ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

MICHAŁ BODZEK JOLANTA BOHDZIEWICZ

MEMBRANY W BIOTECHNOLOGII

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA

Z. 35 GLIWICE 1993

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1192

MICHAŁ BODZEK JOLANTA BOHDZIEWICZ

MEMBRANY W BIOTECHNOLOGII

GLIWICE

1993

OPINIODAWCY

Prof. Eugenia Kowalska Prof. dr hab. n. med. Bolesław Turczyński

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY	-	Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski
REDAKTOR DZIAŁU		Dr inż. Helena Kościelniak
SEKRETARZ REDAKCJI	-	Mgr Elżbieta Lesko

REDAKCJA Mgr Aleksandra Kłobuszowska

REDAKCJA TECHNICZNA Alicja Nowacka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0867 - 6038

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakład 150+53 egz., Ark. wyd. 12, Ark. druk. 16,625, Papier offset. kl. III. 70x100, 80g Zam. 22/93 Oddano do druku marcu 93 r. Druk ukończ. w kwietniu 1993 r. Cena zł 16.800,-

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, Gliwice, ul. Pszczyńska 44

SPIS TRŚCI	STR
1. Wprowadzenie	13
2. Podstawy procesów rozdziału membranowego	17
2.1. Pojęcie membrany	17
2.2. Membranowe procesy rozdzielania	17
2.3. Membrany	23
2.3.1. Membrany mikroporowate symetryczne	24
2.3.2. Membrany mikroporowate asymetryczne	25
2.4. Mechanizm formowania membran asymetrycznych otrzymanych metodą rozdziału fazowego	34
2.4.1. Termodynamika procesu formowania membran asymetrycznych	34
2.4.2. Kinetyka procesu rozdziału fazowego	38
2.4.3. Wpływ parametrów formowania membran asymetrycznych na ich strukturę	47
2.4.4. Podsumowanie	53
3. Modele transportu masy przez membrany syntetyczne	54
3.1. Model transportu oparty na termodynamicznym opisie procesów nieodwracalnych	54
3.2. Model oparty na porowatej strukturze membrany	58
3.3. Model rozpuszczania i dyfuzji	61
3.4. Podsumowanie	63
4. Polaryzacja stężeniowa	65
4.1. Polaryzacja stężeniowa roztworów substancji wielkocząsteczkowych tworzących żele	71
4.2. Wpływ porowatości powierzchni membrany na polaryzację stężeniową	77
4.3. Wpływ sił ścinania	78
4.4. Polaryzacja stężeniowa roztworów koloidalnych i zawiesin	82

5. Techniczne aspekty procesów membranowych	88
5.1. Schematy realizacji procesów membranowych	90
5.2. Konfiguracja membran w modułach	97
6. Zastosowanie odwróconej osmozy oraz ultrafiltracji i mikrofiltracji do przerobu wód naturalnych	105
6.1. Odsalanie wód	105
6.1.1. Odsalanie wód słonawych	107
6.1.2. Odsalanie wody morskiej	113
6.2. Otrzymywanie wody ultraczystej	119
6.3. Zastosowanie w medycynie i szpitalnictwie	124
6.4. Ultrafiltracyjne uzdatnianie wody	126
7. Zastosowanie ultrafiltracji do frakcjonowania substancji wg mas cząsteczkowych	129
7.1. Rozdzielanie makrocząsteczek od substancji małocząsteczkowych	129
7.2. Frakcjonowanie makrocząsteczek wg mas cząsteczkowych	131
7.3. Sposoby prowadzenia procesu frakcjonowania	132
8. Usuwanie komórek i ich fragmentów z cieczy pofermentacyjnych	137
8.1. Klarowanie surowych cieczy pofermentacyjnych	139
8.2. Zastosowanie mikrofiltracji do usuwania komórek mikroorganizmów lub ich fragmentów z cieczy pofermentacyjnych	143
8.2.1. Charakterystyka procesu mikrofiltracji w procesie odzysku wewnątrzkomorkowych produktów reakcji fermentacji	143
8.2.2. Odzyskiwanie całych komórek mikroorganizmów	157
8.3. Otrzymywanie kwasu cytrynowego z wykorzystaniem procesu ultrafiltracji	161
9. Oczyszczanie i zatężanie białek enzymatycznych metodą ultrafiltracji	167
9.1. Membrany, moduły membranowe i sposób prowa- dzenia procesu	171

- 2 -

- 3 -

9.2. Wpływ podstawowych parametrów operacyjnych procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania i zatężania roztworów białek enzymatycznych	175
9.3. Ultrafiltracyjne oczyszczanie i zatężanie białek enzymatycznych	186
9.4. Zakończenie	194
10. Skojarzone układy procesów fermentacji i biokon- wersji enzymatycznej z procesem ultrafiltracji	196
10.1. Membranowe reaktory enzymatyczne	196
10.1.1. Reaktory enzymatyczne z enzymem natywnym	197
10.1.2. Membranowe reaktory z unieruchomionym enzymem	204
10.1.2.1. Immobilizacja enzymu przez żelowanie na po- wierzchni membrany ultrafiltracyjnej	206
10.1.2.2. Reaktory z enzymem umiejscowionym w określo- nym regionie przestrzeni układu membranowego	209
10.1.2.2.1. Reaktor z enzymem unieruchomionym wewnątrz rdzenia membran kapilarnych	209
10.1.2.2.2. Reaktor z enzymem umiejscowionym wewnątrz porów membrany asymetrycznej	211
10.1.2.3. Unieruchamianie enzymów metodą tworzenia wiązań kowalencyjnych	213
10.1.2.4. Immobilizacja biokatalizatorów przez zamyka- nie (inkluzję) wewnątrz struktury membrany	217
10.2. Fermentory membranowe	219
10.3. Biomembranowe oczyszczanie ścieków komunalnych	223
11. Membranowe elektrody enzymatyczne	231
11.1. Elektrody bazujące na osydoreduktazach	234
11.2. Elektrody oparte na enzymach grupy deaminaz	238
11.3. Elektrody oparte na enzymach grupy dekarboksylaz	240
11.4. Inne kierunki wykorzystania membran w elektrodach biologicznych	241
12. Zakończenie	244

Literatura

246

CO	NT	EN	TS
----	----	----	----

Page

1. Introduction	13
2. Principles of membrane separation processes	17
2.1. Idea of membrane	17
2.2. Membrane separation processes	17
2.3. Membranes	23
2.3.1. Microporous symmetric membranes	24
2.3.2. Microporous asymmetric membranes	25
2.4. Formation mechanism of asymmetric membranes obtained by phase inversion method	34
2.4.1. Thermodynamics of asymmetric membrane formation process	34
2.4.2. Kinetics of phase inversion process	38
2.4.3. Influence of membrane formation parameters on their structure	47
2.4.4. Summary	53
3. Mass transfer models through synthetic membranes	54
3.1. Mass transfer model based on thermodynamic description of irreversible processes	54
3.2. Model based on pore structure of the membrane	58
3.3. Solubility and diffusion model	61
3.4. Summary	63
4. Concentration polarization	65
4.1. Concentration polarization of macromolecular substance solutions forming gels	71
4.2. Influence of membrane surface porosity on concentration polarization	77
4.3. Influence of shear stress	78
4.4. Concentration polarization of colloidal solutions and suspensions	82

5. Technical aspects of membrane processes	88
5.1. Realization modes of membrane processes	90
5.2. Configuration of membranes in modules	97
Application of reverse osmosis, ultrafiltration and microfiltration in natural water treatment	105
6.1. Water desalination	105
6.1.1. Desalination of brackish water	107
6.1.2. Desalination of seawater	113
6.2. Preparation of ultrapure water	119
6.3. Application in medicine and hospital affairs	124
6.4. Ultrafiltration water treatment	126
7. Ultrafiltration application to fractionation of substances according to molecular weight	129
7.1. Separation of macromolecules from low-molecular substances	129
7.2. Fractionation of macromolecules according to molecular weight	131
7.3. Modes of fractionation process	132
 Removal of cells and their fragments from fermentation liquids 	137
8.1. Clarification of raw fermentation liquids	139
8.2. Application of microfiltration to removal of microorganism cells and their fragments from fermentation liquids	143
8.2.1. Characteristics of microfiltration process in recovery of intracellular products of fermentation reaction	143
8.2.2. Recovery of whole microorganism cells	157
8.3. Preparation of citric acid using ultra- filtration process	161
9. Purification and concentration of enzyme proteins using ultrafiltration method	167
9.1. Membranes, membrane modules and process realization modes	171

- 5 -

9.2. Influence of basic operation parameters of ultra- filtration purification and concentration of enzy- me protein solutions on process effectiveness	175
9.3. Ultrafiltration purificationa and concen- tration of enzyme proteins	186
9.4. Summary	194
10. Combined systems of fermentation and bio- conversion process with ultrafiltration	196
10.1. Enzyme membrane reactor	196
10.1.1. Enzyme reactors with native enzyme	197
10.1.2. Membrane reactors with immobilized enzyme	204
10.1.2.1. Enzyme immobilization by gelation on the surface of ultrafiltration membrane	206
10.1.2.2. Reactors with enzyme segregated in a well defined region of membrane system space	209
10.1.2.2.1. Reactor with enzyme segregated within the lumen of capillary fibre	209
10.1.2.2.2. Reactor with enzyme within pores of asymmetric membrane	211
10.1.2.3. Immobilization of enzymes by forming a covalent bonds method	213
10.1.2.4. Immobilization of biocatalist inside membrane structure	217
10.2. Membrane fermentors	219
10.3. Biomembrane wastewater treatment	223
11. Enzymatic membrane electrodes	231
11.1. Electrodes based on oxidoreductases	234
11.2. Electrodes based on deaminases	238
11.3. Electrodes based on decarboxylases	240
11.4. Other directions of membrane using in biological electrodes	241
12. Conclusion	244
References	246

- 6 -

СОДЕРЖАНИЕ

CTP.

1. Введение	13	
2. Основы процессов мембранного разделени	19 17	
2.1. Понятие мембраны	17	
2.2. Мембранные процессы разделения	17	
2.3. Мембраны	23	
2.3.1. Симметрические микропористые мембр	раны 24	
2.3.2. Асимметрические микропористые мемб	браны 25	
2.4. Механизм формирования асимметрически полученных методом фазового разделен	их мембран ния 34	
2.4.1. Термодинамика процесса формировани мембран	ия асимметрических 34	
2.4.2. Кинетика процесса фазового разделе	эния 38	
2.4.3. Влияние параметров формирования ас мембран на их структуру	симметрических 47	
2.4.4. Подведение итогов	53	

3. Модели транспорта массы через синтетические мембраны 54

3.1.	Модель	транспорта	OCF	юванная	на	термодинамическом	
	описани	и необратим	иых	процессов			54

3.2. Модель основанная на пористой структуре мембраны 58

3.3	8. Модель растворения и диффузии	61
3.4	. Подведение итогов	63
4.	Концентрационная поляризация	65
4.1	. Концентрационная поляризация высокомолекулярных веществ образующих гели	71
4.2	. Влияние пористости поверхности мембраны на концентрационную поляризацию	77
4.3	в. Влияние сил среза	78
4.4	. Концентрационная поляризация коллоидных растворов и эмульсий	82
5.	Технические аспекты мембранных процессов	88
5.1	. Схемы осуществления мембранных процессов	90
5.2	. Конфигурация мембран в модулях	97
6.	Применение обратного осмоса, ультра- и микрофильтрации	
	в процессе переработки натуральных вод	05
6.1	. Опреснение вод	05
6.1	.1. Опреснение солоноватых вод	07
6.1	.2. Опреснение морской воды	13
6.2	. Получение ультрачистой воды	19
6.3	. Применение в медицине и в больничном деле	24

- 8 -

126 6.4. Ультрафильтровальное очищание воды 7. Применение ультрафильтрации для фракционирования веществ 129 в соответствии с их молекулярными массами 7.1. Разделение макромолекул от низкомолекулярных веществ 129 7.2. Фракционирование макромолекул в соответствии с их 131 молекулярными массами 7.3. Способы ведения процесса фракционирования 132 8. Устранение клеток и их фрагментов из послебродильных 137 жидкостей 8.1. Осветление сырых послебродильных жидкостей 139 8.2. Применение микрофильтрации для устранения клеток микроорганизмов или их частей из послебродильных жидкостей 143 8.2.1 Характеристика процесса микрофильтрации в процессе обратного получения внутриклеточных продуктов реакции 143 брожения 8.2.2. Обратное получение целых клеток микроорганизмов 157 8.3. Получение лимонной кислоты с использованием процесса 161 ультрафильтрации 9. Очистка и концентрирование энзиматических белок методом ультрафильтрации 167 9.1. Мембраны, мембранные модули и способ поведения

171

процесса

- 9 -

9.2.	Влияние основных операционных параметров процесса	
	ультрафильтровальной очистки и концентрирования	
	растворов энзиматических белок	175
9.3.	Ультрафильтровальная очистка и концентрирование	
	энзиматических белок	186
9.4.	Заключение	194
10. 0	Соединенные схемы процесса брожения и энзиматической	
6	Биоконверсии с процессом ультрафильтрации	196
10.1.	Мембранные энзиматические реакторы	196
10.1.	1. Энзиматические реакторы с нативном энзимом	197
10.1.	2. Мембранные реакторы с приостановленным энзимом	204
10.1.	2.1. Иммобилизация энзима через действие геля на	
	поверхности ультрафильтровальной мембраны	206
10.1.	2.2. Реакторы с энзимом в определенной области	
	пространства менбранной системы	209
10.1.	2.2.1. Реактор с энзимом приостановленным внутри	
	сердцевины каппилярных мембран	209
10.1.	2.2.2. Реактор с энзимом внутри поров асимметрической	
	мембраны	211
10.1.	2.3. Приостановление знаимов методом создания	
	ковалентных связей	213
10.1.	2.4. Иммобилизация биокатализаторов через заключение	
	внутри структуры мембраны	217
10.2	Мембранные бродильные устройства	219

10.3 Биомембранная очистка коммунальных сточных вод	223
11. Мембранные энзиматические электроды	231
11.1. Электроды основанные на оксидоредуктазах	234
11.2. Электроды основанные на энзимах группы деаминаз	238
11.3. Электроды основанные на энзимах группы декарбоксилаз	240
11.4. Пругие направления использования мембран в	
биологических электродах	241
12. Заключение	244

Литература

- 11 -

246

1. WPROWADZENIE

Obserwowany w ostatnich latach coraz intensywniejszy rozwój biotechnologii wynika między innymi z rozwoju procesów fermentacji prowadzonych z udziałem mikroorganizmów jedno- i wielokomórkowych, które bardzo często zmieniają swoje cechy genetyczne.

Sugeruje się, że w najbliższym dziesięcioleciu biotechnologia skierowana będzie na wytwarzanie produktów w małych ilościach, za to o dużych wartościach (np. aminokwasy, białka) oraz takich, których innymi sposobami nie da się otrzymać (np.hormony, enzymy). Procesy biotechnologiczne znajdą przypuszczalnie szerokie zastosowanie do produkcji małych ilości specyficznych związków chemicznych.

W coraz większym stopniu poszukuje się efektywniejszych i uzasadnionych ekonomicznie sposobów hodowli mikroorganizmów, metod odzyskiwania i izolowania kosztownych i nietrwałych produktów oraz usuwania toksycznych odpadów. W tej sytuacji membrany oraz ciśnieniowe procesy membranowe stały się obiektem wzrastającego zainteresowania jako sposób pozwalający na rozwiązanie wielu problemów. Szczególną uwagę zwrócono na proces ultrafiltracji jako technikę separacyjną układu ciecz-ciało stałe, charakteryzującą się niską energochłonnością, niewielkimi kosztami eksploatacji, możliwością prowadzenia procesu w temperaturze otoczenia i bez przemian fazowych, brakiem konieczności wprowadzania do układu dodatkowych reagentów chemicznych, a także możliwością osiągnięcia w jednej operacji zarówno oczyszczania i zatężania makrocząsteczek i koloidów. W tabeli 1.1 [105] zestawiono szereg procesów membranowych, które są lub mogą być w niedalekiej przyszłości stosowane w technologii biochemicznej i porównano je z procesami konwencjonalnymi.

W chwili obecnej jedynie ultrafiltracja i mikrofiltracja oraz częściowo odwrócona osmoza są stosowane w praktyce przemysłowej biotechnologii. Tymczasem różne dziedziny szeroko pojętej biotechnologii zgłaszają zapotrzebowanie na nowe generacje membran zarówno otwartych do mikrofiltracji, jak i bardziej zwartych do ultrafiltracji i odwróconej osmozy oraz zwartych nieporowatych do rozdziału gazów. Membrany te muszą odpowiadać wymaganiom, jakie inżynierii materiałowej stawia biotechnologia. Według Michaelsa i Matsona [105] biotechnologia zgłasza szczególne zapotrzebowanie na następujące membrany:

- rurowe i kapilarne do ultrafiltracji i mikrofiltracji pracujące w przepływie krzyżowym (skrośnym, ang. cross-flow filtration),
 membrany do ultrafiltracji i mikrofiltracji odporne na powlekanie substancjami obecnymi w roztworach biologicznych,
- ceramiczne i metaliczne membrany do ultra- i mikrofiltracji,
- membrany do separacji gazów i par (np. otrzymywanie powietrza wzbogaconego w tlen),
- immobilizowane membrany polimerowe i ciekłe,
- membrany odpowiednie do konstruowania bioreaktorów membranowych,
- jonowymienne membrany do prowadzenia procesów elektrolizy i elektrodializy.

W niniejszym opracowaniu omówiono możliwości wykorzystania procesu ultrafiltracji do wydzielania, zatężania i oczyszczania produktów fermentacji oraz udoskonalenia procesów fermentacyjnych przez kojarzenie ultrafiltracji z reaktorami fermentacyjnymi i enzymatycznymi, co zapewnia ciągłość cyklu technologicznego. Omówiono również zagadnienia związane z fizykochemicznymi metodami badań ultrafiltracyjnych membran polimerowych oraz technicznymi aspektami tego procesu.

Tabela 1.1 Konwencjonalne i membranowe technologie bioseparacji

Operacja jednostkowa	Proces konwencjonalny	Proces membranowy
Hodowla komórek	Filtracja na filtrach próżniowych i bębnowych Odwirowanie	Mikrofiltracja Ultrafiltracja
Klarowanie cieczy pofermentacyjnych	Odwirowanie	Mikrofiltracja Ultrafiltracja
Zatężanie i oczy- szczanie białek	Wysalanie elektrolityczne i rozpuszczalnikowe Chromatografia kolumnowa Ekstrakcja	Ultrafiltracja Diafiltracja Ultrafiltracja chromatograficzna
Odsalanie	Chromatografia żelowa Wymiana jonowa	Ultrafiltracja Elektrodializa
Zatężanie cząste- czek o małych masach cząstecz- kowych	Odparowanie próżniowe	Odwrócona osmoza Perwaporacja Destylacja membranowa
Odzysk kwasu/ zasady	Wymiana jonowa Zobojętnianie	Elektrodializa dwubiegunowa

2. PODSTAWY PROCESÓW ROZDZIAŁU MEMBRANOWEGO

2.1. POJĘCIE MEMBRANY

Precyzyjne określenie pojęcia membrany, które obejmowałoby wszystkie jej aspekty, jest bardzo trudne. Definicja taka wydaje się prostsza, jeżeli ograniczyć ją jedynie do membran syntetycznych, z pominięciem zjawisk charakterystycznych dla procesów membranowych zachodzących w błonach komórkowych organizmów żywych. W najbardziej ogólnym ujęciu, membrana syntetyczna stanowi przegrodę między dwiema fazami (ciekłymi lub gazowymi) ograniczającą transport substancji chemicznych w taki sposób, że substancje te (i energia) mogą być wymieniane między fazami z szybkością zależną od własności membrany oraz charakterystyki faz. Dla celów praktycznych ścisłe zdefiniowanie pojęcia membrany jest mniej istotne od znajomości jej funkcji i właściwości.

2.2. MEMBRANOWE PROCESY ROZDZIELANIA

Rozdzielanie w procesach membranowych jest wynikiem różnicy szybkości transportu substancji chemicznych, która determinowana jest siłą napędową procesu lub siłami działającymi na poszczególne składniki fazy rozdzielanej oraz ich ruchliwością i stężeniem wewnątrz membrany. Powyższe parametry określają wielkość strumienia substancji przy danej sile napędowej. Ruchliwość jest przede wszystkim zależna od wielkości cząsteczek substancji oraz fizycznej struktury materiału membrany, podczas gdy stężenie zależy od entalpii mieszania substancji z materiałem membrany. Jako technicznie użyteczne w procesach membranowych rozpatruje się trzy rodzaje sił napędowych [96]:

- różnicę ciśnień hydrostatycznych,

różnicę stężeń,

- różnicę potencjału elektrostatycznego.

Kilka procesów membranowych z powodzeniem zastosowano do rozdzielania składników roztworu na poziomie molekularnym lub koloidalnym. Procesy te różnią się rodzajem membrany i siły napędowej, jak również zakresem zastosowania oraz technologicznymi i ekonomicznymi parametrami. Tabela 2.1 zawiera dane dotyczące procesów o znaczeniu przemysłowym [100,139,149].

Największe znaczenie praktyczne mają te procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, tj. mikrofiltracja, ultrafiltracja i odwrócona osmoza (hiperfiltracja). Na rys. 2.1 przedstawiono zakres wielkości rozdzielanych cząsteczek przy zastosowaniu tych trzech procesów membranowych i filtracji konwencjonalnej wg Kestinga [79].

Terminem mikrofiltracja określa się proces, w którym cząsteczki o średnicy 10-50 μm są oddzielane od rozpuszczalnika lub małocząsteczkowych składników roztworu. Mechanizm rozdziału oparty jest na efekcie sitowym i zachodzi wyłącznie wg średnic cząsteczek. W procesie mikrofiltracji stosuje się głównie symetryczne mikroporowate membrany, a różnica ciśnień między roztworem a filtratem nie przekracza na ogół 0,2 MPa.

Podstawą procesu odwróconej osmozy jest zjawisko osmozy naturalnej, polegające na przenikaniu rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną (rys.2.2a). Siłą napędową osmozy jest różnica aktywności (stężenia) rozpuszczalnika po obu stronach

- 18 -

Przemysłowe membranowe procesy rozdzielania

Proces	Rodzaj membrany	Siła napędowa	Mechanizm	Zakres zastosowania
MIKROFILTRACJA	Membrany symetryczne, mikroporowate promień porów: 10-50 μm	Różnica ciśnień: 0,01-0,1 MPa	Mechanizm sitowy	Klarowanie roztworów
ULTRAFILTRACJA	Membrany asymetryczne, mikroporowate promień porów: 1-10 μm	Różnica ciśnień: 0,05–0,5(1,0) MPa	Mechanizm sitowy i dyfuzyjny	Rozdział makrocząste- czek i koloidów
ODWRÓCONA OSMOZA	Membrany asymetryczne	Różnica ciśnień: 1,0-10,0 MPa	Mechanizm dyfuzyjny	Rozdział soli i makro- cząsteczek
DIALIZA	Membrany symetryczne, mikroporowate promień porów: 0,1–10 μm	Różnica stężeń	Dyfuzja	Usuwanie soli z roztworów
ELEKTRODIALIZA	Membrany jonowymienne	Różnica potencja- łu elektrycznego	Ładunek elektryczny	Usuwanie jonów z roztworów
ROZDZIAŁ GAZÓW	Membrany jednorodne lub porowate	Różnica ciśnień i stężeń	Rozpuszczalność i dyfuzja	Rozdzielanie miesza- nin gazowych



Rys. 2.1. Procesy rozdziału membranowego kierowane różnicą ciśnień Fig. 2.1. Pressure driven membrane separation processes

membrany. W określonym układzie, w którym membrana rozdziela roztwór od rozpuszczalnika lub dwa roztwory o różnym stężeniu, następuje samorzutny przepływ rozpuszczalnika w kierunku roztworu o większym stężeniu. Ciśnienie zewnętrzne równoważące przepływ osmotyczny w takim układzie jest ciśnieniem osmotycznym (rys.2.2b), charakterystycznym dla danego roztworu i niezależnym od charakteru półprzepuszczalnej membrany. Jeżeli jednak po stronie roztworu wytworzy się ciśnienie hydrostatyczne większe od osmotycznego, rozpuszczalnik będzie przenikał z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego (rys.2.2c), a więc w kierunku odwrotnym niż w procesie naturalnej osmozy. Dla zjawiska tego Reid zaproponował







Rys. 2.2. Zasada procesu odwróconej osmozy: a - osmoza; b - równowaga osmotyczna; c - odwrócona osmoza; Π - ciśnienie osmotyczne; P - ciśnienie hydrostatyczne

Fig. 2.2. Principle of reverse osmosis process: a - osmosis; b - osmotic equilibrium; c - reverse osmosis; Π - osmotic pressure; P - pressure nazwę odwrócona osmoza (ang. reverse osmosis), wskazując równocześnie na możliwość jej wykorzystania do odsalania wody. Równolegle stosowana nazwa "hiperfiltracja" wykazuje pewne zalety, jednakże częściej używany jest termin "odwrócona osmoza". Odwrócona osmoza obejmuje więc proces oddzielania rozpuszczalnika (wody) od substancji rozpuśzczonych o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej (np. soli, cukrów itp.), przy czym mechanizm rozdziału ma charakter dyfuzyjny. Z uwagi na wysokie wartości ciśnienia osmotycznego rozdzielanego roztworu konieczne jest stosowanie w tym procesie wysokich – od 1 do 10 MPa – ciśnień roboczych.

W procesie ultrafiltracji nie występuje przeciwciśnienie osmotyczne, a rozdział oparty jest na fizycznym odsiewaniu cząsteczek substancji rozpuszczonych lub koloidalnych przez membranę o odpowiedniej porowatości. Procesy dyfuzyjne odgrywają również pewną rolę w mechanizmie rozdziału. W procesie ultrafiltracji stosowane ciśnienie robocze nie przekracza 1 MPa, a przechodzący przez membranę permeat może zawierać substancje rozpuszczone o niskich masach cząsteczkowych. W ultrafiltracji stosuje się membrany porowate symetryczne lub asymetryczne, podczas gdy w odwróconej osmozie wyłącznie asymetryczne.

Schemat transportu masy w procesach rozdzielania, których siłą napędową jest różnica ciśnień, przedstawiono na rys. 2.3. W praktyce nie występuje wyrażna granica różnicująca omawiane procesy, zwłaszcza że można preparować półprzepuszczalne membrany z tego samego surowca do wszystkich procesów; podobne jest również oprzyrządowanie aparaturowe. Szereg dalszych informacji o tych procesach można znaleźć w literaturze [23,34,50,51,56,79,92, 95-97,100,139,140,144,149,166,167,169].

- 22 -



Rys. 2.3. Rozdział strumieni w procesach membranowych kierowanych różnicą ciśnień

Fig. 2.3. Stream distribution in pressure driven membrane processes

2.3. MEMBRANY

Zastosowanie procesów membranowych jako metod rozdzielania układów ciekłych uwarunkowane jest przede wszystkim właściwym doborem półprzepuszczalnych membran o z góry założonych właściwościach i parametrach.

Półprzepuszczalne membrany stosowane w procesach mikrofiltracji, ultrafiltracji i odwróconej osmozy dzieli się na ogół na dwie grupy:

- mikroporowate symetryczne,

- mikroporowate asymetryczne.

2.3.1. Membrany mikroporowate symetryczne

Membrany tego typu zbudowane są ze stałej matrycy o zdefiniowanych porach lub otworach mających średnicę od poniżej 10 µm do ponad 50 µm. Rozdział substancji chemicznych ma w tym przypadku charakter wyłącznie sitowy i zależy od wielkości porów w membranie i rozmiaru cząsteczek w substancji. Stosuje się je przede wszystkim w procesie mikrofiltracji.

Membrany mikroporowate symetryczne mogą być wytwarzane z różnych materiałów, takich jak: metale, tlenki metali, grafit lub polimery. Najprostszymi membranami tego typu są porowate wyroby ceramiczne (z tlenków krzemu lub glinu) wykonane metodą modelowania lub spiekania [51]. W metodzie tej można również stosować drobno sproszkowane polimery, metale lub grafit.

Inną metodą wytwarzania tego rodzaju membran jest rozciąganie jednorodnego filmu polimerowego o strukturze częściowo krystalicznej (polietylen, politetrafluoroetylen). Powyższymi metodami otrzymuje się membrany o niejednorodnej wielkości porów [15].

Membrany o jednakowej wielkości porów oraz prawie idealnie cylindrycznym ich kształcie można otrzymać w procesie bombardowania w reaktorze atomowym jednorodnych filmów polimerowych (najczęściej z poliwęglanów) wiązką promieniowania jądrowego. Metoda ta nazywana jest w literaturze anglosaskiej "track etching method" [55]. Bombardujące cząstki przechodząc przez film pozostawiają sensibilizowane ślady, w których wiązania chemiczne głównego łańcucha polimerowego zostają znacznie osłabione. W drugim etapie procesu film poddaje się działaniu substancji trawiącej. W miejscach napromieniowanych tworzą się wówczas cylindryczne pory, których wielkość zależy od czasu wytrawiania, a gęstość od czasu napromieniowania.

- 24 -

Dostępne w handlu mikroporowate symetryczne membrany są zwykle otrzymywane z polimerów celulozowych (octan, azotan) metodą określaną jako proces rozdziału fazowego [136,158]. W procesie tym jednorodny roztwór polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku wylewa się w postaci filmu o odpowiedniej grubości (20-200 µm). Żelowanie wylanego filmu polega na penetracji słabym rozpuszczalnikiem, którym nasycona jest faza parowa. W innej metodzie żelowanie polega na kontrolowanym odparowaniu rozpuszczalnika z wylanego filmu (mieszanina polimeru, rozpuszczalnika i słabego rozpuszczalnika), co prowadzi do wzrostu stężenia słabego rozpuszczalnika, i uformowaniu membrany [80]. Proces rozdziału fazowego można też prowadzić drogą ochładzania roztworu błonotwórczego [158].

2.3.2. Membrany mikroporowate asymetryczne

Membrany asymetryczne stosowane są głównie w procesie ultrafiltracji i odwróconej osmozy. Ich strukturę stanowi górna, bardzo cienka tzw. warstwa naskórkowa (ang. skin layer) o grubości 0,1 - 0,5 μm, osadzona na porowatym podłożu (matrycy) o znacznie większej grubości, rzędu 50 - 200 μm (rys.2.4). O podstawowych własnościach membrany, a więc jej selektywności i wydajności, decyduje przede wszystkim warstwa naskórkowa; jej znikoma grubość umożliwia uzyskanie wysokiej przepuszczalności hydraulicznej. Membrany asymetryczne, w odróżnieniu od symetrycznych, charakteryzują się stabilnością szybkości transportu na skutek wyeliminowania blokowania porów w trakcie procesu ultrafiltracji czy odwróconej osmozy.

Podłoże (matryca) membrany może mieć strukturę gąbczastą o jednakowej wielkości porów w całym przekroju poprzecznym lub



Rys. 2.4. Schemat asymetrycznej membrany polimerowej otrzymanej metodą rozdziału fazowego

Fig. 2.4. Schematic diagram of polymeric asymmetrical membrane obtained by phase inversion method

zróżnicowanej wielkości porów, wzrastającej wraz z odległością od warstwy naskórkowej [17]. Wśród membran asymetrycznych spotyka się również struktury, których podłoże zawiera duże puste przestrzenie (makropory) o różnych kształtach zależnych od rodzaju polimeru i jego stężenia w roztworze błonotwórczym [18,19].

Na rys. 2.5 i 2.6 przedstawiono zdjęcia przekrojów poprzecznych membran z poliakrylonitrylu i poli(chlorku winylu) przedstawiające różną strukturę matrycy ultrafiltracyjnej.

W zależności od rodzaju polimeru i jego stężenia w roztworze błonotwórczym wyróżnić można:

- strukturę gąbczastą (rys.2.5a),
- strukturę gąbczastą zawierającą pustki w kształcie ostrosłupa (rys.2.5b),
- strukturę zawierającą makropory w kształcie wydłużonej kropli (rys.2.6a),

 strukturę gąbczastą, w której występują pustki w kształcie kuli i elipsoidy (rys.2.6b).

Membrany asymetryczne otrzymuje się dwoma sposobami:

- w procesie rozdziału fazowego,
- w procesie dwustopniowym (tzw. membrany kompozytowe ang. composite membrane) z oddzielnym otrzymywaniem warstwy naskórkowej [97].

Otrzymywanie membran asymetrycznych metodą rozdziału fazowego polega na wylaniu z jednorodnego roztworu polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku filmu o grubości 100-500 µm, a następnie żelowaniu filmu w słabym rozpuszczalniku (najczęściej wodzie). W trakcie procesu żelowania (po zanurzeniu wylanego filmu w łażni ze słabym rozpuszczalnikiem) jednorodny roztwór polimeru przechodzi w układ dwufazowy, tzn. fazę stężoną (żelową), która formuje końcową strukturę membrany, oraz fazę ciekłą, bogatą w rozpuszczalnik, tworzącą wypełnione cieczą pory w membranie [27, 81,151]. Na powierzchni membrany, gdzie rozpoczyna się proces żelowania i przebiega z największą szybkością, tworzy się warstwa naskórkowa o porach znacznie mniejszych w porównaniu do matrycy membrany. Membrany do odwróconej osmozy bardzo często poddaje się dodatkowo modyfikacji termicznej w celu nadania im własności osmotycznych.

Na obecnym etapie rozwoju techniki preparowania membran dla odwróconej osmozy praktyczne i przemysłowe zastosowanie znalazły membrany z octanu celulozy i aromatycznych poliamidów.

W tabeli 2.2 podano ograniczenia, jakim podlegają membrany produkowane obecnie na skalę przemysłową. Octan celulozy, będący jednocześnie poliglukozą i estrem, łatwo ulega hydrolizie w przypadku zbyt niskich lub wysokich wartości pH roztworów, co



Rys.	2.5.	Mikrofotografi	le przekrojów	poprzecz	znych membra	an z poli-
		akrylonitrylu				
		a - struktura	gąbczasta			
		b - struktura	zawierająca p	oustki w	kształcie c	ostrosłupa
Fig.	2.5.	Cross-section	microphotogr	aphs of	f polyacry	lonitrile
-						

- membranes a - spongy structure
 b - structure with voids in the shape of pyramid



- Rys. 2.6. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych membran z poli-(chlorku winylu)
 - a struktura zawierająca makropory w kształcie wydłużonej kropli
 - b struktura zawierająca makropory w kształcie kuli i elipsoidy
- Fig. 2.6. Cross-section microphotographs of poly(vinyl chloride) membranes
 - a structure with macropores in a drop-like shape
 - b structure with voids in the shape of sphere and ellipse

Typ surowca polimerowego	рH	Ten K	np.	Maksymalne ciśnienie robocze MPa	Dopuszczalna zawartość Cl2 g/m ³	Powlekanie substancjami organicznymi
Dwuoctan celulozy	4-8	do	303	·8,0	2,0	występuje
Trójoctan celulozy	2-9	do	303	8,0	5,0	występuje
Poliamidy aromatyczne	4-11	do	308	3,0*)	0,1	występuje

Tabela 2.2 Ograniczenia w zastosowaniu membran z typowych polimerów błonotwórczych

") dla modułów "Du Pont" B-10: 5,6-7,0 MPa

w efekcie prowadzi do znacznego obniżenia własności mechanicznych i rozdzielczych pracującej membrany. Za optymalne warunki pracy membrany przyjmuje się pH roztworu w granicach 5-6. W wyższych temperaturach powyżej 313 K membrany ulegają zeszkleniu. Membrany z octanu celulozy mogą pracować tylko w środowisku wodnym, ponieważ rozpuszczalniki organiczne wpływają na wzrost ich plastyczności. Znacznym udoskonaleniem membran osmotycznych jest opracowanie przez amerykańską firmę Du Pont [77] membran z poliamidów aromatycznych. Charakteryzują się one wieksza wytrzymałością mechaniczną, odpornością na pH w granicach 4 - 11, a jednocześnie znaczną szybkością filtracji $(0,4 - 0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d})$ oraz stopniem zatrzymania (dla NaCl 99,5 - 99,8%) [23].

W odróżnieniu od membran dla zakresu odwróconej osmozy, których zasadniczym zadaniem jest odsalanie roztworu, membrany ultrafiltracyjne stosuje się przede wszystkim do usuwania z roztworów makrocząsteczek i koloidów. Charakterystyka pracy membran ultrafiltracyjnych zależy prawie wyłącznie od ich

struktury, a tylko nieznacznie od rodzaju substancji błonotwórczej. Obok acetylocelulozowych produkowane są na skalę przemysłową również membrany ultrafiltracyjne z innych polimerów celulozowych (azotan celulozy) oraz z polimerów winylowych, akrylonitrylowych, akryloamidowych, polisulfonowych, polielektrolitów i innych. Membrany niecelulozowe charakteryzują się większą odpornością na temperaturę i odczyn rozdzielanego roztworu. Wyróżniają się one ponadto wysoką przepuszczalnością uzyskiwaną przy niskich ciśnieniach roboczych, a równocześnie szerokim zakresem minimalnej wielkości cząstek zatrzymywanych przez różne rodzaje membran. Do charakteryzowania membran ultrafiltracyjnych wprowadzono więc dodatkowo pojęcie "cut-off" (graniczna rozdzielczość), które podaje minimalną masę cząsteczkową substancji praktycznie całkowicie zatrzymywanych przez membranę. Niektóre firmy produkują szeroki asortyment membran do ultrafiltracji o "cut-off" od kilku tysięcy do ponad stu tysięcy.

Badania struktury membran asymetrycznych otrzymywanych metodą rozdziału fazowego nasunęły koncepcję wytwarzania membran kompozytowych (dwuwarstwowych) [97,129] z oddzielnym otrzymywaniem warstwy naskórkowej oraz matrycy. Warstwa nośna może być otrzymana z octanu celulozy lub polimerów niecelulozowych (np. polisulfonu). W nowej generacji membran dwuwarstwowych stosuje się technikę wytwarzania warstwy naskórkowej polegającą na jej formowaniu bezpośrednio na powierzchni porowatej matrycy dzięki reakcji usieciowania polimeru, którym wcześniej została powleczona matryca membrany [129,139,154]. Przykładem tego rodzaju membran jest błona NS-200. Warstwa aktywna jest w tym przypadku cienkim filmem żywicy furanowej powstającej w wyniku

- 31 -

polimeryzacji monomeru – alkoholu furfurylowego. Proces polimeryzacji katalizowany jest kwasem siarkowym w temperaturze 423 K. Schemat budowy membrany NS-200 przedstawiono na rys. 2.7, a jej właściwości w tabeli 2.3.

Własności membran kompozytowych

Tabela 2.3

Typ membrany	Typ związku polimerowego	Szybkość filtracji m ³ /m ² ·d	Stopień zatrzymania NaCl, %	Rok opracowania technologii wy- twarzania membrany
NS-100	polietyleno- imina	0,8-1,0	99,5	1971
NS-200	alkohol furfurylowy	0,8	99,9	1973
PA-30	eter poliamidowy	0,8-1,0	99,4	1977

W innych rodzajach membran dwuwarstwowych (membrany NS-100 i PA-30) warstwa aktywna formuje się na skutek chemicznego sieciowania polimeru [54,139,154]. Membrany NS-100 składają się z mikroporowatego podłoża (suportu) pokrytego filmem polietylenoiminy usieciowanej m-toluideno-2,4-diizocyjanianem. Natomiast w wytwarzaniu membran typu PA-30 polimerem tworzącym warstwę aktywną jest eter poliamidowy sieciowany chlorkiem izoftaloilu. Jako suporty w tego typu membranach stosuje się najczęściej ultrafiltracyjne membrany z polisulfonu lub poliwęglanu [116,129]. Membrany kompozytowe charakteryzują się lepszą selektywnością i przepuszczalnością oraz stabilnością szybkości filtracji w porównaniu z klasycznymi membranami z octanu celulozy.

Ciekawe i obiecujące pod względem zastosowania są membrany "dynamiczne" [74,89]. Otrzymuje się je w wyniku przepuszczania roztworu zawierającego składniki błonotwórcze przez porowate rury

- 32 -



Rys.2.7. Schemat struktury membrany kompozytowej NS-200 Fig.2.7. Structure of composite membrane NS-200

nośne. W wyniku adsorpcji składników błonotwórczych na powierzchni porowatego nośnika powstaje warstwa membrany posiadająca odpowiednie własności rozdzielcze. Materiałem nośnym, na którym tworzy się membrana, mogą być rury z porowatego węgla elektrodowego, poli(chlorku winylu), spiekanych proszków metali lub rury ceramiczne. Najlepsze membrany otrzymuje się stosując jako składniki błonotwórcze organiczne polielektrolity oraz uwodnione tlenki metali wprowadzone do roztworu w formie koloidalnej. Membrany dynamiczne charakteryzują się wysoką szybkością filtracji i możliwością regulacji selektywności w szerokich granicach.

2.4. MECHANIZM FORMOWANIA MEMBRAN ASYMETRYCZNYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ ROZDZIAŁU FAZOWEGO

Jak już zaznaczono wcześniej, obecnie przeważa pogląd [28,29,57, 75,81,87,136,151-153], że tworzenie membran asymetrycznych jest efektem procesu rozdziału fazowego. Jednorodny roztwór polimeru w tym procesie przechodzi w układ dwufazowy, tzn. fazę stężoną, która formuje końcową strukturę membrany, oraz fazę rozcieńczoną tworzącą pory w membranie.

Poniżej przedstawiono, opierając się na zależnościach termodynamicznych i kinetycznych procesu rozdziału fazowego, najistotniejsze elementy mechanizmu tworzenia membran.

2.4.1. Termodynamika procesu formowania membran asymetrycznych

Diagram fazowy układu polimer-rozpuszczalnik-substancja wytrącająca podaje zależność między składem fazy żelowej i ciekłej w trakcie procesu wytrącania i opisuje układ znajdujący się w równowadze. Typowy diagram fazowy charakteryzujący proces wytrącania polimeru przedstawiono na rys. 2.8. Wierzchołki trójkąta równobocznego odpowiadają składnikom układu błonotwórczego (polimer, rozpuszczalnik, substancja wytrącająca), punkty leżące na bokach trójkąta reprezentują odpowiednie układy dwuskładnikowe (punkty na boku polimer-rozpuszczalnik odpowiadają składowi roztworu błonotwórczego przed wylaniem membrany). Skład układów zawierających wszystkie trzy składniki określony jest przez

- 34 -

punkty leżące wewnątrz trójkąta. W diagramie można wyróżnić dwa obszary: jednofazowy, w którym składniki tworzą mieszaninę jednorodną, oraz dwufazowy, w którym układ występuje w dwóch fazach (faza żelu i faza ciekła) różniących się stężeniem polimeru.

