tzw. melasotworów (składniki popiołu, inwert) była zatrzymywana w znacznie mniejszym stopniu niż sacharoza, co należy uznać za bardzo korzystne, gdyż usunięcie części niecukrów z soku powinno zmniejszyć straty cukru na dalszych etapach procesu produkcyjnego. Część z tych strat związana jest ze zwiększoną zawartością sacharozy w melasie. Mechanizmy i rola poszczególnych niecukrów w powstawaniu melasu są bardzo skomplikowane. Największe właściwości melasotwórcze mają kationy potasu i sodu, mniejsze inwert (silniejsze – produkty jego alkalicznego rozkładu) [Dobrzycki 1984]. Biorąc pod uwagę wyznaczone współczynniki retencji tych substancji oraz wielkość strumieni koncentratu i filtratu, można oszacować, na ile możliwe jest oczyszczenie soku z tych związków poprzez zastosowanie nanofiltracji. Przy założeniu, że maksymalny stosunek strumieni koncentratu do filtratu wynosi ok. 3:1 i średnim współczynnikiem retencji potasu równym ok. 0,54 – można oddzielić ok. 25% tego melasotworu z soku. Analogicznie, wyznaczony współczynnik retencji sodu wynosił ok. 0,24, można więc usunąć ok. 50% tego składnika z soku. Współczynniki retencji glukozy i fruktozy wynosiły podobnie jak potasu ok. 0,5, co również pozwala na usunięcie ok. 25% tych substancji, przy zastosowaniu nanofiltracji do zagęszczania soku. Można zatem spodziewać się znacznego ograniczenia strat cukru w melasie, jeśli sok rzadki, przed wyparką, zostanie poddany nanofiltracji. Jest to dodatkowy aspekt pozytywny ewentualnego zastosowania tej techniki w cukrowniach.

## 6. WNIOSKI

1. Oddzielenie części wody z soku rzadkiego, poprzez nanofiltrację spowoduje zmniejszenie zapotrzebowania na energię cieplną, przez wyparkę, a tym samym wymierne korzyści ekonomiczne i ekologiczne.

2. Zastosowanie nanofiltracji umożliwiło oddzielenie do 40–45% wody, z ogólnej ilości niezbędnej do odparowania na wyparce.

3. Maksymalne stężenie koncentratu soku rzadkiego po zagęszczaniu go metodą nanofiltracji wynosiło ok. 26%. Wówczas ciśnienie osmotyczne roztworu praktycznie wyrównało się z ciśnieniem w instalacji (3 MPa), które było ograniczone przez wytrzymałość membrany.

4. Strumień filtratu zwiększał się wraz ze wzrostem ciśnienia i zmniejszał wraz ze wzrostem stężenia koncentratu.

5. Skład chemiczny oraz wartości strumieni koncentratów i filtratów, zależały od składu chemicznego soków poddanych nanofiltracji.

6. Współczynnik retencji sacharozy wynosił 0,92–0,98 i zmniejszał się wraz ze wzrostem stężenia koncentratu.

7. Średnie współczynniki retencji glukozy wynosiły 0,49, fruktozy – 0,47, sodu – 0,23, potasu – 0,52, a wapnia – 0,80.

8. pH otrzymywanych filtratów było o 0,1 do 0,2 jednostki większe niż pH koncentratów.

9. Część niecukrów szkodliwych (głównie sól, potas, glukoza i fruktoza) przenikając przez membranę, znajdowała się w filtracie, co powinno zmniejszyć straty sacharozy na dalszych etapach procesu produkcyjnego.



