

مطالعه کارایی فرآیند اولترافیلتراسیون به عنوان تابعی از pH شیر

سیدمحمدعلی رضوی
استادیار دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد
تاریخ پذیرش مقاله ۸۳/۳/۶

خلاصه

در این تحقیق اثر pH در چهار سطح ۶/۶۷، ۶/۴۳، ۶/۲۵ و ۵/۹۷ بر رفتار دینامیکی شار پرمیت، مقاومت هیدرولیکی کل و درصد دفع اجزاء محلول شیر (پروتئین، چربی، لاکتوز، املاح و مواد جامد کل) مورد مطالعه قرار گرفت. برای انجام آزمایشات از یک سیستم پیلوتی اولترافیلتراسیون مجهز به مدول ماریپیج حلزونی با غشاء پلی سولفن آمید استفاده شد. استراتژی عملی سه مرحله‌ای بر مبنای مدل سه پارامتری مقاومت متوالی (لایه مرزی - جذب سطحی) برای تعیین انواع مقاومت‌های هیدرولیکی به کار گرفته شد. نتایج تجربی نشان داد که مقدار شار پرمیت در همه سطوح pH شیر با گذشت زمان عملیات کاهش می‌یابد، اما نرخ کاهش شار در سطوح pH ۶/۶۷ و ۶/۴۳ بزرگتر از سطوح ۶/۲۵ و ۵/۹۷ بدست آمد. کاهش pH شیر در محدوده ۶/۶۷-۶/۴۳ هیچگونه اثری بر شار کاذب پایدار نگذاشت، ولی ادامه کاهش pH تا ۵/۹۷، شار کاذب پایدار را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش داد. رفتار مقاومت هیدرولیکی کل به عنوان تابعی از pH شیر و زمان فرآیند نشان داد که گرفتگی کل با کاهش pH شیر و گذشت زمان عملیات افزایش می‌یابد، اگرچه بین منحنی‌های pH ۶/۶۷ و ۶/۴۳ در طول ۳۰ دقیقه فرآیند اختلاف ناچیزی مشاهده شد. به طور کلی مقاومت‌های هیدرولیکی برگشت پذیر و برگشت ناپذیر با کاهش pH شیر افزایش نشان دادند، اما مقدار مقاومت گرفتگی برگشت ناپذیر در همه سطوح pH شیر بزرگتر از مقاومت گرفتگی برگشت پذیر بدست آمد. نتایج درصد دفع ترکیبات شیر نیز در هر سطح pH شیر نشان داد که مقدار درصد دفع پروتئین و چربی با گذشت زمان عملیات تغییر چندانی نمی‌کند، اما درصد دفع لاکتوز، املاح و مواد جامد کل به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین کاهش pH شیر اثر چندانی بر درصد دفع پروتئین و چربی نگذاشت، در حالی که درصد دفع سایر ترکیبات به شدت کاهش یافتند.

واژه‌های کلیدی: اولترافیلتراسیون، شیر، کارایی، pH، گرفتگی، شار، دفع.

مقدمه

در دو دهه گذشته فرآیند اولترافیلتراسیون (UF)^۱ به طور فزاینده‌ای در صنایع لبنی، به ویژه برای استاندارد کردن و تغلیظ شیر در صنعت پنیر مورد استفاده قرار گرفته است (۱۳). فرآیند غشایی سیالات لبنی موجب کاهش هزینه‌های عملیاتی ناشی از مصرف برق و بخار، بهبود ظرفیت و کارایی فرآیند

کارخانه و افزایش کیفیت محصول می‌گردد (۲، ۷، ۱۳). راندمان و هزینه یک فرآیند غشایی بستگی به شار پرمیت (فاز عبوری از درون غشاء)^۲، میزان گرفتگی^۳ و درصد دفع^۴ اجزاء محلول دارد. غشاء (جنس و اندازه حفرات)، پارامترهای هیدرودینامیکی فرآیند (فشار، دما و سرعت جریان خوراک) و خصوصیات فیزیکی-شیمیایی سیال (غلظت اجزاء محلول و pH) از مهمترین

2. Permeate
3. Fouling
4. Rejection

1. Ultrafiltration
e-mail: s-razavi@um.ac.ir

دینامیکی شار پرمیت، مقاومت هیدرولیکی کل^۴ (به عنوان شاخص گرفتگی) و درصد دفع اجزاء محلول (به عنوان شاخص قابلیت جداسازی و میزان تغلیظ) در طی اولترافیلتراسیون شیر است. از آنجایی که تجزیه و تحلیل دقیق نتایج تجربی کارایی فرآیند اولترافیلتراسیون شیر نیازمند درک صحیح مکانیسم های کاهش شار و توسعه گرفتگی است، لذا یکی از ویژگی های این تحقیق امکان تفسیر نتایج بدست آمده برای کارایی اولترافیلتراسیون با استفاده از تغییرات دینامیکی درصد دفع اجزاء محلول شیر (پروتئین، چربی، لاکتوز، املاح و مواد جامد کل) به عنوان تابعی از pH شیر است، مبحثی که در تحقیقات انتشار یافته بسیار کم مورد توجه قرار گرفته است، در حالی که به نظر می رسد هر یک از ترکیبات شیر تاثیر مهم و قابل توجهی بر الگوی شار و گرفتگی اولترافیلتراسیون داشته باشند.