Linią kreskowaną na rys. 2.8 oznaczono zmiany składu w układzie polimer-rozpuszczalnik-substancja wytrącająca zachodzące w trakcie procesu formowania membrany. Punkt A na boku polimer-



ROZPUSZCZALNIK

SEABY ROZPUSZCZALNIK

- Rys. 2.8. Diagram fazowy układu polimer rozpuszczalnik słaby rozpuszczalnik (A-skład roztworu błonotwórczego, B-początek wytrącania polimeru, C-skład końcowy membrany, D-punkt tworzenia żelu)
 Fig. 2.8. Phase diagram of polymer-solvent-nonsolvent system
- Fig. 2.8. Phase diagram of polymer-solvent-nonsolvent system (A-membrane forming solution composition, B-begining of polymer precipitation, C-final membrane composition, D-gel forming point)
-rozpuszczalnik reprezentuje wyjściowy skład roztworu błonotwórczego, natomiast punkt C na boku polimer-substancja wytrącająca końcowy skład utworzonej membrany. W punkcie C występują w równowadze dwie fazy: faza żelowa tworząca polimerowy szkielet membramy (o składzie zgodnym z punktem S) oraz faza ciekła wypełniająca pory membrany. Położenie punktu C jest zależne od wyjściowego składu roztworu błonotworczego (punkt A) oraz szybkości dyfuzji substancji wytrącającej do wylanej membrany i dyfuzji rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym. Proces wytrącania membrany (odcinek AC) polega na zastąpieniu rozpuszczalnika substancją wytrącającą. Osiągnięcie przez układ składu odpowiadającego punktowi B oznacza rozpoczęcie procesu rozdziału fazowego (wytrącania polimeru). W początkowej fazie procesu wytrącania (odcinek BD) na skutek usuwania rozpuszczalnika lepkość roztworu polimeru zwiększa się osiągając wartość, przy której wytrącony polimer można traktować jako żel (skład układu odpowiada wówczas punktowi D). Wymiana rozpuszczalnika na substancję wytrącającą w układzie powoduje zmiany objętości, czego efektem jest kurczenie się żelu, zwłaszcza gdy szybkość dyfuzji substancji wytrącającej do tworzącej się membrany przewyższa szybkość dyfuzji rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym. Ponadto żel ulega kurczeniu na skutek różnicy zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym (punkt A) i gotowej membranie (punkt S).

Strukturalny szkielet membrany tworzy się stopniowo w czasie procesu rozdziału fazowego, a podstawy termodynamiczne są podobne do przyjętych dla układów małocząsteczkowych. Zasadnicze termodynamiczne zależności procesu rozdziału fazowego zostaną przedyskutowane dla uproszczenia dla układu dwuskładnikowego w warunkach stałej temperatury i ciśnienia. Termodynamiczna interpretacja układu o ograniczonej rozpuszczalności wiąże się z entalpią swobodną mieszania. W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem wyróżnić można trzy stany równowagowe [151]:

 Stan trwały dla roztworu jednofazowego, który termodynamicznie opisuje się następująco:

$$\Delta G^{m} > 0 \quad i \quad \left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial x_{1}}\right) > 0 \quad (1)$$

2. Stan nietrwały, w którym jednorodny roztwór polimeru ulega samorzutnemu rozdzieleniu na dwie fazy pozostające w równowadze. Jest on zwykle umiejscowiony wewnątrz obszaru o ograniczonej mieszalności i opisuje się go termodynamicznie jako:

$$\Delta G^{m} < 0 \quad i \quad \left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial x_{1}}\right) < 0 \tag{2}$$

 Stan równowagi określony przez skład faz granicznych i termodynamicznie opisany następująco:

$$\Delta G^{m} = 0 \quad i \quad \left(\frac{\partial \mu_{1}}{\partial x_{1}}\right) = 0 \tag{3}$$

e,

Entalpia swobodna Gibbsa mieszania polimeru i rozpuszczalnika może być opisana równaniem Flory-Hugginsa [60]:

$$\Delta G^{m}/RT = W_{o} \ln W_{o} + \sum_{i} M_{o} /M_{i} W_{o} \ln W_{i} + g \cdot \sum_{i} W_{i} W_{o}$$
(4)

gdzie: ∆G^m - entalpia swobodna mieszania,

Entropia mieszania (dwa pierwsze człony równania 4) roztworów polimerów jest na ogół mniejsza od substancji małocząsteczkowych, ponieważ stosunek M_o/M_i jest w pierwszym przypadku znacznie mniejszy od jedności. Mała jest również endotermiczna entalpia mieszania (określona przez iloczyn $g \cdot \sum_i w_i w_o$ w równaniu 4), co sprzyja rozdzielaniu jednorodnego roztworu na dwie fazy. Kiedy zatem jednorodny roztwór stanie się termodynamicznie nietrwały, np. przez wprowadzenie słabego rozpuszczalnika, układ może zwiększyć swoją entalpię swobodną przechodząc w układ dwufazowy o różnym składzie. Szczegółowy opis mechanizmu rozdziału fazowego układów polimerowych w aspekcie zmian funkcji termodynamicznych i w odniesieniu do procesu tworzenia membran został przedstawiony w pracach Smoldersa i współpracowników [28,29,87,136].

Reasumując należy zaznaczyć, że istnieje dostatecznie dużo danych eksperymentalnych [27,29,136], które dowodzą, że formowanie membran asymetrycznych jest procesem rozdziału fazowego, w którym można wyodrębnić dwa oddzielne etapy:

- tworzenie warstwy naskórkowej w wyniku procesu krystalizacji lub żelowania (zachodzi przy dużych stężeniach polimeru),
- tworzenie podłoża membrany w efekcie rozdziału fazowego typu ciecz-ciecz, po którym następuje żelowanie stężonego roztworu polimeru (zachodzi przy średnim stężeniu polimeru).

2.4.2. Kinetyka procesu rozdziału fazowego

Kinetyczną interpretację układu polimerowego o ograniczonej rozpuszczalności można przeprowadzić poprzez obserwacje zmian współczynnika dyfuzji (D₁) jednego ze składników układu [151]. Dla jednorodnego roztworu jednofazowego współczynnik dyfuzji przyjmuje wartości większe od zera (D₁>0). W przypadku gdy roztwór jednorodny ulega samorzutnie przejściu w układ dwufazowy, współczynnik dyfuzji jest mniejszy od zera $(D_1 < 0)$. Dla stanu równowagi obu faz współczynnik dyfuzji staje się równy zeru $(D_1=0)$. Zgodnie z prawem Ficka siłą napędową procesu dyfuzji jest gradient stężenia. W stężonych układach polimerowych dyfuzja składnika wywołana jest jednak gradientem potencjału chemicznego, możliwy jest zatem przypadek, w którym gradienty stężenia i potencjału chemicznego będą miały znak przeciwny, a współczynnik dyfuzji (definiowany zgodnie z prawem Ficka) będzie ujemny.

Zależność współczynnika dyfuzji od potencjału chemicznego podaje równanie:

$$D_{I} = B_{I} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{I}}{\partial x_{I}}\right)_{P, T}$$
(5)

Ponieważ potencjał chemiczny można wyrazić wzorem:

$$u_{i} = u_{i}^{o} + RT \ln f_{i}^{s} x_{i}$$
(6)

równanie na współczynnik przyjmie postać:

$$D_{i} = (B \cdot RT/x_{i}) \left(1 + \frac{\partial \ln \mu_{i}}{\partial \ln x_{i}}\right)$$
(7)

gdzie: D₁ – współczynnik dyfuzji składnika "i",

B – współczynnik ruchliwości (B >0),

 μ^o_τ – potencjał chemiczny w warunkach standardowych,

f^s – współczynnik aktywności składnika czystego,

Ostatni człon równania decyduje czy współczynnik dyfuzji jest dodatni, ujemny czy równy zero, zgodnie z trzema możliwościami:

Rozwiązanie powyższych rownań różniczkowych prowadzi do następującej zależności: Równania (6) i (11) wskazują, że gdy z jakiejkolwiek przyczyny współczynnik aktywności składnika "i" w układzie dwuskładnikowym zwiększy się do wartości $f_1^s x_1 > 1$, nastąpi proces rozdziału fazowego, a składnik ten będzie dyfundował z roztworu o stężeniu mniejszym do roztworu o stężeniu większym. Dyfuzja składnika jest odwrotna do gradientu stężenia, ale zgodna z gradientem potencjału chemicznego.

Wprowadzenie substancji wytrącającej do roztworu błonotwórczego powoduje samorzutne rozdzielenie układu na dwie fazy w momencie osiągnięcia obszaru o ograniczonej rozpuszczalności (punkt B na rys.2.8.). Aktywność polimeru wówczas wzrasta, współczynnik dyfuzji przyjmuje wartość ujemną, a dyfuzja polimeru przebiega w kierunku przeciwnym do gradientu stężenia. Po osiągnięciu stężenia, w którym lepkość jest tak duża, że polimer przechodzi w stan żelu, dyfuzja ta zostaje zahamowana (punkt D na rys.2.8.).

Najczęściej stosuje się dwa sposoby wytrącania membran z polimerowych surowców błonotwórczych. W pierwszym z nich [250] substancja wytrącająca wprowadzana jest z fazy gazowej. W tym przypadku proces wytrącania jest bardzo wolny i otrzymuje się membranę o jednorodnej strukturze bez warstwy naskórkowej (membrany symetryczne). Mechanizm tworzenia membran tego typu można łatwiej zrozumieć śledząc zmiany stężenia polimeru, rozpuszczalnika i substancji wytrącającej w trakcie procesu preparowania. Ponieważ dyfuzja substancji wytrącającej do powierzchni wylanej membrany przebiega wolno, zmiany stężenia substancji wytrącającej w całym przekroju membrany, w trakcie

 $f_1^s = 1/x_1^n$

żelowania, są niewielkie. Powoduje to wytrącanie polimeru wzdłuż całego przekroju poprzecznego membrany, praktycznie w tym samym czasie. W skali mikroskopowej występują obszary różniące się stężeniem polimeru, które odgrywają rolę centrów zarodnikowania w procesie żelowania. Są one rozrzucone bezładnie wewnątrz wylanego filmu, dając w efekcie strukturę nieuporządkowaną membrany. Zmiany stężenia substancji wytrącającej w trakcie tworzenia się tego typu membran przedstawiono na rys. 2.9.



- Rys.2.9. Zmiany stężenia czynnika wytrącającego w roztworze błonotwórczym w różnych okresach procesu formowania membrany o strukturze symetrycznej (B-początek wytrącania polimeru, D-punkt tworzenia żelu)
- Fig.2.9. Change of nonsolvent concentration in the membrane forming solution in various periods of symmetrical membrane forming process (B-begining of the membrane precipitation, D- gel forming point)

Przy wytrącaniu membran w fazie ciekłej żelowanie przebiega przez zanurzenie wylanej membrany w łażni zawierającej substancję wytrącającą. W tym przypadku proces żelowania przebiega z dużą

szybkością, a otrzymana membrana ma strukturę asymetryczną. Tworzenie warstwy naskórkowej można zilustrować analizując zmiany stężenia substancji wytrącającej w trakcie procesu żelowania (rys.2.10.). Ze względu na znaczny gradient stężenia i aktywności składników układu na granicy rozdziału roztwór błonotwórczysubstancja wytrącająca, dyfuzja polimeru w tym miejscu nie jest przypadkowa, lecz przebiega w kierunku roztworu błonotwórczego. Po zanurzeniu wylanej membrany do łaźni z substancją wytrącającą następuje dyfuzja rozpuszczalnika w kierunku do membrany oraz dyfuzja substancji wytrącającej w kierunku odwrotnym. Po pewnym czasie na powierzchni membrany stężenie substancji wytrącającej osiąga wartość, przy której następuje rozdział fazowy, podczas gdy wewnątrz membrany stężenie to jest znacznie większe. Dzieki wysokiemu gradientowi potencjału chemicznego polimeru wzdłuż przekroju poprzecznego wylanej membrany następuje transport polimeru w kierunku prostopadłym do powierzchni. Prowadzi to do wzrostu stężenia polimeru w warstwie powierzchniowej z utworzeniem bardziej stężonej warstwy naskórkowej, charakterystycznej dla membran typu asymetrycznego. Utworzona warstwa naskórkowa ogranicza dalszy transport substancji wytrącającej w kierunku membrany, jak również rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym. Staje się ona zatem barierą ograniczającą dyfuzję substancji wytrącającej i powoduje znaczną różnicę jego stężenia w przekroju membrany.

Istnieje również pogląd, że znaczny wpływ na tworzenie się warstwy naskórkowej odgrywa etap odparowania rozpuszczalnika z powierzchni wylanej membrany [109].

Mechanizm formowania struktury pod warstwą naskórkową jest taki sam, jak przy wytrącaniu membran symetrycznych. Pod

- 42 -

powierzchnią warstwy naskórkowej membran asymetrycznych może zostać ukształtowana struktura typu gąbczastego lub struktura z dużymi otworami o różnym kształcie.



Lażnia wytrącająca Grubość wylanego filmu

- Rys.2.10. Zmiany stężenia czynnika wytrącającego w roztworze błonotwórczym w różnych okresach procesu formowania membrany o strukturze asymetrycznej (oznaczenia jak wyżej)
- Fig.2.10. Change of nonsolvent concentration in the membrane forming solution in various periods of asymmetrical membrane forming process (signs as above)

Tworzenie struktury gąbczastej spowodowane jest dyfuzją substancji wytrącającej przez warstwę naskórkową w głąb wylanej membrany. W zależności od przepuszczalności tej warstwy szybkość dyfuzji zarówno substancji wytrącającej, jak i rozpuszczalnika może być różna, zróżnicowany również może być gradient stężenia czynnika wytrącającego w przekroju poprzecznym wylanej membrany. Zilustrowano to na rys. 2.11, gdzie przedstawiono zmianę stężenia substancji wytrącającej w trakcie tworzenia membrany o jednorodnej i niejednorodnej strukturze gąbczastej. Jednorodną strukturę porów w membranie otrzymuje się wówczas, gdy różnica stężeń substancji wytrącającej w przekroju membrany jest niewielka, a czas, w którym układ osiąga punkt tworzenia się żelu (punkt D na rys. 2.11), jest jednakowy dla całego przekroju membrany. Niejednorodna struktura porów powstaje natomiast wówczas, gdy czas między początkiem wytrącania (punkt B) i żelowaniem polimeru (punkt D) wzrasta w miarę zwiększania się odległości od warstwy naskórkowej.

Proces tworzenia membran asymetrycznych, charakteryzujących się strukturą zawierającą makropory, jest bardziej skomplikowany i trudny do jednoznacznego wyjaśnienia. Istotną rolę odgrywa tutaj zjawisko synerezy oraz wpływ sił naprężeniowych występujących w zestalonym polimerze. Przy tworzeniu struktury dwufazowej (ciekła i żelowa) w warunkach rozdziału fazowego siły międzyfazowe dają początek naprężeniom kapilarnym działającym na żelową fazę polimerową. Wykazuje ona tendencję do zrastania lub załamania, bądź też do eliminacji fazy ciekłej zajmującej puste przestrzenie. Wielkość tych naprężeń kapilarnych może być określona przez zależność Younga-La Place'a:

$$P = 2 \cdot \sigma / r \tag{12}$$

gdzie: P - naprężenie rozciągające w polimerze,

σ - napięcie międzyfazowe między polimerem a cieczą,

r - promień porów.

Wynika z tego, że dla określonego układu im mniejsze jest r, tym większe jest naprężenie w polimerze. Siły naprężeniowe mogą



B

45 -

A

- Rys.2.11. Zmiany stężenia czynnika wytrącającego w roztworze błonotwórczym w różnych okresach procesu formowania membrany asymetrycznej o gąbczastej strukturze podłoża (oznaczenia jak wyżej). A-niejednorodna wielkość porów, B-jednorodna wielkość porów
- Fig.2.11. Change of nonsolvent concentration in the membrane forming solution in various periods of asymmetrical membrane forming process with spongy structure of memmembrane matrix (signs as above). A-heterogeneous pore size, B-homogeneous pore size

spowodować przerwanie warstwy naskórkowej, a miejsca zerwania tworzą wówczas punkty inicjujące wzrost makroporów. Wewnątrz utworzonego otworu wymiana rozpuszczalnika i substancji wytrącającej jest szybsza niź w innych obszarach wylanej membrany, a front wytrącania przesuwa się znacznie szybciej niż między otworami. Między tworzącymi się makroporami powstaje struktura gąbczasta. Sposób tworzenia takiej struktury przedstawiono schematycznie na rys. 2.12.

a)





- Rys.2.12. Schemat tworzenia porów w kształcie "palców" w membranach asymetrycznych (oznaczenia jak wyżej). A-inicjowanie, B-wzrost
- Fig.2.12. Scheme of finger-like pore formation process in asymmetrical membranes (signs as above), A-initiation, B-growth

2.4.3. Wpływ parametrów formowania asymetrycznych membran na ich strukturę

Opierając się mechanizmie formowania asymetrycznych membran można przeprowadzić optymalizację procesu ich preparowania. Współczynnik aktywności polimeru w układzie polimer-rozpuszczalnik – substancja wytrącająca, jak i stężenie polimeru w początkowym punkcie żelowania (punkt B na rys.2.8) oraz w punkcie pełnego żelowania zależne są od rodzaju użytej substancji wytrącającej i rozpuszczalnika. Wartości współczynników aktywności składników układu nie są publikowane w literaturze, a doświadczalnie są trudne do wyznaczenia.

Siły wzajemnego oddziaływania polimer-rozpuszczalnik można w przybliżeniu scharakteryzować poprzez różnicę parametrów rozpuszczalności polimeru i rozpuszczalnika. Równanie Hildebranda [72] podaje zależność zmiany entalpii mieszania polimeru i rozpuszczalnika oraz ich entalpii parowania w powiązaniu z parametrami rozpuszczalności:

$$\frac{\Delta H_m}{\phi_1 \phi_2} = V_m \left(\delta_1 - \delta_2\right)^2 \tag{13}$$

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_1(2)}{V_1(2)}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(14)

gdzie: AH - entalpia mieszania,

 $\boldsymbol{\phi}_{1,} \boldsymbol{\phi}_{2}$ – odpowiednio ułamki objętościowe rozpuszczalnika i polimeru,

V – całkowita objętość mieszaniny,

- ΔE₁₍₂₎ odpowiednio entalpia parowania rozpuszczalnika i polimeru,
 - V odpowiednio objętościowe ułamki molowe rozpuszczalnika i polimeru,
 - δ_1, δ_2 parametry rozpuszczalności.

Jeżeli różnica parametrów rozpuszczalności jest mała, polimer i rozpuszczalnik wykazują dobrą zdolność wzajemnego mieszania. Oznacza to, że czas potrzebny do usunięcia rozpuszczalnika ze struktury polimeru będzie dłuższy, a proces formowania membrany wolniejszy. Przyjmuje się, że polimer nie rozpuszcza się w rozpuszczalniku, jeżeli różnica między parametrami rozpuszczalności przekracza jedność. W tabeli 2.4 przedstawiono wielkość porowatości membran otrzymanych Z różnych polimerów i rozpuszczalników, zestawionych w kolejności wzrasta jacych parametrów rozpuszczalności rozpuszczalnika [25]. Na rys. 2.13 przedstawiono natomiast zmianę porowatości membran z octanu celulozy w zależności od parametru rozpuszczalności rozpuszczalnika [137]. Wiadome jest, że porowatość membran wzrasta ze wzrostem parametru rozpuszczalności rozpuszczalnika (wyjątek stanowią membrany otrzymane przy użyciu dimetyloformamidu). Tendencja do tworzenia membran o strukturze gąbczastej lub zawierajacych makropory jest również związana z różnicą parametrów rozpuszczalności polimeru i rozpuszczalnika. Mniejsza zdolność mieszania rozpuszczalnika i polimeru, przy stałych pozostałych parametrach procesu, powoduje tworzenie membran o strukturze zawierającej makropory.

Energia wzajemnego oddziaływania rozpuszczalnik-substancja wytrącająca jest ważnym parametrem przy doborze układu do formowania membran. Miarą tej energii może być entalpia mieszania rozpuszczalnika i substancji wytrącającej. Układy charakteryzujące się dużą wartością entalpii mieszania wykazują większą szybkość wytrącania polimeru i w związku z tym tendencję do tworzenia membran o strukturze makroporowatej. Na rys.2.14 przedstawiono wzrost temperatury mieszania równych ilości

Tabela 2.4

Porowatość membran w zależności od parametru rozpuszczalności rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik	Parametr ^{**)} rozpuszczal- ności roz- puszczalnika	Porowatość ^{°)} membran (%) otrzymanych z :						
		octanu celulozy	polistyrenu	poli(chlorku winylu)	poliwęglanu	poliakrylonitrylu		
Tetrahydrofuran	18,2	33	nierozp.	11	9	nierozp.		
Tlenek propylenu	18,4	15		-	-	-		
Mrówczan etylu	18,8	18	-	-	-	-		
Aceton	19,8	47	nierozp.	nierozp.	nierozp.	nierozp.		
Dioksan	20,0	82	58	-	30	-		
Kwas octowy	20,2	83	nierozp.	nierozp.	nierozp.	nierozp.		
Dimetyloacetamid	21,6	85	74	68	-	77		
N-metylopirolidon	22,6	87	82	78	77	80		
Dimetylosulfotlenek	24,0	87	nierozp.	nierozp.	nierozp.	nierozp.		
Dimetyloformamid	24,2	72	-	_	-	77		

*)oznaczona jako zawartość wody w membranie (w % wagowych)

**)wymiar: $\delta \cdot 10^{-3} [J/m^3]^{1/2}$

3

- 49 .

rozpuszczalnika i substancji wytrącającej w funkcji czasu żelowania membrany z 15% roztworu poliamidu aromatycznego (Nomex) [151].

Stosowanie dodatków modyfikujących do roztworu błonotwórczego lub substancji wytrącającej wpływa na szybkość formowania membrany, a tym samym na jej strukturę. Dodanie do substancji



Rys.2.13. Zależność porowatości membran z octanu celulozy od parametru rozpuszczalności rozpuszczalnika Fig.2.13. Dependence of cellulose acetate membrane porosity on solubility parameter of solvent

wytrąca jące j takich związków, jak sole, cukry, gliceryna, zmniejsza szybkość wytrącania polimeru i sprzyja tworzeniu membran o strukturze gabczastej [59]. Те modyfikatory same jako dodatek do roztworu błonotwórczego stosowane zwiększają



- Rys.2.14. Wzrost temperatury mieszania DMSO i DMAc z różnymi substancjami wytrącającymi w zależności od czasu wytrącania membrany z roztworu zawierającego 15% poliamidu aromatycznego (Nomex), DMSO-dimetylosulfotlenek, DMAc--diacetyloacetamid
- Fig.2.14. Increase of mixing temperature of DMSO and DMAc with various nonsolvents depending on membrane precipitation time from 15% solution of aromatic polyamide (Nomex), DMSO-dimethyl sulfoxide, DMAc-dimethylacetamid

szybkość żelowania membrany, a tym samym sprzyjają tworzeniu membran zawierających makropory, podczas gdy inne (np. benzen) zmniejszają szybkość procesu rozdziału fazowego, tworząc struktury gąbczaste [151].

Stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym ma znaczny wpływ na strukturę i własności membran asymetrycznych. Małe stężenie polimeru sprzyja wytrącaniu membran asymetrycznych, duże natomiast - struktur gąbczastych. Zjawisko to można wytłumaczyć rozpatrując proces inicjowania i wzrostu makroporów. Wieksze stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym wpływa na większą wytrzymałość warstwy naskórkowej membrany, co zapobiega jej pękaniu, a zatem inicjowaniu tworzenia się struktury zawierającej makropory. Wielkość stężenia, przy którym tworzy się taka bądź inna struktura, zależy od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika. Ponadto jeżeli stężenie polimeru jest za małe, np. w granicach 3%, to faza bogata w polimer będzie wykazywała tendencje do nieciągłości (np. będzie występowała w postaci drobnych kropel lub cząstek), podczas gdy faza uboga w polimer będzie ciągła. Z drugiej strony, jeżeli stężenie polimeru jest za duże, np w granicach 50%, to faza bogata w polimer będzie ciągła, a faza uboga w polimer nieciągła. Przy stężeniu polimeru w granicach 10-40% zdarza się często, że obie fazy: bogata i uboga w polimer są ciągłe, tzn. wytwarza się podłoże ciągłe wypełnione cieczą ubogą w polimer z uformowaniem membrany o odpowiedniej strukturze.

Istotną kwestią w preparatyce membran jest wybór odpowiedniego materiału polimerowego. Korzystnie jest zastosować polarne materiały polimerowe, gdyż ułatwia to dobranie odpowiedniego układu rozpuszczalnik-substancja wytrącająca. Ogólnie biorąc polimery niepolarne (np.polietylen) wymagają specjalnych układów rozpuszczalników i dlatego są niedogodne do wytwarzania membran. Należy również wziąć pod uwagę stopień krystaliczności polimeru oraz jego temperaturę zeszklenia. Jeżeli mają być wytworzone membrany wysoce porowate, o dobrej przepuszczalności i selektywności, konieczne jest, aby polimer wykazywał albo wysoką temperaturę zeszklenia, albo duży stopień krystaliczności, bądź też obie cechy razem.

2.4.4. Podsumowanie

Mechanizm tworzenia asymetrycznych membran ultrafiltracyjnych otrzymywanych metodą rozdziału fazowego podzielić można na dwa etapy:

- tworzenie warstwy naskórkowej przez żelowanie polimeru w górnej powierzchni wylanej membrany, przy zwiększającym się stężeniu polimeru na skutek desolwatacji,
- tworzenie makroporowatego podłoża w wyniku rozdziału fazowego typu ciecz-ciecz.

Na tym drugim etapie polimer tworzy ciągłą matrycę membrany, a końcowa jej struktura jest typową strukturą gąbczastą. Gdy różnica potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze błonotwórczym i substancji wytrącającej jest duża, mogą się tworzyć membrany o strukturze zawierającej również puste przestrzenie (pory) o różnym kształcie. O końcowej strukturze membrany decyduje przede wszystkim rodzaj układu polimer-rozpuszczalnik i rozpuszczalnik-substancja wytrącająca oraz stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym.

3. MODELE TRANSPORTU MASY PRZEZ MEMBRANY SYNTETYCZNE

Teorie przedstawiające transport masy przez membrany opierają się na termodynamicznym opisie procesu lub też wprowadzają odpowiedni fizyczny model membrany. W pierwszym przypadku otrzymuje się ogólny opis procesu, który odnosi się zarówno do ultrafiltracji (mikrofiltracji), jak i odwróconej osmozy, w drugim natomiast uzyskuje się bardziej wyczerpujące informacje na temet mechnizmu transportu i selektywności, ale rzetelność danych zależy od trafności wyboru modelu.

Idealne równoległe wiązki porów występują jedynie w niektórych membranach do mikrofiltracji (rys.3.1), natomiast w membranach stosowanych do ultrafiltracji czy odwróconej osmozy taki idealny układ porów nie jest spotykany. Większość membran ma strukturę gąbczastą lub gęsto upakowanych kulek z polimeru (ang. modular structure) (rys.3.1 c-d). Transport wody i substancji rozpuszczonych odbywa się w przestrzeniach między kulkami polimeru lub łańcuchami struktury gąbczastej.

W rozważaniach nad opisem transportu masy przez półprzepuszczalne membrany należy uwzględnić asymetryczność membran, która wywiera znaczący wpływ na szybkość i selektywność transportu.

3.1. MODEL TRANSPORTU OPARTY NA TERMODYNAMICZNYM OPISIE PROCESÓW NIEODWRACALNYCH

Jeżeli układ membrana – roztwór nie występuje w stanie równowagi, zależność transportu składników roztworu przez membranę od siły napędowej procesu można przedstawić za pomocą następującego równania fenomenologicznego [43]:



Rys. 3.1. Schemat różnych struktur membranowych: a - membrany porowate do mikrofiltracji b - membrany nieporowate c - struktura złożona z gęsto upakowanych kulek polimeru d - struktura gąbczasta Fig. 3.1. Scheme of various membrane structures: a - porous microfiltration membranes b - nonporous membranes

- c structure of close-packed polymer spheres
- d spongy structure

$$J_{i} = L_{ii} F_{i} + \sum_{j} L_{ij} F_{j}$$
(15)

gdzie: J - strumień składnika "i",

L_{1], L} - współczynniki fenomenologiczne przepływu,

F,F - siła termodynamiczna działająca na składnik.

Najistotniejszą cechą współczynników fenomenologiczych jest ich symetryczność, tzn.:

$$L_{ij} = L_{ij} \quad \text{przy } i \neq j \tag{16}$$

Pierwszy człon równania (15) oznacza, że i-ty składnik będzie poruszać się zawsze z kierunkiem działania siły, L_{..} będzie zawsze dodatnie. Drugi człon wyraża zależność między strumieniem składnika "i" a siłami działającymi na pozostałe składniki.

Dla transportu membranowego kierowanego różnicą ciśnień wprowadzono [76,78] następujące równanie opisujące transport rozpuszczalnika (J) i substancji rozpuszczonej (J):

$$J_{\mu} = L_{\mu} (\Delta P - \sigma \Delta \Pi)$$
(17)

$$J_{\chi} = \omega \Delta \Pi + (1 - \sigma) \overline{C} J_{\chi}$$
(18)

Wartość ω (współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej) można wyrazić zależnością:

$$\omega = (L_{p} - L_{p}\sigma^{2}) \cdot \overline{C}_{s}$$
(19)

gdzie: L - współczynnik przepuszczalności hydraulicznej,

- L_n współczynnik przepuszczalności osmotycznej,
- ΔP różnica ciśnień hydrodynamicznych po obu stronach membrany,
- ΔΠ różnica ciśnień osmotycznych po obu stronach membrany,
- σ współczynnik "odbicia" substancji rozpuszczonej,
- C średnie stężenie roztworu.

Transport masy przez membrany wyrażają w tym przypadku trzy współczynniki: L_{p} , ω i σ . W literaturze można znależć interpretacje tych współczynników w odniesieniu do wzajemnego oddziaływania substancji rozpuszczonej i membrany oraz wody i membrany.

Pusch [124] otrzymał liniową zależność między współczynnikiem zatrzymania substancji rozpuszczonej (R) a transportem rozpuszczalnika, którą można zastosować do eksperymentalnego śledzenia procesu ultrafiltracji i odwróconej osmozy:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{max}} + \left(\frac{L_{D}}{L_{p}} - R_{max}^{2} \right) \frac{L_{P}\Pi'}{R_{max}} \frac{1}{J_{v}}$$
(20)

gdzie: II' - ciśnienie osmotyczne po wysokociśnieniowej stronie membrany,

R – maksymalny współczynnik zatrzymania.

Z wykresu zależności $1/R = f(1/J_v)$ można otrzymać wartość R_{max} oraz wartość wyrażenia $L_p \cdot (L_p/L_p - R_{max}^2)$. Wstawiając następnie do równania (17) $\sigma = R_{max}$ i kreśląc zależność $J_v = f (\Delta P - \sigma \Delta \Pi)$ można odczytać wartość L_poraz L_D z nachylenia prostej równania (20).

W przypadku dużych szybkości transportu oraz znacznej różnicy stężeń po obu stronach membrany zależność między J_v i J_s nie może być reprezentowana przez równanie (18), należy bowiem uwzględnić zależność między szybkością transportu rozpuszczalnika a różnicą stężeń między roztworem a permeatem. W tym celu Spiegler i Kedem [146] wprowadzili równania miejscowej przepuszczalności rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej:

$$J_{\mu} = -P_{\mu} \cdot (dP/dx - \sigma d\Pi/dx)$$
(21)

$$J_{s} = -\overline{P} \cdot dC_{s}/dx - (1 - \sigma) C_{s} J_{v}$$
(22)

gdzie: x - współrzędna długości,

- P miejscowy współczynnik przepuszczalności substancji rozpuszczonej,
- P współczynnik przepuszczalności hydraulicznej,

 σ – miejscowy współczynnik odbicia,

C_- stężenie substancji rozpuszczonej.

Całkując równania (21) i (22) dla warunków granicznych otrzymuje się wyrażenie określające stężenie substancji rozpuszczonej po obu stronach membrany (gdzie c'_s - stężenie substancji rozpuszczonej po stronie retentatu, c''_s - stężenie substancji rozpuszczonej po stronie permeatu):

$$\frac{C_{s}}{C_{s}''} = \frac{1}{1-\sigma} - \frac{1}{1-\sigma} \cdot \exp\left(-J_{v} \cdot (1-\sigma) \frac{\Delta x}{\overline{p}}\right)$$
(23)

$$\Delta x = t \lambda \tag{24}$$

gdzie: t – parametr uwzględniający drogę cząsteczki w membranie, λ – grubość membrany.

Z równania tego można wyznaczyć wielkość: σ i $\Delta x/P$.

3.2. MODEL OPARTY NA POROWATEJ STRUKTURZE MEMBRANY

Model zakłada cylindryczne, o przekroju kołowym, pory rozciągające się prostopadle do powierzchni membrany. Szybkość transportu określa wówczas równanie Poiseuille'a, a własności rozdzielcze – mechanizm sitowy. Membrana zawiera pory o różnych średnicach, na skutek czego substancja rozpuszczona nie jest całkowicie zatrzymywana. W modelu tym równania transportu można wyrazić następująco:

$$J_{v} = -k_{1} \Delta P + k_{2} \Delta P \qquad (25)$$

$$J_{s} = -k_{2} \Delta P \cdot C_{s}$$
 (26)

Współczynniki k_1 i k_2 oznaczają przepuszczalność membrany o średnicy porów odpowiednio większej (k_1) i mniejszej (k_2) niż średnica cząstek substancji rozpuszczonej i mogą być wyznaczone z równania:

$$k = \sum_{i} \frac{\varepsilon \cdot r_{i}}{8\eta \cdot t \cdot \lambda}$$
(27)

gdzie: c - ułamek otwartej przestrzeni membrany (porowatość),

r - promień porów,

η - lepkość roztworu.

Rzeczywiste membrany mikro- i ultrafiltracyjne nie stosują się ściśle do modelu sitowego, w którym rozdział następuje wg wielkości cząsteczek, a na przepływ wpływają siły wzajemnego oddziaływania składników roztworu z polimerem stanowiącym szkielet membrany. Zaproponowany przez Mertena [102] model transportu, przy założeniu, że przepływ wewnątrz porów ma charakter zarówno lepkościowy, jak i dyfuzyjny, uwzględnia tarcie przepływającej cieczy o ściany porów, na co już wcześniej zwrócił uwagę Spiegler. Przepływ substancji rozpuszczonej przypadający na jednostkę powierzchni membrany (J_{sp}) podaje równanie:

$$J_{sp} = -\frac{(RT)}{f_{sp}} \cdot \frac{dC_{sp}}{dx} + \frac{C_{sp} \cdot u}{b}$$
(28)

gdzie: f – współczynnik tarcia układu substancja rozpuszczona– –woda,

C_{sp}- stężenie substancji rozpuszczonej w porach,

b - parametr uwzględniający tarcie,

u – prędkość liniowa cieczy w porach,

(RT)- odpowiednia stała gazowa; temperatura.

Po scałkowaniu równania (28) dla odpowiednich warunków brzegowych otrzymuje się zależność:

$$\frac{C_{s}'}{C_{s}''} = \frac{b}{K_{s}} + \left(1 - \frac{b}{K}\right) \exp\left(-\frac{t\lambda}{\epsilon} \frac{J_{v}}{D_{sw}}\right)$$
(29)

gdzie: K – współczynnik dystrybucji uwzględniający różnicę stężeń substancji rozpuszczonej w roztworze wypełniającym pory oraz w roztworze nad powierzchnią membrany,

D_{sw} - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej w wodzie, $K = C_{sp}'/C_{s}'$; $b = 1 + f_{sm}/f_{sw}$,

f - współczynnik tarcia układu substancja rozpuszczona--membrana.

Porównując równanie (23) i (29) można dostrzeć wiele podobieństw, które wyrażają następujące zależności:

$$\sigma = 1 - K/b$$
(30)
$$\overline{P} = \frac{(RT)}{f_{sw} + F_{sm}} K \cdot \varepsilon$$
(31)

Oba więc modele, opisane równaniami (23) i (29), są zasadniczo zgodne i dają możliwość obliczenia maksymalnego stopnia zatrzymania (R_{max}) z równania (30). Równania (30) i (31) wiążą niezależne od przyjętego modelu współczynniki δ i \overline{P} ze współczynnikami tarcia i dystrybucji dając fizyczny opis mechanizmów przepływu i rozdziału. Z równań tych można wyprowadzić zależność:

$$\frac{1-\sigma}{P/\Delta x} = \frac{t\lambda/\varepsilon}{D_{sw}}$$
(32)

z której wynika, że stosunek (1 – σ):P dla danej membrany zależy jedynie od współczynnika dyfuzji substancji rozpuszczonej w roztworze.

We wcześniejszej literaturze [93] własności rozdzielcze membran były teoretycznie rozpatrywane w odniesieniu do efektywnej powierzchni membrany dostępnej dla transportu substancji rozpuszczonej oraz do tarcia między cząsteczkami substancji rozpuszczonej i ściankami porów, co wyraża równanie Ferry-Faxena [93]:

$$\frac{A_{s}}{A_{p}} = \left(2\left(1 - \frac{a_{s}}{d_{p}}\right)^{2} - \left(1 - \frac{a_{s}}{d_{p}}\right)^{4}\right) \left(1 - 2,104\left(\frac{a_{s}}{d_{p}}\right) + 2,09\left(\frac{a_{s}}{d_{p}}\right)^{3} - 0,95\left(\frac{a_{s}}{d_{p}}\right)^{5}\right) (33)$$

gdzie: A _ efektywna powierzchnia membrany dostępna dla trans-

portu substancji rozpuszczonej,

A – całkowita powierzchnia membrany,

a – średnica cząsteczek substancji rozpuszczonej,

d_ - średnica porów.

Równanie na szybkość filtracji w tym modelu wyprowadza się z równania Poiseuilee'a biorąc pod uwagę fakt, że efektywna siła napędowa transportu stanowi różnicę ciśnień pomniejszoną o siłę tarcia między substancją rozpuszczoną a ścianami porów membrany:

$$J_{v} = H \left(1 + \frac{H \cdot f_{sm} C''_{s}}{M_{s}} \right)^{-1} \frac{\Delta P}{t\lambda}$$
(34)

przy czym H = εr²/8η oznacza przepuszczalność hydrauliczną membrany, a M – masę cząsteczkową substancji rozpuszczonej.

Jonsson i Boesen opisali szczegółowo model transportu oparty na przepływie lepkościowym i uwzględniający tarcie oraz przedstawili sposób wyznaczania parametrów b/K i t λ/ϵ z równania (27) oraz b, K_e, f_{em} i r z równania (32).

3.3. MODEL ROZPUSZCZANIA I DYFUZJI

Według tego modelu każdy składnik roztworu rozdzielanego rozpuszcza się w membranie i dyfunduje przez nią dzięki gradientowi stężenia i ciśnienia. Równanie transportu określonego składnika J uwzględnia jego ruchliwość, stężenie i siłę napędową procesu [102]:

$$J_{i} = -\frac{\overline{D}_{i}}{(RT)}C_{i} \left(\frac{\partial \mu}{\partial C_{i}} \text{ gad } \overline{C}_{i} - \overline{V}_{i} \text{ grad } P\right)$$
(35)

gdzie: D₁ - współczynnik dyfuzji składnika i w membranie,

- C średnie stężenie składnika i w membranie,
- μ_{i} potencjał chemiczny składnika i,
- V objętość molowa składnika i.

Po scałkowaniu równania (35) przy założeniu, że różnica stężeń wody po obu stronach membrany jest bardzo mała, otrzymuje się uproszczone równanie opisujące transport wody (J_w) i substancji rozpuszczonej (J_w) [102]:

- 61 -

$$J_{\mu} = -A \cdot (\Delta P - \Delta \Pi)$$
(36)

$$J_{s} = -B \cdot \Delta C_{s}$$
(37)

gdzie: ΔC_s – różnica stężeń substancji rozpuszczonej po obu stronach membrany,

$$A = \frac{\overline{D} \ \overline{C} \ V}{(RT) \Delta x} ; \qquad B = \frac{\overline{D} \ K}{\Delta x}$$

- D współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej w membranie,
- D współczynnik dyfuzji wody w membranie,

 $\overline{C}_{_{..}}$ - średnie stężenie wody w membranie,

V – objętość molowa wody.

A i B są stałymi przepuszczalności membrany (A) i substancji rozpuszczonej (B).

Z równań (36) i (37) można obliczyć stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze przechodzącym przez membranę oraz maksymalny stopień zatrzymania:

$$C'' = \frac{J}{J_{w}} C''_{w} = \frac{\overline{D}_{s} \overline{C}_{s} \overline{\nabla}_{s} C''_{w}}{\overline{D}_{w} C_{w} \overline{C}_{w} \overline{\nabla}_{w}}$$
(38)

$$R_{\max} = 1 - \left(\frac{C_{s}'}{\overline{C_{s}'}}\right)_{\Delta P \to \infty} = 1 - \frac{K_{s}}{\overline{K_{w}}} \frac{\overline{D}_{s}\overline{V}}{\overline{D}_{w}\overline{V}}$$
(39)

gdzie: C'' - stężenie wody w permeacie,

K ,K – współczynniki dystrybucji substancji rozpuszczonej

i wody między fazą membrany a roztworem.

Z przedstawionych równań wynika, że transport wody i substancji rozpuszczonej jest odwrotnie proporcjonalny do grubości membrany, natomiast stopień zatrzymania nie zależy od tego parametru. Stopień zatrzymania rośnie ze wzrostem różnicy ciśnień (ΔP – ΔΠ), natomiast transport substancji rozpuszczonej jest praktycznie niezależny od tej różnicy.

Opierając się na modelu uwzględniającym siły tarcia Spiegler i Kedem [142] wyprowadzili następujące równanie na współczynnik odbicia:

$$\sigma = 1 - \frac{\overline{C}_{s}/C_{s}}{\overline{C}_{w}/C_{w}} \cdot \frac{1 + (f_{sm}/f_{sw}) (V_{s}/V_{w})}{1 + (f_{sm}/f_{sw})}$$
(40)

(oznaczenia jak w równaniach poprzednich)

Porównując równania (30) i (40) oraz uwzględniając zależność wyrażoną równaniem (40) otrzymujemy wzór na współczynnik odbicia:

$$\sigma = 1 - \frac{K_s}{K_w} \left(\frac{1}{b} + \frac{\overline{D}_s V_s}{\overline{D}_s V_w} \right)$$
(41)

Zgodnie z tą zależnością selektywność membran determinują dwa czynniki:

- stosunek rozkładu substancji rozpuszczonej i wody między roztwór i membranę,
- współczynniki uwzględniające tarcie oraz dyfuzję ciśnieniową.