## 7. PIŚMIENNICTWO

- Akhtar S., Hawes C., Dudley L., Reed I., Stratford P., 1995. Coatings reduce the fouling of microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 107, 209–218.
- Balakrishnan M., Dua M., Bhagat J., 2000. Effect of operating parameters on sugarcane juice ultrafiltration: result of a field experience. *Journal of Membrane Science*, 174, 205–216.
- Bargeman G., Vollenbroek J., Straatsma J., Schroen C., Boom R., 2005. Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect of retention. *Journal of Membrane Science*, 247, 11–20.
- Bhattacharya P., Agarwal S., De S., Rama Gopal U., 2001. Ultrafiltration of sugar cane juice for recovery of sugar: analysis of flux and retention. *Separation and Purification Technology*, 21, 247–259.
- Bian R., Yamamoto K., Watanabe Y., 2000. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. *Desalination*, 131, 225–236.
- Bichsel S., Sandre A., 1982. Application of membrane technology to juice concentration. *International Sugar Journal*, 84, 266–268.
- Bodzek M., 2002. Techniki membranowe w inżynierii środowiska – wprowadzenie. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Materiały Szkoły Membranowej, Jachranka, 105–116.
- Bubnik Z., Hinkova A., Kadlec P., 1998. Cross-flow Micro- and Ultrafiltration Applied on Ceramic Membranes in Impure Sugar Solutions. *Czech J. Food Sci.*, 1, 29–32.
- Butwiłowicz A., 1997. Metody analityczne kontroli produkcji w cukrowniach. Instytut Przemysłu Cukrowniczego, Warszawa.
- Carneiro L., dos Santos Sa I., dos Santos Gomes F., Martins Matta V., Maria Correa Cabral L., 2002. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. *Desalination*, 148, 93–98.
- Cartier S., Tatoud L., Theolerye M., Decloux M., 1997. Sugar Refining Process by Coupling Flocculation and Crossflowfiltration. *Journal of Food Engineering*, 32, 155–156.
- Cheryan M., 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Lancaster.
- Dec B., Chojnowski W., 2003. Zastosowanie procesu nanofiltracji w przetwórstwie serwatki. *Przegląd Mleczarski*, 4, 134–136.
- Decloux M., Tatoud L., 2000. Importance of the control mode in ultrafiltration: case of raw sugar remelt. *Journal of Food Engineering*, 44, 119–126.

- Djuric M., Gyura J., Zavargo Z., Seres Z., Tekic M., 2004a. Modelling of ultrafiltration of non-sucrose compounds in sugar beet processing. *Journal of Food Engineering*, 65, 73–82.
- Djuric M., Gyura J., Zavargo Z., 2004b. The analysis of process variables influencing some characteristics of permeate from ultra- and nanofiltration in sugar beet processing. *Desalination*, 169, 167–183.
- Dobrzycki J., 1973. *Poradnik inżyniera. Cukrownictwo*. WNT, Warszawa.
- Dobrzycki J., 1984. *Chemiczne podstawy technologii cukru*. WNT, Warszawa.
- Dornier M., Decloux M., Lebert A., Trystram G., 1994. Use of experimental design to establish optimal crossflow filtration conditions: application to raw cane sugar clarification. *Journal of Food Process Engineering*, 17, 73–92.
- Dornier M., Peterman R., Decloux M., 1995. Influence of Start-up Procedure on Crossflow Microfiltration of Raw Cane Sugar. *Journal of Food Engineering*, 24, 213–224.
- Elmidaoui A., Chay L., Tahaik M., Menkouchi Sahli M.A., Taky M., Tiyal F., Khalidi A., Alaoui Hafidi My R., 2006. Demineralisation for beet sugar solutions using an electro dialysis pilot plant to reduce melassigenic ions. *Desalination*, 189, 209–214.
- Fukuda T., Yang W., Yamauchi A., 2003. KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl-sucrose mixed system. *Journal of Membrane Science*, 212, 255–261.
- Gagiliardi M., 2007. Raport BCC nr NANO045A, wrzesień 2007. <http://www.bccresearch.com/report/NAN045A.html>
- Geraldes V., Semiao V., Norberta M., 2001. Flow and mass transfer modelling of nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 191, 109–128.
- Geraldes V., Semiao V., Norberta M., 2004. Concentration polarisation and flow structure within nanofiltration spiral-wound modules with ladder-type spacers. *Computers and Structures*, 82, 1561–1568.
- Ghosh A., Balakrishnan M., Dua M., Bhagat J., 2000. Ultrafiltration of sugarcane juice with spiral wound modules: on-site pilot trials. *Journal of Membrane Science*, 174, 205–216.
- Ghosh A., Balakrishnan M., 2003. Pilot demonstration of sugarcane juice ultrafiltration in an Indian sugar factory. *Journal of Food Engineering*, 58, 143–150.
- Goulas K., Kapasakadilis P., Sinclair H., Rastall R., Grandison A., 2002. Purification of oligosaccharides by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 209, 321–335.
- Grabka J., 1990. Interakcje sacharozy z kationem wapnia w aspekcie oczyszczania soków cukrowniczych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Rozpr. Nauk. z. 137*.
- Gyura J., Seres Z., Eszterle M., 2005. Influence of operating parameters on separation of green syrup colored matter from sugar beet by ultra- and nanofiltration. *Journal of Food Engineering*, 66, 89–96.
- Gyura J., Seres Z., Vatai G., Molnar E., 2002. Separation of non-sucrose compounds from the syrup of sugar-beet processing by ultra- and nanofiltration using polymer membranes. *Desalination*, 148, 49–56.