مقاومت های هیدرولیکی

انتقال آب تمیز از درون غشاء در اثر جریان ویسکوز صورت می گیرد. مقاومت هیدرولیکی (ذاتی) غشاء^۵ را می توان به کمک قانون دارسی^۶ توصیف کرد (۲):

$$R_m = \frac{\Delta P_T}{\mu_w J_w} \quad (1)$$

که ΔP_T اختلاف فشار در عرض غشاء (kPa)، μ_w ویسکوزیته آب (Pa.s)، J_w شار پرمیت^۷ ($m.s^{-1}$) و R_m مقاومت ذاتی غشاء (m^{-1}) است. اختلاف فشار (ΔP_T) در اولترافیلتراسیون جریان عرضی^۸ از رابطه زیر به دست می آید:

$$\Delta P_T = \frac{P_i + P_o}{2} - P_p \quad (2)$$

که P_i و P_o به ترتیب فشار های محلول ورودی به غشاء و خروجی از غشاء و P_p فشار پرمیت است. مقاومت هیدرولیکی کل (R_T) نسبت به جریان پرمیت با فرض ناچیز بودن فشار اسمزی، از طریق مدل مقاومت متوالی (یا مدل لایه مرزی- جذب سطحی) این چنین بیان می شود (۲، ۷، ۹):

عوامل تعیین کننده الگوی شار جریان پرمیت، میزان و نوع گرفتگی و غلظت اجزاء در فازهای رتنتیت (فاز تغلیظ شونده توسط غشاء)^۱ و پرمیت هستند (۲، ۳، ۱۶). مهمترین محدودیت کاربرد عملی فرآیندهای اولترافیلتراسیون کاهش کارایی غشاء به دلیل پدیده های پلاریزاسیون غلظت^۲ و گرفتگی است، زیرا در چند دقیقه اول فرآیند موجب کاهش شدید شار جریان پرمیت، توسعه گرفتگی و تغییر میزان دفع اجزاء محلول سیال فرآیند می شوند. به علاوه گرفتگی عمر کاری غشاء را کاهش داده و هزینه های تمیز کردن و شستشو را افزایش می دهد. در واقع به منظور اعاده کارایی فرآیند اولترافیلتراسیون ناگزیر به حذف کامل گرفتگی غشاء (برگشت پذیر و برگشت ناپذیر) می باشیم. چنین عملیاتی در صنعت، روزانه ۲-۳ ساعت از کل زمان ۶-۸ ساعته تولید را به خود اختصاص می دهد (۲، ۳، ۷ و ۱۲). در سیستم های کلوییدی مانند شیر، سرعت اولترافیلتراسیون قویا به خصوصیات فیزیکی- شیمیایی سیال فرآیند از جمله pH و درصد ترکیبات شیر وابسته است. برای مثال مطالعات قبلی نشان داده است در طی اولترافیلتراسیون، شار پرمیت در اثر کاهش pH شیر کاهش می یابد (۱، ۴، ۵، ۱۰ و ۱۱). این موضوع گواه بر این مدعا است که شار و گرفتگی غشاء به کمک خصوصیات فیزیکی شیمیایی سیال قابل کنترل هستند. تاکنون اطلاعات محدودی در مورد اثر خواص فیزیکی- شیمیایی شیر بر رفتار شار، گرفتگی و خصوصیات بازداری در طی اولترافیلتراسیون شیر انتشار یافته است. مطالعات قبلی عمدتا در باره بررسی اثرات شرایط هیدرودینامیکی فرآیند و ویژگی های فیزیکی- شیمیایی سیال بر کارایی اولترافیلتراسیون شیر (غالباً شار پرمیت به عنوان شاخص سرعت فیلتراسیون) تحت شرایط پایدار^۳ متمرکز شده است (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵ و ۱۷)، در حالی که برای مقاصد طراحی و مدلسازی یک فرآیند جدید و یا تجزیه و تحلیل فرآیند موجود، اطلاعات بدست آمده تحت شرایط ناپایدار مفید و قابل استفاده هستند، لذا هدف اصلی این تحقیق بررسی اثر تغییرات pH شیر بر رفتار

4. Total hydraulic resistance

5. Intrinsic or hydraulic membrane resistance

6. Darcy's law

7. Permeate flux

8. Cross flow

1. Retentate.

2. Concentration polarization

3. Steady state

بنا بر این کاهش شار نسبی کل (J_{rt}) عبارت است از:

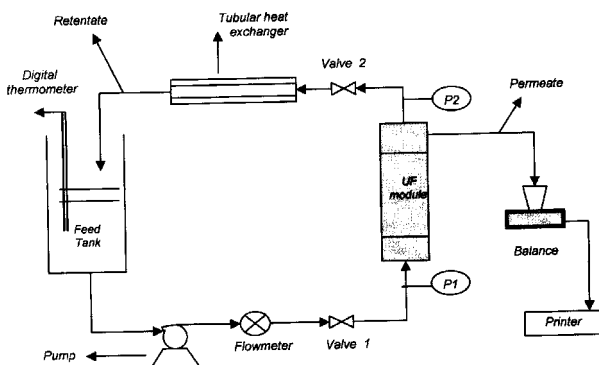
$$J_{rt} = 1 - J_r = \frac{R'}{1 + R'} \quad (10)$$

اگر مقاومت ناشی از پلاریزاسیون غلظت و جذب سطحی وجود نداشته باشد، در آن صورت $J_{rt}=0$ ، یعنی هیچگونه کاهش شاری نسبت به آب خالص مشاهده نشده است، اما وقتی که J_{rt} به یک نزدیک می شود، یعنی کاهش شار بسیار بزرگ است و گرفتگی شدیداً توسعه یافته است.