3.4. PODSUMOWANIE

Jednolity opis transportów membranowych wobec ich różnorodności możliwy jest jedynie za pomocą ogólnych teorii lub praw. Coraz większa liczba fizyków i fizykochemików skłania się ku opisowi procesów transportowych za pomocą termodynamiki nierównowagowej. Termodynamika nierównowagowa opisuje transporty w kategorii sił termodynamicznych (F_i), które powodują przenoszenie strumieni cząstek (J_i). W rozwiązaniach szczegółowych uzyskuje się współczynniki fenomenologiczne przepływu (L_{ij}) charakteryzujące ilościowo współzależność sił i przepływów lub też uzyskuje się współczynniki zwane praktycznymi (L_{ij}, σ, ω), uwzględniając siły wzajemnego oddziaływania między fazami układu membrana - roztwór.

W transporcie masy przez membrany, niezależnie od przyjętego modelu, istotne są dwa ogólne spostrzeżenia:

- transport zarówno wody, jak i substancji rozpuszczonej jest odwrotnie proporcjonalny do grubości membrany, natomiast stopień zatrzymania nie jest funkcją tego parametru,
- efektywna membrana powinna być dobrze przepuszczalna dla rozpuszczalnika, natomiast praktycznie nieprzepuszczalna dla danej substancji rozpuszczonej.

4. POLARYZACJA STĘŻENIOWA

Z punktu widzenia ekonomiki procesu ultrafiltracji i innych procesów membranowych ważną rolę odgrywa zjawisko polaryzacji stężeniowej utrudniające prowadzenie wszystkich procesów membranowych. Polaryzacja stężeniowa powoduje w bezpośrednim sąsiedztwie membrany tworzenie się warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie roztworu rozdzielanego, w wyniku czego następuje niekorzystne obniżenie szybkości procesu oraz zmiana własności seperacyjnych membrany.

Na rys.4.1 przedstawiono zasadę tego zjawiska oraz przebieg zmian stężenia substancji zatrzymywanej przez membranę w miarę zwiększania się odległości od powierzchni membrany. Na rys. 4.1 zobrazowano również schemat transportu masy w pobliżu warstwy granicznej. Zjawisko polaryzacji stężeniowej można opisać matematycznie przy zastosowaniu tzw. modelu filmu powierzchniowego [53,134], który zakłada istnienie przy powierzchni membrany laminarnej warstwy roztworu również w warunkach przepływu burzliwego. W trakcie procesu ultrafiltracji lub odwróconej osmozy substancja rozpuszczona przenoszona jest do powierzchni membrany na zasadzie unoszenia konwekcyjnego, gromadzi się na powierzchni, a następnie dyfunduje z powrotem do roztworu pod wpływem gradientu stężenia. Początkowo szybkość transportu konwekcyjnego przewyższa szybkość dyfuzji w kierunku przeciwnym, co wywołuje wzrost stężenia w warstwie powierzchniowej. Ostatecznie ustala się równowaga między szybkością transportu w kierunku membrany a szbkością dyfuzji wstecznej. W tych warunkach stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie polaryzacyjnej osiąga wartość



Rys. 4.1. Model zjawiska polaryzacji stężeniowej (oznaczenia w tekście)

Fig. 4.1. Model of concentration polarization phenomenon (description in the text)

stałą, zawsze jednak wyższą niż stężenie roztworu przepływającego nad powierzchnią membrany. Równanie transportu masy w warunkach równowagi można otrzymać z bilansu masy:

$$J_{v}C + D_{s} \cdot \frac{dC}{dy} - J_{v}C_{p} = 0$$
(42)

gdzie: J – szybkość filtracji,

C – lokalne stężenie substancji rozpuszczonej,

C_ - stężenie substancji rozpuszczonej w permeacie,

y – współrzędna prostopadła do powierzchni membrany,

D - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej w roztworze.

Całkując równanie (42) dla warunków brzegowych:

 $C = C_{m} \qquad dla \quad y = 0$ $C = C_{n} \qquad dla \quad y = \delta$

otrzymujemy zależność:

i

$$J_{v} = \frac{D_{s}}{\delta} \cdot \ln \frac{C_{m} - C_{p}}{C_{s} - C_{p}}$$
(43)

gdzie: C – steżenie substancji rozpuszczonej w warstwie granicznej,

C - średnie stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze,
 δ - grubość warstwy granicznej.

Wprowadzając do równania (43) stopień zatrzymania substancji rozpuszczonej (R) definiowany równaniem:

$$R = 1 - C_{p} / C_{m}$$
(44)

otrzymujemy zależność:

$$C_{m}/C_{s} = \frac{\exp(J_{v}\delta/D_{s})}{R + (1-R)\exp(J_{v}\delta/D_{s})}$$
(45)

Według równania (45) współczynnik polaryzacji stężeniowej C_m/C_s jest funkcją szybkości filtracji, współczynnika dyfuzji substancji rozpuszczonej i grubości warstwy polaryzacyjnej. Oznacza to, że polaryzacja stężeniowa jest zjawiskiem szczególnie niebezpiecznym dla membran o wysokiej przepuszczalności i substancji o wysokich masach cząsteczkowych. Zakładając, że w danych warunkach procesu szybkość filtracji i współczynnik dyfuzji mają wartość stałą, zjawisko polaryzacji stężeniowej można efektywnie kontrolować grubością warstwy granicznej (δ), która powinna być jak najmniejsza. Grubość warstwy polaryzacyjnej zależy jedynie od wymiarów kanału nad powierzchnią membrany oraz charakteru przepływu cieczy (laminarny lub burzliwy). Dla przepływu laminarnego grubość ta jest bezpośrednio związana z wymiarem kanału w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu cieczy, tzn. średnicą, gdy przekrój jest kołowy, i wysokością kanału, gdy

przekrój jest prostokątny. Grubość warstwy polaryzacyjnej zależy w tym przypadku odwrotnie proporcjonalnie od długości kanału (lub prędkości cieczy). Dla przepływu burzliwego grubość warstwy polaryzacyjnej maleje ze wzrostem liczby Reynoldsa, rośnie ze wzrostem rozmiarów kanału. Spotęgowanie а zatem burzliwości w obszarach przylegających do powierzchni membrany może częściowo zapobiec lub ograniczyć tworzenie się warstwy polaryzacyjnej. Można to osiągnąć albo przez intensywne mieszanie cieczy nad powierzchnią membrany w statycznych układach membranowych albo przez wysokie prędkości liniowe cieczy w układach dynamicznych.

Przedstawiony wyżej model polaryzacji stężeniowej pozwala na rozszerzenie ilościowych związków opisujących zależności szybkości filtracji od fizycznych parametrów charakteryzujących układ ultrafiltracyjny lub do odwróconej osmozy, a mianowicie: stężenia roztworu, kształtu i wielkości kanałów przepływowych układu oraz prędkości cieczy nad powierzchnią membrany. Ponieważ grubość warstwy polaryzacyjnej nie jest znana, dogodnie jest wprowadzić do równania (43) współczynnik wnikania masy (k). Wówczas równanie (43) przyjmuje postać [61]:

$$D_{v} = k \cdot \ln \frac{C_{m} - C_{p}}{C_{s} - C_{p}}$$

$$(46)$$

Współczynnik wnikania masy umożliwia określenie współczynnika polaryzacji stężeniowej dla różnorodnych konfiguracji układu ultrafiltracyjnego i różnych hydrodynamicznych warunków przepływu. Ogólnie zależność taką można przedstawić równaniem [53]:

$$Sh = k \cdot \frac{D_s}{d_h} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot \left(\frac{D_h}{L}\right)^d$$
(47)

- gdzie: a, b, c i d stałe otrzymane dla różnych warunków hydrodynamicznych przepływu i różnych kształtów geometrycznych kanałów nad powierzchnią membrany,
 - d średnica hydrodynamiczna kanału lub charakterystyczny
 wymiar,
 - L długość kanału nad powierzchnią membrany,
 - Sh liczba Sherwooda,
 - Sc liczba Schmidta (Sc = $\frac{v}{D}$)
 - Re liczba Reynoldsa,
 - (v lepkość kinematyczna).

W tabeli 4.1 przedstawiono warunki zastosowania równania (47) dla przepływu laminarnego i burzliwego oraz różnych profili geometrycznych kanałów nad powierzchnią membrany.

Dla przepływu laminarnego zastosowanie równań (48) i (49) zależy od długości kanału potrzebnego do osiągnięcia ustalonych warunków przepływu (L^{*}). Według Grobera i współpracowników [64] długość ta wynosi:

 $L^* = 0,029 d_Re$ (55)

Dla przepływu burzliwego wybór odpowiedniego równania zależy od liczby Schmidta (Sc), a dla wszystkich wartości Sc stosuje się równanie (51) opisane przez Dreisslera [53].

Różne formy równania (47) wyjaśniają ilościowy wpływ parametrów hydrodynamicznych przepływu i fizykochemicznych właściwości roztworu (średnica i długość kanału, szybkość przepływu, lepkość itp.) na proces ultrafiltracji roztworów makrocząsteczek.

Dla roztworów koloidalnych i suspensji mechanizm jest bardziej skomplikowany dzięki migracji poprzecznej cząsteczek oraz znacznemu wpływowi efektów elektrokinetycznych.

Tabela 4.1

Zastosowanie równania (48) dla różnych warunków hydrodynamicznych przepływu i geometrii kanałów nad powierzchnią membrany

Sh =
$$a \cdot Re^{b} \cdot Sc^{c} \cdot (d_{h}/L)^{d}$$

Sh = $(k \cdot D_{s})/d_{h}$, Re = $(u \cdot d_{h})/\nu$, Sc = ν/D_{s}

Charakter	Geometria kanału	Wartość d _h	Współczynniki				Kryterium zactocovania	
pi zepiywu			а	b	С	d		[Literatura]
Laminarny	przekrój pro- stokątny nad powierzchnią	2 wysokość kanału	1,62	0,33	0,33	0,33	100 <re·sc (d<sub="">h/L)<500</re·sc>	(48) [53]
	moduł rurowy		0,644	0,5	0,5	0,33	1≤0,029·d _h ·Re	(49) [64]
	przekrój prostokątny	2∙wysokość kanału	0,03	0,8	0,33	-	Sc≤1	(50) [53]
Burzliwy	rurowy	średnica	0,023	0,875	0,25	-	1≤Sc<10 ³	(51) [53]
			0,0096	0,91	0,35		Sc>10 ³	(52) [70]
Laminarny	cela z mieszaniem	średnica celi (r)	0,285	0,55	0,33	-	$8 \cdot 10^3 < \text{Re} < 32 \cdot 10^3$	(53) [70]
Burzliwy	cela z mieszaniem	$\operatorname{Re=W} \cdot \frac{(r^2)}{\nu}$	0,044	0,75	0,33	-	32·10 ³ <re<82·10<sup>3</re<82·10<sup>	(54) [70]

w - prędkość obrotów mieszadła

ν – lepkość kinematyczna roztworu

Ograniczenia związane z przedstawionym modelem "filmu powierzchniowego" dotyczą [53,70] pominięcia wpływu porowatości powierzchni membrany na warstwę polaryzacyjną, co ma duże znaczenie w przypadku membran ultrafiltracyjnych, oraz wpływu stężenia substancji rozpuszczonej na wartości współczynnika dyfuzji i lepkości.

4.1, POLARYZACJA STĘŻENIOWA ROZTWORÓW SUBSTANCJI WIELKOCZĄSTECZ-KOWYCH TWORZĄCYCH ŻELE

Ultrafiltracja roztworów związków wielkocząsteczkowych i 🖡 substancji koloidalnych związana jest z nieco innymi problemami wywołanymi przez zjawisko polaryzacji stężeniowej [103]. Podobnie jak dla układów o mniejszych masach cząsteczkowych, na powierzchni membrany tworzy się warstwa polaryzacyjna o stężeniu większym niż stężenie roztworu. Często rozpuszczalność w tej warstwie zostaje przekroczona i ciecz przestaje spełniac warunki prostej cieczy newtonowskiej; tworzą się bowiem stałe lub tiksotropowe żele. W takich warunkach dalsze zatężanie cieczy poddawanej procesowi ultrafiltracji wymagać będzie znacznie wyższych ciśnień hydrostatycznych niż w normalnym układzie ultrafiltracyjnym. Zakłada się [103], że stężenie żelu ma wartość stałą (zależną tylko od chemicznych i morfologicznych właściwości substancji rozpuszczonych), która jest praktycznie niezależna od stężenia roztworu, ciśnienia procesu, właściwości przepływu i charakteru membrany. Warstwa żelowa występująca między membraną a przyległym roztworem tworzy wtórną membranę, która jest przepuszczalna dla rozpuszczalnika. Hydrauliczna przepuszczalność takiego żelu jest jednak mniejsza niż przepuszczalność samej membrany, co
w konsekwencji prowadzi do znacznego zmniejszenia szybkości filtracji. W warunkach równowagi, podobnie jak przy ultrafiltracji substancji nie ulegających żelowaniu, szybkość transportu konwekcyjnego substancji w kierunku membrany musi być równa szybkości transportu dufuzyjnego w kierunku przeciwnym (od warstwy żelowej). Ta ostatnia zależy od współczynnika dyfuzji, parametrów hydrodynamicznych układu (prędkość liniowa cieczy) i wymiarów kanału. W konsekwencji grubość warstwy żelowej zwiększa się do momentu aż szybkości transportu substancji rozpuszczonej w obu kierunkach staną się jednakowe. Prowadzi to do niespodziewanego, ale potwierdzonego doświadczalnie wniosku. Szybkość filtracji jest zależna wyłącznie od warunków wymiany (transportu) masy w kanale nad powierzchnią membrany, a nie zależy od ciśnienia oraz aktualnej przepuszczalności membrany (z wyjątkiem bardzo małych ciśnień i membran o bardzo małej przepuszczalności). Szybkość filtracji jest zatem wprost proporcjonalna do szybkości transportu substancji rozpuszczonej w warstwie polaryzacyjnej (nie żelowej), która rośnie ze wzrostem liniowej prędkości cieczy, a maleje ze zmniejszeniem wymiaru kanału w kierunku prostopadłym do powierzchni membrany i ze wzrostem stężenia roztworu. Na [108] przedstawiono schematycznie wymianę rys. 4.2 masy w przypadku ultrafiltracji makrocząsteczek i koloidów. Powyższe rozważania teoretyczne zostały potwierdzone przez dane doświadczalne [61] między innymi dla roztworów zawierających białka (rys.4.3). Szybkość filtracji rośnie jedynie do pewnej wartości, przy której tworzy się warstwa żelowa, a następnie mimo zwiększania ciśnienia ma wartość stała.

- 72 -



Rys. 4.2. Schemat zjawiska polaryzacji stężeniowej z utworzeniem warstwy żelowej (oznaczenia w tekście) Fig. 4.2. Scheme of concentration polarization phenomenon with gel layer formation (signs in the text)

Dla warunków, w których powstaje warstwa, żelowa rozwiązanie równania (42) prowadzi do zależności [103] określającej graniczną szybkość filtracji:

$$J_{v} = k \cdot \ln \frac{C}{C_{s}}$$
(56)

gdzie: C_- stężenie substancji w warstwie żelowej.

Z powyższego równania można obliczyć C ekstrapolując zależność J = f(c) do wartości J = 0 [108].

Graniczną szybkość filtracji można wyznaczyć również z rówania filtracji z utworzeniem placka filtracyjnego:

$$J_{v} = \frac{\Delta P}{R_{m} + R_{g}}$$
(57)

gdzie: AP - różnica ciśnień po obu stronach membrany,

R - opór membrany,

R – opór warstwy żelowej.



Rys. 4.3. Szybkość filtracji białek osocza krwi o różnym stężeniu w funkcji ciśnienia

Fig. 4.3. Filtration rate of blood plasma proteins of various concentration in the function of pressure

Badania przeprowadzone przez Nakao i współpracowników [108] dla przepływu burzliwego w rurowym układzie ultrafiltracyjnym doprowadziły do wniosku, że stężenie substancji w warstwie żelowej jest jednak zależne od stężenia i prędkości liniowej cieczy nad powierzchnią membrany. Współczynniki przenikania masy obliczone z C_a są zgodne z korelacją Dreisslera [108], którą stosuje do analizy przepływu burzliwego w rurze w obszarze o wysokiej liczbie Schmidta: (równanie 51 – tabela 4.1):

$$Sh = 0.023 \text{ Re}^{0.875} Sc^{0.25}$$
 (58)

Opór warstwy żelowej można w tych warunkach analizować stosując równanie Kozeny-Carmana, które po wprowadzeniu odpowiednich założeń symulujących warstwę żelową na powierzchni membrany przyjmuje postać [108]:

$$R_{g} = \frac{S^{2}}{\delta_{g}} - \frac{\varepsilon^{2}}{(1-\varepsilon)^{2}}$$
(59)

gdzie: S - powierzchnia właściwa warstwy żelu,

 δ_{a} - grubość warstwy żelowej,

ε - porowatość warstwy żelu.

W równaniu (59) wzrost oporu wyraża się zmniejszeniem powierzchni właściwej warstwy żelu i odpowiednim wzrostem jego stężenia. Dla praktycznych zastosowań ultrafiltracji bardzo ważna jest możliwość ustalenia szybkości filtracji dla zmieniających się warunków eksploatacyjnych. Jest to możliwe po ustaleniu zależności między oporem warstwy żelu a jego stężniem. Nakao i współpracownicy [108] prowadząc bezpośrednie pomiary stężenia substancji w warstwie żelu dla poli(alkoholu winylowego) oraz owalbuminy i obliczając R ze wzoru (59) określili tę funkcję w postaci:

$$R_{g} = \alpha C_{g}^{1,7}$$
(60)

gdzie: α – wartość stała dla danej cząsteczki (np. α = 2 dla

poli(alkoholu winylowego), a 4,5 dla owalbuminy).

Szybkości filtracji obliczone przy użyciu równania (60) oraz zależności Dreisslera (równanie 58) są zgodne z pomiarami eksperymentalnymi. Dla przepływu laminarnego współczynniki wnikania masy występujące w równaniu (56) oblicza się korzystając z opracowanych zależności dla procesu wnikania ciepła [56]. Równanie na graniczną szybkość filtracji przyjmuje wtedy postać:

$$J_{v} = 1,18 \frac{U \cdot D^{2}}{h \cdot L} \cdot \ln \frac{C_{g}}{C_{s}}$$
(61)

gdzie: U - prędkość przepływu cieczy,

h - połowa wysokości kanału,

L – długość membrany w kierunku przepływu,

D – współczynnik dyfuzji substancji w roztworze.

Shen i Probstein [133] stwierdzili jednak, że równanie (61) nie zawsze jest zgodne z wynikami doświadczeń, z uwagi na fakt, że współczynnik dyfuzji powinien odnosić się do warstwy żelowej oraz uwzględniać zależność od stężenia. Odpowiednia analiza numeryczna danych doświadczalnych doprowadziła do wyprowadzenia równania półempirycznego będącego modyfikacją równania (61):

$$J_{v} = n \left(\frac{D_{g}(C_{g})}{D_{s}(C_{s})} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{U \cdot D_{s}^{2}}{h \cdot L} \right)^{\frac{1}{3}} \ln \frac{C_{g}}{C_{s}}$$
(62)

gdzie: n – wielkość stała, D_g(C_g) – współczynnik dyfuzji w warstwie żelowej dla stężenia C_g, D_g(C_g) – współczynnik dyfuzji w roztworze o stężeniu C_g.

4.2. WPŁYW POROWATOŚCI POWIERZCHNI MEMBRANY NA POLARYZACJĘ STĘŻE-NIOWĄ

Stosowane w praktyce membrany ultrafiltracyjne i mikrofiltracyjne charakteryzują się zróżnicowaną porowatością [58,101,128]. Oznacza to, że roztwór przepływając wzdłuż powierzchni membrany napotyka obszary różniące się pod względem przepuszczalności. W konsekwencji warstwa polaryzacyjna nie jest jednorodna na całej powierzchni i lokalne stężenie substancji rozpuszczonej często przewyższa stężenie średnie. Ponadto duży wpływ wywiera rozkład wielkości porów na powierzchni membrany. Stwierdzono jednoznacznie, że polaryzacja stężeniowa przy porach największych jest o jeden rząd większa niż przy porach najmniejszych (wielkości porów 14-30 nm) [53]. W związku z powyższym model "filmu powierzchniowego" opisujący zjawisko polaryzacji stężeniowej powinien uwzględniać niejednorodność powierzchni membrany. Fane [53] wprowadził do równań (46) i (56) poprawkę zwaną "współczynnikiem efektywnej powierzchni wolnej" (Xe)(ang.effective free-area factor):

$$J_{v} = X_{e} \cdot k \cdot \ln \frac{C_{m}}{C_{s}}$$
(63)

$$J_{v} = X_{e} \cdot k \cdot \ln \frac{C}{C_{s}}$$
(64)

Efektywna powierzchnia wolna jest częścią powierzchni membrany, przez którą przepływa większość cieczy na drugą stronę membrany. Wpływ porowatości membrany na zjawisko polaryzacji przedstawiono na rys. 4.4.

Zgodnie z konwencjonalnym modelem polaryzacji stężeniowej (równanie 46 i 56), graniczna szybkość filtracji zależy od współczynnika wnikania masy (k) oraz od stężenia, a nie zależy od rodzaju membrany. Zmodyfikowany natomiast model polaryzacji stężeniowej (równania 63 i 64) uwzględnia rodzaj zastosowanej membrany, ponieważ współczynnik X_e jest funkcją porowatości membrany.





Rys. 4.4. Wpływ porowatości membrany na zjawisko polaryzacji stężeniowej A,C - membrany o małej porowatości B - membrany o dużej porowatości Fig. 4.4. Influence of membrane porosity on concentration

polarization phenomenon A,C - membranes of low porosity

B - membranes of high porosity

4.3. WPŁYW SIŁ ŚCINANIA

Istotnym parametrem wpływającym na efektywność procesu ultrafiltracyji są siły ścinające wywołane przez przepływającą ciecz nad powierzchnią membrany. Szybkość ścinania w znacznym stopniu limituje tworzenie się warstwy polaryzacyjnej i/lub żelowej.

Dla warunków przepływu laminarnego szybkość ścinania jest wysoka przy powierzchni membrany, natomiast niewielka we wnętrzu strumienia i zależy jedynie od geometrii kształtu kanału nad powierzchnią membrany. W tabeli 4.2 przedstawiono zależności pozwalające obliczyć wartości szybkości ścinania dla przekrojów prostokątnego, kołowego i trójkątnego [56,60]. Dla przepływu burzliwego natomiast szybkość ścinania (γ_{u}) i wartości naprężeń ścinających (T) przy ścianie o przekroju prostokątnym oblicza się metodą opisaną przez Pai i Brodkeya [26]. Można przyjąć, że warunki opisane w tej metodzie są spełnione w procesie ultrafiltracji. Wówczas:

$$\gamma_{w} = \frac{1}{r} = -(2a_{1} + 2ma_{2}) (U_{max}/r_{o})$$
(65)

$$gdzie: a = (S-m)/(m-1)$$
 (66)

$$a_2 = (1-S)/(m-1)$$
 (67)

$$\frac{U}{\frac{sr}{max}} = 1 + a_1 (r/r_o)^2 + a_2 (r/r_o)^{2m}$$
(68)

Parametry m i S są związane z liczbą Reynoldsa zależnościami:

$$m = -0,617 + 8,211 \cdot 10^{-3} \cdot Re^{0,786}$$
(69)

$$s = 0,585 + 3,172 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Re}^{0,633}$$
(70)

Powyższe zależności pozwalają na obliczenie wartości szybkości ścinania oraz naprężeń ścinających występujących w procesie ultrafiltracyji w warunkach przepływu burzliwego.

Wielkości sił ścinających wywołanych przepływem cieczy nad powierzchnią membrany wywierają wpływ na szybkość procesu ultrafiltracji. Blatt i współpracownicy [56] adaptowali metodę Tabela 4.2 Zależność szybkości ścinania (γ) od geometrii kanału nad membraną ultrafiltracyjną

Kształt przekroju kanału	Szybkość ścinania, γw		
prostokątny 2·h ↑	<u>3.U</u> h		
kołowy R tu	$\frac{4 \cdot U}{R}$		
trojkątny (membrana na boku QR) Rb	$\frac{30 \cdot U}{a} \cdot \frac{(5 \cdot \frac{b}{a})^2 + 12}{(27 \cdot \frac{b}{a})^2 + 20}$		

U - prędkość liniowa cieczy nad powierzchnią membrany

Levegue, stosowaną do obliczania współczynnika wymiany ciepła w warunkach przepływu laminarnego, do określenia współczynnika wnikania masy, występującego w równaniu (56), otrzymując równanie:

$$K = B\left(\gamma_{w} \frac{D_{s}^{2}}{L}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(71)

gdzie: B – wartość stała dla danych warunków w warstwie polaryzacyjnej.

Łącząc równania (56) i (71) otrzymuje się zależność:

$$J_{v} = B\left(ln \frac{C}{C_{s}}\right)\left(\gamma_{w} \frac{D^{2}}{L}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(72)

Z równania (72) wynika, że szybkość filtracji w warunkach tworzenia się żeli jest wprost proporcjonalna do pierwiastka trzeciego stopnia szybkości ścinania nad powierzchnią membrany (7,), a odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka sześciennego długości kanału (L). Zależności te zostały przedstawione na rys. 4.5. Z równania (72) można również wnioskować, że szybkość ścinania jest ważnym parametrem wpływającym na ograniczenie ujemnych skutków polaryzacji stężeniowej.



- Rys. 4.5. Zależność szybkości filtracji od szybkości ścinania (γw) i długości kanału (L) nad powierzchnią membrany dla różnych makrocząsteczek
- Fig. 4.5. Influence of share rate (γw) and lenght of the canal (L) over membrane surface on filtration rate for varioius macromolecures

Nie zawsze jednak większe szybkości ścinania powodują zwiększenie szybkości procesu ultrafiltracji. Zależy ona od hydrodynamicznych warunków przepływu cieczy nad powierzchnią membrany. Na przykład w trakcie ultrafiltracji suspensji komórek E-Coli [37] szybkość filtracji była o 40% większa dla przepływu laminarnego przy szybkości ścinania 10 tys. s⁻¹ niż w warunkach burzliwych dla większej szybkości ścinania wynoszącej 22 tys. s⁻¹.

4.4. POLARYZACJA STĘŻENIOWA ROZTWORÓW KOLOIDALNYCH I ZAWIESIN

W wielu praktycznych zastosowaniach procesu ultrafiltracji występują roztwory koloidów fazowych i zawiesin (np. ultrafiltracja roztworów farb emulsyjnych przy elektroforetycznym malowaniu metali lub mikrofiltracji i ultrafiltracji roztworów pofermentacyjnych). Doświadczalne wartości szybkości filtracji takich układów są często znacznie większe [102] niż wynikałoby to z modelu "filmu powierzchniowego", przy zastosowaniu współczynnika dyfuzji (D_) obliczonego z równania Stocksa - Einsteina:

$$D_{s} = K_{B}T/6II\nu r_{s}$$
(73)

gdzie: K_p - stała Boltzmana,

T - temperatura,

v – lepkość kinematyczna,

r – wielkość cząstki koloidu.

Ponadto stała b w zależności szybkości filtracji od prędkości przepływu nad powierzchnią membrany $(J_v \circ U^b)$ może przyjmować wartości większe niż 0,3 dla przepływu laminarnego, a 0,8 dla burzliwego (równania (48) i (50)).

Równanie (73) stosuje się jedynie do rozcieńczonych roztworów właściwych, natomiast dla koloidów i suspensji należy wprowadzić wartość D_ obliczoną z równania:

$$D_{i}^{*} = D_{i} (1 + K_{D}C)$$
 (74)

gdzie: K_n – wartość stała,

C - stężenie w warstwie polaryzacyjnej.

Anderson i współpracownicy [4] wykazali, że wartość $K_{\rm p}$ rośnie wraz ze zmniejszeniem siły jonowej roztworu, gdy pH jest oddalone od punktu izoelektrycznego, oraz zależy od wielkości cząstek koloidalnych. Często w roztworach o małej sile jonowej, ale wysokich stężeniach cząsteczek otrzymuje się zależność D > 10·D. Oznacza to, że dla niektórych roztworów koloidalnych szybkość filtracji różni się znacznie od tej, jaką można przewidzieć z modelu "filmu powierzchniowego".

Najbardziej popularnym wyjaśnieniem tej anomalii [2,63,71,120] jest założenie, że dyfuzja wsteczna cząsteczek koloidalnych jest zwiększona przez tzw. migrację boczną (radialną). Migracja radialna powoduje ruch cząsteczek w poprzek niejednorodnego pola ścinania do pozycji równowagowej poza ścianami kanału. W procesie ultrafiltracji oznacza to ruch w kierunku przeciwnym do konwekcyjnego ruchu cząsteczek. Teoretyczna analiza takiej sytuacji doprowadziła do powiązania szybkości migracji radialnej (U₁) cząsteczek z warunkami przepływu:

 $U_{1} = U \cdot \operatorname{Re}_{ch}(r_{s}/2h)^{3} f(\beta)$ $gdzie: \operatorname{Re}_{ch} = U_{b} \cdot 2h/\Delta,$ (75)

h - połowa wysokości kanału,

r - promień cząsteczki,

U - prędkość przepływu cząsteczki w roztworze,

v – lepkość kinematyczna,

f(β)- funkcja określająca pozycję cząsteczki w kanale;

f(β) = 1 oznacza, że cząsteczka znajduje się bezpośrednio przy ścianie kanału; znak ujemny implikuje ruch od ściany. Z równania tego wynika, że szybkość migracji radialnej jest silnie zależna od prędkości przepływu cząsteczki w kanale i jej wielkości. Belfort [10] włączył równanie (75) do zależności wynikającej z modelu filmu powierzchniowego dla procesu ultrafiltracji (równanie 42) otrzymując dla przepływu laminarnego w rurze równanie na szybkość filtracji z uwzględnieniem migracji poprzecznej cząsteczek:

$$U_{v} = \left((1, 29 \ D_{s}^{2}/r_{t}L)^{0,33} \ \ln(C_{m}/C_{s}) \right) U^{0,33} + \left\{ 0,34 \ \left((r_{t}/\nu) (r_{s}/r_{t})^{2,84} (1-r_{t}/r^{*}) \right) \right\} \cdot U$$
(76)

gdzie: r, - promień rury,

r - równowagowa pozycja cząsteczki.

Równanie to w większym stopniu uwzględnia wpływ liniowej prędkości przepływu i obliczone według niego szybkości filtracji są znacznie wyższe niż to wynika z modelu filmu powierzchniowego. Dla danej aparatury do prowadzenia procesu ultrafiltracji i rodzaju przepływu wpływ wielkości cząsteczek koloidalnych można obliczyć z równań (73) i (76) i uogólnić do postaci:

$$J_{v} = b_{1} r_{s}^{-0.67} + b_{2} r_{s}^{2.84}$$
(77)
gdzie: b_{1} i b_{2} - wartości stałe.

Jeżeli zatem w roztworze koloidalnym lub zawiesinie występują cząsteczki o różnej wielkości, szybkość filtracji będzie najpierw malała ze wzrostem r, a następnie wzrastała przechodząc przez minimum. Zależność ta została potwierdzona doświadczalnie przez Fane'a [52] dla koloidalnych roztworów krzemionki w ultrafiltracyjnej celi z mieszaniem (rys.4.6).





J - water filtration rate

W większości analiz ultrafiltracji substancji koloidalnych pomija się na ogół wpływ ładunku powierzchniowego. Wykazano [155] że nawet w wypadku makrocząsteczek typu białek (koloidy cząsteczkowe) wpływ ładunku powierzchniowego może być znaczny. Mc Donogh i współpracownicy [99] przedstawili wyniki ultrafiltracji krzemionki koloidalnej (r = 12,1 nm) w celi bez mieszania przy różnych wartościach potencjału elektrokinetycznego koloidu (w wyniku dodawania różnych soli i kontroli pH). Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 4.7 jako zależność oporu właściwego układu membrana – warstwa polaryzacyjna od potencjału elektrokinetycznego koloidalnej krzemionki. Na krzywej wyróżnić można trzy obszary:

- obszar A - niski potencjał elektrokinetyczny (efekt koagulacji)

- obszar B pośredni potencjał elektrokinetyczny (efekt oddzi ływań warstwy podwójnej)
- obszar C wysoki potencjał elektrokinetyczny (efekt elektroosmotyczny).

Koloidy charakteryzujące się niskim ładunkiem powierzchniowym są nietrwałe i mają tendencję do flokulacji tworząc układy dwucząsteczkowe, trójcząsteczkowe itd; rośnie zatem ich wielkość. Utworzona z takich cząsteczek żelowa warstwa polaryzacyjna będzie stawiała w trakcie ultrafiltracji mniejszy opór. Ze wzrostem potencjału elektrokinetycznego układu rośnie energia cząsteczek i maleje zdolność flokulacji. Efektem tego zjawiska jest wzrost oporu właściwego warstwy żelowej w trakcie ultrafiltracji. Opisaną wyżej zależność przedstawiono na rys.4.7, część A.

W warunkach umiarkowanej wartości potencjału elektrokinetycznego zakłada się, że cząsteczki koloidalne są trwałe i nie ulegają flokulacji. Warstwa polaryzacyjna tworzy zespół pojedynczych cząsteczek, które ulegają unoszeniu pod wpływem przepływającej cieczy. Siły unoszenia powodują, że cząsteczki zbliżają się do siebie, natomiast ich stosunkowo wysoki ładunek powierzchniowy nie dopuszcza do łączenia w większe aglomeraty. Ze wzrostem potencjału elektrokinetycznego stabilność cząsteczek koloidalnych jest większa, ich odległości są większe, a zatem opór właściwy warstwy polaryzacyjnej mniejszy (obszar B – rys.4.7).

Przy dostatecznie wysokich wartościach ładunku powierzchniowego przepływowi cieczy przez układ membrana – warstwa żelowa może przeciwstawić się przepływ wywołany efektem elektroosmotycznym. Powoduje to zmniejszenie szybkości filtracji, ponieważ wzrośnie wówczas opór właściwy warstwy polaryzacyjnej. Ze wzrostem potencjału elektrokinetycznego efekt elektroosmotyczny powiększa się, co widać na rys. 4.7 (obszar C).

Według danych na rys. 4.7 opór właściwy polaryzacyjnej warstwy do 55.10¹³ m/kg, natomiast SiO_ zwiększa się wartości 5 od wartość ta obliczona przez Nakao i współpracowników [108] z zależności Kozeny-Carmona (równanie 59) (przy założeniu, że $340 \div 120 \cdot 10^{13} \text{ m/kg}.$ ε = 0,3 ÷ 0,4 a d = 25 nm) wynosi aż Zmniejszenie zatem ładunku powierzchniowego układu koloidalnego powoduje drastyczne zmniejszenie oporu właściwego polaryzacyjnej żelowej i w zwiazku z tym zwiększenie szybkości warstwv ultrafiltracji koloidów w stosunku do roztworów makrocząsteczek.



 Rys.4.7. Wpływ potencjału elektrokinetycznego roztworu krzemionki koloidalnej na opór właściwy warstwy polaryzacyjnej
 Fig.4.7. Influence of electrokinetic potential of colloidal silica solution on specific resistance of polarization layer

5. TECHNICZNE ASPEKTY PROCESÓW MEMBRANOWYCH

Możliwości zastosowania procesów membranowych można scharakteryzować za pomocą dwóch procesów jednostkowych: zatężania i rozdzielania, a ich praktyczne wykorzystanie sprowadza się do zadań:

- odzyskiwania wody (rozpuszczalnika) pozbawionej substancji rozpuszczonych mało- i wielkocząsteczkowych oraz koloidalnych,
- selektywnego rozdziału substancji rozpuszczonych między permeat
 - i koncentrat.

Uzyskanie takich efektów metodami klasycznymi jest często niemożliwe. Podstawowe zalety procesów membranowych, a więc realizacja procesu bez przemiany fazowej, w temperaturze otoczenia, bez doprowadzenia chemikaliów oraz możliwość oddzielania w jednej operacji składników na poziomie molekularnym, predestynują je do skutecznego rywalizowania z metodami klasycznymi.

W planowaniu konkretnego zastosowania niezbędne jest właściwe zaprojektowanie schematu technologiczego, a następnie optymalizacja eksploatacyjnych parametrów procesowych, z ewentualną korektą założonego schematu. Punktem wyjścia jest znajomość fizykochemicznych właściwości i rozmiarów cząsteczek w roztworze. Informacje te wraz z ustalonymi założeniami odnośnie do jakości odbieranych produktów decydują o wyborze odpowiedniego typu membran. Cherakterystyka przerabianego roztworu oraz rodzaj modułów membranowych warunkują z kolei sposób wstępnego przygotowania roztworu. Procesy membranowe można łączyć z innymi metodami rozdzielania, jeżeli wymagania dotyczące jakości odbieranych produktów uzasadniają takie rozwiązanie.

Pełne wykorzystanie optymalnego schematu instalacji uwarunkowane jest właściwym doborem parametrów eksploatacyjnych. Istnieje konieczność doświadczalnego optymalizowania takich parametrów, jak: ciśnienie, temperatura, pH przerabianego roztworu, prędkość przepływu nad powierzchnią membrany oraz zależność szybkości filtracji od stopnia odzysku filtratu. Dla większości zastosowań pożądana jest wysoka prędkość liniowa roztworu nad membraną, co pozwala na ograniczenie grubości warstwy polaryzacyjnej. Na wysokość ciśnienia eksploatacyjnego wpływają prędkość przepływu przez moduł, charakterystyka roztworu (stężenie, lepkość, ciśnienie osmotyczne) oraz własności rozdzielcze i strukturalne membrany. Przy doborze ciśnienia należy uwzględnić, że wyższe ciśnienie sprzyja polaryzacji stężeniowej, co nie jest korzystne dla procesu, niższe ciśnienie powoduje z kolei obniżenie szybkości filtracji. Optymalizacja ciśnienia jest zatem jednym z najtrudniejszych etapów doboru parametrów procesu.

Korzystnie na wydajność procesu wpływa praca w podwyższonej – w dopuszczalnym zakresie – temperaturze, ale właściwości roztworu mogą uniemożliwić prowadzenie procesu w tych warunkach. Optymalizacja tego parametru uwzględniać musi temperaturę zeszklenia polimeru błonotwórczego.

Ważnym parametrem jest odczyn roztworu ze względu na różną odporność na kwasy i zasady, jaką wykazują surowce polimerowe membran. Istotne dla optymalizacji procesu jest również ustalenie właściwej ilości uzyskanego permeatu na jednym etapie procesu, ponieważ w trakcie zatężania następuje stopniowe zmniejszenie szybkości filtracji. Doświadczalnie określa się także zmiany właściwości membrany w czasie dłuższej jej eksploatacji, na którą składają się etapy pracy i czyszczenia.

Optymalizacja wszystkich powyższych parametrów prowadzi do określenia wydajności, jaką uzyskać można z jednostki powierzchni membrany w trakcie eksploatacji instalacji.

5.1. SCHEMATY REALIZACJI PROCESÓW MEMBRANOWYCH

Istotnym zagadnieniem w planowaniu pracy instalacji jest wybór optymalnego schematu pracy instalacji. W zależności od projektowanego zastosowania możliwa jest praca w układzie ciągłym lub też eksploatacja szarżowa z recyrkulacją roztworu.

Najczęściej stosuje się szarżowy układ prowadzenia procesu ze względu na wymagane na ogół wysokie liniowe prędkości roztworu nad powierzchnią membrany. Eksploatacja szarżowa jest preferowana również z tego powodu, że w wielu przypadkach przerabiany roztwór nie może być ze względów technologicznych dostarczany w sposób ciągły. Bardzo czesto niemożliwe jest uzyskanie odpowiedniego zatężania lub separacji w jednym cyklu przejścia roztworu przez moduł lub ich zestaw.

Stosuje się dwa sposoby prowadzenia procesu w układzie szarżowym [83], tj. wariant z pełną lub częściową recyrkulacją koncentratu (rys.5.1). Schemat z pełną recyrkulacją (rys.5.1a) jest najszybszym sposobem zatężania roztworu, ponieważ moduł membranowy w każdym momencie pracuje przy najniższym możliwym stężeniu. Układ z częściową recyrkulacją (rys.5.1b) zawiera oddzielny węzeł recyrkulacyjny, jest bardziej elastyczny i wymaga mniejszych nakładów energetycznych, ponieważ jedynie część cieczy po wyjściu z modułu jest sprężana, w przeciwieństwie do schematu pierwszego, w którym całość cieczy po przejściu przez moduł musi zostać sprężona.





- Rys. 5.1. Schemat szarżowego sposobu prowadzenia procesu ultrafiltracji
 - a z pełną recyrkulacją
 - b z recyrkulacją części koncentratu
- Fig. 5.1. Batch mode scheme of ultrafiltration operation
 - a with full recirculation
 - b with recirculation of fragment of the concentrate

Przy założeniu stałego stężenia substancji rozpuszczonej ekonomicznie jest prowadzić proces w układzie kaskadowym (rys.5.2). Jeżeli zastosuje się odpowiednią liczbę stopni (zwykle ponad trzy), wymagana do zatężania powierzchnia membran jest tylko nieznacznie większa niż w operacji szrżowej jednostopniowej. Ultrafiltrację w układzie kaskadowym stosuje się również do frakcjonowania mieszanin makrocząsteczek o różnych masach cząsteczkowych [15]. Wówczas moduły na kolejnych stopniach wyposażone są w membrany o różnych właściwościach rozdzielczych.



Rys. 5.2. Kaskadowy sposób prowadzenia procesu ultrafiltracji Fig. 5.2. Cascade mode of ultrafiltration operation

W czasie pracy systemie ciągłym [23] schemacie W W jednostopniowego przerobu, w zależności od przerabianego roztworu stosowanych membran, może być konieczna także recyrkulacja i cześci zatężanego roztworu (rys.5.3a). W tym przypadku układ pracuje przy nieco wyższym stężeniu niż stężenie początkowe roztworu. W celu osiągnięcia wysokiego stopnia odzysku filtratu i pełnego zatrzymania substancji rozpuszczonych w koncentracie praktyczne zastosowanie znajdują schematy kilkustopniowego przerobu. W układzie dwustopniowym dodatkowy stopień zatężania może

znajdować się odpowiednio po stronie koncentratu (rys.5.4a) lub filtratu (rys.5.4b). W schemacie dwustopniowego przerobu przedstawionym na rys. 5.4a stopien I ma za zadanie oczyszczanie, a stopień II jedynie zatężanie roztworu, przy czym stężenie połaczonych strumieni wchodzących do stopnia I jest niższe od stężenia zasilającego układ. Praca układu wg schematu na rys.5.4b polega na tym, że obydwa stopnie mają za zadanie oczyszczenie roztworu. Przykładem trójstopniowego wariantu prowadzenia procesu w układzie ciągłym jest schemat przedstawiony na rys. 5.3b. Celem trzeciego stopnia jest w tym przypadku zatężanie filtratu ze stopnia II do stężenia roztworu zasilającego układ. Schemat ten charakteryzuje się większą efektywnością pracy w stosunku do układu przedstawionego na rys. 5.4a ze względu na możliwość ograniczenia sumarycznej powierzchni membran.