- Hakimzadeh V., Razavi S., Piroozifard M., Shahidi M., 2006. The potential of microfiltration and ultrafiltration process in purification of raw sugar beet juice. *Desalination*, 200, 520–522.
- Hamachi M., Gupta B., Ben Aim R., 2003. Ultrafiltration: a means for decolorization of cane sugar solution. *Separation and Purification Technology*, 30, 229–239.
- Hanft S., 2006. Raport BCC nr MST030B, sierpień 2006. <http://www.bccresearch.com/report/MST030B.html>
- Hanssens T., van Nispen J., Koerts K., de Nie L., 1984. Ultrafiltration as an alternative for raw juice purification in the beet sugar industry. *International Sugar Journal*, 86, 228–243.
- Hatziantoniou D., Howell J., 2002. Influence of the properties and characteristics of sugar beet pulp extract on its fouling and rejection behaviour during membrane filtration. *Desalination*, 148, 62–72.
- Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N., Mohammad A., Abu Arabi M., 2004. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170, 281–308.
- Hinkova A., Bubnik Z., Kadlec P., Pridal J., 2002. Potentials of separation membranes in the sugar industry. *Separation and Purification Technology*, 26, 101–110.
- Jankowski B., 2004. „Krajowy Plan Alokacji Upwnień do emisji CO<sub>2</sub> na lata 2005–2007”. Materiały konferencji: Handel emisjami od strony prawnej, organizacyjnej i technicznej. Warszawa, 15–16.06.2004, [www.energSys.com.pl](http://www.energSys.com.pl).
- Jaworski T., 2002. Na drodze do intensyfikacji produkcji buraka cukrowego. *Gazeta Cukrownicza*, 6, 147–156.
- Khayat C., Vatelot A., Delcoux M., Bellon-Fontaine M., 1997. Evaluation of physico-chemical interactions in cross-flow filtration in the particular case of mineral membranes and sugar remelts. *Journal of Membrane Science*, 137, 219–230.
- Kochergin V., 1997. Integrated membrane processes in the sugar industry. *Membrane Technology*, 88, 6–11.
- Koekoek P., van Nispen J., Vermeulen D., 1998. Nanofiltration for improvement of juice purification. *Zuckerindustrie*, 2, 122–127.
- Kołtuniewicz A., 1996. Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Konieczny K., 2002. Zastosowanie membran do wytwarzania wody pitnej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Materiały Szkoły Membranowej, Jachranka, 141–154.
- Kroll J., 2001. Zastosowanie procesów membranowych w produkcji koncentratu soku jabłkowego. *Przemysł Spożywczy*, 8, 56–57.
- Lipnitzki F., Carter M., Tragardh G., 2006. Applications of membrane processes in the beet and cane sugar production. *Zuckerindustrie*, 1, 29–38.
- Ma H., Bowman Ch., Davis R., 2000. Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification. *Journal of Membrane Science*, 173, 191–200.
- Madaeni S., Zereshki S., 2006. Reverse osmosis: an energy saving option in sugar industry. *Desalination*, 200, 374–375.