مواد و روش‌ها

سیستم غشایی و نحوه عملیات

در این تحقیق از یک سیستم غشایی پایلوتی ساخت شرکت بیوکن^۶ روسیه استفاده شده است. این سیستم مجهز به تانک خوراک، پمپ سانتریفوژی^۷، دبی سنج، مدول اولترافیلتراسیون از نوع ماریچ حلزونی^۷، مبدل حرارتی لوله‌ای، دو فشارسنج عقربه‌ای، دو شیر جریان، یک دماسنج دیجیتال و یک ترازوی الکترونیکی قابل اتصال به کامپیوتر و چاپگر می باشد (شکل ۱).



شکل ۱- شماتیک کلی واحد پایلوتی UF

غشاء مورد استفاده در سیستم غشایی از جنس پلی سولفون آمید^۸ و اندازه حفرات (MWCO)^۹ آن ۲۰ کیلو دالتون بوده است. جریان پرمیت پس از خروج از غشاء درون یک ظرف (که روی ترازوی الکترونیکی قرار دارد) می‌ریزد و تغییرات دینامیکی شار

$$R_T = \frac{\Delta P_T}{\mu_p J_p} \quad (3)$$

که J_p شار پرمیت ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$) و μ_p ویسکوزیته پرمیت ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) است. در حقیقت مقاومت هیدرولیکی کل (R_T) مجموع مقاومت‌های ذاتی غشاء (R_m) و مقاومت گرفتگی کل (R_f)^۱ است، یعنی:

$$R_T = R_m + R_f \quad (4)$$

$$R_f = \frac{\Delta P_T}{\mu_p J_p} - R_m \quad (5)$$

مقاومت گرفتگی کل (R_f) بر طبق مدل مقاومت متوالی از دو جزء مقاومت ناشی از پلاریزاسیون غلظت (یا گرفتگی برگشت پذیر، R_{if})^۲ و مقاومت ناشی از جذب سطحی (یا گرفتگی برگشت ناپذیر، R_{irf})^۳ تشکیل شده است. مقاومت‌های گرفتگی از طریق روابط زیر بدست می آیند:

$$R_{if} = \frac{\Delta P_T}{\mu_{wf} J_{wf}} - R_m \quad (6)$$

$$R_{irf} = R_f - R_{if} \quad (7)$$

که μ_{wf} و J_{wf} به ترتیب ویسکوزیته و شار آب تمیز از درون غشاء گرفته (یا مسدود شده) می باشند. براساس معادلات فوق می توان دریافت که عواملی نظیر اختلاف فشار، ویسکوزیته پرمیت، مقاومت‌های گرفتگی در کاهش شار پرمیت (J_p) نسبت به شار آب تمیز (J_w) دخالت دارند. برای بررسی میزان نقش هر یک از مقاومت‌ها در کاهش شار محلول می توان شار نسبی (J_r)^۴ و کاهش شار نسبی کل (J_{rt})^۵ را براساس معادلات زیر تعریف کرد:

$$J_r = \frac{J_p}{J_w} = \frac{1}{1 + R'} \quad (8)$$

که:

$$R' = \frac{R_{if} + R_{irf}}{R_m} \quad (9)$$

6. Biocon company
7. Spiral wound UF module
8. Polysulfone amide
9. Molecular Weight Cut Off

1. Overall fouling resistance
2. Reversible fouling
3. Irreversible fouling
4. Relative flux
5. Total relative flux decline

سوم ابتدا آب مقطر با سرعت بالا و فشار پایین وارد مدار می‌شد تا لایه زلی روی سطح غشاء سریعاً برطرف گردد و سپس در شرایط عملیاتی مورد نظر شار آب در غشاء مسدود شده (J_{wf}) ثبت می‌شد. در این مرحله براساس معادلات (۴) تا (۷) مقاومت های گرفتگی برگشت پذیر (R_{if}) و گرفتگی برگشت ناپذیر (R_{if}) محاسبه می‌گردید. در انتها به منظور برطرف کردن گرفتگی غشاء و رساندن شار آب خالص به حالت قبل از عملیات، سیکل شستشو به صورت کامل صورت می‌گرفت. شایان ذکر است که اختلاف شار آب مقطر ابتدا و انتهای هر بار عملیات اولترافیلتراسیون نمی‌باید بیشتر از ۵-۳ درصد باشد، در غیر اینصورت گرفتگی غشاء برطرف نشده و می‌باید سیکل شستشو تکرار گردد.

آزمایشات

درصد وزنی پروتئین، چربی، لاکتوز، املاح و مواد جامد خشک بدون چربی نمونه‌های شیر پس چرخ، پرمیت و رنتیت در فواصل زمانی ۳، ۱۵ و ۳۰ دقیقه‌ای هر بار عملیات با استفاده از دستگاه لاکتواستار ساخت شرکت فانک ژربر^۳ در ۵-۳ تکرار اندازه‌گیری شد. ویسکوزیته (بر حسب پاسکال-ثانیه) و دانسیته (بر حسب کیلوگرم بر متر مکعب) به ترتیب توسط ویسکومتر لوله موینه U شکل استوالد^۴ و پیکنومتر^۵ ۲۵ میلی لیتری در سه تکرار برای آب مقطر مرحله اول، پرمیت شیر و آب مقطر مرحله سوم در دمای عملیات مربوطه اندازه‌گیری شد. pH توسط pH متر جن وی^۶ مدل ۳۰۱۰ برای نمونه‌های شیر، پرمیت، رنتیت، آب مقطر و محلول های CIP در طی هر بار آزمایش در دمای ۲۵ °C بدست آمد (۱۴). درصد دفع ظاهری^۷ هر یک از اجزاء محلول شیر (پروتئین، چربی، لاکتوز، املاح و مواد جامد کل) در طی عملیات از رابطه زیر بدست آمد (۲):

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (11)$$

که C_p غلظت جزء محلول در پرمیت و C_b غلظت جزء محلول در خوراک (یا رنتیت) است.