W przypadku kiedy konieczne jest oczyszczanie roztworu substancji wielkocząsteczkowych od zanieczyszczeń związkami typu jonowego lub małocząsteczkowymi związkami organicznymi, stosuje się proces diafiltracji. W najprostszym ujęciu diafiltracja jest to proces usuwania z roztworu makrocząsteczek substancji małocząsteczkowych przechodzących przez membranę razem z rozpuszczalnikiem. Zastosowanie diafiltracji jest możliwe wówczas, gdy membrana wykazuje wyrażna różnice selektywności w stosunku do rozdzielanych składników roztworu. W trakcie tego procesu do układu doprowadza się czysty rozpuszczalnik w ilości równej ilości odbieranego filtratu, przy czym do filtratu przechodzi razem z rozpuszczalnikiem małocząsteczkowy składnik roztworu, nie zatrzymywany przez membranę. Proces może być prowadzony w sposób szarżowy lub ciągły (rys.5.5) [15,100]. Sposób szarżowy polega na

- 93 -



b)



Rys. 5.3. Schemat prowadzenia procesu ultrafiltracji w układzie ciągłym a – z recyrkulacją części koncentratu (jednostopniowy)

b - trójstopniowy
 Fig. 5.3. Scheme of continuous mode of ultrafiltration operation
 a - with recirculation of fragment of the concentrate
 b - three-stage mode

kolejnym rozcieńczaniu roztworu oczyszczanego, a następnie jego ultrafiltracji do objętości początkowej. Szarżowa diafiltracja jest przydatna dla małych objętości oczyszczanego roztworu; stosuje się ją jedynie wówczas, gdy membrana wykazuje zerowy stopień zatrzymania substancji małocząsteczkowej. Łatwo obliczyć, że



filtrat

Rys. 5.4. Schemat dwustopniowego sposobu prowadzenia ultrafiltracji a - z zatężaniem koncentratu b - z oczyszczaniem filtratu
Fig. 5.4 Scheme of two-stage mode of ultrafiltration operation a - with retentate concentration b - with filtrate purification

zastosowanie dwóch kolejnych dziesięciokrotnych rozcieńczeń pozwala na usunięcie ponad 99% substancji małocząsteczkowych. Znacznie bardziej efektywna jest diafiltracja prowadzona sposobem ciągłym, w którym do cyrkulującego roztworu doprowadza się dializat z szybkością równą szybkości filtracji. W tym przypadku, aby osiągnąć 99% usunięcie substancji małocząsteczkowych, wystarczy przemycie pięciokrotną objętością dializatu.





a - batch

b - continuous

5.2. KONFIGURACJA MEMBRAN W MODUŁACH

W większości zastosowań procesów membranowych polaryzacja stężeniowa stanowi zjawisko ograniczające szybkość procesu, a projektowanie urządzeń powinno uwzględniać zmniejszenie ujemnych skutków tego zjawiska. Należy więc tak dobrać geometrię urządzenia oraz warunki eksploatacyjne, by zwiększyć szybkość odprowadzania roztworu w kierunku od powierzchni membrany. Jednym z najważniejszych parametrów, które należy uwzględnić przy projektowaniu geometrii modułów membranowych, jest dobranie odpowiednich warunków hydrodynamicznych przepływu roztworu nad powierzchnią membrany. Obecnie stosuje się szereg konstrukcji modułów różniących się warunkami przepływu roztworu, maksymalnym cisnieniem roboczym oraz kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Najważniejsze rozwiązania stosowane w przemyśle zestawiono w tabeli 5,1 i przedstawiono schematycznie na rys, 5,6~5,10,

koncepcji modułu rurowego (rys.5.6) istnieje możliwość W regulacji zjawiska polaryzacji stężeniowej. Układ ten toleruje duże steżenie zawiesin w roztworze, umożliwia również mechaniczne czyszczenie membran bez niebezpieczeństwa ich uszkodzenia i konieczności ich demontażu [170]. Zasada systemu rurowego polegana uformowaniu membrany w kształcie rury i osadzeniu jej we wnętrzu lub na zewnątrz porowatej lub perforowanej rury nośnej. Koncepcja ta daje wiele możliwości rozwiazań konstrukcyjnych, jej zastosowania determinuje właściwy dobór układu zakres membrana-rura. W typowym układzie stosuje się rury o średnicy wewnętrznej 10-25 mm. Wadą systemu rurowego są wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne oraz niska gęstość upakowania membran.

Porównanie różnych konfiguracji ultrafiltracyjnych modułów membranowych

Rodzaj modułu	Gęstość ¹⁾ upakowania m²/m³	Wielkość kanału nad powierzchnią membrany cm	Charakter przepływu	Szybkość ścinania	Koszty		Povlekanie	Czyszczenie
					inwesty- cyjne	eksploa- tacyjne	membran	membran
Płytowo- ramowy	100-600	0,1-0,3	laminarny	niska	wysokie	niskie	stosunkowo duże	trudne
Rurowy	50-100	1,27-2,54	burzliwy	wysoka	wysokie	wysokie	male	bardzo łatwe
Spiralny	1000-3000	0,1-0,6	laminarny	niska	bardzo niskie	niskie	stosunkowo duże	trudne
Kapilarny	1000-3000	0,1	laminarny	średnia	niskie	niskie	duże	łatwe

¹⁾ powierzchnia membrany/objętość modułu

- 86

1

Tabela 5,1



Rys. 5.6. Schemat rurowego modułu ultrafiltracyjnego Fig. 5.6. Scheme of tubular ultrafiltration module

Moduły płytowo-ramowe są klasycznym rozwiązaniem konfiguracji membran w procesie ultrafiltracji i odwróconej osmozy, a budową i działaniem są zbliżone do prasy filtracyjnej. Istnieje wiele rozwiązań technicznych różniących się przede wszystkim geometrią kanałów, którymi przepływa roztwór [83,98]. W każdym wariancie płaskie membrany są osadzone na porowatej płycie nośnej służącej równocześnie do odprowadzania filtratu. Nowoczesnym i oryginalnym rozwiązaniem są moduły proponowane przez duńską firmę DDS (De Danske Sukkerfabrikker) [98]. W układzie tym między specjalnie profilowanymi płytami i ramami z tworzywa sztucznego umocowane są łatwe do wymiany membrany (rys.5.7). Wymienione elementy są sprasowane za pomocą systemu hydraulicznego. Przepływ roztworu następuje wąskimi kanałami nad membranami w sposób promieniowy.



Rys. 5.7. Konstrukcja modułu płytowo-ramowego Fig. 5.7. Construction of plate-and-frame module

Nowoczesne moduły płytowo-ramowe charakteryzują się wysoką gęstością upakowania membran. Eliminowanie ujemnych skutków polaryzacji stężeniowej jest trudniejsze w tym układzie niż w systemie rurowym, a zatykanie wąskich kanałów, którymi przepływa roztwór, może utrudniać pracę, szczególnie gdy roztwór zawiera dużą ilość zawiesin. W systemie płytowo-ramowym rozmontowanie układu i czyszczenie membran jest trudniejsze i bardziej pracochłonne niż w układzie rurowym. Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne są nieco niższe niż poprzedniego rozwiązania [98].

Moduły spiralne są stosowane przede wszystkim w procesie odwróconej osmozy, a rzadziej w ultrafiltracji ze względu na dużą wrażliwość na zanieczyszczenia mechaniczne i koloidalne. Konfiguracja ta charakteryzuje się dużą gęstością upakowania membran i jest stosowana wówczas, gdy stężenie substancji rozproszonych jest niskie. Zaletą modułów spiralnych są niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne [153]. Na rys. 5.8 przedstawiono schematycznie budowę klasycznych .modułów spiralnych (rys.5.8a) oraz ostatnio opatentowanego rozwiązania [132] (rys.5.8b), które charakteryzuje się znacznie mniejszą wrażliwością na odkładanie się substancji rozproszonych.

Zupełnie odrębny typ modułów do odwróconej osmozy zaproponowały firmy "Du Pont" i Dow Chemical" [23,100,139], które opracowały moduły z włókien kapilarnych. Moduł taki zawiera bardzo dużą liczbę kapilarnych rurek o średnicy 10-100 µm. Wiązka włókien osadzonych obu końcami w porowatej płycie jest umieszczona w cylindrycznym płaszczu ciśnieniowym (rys.5.9) z poliestru wzmocnionego włóknem szklanym. Ciecz pod ciśnieniem wprowadzana jest do przestrzeni między włóknami, a permeat opuszcza moduł przez włókna kalilarne, których ściany są półprzepuszczalnymi membranami. Moduł z włóknami kapilarnymi daje ogromną



- b konstrukcja zmodernizowana
- Fig. 5.8. Spiral module a - classical construction b - modernized construction

powierzchnię rozdziału (gęstość upakowania do 30 tys. m^3/m^2), dzięki czemu mimo niższej jednostkowej szybkości filtracji można

otrzymać bardzo wysokie wydajności permeatu z jednego modułu. Włókna "Dow Chemical" wykonywane są z klasycznego dla odwróconej osmozy surowca, octanu celulozy, natomiast firma "Du Pont" proponuje moduły z włóknami z poliamidów aromatycznych.



Rys. 5.9. Moduł z włókien kapilarnych do odwróconej osmozy Fig. 5.9. Capillary fibre module for reverse osmosis

Wymagania związane z zastosowaniem ultrafiltracji w biomedycynie i w enzymatycznych bioreaktorach membranowych spowodowały rozwój membran ultrafiltracyjnych w formie włókien kapilarnych (rys.5.10). Moduł z membranami kapilarnymi składa się z dużej



Rys.5.10. Moduł z włókien kapilarnych do ultrafiltracji Fig.5.10. Capillary fibre module for ultrafiltration liczby pustych włókien o średnicy 0,5-1,5 mm. Roztwór rozdzielany wprowadza się do wnętrza kapilar, a filtrat po przejściu przez ścianki membran odprowadzany jest na zewnątrz modułu.

Ponieważ membrany kapilarne produkowane są metodą przędzenia włókien i nie mają podparcia, ich koszty inwestycyjne są niskie. Układ taki charakteryzuje się dużą zwartością i zapewnia szerokie możliwości regulacji prędkości przepływu roztworu nad powierzchnią membrany. Wadą tych modułów jest wrażliwość na zanieczyszczenia roztworu i znaczny spadek ciśnienia na kapilarach [147].

6. ZASTOSOWANIE ODWRÓCONEJ OSMOZY ORAZ ULTRAFILTRACJI I MIKROFIL-TRACJI DO PRZEROBU WÓD NATURALNYCH

6.1. ODSALANIE WOD

Wzrost zainteresowania odsalaniem wody morskiej oraz słonych i słonawych wód śródlądowych datuje się od mniej więcej 30 lat. Wynika on przede wszystkim z ogromnego wzrostu zapotrzebowania na wodę dla celów komunalnych, przemysłowych i rolniczych oraz z grożącego wielu krajom deficytu wody słodkiej. Jest to równocześnie konsekwencja działalności przemysłowej prowadzącej do zwiększenia zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych oraz zasolenia wód śródlądowych.

Wzrost uprzemysłowienia większości krajów świata powoduje zwiększenie zużycia wody, a tym samym większe zapotrzebowanie na instalacje do odsalania zasolonych wód różnego pochodzenia. W sposób charakterystyczny ilustrują to dane dotyczące ilości i wydajności pracujących na świecie instalacji. Przed rokiem 1965 łączna wydajność instalacji do odsalania wynosiła jedynie około 163 tys.m³/dobę, podczas gdy w latach 1966-1971 wzrosła ona do 1242tys.m³/dobę [34].

Światowy kryzys energetyczny, a szczególnie wzrost cen ropy naftowej wpłynęły na weryfikację dotychczasowych poglądów na kryteria wyboru techniki odsalania wód w celu otrzymania wody użytkowej lub odpowiadającej normom wody odprowadzanej do wód otwartych. Najczęściej stosowaną metodą jest destylacja, proces charakteryzujący się wysoką energochłonnością. Sprzyja temu stanowi rzeczy zarówno dostępność taniej energii w krajach uprzemysłowionych, jak i brak alternatywnej techniki odsalania. W ostatnich latach sytuacja ta całkowicie się zmieniła. Procesy membranowe, które przez ostatnie kilka lat były wprowadzane do przemysłowej techniki odsalania, stały się konkurencyjne dla destylacji.

W wyniku kryzysu energetycznego, przy 5-krotnym wzroście cen paliw, koszty destylacji wzrosły o 40%, natomiast koszty odsalania wód słonawych metodami membranowymi tylko o 10%. Jako główne zalety i korzyści zastosowania membranowych technik odsalania wymienia się następujące [34]:

- eksploatacja zachodzi w temperaturze otoczenia,

- zapotrzebowanie energii wynosi połowę do jednej trzeciej części energii zużywanej w metodzie destylacyjnej,
- niepotrzebne są drogie, najwyższej jakości konstrukcje metalowe,
- nie ma problemów z korozją,
- nie następuje zanieczyszczenie atmosfery,
- elastyczność metod pozwala na otrzymanie wody o założonej jakości w zależności od zapotrzebowania,
- możliwe są zmiany wielkości produkcji dla danej instalacji (przez zmianę ciśnienia roboczego i rodzaju membran),
- technologia produkcji aparatury jest stosunkowo prosta, a tym samym niskie są koszty inwestycyjne,
- koszty inwestycyjne małych instalacji są niskie w odróżnieniu od destylacji,

Ze znanych obecnie metod odsalania proces odwróconej osmozy wymaga teoretycznie najmniejszego wkładu energii [21], co przyczynia się w znacznym stopniu do obniżenia całkowitych kosztów tego procesu (tab.6.1).

Tabela 6.1

Proces technologiczny	Zużycie energii kWh/m ³	Stężenie soli w permeacie kg/m ³	Odzysk wody %
Odwrócona osmoza	5,26	150	50
Elektrodializa	10,5	500	33
Destylacja ze sprężaniem oparów	23,7	5	57
Destylacja ekspansyjna	36,8	5	25

Zużycie energii przy odsalaniu wód słonawych (10 kg/m³) różnymi technologiami

6.1.1. Odsalanie wód słonawych

Do odsalania wód słonawych (zasolenie do 10 kg/m³) stosuje się jednostopniowe instalacje do odwróconej osmozy przede wszystkim z modułami typu spiralnego i włókien kapilarnych [34,167]. Jednostopniowe instalacje do odsalania wód słonawych pozwalają na odzyskanie 60-80% wody o zawartości substancji rozpuszczonych nawet poniżej 0,1 kg/m³, przy ciśnieniach roboczych nie przekraczających na ogół 5,0 MPa [119]. Na rys. 6.1 przedstawiono schemat ideowy instalacji do odsalania wody słonawej [23,138].

W czasie ostatnich kilku lat uzyskano znaczne postępy w redukcji kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych odsalania wód słonawych metodą odwróconej osmozy. Możliwe to było dzięki [34]:
wdrożeniu celulozowych i niecelulozowych membran, charaktery-zujących się ekonomiczną szybkością filtracji przy stopniu od-solenia wynoszącym 90-97%,

- wdrożeniu modułów (zwłaszcza spiralnych) o dużych wymiarach i wysokiej wydajności odsalania,
- rozwojowi technologii i systemów odpowiednich do skutecznego
wstępnego oczyszczania wód słonawych przed wprowadzeniem do instalacji odwróconej osmozy,

 optymalizacji rozwiązań i parametrów pozwalających na bezawaryjną pracę instalacji, przy minimalnym nakładzie robocizny.



Rys. 6.1. Schemat jednostopniowej instalacji do odsalania wód słonawych metodą odwróconej osmozy

Fig. 6.1. Flow-sheet of one-stage installation for brackish water desalination by reverse osmosis

Membrany stosowane w procesie odwróconej osmozy do rozdzielania układu rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona wykazują tendencję do powlekania się koloidalnymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi, obecnymi w przerabianej wodzie, jak również trudno rozpuszczalnymi związkami wapnia i magnezu. Zjawisko to wpływa na zmniejszenie szybkości transportu masy (szczególnie wody) przez membranę, a tym samym na jej żywotność.

W celu zapewnienia i utrzymania optymalnych parametrów pracy membrany należy zabezpieczyć jej powierzchnię przed odkładaniem

się składników roztworu. Można to osiągnąć przez chemiczne lub mechaniczne czyszczenie membrany w odpowiednich odstępach czasu, albo też przez wstępne oczyszczanie wody przeznaczonej do odsalania metodą odwróconej osmozy. Sposób pierwszy powoduje wyłączanie instalacji z eksploatacji na określony okres, co wpływa na podwyższenie kosztów ekspoloatacyjnych. Technologia oczyszczania wody zasolonej została w zasadzie ustalona, trudnym jest jednak podanie uniwersalnego schematu dla zadaniem wszystkich wód słonawych. Stopnień wstępnego oczyszczania uzależniony jest bowiem zarówno od rodzaju wody, jak i stosowanych modułów membranowych. Bardzo dokładnego oczyszczania wymagają wody silnie zanieczyszczone, zwłaszcza związkami organicznymi, wody metne i twarde, a dodatkowo wody kierowane do odsalania na modułach kapilarnych. Najmniej wymagające są natomiast moduły z membranami rurowymi.

Do usuwania zawiesin i cząstek koloidalnych stosuje się na ogół koagulację i sedymentację, a także dwustopniową filtrację w układzie filtr (najczęściej filtry piaskowe) do usuwania cząstek większych oraz filtr ciśnieniowy o wielkości porów 10-20 µm do usuwania koloidów, bakterii i innych drobnych zawiesin. Jeżeli woda zawiera większe ilości związków organicznych, dodatkowo stosuje się filtrację przez złoże z węglem aktywnym. Dla wód bardzo twardych stosuje się w miejsce koagulacji i sedymentacji zmiękczanie wapnem i sodą, a dla wód o małej twardości przepuszczanie przez złoże jonitowe. Na końcowym etapie przygotowania wodę przed instalacją do odsalania metodą odwróconej osmozy zakwasza się kwasem siarkowym dla korekty pH, dodaje sześciometafosforanu sodowego w celu ograniczenia do minimum wytrącania się siarczanu wapniowego oraz wodorotlenków żelazowego i manganowego.

Ogólny schemat wstępnego oczyszczania wód przed odsalaniem przedstawiono na rys. 6.2 [23,24].



Rys. 6.2. Uogólniony schemat wstępnego przygotowania wód słonawych do odsalania metodą odwróconaj osmozy Fig. 6.2. General flow-sheet of brackish water pretreatment before reverse osmosis desalination

Zasadniczym parametrem w projektowaniu instalacji odsalającej metodą odwróconej osmozy jest procentowy odzysk produkowanej wody, definiowany jako stosunek ilości wody odsolonej do łącznej ilości wody surowej. Optymalizację tego parametru określają dwa czynniki:

- skład jakościowy i ilościowy wody słonawej,
- przepisy odnośnie do zanieczyszczenia środowiska wodnego przy usuwaniu koncentratu.

Jakość wód słonawych różni się znacznie w zależności od pochodzenia; w wielu przypadkach głównym ich składnikiem jest chlorek sodowy (wody miękkie), podczas gdy w innych dominują sole wapnia i magnezu (wody twarde). Pierwsze są łatwiejsze do odsolenia przy racjonalnym odzysku wody odsolonej i minimalnym wstępnym przygotowaniu, natomiast drugie wymagają intensywnego wstępnego oczyszczania, co pociąga za sobą wzrost kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych wynikających z dodatkowej aparatury i chemikaliów koniecznych do usuwania twardości.

Na obszarach, gdzie wymagania odnośnie do ochrony środowiska wodnego są szczególnie ostre, a źródła wody słonawej ograniczone, istnieje konieczność projektowania instalacji do odsalania z 95% odzyskiem wody. Wymaga to stosowania instalacji kilkustopniowych, przy czym ilość stopni odsalania zależeć będzie od jakości wody słonawej i założonego stopnia odzysku. Schemat takiej instalacji pokazano na rys. 6.3 [23,34]. W typowej instalacji dla 90% odzysku wody odsolonej stosuje się trzy stopnie: 60% odzysku wody na pierwszym stopniu, 20% na drugim i pozostałe 10% na trzecim. Koncentrat z każdego stopnia, o coraz wyższym stężeniu, a więc i ciśnieniu osmotycznym, zasila stopień następny. Ponieważ szybkość filtracji jest proporcjonalna do różnicy ciśnień roboczego i osmotycznego, konieczne jest, by kolejne stopnie pracowały przy coraz wyższych ciśnieniach, a co za tym idzie, membrany charakteryzowały się coraz wyższymi stopniami odsalania.

Dokładne określenie kosztów odsalania wód słonawych metodą odwróconej osmozy wymaga uwzględnienia szeregu czynników, z których najważniejsze to:

- jakość wody do odsalania,

- koszty energii i robocizny,

- lokalne przepisy odnośnie do ochrony wód przed zanieczyszczeniem,

wielkość instalacji,

- procent odzysku wody odsolonej.



Rys. 6.3. Schemat stopniowego odsalania wód słonawych do 90% odzysku wody

Fig. 6.3. Flow-sheet of gradual desalination of brackish water to 90% of recovery of water

Na rys.6.4 przedstawiono (dla warunków amerykańskich) uogólnione zależności kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych odsalania od wydajności instalacji w zakresie 3-100 tys.m³/d [21,167]. Analizując przedstawione dane można stwierdzić, że jednostkowe koszty inwestycyjne i eksploatacyjne spadają znacznie ze wzrostem wielkości instalacji oraz że bardziej kosztowne jest odsalanie wód o większym zasoleniu. Na rys. 6.5 i 6.6 przedstawiono udział podstawowych składników wpływających na koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji do odsalania wód słonawych o wydajności 11,34 tys.m³/d dla 60 i 95% stopnia odzysku wody odsolonej [21,23, 34]. Z przedstawionych zależności wynika, że dla instalacji pracujących z 60% odzyskiem wody koszty odsalania i wstępnego oczyszczania są w przybliżeniu równe, podczas gdy przy 95% odzysku koszty procesu membranowego przewyższają około dwukrotnie koszty wstępnego oczyszczania.

6.1.2. Odsalanie wody morskiej

Odsalanie wody morskiej wymaga w realizacji technicznej pokonania dodatkowych trudności związanych z koniecznością stosowania wyższych, rzędu 5-8 MPa, ciśnień roboczych. Woda morska o stężeniu 3,5% soli wykazuje ciśnienie osmotyczne około 2,5 MPa, a więc przy odzysku zaledwie 30% objętości początkowej w postaci wody odsolonej ciśnienie osmotyczne powstającej solanki o stężeniu 5% wynosi 4 MPa. W celu realizacji procesu niezbędne są więc wymienione wyżej wysokie ciśnienia robocze, a realny stopień odzysku wynosi 30-40%. W zależności od założonej jakości wody odsolonej projektuje się instalacje jedno- lub dwustopniowe.

Instalacje jednostopniowe wymagają membran o wysokiej wytrzymałości (praca przy wysokich ciśnieniach roboczych) i dających ponad 99,5-procentowy stopień odsolenia wody. Membrany stosowane



Rys. 6.4. Koszty odsalania wód słonawych metodą odwróconej osmozy A – koszty inwestycyjne

B - koszty eksploatacyjne

Fig. 6.4. Costs of brackish water desalination by reverse osmosis A - capital costs

B - operating costs



- Rys. 6.5. Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji do odsalania o wydajności 11,34 m³/d, opartej na modułach spiralnych przy odzysku wody odsolonej 60%
- Fig. 6.5. Capital and operating costs of desalination installation with efficiency of 11,34 m³/d, spiral modules and 60% recovery of water



- Rys. 6.6. Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji do odsalania o wydajności 11,34 m³/d, opartej na modułach spiralnych przy odzysku wody odsolonej 95%
- Fig. 6.6. Capital and operating costs of desalination installation with efficiency of 11,34 m³/d, spiral modules and 95% recovery of water

w instalacjach dwustopniowych nie muszą charakteryzować się tak wysoką jakością. W tabeli 6.2 przedstawiono charakterystykę membran o jakości umożliwiającej ich zastosowanie do jednostopniowego odsalania wody morskiej [23,34]. Wymienione membrany to poliamidowe włókna kapilarne (Du Pont), włókna z trójoctanu celulozy (Dow Chemical), asymetryczne membrany płaskie (do modułów spiralnych) z trójoctanu celulozy (Roga UOP) oraz z mieszaniny dwu- i trójoctanu celulozy (Aerojet General Company). Nowym istotnym osiągnięciem w zakresie odsalania wody morskiej metodą odwróconej osmozy są membrany kompozytowe (composite membranes) [34,36], których najważniejszą zaletą jest możliwość uzyskiwania szybkości filtracji o około 50-100% większej od acetylocelulozowych asymetrycznych membran płaskich, przy równie wysokich stopniach odsalania.

Rodzaj membrany	Szybkość filtracji m ³ /m ² ·d	Stopień odsalania %	Ciśnienie robocze MPa	
Płaskie z octanu celulozy	0,3-0,4	99,3	10,5	
Płaskie z trójoctanu celulozy	0,4-0,5	99,2	7,0	
Włókna kapilarne z poliamidu	0,03-0,04	99,0	5,6	
Włókna kapilarne z trójoctanu celulozy	0,03-0,04	99,5	5,6	
Dwuwarstwowe z trój- octanu celulozy	0,6-0,65	99,5	7,0	
Dwuwarstwowe z poli- amidu	0,8-1,0	98,9-99,3	7,0	

Tabela 6.2 Własności membran do odsalania wody morskiej Badania eksploatacyjne wykazały, że wstępne przygotowanie wody morskiej przed wprowadzeniem do instalacji odsalającej metodą odwróconej osmozy jest znacznie trudniejsze niż w przypadku odsalania wód słonawych. Związane to jest z większym stężeniem soli (bliższym stanu nasycenia), obecnością znacznej ilości substancji organicznych oraz koloidalnej krzemionki. W zależności od rodzaju membran i typu modułu membranowego, wstępne przygotowanie wody morskiej wymaga przeprowadzenia pełnego zestawu lub tylko części wymienionych niżej operacji [34,36]:

- chlorowanie,
- filtracja wstępna,
- sedymentacja,
- koagulacja, klarowanie i filtracją na złożu piaskowym,
- filtracja dokładna lub ultrafiltracja,
- korekta pH do poziomu 5,5-6,5 (w zależności od rodzaju stosowanej membrany,
- odchlorowanie (przy zastosowaniu membran poliamidowych), np.
 przez zastosowanie węgla aktywnego lub wodorosiarczynu sodowego,
- ewentualne dodatkowe oczyszczanie, np.: usuwanie węgla organicznego, zapobieganie tworzeniu się kamienia membranowego (przez wprowadzenie sześciometafosforanu sodowego).

Schemat typowej instalacji do dwustopniowego odsalania wody morskiej metodą odwróconej osmozy wraz ze wstępnym przygotowaniem wody, przedstawiono na rys. 6.7 [23].

Porównanie kosztów odsalania wody morskiej metodami odwróconej osmozy i wyparkówą wykazało, że koszty membranowego odsalania są o 10-40% niższe (w zależności od warunków lokalnych, kosztów paliwa itp.). Oczekuje się, że przy dalszym udoskonaleniu modułów



ÉRÓDŁO WODY MORSKIEJ

Rys. 6.7. Schemat dwustopniowej instalacji do odsalania wody morskiej metodą odwróconej osmozy

Fig. 6.7. Flow-sheet of two-stage installation for sea water desalination using reverse osmosis method

membranowych i samych membran, w najbliższych latach koszty odsalania wody morskiej metodą odwróconej osmozy będą niższe o 40-50% w porównaniu z metodą destylacyjną [34]. Przy porównywaniu obu wymienionych metod odsalania podkreśla się, jako zalety metody membranowej, niskie nakłady energetyczne, pracę w temperaturze pokojowej (stąd nie występuje "obciążenie cieplne" otaczającego środowiska), nie ma problemów (lub nieznaczne) z korozją, stosunkowo łatwo osiąga się wymaganą jakość wody, niskie nakłady inwestycyjne dla instalacji o niewielkiej wydajności, małe zapotrzebowanie powierzchni i inne [95].

6.2. OTRZYMYWANIE WODY ULTRACZYSTEJ

Bardzo korzystne jest zastosowanie odwróconej osmozy w połączeniu z wymianą jonową do otrzymywania wody ultraczystej [5,119] na potrzeby przede wszystkim przemysłu elektronicznego, ale także farmaceutycznego i medycyny, dla energetyki jądrowej oraz do zasilania wysokociśnieniowych kotłów parowych (ciśnienie robocze powyżej 17 MPa).

Potrzeba opracowania i opanowania techniki przygotowania wody ultraczystej zrodziła się w latach sześćdziesiątych, w okresie szybkiego rozwoju produkcji półprzewodników, mikroobwodów, lamp telewizyjnych itp. Stwierdzono bowiem, że jakość tych wyrobów w istotny sposób zależy od czystości wody używanej do ich produkcji na różnych etapach procesu technologicznego.

Woda ultraczysta powinna odpowiadać następującym wymaganiom:

-	opór elektryczny w temp. 25°C	-	18 MΩ,
-	zawartość cząstek stałych obcych	-	200 cząstek/cm ²
-	wymiar cząstek stałych	-	max. 0,5 μm,
-	zawartość substancji organicznych	-	1·10 ⁻³ kg∕m ³ .

Podstawową metodą przygotowania wody ultraczystej jest jonitowa demineralizacja kolejno na złożu kationitowym, anionitowym i mieszanym. Przy sezonowych i innych zmianach jakości wody surowej nie uzyskuje się jednak produktu żądanej jakości w wyniku zatruwania anionitu substancjami organicznymi. Wprowadzenie do schematu technologicznego oczyszczania wody metody odwróconej osmozy poprawiło w sposób wyrażny wyniki eksploatacji stacji otrzymywania wody ultraczystej.

Wykorzystanie odwróconej osmozy do otrzymywania wody ultraczystej było jednym z pierwszych jej przemysłowych zastosowań. Obecnie do otrzymywania wody o bardzo dużej czystości stosuje się moduły membranowe typu włókien kapilarnych oraz spiralne. W celu zapewnienia niezawodnej i ciągłej pracy stacji odwróconej osmozy konieczne jest właściwe wstępne przygotowanie wody, z zastosowaniem typowych metod. Mętność i zabarwienie usuwa się przez koagulację, sedymentację i filtrowanie. Czasami celowe jest koagulowanie wody łącznie z dekarbonizacją wapnem, polecane zwłaszcza przy usuwaniu z wody jonów metali ciężkich (Fe, Mn). Dodatkowe zmiękczanie może być prowadzone na drodze wymiany jonowej, celowe zwłaszcza dla małych instalacji odwróconej osmozy. Zestaw operacji wstępnego przygotowania wody przed stacją odwróconej osmozy dobiera się w zależności od charakteru chemicznego wody surowej oraz wielkości stacji przygotowania wody ultraczystej.

Uzyskiwany stopień oczyszczenia wody, przy 75% jej odzysku, w stacji odwróconej osmozy przed wymianą jonową przedstawiono w tabeli 6.3 [23]. Połączenie odwróconej osmozy z końcową demineralizacją w wymieniaczach jonowych jest obecnie stosowane w zdecydowanej większości zakładów w przemyśle półprzewodników.

W porównaniu ze stosowaniem samej wymiany jonowej, układ złożony typu odwrócona osmoza – wymiana jonowa jest bardziej ekonomiczny dla oczyszczania wód surowych, poczynając od stężenia 0,1 kg/m³, przy czym im wyższe stężenie tych wód, tym korzystniejszy jest układ z odwróconą osmozą [23,35].

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń eksploatacyjnych instalacji otrzymywania wody ultraczystej z zastosowaniem odwróconej osmozy można przedstawić następujące jej zalety [23,35]:

 wymieniacz jonowy w złożu mieszanym pracuje ze znacznie korzystniejszymi wynikami, zapewniając ciągłe otrzymywanie wysokiej jakości wody ultraczystej (nawet przy gorszej jakości wody surowej),

- woda oczyszczana nie ulega wtórnemu zanieczyszczeniu,

 końcowa sterylizacja wody (usuwanie mikroorganizmów) przy pomocy naświetlania promieniami ultrafioletowymi jest bardziej skutecza,

> Tabela 6.3 Charakterystyka pracy stacji odwróconej osmozy (GULF/AJAX) do oczyszczania wody przed wymianą jonową (wydajność 380 m³/d; stopień odzysku wody 75%)

Składniki	Stężenie, g/m ³		
SKIAGIIKI	woda oczyszczona	permeat	
Ca Mg Na K HCO ₃	28 4,8 20 3 31	0 0 2 0,3 1,2	
SO4	70	0	
Cl NO ₃	35 2,3	3 0,77	
F B SiO ₂	0,78 0,08 5,0	0,38 0,08 0,80	
Fe PO ₄	0,01 0,28	0	
Zasadowość(jako CaCO ₃)	25	1	
Twardość (jako CaCO ₃)	90	0	
Substancje rozpuszczone pH Przewodność właściwa µS/cm	200 6,9 290	9 6,0 10	

- następuje znaczne polepszenie fizycznych cech wody,
- zmniejsza się zużycie chemikaliów do regeneracji jonitów i samych jonitów,
- wydłuża czasookres pracy złoża jonitowego, co znacznie obniża koszty otrzymywania wody ultraczystej,

 zwiększa wydajność instalacji przy równoczesnym zmniejszeniu jej gabarytów.

Na rys. 6.8 porównawczo przedstawiono schemat otrzymywania wody ultraczystej metodą wymiany jonowej oraz metodą odwrócona osmoza-wymiana jonowa [23], a na rys.6.9 schemat typowej instalacji z zastosowaniem odwróconej osmozy [23].

W uzupełnieniu powyższych danych warto podać, że z pełnym powodzeniem pracuje od 1973 roku w jednym z zakładów przemysłu elektronicznego w Warszawie stacja odsalania z zastosowaniem odwróconej osmozy z modułami Permasep B-9 [5].

Na potrzeby przemysłu farmaceutycznego wymagana jest woda o niższym oporze elektrycznym, rzędu 3-5 MΩ, ale całkowicie pozbawiona mikroorganozmów. Celowe jest więc oczyszczanie głęboko dejonizowanej wody z zastosowaniem techniki membranowej, przy czym zwykle wystarcza ultrafiltracja lub mikrofiltracja.



Rys. 6.8. Schemat produkcji wody ultraczystej metodą odwróconej osmozy i wymiany jonowej

Fig. 6.8. Flow-sheet of ultrapure water production with application of reverse osmosis and ion exchange

- 123 -

Wraz ze wzrostem jakości produktów elektronicznych okazało się [149], że z wody ultraczystej należy usunąć substancje koloidalne i mikroorganizmy. Najczęściej do tego celu stosuje się urządzenia do mikrofiltracji z membranami o średnicy porów 0,5 μm, jako końcowy etap przygotowania wody ultraczystej po wymieniaczach jonowych. Bardzo istotną sprawą jest umieszczenie mikrofiltrów jak najbliżej miejsca wykorzystania wody, gdyż w trakcie transportu może ona ulec wtórnemu zakażeniu i zanieczyszczeniu. Mikrofiltrację można w tym zastosowaniu zastąpić ultrafiltracją, Z uwagi na dłuższą żywotność membran i lepszą jakość permeatu [148].

6.3. ZASTOSOWANIE W MEDYCYNIE I SZPITALNICTWIE

Woda otrzymana metodą odwróconej osmozy może być użyta w medycynie i farmacji do różnych celów, przede wszystkim jako rozpuszczalnik do zabiegu hemodializy i dializy otrzewnej, do mycia i płukania szkła i pojemników na leki parenteralne. Ostatnio została zaakceptowana przez Farmakopeę Stanów Zjednoczonych jako metoda do otrzymywania "wody do injekcji". W tym przypadku cała aparatura powinna być zbudowana z obojętnego metalu lub tworzywa sztucznego (zgodnie z normą FDA). W medycznej technice laboratoryjnej metoda odwróconej osmozy, obok ultrafiltracji i mikrofiltracji, służy do oddzielania wirusów, enzymów oraz frakcjonowania składników płynów ustrojowych.

Stosując wodę otrzymaną w procesie odwróconej osmozy do dializy zachodzącej w sztucznej nerce zaobserwowano w niektórych szpitalach Stanów Zjednoczonych zjawisko zwane "black blood". Krew dializowanych pacjentów stawała się ciemniejsza. Jak wykazały

- 124 -



Rys. 6.9. Schemat otrzymywania wody ultraczystej z zastosowaniem odwróconej osmozy
Fig. 6.9. Flow-sheet of ultrapure water production with application of reverse osmosis

badania, zjawisko to było związane z obecnością dużej ilości jonów chlorkowych w wodzie zasilającej (silnie chlorowana woda wodociągowa). Membrany do odwróconej osmozy nie wychwytywały wszystkich jonów chlorkowych, które przechodząc do dializatu powodowały utlenienie hemoglobiny. Dodanie do dializatu kwasu askorbinowego pozwoliło na zlikwidowanie niepożądanych objawów. Postępy w rozwoju aparatury z jednoczesnym obniżeniem kosztów eksploatacyjnych sprawiają, że metoda odwróconej osmozy uważana jest obecnie za specjalnie korzystną dla zastosowania do zabiegu hemodializy, wymagającej dużych ilości wody. Wydaje się, że w najbliższej przyszłości wyeliminuje ona inne sposoby oczyszczania wody.

Obecnie w laboratoriach klinicznych i mikrobiologicznych mikrofiltrację i ultrafiltrację stosuje się do sterylizacji wody oraz roztworów podawanych pacjentom dożylnie, roztworów witamin, antybiotyków, szczepionek, białek, osocza itp. Przed wprowadzeniem do tego celu membran mikroorganizmy były często usuwane metodą konwencjonalnej filtracji przez złoża azbestowe, z włókna szklanego lub tworzyw sztucznych. Filtry tego rodzaju były szkodliwe dla zdrowia pacjentów, szczególnie w przypadku azbestu. Skuteczność działania membran (zwłaszcza mikrofiltracyjnych) w sterylizacji zależy przede wszystkim od rozmiarów porów membran oraz zachowania się materiału membranowego w warunkach eksploatacji (podatność na pęcznienie, deformacja itd.) [90]. Analiza danych literaturowych wskazuje, że w celu prawidłowej pracy membran średnica największych porów membrany powinna 2-4 razy przewyższać średnią średnicę porów [90]. W przypadku większego rozrzutu wielkości porów może dojść do zakażenia wody lub cieczy przechodzącej przez membranę. Często stosuje się sterylizację polegającą na przejściu cieczy przez kaskadę membran o różnej średnicy porów. Membrany mikrofiltracyjne lub ultrafiltracyjne, stosowane w klinicznych laboratoriach do sterylizacji wody lub innych płynów, muszą być odporne na sterylizację termiczną lub pod ciśnieniem w autoklawach, w celu zniszczenia bakterii przed ponownym użyciem. Wymaga to odpowiedniego doboru materiału membrany i pozostałego oprzyrządowania urządzeń.

6.4. ULTRAFILTRACYJNE UZDATNIANIE WODY

Do uzdatniania wody ze źródeł naturalnych (rzeki, jeziora, wody podziemne) wprowadzany jest również niskociśnieniowy proces

ultrafiltracji [13,14,35,92,103], Bezpośrednia ultrafiltracja skażonych źródeł wody daje ultrafiltrat pozbawiony mikroorganizmów, wirusów, koloidalnych tlenków i wodorotlenków metali oraz innych substancji powodujących mętność i barwę. W przypadku wytwarzania wody do picia ze źródeł skażonych nie następuje usunięcie nieorganicznych zwiazków typu jonowego. Za wprowadzeniem systemu ultrafiltracyjnego do odnowy wodv przemawiają względy technologiczne i ekonomiczne. Oprócz prostoty i możliwości pracy w układzie jednostopniowym, układy membranowe stanowią fizyczną barierę między składnikami zanieczyszczającymi wodę a wodą uzdatnioną. Na rys.6.10 przedstawiono uproszczone schematy konwencjonalnego i ultrafiltracyjnego uzdatniania wody.



Fig.6.10. Flow-sheet of classical (a) and ultrafiltration (b) methods of water treatment

Do usuwania substancji powodujących nieodpowiedni smak i zapach wody stosuje się niekiedy ultrafiltrację mieszaniny wody i węgla aktywnego. Badania prowadzone przez firmę Dorr Oliver [92] potwierdziły możliwość uzyskania w ten sposób wody o wysokiej jakości, wolnej od bakterii i wirusów. Pojawiające się w czasie pracy instalacji problemy z utrzymaniem wysokiej szybkości filtracji, wynikające z pokrywania się błon dużą ilością osadu, nie wymagały stosowania specjalnych sposobów oczyszczania błon.

Ultrafiltracja służy obecnie do uzupełniania mikrobiologicznych technik renowacji wody, pozwalając na ilościowe usuwanie mikroorganizmów po biologicznym oczyszczaniu, bez utraty żywotności drobnoustrojów [14,92].

Rosnące zainteresowanie budzi również możliwość zastosowania ultrafiltracji jako wstępnego oczyszczania przed odsalaniem wody morskiej i wód słonawych metodą odwróconej osmozy (także elektrodializy czy destylacji) [14,35,159]. Ultrafiltracja wody zasilającej urządzenia odsalające pozwala na usunięcie substancji koloidalnych i makrocząsteczek związków organicznych i nieorganicznych, powodujących powlekanie membrany czy powierzchni wymiany ciepła.

7. ZASTOSOWANIE ULTRAFILTRACJI DO FRAKCJONOWANIA SUBSTANCJI WEDŁUG MAS CZĄTECZKOWYCH

Stosowane obecnie metody frakcjonowania makrocząsteczek, tj. chromatografia żelowa i frakcjonowanie strąceniowe [33], wymagają starannego przygotowania eksperymentalnego, a z ekonomicznego punktu widzenia są odpowiednie do przerobu niewielkich ilości substancji (do 1 g). Oprócz wyżej wymienionych metod do frakcjonowania stosuje się również metodę dializy. Stopień rozdziału jest w tym przypadku funkcją współczynnika dyfuzji oraz stosunku średnicy cząsteczki do średnicy porów membrany. Jak większość procesów dyfuzyjnych, dializa jest procesem powolnym, co powoduje, że otrzymuje się duże objętości dializatu. W ultrafiltracji, qdzie siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, substancje, które nie sa zatrzymywane przez membranę, przechodzą wraz z rozpuszczalnikiem do permeatu. Umożliwia to znacznie szybszy rozdział niż zachodzi to w dializie. Ponadto w odróżnieniu od dializy substancja, która przechodzi przez membrane, nie zostaje rozcieńczona.