- Madsen R., 1971. Ultrafiltration as a Method for Juice Purification. *Zuckerindustrie*, 12, 612–614.
- Majewska-Nowak M., 2002. Ciśnieniowe techniki separacji membranowej. Oficyna Wyd. Polit. Warszawskiej, Materiały Szkoły Membranowej, Jachranka, 212–222.
- Mak F., 1991. Removal of colour impurities in raw sugar by ultrafiltration. *International Sugar Journal*, 93, 263–265.
- Manttari M., Pihlajamaki A., Kaipainen E., Nystrom M., 2002. Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes. *Desalination*, 145, 81–86.
- Mersad A., Fargues C., Lewandowski R., Decloux M., 2003. Sugar colorants: molar masses and retention by cross-flow filtration assessed by size exclusion chromatography on Superose 12. *Zuckerindustrie*, 128, 6, 434–442.
- Ministerstwo Środowiska RP., 2007. „Biuletyn informacyjny 16/17 2007”. <http://www.mos.gov.pl>.
- Ministerstwo Środowiska RP., 2008. „Krajowy plan rozdziału uprawnień do emisji CO<sub>2</sub> na lata 2008–2012”. <http://www.mos.gov.pl>.
- Moritz T., Benfer S., Arki P., Tomandl G., 2001. Influence of the surface charge on the permeate flux in the dead-end filtration with ceramic membranes. *Separation and Purification Technology*, 25, 501–508.
- Pietraszek M., 2001. Nanofiltracja – nowoczesne technologie membranowe w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków w przemyśle spożywczym. *Przemysł Spożywczy*, 8, 58–59.
- Płotka A., Kijowski J., Wcisło H., 1993. Zastosowanie techniki membranowej do zagęszczenia białka jaj. *Przemysł Spożywczy*, 4, 97–101.
- PN-EN 13805,2003. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie pierwiastków śladowych. Mineralizacja ciśnieniowa.
- Rautenbach R., 1996. Procesy membranowe. WNT, Warszawa.
- Regiec P., 2003. Attempt to use cellulose nitrate membrane for the purification of diffusion juice. *Acta Agrophysica*, 2, 407–415.
- Regiec P., 2004. Purification of Diffusion Juice with Ultrafiltration Ceramic Membrane *Acta Agrophysica*, 4, 491–500.
- Sarka E., Smolik J., Gebler J., Bubnik Z., 1999. Ultrafiltration of raw juice. 21-st General Assembly CITS May 24–28, Antwerp.
- Schrevel G., 2001. Membrane filtration on beet raw juice and prelined juice. *Zuckerindustrie*, 5, 386.
- Sediakina T., 1999. Selection of membranes for diffusion juice purification. *Sakhar*, 3, 14–16.
- Shahidi M., Razavi S., 2006. Improving thin sugar beet juice through ultrafiltration. *Desalination*, 200, 518–519.
- Skelton R., 2000. Membrane Filtration Applications in the Food Industry. *Separation and Purification Technology*, 4, 28–30.
- Vellenga E., Tragardth G., 1998. Nanofiltration of combined salt and sugar solutions: coupling between retentions. *Desalination*, 120, 211–220.

- Vercelotti J., Clarke M., Godshal M., Blanco R., Patout W., Florence R., 1998. Chemistry of membrane separation processes in sugar industry applications. *Zuckerindustrie*, 9, 736–745.
- Vern C., Gabbert C., Schueller J., Galt S., Johnecheck C., Mcreynolds K., Monclin J.-P., 1995. The beet sugar factory of the future. *International Sugar Journal*, 1159, 310–314.
- Waleriańczyk E., Żero M., 2003. Rola i znaczenie procesu ekstrakcji w aspekcie intensywności tworzenia się substancji barwnych w produktowni. *Gazeta Cukrownicza*, 11–12, 213–218.
- Witrowa-Rajchert D., 2001. Procesy membranowe w technologii żywności. *Przemysł Spożywczy*, 8, 52–55.
- Żero M. i wsp., 2003. Informacja o wynikach produkcyjnych i danych techniczno-technologicznych przemysłu cukrowniczego 2002/2003. Instytut Przemysłu Cukrowniczego, Warszawa.

# Application of nanofiltration for concentrating sugar juices

## Summary

Membrane technologies are presently considered to be very beneficial to the environment and human-friendly at the same time. Their basic advantages are low power consumption, mainly due to the avoidance of inter-phase transition; easy magnification of scale associated with a modular system; maintaining a continuous process; and the possibility of improving the separation properties of membranes during operation.

The sugar industry is one of the most energy intensive food industries. The reduction in sugar production quotas, restrictions on CO<sub>2</sub> emissions, and increasing competition of cane sugar producers, make it necessary to seek ways to reduce energy consumption and cost effectiveness of sugar production. One suitable solution could be the latest technique in pressure membranes – nanofiltration.

The aim of this study was an analysis of thin juice concentration with nanofiltration membranes, i.e. the determination of:

- relationships between pressure and the efficiency of the process,
- selectivity of membranes for basic substances occurring in sugar juices,
- effect of pressure on the selectivity of the membrane,
- effect of juice concentration on process efficiency and selectivity of the membrane,
- membrane fouling.