در فواصل زمانی ۳۰ ثانیه ای از طریق ترازو به چاپگر یا کامپیوتر منتقل می‌شود، در حالی که جریان رنتیت پس از عبور از مبدل حرارتی به تانک خوراک برمی‌گردد. برای اینکه عملیات در دمای معینی صورت بگیرد و همچنین از تغییرات دما در طی عملیات جلوگیری به عمل آید، دمای جریان توسط دماسنج دیجیتال کنترل شده و از طریق مبدل حرارتی در حد مورد نظر تنظیم می‌گردد. نمونه های شیر پس چرخ از طریق بازسازی شیر خشک بدون چربی با آب مقطر ۵۰ °C به گونه‌ای تهیه می‌گردید که غلظت ماده خشک بدون چربی (SNF)^۱ ثابت و بطور متوسط برابر ۸/۵ درصد ($\pm 0/45$) باشد. درصد چربی نمونه‌های شیر با استفاده از خامه هموژنیزه استریلیزه (۲۸-۳۰ درصد) در سطح مورد نظر تنظیم می‌شد. از محلول ۰/۱ نرمال اسید لاکتیک نیز برای تنظیم pH شیر در سطوح مورد آزمایش هر بار عملیات استفاده گردید. به طور متوسط نمونه ها دارای ۲/۴۳ درصد چربی، ۲/۸۵ درصد پروتئین، ۴/۷۲ درصد لاکتوز، ۰/۷۶ درصد مواد معدنی و ۸/۴۵ درصد مواد جامد کل بودند. در این تحقیق اثر pH شیر در ۴ سطح ۶/۶۷، ۶/۴۳، ۶/۲۵ و ۵/۹۷ بر رفتار دینامیکی شار پرمیت (J_p)، مقاومت هیدرولیکی کل (R_T) و درصد دفع اجزاء محلول (پروتئین، چربی، R_F ؛ لاکتوز، R_L ؛ املاح، R_A و مواد جامد خشک کل، R_{TS}) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات در اختلاف فشارنسبی ۱۵۲ کیلو پاسکال، سرعت جریان ۱۵ لیتر بر دقیقه، دمای ۳۰ °C و غلظت خوراک ثابت انجام شد. هر بار عملیات اولترافیلتراسیون شیر در ۴ مرحله زیر انجام می‌گرفت:

- ۱- فیلتراسیون آب مقطر از درون غشاء تمیز
- ۲- فیلتراسیون شیر پس چرخ از درون غشاء تمیز
- ۳- فیلتراسیون آب مقطر از درون غشاء مسدود شده
- ۴- سیکل CIP^۲ بر طبق دستورالعمل سازنده سیستم

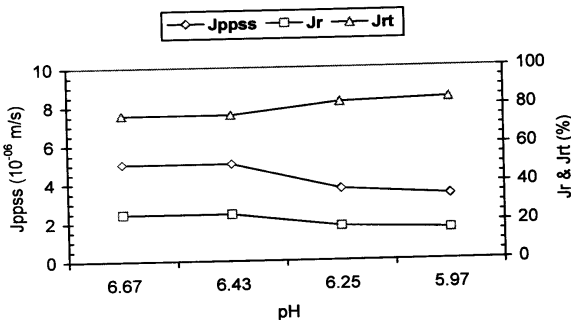
غشایی

هدف از مرحله اول تعیین شار آب خالص (J_w) و محاسبه مقاومت ذاتی غشاء (R_m) براساس معادله (۱) بوده است. براساس داده‌های مرحله دوم، شار پرمیت (J_p) به دست می‌آید و براساس معادله (۳) مقاومت کل غشاء R_T تعیین می‌گردید. در مرحله

3. Lactostar, Funke Gerber Company
4. Ostwald U- tube capillary viscometer
5. Picnometer
6. Jenway
7. Observed rejection

1- Solid - Non - Fat (SNF).
2. Cleaning- In - Place

۳). بطور متوسط نرخ کاهش شار نسبتاً پایدار به ازای کاهش هر ۰/۱ واحد pH شیر در حدود ۶/۰ درصد می‌باشد. همچنین با ملاحظه شکل (۳) می‌توان دریافت که شار نسبی با کاهش pH با شیب نسبتاً کمی کاهش یافته است، بطوری که کاهش شار نسبی کل از ۰/۷۶ در $pH = 6/67$ به ۰/۸۴ در $pH = 5/97$ رسیده است.



شکل ۳- اثر سطوح pH بر شار کاذب پایدار (J_{pss})، شار نسبی (J_r) و کاهش شار نسبی کل (J_{rt})

پاتل و روتر در سال ۱۹۸۵ دریافتند با کاهش pH شیر هم شار اولیه و هم شار نهایی نسبتاً پایدار کاهش می‌یابد. البته بین شارهای اولیه pH ۶/۶ و ۶/۰ اختلاف چندانی مشاهده نشد، اگرچه نرخ کاهش شار در pH های زیر ۵/۶ سریعتر بود (۱۰). اکنر و زوتولا (۱۹۹۳) نتیجه گرفتند که کاهش pH افت معنی‌داری در شار پرمیت ایجاد می‌کند (۵). شار اولیه به ازای کاهش هر ۰/۱ واحد pH در محدوده ۶/۸-۵/۶ و دمای $20^{\circ}C$ تقریباً ۳ درصد کاهش یافت، اما در دمای $50^{\circ}C$ میزان این افت ۲/۴ درصد به ازای کاهش هر ۰/۱ واحد pH شیر بدست آمد. رامچاندرا (۲۰۰۲) نشان داد که مقادیر شار اولیه سیستم‌های شیری (شیرپس چرخ، شیر کامل و پساب کره شیرین) در سطوح pH یکسان نسبت به سیستم‌های آب پنیری (آب پنیر شیرین و آب پنیر اسیدی) پایین‌تر است، اما نرخ کاهش شار با زمان نیز کمتر بود (۱۱).