7.1. ROZDZIELANIE MAKROCZĄSTECZEK OD SUBSTANCJI MAŁOCZASTECZKO-WYCH

W wielu przemysłowych procesach biochemicznych tworzą się roztwory zawierające substancje o dużych i małych masach cząsteczkowych. W pewnych przypadkach (np. produkcja szczepionek) składnik wielkocząsteczkowy jest produktem, podczas gdy w innych (np. produkcja antybiotyków lub oligopeptydów) są nimi substancje małocząsteczkowe. W obu przypadkach ultrafiltracja będzie odpowiednią metodą rozdzielania, ponieważ membrany ultrafiltracyjne przepuszczają związki małocząsteczkowe, a praktycznie całkowicie zatrzymują wielkocząsteczkowe. Zwiększenie wydajności substancji małocząsteczkowych w permeacie (lub alternatywnie lepsze oczyszczenie makrocząsteczek) może zostać osiągnięte przez ciągłą, wielostopniową (kaskadową) diafiltrację (rys.7.1). Łatwość, z jaką ultrafiltrację można prowadzić w niskiej temperaturze, powoduje, że nadaje się ona szczególnie do frakcjonowania substancji (małocząsteczkowych od wielkocząsteczkowych) wrażliwych na podwyższoną temperaturę, a także do przerobu mieszanin zawierających produkty peptydowe i enzymy proteolityczne, które muszą zostać szybko rozdzielone w celu uniknięcia degradacji produktu.

Gdy produktem reakcji biochemicznej są związki małocząsteczkowe, makrocząsteczki będące zasadniczym elementem układu fermentacyjnego i hodowli komórek (np. białka osocza krwi lub witaminy) powinny zostać oddzielone i zawrócone do układu hodowli komórek. W tych warunkach ciągła ultrafiltracja z recyrkulacją jest odpowiednim sposobem oczyszczania produktu i zawrócenia biokatalizatora do reaktora.



Rys. 7.1. Ciągła wielostopniowa kaskada diafiltracji roztworu biologicznego

Fig. 7.1. Continuous-multistage diafiltration cascade of biological solution

7.2. FRAKCJONOWANIE MAKROCZĄSTECZEK WG MAS CZĄSTECZKOWYCH

Zastosowanie ultrafiltracji jako metody frakcjonowania makrocząsteczek (np. białek) wg mas cząsteczkowych od dawna przyciągalo uwagę biotechnologów, ale znajdowało ograniczone wykorzystanie. Dotychczas ultrafiltrację stosowano do frakcjonowania polidyspersyjnych rozpuszczalnych w wodzie polimerów, jak: dekstrany, polialkohol winylowy, poliglikol etylenowy, poliwinylopirolidon [8,9,14,104]. Sukces frakcjonowania tego rodzaju mieszanin spowodowany jest niską zdolnością adsorpcyjną tych związków wielkocząsteczkowych, a tworząca się warstwa polaryzacyjna charakteryzuje się niską wytrzymałością mechaniczną. W tych warunkach zarówno szybkość filtracji jak i stopień zatrzymania nie ulegają zasadniczej zmianie. Białka natomiast wykazują duże powinowactwo do polimerów membranotworczych i łatwo ulegają adsorpcji [17,44]; zatem efektywne ich frakcjonowanie wg mas cząsteczkowych jest bardzo utrudnione, a czasami wręcz niemożliwe, szczególnie przy użyciu typowych membran hydrofobowych. Wprowadzenie do praktyki ultrafiltracyjnych membran z polimerów hydrofilowych, których zdolność do adsorpcji białek i innych makroczasteczek z roztworów wodnych jest niewielka, stworzyło możliwość łatwiejszego frakcjonowania białek tą metodą. Dobre właściwości do frakcjonowania białek wykazują również asymetryczne membrany o średnicy porów rzędu kilkudziesięciu nm [104], a więc membrany pośrednie między typowymi filtrami membranowymi a membranami ultrafiltracyjnymi. Membrany takie są zdolne do zatrzymywania bardzo dużych cząstek,jak wirusy, fragmenty komorek oraz makrocząsteczek o masie cząsteczkowej powyżej 200 000. Stwarzają

one również możliwość prostego usuwania z roztworów substancji pyrogennych i immunokompleksów jako zanieczyszczeń klinicznie ważnych cieczy biologicznych.

7.3. SPOSOBY PROWADZENIA PROCESU FRAKCJONOWANIA

Najbardziej efektywnym sposobem prowadzenia procesu frakcjonowania makrocząsteczek zarówno z technicznego, jak i ekonomicznego punktu widzenia jest realizacja procesu stopniowo w układzie kaskadowym [8,14,88]. Pojęcie stopnia kaskady frakcjonującej można zdefiniować jako membranę lub układ membran bądź modułów o jednakowych właściwościach separacyjnych. Warunkiem powodzenia frakcjonowania ultrafiltracyjnego mieszaniny wieloskładnikowej jest stosunkowo duże zróżnicowanie wielkości cząstek rozdzielonych składników. Często układy do frakcjonowania są trójstopniowe i otrzymuje się trzy frakcje, tj. o wysokiej, średniej i niskiej masie cząsteczkowej.

Zasadniczo rozróżnia się dwa sposoby ultrafiltracyjnego frakcjonowania wg mas cząsteczkowych:

a) sposób polegający na kolejnej ultrafiltracji permeatu,

b) sposób polegający na kolejnej ultrafiltracji koncentratu.

Na rys. 7.2 i 7.3 przedstawiono schematycznie zasadę tych dwóch sposobów frakcjonowania.

Sposób pierwszy (rys.7.2) [8,14] polega na tym, że surowcem dla stopnia następnego jest permeat ze stopnia poprzedniego. Układ taki przypomina schemat frakcjonowania sitowego, ponieważ membrany na kolejnych stopniach posiadają pory o coraz mniejszych rozmiarach, czyli na kolejnych stopniach usuwane są cząsteczki o



Rys. 7.2. Schemat układu frakcjonującego typu permeat-roztwór Fig. 7.2. Flow-sheet of fractionation system permeate - solution type

coraz mniejszych masach cząsteczkowych. W tabeli 7.1 przedst-wiono wyniki trójstopniowego frakcjonowania roztworu poliwinylopirolidonu na membranach firmy Amicon XM-4B (cut-off membrany: 50 000) i UM-1 (10 000). Na pierwszym i drugim stopniu usuwane są związki wielkocząsteczkowe (o masie cząsteczkowej powyżej 50 000) na membranie XM-4B, natomiast na stopniu trzecim (membrana UM-1) z permeatem usuwane są związki małocząsteczkowe (o masie cząsteczkowej poniżej 10 000), a z koncentratem – o średnich masach cząsteczkowych (10 000-50 000). Drugą metodą frakcjonowania typu permeat-roztwór jest układ, w którym każdy stopień posiada ten sam rodzaj membrany [8]. Ponieważ wielkości porów membran ultrafiltracyjnych mieszczą się zazwyczaj w dość szerokich granicach, układ frakcjonujący pracuje analogicznie do kolumny chromatograficznej. Otrzymuje się w ten sposób frakcje, których masy czązakresowi wielkości porów zastosowanej steczkowe odpowiadają membrany. W tabeli 7.2 przedstawiono przykładowo wyniki trójstopniowego frakcjonowania tym sposobem roztworu dekstranu o

- 133 -

Fr	akcja	Udział frakcji %	Graniczna liczba lepkościowa cm²/g
Roztwór	surowy	-	60
Frakcja	I (membrana XM-4B)	35	75
Frakcja	II (membrana XM-4B)	30	50
Frakcja	III (membrana UM-1)	30	33
Frakcja	IV (permeat końcowy)	5	<0,1

Tabela 7.1 Wyniki frakcjonowania roztworu poliwinylopirolidonu

Tabela 7,2

Wyniki trójstopniowego frakcjonowania 2% roztworu dekstranu (masa cząsteczkowa 80 000) na membrannach firmy Amicon typu XM-4B

Frakcja	Udział frakcji ^{a)}	Graniczna liczba lepkościowa cm/g
Roztwór surowy dekstranu	-	11
Frakcja I	26	15
Frakcja II	20	14
Frakcja III	44	11
Permeat końcowy	5	8

^{a)} straty materiału wynosiły 5%

nominalnej masie cząsteczkowej 80 000 przy zastosowaniu membrany XM-4B (Amicon; cut-off: 50 000). Masy cząsteczkowe frakcji, przedstawione przy użyciu granicznej liczby lepkościowej, zdecydowanie maleją dla poszczególnych frakcji. Ma to szczególne znaczenie w przypadku frakcjonowania substancji charakteryzujących się wysokim stopniem niejednorodności masy cząsteczkowej (M_w/M_n) , (np. dla dekstranu – 80 000 wynosi on ok.2).

Drugi wariant wielostopniowego frakcjonowania roztworów związków wielkocząsteczkowych [88,163] polega na tym, że koncentrat ze stopnia poprzedniego jest surowcem do stopnia następnego (rys.7.3). Membrany w kolejnych stopniach mają coraz większe rozmiary porów.



Rys. 7.3. Schemat układu frakcjonującego typu koncentrat-roztwór Fig. 7.3. Flow-sheet of fractionation system concentrate-solution type

Istotną sprawą jest określenie stopnia efektywności frakcjonowania. Najczęściej do tego celu używa się powszechnie stosowany stopień zatrzymania, który nie jest wygodną miarą oceny efektów rozdziału przy frakcjonowaniu mieszanin wieloskładnikowych. Obecnie [163] skuteczność frakcjonowania metodami membranowymi określa się za pomocą tzw. współczynnika separacji (ηι). Dla kaskady k-stopniowej i dla frakcjonowania mieszaniny n-składnikowej definiuje się go jako [163]:

 $\eta_{1j} = \frac{m_{pij}}{m_{si}} = \frac{masa składnika "i" w permeacie stopnia "j"}{masa składnika "i" w surowcu zasilającym$

gdzie: i = 1, 2,....n

j = 1, 2,....k

W idealnym procesie frakcjonowania składnik "i" jest oddzielony całkowicie w stopniu " η ", tzn.:

 $\eta_{1j} = 1 \text{ dla } j = 1$ $\eta_{1j} = 0 \text{ dla } j \neq 1$

8. USUWANIE KOMÓREK I ICH FRAGMENTÓW Z CIECZY POFERMENTACYJNYCH

Większość procesów biotechnologicznych zachodzi w wyniku reakcji fermentacji, w której katalizatorami Są enzymy, a nośnikami katalizatora materiał komórkowy. Otrzymany roztwór pofermentacyjny charakteryzuje się znacznym rozcieńczeniem zmieniającym się w szerokich granicach. Na przykład w roztworze pofermentacyjnym stężenie witaminy B12 wynosi jedynie kilkadziesiąt µmoli/dm³, stężenie antybiotyków jest nieco wyższe (penicylina G - kilkadziesiąt mmoli/dm³, erytromecyna – kilka mmoli/dm³), ale również bardzo niskie [105]. Zgodnie z zasadami termodynamiki ilość energii potrzebnej do odzyskania składników z mieszaniny pofermentacyjnej jest funkcją logarytmiczną ich stężenia w roztworze. Dlatego też koszty odzysku produktu fermentacji dominują w ekonomice wytwarzania wielu preparatów otrzymywanych tą metodą. Dotyczy to przede wszystkim antybiotyków, witamin, aminokwasów i kwasów organicznych [40,105].

Roztwór pofermentacyjny jest nie tylko roztworem rozcieńczonym, ale również bardzo złożoną mieszaniną pod względem chemicznym i fizykochemicznym. Występują w nim zarówno substancje typu koloidów fazowych (mikroorganizmy, resztki komórek) i cząsteczkowych (białka, polisacharydy, kwasy nukleinowe), jak i związki małocząsteczkowe organiczne (kwasy organiczne, antybiotyki) i niewykorzystane składniki preparatów odżywczych (sole, cukry). Zakres wielkości tych cząsteczek mieści się w bardzo szerokich granicach od dziesiątych części nm do 1 nm, co stwarza określone problemy w trakcie odzyskiwania. W tabeli 8.1 podano masy cząsteczkowe i średnice cząsteczek niektórych związków chemicznych występujących w roztworach pofermentacyjnych [114].

Tabela 8.1

Masy cząsteczkowe i średnice związków biorących udział w procesach fermentacji

Rodzaj cząsteczki Masa cząsteczkowa	Średnica cząsteczki (nm)		
Zawiesina substancji stałej	10 000 - 100 000		
Najmniejsze dostrzegalne cząstki	25 000 - 50 000		
Drożdże i grzyby	1 000 - 10 000		
Komórki bakterii	300 - 10 000		
Związki koloidalne	100 - 1 000		
Emulsja olejowa	100 - 10 000		
Wirusy	30 - 300		
Proteiny (Polisacharydy)($M_{cz} = 10^4 - 10^6$)	2 - 10		
E_{nzymy} ($M_{cz} = 10^4 - 10^5$)	2 - 5		
Antybiotyki (Mcz = 300 -1000)	0.6 - 1.2		
Jedno i dwucukry (Mcz = 200-400)	0.8 - 1.0		
Kwasy organiczne (Mcz = 100-500)	0.4 - 0.8		
Jony związków nieorganicznych (Mcz=10-100)	0.2 - 0.4		
Woda (Mcz = 18)	0.2		

Dodatkowym problemem stwarzającym trudności w rozdzielaniu i oczyszczaniu produków reakcji biochemicznych jest fakt, że niektóre składniki tych roztworów wykazują znaczną wrażliwość na temperaturę, pH, siłę jonową roztworu, rodzaj rozpuszczalnika oraz siły ścinające. Roztwór pofermentacyjny obciążony substancjami rozproszonymi i koloidalnymi jest roztworem metastabilnym i wykazuje tendencję do powlekania aparatury samorzutnie koagulującymi składnikami.

Otrzymany w wyniku procesu fermentacji roztwór poddaje się

operacji rozdziału w celu oddzielenia bakterii i pożywki od produktów reakcji. Wiele spośród stosowanych obecnie do tego celu metod, jak: filtracja, odwirowanie, ekstrakcja, wymiana jonowa, destylacja i inne, są często niewystarczające lub kosztowne i jedynie wysoka wartość produktu końcowego uzasadnia ich stosowanie. Wydaje się, że bardzo atrakcyjnym rozwiązaniem tego problemu, przyjętym już w niektórych krajach wysoko rozwiniętych, będzie zastosowanie procesów membranowych, szczególnie ultrafiltracji i mikrofiltracji. Korzyści wynikające z takiego rozwiązania są następujące [162]:

- mniejsze koszty inwestycyjne,

mniejszy hałas (niż przy stosowaniu wirówek),

- brak możliwości tworzenia aerozoli zawierających bakterie,

 możliwość zwiększenia wydajności produktów reakcji fermentacji przez wprowadzenie diafiltracji.

Wymienione procesy membranowe stosuje się w tej dziedzinie najczęściej w dwóch kierunkach [105,162] (w literaturze anglosaskiej określa się je mianem "downstream processing"):

- usuwanie stałych produktów fermentacji,

- klarowanie cieczy pofermentacyjnych.

W pierwszym przypadku używa się przede wszystkim ultrafiltracji (niekiedy nawet proces odwróconej osmozy), natomiast w drugim mikrofiltracji.

8.1. KLAROWANIE SUROWYCH CIECZY POFERMENTACYJNYCH

Jednym z bardziej oczywistych zastosowań membran ultrafiltracyjnych w biotechnologii jest usuwanie stałych pozostałości po fermentacji, a więc klarowanie roztworu pofermentacyjnego. Celem operacji klarowania jest otrzymanie mieszaniny poreakcyjnej wolnej od substancji rozproszonych i koloidalnych oraz komórek i ich fragmentów w stopniu wymaganym dla dalszego przerobu i odzysku produktów reakcji biochemicznych. Ponieważ zewnątrzkomórkowe produkty fermentacji mają masy cząsteczkowe mniejsze niż średnice porów membran ultrafiltracyjnych, w procesie klarowania stosuje się membrany o rozdzielczości (cut-off) 10 000-30 000, co jest wartością wystarczającą do zatrzymania zawiesin, koloidów, a ponadto nieaktywnych białek, kwasów nukleinowych, polisacharydów itp.

Proces ultrafiltracji stosuje się najczęściej do klarowania roztworów fermentacyjnych, powstających przy produkcji kwasu cytrynowego i octowego, antybiotyków, aminokwasów, glukozy i polisacharydów [12,40,114,131,162]. Dalsze wydzielanie czystych produktów fermentacji przeprowadza się metodami klasycznymi (ekstrakcja, wymiana jonowa), ale również można do tego celu wykorzystać metody membranowe, w których stosuje się bardziej zwarte membrany niż w ultrafiltracji (np. odwróconą osmozę). Na rys. 8.1 przedstawiono przykładowo schemat procesu produkcji antybiotyków realizowany metodami ultrafiltracji i odwróconej osmozy [45].

Tradycyjnym sposobem klarowania cieczy pofermentacyjnych jest filtracja na filtrach próżniowych wirujących. Właściwości fizykochemiczne substancji powstających w procesie fermentacji stwarzają trudności w realizacji tego procesu jednostkowego. Stałe produkty fermentacji są galaretowate oraz podatne na zgniatanie, co sprzyja tworzeniu się placków filtracyjnych o wysokiej wytrzymałości i małej przepuszczalności. Duża zawartość wody w układach



- O zanieczyszczenia O charakterze koloidalnym
- 🔲 antybiotyki
- elektrolity, cukry, itp
- Rys. 8.1. Schemat produkcji antybiotyków z zastosowaniem ultrafiltracji i odwróconej osmozy Fig. 8.1. Flow-sheet of antybiotics production using ultrafiltra-

tion and reverse osmosis

galaretowatych hamuje również inne naturalne procesy rozdzielania oparte na różnicy gęstości (sedymentacja, wirowanie). Częściową eliminację tych zjawisk umożliwia proces ultrafiltracji prowadzony w układzie krzyżowym (poprzecznym), a więc w warunkach gdy kieruneki przepływu filtratu i roztworu klarowanego nie są styczne.

W tabeli 8.2 przedstawiono porównanie kosztów eksploatacyjnych i inwestycyjnych (dla warunków amerykańskich i zachodnioeuropejskich) procesu klarowania roztworu pofermentacyjnego przy produkcji antybiotyków metodami filtracji próżniowej oraz ultrafiltracji. W przypadku stosowania ultrafiltracji koszty inwestycyjne są co prawda 4-krotnie wyższe niż filtracji próżniowej, ale koszty eksploatacyjne są niższe o ponad 40%, co pozwala na zniwelowanie tej różnicy w ciągu kilku lat.

Tabela 8.2 Koszty eksploatacyjne i inwestycyjne procesu klarowania roztworów pofermentacyjnych metodami filtracji próżniowej i ultrafiltracji

Koszty	Filtracja próżniowa		Ultrafiltracja		
dol.USA/m ³	dane USA	dane wg [45]	dane USA	dane wg [45]	
Materiał filtracyjny	6,34	5,30	-	-	
Wymiana membran	-	-	2,22	1,50	
Energia	0,08	0,08	0,25	0,18	
Robocizna	0,32	0,26	0,08	0,37	
Konserwacja	0,14	0,06	0,04	0,11	
Chemikalia	-	~	0,43	0,18	
Amortyzacja	0,28	0,19	1,18	1,10	
Łącznie	7,16	5,89	4,20	3,40	
Koszty inwestycyjne:					
dol.USA/m ³	4500	-	800	-	
dol.USA/m ³ ·d	695	470	2940	2760	

Według ostatnich doniesień [162], francuska firma Eurolisin zinstalowała instalację ultrafiltracyjną o powierzchni membran 900 m² do produkcji aminokwasów o wydajności 45 tys. m³/h. Innym przykładem jest instalacja ultrafiltracyjna do produkcji antybiotyków zainstalowana w firmie Merck o powierzchni membran 684 m² [162].

8.2. ZASTOSOWANIE MIKROFILTRACJI DO USUWANIA KOMÓREK MIKRO-ORGANIZMÓW LUB ICH FRAGMENTÓW Z CIECZY POFERMENTACYJNYCH

8.2.1. Charakterystyka procesu mikrofiltracji w procesie odzysku produktów reakcji fermentacji

W procesie odzysku enzymów lub innych małocząsteczkowych produktów fermentacji etapy rozdzielania ciało stałe-ciecz są ważną operacją jednostkową. Rozdzielanie tego typu układów biologicznych jest często trudne do zrealizowania, szczególnie przy odzyskiwaniu enzymów wewnątrzkomórkowych. Wynika to z małych wielkości cząstek i szerokiej dystrybucji ich wielkości, znacznej ich ściśliwości, wzrostu lepkości przy zatężaniu suspensji (ciecze nienewtonowskie) oraz małej różnicy gęstości między fazą stałą i ciekłą. Stosowanie metod konwencjonalnych (wirowanie lub filtracja) często kończy się niepowodzeniem lub jest nieekonomiczne.

Otrzymywanie wewnątrzkomórkowych produktów fermentacji, do których należy większość przemysłowych i mających zastosowanie w medycynie enzymów i hormonów, wymaga rozerwania błon komórkowych. Zastosowanie do ich odzysku membran ultrafiltracyjnych nawet o bardzo wysokim "cut-off" jest nieodpowiednie [94], ponieważ zawieszone fragmenty komórek zmniejszają w znacznym stopniu efektywne rozmiary porów membrany. Obecnie do tego celu proponuje się prawie wyłącznie proces mikrofiltracji [11,91,94]. W związku z dużym postępem w rozwoju nowych materiałów membranotwórczych do mikrofiltracji [82,91], istnieją duże nadzieje, że proces ten prowadzony w układzie skrośnym rozwiąże trudne problemy rozdzielania ciało stałe-ciecz występujące przy odzyskiwaniu wewnątrzkomórkowych produktów fermentacji [49,91,150].
Proces mikrofiltracji prowadzony w układzie skrośnym jest szczególnie odpowiednią metodą do rozdzielania układów o małej różnicy gęstości, co występuje w suspensjach pofermentacyjnych. Do wyjaśnienia mechanizmu rozdzielania w procesie mikrofiltracji stosuje się szereg modeli teoretycznych, jak model polaryzacji żelowej stosowany w procesie ultrafiltracji [56], model dynamiki płynów Zhernovaty'ego [171] lub model oparty na tworzeniu placka filtracyjnego wg Gernedela. Modele teoretyczne nie zawsze jednak pokrywają się z danymi eksperymentalnymi. Według najnowszych poglądów, dominującym czynnikiem odpowiedzialnym za tworzenie się warstwy komórek na powierzchni membrany są naprężenia ścinające. Obecnie optymalne warunki operacyjne mikrofiltracji w układzie skrośnym są określane empirycznie w trakcie prób pilotowych. Decydujące znaczenie mają: prędkość przepływu suspensji, różnica ciśnień, właściwości roztworu i właściwości fizykochemiczne membrany.

Proces mikrofiltracji prowadzi się w praktyce dwoma sposobami: przy mechanicznym mieszaniu (system rotacyjny) albo przy pompowaniu suspensji [91]. Dostępne w handlu wyposażenie obejmuje rotacyjne filtry osiowe [91], filtry rurkowe o dużych siłach ścinających [7,127], elementy płytowo-ramowe [127] lub też układy zawierające wkłady membranowe o konfiguracji filtrów "marszczonych" [160]. Układy z mieszaniem mechanicznym używane są głównie w przypadku materiałów nieorganicznych oraz odpornych na podwyższoną temperaturę lub duże siły ścinające, natomiast układów przepływowych używa się do przerobu materiałów biologicznie aktywnych.

W procesie oddzielania komórek po fermentacji przy produkcji enzymów wewnątrzkomórkowych nie jest konieczne uzyskanie mocno odwodnionej masy komórkowej. Zwykle zmniejszenie objętości do 40% jest wystarczające, by dalsze etapy zatężania i oczyszczania enzymów były efektywne [91].

Na rys. 8.2-8.4 przedstawiono zależności szybkości filtracji od steżenia komórek suspensji dla mikroorganizmów E.coli, W Bacillus cereus i Brevibacterium Specius [91].



Rys. 8.2. Porównanie różnych eksperymentów zatężania komórek E.coli

- zatężanie oryginalnej cieczy fermentacyjnej w I module z wkładem filtru marszczonego Millipore (HVLP 0,45 µm)
- fermentacyjnej w zateżanie oryginalnej cieczy ĪΤ module kapilarnym (polipropylen 0,3 μ m)

III - warunki jak w II, ale w wyższej temperaturze Comparision of various experiments of E.Coli o E.Coli cells Fig. 8.2. concentration

- concentration of raw fermentation liquid using T module with Millipore wrinkled filter (HVBP 0,45 μ m) - concentration of raw fermentation liquid using II
 - capillary module (polypropylene 0,3 µm)
- III as in II but in higher temperature

- 145 -

Przebieg otrzymanych krzywych można podzielić na trzy zakresy obrazujące przebieg procesu mikrofiltracji:

- 1 faza budowy warstwy żelowej, w której następuje około 10-krotne obniżenie szybkości filtracji,
- 2 faza równowagi między warstwą żelową a przepływającą nad nią suspensją komórek, w której szybkość filtracji utrzymuje się praktycznie na stałym poziomie,
- 3 faza końcowa, w której obserwuje się spadek szybkości filtracji i znaczny wzrost lepkości suspensji.



- Rys. 8.3. Zatężanie cieczy pofermentacyjnej Bacillus cereus w module kapilarnym (membrany poliprepylenowe 0,3 μm, ciśnienie 0,08-0,1 MPa, szybkość liniowa 2 m/s)
 - szybkość filtracji
 - \triangle spadek ciśnienia
 - O lepkość
- Fig. 8.3. Concentration of Bacillus cereus broth using capillary module (polypropylene membranes 0,3 $\mu m,$ pressure 0,08 -
 - 0,1 MPa, linear velocity 2 m/s)
 - filtration rate
 - Δ pressure drop
 - O viscosity

Końcowe stężenie komórek otrzymane w wyniku ekstrapolacji krzywej zależy od rodzaju mikroorganizmów i wynosi dla E.coli 70%, Bacillus cereus 40%, a dla Bervibacterium 60%. Obserwowany we wszystkich przypadkach spadek szybkości filtracji na ostatnim etapie zatężania spowodowany jest dwoma przyczynami: - wzrostem lepkości substancji na skutek wzrostu stężenia, kompresją warstwy żelowej (wysoka ściśliwość).



- Rys. 8.4. Zatężanie cieczy pofermentacyjnej Brevibacterium module z membranami płaskimi (membrany firmy Gelman 0,2 μm, ciśnienie 0,11 MPa, szybkość liniowa 2 m/s)
 - I szybkość filtracji △ – spadek ciśnienia
 - O- lepkość

Fig. 8.4. Concentration of Brevibacterium fermentation liquid using module with flat membranes (Gelman membranes 0,2 µm, pressure 0,11 MPa, linear velocity 2 m/s)

- I filtration rate \triangle - pressure drop
- O- viscosity

Warstwy żelowe utworzone z komorek mikroorganizmów lub ich fragmentów ulegają silnej adsorpcji na powierzchni membran. Ilustruje to wyraźnie rys. 8.5, na którym przedstawiono zależności szybkości filtracji od stężenia mikroorganizmu Brevibacterium dla surowej cieczy pofermentacyjnej i po ponownym rozcieńczeniu koncentratu permeatem [91]. Występująca histereza przebiegu obu krzywych zatężania świadczy o wpływie pozostałych składników cieczy pofermentacyjnej na przebieg procesu zatężania.





- krzywa zatężania surowej cieczy pofermentacyjnej
 - I krzywa zatężania rozcieńczonego koncentratu
- O lepkość

Fig. 8.5. Comparision of Brevibacterium raw fermentation liquid concentration experiments with concentration of diluted concentrate (Gelman membranes 0,2 µm)

- concentration curve of raw fermentation liquid
 concentration curve of diluted concentrate
- O viscosity

Na rys. 8.6 przedstawiono natomiast wpływ przemywania powierzchni membrany na wydajność procesu zatężania organizmu E.coli. Obserwuje się wzrost szybkości filtracji o około 50%, ale wartość ta nie jest na tyle znacząca, by zdecydowanie poprawić ekonomikę procesu. Analizując szczegółowo proces mycia membran w trakcie mikrofiltracji suspensji mikroorganizmów można stwierdzić, że uzyskuje się wprawdzie podwyższenie szybkości filtracji (nawet do 100%), ale następuje ponowny szybki spadek do wartości początkowej. Proces regeneracji membran musi być ustalony indywidualnie z uwzględnieniem rodzaju membrany i modułu oraz rodzaju mikroorganizmów.



- Rys. 8.6. Wpływ regeneracji membran na efektywność zatężania cieczy pofermentacyjnej E.coli (membrana polipropylenowa 0,3 μm w formie włókien kapilarnych, ciśnienie 0,1 MPa, prędkość liniowa 2 m/s)
 - O-z regeneracją membran
 - △- bez regeneracji membran
- Fig. 8.6. Influence of membrane regeneration on effectiveness of E.coli fermentation liquid concentration (capillary fibre polypropylene membrane 0,3 μ m, pressure 0,1 MPa, linear velocity 2 m/s)
 - O with membrane regeneration
 - \triangle without membrane regeneration

Innym problemem utrudniającym proces mikrofiltracji suspensji komórek jest wzrost stopnia zatrzymania wewnatrzkomórkowych produktów reakcji fermentacji (enzymów) spowodowany tworząca sie warstwą żelową. Stopień zatrzymania jest różny dla różnych białek zależy od masy cząsteczkowej, właściwości fizykochemicznych i roztworu (pH, stężenie soli), rodzaju mikroorganizmu oraz właściwości hydrodynamicznych układu do mikrofiltracji. Dla enzymów komórkowych jak proteazy lub glukohydrolazy, waha się on w granicach 0,05-0,8 przy zastosowaniu technicznych roztworów i membran o wielkości porów 0,1-0,45 μm [91]. Stopień zatrzymania enzymów lub innych wielkocząsteczkowych produktów fermentacji jest bardzo ważnym parametrem, ponieważ celem procesu mikrofiltracji jest ich oddzielenie od komórek lub ich fragmentów z jak największą wydajnością. Wysoki stopień zatrzymania utrudnia lub wręcz uniemożliwia efektywne oddzielenie fragmentów komórek od produktow reakcji fermentacji za pomoca mikrofiltracji. Problem ten często nie jest uwzględniany w badaniach [91,125]. Na rys.8.7 przedstawiono wpływ stężenia komórek mikroorganizmu Candidia boidinii na stopień zatrzymania enzymu, mrówcznu dehydrogenazy (masa cząsteczkowa 76 000). Proces prowadzono w module z włókien kapilarnych przy zastosowaniu membran o "cut-off">2 mln daltonów. Stopień zatrzymania zarówno enzymu, jak i białek ogólnych wzrastał w miarę wzrostu stężenia drożdży. Oznacza to, że cienka, ale bardzo zwarta warstwa cząsteczek drożdży ma selektywność porównywalna do membran ultrafiltracyjnych o niskim "cut-off", ograniczając nie tylko szybkość filtracji, ale i szybkość transportu rozpuszczonych białek i enzymów.



- Rys. 8.7. Stopień zatrzymania mrówczanu dehydrogenazy i białek w czasie zatężania suspensji fragmentów komórek Candidia boidinii (membrana poliwęglanowa – 2 · 10⁶ daltonów – włókna kapilarne, ciśnienie 0,08 MPa, prędkość liniowa 0,2 m/s)
 - O- stopień zatrzymania białka

stopień zatrzymania mrówczanu dehydrogenazy

of dehydrogenaze formate Fiq. 8.7. Retention coefficient and concentration of Candidia boidinii proteins during cells fragments suspenssion (capillary fibre polycarbonate membrane - 2 \cdot 10⁶ daltons, pressure 0,08 MPa, linear velocity 0,2 m/s)

O- retention coefficient of proteins

- retention coefficient of dehydrogenase formate

Ważnym czynnikiem wpływającym na prawidłowy przebieg procesu mikrofiltracji jest obecność środków antypieniących w suspensji [11,91]. Środkami zapobiegającymi pienieniu się układów fermentacyjnych są najczęściej nierozpuszczalne w wodzie substancje hydrofobowe, jak np. poliglikol etylenowy o masie cząsteczkowej 2000. Środki antypieniące są najczęściej lepkimi cieczami tworzącymi emulsje w wodzie i mają tendencję do hydrofobowej adsorpcji na powierzchni polimerowych membran, zmniejszając tym samym ich przepuszczalność. Na rys. 8.8 przedstawiono wpływ stężenia poliglikolu etylenowego na szybkość filtracji i stopień zatrzymania α -glukozydazy i dehydrogenazy w czasie zatężania suspensji fragmentów komórek drożdży piekarškich. Przy stężeniu środka antypieniącego 0,2% szybkość filtracji zmiejszyła się prawie dwukrotnie, a stopień zatrzymania zwiększył się znacznie. Podobne zjawisko zaobserwowano dla innych enzymów wewnątrzkomórkowych, jak np. proteazy i amylazy [91].

W tabeli 8.3 [91] zestawiono wyniki dotyczące odzysku wielu mikroorganizmów przy zastosowaniu różnych modułów ultrafiltracyjnych i membran. Szybkość filtracji kształtowała się na poziomie przekraczającym wartości 2,4 $m^3/m^2 \cdot d$, przy średniej wartości 1–1,2 m³/m²·d. Wartości te wydają się być niskie w porównaniu z innymi metodami rozdzielania układów ciało stałe-ciecz. Z ekonomicznego punktu widzenia szybkości filtracji powinny przekraczać wartość 2,4 m³/m²·d, a najlepiej osiągać 3,6 m³/m²·d. W tabeli 8.4 przedstawiono wyniki porównawcze rozdzielania suspensji zawierającej E.coli różnymi metodami, uwzględniając efektywność procesu i zużycie energii [91]. Na tle przedstawionych danych zastosowanie mikrofiltracji w obecnych warunkach wydaje się być mniej ekonomiczne niż innych metod rozdzielania zarówno pod względem wydajności, jak i zużycia energii. Korzyścią zastosowania mikrofiltracji jest możliwość uzyskania całkowicie klarownego filtratu, co w wielu przypadkach ma decydujące znaczenie i rzutuje na dalsze etapy oczyszczania i zatężania produktów fermentacji. W tabeli 8.5 przedstawiono podobne dane oddzielania enzymu mrówcza-



- Rys. 8.8. Wpływ stężenia środka antypieniącego na szybkość filczasie mikrotracji i stopień zatrzymania enzymów W komórek drożdży piekarskich filtracji fragmentów (membrana płaska polipropylenowa 0,2 μm, ciśnienie 0,095 MPa, prędkość liniowa 1 m/s)
 - O- spadek szybkości filtracji
 - \bigtriangleup stopień zatrzymania dehydrogenezy
 - Ξ- stopień zatrzymania α-glukozydazy
- Fig. 8.8. Influence of antifoaming agent concentration on filtration rate and retention coefficient of enzymes during ultrafiltration of cells fragments of baker's yeast (flat polypropylene membrane 0,2 μm, pressure 0,095 MPa, linear velocity 1 m/s)
 - O- filtration rate drop
 - $\Delta-$ retention coefficient of dehydrogenase
 - **E** retention coefficient of α -glucsidase

nu dehydrogenazy od komórek Candidia boidinii. W tym przypadku zużycie energii w procesie mikrofiltracji jest mniejsze niż w innych metodach przy 100% klarowności filtratu zawierającego enzym. Z drugiej strony stosunkowo wysoki stopień zatrzymania enzymu (ok.0,4-0,78) wpływa na straty enzymu oraz konieczność

Tabela 8.3

Wyniki zatężania różnych cieczy fermentacyjnych metodą ultrafiltracji

Mikro- organizm	Rodzaj modułu i membrany	Zakres zatężania, % komórek wilgotnych	Średnia szybkość filtracji m ³ /m ² ·d	Ciśnienie MPa
1	2	3	4	5
Bacillus cereus	włókna kapilarne ¹⁾ polipropylen ²⁾ 0,3 μ m ³⁾ d = 1,8 mm ⁴⁾	10-30	2,98	0,1
Bacillus cereus	włókna kapilarne polisulfon 10 ⁵ daltonów d = 1,1 mm	0,8-15	1,13	0,1
Brevi- bacterium species	płaski estry poliakrylowe 0,2 μm	3,5-32	0,768	0,11
Escherichia coli	włókna kapilarne polipropylen 0,3 μm d = 1,8 mm	2,5-35	0,67-1,08	0,1
Escherichia coli	włókna kapilarne polisulfon 10 ⁵ daltonów d = 0,7 mm	4-40	0,36-0,62	0,1
Escherichia coli	system kasetowy PVDF ^{5}} 0,45 μm	4,2-48	0,38-0,50	0,1
Escherichia coli	płaski estry poliakrylowe 0,1 μm	10-38	0,792	0,09
Candidia boidinii	włókna kapilarne polipropylen 0,3 µm	10-40	1,34	0,08
Lacto- bacillus casei	włókna kapilarne polipropylen 0,3 μm- d = 1,8 mm	1,5-15	1,63	0,08

cd. tabeli 8.3

1	2	3	4	5
Lacto- bacillus casei	system kasetowy PVDF 0,45 μm	1,5-28	0,672	0,01
Drożdże	włókna kapilarne 0,3 μm	4-21	0,98-13,4	-
Trichoderma resii	włókna kapilarne 0,3 μm	2,4-6,9	0,43-3,55	_
Bordetella pertussis	system kasetowy 0,2 µm (10 ⁶ daltonów)	18-19 ⁶⁾	0,58-0,79	-

¹⁾ rodzaj modulu

2) materiał membranotwórczy

³⁾ średnica porów lub "cut-off"

4) wewnętrzna średnica włókien kapilarnych

⁵⁾ poli(fluorek winylidenu)

⁶⁾ stopień zatężenia = stężenie początkowe komórek/stężenie końcowe komórek

Tabela 8.4

Porównanie różnych metod oddzielania E.coli

Metoda	Czystość cieczy %	Stopień zatężenia ¹⁾	Wydajność procesu m³∕m²∙d	Zużycie energi <u>i</u> W·h/dm ³
Filtr tarczowy	99,5	12,5	9,60	8
Osadnik-flokulacja	>99,5	12,0	13,2	1,8
Prasa filtracyjna - flokulacja	>99,5	21,6	6,38	8
Mikrofiltracja - włókna kapilarne	100	14,0	1,08	11
Mikrofiltracja - membrany płaskie	100	11,0	0,384	31

¹⁾ stężenie początkowe komórek/stężenie komórek w koncentracie

Metoda	Zakres zatężania %obj.	Czystość cieczy	Wydajność enzymu %	Stopień zatrzymania enzymu	Wydajność m ³ /m ² ·d	Zużycie. energii W·h/dm ³
Filtr ciśnieniowy z 5% celitu	20-80	99,3	74	-	0,03	526
Ultrawirowanie	20-100	99,5	89	_	-	150
Mikrofiltracja: włókna kapilarne PC/2; 10 ⁶ daltonów	4-52	100	50	76	0,206	33
Mikrofiltracja: włókna kapilarne P-100; 10 ⁵ daltonów	4-52	100	34	77	0,173	125
Mikrofiltracja: membrany płaskie w systemie kasetowym:HVLP-0,45 μm	12 (DF ¹⁾)	100	58	78	0,3	77
Mikrofiltracja: membrany płaskie w celi z mieszaniem;						
HVLP - 0,45µm	8-40	100	62	40	0,353	370
KM 300 – 3.10 ⁵ daltonów	8-40	100	54	52	0.288	370

Porównanie kilku metod oddzielania Candida boidinii od enzymu mrówczanu dehydrogenazy

¹⁾ DF - diafiltracja

- 156

1

Tabela 8.5

wprowadzenia dodatkowych operacji przemywania lub diafiltracji. Takie jednak rozwiązanie ma ekonomiczne konsekwencje w postaci wyższych kosztów eksploatacyjnych i inwestycyjnych [91].

Według Kronera i współpracowników [91] w procesie mikrofiltracyjnego rozdzielania cieczy pofermentacyjnych w skali technicznej zużycie enrgii wynosi 0,5 kW/m² membrany, a 10 m² membrany jest potrzebne na 1 m³ przerabianej suspensji w układzie szarżowym dla 2-4 - godzinnego zatężania.

8.2.2. Odzyskiwanie całych komórek mikroorganizmów

Odzyskiwanie i zatężanie komórek oraz ich oczyszczanie są ważnymi procesami w biotechnologii. Często same mikroorganizmy stanowią produkt fermentacji (np.szczepionki lub mikroorganizmy do produkcji serów i jogurtów) i muszą być odzyskiwane w całości. Rozmiary mikroorganizmów wynoszą 0,2-4 μm dla bakterii i 4-10 μm dla drożdży. Wydaje się więc, że mikrofiltracja jest idealnym procesem membranowym do ich zatężania i oczyszczania.

Na rys. 8.9 przedstawiono zależność szybkości filtracji suspensji komórek bakterii od czasu procesu dla trzech membran o różnej średnicy porów [94]. Podobnie jak w procesie mikrofiltracji fragmentów komórek, szybkość filtracji spada gwałtownie na początku procesu, a potem stopniowo po pierwszej godzinie trwania procesu. Spadek ten spowodowany jest zanieczyszczeniem membrany i wzrostem stężenia mikroorganizmów. Interesujący jest fakt, że membrana o wielkości porów 0,6 μ m wykazywała szybkość filtracji o 20% większą niż membrana 0,2 μ m, natomiast dla membrany o wielkości porów 0,45 μ m szybkość filtracji była dwukrotnie większa niż dla membrany 0,6 μ m. Można to wytłumaczyć zmianami względnych wielkości komórek bakterii w stosunku do wielkości porów i różnymi odległościami między samymi porami. Oznacza to, że nie można przewidzieć optymalnej średnicy porów dla określonych mikroorganizmów, lecz należy ją dobrać doświadczlnie.



- Rys. 8.9. Zmiana szybkości filtracji w zależności od czasu prowadzenia procesu i wielkości porów membrany (membrany Asypor, ciśnienie 280 kPa, temperatura 310 K, prędkość liniowa 0,69 m/s)
- Fig. 8.9. Filtration rate change depending on operation time and membrane pore size (Asypor membranes, pressure 280 kPa, temperature 310 K, linear velocity 0,69 m/s)

Na rys. 8.10 przedstawiono wyniki procesu zatężania komórek drożdży Apiotrichum curvatum charakteryzujących się wysoką zawartością tłuszczów i niską gęstością [94]. Zastosowanie wirowania do oddzielania tego rodzaju drożdży jest praktycznie niemożliwe. Proces mikrofiltracji prowadzono dla trzech rodzajów modułów:



Rys.8.10. Zatężenia drożdży metodą mikrofiltracji ○●▲- włókna kapilarne Romicon - 1,0 mm □■- włókna kapilarne Romicon - 1,5 mm △- membrany płaskie Gellman - 0,2 µm
Fig.8.10. Yeast concentration using microfiltration method ○●▲- Romicon capillary fibre - 1,0 mm □■- Romicon capillary fibre - 1,5 mm △- Gellman flat membranes - 0,2 µm

dwóch z włókien kapilarnych firmy Romicon Inc. o średnicy kapilar 1,5 i 1,0 mm oraz jednego z membranami płaskimi firmy Gelman o średnicy porów 0,2 μ m. Dla danego stężenia komórek średnia szybkość filtracji uzyskana dla modułu kapilarnego o średnicy 1,5 mm była o około 0,24 m³/m²·d wyższa niż dla modułu o mniejszej średnicy kapilar. Stosując do zatężania moduł o większej średnicy kapilar uzyskano średnią szybkość filtracji wynoszącą

0.912 $m^3/m^2 \cdot d$ przy wzroście stężenia od 2% do 28% komórek w koncentracie. Dla modułu z membranami płaskimi szybkość filtracji wynosiła natomiast 0,792 m³/m²·d przy zwiększeniu stężenia z 29 do 101 g/dm³. Niższa szybkość filtracji w module z membranami płaskimi była spowodowana niższą prędkością recyrkulacji koncentratu.