It was found that the separation through nanofiltration of water from the thin juice reduced demand for evaporator heat, thus bringing economic and environmental benefits. The application of nanofiltration allowed a separation of up to 40–45% of the water needing evaporation. The maximum concentration of thin juice after concentrating it with nanofiltration was about 26%. The osmotic pressure of the solution practically equalled the pressure in the system (3 MPa), limited by the strength of the membrane. Filtrate flow increased with increasing pressure and decreased with increasing levels of concentration. The chemical composition and flux of concentrates and filtrates depended on the chemical composition of the nanofiltered juices. Sucrose retention factor was 0.92–0.98 and decreased with increasing concentration of the concentrate. The mean retention factors were as follows: for glucose 0.49, fructose – 0.47, sodium – 0.23, potassium – 0.52, and calcium – 0.80. The pH of the obtained filtrates was about 0.1 to 0.2 units higher than the concentrates. Some harmful non-sugars (mainly sodium, potassium, glucose and fructose) that penetrated through the membrane were found in the filtrate, which should reduce the losses of sucrose in the later stages of the production process.

# Zastosowanie nanofiltracji do zagęszczania soków cukrowniczych

## Streszczenie

Techniki membranowe są obecnie uważane za bardzo korzystne dla ochrony środowiska naturalnego, należą do tzw. technologii przyjaznych człowiekowi (human-friendly technologies). Podstawowe ich zalety to niskie zużycie energii wynikające głównie z uniknięcia przejść międzyfazowych, łatwe powiększanie skali związane z systemem modułowym, prowadzenie procesu w sposób ciągły oraz możliwość poprawy własności separacyjnych membran w czasie eksploatacji systemu.

Przemysł cukrowniczy jest jedną z najbardziej energochłonnych gałęzi przemysłu spożywczego. Redukcja limitów produkcji cukru oraz wprowadzone ograniczenia w emisji CO<sub>2</sub>, a także wzrastająca konkurencja ze strony producentów cukru trzcinowego powodują, że konieczne jest poszukiwanie sposobów na zmniejszenie energochłonności i kosztocłonności procesu produkcji cukru. Jedną z metod może być zastosowanie najnowszej spośród ciśnieniowych technik membranowych – nanofiltracji.

Celem badań była analiza procesu zagęszczania soku rzadkiego za pomocą membrany nanofiltracyjnej, to jest określenie:

- zależności pomiędzy ciśnieniem a wydajnością procesu,
- selektywności membrany dla podstawowych substancji występujących w sokach cukrowniczych,
- wpływu ciśnienia na selektywność membrany,
- wpływu stężenia soku na wydajność procesu i selektywność membrany,
- foulingu membrany.

Stwierdzono, że oddzielenie części wody z soku rzadkiego, poprzez nanofiltrację spowoduje zmniejszenie zapotrzebowania na energię cieplną, przez wyparkę, a tym samym wymierne korzyści ekonomiczne i ekologiczne. Zastosowanie nanofiltracji umożliwiło oddzielenie do 40–45% wody, z ogólnej ilości niezbędnej do odparowania na wyparce.

Maksymalne stężenie koncentratu soku rzadkiego po zagęszczeniu go metodą nanofiltracji wynosiło ok. 26%, wówczas ciśnienie osmotyczne roztworu praktycznie wyrównało się z ciśnieniem w instalacji (3 MPa), które było ograniczone przez wytrzymałość membrany. Strumień filtratu zwiększał się wraz ze wzrostem ciśnienia i zmniejszał wraz ze wzrostem stężenia koncentratu.