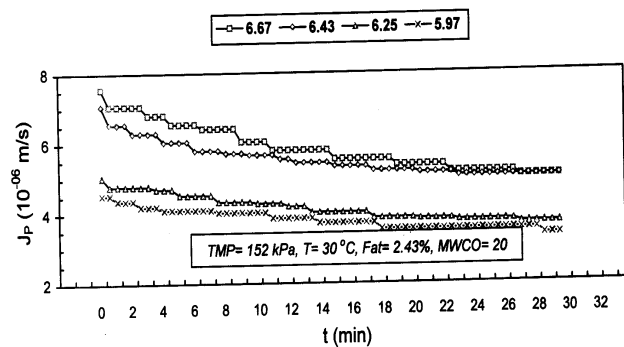
مقاومت‌های هیدرولیکی

رفتار مقاومت هیدرولیکی کل به عنوان تابعی از pH شیر و زمان فرآیند نشان می‌دهد که گرفتگی با کاهش pH شیر و گذشت زمان عملیات افزایش یافته است، اگر چه بین منحنی‌های pH ۶/۶۷ و ۶/۴۳ در طول ۳۰ دقیقه فرآیند

نتایج و بحث

شار پرمیت

پروفیل شار فرآیند اولترافیلتراسیون به عنوان تابعی از زمان برای سطوح مختلف pH شیر نشان می‌دهد که مقادیر شار اولیه در سطوح pH بالا بزرگتر است، اگر چه بین منحنی‌های pH ۶/۶۷ و ۶/۴۳ و همچنین بین منحنی‌های pH ۶/۲۵ و ۵/۹۷ تفاوت چندانی دیده نمی‌شود، اما با کاهش pH از ۶/۴۳ به ۶/۲۵ مقدار شار اولیه به طور قابل ملاحظه‌ای (۲۹ درصد) کاهش می‌یابد (شکل ۲). شار در همه سطوح pH با زمان کاهش یافته است، اما نرخ کاهش شار در سطوح pH ۶/۶۷ و ۶/۴۳ بزرگتر از سطوح pH ۶/۲۵ و ۵/۹۷ است، بطوری که در دو pH اول شار پس از حدود ۱۰ دقیقه نسبتاً پایدار می‌شود، اما در مورد pH های ۶/۲۵ و ۵/۹۷، شار تقریباً از همان دقایق اولیه فرآیند تثبیت شده است. این شار را که در واقع معیاری مشابه شار در حالت پایدار است، شار نسبتاً پایدار یا شار کاذب پایدار^۱ می‌نامند. در این تحقیق شار پرمیت در انتهای هر بار عملیات به عنوان شار کاذب پایدار در نظر گرفته شده است. براساس نتایج این تحقیق می‌توان گفت که شار اولیه بطور متوسط به ازای کاهش هر ۰/۱ واحد pH در حدود ۷/۴ درصد کاهش می‌یابد.

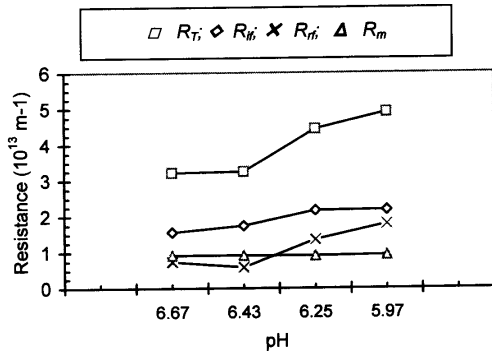


شکل ۲- پروفیل شار - زمان (J_p-t) فرآیند اولترافیلتراسیون شیر برای سطوح مختلف pH شیر

کاهش pH شیر در محدوده ۶/۴۳ - ۶/۶۷ هیچگونه اثری بر شار کاذب پایدار نگذاشته است، اما ادامه کاهش pH تا ۵/۹۷، شار کاذب پایدار را به طور قابل توجهی کاهش داده است (شکل

1. Relative steady state flux (J_{prss}) or pseudo - steady state flux (J_{pss})

در کاهش شار دخالت داشته‌اند، اگر چه نقش گرفتگی برگشت ناپذیر بسیار بزرگتر از گرفتگی برگشت پذیر است.



شکل ۵- اثر تغییرات pH بر مقاومت‌های هیدرولیکی فرآیند اولترافیلتراسیون جریان عرضی شیر

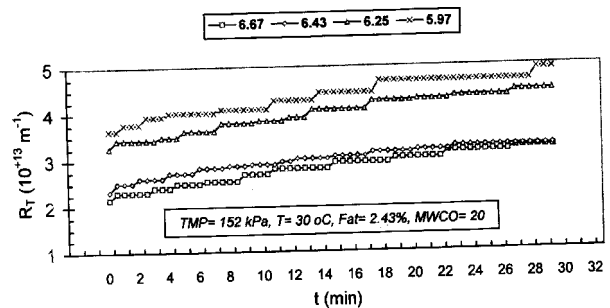
اکنر و زوتولا (۱۹۹۳) بیان نمودند که افت شار به عنوان تابعی از pH شیر احتمالاً نتیجه افزایش توأم پلاریزاسیون غلظت و گرفتگی غشاء است (۵). رامانچندرا (۲۰۰۲) نشان داد که گرفتگی کل پساب کره شیرین مشابه شیر پس چرخ در دامنه $pH = 6/6 - 4/0$ عمدتاً به دلیل گرفتگی برگشت ناپذیر افزایش می‌یابد (۱۱).