W poszukiwaniu nowych źródeł żywności wiąże się duże nadzieje metodami biotechnologicznymi, które droga fermentacji 7 umożliwiają wytwarzanie tzw. białek organizmów jednokomórkowych (ang.single cell proteins). Białko to charakteryzuje się znacznie wyższą szybkością wytwarzanie niż konwencjonalna żywność roślinna i zwierzęca (tabela 8.6) [122]. W warunkach optymalnych bakterie i niektóre drożdże mogą podwoić swoją masę 500 razy szybciej niż większość zbóż i 500-1000 razy szybciej niż większość zwierząt hodowlanych [122]. Jako warunki konieczne do tego, aby produkcja białka paszowego była ekonomicznie opłacalna, wymienia się przede wszyskim znalezienie odpowiednich sposobów rozdziału i odzysku komórek z mieszaniny pofermentacyjnej. Obecnie sądzi się, że mikrofiltracja jest odpowiednią metodą do tego celu [40,114, 122] miejsce konwencjonalnego odwirowania. Stosowanie wirówek W

Tabela 8.6

Szybkość reprodukcji różnych białek żywnościowych (czas podwojenia masy)

Bakterie, drożdże, pleśnie, glony	20 min6 godz.
Soja, trawa i inne rośliny	1-2 tygodni
Kurczaki	2-4 tygodni
Bydło	2-4 miesiące

stwarza wiele poważnych problemów wynikających z nieznacznej różnicy gęstości cieczy fermentacyjnej i uwodnionego materiału komórkowego, co z kolei wpływa na większe zużycie energii.

8.3. OTRZYMYWANIE KWASU CYTRYNOWEGO Z WYKORZYSTANIEM PROCESU ULTRAFILTRACJI

Kwas cytrynowy produkowany jest najczęściej metodą fermentacji powierzchniowej i wgłębnej na płynnych podłożach melasowych, a w ostatnich latach coraz częściej w wyniku fermentacji wgłębnej na podłożach z cukru białego. Niezależnie jednak od stosowanej metody fermentacji i rodzju podłoża produkty odpadowe procesu są takie same, a więc: grzybnia pleśni Aspergillus niger, odciek po filtracji cytrynianu wapnia oraz gips.

Stosowana dotychczas metoda oczyszczania kwasu cytrynowego polega w pierwszym etapie na wytrącaniu cytrynianu wapnia za pomocą wodorotlenku wapnia. Prawie wszystkie zanieczyszczenia pozostają wówczas w odcieku zawierającym substancje mineralne, dozowane do brzeczki melasowej, produkty przemian metabolicznych oraz znaczne ilości enzymów pektynolitycznych, wytwarzanych przez Aspergillus niger. Inna metodą oczyszczania kwasu cytrynowego [1] nie wymaga konieczności jego wytrącania. Polega ona na dodawaniu do przefiltrowanego roztworu garbnika (Rotaminy W w celu strącenia białek), węgla aktywnego i żelazocyjanku potasu, a następnie filtracji oraz końcowym oczyszczaniu na jonitach. Tak oczyszczony roztwór kwasu cytrynowego poddawany jest zagęszczaniu i krystalizacji. W obu opisanych metodach tracone są wszystkie białka enzymatyczne na skutek dezaktywacji pod wpływem obróbki cieplnej.

Nowoczesne technologie produkcji kwasu cytrynowego idą w kierunku skojarzenia wytwarzania kwasu cytrynowego i preparatu enzymatycznego. W opisie patentowym [117] przedstawiono sposób jednoczesnego otrzymywania kompleksu enzymów pektynolitycznych i kwasu cytrynowego, polegający na neutralizacji roztworu pofermentacyjnego w temperaturze poniżej 323 K, dzięki czemu z odcieku po wytrąceniu cytrynianu wapniowego odzyskiwano białka enzymatyczne, zatężając je następnie w wyparce próżniowej. W celu uzyskania preparatów enzymatycznych o jakości spożywczej stosuje się dodatkowe oczyszczanie [65] metodami chromatografii jonowymiennej, elektrodializy, dializy, ultrafiltracji lub wysalania. Najlepsze wyniki uzyskuje się w przypadku zastosowania dwu pierwszych metod. Można wówczas uzyskać roztwory o aktywności pektynolitycznej zbliżonej do aktywność produkowanego w Jaśle krajowego preparatu enzymatycznego Pektopol PT. Na rys.8.11 i 8.12 przedstawiono typowy schemat produkcji kwasu cytrynowego oraz schemat uwzględniający utylizację odcieku.

Sposoby odzysku preparatu pektynolitycznego z równoczesną produkcją kwasu cytrynowego sygnalizowane są również w literaturze rosyjskiej. Jedna z metod [118] polega na ich adsorpcji na cząsteczkach kwasu benzoesowego. Oddzielony adsorbat rozszczepia się alkoholem izopropylowym, a następnie wytrącony preparat enzymatyczny suszy się w temperaturze 308 K. W innej metodzie odzysk enzymów polega na sublimacyjnym suszeniu całego odcieku i następnie działaniu 55% alkoholem izopropylowym. Enzymy pektynolityczne pozostają w osadzie, a kwas cytrynowy z substancjami małocząsteczkowymi przechodzi do roztworu, z którego jest odzyskiwany metodami tradycyjnymi.



Rys.8.11. Schemat ideowy konwencjonalnej metody otrzymywania kwasu cytrynowego

Fig.8.11. Flow-sheet of classical method of citric acid production



Rys.8.12. Schemat metody otrzymywania kwasu cytrynowego z uwzględnieniem utylizacji odcieku

Fig.8.12. Flow-sheet of citric acid production with reflux utilization

Jednak żadna z proponowanych metod utylizacji odcieku nie znalazła zastosowania praktycznego. Jest on rozdeszczowywany na polach, a coraz częściej odprowadzany do ścieków, co z uwagi na jego wysokie BZTs wynoszące ponad 100 g Oz/dm³ oraz ChZT wahające się w granicach 120-200 g Oz/dm³ stanowi bardzo poważne ich obciążenie.

Obecność enzymów w płynie pofermentacyjnym w produkcji kwasu cytrynowego wpływa również m.in. na ilość i jakość produktu końcowego i prowadzi do znacznych strat [161]. Wprowadzenie do dotychczasowego klasycznego schematu produkcyjnego kwasu cytrynowego ultrafiltracji pozwoli na skojarzenie dwóch cykli technologicznych, a mianowicie: odzysku z płynu pofermentacyjnego enzymatycznych białek pektynolitycznych, częściowo już zatężonych i oczyszczonych, oraz na znaczne zmniejszenie strat produkowanego kwasu cytrynowego. Na rys. 8.13 przedstawiono schemat ideowy takiego rozwiązania [22]. Proces ultrafiltracji jest szczególnie przydatny przy rozdziale wielkocząsteczkowych mieszanin poreakcyjnych, a zwłaszcza zatężaniu i oczyszczaniu białek. Sposób jednoczesnego otrzymywania preparatu enzymatycznego, zwłaszcza pektynolitycznego, oraz kwasu cytrynowego z płynu pofermentacyjnego podczas hodowli Aspergillus niger opisano w patencie Instytutu Przemysłu Fermentacyjnego [118]. Procesowi ultrafiltracji w układzie przepływowym poddano 14,8 m³ płynu pofermentacyjnego o ogólnej aktywności pektynolitycznej 6600 ^OPM i zawartości kwasu cytrynowego 13,3% przy użyciu membran PM-10 (Amicon), w temperaturze 298 K i pod ciśnieniem 700 kPa. Stosując jednokrotne rozcieńczenie koncentratu wodą w stosunku 1:4 otrzymano 1,6 dm³ koncentratu o aktywności pektynolitycznej 57500 °PM

oraz dwie frakcje filtratu: 12 dm³ o zawartości 13,2% kwasu cytrynowego i 11,4 dm³ o zawartości 2,2% kwasu. Charakterystyka otrzymanego preparatu była następująca: aktywność pektynolityczna 57 500 °PM, zawartość suchej masy – 10,4%, zawartość białka – 23,5% i zawartość popiołu – 1%.



Rys.8.13. Schemat metody otrzymywania kwasu cytrynowego i enzymatycznego preparatu pektynolitycznego

Fig.8.13. Flow-sheet of citric acid production and pectinolytic enzyme preparation

9. OCZYSZCZANIE I ZATĘŻANIE BIAŁEK ENZYMATYCZNYCH METODĄ ULTRAFILTRACJI

Wzrastające zainteresowanie zastosowaniem wydzielonych i oczyszczonych białek enzymatycznych jako biokatalizatorów w skali laboratoryjnej i w przmyśle jest alternatywą w stosunku do podejść bardziej tradycyjnych opartych na typowych procesach fermentacji (rys 9.1) [45].

Białka enzymatyczne mogą być produkowane zarówno na drodze ekstrakcji z roślin i z tkanek organicznych zwierząt, jak również w wyniku fermentacji bakteryjnej. Pomimo pojawiających się w literaturze [60] informacji o laboratoryjnej syntezie substancji białkopodobnych, wykazujących aktywność katalityczną, wydaje się, że chyba jeszcze długo wyłącznym producentem enzymów będzie żywa komórka.

Proces wydzielania enzymów z cieczy kultywacyjnej i ich oczyszczanie jest problemem bardzo złożonym. Rozcieńczony wodny roztwór preparatu surowego obciążony jest solami nieorganicznymi, niezbędnymi do hodowli mikroorganizmów, oraz małoczasteczkowymi produktami metabolicznymi. Zanieczyszczenia oraz niskie stężenie biologicznego składnika aktywnego, czułego zwłaszcza na pH środowiska i temperaturę, a także na obecność substancji nieorganicznych i organicznych, określają potrzbę zastosowania postępowania izolacyjnego, nie zawsze dającego się zrealizować za pomocą konwencjonalnych metod fizykochemicznych. Dotychczas w klasycznym schemacie technologicznym produkcji enzymów proces zatężania prowadzi się metodami wyparkowymi, a w przypadku dodatkowego ich oczyszczania stosuje się dializę, metody jono-



Rys. 9.1. Schemat tradycyjnego procesu ultrafiltracji Fig. 9.1. Scheme of traditional ultrafiltration process

wymienne, wysalanie lub wytrącanie rozpuszczalnikami organicznymi. Na rys. 9.2 [41] przedstawiono przykład ogólnego tradycyjnego schematu wyodrębniania i oczyszczania proteazy z sukcesywnym wzrostem jej aktywności i wydajności w poszczególnych etapach. Należy jednak podkreślić, że tak ważne pod względem przemysłowym biokatalizatory tracą częściowo podczas przebiegu każdej z tych operacji swoją aktywność. Najczęściej struktura białka oczyszczonego nie jest identyczna ze struktura w stanie

CYKL TECH	HNOLOGICZNY	WYDAJNOŚĆ NA PODSTAWIE AKTYWNOŚCI W %	STOPIEN OCZYSZCZENIA ENZYMU (Jechostki umowne)
CIECZ POHODOWLANA ODWIROWANIE), DODAI WIROWANIE	(PO ODDZIELENIU GRZYBNI PRZEZ EK NazHPO&, CaClz,	100	1
OSAD (odrzuca się)	SUPERNATANT; PRZEPUSZCZENIE PRZEZ KOLUMNE Z JONIFEM "KAKEN-C-1/SP-7/"	80 - 90	1
STREPTOMYCYNA SORBOWANA NA JONICIE	ELUAT; PRZEPUSZCZENIE PRZEZ KOLUMNĘ Z JONITEM "KAKEN-C-1/5P-3/	75 - 8 5	1
STREPTOMYCYNA	PROTEAZA ZAADSORBOWANA NA JONICIE	60 - 80	-
ELUAT (odrzu	uca się)		
POPLUCZYNY (odrzuca sie)	PRZEMYWANIE WODA Y ELUACJA BUFOREM ELUAT (wzbogacona frakcja) WYSALANIE SIARCZANEM AMONOWYM, FILTRACJA	30 - 40	10 - 13
FILTRAT (odrzuca się)	OSAD ROZPUSZCZA SIĘ W ROZ- CIENCZONYM ROZTWORZE OCTANU POTASU, DIALIZA	25-35	12-15
	DIALIZA, WYTRACANIE ACETO- NEM, WIROWANIE	25-35	12-15
			- n-3
SUPERNATANT (odrzuca się)	OSAD (proteaza bezposta - ciowa) ROZPUSZCZA SIĘ W ROZCIEŃCZDNYM OCTANIE POTASU, DODATEK ACETONU DO WYSTA - PIENIA ZMETNIENIA, POZOSTA - WIENIE W TEMP. 4°C	15-25	16 - 20
	KRYSTALICZNA PROTEAZA	5 <i>~1</i> 5	22-25

Rys. 9.2. Krystalizacja proteazy Streptomyces griseus Fig. 9.2. Crystallization of Streptomyces griseus protease naturalnym. Nawet przy bardzo ostrożnym wydzielaniu nieuniknione jest rozerwanie słabszych wiązań łączących cząsteczki białka z innymi elementami komórki, a aktywność katalityczna białek enzymatycznych zależy nie tylko od obecności odpowiednich grup funkcyjnych, ale w głównej mierze od konformacji całości makrostruktury białka warunkującej jego trójwymiarową strukturę. Budowa strukturalna białka aktywnego określa w znacznej mierze jego właściwości chemiczne, fizykochemiczne i biologiczne, a jej uszkodzenie prowadzi do zmian, a nawet do utraty niektórych właściwości rodzimego białka, ulegającego często procesowi denaturacji.

W tej sytuacji membrany oraz technologia ciśnieniowego rozdziału membranowego stały się obiektem wzrastającego zainteresowania jako sposób umożliwiający rozwiązanie wielu poważnych problemów. Proces ultrafiltracji, będąc techniką "niedestrukcyjną", może stanowić połączenie procesów oczyszczania i zateżania białek enzymatycznych w wyniku separacji molekularnej. Ponieważ masy cząsteczkowe enzymów wahają się w granicach 20 000-200 000 [85, 109], a "cut-off" membran ultrafiltracyjnych wynosi ok. 10 000 mogą one być stosowane do odzyskiwania i zatężania enzymów. Metoda ta pozwala na uzyskanie koncentratów o aktywności kilkakrotnie wyższej od aktywności roztworu wyjściowego przy równoczesnym usunięciu co najmniej połowy małocząsteczkowych związków nieorganicznych, stanowiących zanieczyszczenia technicznych preparatów enzymatycznych. O efektywności procesu ultrafiltracji decydują przede wszystkim: właściwości fizykochemiczne wykorzystywanych membran, dobór modułu, zastosowanie optymalnego schematu realizacji procesu (eksploatacja w układzie ciągłym lub szarżowym) oraz właściwy dobór parametrów eksploatacyjnych układu membranowego. Istnieje więc bezwzględna konieczność doświadczalnego optymalizowania takich wielkości i parametrów, jak: ciśnienie robocze, prędkość liniowa przepływu roztworu nad powierzchnią membrany, temperatura, pH, a także określenie szybkości filtracji w funkcji stopnia odzysku filtratu (zatężanie roztworu). Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, że wyżej wymienione parametry oprócz tego, że w zasadniczy sposób charakteryzują przebieg procesu ultrafiltracji, mogą również przyczynić się do dezaktywacji poddawanych filtracji technicznych białek enzymatycznych.

9.1. MEMBRANY, MODUŁY MEMBRANOWE I SPOSÓB PROWADZENIA PROCESU

Stosowane w ultrafiltracji produktów biologicznych membrany asymetryczne otrzymywane są zwykle z polimerów celulozowych (octan celulozy, azotan celulozy i inne) oraz niecelulozowych (polisulfon, poli(chlorek winylu), poliakrylonitryl, poliuretany, poliwęglany, politlenek fenylenu).

Ogólna zasada doboru membrany do danego procesu powinna uwzględniać przede wszystkim następujące czynniki [112]:

rozkład porów i strukturę wewnętrzną membrany,

- powinowactwo chemiczne i zdolność adsorpcyjną materiału polimerowego membrany w stosunku do enzymów,
- odporność na działanie czynników myjących i dezynfekujących,
- hydrofilowość i hydrofobowość,

- wytrzymałość mechaniczną.

Zastosowanie membran symetrycznych i asymetrycznych do oddzie-

lania jest związane ze znacznymi ograniczeniami enzymów spowodowanymi powlekaniem substancjami koloidalnymi. Po pewnym czasie ich wydajność może spaść do wartości nieopłacalnej ekonomicznie. Znaczny wpływ na to zjawisko mają własności hydrofilowo-hydrofobowe membran. Membrany o własnościach hydrofilowych są bardziej odporne na powlekanie substancjami występującymi w roztworze. Badania jednoznacznie potwierdziły założenia, że za powlekanie membran substancjami obecnymi w roztworach biologicznych jest odpowiedzialny proces adsorpcji (a nawet denaturacja) białek na powierzchni membrany. Adsorpcja zachodzi dzieki wzajemnemu oddziaływaniu elektrostatycznemu i hydrofobowemu pomiędzy fragmentami białek a ścianami porów membrany [155]. Kluczem do zwiększenia odporności membran na powlekanie jest wytworzenie membran hydrofilowych o minimalnym ładunku elektrostatycznym powierzchni. Rozwiązaniem problemu zwiększenia hydrofilowości membran otrzymywanych z surowców hydrofobowych może być wprowadzenie do nich hydrofilowych grup bocznych. Proponuje się dwie drogi urzeczywistnienia tej metody [31]:

- wprowadzenie za pomocą reakcji chemicznych grup hydrofilowych do surowca polimerowego, a następnie preparowanie membran,
- szczepienie gotowych membran hydrofobowych substancjami zawierającymi grupy hydrofilowe.

Obecnie prowadzone są badania nad opracowaniem membran o własnościach hydrofilowych. Nylon, kopolimery poli(tlenek etylenu) -poliuretan oraz kopolimery oparte na poliakrylonitrylu [42] wymienia się jako surowce, z których otrzymać można membrany odporne na powlekanie substancjami koloidalnymi. Za przyszłościowe dla bioseparacji uważa się membrany ceramiczne, z uwagi na dużą odporność chemiczną i własności hydrofilowe [40].

Obecnie panuje pogląd, że proces ultrafiltracyjnego zatężania i oczyszczania enzymów z cieczy pofermentacyjnych powinno prowadzić się w przepływie krzyżowym (skrośnym) (ang.cross-flow ultrafiltration) [40]. Na rys.9.3 przedstawiono zasadę procesu ultrafiltracji prowadzonego w układzie skrośnym, w którym strumień cieczy poddawanej procesowi ultrafiltracji przepływa równolegle do powierzchni membrany i krzyżuje się ze strumieniem permeatu.



Rys. 9.3. Schemat procesu ultrafiltracji w układzie skrośnym Fig. 9.3. Scheme of cross-flow ultrafiltration

W większości zastosowań ultrafiltracji do oczyszczania i zatężania enzymów polaryzacja stężeniowa stanowi zjawisko ograniczające szybkość procesu, a projektowanie urządzeń powinno uwzględniać zmniejszenie jego ujemnych skutków. Należy więc tak dobrać geometrię urządzeń oraz warunki eksploatacyjne, by zwiekszyć szybkość doprowadzania roztworu W. kierunku do powierzchni membrany. Jak już zaznaczyliśmy wcześniej, jednym z najważniejszych parametrow, które należy uwzględnić przy projektowaniu modułów membranowych, jest dobranie odpowiednich warunków hydrodynamicznych przepływu nad powierzchnią membrany. Obecnie stosuje się szereg konstrukcji modułów ultrafiltracyjnych różniących się warunkami przepływu roztworu, ciśnieniem roboczym W zastosowaniu ultrafiltracji do oczyszczania i oraz kosztami. zatężania enzymów najbardziej odpowiednie są moduły rurowe, kapilarne i płytowo-ramowe, umożliwiające prowadzenie procesu w układzie skrośnym i zapewniające najodpowiedniejsze warunki hydrodynamiczne przepływu strumieni w procesie ultrafiltracji. W konfiguracji rurowej należy tak dobrać parametry procesu, by przepływ miał charakter burzliwy, podczas gdy w rozwiązaniach płytowo-ramowych i kapilarnych - laminarny.

Istotnym zagadnieniem w planowaniu zastosowania ultrafiltracji do oczyszczania i zatężania enzymów jest wybór optymalnego schematu realizacji procesu. W zależności od projektowanych warunków możliwa jest praca w układzie ciągłym lub też eksploatacja szarżowa (rozdział 5.1). Najczęściej stosuje się szarżowy układ prowadzenia procesu ze względu na wymagane na ogół wysokie liniowe prędkości roztworu nad powierzchnią membrany. Eksploatacja szarżowa jest preferowana również z tego powodu, że w wielu przypadkach roztwór nie może być ze względów technologicznych dostarczany w sposób ciągły. Jeśli w trakcie ultrafiltracyjnego zatężania enzymów szybkość filtracji znacznie zmaleje, a wymagany jest odzysk produktu końcowego o zwiększonym stopniu czystości, celowe jest włączenie do schematu technologicznego procesu diafiltracji, który w znacznym stopniu przyczyni się do podniesienia wartości odzyskiwanych składników. Wpływ zastosowania wielokrotnego procesu diafiltracji na jakość otrzymywanego koncentratu enzymatycznego przedstawiono w tabeli 9.1 [114].

Tabela 9.1 Wpływ procesu diafiltracji na jakość otrzymywanego koncentratu enzymatycznego

	Zawartość w koncentracie, % mas.			
x ¹	substancji przechodzą- cych przez membranę	substancji rozpuszczonych	S _M	
0	3,00	18,0	0,83	
1	1,10	16,1	0,93	
2	0,41	15,4	0,97	
3	0,14	15,1	0,99	

¹⁾ $\mathbf{x} = \frac{\text{objętość wody zastosowanej do diafiltracji}}{\text{objętość koncentratu}}$

" S – aktywność właściwa enzymów koncentracie

S. – aktywność właściwa enzymów przechodzących przez membranę

9.2. WPŁYW PODSTAWOWYCH PARAMETRÓW OPERACYJNYCH PROCESU ULTRA-FILTRACYJNEGO OCZYSZCZANIA I ZATĘŻANIA ROZTWORÓW BIAŁEK ENZYMATYCZNYCH NA EFEKTYWNOŚĆ PROCESU

Stosowane w procesie ultrafiltracji ciśnienia robocze, podobnie zresztą jak i w innych ciśnieniowych procesach membranowych (odwrócona osmoza, mikrofiltracja), zależą między innymi od: rodzaju membran, właściwości i stężeń rozdzielanych składników roztworów, konstrukcji aparatów membranowych, a także od hydrody-

namicznych własności układu membranowego. Parametr ten wpływa zarówno na własności transportowe i separacy ine membran polimerowych, jak i na przebieg procesu ultrafiltracji, określając tym samym jego efektywność. Pod wpływem wysokiego ciśnienia membrany ulegają, zwłaszcza w początkowym okresie pracy, trwałej deformacji, polegającej na zbijaniu (kompresji) ich porowatej struktury. Efekt ten jest trwały i nawet po upływie dłuższego czasu od momentu obniżenia ciśnienia charakterystyka membrany różni się wyraźnie od jej formy wyjściowej. Otrzymane dane eksperymentalne wykazują [50,51], że podatność na kompresję membran określa pole powierzchni pętli histerezy opisane krzywą $J = f(\Delta P)$ przy stopniowym wzroście ciśnienia, a nstępnie przy kolejnym jego obniżaniu. Na rys. 9.4 zobrazowano różnice w kształcie pętli histerezy dla tego samego rodzaju membran, lecz różniących się zwartością struktury i kierunkiem ułożenia warstwy naskórkowej w stosunku do rozdzielanego roztworu. Membrany zwarte charakteryzuje mniejsza powierzchnia pętli histerezy i większa odporność na ciśnieniową kompresję porów. W przypadku membran otwartych obserwuje się znaczne zwiększenie pola histerezy, a podczas ich pracy ciągłej znacznie szybszy spadek szybkości filtracji. Maksimum krzywej przepuszczalności tłumaczy się tym, że wzrost ciśnienia wywołuje zmniejszenie się średnicy porów w warstwie aktywnej, w wyniku czego znacznie maleje efektywna powierzchnia membran.

Stosowanie w procesie ultrafiltracji enzymów wysokich ciśnień wpływa wprawdzie korzystnie na szybkość filtracji, jednak po przekroczeniu pewnej jego wartości (ciśnienie graniczne) wielkość strumienia permeatu nie jest od niego uzależniona (rys.9.5).



20

10

CIŚNIENIE, MPO

15

a)

Q012

0,008

0,004

0,0

0

5

SZYBKOŚĆ FILTRACJI, m3/m2.d



Rys. 9.4. Petle histerezy funkcji $J = f(\Delta P)$ dla membran z octanu celulozy

1 - membrany otwarte: warstwa aktywna w kierunku roztworu (a) i odwrotnie (b)

2 - membrany zwarte: warstwa aktywna w kierunku roztworu (c) i odwrotnie (d)

Fig. 9.4. Hysteresis loop of $J = f(\Delta P)$ function for cellulose acetate membranes

1 - open membranes: active layer in contact with solution (a) and inversely (b)

2 - compact membranes: active layer in contact with solution (c) and inversely (d)

0

10

CIŚNIENIE, MPa

15

20

177

Zjawisko to tłumaczy się powstawaniem warstwy żelowej enzymu tuż nad powierzchnią membrany, której opór hydrauliczny jest tak duży, że mimo zwiększania ciśnienia szybkość procesu nie ulega zmianie. Wielkość ciśnienia granicznego i szybkość filtracji powiązane są oporem stawianym przez membranę oraz oporem wywołanym zjawiskiem polaryzącji stężeniowej [85,155].



Rys. 9.5. Wpływ ciśnienia na szybkość filtracji i stopień zatrzymania białek dla różnych membranach ultrafiltracyjnych: 1. hemoglobina (UAM-400)

- 2. lizozym (UAM-300)
- 3. pepsyna (UAM-300)
- 4. pepsyna (UAM-400)
- Fig. 9.5. Influence of pressure on filtration rate and retention coefficient of proteins for various ultrafiltration membranes
 - 1. hemoglobine (UAM-400)
 - 2. lisozyme (UAM-300)
 - 3. pepsine (UAM-300)
 - 4. pepsyne (UAM-400)

Parametrem wpływającym w zasadniczy sposób na wskaźniki efektywności ultrafiltracyjnej metody odzyskiwania białek biologicznie aktywnych, oprócz stosowanego w procesie ciśnienia, jest także liniowa prędkość przepływu roztworu enzymatycznego nad powierzchnią membrany, zwłaszcza jeżeli proces prowadzi się w rurowej konfiguracji membran w module. Zależność szybkości filtracji od liniowej prędkości przepływu roztworu nad powierzchnią membrany podaje równanie [114,120]:

$$J \propto \frac{(U)^{x} \cdot (D)}{(v)^{a}} \cdot \log(C_{g}/C_{s})$$
(78)

gdzie: U – liniowa prędkość przepływu roztworu nad powierzchnią membrany,

- D współczynnik dyfuzji,
- v lepkość kinematyczna,
- Cg stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie granicznej,

Cs - średnie stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze. Zwiększając prędkość przepływu roztworu na obszarach przylegających do powierzchni membrany można częściowo zapobiec tworzeniu się warstwy polaryzacyjnej lub ograniczyć ją. Osiąga się to albo przez intensywne mieszanie cieczy nad powierzchnią membrany w statycznych układach ultrafiltracji, albo stosując wysokie prękości przepływu w układach przepływowych. Najpowszechniej stosowanym sposobem zmniejszenia efektów polaryzacji stężeniowej w module rurowym jest zapewnienie turbulentnego przepływu cieczy przez zwiekszenie liniowej prędkości przepływu roztworu nad powierzchnią membrany. Gdy wartość liczby Reynoldsa jest mniejsza od wartości krytycznej (Re<Rekr), wtedy przepływ jest uwarstwiony, natomiast gdy liczba Reynoldsa przekroczy wartość krytyczną, mamy do czynienia z przepływem burzliwym. Jako wartości krytyczne
liczby Reynoldsa w przypadku przepływu turbulentnego przyjmuje się wartości $3\cdot 10^3$ <Re< $1\cdot 10^5$.

Charm i Wong [38] określili zależność wpływu liniowej prędkości przepływu nad powierzchnią membrany roztworu białek enzymatycznych na straty ich aktywności w warunkach przepływu laminarnego. Wiadomo, że enzymy poddane siłom ścinającym ulegają częściowej dezaktywacji spowodowanej prawdopodobnie niszczeniem ich trzeciorzędowej struktury. Wykorzystując badania wiskozymetryczne obliczyli oni teoretycznie straty aktywności białek aktywnych w strumieniu roztworu przepływającym przez rurę cylindryczną w układzie z recyrkulacją. Iloczyn średniej wartości szybkości ścinania ($\gamma_{_{\rm R}}$) i czasu przebywania enzymów w układzie można obliczyć z równania [38]:

$$(\gamma \cdot t)_{\text{sr}} = \frac{2\Pi \cdot \int_{0}^{\pi} (R \cdot U \cdot \gamma_{R} \cdot t_{R} \cdot dR)}{Q}$$
(79)

gdzie: R - odległość of środka rury,

R - promień rury,

U - prędkość strumienia,

Q - natężenie przepływu.

Zakładając, że:

 $\gamma_{\rm p} = (P/L) \cdot (R/2\eta) \tag{80}$

 $t_{p} = L/U$ (81)

$$Q = \frac{\Pi \cdot R^4_{w} \cdot P}{8 \cdot \eta \cdot L}$$
(82)

oraz całkując równanie (79) otrzymujemy zależność:

$$(\gamma \cdot \mathbf{t})_{\text{sr}} = (16/3) \cdot (\mathbf{L}/\mathbf{d}) \tag{83}$$

gdzie: P - spadek ciśnienia,

L - długość rury,

- η lepkość dynamiczna,
- d średnica rury.

Z równania (83) wynika, że strata aktywności enzymów w roztworze przepływającym przez moduł, w którym panują warunki przepływu laminarnego, nie zależy od szybkości przepływu, a jedynie od geometrii rury. Na rys. 9.6 przedstawiono straty aktywności roztworu katalazy, jako funkcję czasu i szybkości ścinania, a na rys. 9.7 zależność strat aktywności od czasu przebywania roztworu enzymatycznego w układzie. Wartość ta zależy również od wielokrotności przepływu roztworu przez układ ultrafiltracyjny:

 $(\gamma \cdot t)_{\text{sr}} = (16/3) \cdot (L/d) \cdot N$ (84) qdzie: N - wielokrotność przepływów przez jednostkę testującą.

Z przedstawionych wykresów można wnioskować, że jeżeli iloczyn $(\gamma \cdot t)_{\text{sr}}$ jest mniejszy od $1 \cdot 10^4$, to nie występuje zjawisko dezaktywacji białek aktywnych. Decydujący wpływ na wartość iloczynu $(\gamma \cdot t)_{\text{sr}}$ ma wielkość N. Będzie ona w ultrafiltracji zawsze bardzo duża, ponieważ prędkość liniowa przepływu roztworów nad powierzchnią membrany powinna kształtować się na poziomie 3 m/s, limitując tym samym ilość tłoczonego przez układ roztworu. Aby więc zapobiec dodatkowej dezaktywacji białek aktywnych, wywołanej czynnikami mechanicznymi, należy konstruować moduły o jak największej czynnej powierzchni membran, co zdecydowanie skróci czas trwania samego procesu ultrafiltracji.

W przypadku kiedy przepływ roztworu nad powierzchnią membrany ma charakter burzliwy to:

$$Q = (49/60) \cdot \Pi \cdot r^2 \cdot U_{max}$$
(85)

- 181 -



Rys. 9.6. Zależność spadku aktywności katalazy od iloczynu średniej szybkości ścinania (γ) oraz czasu przebywania enzymu w układzie (t)

Fig. 9.6. Dependence of catalyse activity drop on average shear rate (γ) and holdup time of enzyme in system (t)

Natomiast wartość średniej wartości szybkości ścinania i czasu przebywania enzymów w układzie można określić zależnością:

$$(\gamma \cdot t) \text{sr} = \frac{2\Pi \cdot J}{Q}$$
(86)

gdzie:
$$J = \frac{\Delta P \cdot R^3}{6\eta}$$
 (87)

Podstawiając za Q wartość ze wzoru (86) otrzymujemy rownanie:

$$(\gamma \cdot t)_{\text{sr}} = \frac{\Delta P \cdot R}{3\eta \cdot U}$$
(88)

w którym brak jest możliwości wyeliminowania parametrów operacyjnych procesu (P,U). Po dokonaniu przekształcenia z zastosowaniem modułów bezwymiarowych okazuje się, że:

$$(\gamma \cdot t)_{\text{sr}} = (1/6) \cdot \text{Eu} \cdot \text{Re}$$
(89)

Opierając się na tej zależności można stwierdzić, że na spadek aktywności białek enzymatycznych w trakcie procesu ultrafiltracji (w przeciwieństwie do przepływu laminarnego) zasadniczy wpływ mają parametry operacyjne procesu, a więc ciśnienie robocze oraz liniowa prędkość przepływu preparatu enzymatycznego nad powierzchnią membrany.



Rys. 9.7. Zależność spadku aktywności katalazy od czasu przebywania enzymu w układzie i od średniej wartości szybkości ścinania

Fig. 9.7. Dependence of catalyse activity drop on holdup time of enzyme in system and average shear rate

Temperatura jest także jednym z parametrów wpływających na efektywność procesu ultrafiltracji, a jej wzrost wywołuje zwiększenie przepuszczalności i selektywności membran. Zjawisko to tłumaczy się obniżeniem lepkości roztworu, a także zmniejszeniem intensywności występowania zjawiska polaryzacji stężeniowej.

Możliwość stosowania w układzie ultrafiltracyjnym wysokich temperatur uzależniona jest od rodzaju polimeru błonotwórczego, z którego wykonana jest membrana, a konkretnie od temperatury jego zeszklenia. Istotny jest także charakter filtrowanego roztworu. Niektóre enzymy będąc białkami mogą w zbyt wysokich temperaturach ulegać nieodwracalnej denaturacji, przy czym szybkość tego procesu zwiększa się pod wpływem ogrzewania wielokrotnie szybciej niż pod wpływem reakcji chemicznych. Temeratura prowadzenia procesu ultrafiltracji substancji biologicznie aktywnych waha się w szerokich granicach. Może być zarówno niska, rzędu 274-275 K, jak i wysoka (353 K), w zależności od rodzaju otrzymywanego produktu. Najczęściej spotykaną temperaturą jest 293 K [114]. Waliander [115] zatężając w temperaturze 313 K ciecz pohodowlaną szczepu Bacillus subtilis zawierającą, amylazę i proteazę otrzymał w permeacie 75-80% wszystkich rozpuszczalnych substancji przy ich minimalnych startach (max 2%).

Na fizykochemiczną charakterystykę półprzepuszczalnej membrany, a zwłaszcza na jej selektywność, wpływa zmiana pH roztworu poddawanego zatężaniu lub selektywnemu rozdzielaniu. Zarówno rozpuszczone substancje jak i membrany charakteryzuje pewien ładunek elektryczny, przyczyniający się niejednokrotnie do powstawania warstwy polaryzacyjnej na ich powierzchni wskutek wzajemnego oddziaływania układu membrana-roztwór. Wyraźny wzrost stopnia zatrzymania rybonukleazy (rys.9.8) [51] w obszarze pH = 9-10 tłumaczy się wzrostem stopnia asocjacji cząsteczek białka w pobliżu punktu izoelektrycznego (dla rybonukleazy pH = 9,45), natomiast rosnący charakter krzywych przy pH>6 prawdopodobnie





- 185 -

wywołany jest wzrostem wzajemnego przyciągania cząsteczek białka i powierzchni membrany. Ewentualna zmiana ładunku elektrycznego cząsteczki białka powoduje zmiany w strukturze i ułożeniu przestrzennym łańcuchów polipeptydowych. W punkcie izoelektrycznym wiele właściwości białek charakteryzuje się najmniejszym lub największym nasileniem, jednak ich rozpuszczalność jest wówczas najmniejsza. Pasek i inni [69,115] badali wpływ kwasowości na szybkość i efektywność ultrafiltracji celulolitycznej pożywki fermentacyjnej (rys.9.9). Jak widać, najniższą szybkość filtracji osiągnięto dla pH = 3,9 , co całkowicie odpowiada wartości punktu izoelektrycznego celulozy biosyntezowanej przez szczep Tridwderma viride. Aby ją zwiększyć, należało każdorazowo doprowadzić pH roztworu filtrowanego do 4,5, przy którym osiągano optymalną szybkość filtracji.

9.3. ULTRAFILTRACYJNE OCZYSZCZANIE I ZATĘŻANIE BIAŁEK ENZYMATYCZNYCH

Fakt, że płyn pohodowlany otrzymany w wyniku bakteryjnej biosyntezy enzymów zawiera oprócz białek aktywnych liczne zwiazki małocząsteczkowe jak: sole nieorganiczne, barwniki, węglowodany oraz białka nieaktywne, przyczynił się w ostatnich latach do coraz większego zainteresowania procesem ultrafiltracji, któremu można by je całkowicie oczyścić od dzieki tych domieszek [56,69,94,104,105,113,114,122]. Schemat takiego ultrafiltracyjnego odzyskiwania oczyszczonych i zatężonych W pewnym stopniu enzymów przedstawia rys. 9.10. W tabeli 9.2 [114] przedstawiono przykładowo wyniki ultrafiltracyjnego zatężania trzech enzymów: penicilinazy, β -galaktozydazy i trypsyny



Rys. 9.9. Wpływ pH na szybkość i efektywność ultrafiltracji celulolitycznej pożywki fermentacyjnej (AMICON 202, PM - 10, P = 0,25 MPa, T=295 K, 400 obr/min)

Fig. 9.9. Influence of pH on the rate and effectiveness of cellulotic fermentation broth ultrafiltration (AMICON 202, PM-10, P=0,25 MPa, T=295 K, 400 rpm)

membranach amerykańskiej firmy Amicon (UM-10). na Stopień zatężania wahał się w granicach 4,6 do 30, a enzymy były całkowicie zatrzymywane przez membranę. Efektywność odzysku enzymów, definiowana jako stosunek ich zawartości w koncentracie do całkowitej zawartości w roztworze surowym, wynosił 77-91,3%. Straty enzymu spowodowane były jego adsorpcją na powierzchni membrany oraz dezaktywacją wywołaną innymi czynnikami fizycznymi i mechanicznymi. Wang i inni [56] przeprowadzili próby oczyszczania surowego preparatu enzymatycznego trypsyny. Aktywność właściwa otrzymanego produktu świadczy o tym, że oprócz zatężenia



Rys.9.10. Ultrafiltracyjne oczyszczanie i zatężanie białek enzymatycznych Fig.9.10. Ultrafiltration purification and concentration of enzymatic proteins

białka enzymatycznego osiągnięto również pewien stopień jego oczyszczenia. Skład surowego preparatu określony na podstawie badań chromatograficznych wykonanych na żelu Sephadex G-75 przedstawiono na rys.9.11. Z diagramu wynika, że aktywności enzymatyczne eluatów korespondują z bardzo niską zawartością

Tabela 9.2

Ultrafiltracyjne zatężanie niektórych enzymów przy zastosowaniu membrany UM-10 (Amicon)

Enzym	Objętość początkowa dm ³	Objętość końcowa dm ³	Stopień zatężenia	Stężenie enzymu, jedn./cm ³			Ffektyupoóć
				próbka wyjściowa	koncentrat	filtrat	odzysku ¹⁾
Penicylinaza	1,80	0,150	12,3	100	950	0	79,3
β-galaktozydaza	1,00	0,033	30,3	0,75	5,44	0	24,0
Trypsyna ²⁾	1,40	0,310	4.52	4,5	18,7	0	91,3
Trypsyna	1,32	0,290	4,56	4,3	14,9	0	76,6

¹⁾ Efektywność odzysku = (zawartość enzymu w koncentracie/zawartość enzymu w próbce wyjściowej)·100

²⁾ Proces ultrafiltracji prowadzono w temp. 284 K; inne badania w temp. 298-299 K.

189 .



- Rys. 9.11. Chromatogram obrazujący filtrację żelową roztworu trypsyny przed jej ultrafiltracyjnym oczyszczaniem (0,15 mg/dm³ trypsyny w 0,1 n roztworze buforu tris, pH = 8,2)
- Fig. 9.11. Chromatogram of gel filtration of tripsine solution before ultrafiltration purification (0,15 mg/dm³of tripsine in 0,1 n of tris buffer solution, pH = 8,2)

białka (objętość elucji 45-65 cm³), a zasadnicze jego zanieczyszczenia pojawiają się w eluacie przy objętości od 72 do 95 cm³. Zawarte w nim białka o mniejszej masie cząsteczkowej (od 11 000 do 19 000) nie wykazują aktywności enzymatycznej. Ponieważ mase czasteczkowa około 24 000 dalsze trypsyna ma badania prowadzono na ultrafiltracyjnej membranie HFA-200 (Abcor) o "cut--off" - 20 000, a otrzymane wyniki zawarto w tabeli 9.3 i na rys. 9.12 î. 9.13. Stopień odzysku trypsyny wynosił 70,2% а pozostała część białka przeszła do permeatu. Stopień zatężenia roztworu enzymatycznego wynosił 8,35, a oczyszczenie enzymu było 2,35-krotne.