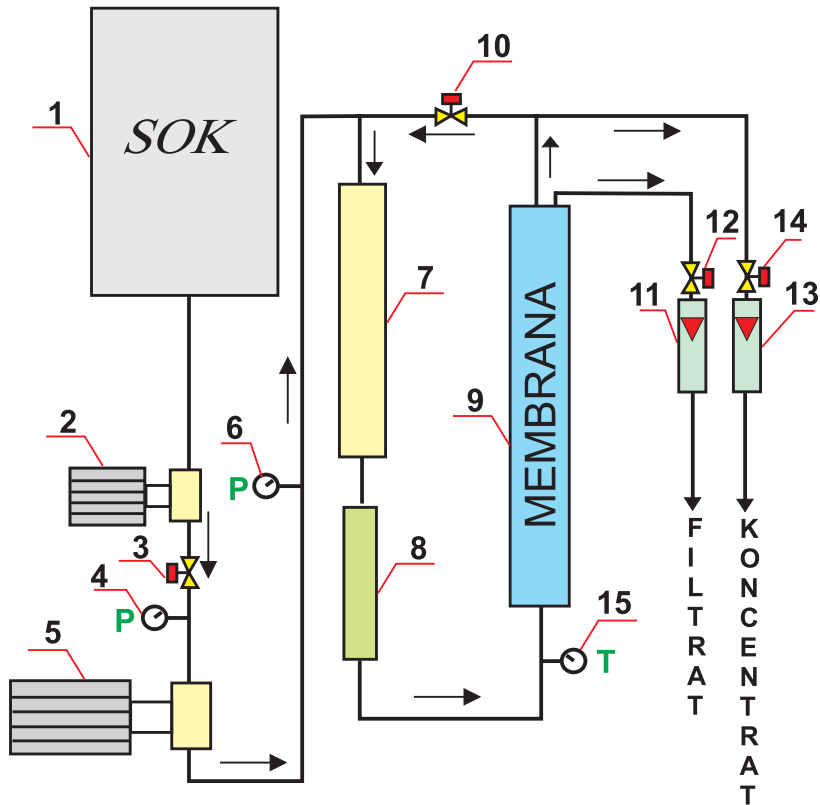
Skład chemiczny oraz wartości strumieni koncentratów i filtratów zależały od składu chemicznego soków poddanych nanofiltracji. Współczynnik retencji sacharozy wynosił 0,92–0,98 i zmniejszał się wraz ze wzrostem stężenia koncentratu. Średnie

współczynniki retencji glukozy wynosiły 0,49, fruktozy – 0,47, sodu – 0,23, potasu – 0,52, a wapnia – 0,80. pH otrzymywanych filtratów było o 0,1 do 0,2 jednostki większe niż pH koncentratów. Część niecukrów szkodliwych (głównie sól, potas, glukoza i fruktoza) przenikając przez membranę, znajdowała się w filtracie, co powinno zmniejszyć straty sacharozy na dalszych etapach procesu produkcyjnego.

# ZAŁĄCZNIKI







- 1) zbiornik na surowiec – feed tank
- 2) pompa podająca – feed pump
- 3) zawór – valve
- 4) manometr – manometer
- 5) pompa – pump Grundfos CRNE 1-23 HS
- 6) manometr – manometer
- 7) moduł ciśnieniowy – pressure module Grundfos BMB 17-5
- 8) wymiennik ciepła – heat exchanger
- 9) membrana – membrane
- 10) zawór – valve
- 11) rotometr – rotameter
- 12) zawór – valve
- 13) rotometr – rotameter
- 14) zawór – valve

Zał. 1. Schemat aparatury do nanofiltracji  
 App. 1. The scheme of nanofiltration unit



Zař. 2. Fotografia stacji nanofiltracyjnej  
App. 2. The photo of nanofiltration unit

## MODEL SU-610

Membrane Type	Cross Linked Polyamide Composite
Element Configuration	Spiral Wound

### Performance Specification

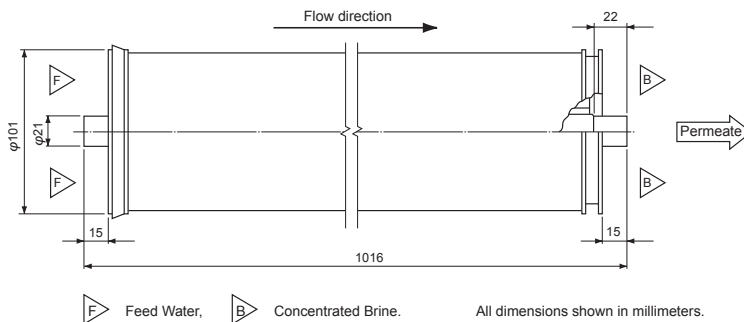
	<u>NaCl Solution</u>
<b>Salt Rejection</b> <sup>1</sup>	<b>55 %</b> <sup>2</sup>
<b>Product Flow Rate</b> <sup>1</sup>	<b>4.5m<sup>3</sup>/day (1200 gpd)</b> <sup>3</sup>

#### Notes :

1. Test Conditions
 

Feed Water Pressure	0.35 MPa	(51 psi)
Feed Water Temperature	25 °C	(77 °F)
Feed Water Concentration	500 mg/l	as NaCl
Brine Flow Rate	20 l/min.	(5.3 gpm)
Feed Water pH	6.5	
2. 45 % minimum\*
3. 4.0 m<sup>3</sup>/day (1060 gpd) minimum\* \*For any single element