درصد دفع ترکیبات شیر

تاکنون نتایج بدست آمده توانستند الگوی شار و رفتار گرفتگی فرآیند اولترافیلتراسیون شیر را به عنوان تابعی از زمان فرآیند و pH شیر نشان دهند، اما قادر به توصیف رفتارهای پیچیده کارایی فرآیند اولترافیلتراسیون شیر نبودند. هدف از این بخش تفسیر این نتایج با تاکید بر درصد دفع اجزاء محلول شیر (پروتئین، چربی، لاکتوز، املاح و مواد جامد کل) می‌باشد.

نتایج درصد دفع ترکیبات شیر به عنوان تابعی از زمان فرآیند نشان می‌دهد که در هر سطح از pH شیر، R_F و R_p با گذشت زمان تغییر چندانی نکرده است، اما R_L ، R_M و R_{TS} به خصوص در pHهای ۶/۶۷ و ۶/۴۳ به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است (شکل ۶). این نتایج با رفتارهای مشاهده شده در شکل‌های ۲ و ۴ برای شار و مقاومت هیدرولیکی کل مطابقت دارد که در pHهای ۶/۶۷ و ۶/۴۳ نرخ کاهش شار و افزایش R_T با زمان بسیار بزرگتر از منحنی‌های pH ۶/۲۵ و

اختلاف ناچیزی مشاهده می‌شود (شکل ۴). پاتل و روتر در سال ۱۹۸۵ دریافتند با کاهش pH شیر به ویژه در pHهای پایین‌تر از ۵/۶ گرفتگی افزایش می‌یابد (۱۰). آنها نتیجه گرفتند که گرفتگی در pHهای پایین تر ناشی از تجمع کازئین است. اکنر و زوتولا (۱۹۹۲) نشان دادند با کاهش pH، شار به دلیل گرفتگی غشاء کاهش می‌یابد (۴). آنها در مقاله خود اشاره کردند که با تغییر pH، تعادل شیمیایی بین اجزاء باردار و خنثی تغییر می‌کند، وقتی pH به ۵/۶ می‌رسد، بیشتر پروتئین‌ها و اسیدهای آمینه باردار هستند. چون مولکولهای باردار فعال‌ترند. لذا تشکیل ژل و گرفتگی را افزایش داده و بالطبع شار را کاهش می‌دهند. بعلاوه کاهش pH، غلظت کلسیم را به شکل یونی اش افزایش می‌دهد. این کلسیم یونی می‌تواند پل پیوند بین پروتئین‌های باردار باشد و چنین پروتئین‌هایی را به غشاء باردار منفی متصل نماید. اتیبا و همکارانش (۱۹۹۳) دریافتند نه تنها گرفتگی با زمان افزایش می‌یابد، بلکه اسیدیفیکاسیون شیر (اعم از روش میکروبی یا شیمیایی) موجب تشدید گرفتگی می‌شود (۱).

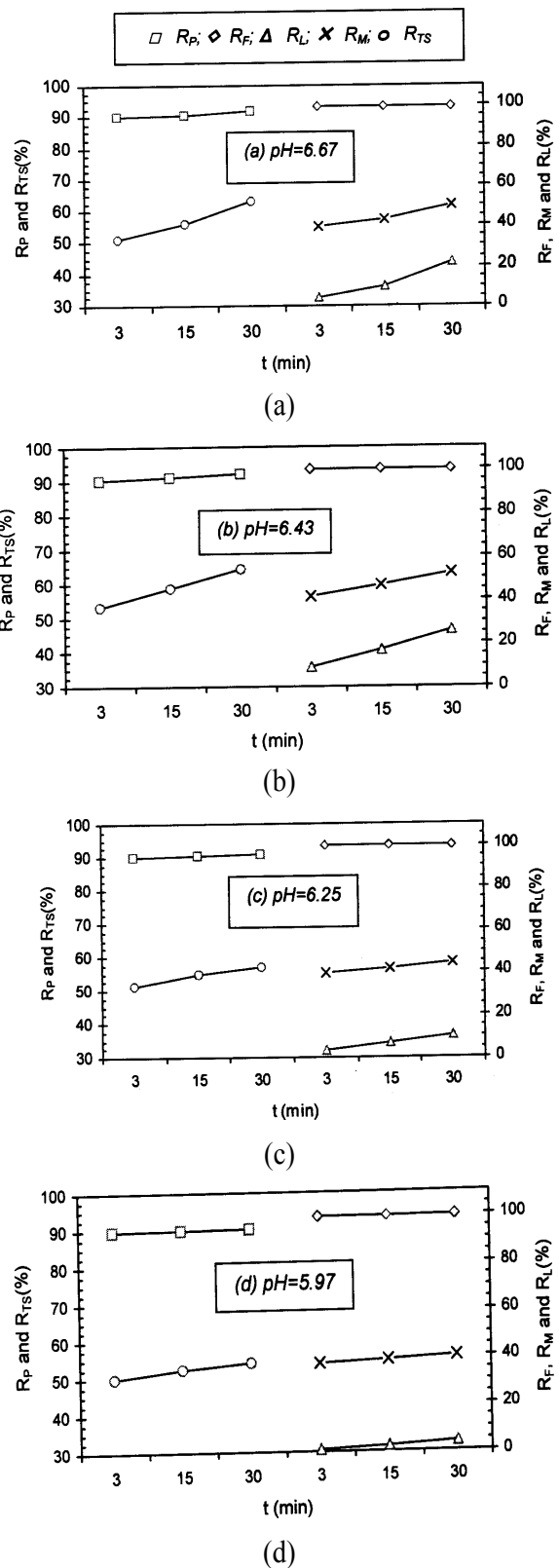


شکل ۴- پروفیل مقاومت کل - زمان (R_T-t) فرآیند اولترافیلتراسیون شیر برای سطوح مختلف pH شیر