Rys.9.12. Chromatogram obrazujący filtrację żelową roztworu trypsyny po zatężeniu na membranie celulozowej HFA-200
Fig.9.12. Chromatogram of gel filtration of tripsin solution after concentration on cellulose membrane HFA-200



Rys.9.13. Chromatogram obrazujący filtrację żelową roztworu filtratu po przejściu przez membranę octanowo-celulozową Fig.9.13. Chromatogram of gel filtration of filtrate after penetration of cellulose membrane

W 1985 r. Ortienberg i wsp. [113] przeprowadzili próby ultrafiltracyjnego odzyskiwania α -amylazy z amylosubtyliny G 10x-1. Oczyszczany i zatężany preparat enzymatyczny produkowany był przez mikroorganizmy Bacillus subtilis i zawierał tylko 10% białka aktywnego, charakteryzującego się aktywnością amylolityczną i

- 191 -

Tabela 9.3

Zatężanie i oczyszczanie trypsyny przy zastosowaniu membrany HFA-200 z octanu celulozy (początkowe stężenie trypsyny: 0,15 mg/cm³ w 0,1 n buforze tris zawierającym 0,02 m CaCl₂, pH = 8,2)

Wielkości oznaczane	Próbka wyjściowa	Koncentrat	Filtrat
Objętość, cm ³	1420	170	1250
Stopień zatężania	-	8,35	-
Całkowita zawartość enzymu, jedn.enzym.	10900	7650	2180
Stopień odzysku enzymu, %	-	70,2	20,0
Aktywność względna enzymu, EU/mg	45	106	14,0
Współczynnik oczyszczania koncentratu	-	2,35	-

proteolityczną. Rys.9.14 ilustruje typowe chromatogramy technicznej amylosubtyliny (rys.9.14a) oraz oczyszczonego metodą ultrafiltracji koncentratu α-amylazy (rys.9.14b). Jak widać, w przypadku chromatogramu oczyszczonego już preparatu otrzymano tylko jeden pik obrazujący stężenie białka i pokrywający się z pikami wyznaczającymi aktywność amylolityczną i proteolityczną. Pik obrazujący stężenie białek o niższych masach cząsteczkowych uległ wyrażnemu obniżeniu.

Badania z zakresu zastosowania ultrafiltracji do oczyszczania i zatężania enzymów prowadzone były również w Polsce w Zakładach Pektowin w Jaśle na urządzeniu firmy angielskiej Patterson Candy Int.Ltd. z modułami rurowymi [84,143]. Badano wpływ różnych parametrów na efektywność filtracji enzymów pektynolitycznych [84]. Osiągnięto wysoki stopień oczyszczania roztworów enzymatycznych usuwając 60-70% substancji balastowych, przy czym straty aktywności enzymatycznej osiągały wartości 9-13%. Z prze-



- 3 pectinolitic activity; PE/cm³
- 4 carbohydraes; mg/cm

badanych trzech rodzajów membran firmy PCI: F4/A-1600, F5-13000 i T6/A-16000 najlepsze efekty uzyskano w przypadku trzeciej błony. Jednakże, w wyniku dłuższych prób okazało się, że trwałość membran była stosunkowo niska i po 400-500 godzinach pełnej eksploatacji szybkość filtracji spadła 3-krotnie, a w permeacie stwierdzono obecność białek aktywnych.

W Instytucie Przemysłu Fermentacyjnego w Warszawie zbadano natomiast możliwość oczyszczania i zatężania enzymów proteolitycznych pochodzenia pleśniowego i bakteryjnego oraz pektynolitycznych [143]. Stosując membrany PM-30 uzyskano 13-krotny wzrost aktywności proteaz bakteryjnych i prawie 9-krotny wzrost aktywności właściwej, podczas gdy dla proteaz pleśniowych uzyskano odpowiednio 13-krotny i 6-krotny wzrost aktywności. Przy użyciu membran Amicon XM-50 osiągnięto 8-krotne zwiększenie aktywności enzymów pektynolitycznych i 2-krotne podwyższenie aktywności właściwej.

9.4. ZAKOŃCZENIE

W Polsce w chwili obecnej na skalę przemysłową stosuje się spożywcze i techniczne preparaty enzymatyczne przeważnie produkcji krajowej. Otrzymywane w wyniku procesu fermentacji płyny pohodowlane są poddawane filtracji, a następnie zatężane w wyparkach próżniowych bez dodatkowego oczyszczania. W tabeli 9.4 [114] przedstawiono porównanie kosztów związanych z zatężaniem i oczyszczaniem enzymów metodą ultrafiltracji oraz metodą wyparkową (warunki amerykańskie). Koszt inwestyczyjny instalacji ultrafiltracyjnej ustalono na 5-150 tys.dolarów USA dla typowej aparatury szarżowej. Koszty eksploatacyjne wynoszą około 4 dolarów USA na 1 m³ filtratu, co stanowi jedynie 50% kosztów metody wyparkowej (tabela 9.4A). Na korzyść stosowania ultrafiltracji przemawia jeszcze wyższy stopień odzysku produktu (90-98%) niż w metodzie wyparkowej połączonej z wysalaniem (70-90%). Biorąc pod uwagę wysokie na ogół ceny enzymów daje to dodatkowe korzyści w postaci 6-18 dolarów USA na 1 m³ mieszaniny pofermentacyjnej [114].

Dane liczbowe wyraźnie świadczą o tym, że w przypadku oczyszczania i zatężania białek enzymatycznych proces ultrafiltracji pod względem energetycznym może zdecydowanie konkurować z innymi metodami klasycznymi.

Tapera 9.4	Ta	be	la	9.	4
------------	----	----	----	----	---

<pre>A. Koszty eksploatacyjne (dol.USA/m³):</pre>	Ultrafiltracja	Metoda wyparkowa
Amortyzacja	1,00	1,00
Wymiana membran	2,00	- 51
Energia	0,20	0,07
Konserwacja, robocizna	0,65	0,21
Para	-	5,66
Ogółem	3,85	6,94
B. Założenia analizy ekonomicznej:		
Szybkość filtracji20 dm³/m²·hŻywotność membran12 miesięcyWymiana membran\$ 150/m²Zużycie energii0,14 kWh/m²Koszt energii\$ 0,03 kWhCzas eksploatacji16 h/d; 250 d/rdKoszt inwestycyjny\$ 800/m²Amortyzacja10 latKoszt pary\$ 22/1000 kg		∙h acy ⁄m ² √h 250 d/rok

Koszty eksploatacyjne oczyszczania i zatężania enzymów metodą ultrafiltracji i wyparkową

Przedstawione powyżej rozważania i przykłady, a także fakt, że proces ten jest procesem bezściekowym, przebiegającym W fazowych, temperaturze otoczenia. bez przemian i charakteryzującym się również niskim zużyciem energii, pozwalają przypuszczać, że oczyszczanie i zatężanie roztworów białek biologicznie aktywnych można prowadzić właśnie tą metodą. Znając skład jakościowy surowego preparatu enzymatycznego oraz stosując membrany o odpowiednich własnościach transportowo-rozdzielczych bedzie można metodą ultrafiltracji odzyskiwać stosunkowo czysty koncentrat białek enzymatycznych.

10. SKOJARZONE UKŁADY PROCESÓW FERMENTACJI I BIOKONWERSJI ENZY-MATYCZNEJ Z PROCESAMI ULTRAFILTRACJI

Wprowadzenie urządzenia ultrafiltracyjnego jako integralnej części pewnych procesów biotechnologicznych pozwala na zapewnienie ciągłości układów reakcyjnych oraz przyczynia się do zwiększenia wydajności reakcji. Ultrafiltrację łączy się głównie z fermentorami lub reaktorami, w których procesy biochemiczne katalizowane są przez enzymy lub całe mikroorganizmy.

10.1. MEMBRANOWE REAKTORY ENZYMATYCZNE

Wiele artykułów i patentów dotyczących tematyki enzymów może świadczyć o tworzeniu się nowej gałęzi biotechnologii, zwanej "inżynierią enzymatyczną", zajmującej się produkcją, rozdzielaniem i oczyszczaniem enzymów oraz ich zastosowaniem w reaktorach enzymatycznych.

Aktywność kinetyczna enzymów natywnych w roztworze homogenicznym jest określona zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Michaelisa-Mentena [110,167]:

S(substrat) + E(enzym) $\xrightarrow{\frac{4}{K-1}}$ ES(kompleks enzym-substrat) $\xrightarrow{K_2}$ E + P(produkt),

który podaje ogólne równania na szybkość reakcji w postaci:

 $R = (R_{max} \cdot S) / (K_m + S)$ (90)

 $R_{\max} = K_2 \cdot E \tag{91}$

$$K_m = K_{-1} + K_2/K_1$$
 (92)

gdzie: R - szybkość reakcji,

K - stała szybkości reakcji enzymatycznej,

Km - stała Michaelisa,

S - stężenie substartu,

E - stężenie enzymu,

P - stężenie produktu.

Zastosowanie enzymów w układzie statycznym z mieszaniem i w podobnych reaktorach jest klasycznym rozwiązaniem inżynieryjnym. Ma ono jednak wiele wad i ograniczeń, do których należą przede wszystkim: niska wydajność reaktora, trudne lub w ogóle niemożliwe odzysk i ponowne użycie enzymu oraz znaczne zanieczyszczenie produktu. Większość powyższych problemów można rozwiązać przez zastosowanie enzymów unieruchomionych lub umiejscowionych w ściśle określonym regionie przestrzeni, które zachowują swoje własności katalityczne i mogą być używane w sposób ciągły [167]. Zastosowanie takiego rozwiązania wiąże się z różnymi korzyściami, do których należą:

możliwość ponownego użycia enzymu,

większa stabilność enzymu,

- łatwiejsze oddzielenie produktu od biokatalizatora,

niskie koszty eksploatacyjne i niskie zużycie enzymów,

- większa wydajność reakcji biochemicznej.

10.1.1. Reaktory enzymatyczne z enzymem natywnym

Pod tą nazwą sklasyfikowano wszystkie urządzenia, w których jednorodny roztwór enzymu umieszczony jest w określonym regionie przestrzeni ograniczonej membraną, odgrywającą rolę bariery dla cząsteczek białek enzymatycznych [167]. Produkty reakcji są w sposób ciągły odprowadzane z permeatem, natomiast do reaktora z tą samą szybkością doprowadzany jest substrat. Ze względu na sposób wyprowadzania strumienia permeatu wyróżnia się dwa typy reaktorów enzymatycznych [110].

Na rys. 10.1a przedstawiono schemat bioreaktora, w którym membrana jest umieszczona w jego wnętrzu, natomiast na rys. 10.1b komora reaktora i urządzenie ultrafiltracyjne są przestrzennie rozdzielone. Wydaje się, że lepszym rozwiązaniem jest układ z membrana na zewnątrz reaktora ze względu na to, że reaktor jest bezciśnieniowy, łatwiejszy do sterylizacji oraz łatwiejszy jest dostęp do membran z możliwością wymiany podczas ruchu [11]. Problemami występującymi w tego rodzaju układach są: częściowa dezaktywacja enzymu oraz ujemne skutki zjawiska polaryzacji stężeniowej [110,111]. Pierwszy problem można rozwiazać przez świeżej porcji enzymu, drugi wprowadzenie natomiast przez odpowiedniej membrany oraz właściwych dobranie warunków hydrodynamicznych przepływu mieszaniny nad powierzchnią membrany.



Rys.10.1. Konstrukcja enzymatycznych reaktorów membranowych a – z membraną wewnątrz reaktora b – z urządzeniem ultrafiltracyjnym na zewnątrz reaktora Fig.10.1. Construction of enzymatic membrane reactors

a - membrane inside reactor

b - ultrafiltration device outside reactor

- 198 -

Z teoretycznego punktu widzenia [167] w warunkach równowagi bilans masy substratu w reaktorze przedstawia się następująco:

$$(S_{f} - S)/\tau = R(S, P)$$
 (93)

gdzie: $\tau = V/Q$ - stała czasowa reaktora,

Sf - stężenie substratu w strumieniu doprowadzanym,

V - objętość reaktora,

Q - objętościowa prędkość dopływu roztworu.

Łącząc równania (90) i (93) oraz wprowadzając stopień konwersji reakcji (X) jako:

$$X = (S_f - S)/S_f$$
(94)

otrzymujemy równanie kinetyczne w postaci:

$$X \cdot S_f + X \cdot K_m \cdot (1 - X) = R_{max} \cdot \tau$$
(95)

Uwzględniając natomiast bilans masowy substratu w reaktorze w warunkach równowagi masy mamy do czynienia z zależnością:

$$Q \cdot (S_f - S) - R \cdot V = V \cdot (dS/dt)$$
(96)

W warunkach gdy stężenie substratu jest stężeniem roztworu nasyconego, czyli R = R_{max} = K1·E, równanie (96) przyjmuje postać:

$$(S_{f} - S)/\tau - (dS/dt) = K_{1} + E^{-1}$$
 (97)

Zakładając wstępnie wykładniczą zależność spadku aktywności enzymu zgodnie z zależnością:

$$E = E_0 \cdot \exp(-K \cdot dt) \tag{98}$$

i rozwiązując równanie (97) otrzymamy:

$$S = S_{f} + R_{max}^{o} \cdot \frac{\exp(-t/\tau) - \exp(-K \cdot dt)}{(1/\tau) - K_{d}}$$
(99)

gdzie: t - czas reakcji,

Eo - początkowe stężenie enzymu,

R[®]_{max} – maksymalna szybkość reakcji w odniesieniu do początkowego stężenia enzymu E₀.

Następnym problemem, który musi być wzięty pod uwagę w modelowaniu enzymatycznych reaktorów membranowych, jest zjawisko polaryzacji stężeniowej. Nawet w reaktorze z idealnym wymieszaniem enzymu, całkowicie zatrzymywanego przez membranę, ulega on akumulacji na jej powierzchni. Zilustrowano to na rys. 10.2 [110,167].



Rys.10.2. Rozkład stężenia enzymu w reaktorze membranowym (oznaczenia jak w tekście) Fig.10.2. Enzyme concentration distribution in membrane reactor (signs in the text)

W warunkach równowagi bilans masowy enzymu w warstwie polaryzacyjnej opisuje równanie:

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{D} \mathbf{E} \cdot (\mathbf{d} \mathbf{E} / \mathbf{d} \mathbf{x}) = 0 \tag{100}$$

gdzie: J - szybkość filtracji,

Dr - współczynnik dyfuzji enzymu.

Po rozwiązaniu równania (100) otrzymyjemy zależność:

$$E_{x} = E_{b} \cdot \exp[(J/D_{E}) \cdot (\delta - x)], \quad \delta \le x \le 0$$
(101)

gdzie: Eb - stężenie enzymu w reaktorze,

δ - grubość warstwy polaryzacyjnej.

Z całkowitego bilansu masy enzymu w układzie reakcyjnym, który może być wyrażony przez równanie:

$$A \cdot L \cdot E_{o} = A \cdot \int_{0}^{\delta} E_{(x)} \cdot dx + A \cdot (L - \delta) \cdot E_{b}$$
(102)

można określić ułamkową aktywność enzymu jako:

$$\frac{E_b}{E_o} = \frac{1}{(1-\alpha) + \alpha \cdot [\exp(Pe) - 1]/Pc}$$
(103)

gdzie: $\alpha = \delta/L$

 $Pe = (J \cdot \delta)/De$ (zmodyfikowana liczba Pecleta)

Wartość Eb/Eo jest w dużym stopniu zależna od szybkości filtracji, która musi być utrzymana poniżej pewnej wartości krytycznej. Duże prędkości mieszania mogą minimalizować to zjawisko, zmniejszając grubość warstwy polaryzacyjnej kosztem częściowej dezaktywacji enzymu wywołanej naprężeniami ścinającymi.

Konkludując, enzymatyczne reaktory membranowe są obiecującymi urządzeniami do prowadzenia reakcji biochemicznych. Istnieje w tym przypadku możliwość prowadzenia reakcji przy użyciu biokatalizatorów tworzących jednorodne systemy reagentów, bez ograniczeń dyfuzyjnych i bez strat aktywności enzymu spowodowanych ich immobilizacją. Ponadto układy enzym-substrat są łatwo wymienialne, co umożliwia prowadzenie reakcji w układach wieloenzymowych [167].

Pierwsze badania nad membranowymi reaktorami enzymatycznymi zostały wykonane już na przełomie lat siedemdziesiątych przez Blatta i współpracowników [16]. Prowadzili oni proces proteolizy 1% serwatki, stosując jako biokatalizator α -chymotrypsynę. Enzym i substrat białkowy były zatrzymywane przez membranę, podczas gdy produkt przechodził przez nią.

Ciagle membranowe reaktory enzymatyczne znalazły zastosowanie również w reakcjach enzymatycznego scukrzania skrobi [40,56,122]. W konwencjonalnym procesie scukrzania skrobi enzym jest mieszany z roztworem substratu i po okresie 7-100 godzin produkty (glukoza lub dekstrany) są odzyskiwane metodą wyparkową ze stratą wszystkich enzymów. Stosując membranowe reaktory enzymatyczne należy tak dobrać własności membrany, by zatrzymywała enzym i nieprzereagowaną skrobię, a przepuszczała produkt. Na rys.10.3 przedstawiono wyniki hydrolizy skrobi za pomocą α -amylazy w układzie z membraną ultrafiltracyjną PM-10 (Amicon). W ciągu 12 dni prowadzenia procesu nie zaobserwowano straty aktywności enzymu. Przv zastosowaniu odpowiedniej membrany oraz kontrolowaniu stosunku stężenia enzymu do substratu możliwe jest frakcjonowanie dekstranów wg mas cząsteczkowych. Wiadomo bowiem, że produktami hydrolizy skrobi przy zastosowaniu α -amylazy jako katalizatora sa dekstrany różniące się masa cząsteczkowa (rys. 10.4) [131]. Powodzeniem zakończyły się również badania hydrolizy skrobi przy zastosowaniu glukoamylazy jako enzymu. Przy prowadzeniu procesu w membranowym reaktorze enzymatycznym wydajność glukozy, przypadająca na jednostkę objętości reaktora, masy białka enzymatycznego i jednostkę czasu, była znacznie wyższa w porównaniu do wydajności uzyskanej w reaktorze okresowym [131].

W niektórych krajach zachodnioeuropejskich i w USA wiele bardzo ważnych aminokwasów syntezuje się i rozdziela na izomery optyczne na skalę przemysłową poprzez reakcje enzymatyczne prowadzone przy użyciu membranowych reaktorów enzymatycznych [106].



1.2



skrobi katalizowanej α-amylazą w Rys. 10.3. Wyniki hydrolizy membranowym reaktorze enzymatycznym (temperatura 313 K, ciśnienie 1,05 MPa, pH = 10, stężenie enzymu 0,16 mg/cm³) V - objętość filtratu

V_o – początkowa objętość cieczy w fermentorze

Fig.10.3. Results of starch hydrolise catalised by α -amylase in membrane enzymatic reactor (temperature 313 K, pressure 1,05 MPa, pH = 10, enzyme concentration 0,16 mg/cm³) V - filtrate volume V_{0} - initial volume of liquid in the reactor

Można zatem stwierdzić, że zastosowanie membranowych reaktorów szybszą konwers je substratu do enzymatycznych pozwala na produktu, odzysk produktów o znacznie wyższym stopniu czystości, ponowne użycie białek enzymatycznych, dobrą kontrolę pH i temperatury oraz na zwiększenie wydajności procesu biochemicznego w porównaniu z układem okresowym.



- Rys.10.4. Chromatogram frakcji otrzymanych z enzymatycznego reaktora membranowego przy scukrzeniu skrobi za pomocą α-amylazy
- Fig.10.4. Chromatogram of fractions obtained from membrane enzymatic reactor and starch saccharification by α -amylase

10.1.2. Membranowe układy z unieruchomionym enzymem

Immobilizacja enzymów jest jedną z form ich modyfikacji. Polega ona na unieruchamianiu lub oddzielaniu cząsteczek enzymu w przestrzeni reaktora bez straty aktywności biokatalitycznej. Do tradycyjnych technik unieruchamiania enzymów zalicza się [110,167]:

przeprowadzenie w żel,

- adsorpcję na powierzchni nośnika polimerowego,
- kowalencyjne wiązanie z nośnikiem polimerowym,
- kopolimeryzację z nośnikiem białkowym,
- inkluzję w strukturze polimeru,
- zamykanie w określonej objętości bioreaktora.

Wiodącym krajem w rozwoju inżynierii enzymatycznej jest Japonia. Przeprowadzono tam próby unieruchamiania około 70 rodzaju białek enzymatycznych, z których jedynie 10 znalazło praktyczne zastosowanie [45]: pośród hydrolaz – α -amylaza, β -galaktozydaza, inwertaza, pepsyna, trypsyna, chymotrypsyna; wśród oksydoreduktaz – oksydaza glukozowa, katalaza oraz izomeraza glukozowa. Najczęściej spotykanymi nośnikami enzymów są włókna celulozowe, pochodne chityny, porowate kulki szklane, bentonit, żele poliakryloamidowe, polialkohole i inne [156,157]. Ograniczenie liczby unieruchomionych enzymów, które znalazły zastosowanie w praktyce, wynika z faktu, że stosowane do immobilizacji nośniki są drogie, a skuteczność proponowanych technik niska.

Wydaje się, że adaptacja układów membranowych do unieruchamiania enzymów i całych komórek jest obiecującą propozycją dla rozwoju inżynierii reaktorów biochemicznych. Enzymy unieruchomione na membranach czy zamknięte w ograniczonej przestrzeni przez membrany pracują w warunkach zbliżonych do warunków "in vivo". Ponadto membrany i układy membranowe są tanim suportem do immobilizacji enzymów. Inną korzyścią wynikającą z zastosowania takiego rozwiązania jest możliwość ciągłego usuwania produktów reakcji, co wpływa na zwiększenie wydajności procesu. Ponadto membranowe układy enzymatyczne pozwalają na zaprojektowanie zwartej i elastycznej aparatury, szczególnie użytecznej, gdy reakcja biochemiczna jest połączona z procesem rozdzielania.

Literatura podaje [167] kilka praktycznie stosowanych metod unieruchamiania enzymów w układach membranowych. Najważniejszymi z nich są:

reaktory membranowe z enzymem w formie żelu,

- 205 -

- reaktory z enzymem zamkniętym przez membranę w ograniczonej przestrzeni reaktora biochemicznego,
- ciągle reaktory przepływowe z enzymem przyłączonym do membrany za pomocą wiazań kowalencyjnych,
- reaktory zawierające enzym lub całe komórki unieruchomione w porowatej strukturze membrany (inkluzja w strukturę polimeru).

Obecnie inżynieria enzymatyczna do konstruowania membranowych reaktorów z unieruchomionym enzymem preferuje ultrafiltracyjne moduły z włókien kapilarnych [167].

10.1.2.1. Immobilizacja enzymu przez żelowanie na powierzchni membrany ultrafiltracyjnej

Interesującą techniką unieruchamiania enzymów na powierzchni membrany jest wykorzystanie zjawiska polaryzacji stężeniowej [31, 40,45,48,62,167,172]. Podczas ultrafiltracji roztworu enzymu z wykorzystaniem membrany, która go całkowicie zatrzymuje, na powierzchni membrany tworzy się warstwa polaryzacyjna enzymu o stężeniu większym niż jego stężenie w roztworze. Tworzenie się tej warstwy jest wynikiem szybkości dyfuzyjnego i konwekcyjnego transportu enzymu w kierunku membrany oraz w kierunku przeciwnym. Jeżeli stężenie enzymu w warstwie polaryzacyjnej przekroczy stężenie tworzenia się żelu, na powierzchni membrany powstaje warstwa żelowa o stałym stężeniu [32,62]. Membrana z warstwą enzymu w formie żelu może być wykorzystana w reaktorze enzymatycznym do prowadzenia reakcji biochemicznych (rys.10.5). Substrat jest wprowadzany w sposób ciągły do układu i przechodząc przez membranę ulega reakcji katalizowanej na warstwie enzymu w formie żelu. Ilość enzymu, którą należy wprowadzić do układu w celu uzyskania żelu, można określić znając stężenie żelowania enzymu. Bilans

masowy enzymu w reaktorze (rys.10.2) prowadzi do następującego równania różniczkowego:

$$D_{E} \cdot (d^{2}E/dx^{2}) + V \cdot (dE/dx) = 0$$
(104)

Uwzględniając następujące warunki:

x = 0, $D_{E} \cdot (dE/dx) + V \cdot E = 0$ (brak permeacji przez membranę)

i $E(x) \cdot A \cdot dx = N$ (ogólny bilans dla N moli enzymu wprowadzonego do reaktora)

oraz rozwiązując równanie (104) otrzymamy profil stężenia enzymu w rektorze bez mieszania:

$$E(x) = N \cdot V/A \cdot De \cdot exp(-u \cdot x/De)$$
(105)

Stężenie przy powierzchni membrany wyniesie (x=0):

$$E_{m} = N \cdot V / A \cdot D E \tag{106}$$

Równanie (106) może być zastosowane do obliczenia ilości enzymu niezbędnego do otrzymania warstwy żelowej na powierzchni membrany ($E_m = E_g$).

Unieruchamianie enzymów opisaną wyżej techniką jest atrakcyjne z kilku powodów. Prosta technika przygotowania żelu oraz brak fizycznego i chemicznego oddziaływania na enzym powodują, że sposób ten jest szczególnie odpowiedni dla enzymów łatwo ulegających dezaktywacji. Interesująca jest również możliwość prowadzenia reakcji wieloenzymatycznych na membranie zawierającej kilka warstw żelu różnych enzymów. Metoda ta ma jednak wiele niedogodności związanych głównie ze stabilnością warstwy żelowej. W układach membranowych (włókna kapilarne, rurowe) przepływający osiowo strumień cieczy na skutek działania sił ścinających może powodować częściowe lub nawet całkowite zerwanie unieruchomionej warstwy żelu. Znane są sposoby częściowego zapobiegania temu zjawisku, polegające na zwiększeniu mechanicznej wytrzymałości żelu. Dodanie do



Rys.10.5. Reaktor z enzymem unieruchomionym na powierzchni membrany w formie żelu
Fig.10.5. Reactor with immobilized enzyme on membrane surface in the gel form

roztworu enzymu (przed żelowaniem) wielkocząsteczkowych substancji obojętnych, zwiększa trwałość żelu. Inną metodą (kopolimeryzacjażelowanie) jest wstępna reakcja sieciowania enzymu za pomocą makrocząsteczek (np.albumina) lub cząsteczek mostkujących (np. aldehyd glutarowy), a następnie żelowanie na powierzchni membrany. Sposób ten wiąże się z częściową dezaktywacją enzymu, jednak wytrzymałość mechaniczna otrzymanego żelu jest znacznie wyższa. Wyższą wytrzymałość wykazują również żele enzymów umiejscowionych wewnątrz porów membrany, gdzie siły ścinające wywołane przez przepływający strumień cieczy są mniejsze.

10.1.2.2. Reaktory z enzymem umiejscowionym w określonym regionie przestrzeni układu membranowego

Tego rodzaju reaktory enzymatyczne wykazują pewne podobieństwo do membranowych reaktorów enzymatycznych, w których enzym cyrkuluje nad powierzchnią membrany. W opisanych reaktorach enzym jest nieruchomy i ograniczony w przestrzeni przez membranę, natomiast nie przeprowadza się rzeczywistej immobilizacji.

Do konstruowania tego rodzaju reaktorów stosuje się moduły z włókien kapilarnych do ultrafiltracji lub odwróconej osmozy w konfiguracji płaszczowo-rurkowej. Unieruchomienie enzymu może nastąpić w trzech różnych częściach reaktora [164,167]:

- wewnątrz kapilar lub pustych włókien po stronie warstwy naskórkowej,
- po zewnętrznej stronie wiązki włókien kapilarnych,
- wewnatrz porowatej struktury matrycy membrany asymetrycznej.

Ważną zaletą takich rozwiązań w porównaniu do innych technik immobilizowania jest eliminacja mechanicznej lub chemicznej dezaktywacji enzymu.

10.1.2.2.1. Reaktor z enzymem unieruchomionym wewnątrz rdzenia membran kapilarnych

W tej konfiguracji rdzeń pustych włókien lub kapilar membrany asymetrycznej jest wypełniony roztworem enzymu od strony warstwy naskórkowej. Obydwa końce pęku włókien lub kapilar po uszczelnieniu tworzą reaktor typu płaszczowo-rurkowego (rys.10.6) [167]. Roztwór substratu jest wprowadzany do komory (płaszcza) reaktora, jego cząsteczki dyfundują poprzez rdzeń włókna, reagują w obecności enzymu, a następnie dyfundują z powrotem do przestrzeni z roztworem. W reaktorze wyróżnić można cztery przestrzenie decydujące o transporcie masy i reaktywności układu (rys.10.6):

- wnętrze włókna, gdzie unieruchomiony jest enzym (region 1),

- warstwa naskorkowa oddzielająca enzym od roztworu reakcyjnego (region 2),
- porowata, gąbczasta (matryca) część membrany (region 3),
- komora reaktora, gdzie przepływa roztwór substratu (region 4).



b)



- Rys.10.6. Reaktor z enzymem unieruchomionym wewnątrz rdzenia membran kapilarnych
 - A reaktor
 - B przekrój poprzeczny włókna: 1 rdzeń włókna, 2 warstwa naskórkowa, 3 - matryca membrany, 4 - komora reaktora, 5 - enzym
- Fig.10.6. Reactor with immobilized enzyme within the lumen of capillary membranes

A - reactor

B - cross-section of fibre: 1 - lumen of fibre, 2 - skin layer, 3 - membrane matrix, 4 - reactor chamber, 5 - enzyme Analiza wymiarowa takiej konfiguracji reaktora z uwzględnieniem poszczególnych regionów przestrzeni daje trzy bezwymiarowe parametry [164], charakteryzujące się efektywną jego pracą:

 $Pe = K \cdot Q \cdot a^3 / d^2 \cdot D_4 - liczba Pecleta,$

Q = Km/Sf - bezwymiarowa stała Michaelisa,

 $\varphi = \lambda^2 \cdot Q$ - bezwymiarowa długość reaktora,

gdzie: λ - moduł Thielego,

K - stała szybkości reakcji enzymatycznej,

a - promień wewnętrzny włókna kapilarnego,

Q - prędkość przepływu,

d - grubość ścianki włókna kapilarnego,

Km - stała Michaelisa,

Sr - stężenie substratu,

D4 – współczynnik dyfuzji substratu w regionie 4.

Przedstawiony reaktor znalazł zastosowanie w przypadku następujących enzymów: ureazy, urikazy, dehydrogenazy alkoholowej i fosfatazy alkalicznej [167]. Zasadniczymi wymaganiami stawianymi reaktorom tego typu są: dostępność membran kapilarnych, przepuszczalnych dla substratów i produków reakcji biochemicznej, oraz dokładna kontrola przepływu cieczy wokół włókien kapilarnych. Jako korzyści wynikające z zastosowania takiego rozwiązania wymienia się łatwość unieruchamiania enzymu bez niebezpieczeństwa jego dezaktywacji oraz możliwość odzysku i ponownego użycia enzymu.

10.1.2.2.2. Rektor z enzymem umiejscowionym wewnątrz porów membrany asymetrycznej

Membrany asymetryczne w postaci włókiem kapilarnych są bardzo interesującym suportem do unieruchamiania enzymów. Struktura

-

gąbczasta membrany asymetrycznej zawiera 80-90% pustej przestrzeni o grubości około 75 μm z porami o średnicy 5-10 μm. Pory tej warstwy mogą zostać nasycone roztworem enzymu, tworząc membranowy reaktor enzymatyczny typu płaszczowo-rurkowego (rys.10.7A) [123, 167]. Pory warstwy naskórkowej muszą być na tyle małe, by mogły zatrzymać cząsteczki enzymu, a na tyle duże, by łatwo przepuszczały substraty i produkty reakcji enzymatycznej. Reaktor jest zasilany roztworem substratu do wnętrza włókien kapilarnych, tzn. odwrotnie niż w reaktorze opisanym w poprzednim rozdziale. Cząsteczki substratu dyfundują przez warstwę naskórkową do unieruchomionego enzymu, ulegają tam reakcji, po czym produkty dyfundują z powrotem do roztworu, a gdy są w stanie gazowym, opuszczają reaktor od strony zewnętrznej. W reaktorze wyróżnić można trzy obszary reakcyjne (rys.10.7B):

 wnętrze włókien lub kapilar, gdzie przepływają substraty i produkty reakcji (obszar 1),

warstwa naskórkowa, przez którą dyfundują reagenty (obszar 2),

 pory matrycy membrany zawierające unieruchomiony enzym i gdzie zachodzi reakcja biochemiczna (obszar 3).

Modelowanie matematyczne reaktora i analiza wymiarowa równań transportu masy oraz kinetyki reakcji prowadzi do uzyskania parametrów opisujących reaktor z punktu widzenia inżynierii chemicznej [123,164,167]:

moduł Thielego $\lambda^2 = R_{max} \cdot a^2 / K_m \cdot D;$ długość bezwymiarowaZ = X/L,bezwymiarowa stała Michaelisa $Q = K_m/S_f,$ parametr $\varphi = \lambda^2 Q,$

oraz następujące bezwymiarowe wielkości:

d/a, D1/D3 i D1/D2

gdzie: d - grubość ściany włókna kapilarnego.

Taka konfiguracja reaktora jest atrakcyjna, ponieważ substraty są oddzielone barierą fizyczną od roztworu enzymu przez bardzo cienką warstwę naskórkową, która sprowadza do minimum opór dyfuzyjny układu reakcyjnego. Jako pozostałe zalety takiego rozwiązania wymienia się: duży stosunek powierzchni membran do objętości reaktora, znaczną ilość enzymu przypadającą na jednostkę objętości reaktora oraz całkowite zabezpieczenie enzymu przed dezaktywacją powodowaną siłami ścinającymi.

Reaktor taki znalazł zastosowanie w reakcji hydrolizy laktozy za pomocą enzymu β -galaktozydazy.

10.1.2.3. Unieruchamianie enzymów metodą tworzenia wiązań kowalencyjnych

Jednym z często stosowanych sposobów unieruchamiania białek enzymatycznych jest ich międzycząsteczkowe sieciowanie za pomocą wiązań kowalencyjnych [156,157,167] z powierzchnią membran asymetrycznych (rys.10.8). Najpierw przeprowadzona zostaje adsorpcja enzymu na substancji makrocząsteczkowej (np.albuminie) w formie monowarstwy, a następnie układ taki jest unieruchamiany na powierzchni membrany przez międzycząsteczkowe sieciowanie najczęściej aldehydem glutarowym. Czasami stosuje się bardziej aktywne cząsteczki tworzące mostki międzycząsteczkowe, np. CNBr [167]. Mechanizm immobilizacji nie zawsze jest jednoznaczny. Jeżeli czynnikiem sprzęgającym jest aldehyd glutarowy, sądzi się, że immobilizacja jest wynikiem reakcji między grupami aminowymi enzymu a grupą aldehydową z utworzeniem zasady Schiffa. Takie wiązanie jest z reguły trwałe. Cząsteczka substancji wiążącej





- Rys.10.7. Schemat reaktora membranowego z enzymem unieruchomionym wewnątrz porów membrany
 - A schemat aparatury, B przekrój poprzeczny membrany
 - C przekrój wzdłuż włókna kapilarnego
 - 1 wnętrze włókna; 2 warstwa naskórkowa; 3 warstwa makroporowata nasycona enzymem;
 - S substrat P produkt
- Fig.10.7. Scheme of membrane reactor with immobilized enzyme inside membrane pores
 - A apparatus flow-sheet, B cross-section of membrane,
 - C cross-section along capillary fibre;
 - 1 fibre inside; 2 skin layer; 3 macroporous layer impregnated by enzyme
 - S substrate P product



Rys.10.8. Schemat reaktora membranowego z enzymem unieruchomionym metodą tworzenia wiązań kowalencyjnych A – schemat aparatury

B - membrana enzymatyczna (przekrój poprzeczny). Fig.10.8. Scheme of membrane reactor with enzyme immobilized by

- formation of covalent bonds method
 - A apparatus flow-sheet,
 - B enzymatic membrane (cross-section)
jest mała, co ułatwia penetrację reagentów w głąb białka enzymatycznego do jego miejsc aktywnych. Jeżeli w trakcie tworzenia wiązań kowalencyjnych miejsce aktywne enzymu ulega zablokowaniu, traci on swoją aktywność.

Jeżeli immobilizowany tym sposobem enzym nie traci aktywności, to membrana z nim Związana może być stosowana w ciągłych reaktorach przepływowych (rys.10.8A). Ten sposób dynamicznego tworzenia membran enzymatycznych był badany dla następujących enzymów: asparaginaza, araginaza, liganoina, transferaza glutationowa, katalaza, urikaza, allantoina, na włóknach kapilarnych z kuprofanu [167]. Asparaginaza i dehydrogenaza alkoholowa były unieruchamiane na membranach rurowych z nylonu, natomiast ureaza, dekstranaza i papaina na płaskich membranach celulozowych i polisulfonowych [167]. Teoretyczna analiza rurowych reaktorów membranowych, w których enzymy są kowalencyjnie związane z membrana, jest dostępna w literaturze [30,86].

Kowalencyjnie immobilizowane enzymy na membranach mają trzy zasadnicze zastosowania:

- elektrody membranowe do celów analitycznych,
- reakcje, w których substraty mają niższą masę cząsteczkową niż
 "cut-off" membrany,
- enzymatyczna konwersja makrocząsteczek do małocząsteczkowych związków mogących przechodzić przez membrany.

Enzymy wiązane kowalencyjnie z aktywną stroną włókien kapilarnych były również badane w zastosowaniach terapeutycznych [167]. W takich przypadkach stabilność i siła wiązań są szczególnie istotne. Układy tego rodzaju stosuje się między innymi do detoksyzacji krwi i usuwania argininy i asparaginy z krwi osób chorych na leukemię.

10.1.2.4. Immobilizacja biokatalizatorów przez zamykanie (inkluzję) wewnątrz struktury membrany

Większość opisanych wcześniej bioreaktorów z unieruchomionymi enzymami charakteryzuje się pewnymi wadami, które ograniczają ich wydajność. Na przykład w reaktorach, w których enzym jest unieruchomiony węwnątrz gąbczastej struktury membrany kapilarnej, transport substratów i produktów jest procesem dyfuzyjnym, a więc bardzo wolnym. Charakterystyka reaktora zależy jedynie od ilości i rodzaju enzymu oraz dynamiki przepływu cieczy wewnątrz włókna. Występują ponadto straty enzymu na skutek przechodzenia przez warstwę naskórkową membrany. Sieciowanie enzymu może z kolei wyeliminować wymienione straty enzymu, z drugiej jednak strony już w trakcie procesu immobilizacji następuje spadek aktywności enzymu. Przedstawione techniki nie nadają się ponadto do unieruchamiania całych komórek mikroorganizmów.

W ostatnich latach opanowano technikę formowania membran metodą rozdziału fazowego i powstała koncepcja immobilizowania biokatalizatorów przez wprowadzanie ich do struktury membran w trakcie formowania. Roztwór enzymu lub zawiesin mikroorganizmów dodaje się do roztworu błonotwórczego i z tej mieszaniny formuje się membranę. Otrzymane w ten sposób membrany enzymatyczne spełniają podwójną funkcję: biokatalizatora i separatora reagentów. Metoda ta jest ograniczona przez warunki, jakie towarzyszą formowaniu membran, a więc przez obecność niewodnych rozpuszczalników (dimetyloformamid, aceton i inne) oraz wysoką temperaturą występującą w trakcie modyfikacji termicznej membran do odwróconej osmozy.

Wydaje się, że do immobilizacji biokatalizatorów opisaną wyżej

metodą bardziej użyteczne będą komórki mikroorganizmów, które są źródłem wielu enzymów o znaczeniu przemysłowym. Ostatnio odkryto szereg mikroorganizmów (np.Sulfolobus Solfataricus) [45], które są odporne zarówno na wysoką temperaturę, jak i rozpuszczalniki organiczne. Enzymy w nich zawarte nie tracą aktywności biologicznej dzięki otoczce z błony komórkowej. Membrany z tymi komórkami były formowane w formie płaskiej z polisulfonu i octanu celulozy [46] oraz poliuretanu w formie pianki [47]. Membrany z unieruchomionymi komórkami wykazują aktywność biologiczną i stabilność w ciągu długiego okresu czasu. Stwierdzono ponadto [167], że immobilizowane tym sposobem biokatalizatory wykazują wyższą aktywność niż w roztworze jednorodnym. Efekt ten spowodowany jest prawdopodobnie przepuszczalnością błon komórkowych.

Drioli i współpracownicy [47] przedstawili wyniki badań immobilizacji odpornych pod względem chemicznym i termicznym termofilowych mikroorganizmów Caldariella acidophilia na płaskich membranach z polisulfonu, octanu celulozy i poliuretanu (rys.10.9) Mikroorganizm ten syntezuje enzym, β-galaktozydazę, który jest biokatalizatorem hydrolizy laktozy. Na rys.10.10 i 10.11 przedstawiono wyniki enzymatycznej hydrolizy laktozy przy użyciu tych membran, obrazujące zależność szybkości filtracji produktów hydrolizy oraz stopnia przemiany laktozy od czasu.

Rucka [130] przeprowadziła próby inkluzji enzymu lipazy wewnątrz struktury ultrafiltracyjnych membran z octanu celulozy i poli(chlorku winylu). Membrany były modyfikowane dodatkiem do roztworu błonotwórczego oliwy oraz amin. Charakteryzowały się one wysoką aktywnością rybonukleazową. Membrany z poli(chlorku winylu), których struktura zawiera duże puste przestrzenie w kształcie wydłużonej kropli (rys. 2.6), wydają się szczególnie przydatne do immobilizowania enzymów przez inkluzję wewnątrz porowatej struktury [20].



- ∝ MAKROCZĄSTECZKI
 - LAKTOZA
 - GLUKOZA
 - GALAKTOZA
- Rys.10.9. Schemat reaktora membranowego z enzymem zamkniętym wewnątrz struktury membrany
- 1 membrana z unieruchomionymi komórkami C.Acidophilia
 Fig.10.9. Membrane reactor scheme with enzyme immobilized inside membrane structure
 - 1 membrane with immobilized cells C. Acidophilia

10.2 FERMENTORY MEMBRANOWE

Połączenie fermentora z ultrafiltracyjnym modułem membranowym pozwala na ciągłą hodowlę kultur drobnoustrojów zastępując z powodzeniem fermentory okresowe i przyczyniając się równocześnie do zwiększenia wydajności układu [3,73,145].

Zasadę działania fermentora membranowego ilustruje rys. 10.12. Stały dopływ do fermentora świeżych składników odżywczych oraz możliwość usuwania toksycznych metabolitów zapewniają odpowiednie warunki ciągłej hodowli. W procesach fermentacji okresowej bardzo często wzrost komórek jest hamowany przez akumulację



- Rys.10.10. Zależność szybkości filtracji produktów reakcji hydrolizy laktozy od czasu w reaktorze membranowym (ciśnienie 0,2 MPa, temperatura 343 K, membrana z octanu celulozy z unieruchomionymi komórkami C.Acidophilia) Fig.10.10. Dependence of filtration rate of lactose hydrolise products on time in membrane reactor (pressure 0,2 MPa,
- temperature 343 K, cellulose acetate membrane with immobilized C.Acidophilia cells)

nadmiernej ilości bioproduktów (np.etanol, kwas mlekowy, antybiotyki) [40]. W wyniku usuwania produktów reakcję fermentacji można realizować przy stosunkowo wysokich gęstościach biomasy w roztworze fermentacyjnym oraz zwiększać produktywność fermentora.