### Dimensions



**Membrane Surface Area**<sup>4</sup> **Nominal 7m<sup>2</sup> ( 75 ft<sup>2</sup> )**

**Notes:**<sup>4</sup> The membranes area stated above is a nominal value and is not a guaranteed specification.

Zał. 3. Charakterystyka membrany  
App. 3. The characteristic of membrane

**Design Conditions**

	<b><u>Recommended</u></b> <sup>1</sup>
Feed Water Pressure <sup>23</sup>	< <b>1.0 MPa</b> (150 psi)
Feed Water Temperature <sup>4</sup>	< <b>35 °C</b> (95 °F)
Feed Water Turbidity ( SDI ) <sup>25</sup>	< <b>4</b>
Feed Water pH Range, Continuous Operation <sup>6</sup>	<b>3 – 8</b>
Feed Water pH Range, Chemical Cleaning <sup>7</sup>	<b>2 – 9</b>
Feed Flow Rate per Vessel	< <b>200 ℓ/min.</b> (52 gpm)
Brine Flow Rate per Vessel <sup>9</sup>	> <b>40 ℓ/min.</b> (11 gpm)
Brine/Permeate Flow Ratio <sup>8,9</sup>	> <b>6</b>
Pressure Drop ( per Element ) <sup>10</sup>	< <b>0.10 MPa</b> (14 psi)
Pressure Drop ( per Vessel ) <sup>10</sup>	< <b>0.20 MPa</b> (29 psi)

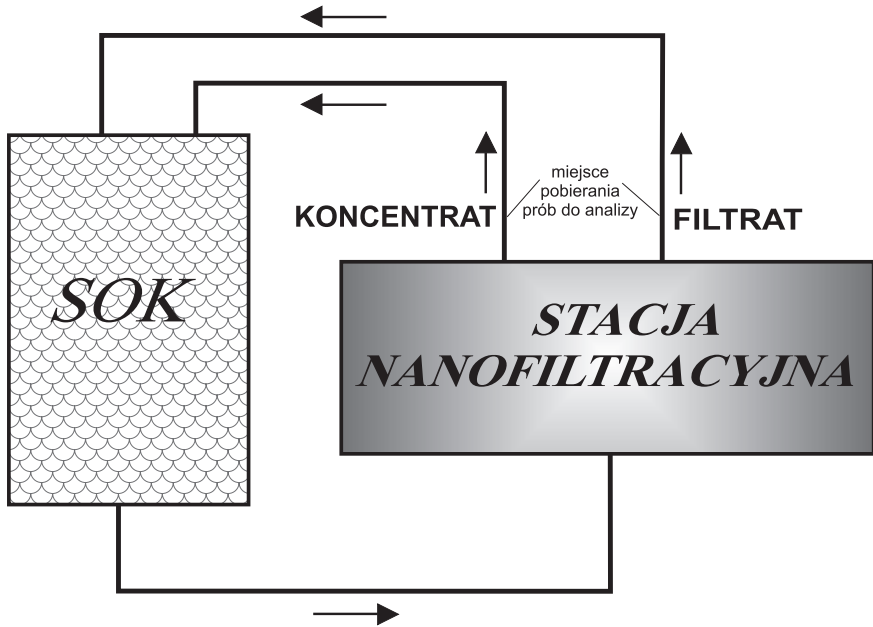
**Notes:**

1. The recommended design range is operational and design conditions under not so much fouling and scaling. If the SU-series element are operated outside of the recommended design range, the effective membrane life may be reduced. Refer to the Toray technical bulletin, or contact Toray or local distributor for design guidelines and further information.
2. High flux operation ( operation under high permeate flow rate per single element ) on feed water turbidity greater than 3 or 4 SDI generally results in frequent cleaning requirements. Operating pressure should be selected to maintain the flux rate, or permeate flow rate per single element.
3. Maximum Feed Water Pressure 4.1 MPa ( 600 psi )
4. Maximum Feed Water Temperature 45 °C ( 113 °F )
5. SDI = Silt Density Index measured according to ASTM D4189.
6. Feed and brine water must meet these range.
7. Cleaning chemicals shall be followed to Toray's technical bulletins.
8. Ratio at last element.
9. This figure is reducible when there is less possibility of fouling and scaling.
10. Element(s) must be cleaned when pressure drop increases up to 1.5 times of initial value.