اثر سطوح مختلف pH شیر بر مقاومت‌های هیدرولیکی اولترافیلتراسیون در شکل ۵ نشان می‌دهد که در فاصله بین pH ۶/۶۷ و ۶/۴۳، R_T ثابت است، هر چند با کاهش pH، R_{if} افزایش و R_{TF} کاهش یافته است. اما با ادامه اسیدی شدن شیر، R_{if} و R_{TF} همگی افزایش نشان داده‌اند. به همین دلیل مشاهده شد که در محدوده pH ۶/۶۷-۶/۴۳ شار پرمیت ثابت بوده، ولی با ادامه اسیدی شدن شار به شدت کاهش یافت (شکل ۳). بنابراین هر دو عامل پلاریزاسیون غلظت و گرفتگی

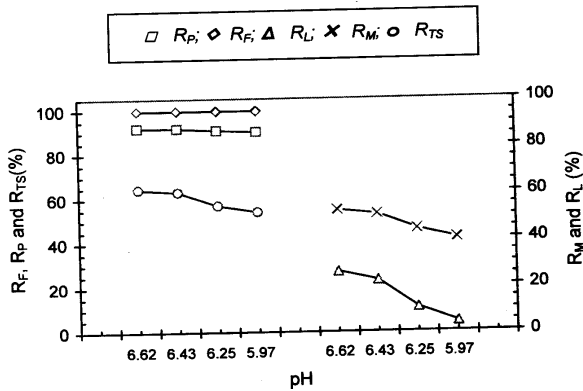
۵/۹۷ بوده است. همچنین با ملاحظه شکل ۶ می‌توان دریافت که بیش از ۹۰ درصد پروتئین‌ها و چربی‌ها در همان دقایق اولیه فرآیند توسط غشاء دفع می‌شوند و درصد دفع این ترکیبات با گذشت زمان عملیات تقریباً ثابت است، اما املاح و لاکتوز در ابتدای فرآیند به مقدار قابل توجهی قادر به عبور از درون حفرات غشاء می‌باشند، ولی در اثر جذب تدریجی آنها به سطح غشاء، قطر هیدرولیکی حفرات غشاء و به عبارتی میزان عبور آنها از درون غشاء کاهش می‌یابد. بنابراین نتایج بدست آمده به خوبی تایید می‌کنند که تشکیل مقاومت لایه پلاریزاسیون غلظت در ابتدای فرآیند نتیجه دفع پروتئین‌ها و چربی‌ها است، اما افزایش مقاومت هیدرولیکی کل در طول فرآیند عمدتاً به دلیل جذب سطحی ترکیبات کوچک محلول به لایه مرزی و غشاء است (شکل ۴ و ۶).

نتایج اثر تغییرات pH بر درصد دفع هر یک از ترکیبات شیر در شکل (۷) به وضوح نشان می‌دهد که کاهش pH شیر هیچگونه تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر R_P و R_F ندارد، اما R_M ، R_L و R_{TS} به شدت کاهش یافته‌اند. به طور کلی نتایج تحقیقات گذشته نشان می‌دهند که کاهش pH شیر منجر به رها شدن فسفات کلسیم کلئیدی و کاهش بارهای منفی پروتئین‌های شیر (به دلیل کاهش تجمع کاتیون‌ها با کازین‌های شیر) می‌شود. بنابراین حلالیت پروتئین‌ها کاهش می‌یابد (۱۲). اکثر و زوتولا (۱۹۹۲) نشان دادند که در pH‌های بالاتر نسبت به pH‌های اسیدی، میزان بازداری ترکیبات شیر (پروتئین، لاکتوز و املاح) بیشتر است (۴). pH اثر معنی‌داری بر مقادیر مواد جامد کل، پروتئین و مواد معدنی در رنتیت داشت. چربی عمدتاً در رنتیت بود و به مقدار جزئی در پرمیت مشاهده شد. مواد جامد کل پرمیت نیز با کاهش pH افزایش یافت (۴). رامچاندرا (۲۰۰۲) نتیجه گرفت وقتی که pH شیر کاهش می‌یابد، سهم کلسیم محلول افزایش یافته، بنابراین با کاهش کلسیم میسلی لایه پلاریزاسیون غلظت ضعیف تری تشکیل می‌شود. از طرف دیگر با کاهش pH میزان حلالیت پروتئین‌های شیر نیز کاهش می‌یابد. لذا به نظر می‌رسد که در هنگام تغییرات pH، پروتئین و مواد معدنی شیر توأم در کاهش شار و افزایش گرفتگی دخالت دارند (۱۱). نتایج این تحقیق نه تنها با



شکل ۶- رفتار دینامیکی درصد دفع اجزاء محلول به عنوان تابعی از زمان برای سطوح مختلف pH شیر در طی فرآیند اولترافیلتراسیون ((a)pH=6.67; (b)pH=6.43; (c)pH=6.25 & (d)pH=5.97)

شد، لذا شاهد توسعه گرفتگی کل و گرفتگی برگشت ناپذیر با کاهش pH خواهیم بود (شکل ۵، ۷).