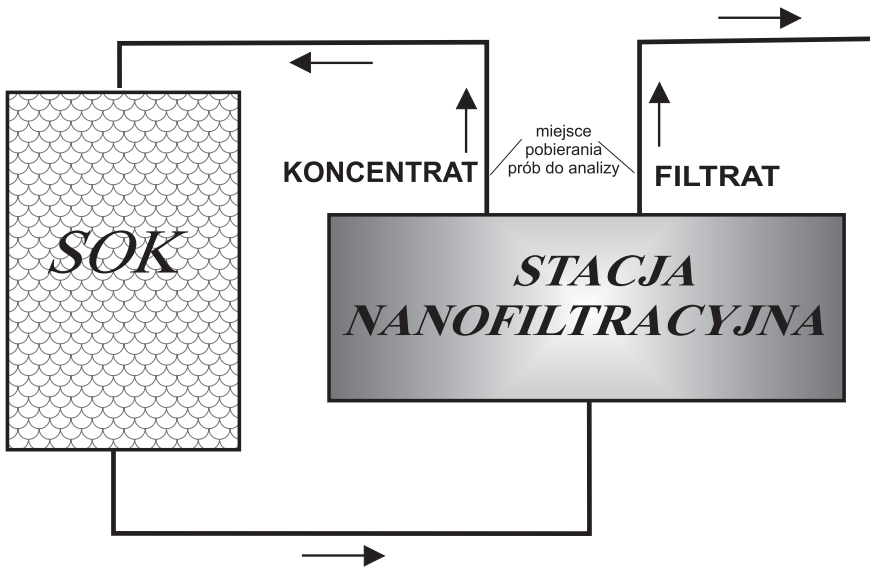
\* Sterilization must follow guidances in Toray's technical bulletin.

We accept no responsibility for results obtained by the application of this information or the safety or suitability of our products, either alone or in combination with other products. Users are advised to make their own tests to determine the safety and suitability of each such product or product combination for their own purposes.

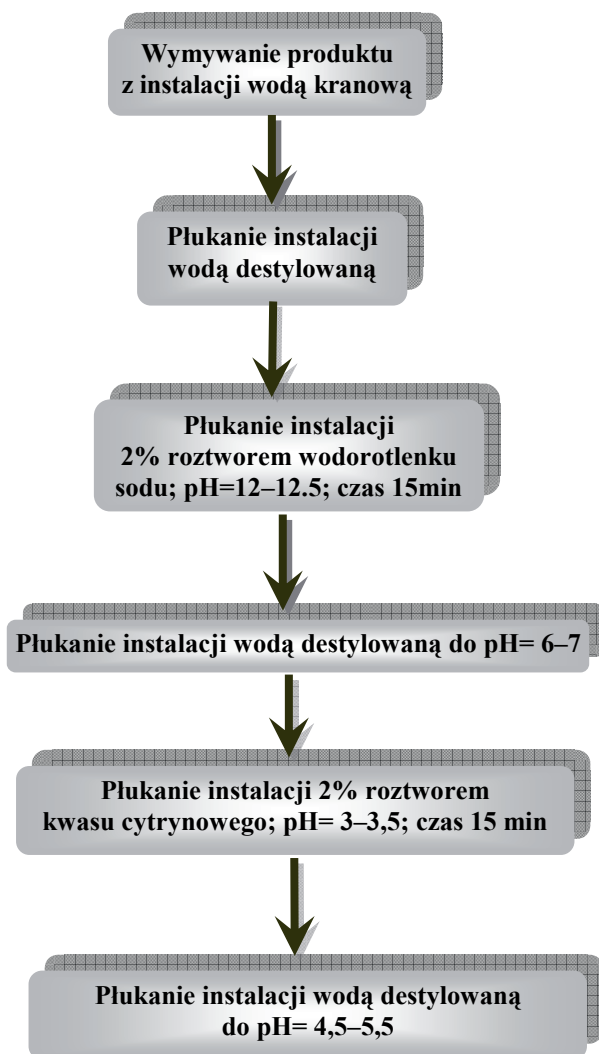
Załącznik 3. Charakterystyka membrany cd.  
App. 3. The characteristic of membrane cont.



Zał. 4. Schemat układu zamkniętego  
 App. 4. The scheme of closed configuration



Zał. 5. Schemat układu otwartego  
 App. 5. The scheme of open configuration



Zał. 6. Schemat procesu mycia membrany  
App. 6. The scheme of membrane cleaning