شکل ۷- اثر سطوح pH بر درصد دفع ترکیبات شیر در انتهای هر بار عملیات اولترافیلتراسیون

یافته های قبلی مطابقت دارد، بلکه زوایای بیشتری را در خصوص کارایی اولترافیلتراسیون شیر آشکار می نماید. به طوری که با اسیدیفیکاسیون شیر و کاهش بار منفی پروتئین ها در لایه پلاریزاسیون غلظت، میزان رسوب آنها بر سطح غشاء افزایش می یابد، لذا شاهد افزایش مقاومت برگشت پذیر با کاهش pH شیر می باشیم (شکل ۵)، از طرف دیگر با کاهش بار سطحی لایه مرزی، میزان جذب املاح و لاکتوز به این لایه نیز کاهش می یابد، بنابراین شاهد افزایش میزان عبور املاح از درون غشاء خواهیم بود (شکل ۷). به نظر می رسد با افزایش میزان غلظت املاح محلول شیر از جمله کلسیم و فسفر به ویژه در pH های پایین تر، اگرچه میزان عبور املاح نسبت به pH های طبیعی شیر زیادتیر می باشد، اما احتمال جذب آنها به سطح و درون حفرات غشاء نیز به همان نسبت بیشتر خواهد

REFERENCES

1. Attia, H., M. Bannasar, A. Lagaude, & B. Hugodot. 1993. Ultrafiltration with a microfiltration membrane of acid skimmed and fat-enriched milk coagula: hydrodynamic, microscopic and rheological approaches. *Journal of Dairy Science*, 60(2), 161-174.
2. Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 2nd. edition, Technomic publishing co, Lancaster, USA.
3. Cheryan, M. & B.H. Chiang. 1986. Performance and fouling behavior of hollow fiber and spiral wound ultrafiltration module processing milk, *Engineering and Food*, Vol.1, 191-197.
4. Eckner, K.F. & E.A. Zottola. 1992. Partitioning of skim milk components as a function of pH, acidulant and temperature during membrane processing, *Journal of Dairy Science*, 75(8), 2092-2097.
5. Eckner, K.F. & E.A. Zottola. 1993. Effects of temperature and pH during membrane concentration of skim milk on fouling and cleaning efficiency, *Milchwissenschaft*, 48(4), 187-191.
6. Fenton, M.R.I. 1972. Concentration and fractionation of skim milk by reverse osmosis and ultrafiltration, *Journal of Dairy Science*, 55(11), 1561-1566.
7. Grandison, A.S., W. Youravong, & M.J. Lewis. 2000. Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk, *Lait* 80, 165-174.
8. Kautake, M., H. Nabetani, & I. Matsuno. 1986. Influence of operation parameters on permeate flux in ultrafiltration of milks, Technical Research Institute, Snow Brand Milk Products Co. Ltd., Report No. 83, 67-81.
9. Myong, K., Ko. & J. Pellegrino. 1992. Determination of osmotic pressure and fouling resistances and their effects on performance of ultrafiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, 74, 141-157.
10. Patel, R.S. & H. Reuter. 1985. Fouling of hollow fiber membrane during ultrafiltration of skim milk, *Milchwissenschaft*, 40(12), 731-733.
11. Ramachandar, R.H.G. 2002. Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk, *Desalination* 144, 319-324.
12. Robinson, R.K. 1994. *Modern Dairy Technology*, Vol. 1 & 2, Chapman & Hall Publication Co., USA.
13. Rosenberg, M. 1995. Current and future applications for membrane processes in the dairy industry, *Trends in Food Science & Technology*, 6, 12-19.

14. Roy, N.K. & D.C. Sen. 1994. Textbook of Practical Dairy Chemistry, Kalyani publishers Co., Ludhiana, India.
15. Setti, D. & C. Peri. 1976. Whey and skim milk ultrafiltration, 2. Parameters affecting permeation rate in skimmilk ultrafiltration, *Milchwissenschaft*, 31(8), 466-469.
16. Suki, A. 1985. Flux decline in protein ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 21, 269-282.
17. Thompson, S.J. & J.M. deMan. 1975. Concentration and fractionation of milk by ultrafiltration, *Canadian Institute of Food Science and Technology*, 82(2), 113-116.

A Study of Ultrafiltration Performance as a Function of Milk pH

S. M. RAZAVI

1, Assistant Professor, Faculty of Agriculture,
Ferdowsi University of Mashhad

Accepted. May. 26, 2004

SUMMARY

The effect of milk pH at four levels (6.67, 6.43, 6.25 and 5.97) on dynamic behaviour of permeate flux (J_p), total hydraulic resistance (R_T) and milk solutes rejection (protein, R_p ; fat, R_f ; lactose, R_L ; minerals, R_M and total solids, R_{TS}) were studied. Experiments were carried out using the pilot plant UF membrane system equipped with a spiral wound module and a polysulfoneamide membrane. A three-stage strategy based on a resistance-in-series model (boundary layer-adsorption) was used to determine the different hydraulic resistances. The experimental results showed that J_p at all levels of pH decreases with increase in operating time (t), either of flux decline rates for pH levels of 6.67 and 6.43 were obtained higher than these for 6.25 and 5.97 levels. Decreasing pH within 6.67-6.43 range had no effect on pseudo-steady state flux, but it considerably declined with further decrease in pH. R_T increased during process at all levels of pH, although there was a slight difference observed between pHs 6.67 and 6.43. In total decrease in pH led to increase in both reversible and irreversible hydraulic resistances, but irreversible was greater than reversible fouling at all levels of pH. The results of solute rejection showed that R_p and R_f at any value of pH don't change with t , whereas R_L , R_M and R_{TS} increase considerably with t at the corresponding pH. Meanwhile increasing pH did not have much effect on R_p and R_f , but the rejection of other solutes strongly decreased.

Key words: Ultrafiltration, Milk, pH, Performance, Fouling, Flux and Rejection.