Na rys. 10.13 i 10.14 [56,122] przedstawiono wyniki wytwarzania proteinaz (masa cząsteczkowa około 100 000) w czasie ciągłej kultywacji beztlenowego organizmu Clostridium histolyticum w fermentorze membranowym wyposażonym w membrany HFA-300 (Abcor) o "cut-off" wynoszącym 50 000. W fermentorze konwencjonalnym świeżą porcję substartu dodaje się po 12 h fermentacji, tj. w momencie, kiedy mikroorganizmy osiągają fazę stacjonarną (rys.10.13), a steżenie komórek w roztworze pohodowlanym nie zmiania się już i



- Rys.10.11. Zależność stopnia przemiany laktozy od czasu w membranowym reaktorze enzymatycznym (ciśnienie 0,2 MPa, temperatura 343 K, membrana z octanu celulozy z unieruchomionymi komórkami C.Acidophilia)
- Fig.10.11. Dependence of lactose conversion on time in membrane enzyme reactor (pressure 0,2 MPa, temperature 343 K, cellulose acetate membrane with immobilized C.Acidophilia cells)



Fig. 10.12. Scheme of membrane fermentor



- Rys.10.13. Porównanie szybkości kultywacji mikroorganizmów w fermentorze membranowym (1) i fermentorze szarżowym (2) (A-dozowanie substratu)
- Fig.10.13. Comparision of microorganism cultivation rate in continuous membrane fermentor (1) and batch fermentor (2) (A-substrate dosage)

wynosi 4 g suchych komórek na dm³. W układzie membranowym komórki rozmnażały się w dalszym ciągu osiągając końcowe stężenie ponad 10 g/dm³. Było więc ono przeszło dwukrotnie wyższe w porównaniu z fermentorem okresowym. Aktywność enzymatyczna wytworzonej proteinazy w fermentorze okresowym osiągnęła maksymalną wartość 180 jednostek enzymatycznych na 1 cm³ podłoża komórkowego i zaczęła gwałtownie maleć, podczas gdy w układzie membranowym wzrosła do 700 jednostek enzymatycznych. W ultrafiltracie nie zaobserwowano obecności białek aktywnych, a stosunek powstających enzymów na jednostek enzymatycznych na 1 mg suchej masy komórkowej, natomiast w układzie membranowym osiągnął wartość 70 jednostek.



Rys.10.14. Porównanie szybkości produkcji enzymów w ciągłym fermentorze membranowym (1) i fermentorze szarżowym (2) (A-dozowanie substratu)

Fig.10.14. Comparision of enzyme production rate in continuous membrane fermentor (1) and batch fermentor (2) (A-substrate dosage)

Przedstawione dane wyrażnie świadczą o tym, że w membranowym fermentorze ciągłym istnieją warunki do rozwoju komorek mikroorganizów.

Wydaje się, że podobne rozwiązania mogłyby znależć zastosowanie w wielu innych procesach fermentacji. Na rys. 10.15 przedstawiono schemat fermentora membranowego pracującego w układzie beztlenowym (anaerobowym) [45].

10.3. BIOMEMBRANOWE OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH

Uzyskane w Japonii korzystne wyniki [6] w badaniach pilotowych małej instalacji oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych zblokowaną metodą osadu czynnego i ultrafiltracji przypomniały



Rys.10.15. Schemat pilotowego fermentora membranowego pracującego w układzie anaerobowym (MARS)

1 - reaktor; 2 - zbiornik; 3 - moduł ultrafiltracyjny; 4 - pompa zasilająca; 5 - pompa sprężająca; 6 - kontrola pH; 7 - kontrola temperatury; 8 - pompa opróżniająca; 9 - miernik ilości gazu

Fig.10.15. Scheme of pilot membrane fermentor working in anaerobic system (MARS)

- 1 reactor; 2 tank; 3 ultrafiltration module;
- 4 feed pump; 5 pressure pump; 6 pH control;
- 7 temperature control; 8 evacuation pump;
- 9 gas-amount-meter

znaną z końca lat sześćdziesiątych koncepcję biomembranowego oczyszczania ścieków. Powrót do tej koncepcji w wersji oczyszczalni o wydajności kilkunastu m³ na dobę jest wynikiem poszukiwań zwartych systemów oczyszczania ścieków komunalnych, umożliwiajacych oczyszczanie u źródeł powstawania ścieków z odzyskiem jak największej ilości wody zdatnej do ponownego wykorzystania [24].

Schemat typowego układu biomembranowego przedstawiono na rys. 10.16, a na rys. 10.17 schemat konwencjonalnego układu do oczyszczania ścieków komunalnych metodą osadu czynnego oraz z wykorzystaniem ultrafiltracji. Reaktor biologiczny jest zblokowany z modułem ultrafiltracyjnym w taki sposób, że strumień odpływu





z komory napowietrzania w całości przechodzi przez ultrafiltracyjny układ membranowy. Mieszanina ścieków z osadem czynnym ulega w ten sposób zatężeniu, gdyż na zewnątrz odprowadzany jest filtrat całkowicie pozbawiony zawiesiny. Koncentrat ultrafiltracyjny powraca do komory napowietrzania, a jego część może cyrkulować w biologicznego. pominięciem reaktora Do reaktora obiequ z doprowadza się w sposób ciągły ścieki w ilości równej wydajności układu ultrafiltracyjnego. Z danych literaturowych wynika, że stężenie osadu w komorze napowietrzania można zwiększyć nawet do 50 kg sm/m³ [24,121,145], co umożliwia zmniejszenie pojemności komory. Obecność tak dużej ilości biomasy sprzyja adsorpcji sie wiec niebezpieczeństwo skladników ze ścieków; zmniejsza szybkiego powlekania membran. Ponieważ membrana zatrzymuje w układzie składniki ścieków ulegające trudniej biodegradacji, wymagany normalnie czas zatrzymania może zostać skrócony lub też zwiększona zostanie dla danej jednostki wydajność oczyszczania.

- 225 -

KONWENCJONALNY UKŁAD Z OSADEM CZYNNYM



UKŁAD OSAD CZYNNY – ULTRAFILTRACJA



Rys.10.17. Klasyczny układ do oczyszczania ścieków komulnalnych oraz metoda z wykorzystaniem ultrafiltracji RAS – osad czynny recyrkulujący w układzie WAS – nadmierny osad czynny Fig.10.17. Classical system of sewage treatment and method using ultrafiltration RAS – recirculation of activated sludge

WAS - waste activated sludge

W wyniku pełnego zatrzymania w układzie cząstek zawieszonych, adsorpcji małych cząsteczek przez biomasę i dużych czasów zatrzymania dla substancji refrakcyjnych następuje wyrażne obniżenie BZTs i ChZT w odprowadzanych z układu biomembranowego wodach. Ogólne zmniejszenie BZTs wynosi 95% przy całkowitym usunięciu zawiesiny [121]. Charakterystyczny dla metody biomembranowej jest brak lub znikome tworzenie się nadmiernego osadu czynnego [92,121]. Jako optymalne parametry pracy układu biomembranowego oczyszczania ścieków komunalnych podaje się:

- stężenie osadu w komorze napowietrzania 0,5-3 kg sm/m³
- stężenie tlenu w komorze napowietrzania 0,5-3 g/m³,
- temperatura w układzie ponad 300 K,
- membrany o "cut-off" 10-100 tys. i przepuszczalności wody ponad 7 $m^3/m^2 \cdot d$ przy ciśnieniu 0,2 MPa,
- prędkość liniowa przepływu ścieków z osadem czynnym nad powierzchnią membrany 0,5-3 m/s.

Koncepcja biomembranowego procesu oczyszczania ścieków opracowana i sprawdzona doświadczalnie w USA, została opatentowana w 1969 roku przez Budda i Okeya, a pionierem na polu jej wdrażania jest Dorr Oliver Inc. [145]. W inżynieryjnym rozwiązaniu procesu proponuje się różne schematy połączenia reaktora biologicznego z aparaturą ultrafiltracyjną, z różnymi sposobami recyrkulacji biomasy, wykorzystaniem energii kinetycznej zawracanej mieszaniny do intensyfikacji mieszania i natleniania zawartości reaktora.

W projektowanej instalacji biomembranowego oczyszczania ścieków komunalnych wydajność (wielkość) aparatu ultrafiltracyjnego jest narzucana przez ilość ścieków dostarczanych do oczyszczania. Doświadczalnie musi jednak zostać ustalona dla ścieków o znanej charakterystyce szybkość filtracji w warunakch optymalnej pracy zarówno reaktora, jak i membran. W każdym przypadku konieczny jest więc doświadczalny dobór wszystkich parametrów pracy reaktora biologicznego, co pozwoli na określenie niezbędnej jego wielkości.

Dla części ultrafiltracyjnej układu należy dobrać optymalną

- 227 -

wielkość strumienia mieszaniny w module, uwzględniając oprócz szybkości filtracji niebezpieczeństwo mechanicznego zniszczenia membrany i koszty energetyczne związane z pompowaniem cieczy. Optymalizacji wymaga także ciśnienie robocze w module membranowym, gdyż zbyt wysokie ciśnienie zwiększa polaryzację stężeniową, a zatem nakłady energetyczne.

Układ biomembranowy może być stosowany dla procesów aerobowych i anaerobowych, z reaktorami biologicznymi otwartymi i zamkniętymi Możliwe jest więc nie tylko oczyszczanie ścieków komunalnych, lecz i przemysłowych, np. po rozbudowaniu układu o zestaw do odzysku substancji wartościowych.

Powszechnie podkreślaną zaletą połączenia metody osadu czynnego z ultrafiltracją jest zwartość układu i możliwość pełnej automatyzacji. W przypadku instalacji projektowanych dla małych jednostek (budynki mieszkalne, szpitale, biurowce czy fabryki) istnieje więc możliwość ich pomieszczenia wewnątrz budynku.

Świadczą o tym m.in. doniesienia literaturowe z Japonii z wynikami dziesięciomiesięcznej ciągłej pracy instalacji pilotowej o wydajności 15,2 m³/d [6]. W pełni zautomatyzowana jednostka pracowała bez zakłóceń, oczyszczając mieszaninę ścieków bytowo-gospodarczych, przy obsłudze ograniczonej jedynie do kontroli parametrów pracy i jakości odbieranego filtratu. Z komory napowietrzania (objętość 4 m³) po wstępnym przesianiu (sito bębnowe 80 mesh) mieszanina cieczy i osadu czynnego pompowana była do urządzenia ultrafiltracyjnego z membranami typu JOPOR ("cut-off" 24 000). Liniowa prędkość mieszaniny nad membraną wynosiła 1,8 m/s, przy zastosowaniu oddzielnej pompy cyrkulującej dla mieszaniny. Do wytwarzania wymaganej różnicy ciśnień po obu stronach membrany użyto pompy próżniowej po stronie odbieranego filtratu, uzyskując przy próżni rzędu 13,5 kPa (wartość optymalna) prawie stałą szybkość filtracji 0,6 m³/m²·d, bez czyszczenia membran w całym okresie pracy. Przy dużych wahaniach w obciążeniu ścieków (gdy np. BZT zmieniało się w zakresie 20,7-421 g/m³, a utlenialność 24-333 g/m³) uzyskiwano filtrat o stałej wysokiej jakości (BZT<2 g/m³, utlenialność<10 g/m³); stopień zmniejszenia BZT przekraczał 99%, a utlenialności 93,5%. Mimo krótkiego czasu zatrzymania (około 6 godzin) zachodziła w wysokim stopniu nitryfikacja towarzysząca usunięciu BZT. W układzie nie powstawał nadmierny osad czynny; niewielkie ilości osadu

Tabela 10.1

Clube de ils	Unmion	Obciążenie	
(parametr)	wymiar	Ścieki	Filtrat
Zawiesina	g/m ³	236	0
BZT	g/m ³	134	1,2
Utlenialność	g/m ³	96,5	6,1
Węgiel organiczny	g/m ³	129	4,3
NH ₄ -N	g/m ³	19,8	4,2
Chlorki	g/m ³	148	75,2
Związki powierzchniowo czynne	g/m ³	11,1	0,17
Ekstrakt eterowy	g/m ³	70,8	2,7
Bakterie Coli	ilość/m ³	73·10 ⁴	0
Zawiesina w komorze napowietrzania	g/m ³	4300-27400	
Temperatura	°c	6-26	
Szybkość filtracji	m ³ /m ² ·d	0,57	

Wyniki pracy instalacji biomembranowej

pobierano jedynie do analiz. Średnie wartości obciążenia ścieków i powstającego filtratu przedstawiono w tabeli 10.1.

W celu zwiększenia efektywności oczyszczania ścieków komunalnych i uzyskania wody o dużej czystości proponuje się rozszerzenie metody biomembranowej o adsorpcję na węglu aktywnym. Węgiel aktywny może recyrkulować razem z biomasą poprzez moduły ultrafiltracyjne [56,121]. Jest on katalizatorem reakcji rozmnażania się drobnoustrojów w reaktorze; zmniejsza się więc czas zupełnego rozruchu biologicznego układu. Węgiel adsorbuje małe cząstki substancji organicznych trudno ulegających biodegradacji, szczególnie łatwo substancje wykazujące tendencję do powlekania membran. Zwiększa się więc rzeczywisty czas zatrzymania w układzie, a równocześnie membrany znacznie wolniej ulegają zanieczyszczeniu.

11. MEMBRANOWE ELEKTRODY ENZYMATYCZNE

Jednym z najważniejszych wymogów prawidłowego prowadzenia przemysłowych procesów biochemicznych jest możliwość łatwego, szybkiego i ciągłego pomiaru stężenia reagentów. Stosowane dotychczas metody wykrywania i pomiaru substancji biologicznych w złożonych mieszaninach są na ogół prymitywne, co w znacznym stopniu ogranicza rozwój wielu procesów biologicznych i biochemicznych w skali przemysłowej.

Praktyka oraz literatura światowa [100,104,105,168] potwierdziły decydującą rolę półprzepuszczalnych membran w rozwoju przyrządów i metod analitycznych substancji biologicznych.

Najprostszym, ale ważnym zastosowaniem membran w urządzeniach do monitoringu jest ich zastosowanie w celu zabezpieczenia elektrod potencjometrycznych do pomiaru pH, zawartości kationów i anionów oraz substancji gazowych (tlen i dwutlenek węgla). Membrany, przepuszczalne dla związków małocząsteczkowych ale zatrzymujące koloidy i makrocząsteczki, umieszcza się między roztworem analizowanym a powierzchnią elektrody. Membrana zabezpiecza elektrodę przed adsorpcją związków wielkocząsteczkowych, zmieniającą w wielu przypadkach elektrochemiczne właściwości elementu pomiarowego [104].

Najbardziej interesującym zastosowaniem membran w analizie jest ich wykorzystanie do produkcji tzw. elektrod enzymatycznych, w których membrana spełnia rolę podłoża do immobilizacji enzymu oraz bariery ograniczającej transport reagentów reakcji biochemicznej. Elektrody enzymatyczne charakteryzuje duża czułość i specyficzność w odniesieniu do substancji biochemicznych występujących w złożonych mieszaninach biologicznych; można je wykorzystywać do pomiarów ciągłych, jak i pojedynczych. Elektrody enzymatyczne stosuje się nie tylko do kontroli przemysłowych procesów biochemicznych, ale również do analizy organicznych składników krwi i innych płynów ustrojowych w miejsce stosowanych dotąd metod spektrofotometrycznych i optycznych [100]. Analiza elektrochemiczna z wykorzystaniem elektrod enzymatycznych może być stosowana w sposób bezpośredni z pominięciem etapu przygotowania próbki do analizy, co występuje w przypadku stosowania innych metod analitycznych.

Na rys. 11.1 przedstawiono zasadę działania elektrody enzymatycznej z membraną z immobilizowanym enzymem. Membrana, przepuszczająca zarówno substraty, jak i produkty reakcji enzymatycznej, jest umieszczona między roztworem analizowanym a roztworem wewnętrznym elektrody, który jest w bezpośrednim kontakcie ze standardową elektrodą potencjometryczną. Substrat dyfunduje do membrany, gdzie ulega reakcji enzymatycznej (hydroliza, utlenienie lub inny proces chemiczny). Produktem reakcji jest prosta cząsteczka chemiczna lub jon (np.wodorowy, amoniak), które można oznaczać metodą potencjometryczną lub amperometryczną. Produkty reakcji enzymatycznej po przejściu przez membranę będą gromadziły się w celi zawierającej roztwór wewnętrzny i po osiągnięciu stężenia równowagowego będą dyfundowały do elektrody z szybkością proporcjonalną do szybkości dyfuzji substratu do membrany. Jeżeli szybkość reakcji enzymatycznej nie jest ograniczona ilością enzymu, stężenie produktu w roztworze wewnętrznym jest określone stężeniem substratu w analizowanym roztworze, a sygnał potencjometryczny można kalibrować bezpośrednio W

jednostkach stężenia substratu. Teoretycznie można wykrywać i oznaczać stężenie każdej substancji, dla której istnieje enzym katalizujący reakcję powstawania produktu oznaczanego potencjometrycznie lub amperometrycznie.



o – substancja oznaczana

- ∆ *enzym*
- wielkocząsteczkowy fragment reakcji enzymatycznej
- jon określany potencjometrycznie

Rys.11.1. Ogólny schemat działania membranowej elektrody enzymatycznej Fig.11.1. General scheme of enzymatic membrane electrode

W zależności od rodzaju użytej elektrody potencjometrycznej membranowe elektrody enzymatyczne można podzielić na pośrednie i bezpośrednie [168]. Elektrody enzymatyczne pośrednie oparte są na systemie detekcji reagentów enzymatycznych przez specyficzne elektrody jonoselektywne. W elektrodach bezpośrednich stosuje się elektrody utleniająco-redukujące, a elektrony przechodzą między reagentem a elektrodą. Elektroda składa się z cienkiej warstwy enzymu, związanej bezpośrednio z elektrodą, oraz z półprzepuszczalnej membrany, której zadaniem jest ochrona enzymu oraz ograniczenie dostępu do elektrody składników przeszkadzających oznaczaniu. W zależności od właściwości katalitycznych enzymów, membranowe elektrody enzymatyczne dzieli się na trzy kategorie [100]:

a) elektrody oparte na oksydoreduktazach,

b) elektrody oparte na deaminazach,

c) elektrody oparte na dekarboksylazach.

W tabeli 11.1 [100,107, 168] zestawiono szereg membranowych elektrod enzymatycznych, które mogą być przydatne w laboratoriach przemysłowych, biochemicznych i klinicznych. Trzeba jednak podkreślić, że tylko niektóre zostały wprowadzone do powszechnego użytku i są dostępne w handlu.

11.1. ELEKTRODY BAZUJĄCE NA OKSYDOREDUKTAZACH

Zasadę działania tej grupy membranowych elektrod enzymatycznych najlepiej można opisać na podstawie elektrody służącej do pomiaru stężenia D-glukozy. Jest to pierwsza elektroda enzymatyczna, a została skonstruowana przez Upolike'a i Hicksa. Stanowi ją miniaturowy przetwornik składający się z warstwy enzymu osadzonego na żelu poliakrylonitrylowym. Oksydaza D-glukozy katalizuje reakcję: β -D-glukoza + 0 \longrightarrow D-glukono-1,5-lakton + H 0 a elektroda tlenowa mierzy szybkość wyczerpywania się tlenu w roztworze, która jest proporcjonalna do stężenia D-glukozy. Elektroda tlenowa jest otoczona membraną z octanu celulozy. Jeżeli elektroda umieszczona jest w roztworze biologicznym, zawierającym D-glukozę, to glukoza i tlen dyfundują do wnętrza układu żel-membrana z szybkością zależną od szybkości reakcji utleniania. Jeżeli ilość tlenu nie ogranicza szybkości reakcji, występuje liniowa zależność między szybkością obniżania się zawartości tlenu a stężeniem glukozy. Do monitoringu stosuje się

Tabela 11.1

Enzymatyczne elektrody membranowe

Substrat	Enzym	Elektroda
D-glukoza	oksydaza glukozy	tlenowa (p0 ₂)
D-glukoza	oksydaza glukozy	monitorowanie H ₂ O ₂
D-glukoza	oksydaza glukozy	hydrochinonowa
Sacharoza	β-D-fruktofuranozydaza i oksydaza glukozy	tlenowa (p0 ₂)
Mocznik	ureaza	elektroda pH elektroda na NH [*] elektroda na gazówy NH ₃
Alkohol	dehydrogenaza alkoholowa	monitorowanie H_0 2 2
Kwas mlekowy	dehydrogenaza mleczanowa	elektroda Pt
L-aminokwas	oksydaza L-aminokwasowa	elektroda na NH_4^*
D-aminokwas	oksydaza D-aminokwasowa	elektroda na gazowy NH ₃
Cholesterol	oksydaza cholesterolu	tlenowa (pO ₂)
Penicilina	penicilinaza	elektroda pH
Amigdalina	β -D-glukozydaza	elektroda na jon cyjankowy
Glutamina	glutaminaza	elektroda na NH_4^{+}
Tyrozyna	dekarboksylaza tyrozyny	elektroda na gazowy CO ₂
Fenylo— alanina	dekarboksylaza fenyloalaniny	elektroda na gazowy CO ₂

polarograficzne elektrody tlenowe. Elektrody tego rodzaju są łatwe w konstrukcji, tanie, i dlatego bardzo przydatne do określania zawartości glukozy w laboratoriach klinicznych i przemysłowych. Elektrody enzymatyczne oparte na tej zasadzie zostały wprowadzone na rynek przez firmę Yellow Springs Instruments Co. [100,168].

Odmianą elektrody enzymatycznej do pomiaru glukozy jest analizator przemysłowy wyprodukowany również przez firmę Yellow

Springs Instruments Co. [100,141,145]. Zasadę jej budowy przedstawiono na rys. 11.2. Elektroda ta składa się z cienkiej warstwy oksydazy glukozowej immobilizowanej na cząsteczkach żywicy umieszczonej między dwiema membranami, z których jedna jest przymocowana bezpośrednio do elektrody platynowej (czułej na nadtlenek wodoru). Analizowaną próbkę wprowadza się specjalnie kalibrowana mikrostrzykawką do komory z buforowanym roztworem wewnętrznym, w którym umieszczona jest elektroda. Glukoza dyfundując przez warstwę enzymu ulega utlenieniu do kwasu glukonowego, przy czym powstały nadtlenek wodoru oznaczany jest amperometrycznie. Przyrząd zawdzięcza swój sukces strukturze membran [168], które spełniają nie tylko rolę enzymu, ale również eliminują ujemny wpływ substancji przeszkadzających analizie. Membraną zewnętrzną jest membrana z poliwęglanu zawierająca pory o wielkości pozwalającej na przejście glukozy, tlenu i innych związków małocząsteczkowych, natomiast zatrzymujących komórki i związki wielkocząsteczkowe. Membrana wewnętrzna, wykonana z octanu celulozy, ma pory o znacznie mniejszych średnicach, zatrzymujących glukozę, kwas moczowy, kwas askorbinowy i większość substancji mogących zakłócić wynik oznaczenia, natomiast przepuszczających cząsteczki typu H₂O₂. Stosując tego rodzaju elektrodę należy uwzględnić możliwość utlenienia substancji małocząsteczkowych (substancje konserwujące krew, niektóre leki), i tym samym fałszowania wyników pomiarów.

Na podobnej zasadzie oparte jest działanie elektrody enzymatycznej do oznaczania alkoholu [39,100]. Polega ono na polarograficznym oznaczaniu nadtlenku wodoru wytwarzanego przy utlenieniu alkoholu przez oksydoreduktazę alkoholową. W przypadku - 237 -



Rys.11.2. Schemat budowy membranowej elektrody enzymatycznej do oznaczania glukozy

Fig.11.2. Scheme of enzymatic membrane electrode used for glucose determination

H_O_ jest utleniana anodowo. elektrody enzymatycznej Przez umieszczenie membrany enzymatycznej bardzo blisko lub na powierzchni anody platynowej, część H_კO_კ utleniana anodowo powoduje przepływ prądu polarograficznego, proporcjonalnego nie tylko do stężenia nadtlenku wodoru, lecz także do steżenia substratu. Na rys. 11.3 przedstawiono charakterystykę enzymatycznej elektrody do oznaczania alkoholi.



- Rys.11.3. Charakterystyka elektrody enzymatycznej z dehydrogenazą alkoholową
- Fig.11.3. Characteristic of enzymatic electrode with alcohol dehydrogenase

Williams i współpracownicy [165] opisali elektrodę enzymatyczną z oksydazą glukozową opartą na elektrodzie chinhydrynowej, w której chinon zastępuje tlen jako akceptor elektronów. Pomiar stężenia glukozy polega na monitorowaniu stopnia utlenienia hydrochinonu. Do oznaczania kwasu mlekowego [100] zastosowano natomiast układ polegający na utlenieniu układu żelazicyjankiem za pomocą dehydrogenazy mleczanowej lub cytrochromu B. W obu przypadkach elektrody składały się z elektrochemicznego czujnika (platyna), membrany enzymatycznej oraz membrany dialitycznej. Elektrodę glukozową stosowano do badania krwi, zaś mleczanową do badania płynów wewnątrzkomórkowych.

11.2. ELEKTRODY OPARTE NA ENZYMACH GRUPY DEAMINAZ

Elektrodę enzymatyczną do oznaczania mocznika opisali po raz pierwszy Guilbault i Montalvo [67]. Na rys. 11.4 przedstawiono przekrój tego rodzaju elektrody enzymatycznej. Podstawą jej działania jest reakcja hydrolizy mocznika przez enzym ureazę z wydzieleniem jonu NH^{*}:

 $CO(NH_2)_2 + H_2O + 2H^* \xrightarrow{\text{ureaza}} CO_2 + 2NH_4^*$

a podstawową jej częścią elektroda szklana selektywna na jon NH^{*}. Elektroda szklana (3), zawierająca elektrodę wyprowadzającą (1) i roztwór wewnętrzny (2), otoczona jest warstewką żelu (4) zawierającą enzym i zabezpieczona membraną celofanową lub z innego tworzywa. Przy zetknięciu z roztworem analizowanym w warstwie żelu przebiega reakcja enzymatyczna, a jony NH^{*}₄ wytworzone w ilości proporcjonalnej do zawartości mocznika dyfundują do



Rys.11.4. Przekrój membranowej elektrody enzymatycznej do oznaczania mocznika 1 – elektroda wyprowadzająca 2 – roztwór wewnętrzny 3 – elektroda szklana 4 – membrana z warstwą enzymu Fig.11.4. Cross-section of enzymatic membrane electrode used for urea determination 1 – output electrode 2 – inside solution 3 – glass electrode

4 - membrane with enzyme layer

elektrody jonoselektywnej, wywołując w niej zmianę potencjału. Elektroda mocznikowa charakteryzuje się wysoką stabilnością i dobrą specyficznością. Może być stosowana do pojedyńczych próbek, jak i do pracy ciągłej. Na rys. 11.5 przedstawiono charakterystykę elektrody enzymatycznej do oznaczania mocznika.

Niestety, tak skonstruowana elektroda jest nieodpowiednia do określania mocznika w płynach biologicznych, jak krew lub mocz, z uwagi na obecność innych jonów jednowartościowych (H^{*}, Na^{*}, K^{*}), które znacznie wpływają na wyniki pomiarów [168]. Problem ten można praktycznie całkowicie wyeliminować stosując do monitoringu elektrodę do oznaczania gazowego amoniaku [100,168]. W tego rodzaju elektrodzie mocznikowej warstwa enzymu jest oddzielona od elektrody szklanej membraną przepuszczającą gazowy NH₂. W buforze alkalicznym gazowy NH₃, uwolniony dzięki działaniu ureazy, dyfunduje przez membranę i zmienia potencjał elektrody. Pewną wadą tej elektrody jest fakt, że optymalne pH działania gazowej elektrody amoniakalnej nie pokrywa się z pH optymalnym dla aktywności ureazy.



Rys. 11.5. Charakterystyka elektrody enzymatycznej do oznaczania mocznika Fig. 11.5. Characteristic of enzymatic electrode used for urea determination

Podobne elektrody można stosować do określania zawartości aminokwasów, wykorzystując oksydazy aminokwasowe (D i L) [66, 100, 168] i glutaminy z enzymem glutaminazą [68,100]. Z uwagi na niekorzystny wpływ innych kationów na wyniki oznaczeń oraz brak dostatecznie wysokiej specyficzności, elektrody te nie są szeroko stosowane.

11.3. ELEKTRODY OPARTE NA ENZYMACH GRUPY DEKARBOKSYLAZ

Aminokwasy można również oznaczać za pomocą elektrod enzymatycznych z wykorzystaniem enzymów grupy dekarboksylaz oraz elektrody gazowej do potencjometrycznego określania dwutlenku węgla. W literaturze opisano elektrody do oznaczania tyrozyny i fenyloalaniny [13,100]. Na rys. 11.6 przedstawiono schemat takiej elektrody enzymatycznej, składającej się z elektrody szklanej i elektrody odniesienia chlorosrebrowej lub kalomelowej, zanurzonych w odpowiednim elektrolicie, oraz membrany przepuszczalnej dla dwutlenku węgla (oddzielającej elektrodę i elektrolit od badanej próbki). Dwutlenek węgla dyfundując przez membranę zmienia pH elektrolitu aż do osiągnięcia stanu równowagi. Potencjał elektrody szklanej jest wówczas proporcjonalny do stężenia gazu zarówno w elektrolicie, jak i w badanej próbce. Jeżeli na zewnetrznej powierzchni membrany znajduje się warstewka unieruchomionego enzymu, wówczas lokalne stężenie CO, jest ściśle związane ze stężeniem aminokwasu. Selektywność elektrody gazowej określania CO₂ jest bardzo wysoka z uwagi na role do półprzepuszczalnej membrany i dlatego selektywność membrany enzymatycznej zależy wyłącznie od specyficzności układu enzymatycznego. Uważa się, że dekarboksylazy są dla wielu aminokwasów bardziej specyficzne niż deaminazy lub oksydazy.

11.4. INNE KIERUNKI WYKORZYSTANIA MEMBRAN W ELEKTRODACH

BIOLOGICZNYCH

W ostatnich latach membranowe elektrody rozwijają się w wielu interesujących kierunkach. Jednym z nich jest konstrukcja membranowych elektrod enzymatycznych zawierających układy wieloenzymatyczne, struktury wewnątrzkomórkowe (np.mitochondria), całe komórki bakteryjne, jak również tkanki roślinne i zwierzęce [105, 126]. Drugi kierunek badań skupia się na konstruowaniu jonoselektywnych elektrod nietradycyjnych, opartych na efekcie pola,



- Rys.11.6. Schemat budowy membranowej elektrody enzymatycznej do oznaczania aminokwasów, opartej na enzymach typu dekarboksylaz
 - 1 elektroda szklana
 - 2 elektroda odniesienia
 - 3 roztwór wewnętrzny
 - 4 membrana z unieruchomionym enzymem
 - 5 docisk
- Fig.11.6. Scheme of enzymatic membrane electrode for aminoacids determination based on decarboxylase enzymes
 - 1 glass electrode
 - 2 reference electrode
 - 3 inside solution
 - 4 membrane with immobilized enzyme
 - 5 press

które modyfikuje się wprowadzając nadzwyczaj cienkie membrany zawierające enzym lub antyciało. Membrany tego rodzaju pozwalają na szybki i dokładny pomiar stężenia specyficznych substancji poprzez zmianę ich właściwości półprzewodzenia [105]. Jeszcze innym przykładem jest budowa urządzeń opartych na detekcji optycznej [105] z wykorzystaniem czujników spektrofotometrycznych z włókna optycznego. Urządzenia są wyposażone w membrany z immobilizowanymi ligandami fluoroscencyjnymi, które mogą być wymienione na substancje analizowane (np.glukozę).

Podobnym, ale znacznie prostszym rozwiązaniem jest wykorzystanie entalpii reakcji enzymatycznej do detekcji substancji biologicznych [104]. Pomiar polega na określeniu zmiany temperatury roztworu, która jest proporcjonalna do stężenia substratu. W takich kalorymetrycznych urządzeniach stosuje się immobilizowane enzymy na włóknach kapilarnych, przez które przepływa roztwór analizowany.

Do przemysłowej kontroli niektórych procesów biochemicznych stosuje się membranowe urządzenia do pomiaru ciśnień osmotycznych wywołanych przez białka lub inne makrocząsteczki. Ultrafiltracyjne membrany o wysokiej przepuszczalności hydraulicznej okazały się przydatne do szybkiego i dokładnego pomiaru ciśnienia osmotycznego, a osmometry zawierające takie membrany do pomiaru niskich ciśnień osmotycznych.

12. ZAKOŃCZENIE

Z przedstawionych rozważań i przytoczonych przykładów wynika, że membrany i procesy membranowe, szczególnie ultrafiltracja, wywierają i będą wywierały wpływ na szybko rozwijające się technologie wykorzystujące przerób biochemiczny. Początkowo wysiłki były kierowane na operacje wspomagające procesy biochemiczne, takie jak usuwanie komórek hodowlanych w formie produktu reakcji, klarowanie cieczy pofermentacyjnych oraz odzysk i oczyszczanie produktów rekcji biochemicznych, powstających w postaci złożonych i rozcieńczonych mieszanin ciekłych.

W miarę wprowadzania do praktyki przemysłowej nowych procesów biotechnologicznych, membrany stają się integralną częścią reaktorów i instalacji, ulepszając i zastępując technologie tradycyjne. Ostatnio inżynieria biochemiczna wprowadza membrany w celu zwiększenia wydajności konwencjonalnych procesów fermentacyjnych i enzymatycznych. Konstruowane są ciągłe fermentory, w których biokatalizator albo cyrkuluje między reaktorem a urządzeniem ultrafiltracyjnym albo jest immobilizowany w membranie lub na jej powierzchni. Układy takie pozwalają nie tylko na zwiększenie wydajności reakcji, ale na prowadzenie procesów w systemie ciągłym, jak również otrzymywanie produktu o odpowiedniej czystości i stężeniu.

Cechą systemów membrana-immobilizowany biokatalizator jest możliwość połączenia reakcji biochemicznej z procesem separacji, w rezultacie czego następuje uproszczenie konstrukcji aparatury i obniżenie kosztów. Usuwanie produktów ze środowiska reakcji przez membranę ma duże znaczenie dla prowadzenia procesów biochemicznych w warunkach termodynamicznie niekorzystnych, np. w reakcjach odwracalnych układów powodujących dezaktywację biokatalizatora itp.

Oprócz znanego wpływu systemów membranowych na przemysłowe procesy biochemiczne, duże możliwości ich wykorzystania są związane z medycyną sztucznych narządów i detoksyzacją krwi. Membrana w tym przypadku będzie nie tylko odgrywała rolę suportu do immobilizowania komórek i organizmów, ale również zabezpieczała je przed atakiem macierzystego systemu immunologicznego. Nowe koncepcje i badania naukowe idą w kierunku tzw. "inteligentnych" membran aktywnych biologicznie, które są maksymalnie zbliżone pod względem funkcji i budowy do membran biologicznych.

Jak więc widać, możliwości zastosowania procesu ultrafiltracji w biotechnologii są olbrzymie. Można również zauważyć, że badania nie idą obecnie w kierunku doskonalenia konwencjonalnych własności separacyjnych membrany, ale raczej poprawy ich mikrostruktury i funkcji chemicznych, szczególnie gdy mają być zastosowane w medycynie i biologii.

LITERATURA

- Adamczyk E., Leśniak W.: Oczyszczanie roztworów po fermentacji cytrynowej podłoży syntetycznych, Materiały seminaryjne: Problemy i tendencje rozwojowe produkcji kwasu cytrynowego, Stowarzyszenie Techników Cukrowników, Ocypel, 19 (1984).
- Altena F.W., Belfort G., Otis J., Fiessinger F., Rovel J.M., Nicoletti J.: Some commenta on the applicability of gas permeation methods to characterize porous membranes based on improved experimental accuracy and data handling, Desalination, <u>47</u>, 221 (1983).
- Anderson K.W., Grulke E., Gerhardt P.: Variable volume hollow fiber enzyme reactor with pulsative flow, Biotechnology, <u>2</u>, 891 (1984).
- Anderson J.L., Rouh R., Morales A.: Mechanism of formation of asymmetric ultra- and hyperfiltration membranes, J.Phys.Chem. <u>82</u>, 608 (1978).
- Apolinarski M., Kamiński J., Twardowski J.: Ocena ekonomicznej efektywności i niezawodności działania stacji odsalania wody metodą owróconej osmozy na potrzeby przemysłu elektronicznego, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, <u>54</u>, 1, 16 (1980).
- Arika M., Kobayashi H., Kihara H.: Storage stability of their mosetting resins, Desalination, <u>23</u>, 77 (1987).
- Bagdasarian A., Tiller F.M., Donovan J.: Foam separation of nonsurface-active anions from industrial wastes, Filtr. Separ., <u>9</u>, 455 (1972).

- Baker R.W.: Methods of fractionating polymers by ultrafiltration, J.Appl.Polym.Sci., <u>13</u>, 369 (1969).
- 9. Baker R.W., Alsop R.M., Vlachogiannis G.J.: Fractionation, purification and concentration of dextran solutions by UF, J.Membr.Sci., <u>20</u>, 79 (1984).
- Belfort G.: Synthetic Membrane Processes, Academic Press, Orlando (1984).
- Bell D.J., Davies R.J.: Cell harvesting of oleaginous yeast by cross-flow filtration, Biotechnol.Bioeng., 29, 117 (1987).
- Bemberis J., Neely K.: Membrane separate gases selectively, Chem.Eng.Progress, <u>82</u>, 11, 29 (1986).
- Bhatlacharyya D., Mc Carthy J.M., Grieves R.B.: Charged membrane ultrafiltration of inorganic ions and multi-salt systems, AIChE J., <u>20</u> (6), 1206 (1974).
- Bier M.: Membrane Processes in Industry and Biomedicine, Plenum Press, New York-London (1971).
- 15. Bieranbaum H.S., Isacson R.B., Druin M.R., Piovan S.C.: Microporous polymeric films, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., <u>13</u>, 2 (1974).
- Blatt W.F., Hudson B.G., Robinson S.M.: The application of selective ultrafiltration to protein chemistry, Anal.Biochem. 22, 1 (1968).
- Bodzek M.: Physicochemical characterization of ultrafiltration membranes, Polish J.Chem., <u>57</u>, 919 (1983).
- Bodzek M.: Ultrafiltracyjne membrany z poliakrylonitrylu,
 cz.I Otrzymywanie i struktura, Polimery, <u>29</u>, 63 (1984).
- Bodzek M.: Ultrafiltracyjne membrany z poli(chlorku winylu), Polimery, <u>30</u>, 391 (1985).

- 20 Bodzek M., Bohdziewicz J.: Acetylocelulozowe membrany do odwróconej osmozy i ultrafiltracji, Materiały II Ogólnopolskiej Sesji Naukowej: Postępy Inżynierii Bioreaktorowej, t.1, 240 (1985).
- 21. Bodzek M., Bohdziewicz J.: Raport Usuwanie amoniaku przy pomocy membran, Instytut Inżynierii i Technologii Wody, Ścieków i Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice (1986).
- 22. Bodzek M., Bohdziewicz J.: Raport Wydzielanie i oczyszczanie preparatu pektynolitycznego z odcieku po fermentacji cytrynowej metodą ultrafiltracji, Instytut Inżynierii i Technologii Wody, Ścieków i Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice (1989).
- 23. Bodzek M., Kominek O., Zieliński J.: Zastosowanie odwróconej osmozy i ultrafiltracji w technologii wody i ścieków, Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej, Seria: Wodociągi i Kanalizacja, nr 13, Arkady, Warszawa, 7 (1981).
- Bodzek M., Kominek O.: Ultrafiltracja ścieków komunalnych,
 Gaz, Woda i Technika Sanitarna, <u>57</u>, 248 (1983).
- Brandrup Y., Ymmergut E.H.: Polymer Handbook, Interscience, New York (1967).
- Brodkey R.S.: Membrane separation processes, AIChE J., <u>9</u>, 448 (1963).
- 27. Broens L., Altena F.W., Smolders C.A.: Membrane processes in the dairy industry: state of art, Desalination, <u>32</u>, 33 (1980).
- 28. Broens L., Bargeman D., Smolders C.A.: On the mechanism of formation of PPO ultrafiltration membranes, Proc.6th Intern. Symp.on Fresh Water from the Sea, <u>3</u>, 165 (1978).

- 29. Broens L., Koenhen D.M., Smolders C.A.: On the mechanism of formation of asymmetric ultra- and hiperfiltration membranes, Desalination, <u>22</u>, 205 (1977).
- Buting P.S., Laidler K.J.: Studies on desalination by reverse osmosis, Biotechnol.Bioeng., <u>16</u>, 119 (1974).
- Cabasso I.: Development of a new alloy membranes for water desalination, Polym.Sci.Technol., <u>13</u>, 57 (1980).
- 32. Capobiagoni G., Drioli E., Ragosta G.: Ultrafiltration process with enzyme-gel composite membranes, J.Solid-Phase Biochem., 2, 315 (1977).
- 33. Cayes Y.: A composite tubular assembly for reverse osmosis desalination, J.Chem.Educ., <u>43</u>, A 567 (1966).
- 34. Channabasappa K.C.: Reverse osmosis process for water reuse application, Desalination, <u>17</u>, 31 (1977).
- 35. Channabasappa K.C.: Reverse osmosis offers useful technique for desalting, Desalination <u>18</u>, 15 (1976).
- 36. Channabasappa K.C.: Status of sea water reverse osmosis membrane process technology, Proc.5th Intern.Symp.on Fresh Water from the Sea, <u>4</u>, 267 (1976).
- 37. Charm S.E., Lai C.I.: Comparision of ultrafiltration system for concentration of biologicals, Biotechn.Bioeng., <u>13</u>, 183 (1971).
- 38. Charm S.E., Wong B.L.: Enzyme inactivation with shearing, Biotechnol.Bioeng., <u>12</u>, 1103 (1970).
- Clark L.C.: Enzyme Engineering, Wiley Interscience, New York (1972).
- Cooney C.L.: Prospects for chemical and fuels production by fermentation, Science, <u>219</u>, 728 (1983).

- Cyperowicz A.S.: Enzymy podstawy chemii i technologii, WNT, Warszawa (1974).
- 42. Dalven P.J., Hildebrandt I.R., Shamir A., Lacetti A.J., Hodgins L.T., Gregor H.P.: Preparation and structures of the poly(vinyl chloride) membranes, J.Appl.Polym.Sci., <u>30</u>, 1113 (1985).
- 43. De Groot S.R., Mazur P.: Non-Equilibrium Thermodynamics, North. - Holland, Amsterdam (1962).
- 44. Dillman W.J., Miller J.F.: Adsorption of serum proteins on polymer membrane surfaces, J.Coll.Interface Sci., <u>44</u>, 221 (1973).
- 45. Drioli E.: Membrane enzimatiche e processi di membrana nelle biotechnologie, Estratto da L'Italia Agricola <u>121</u>, 3, 71 (1984).
- 46. Drioli E., Iorio G., De Rosa M., Gambacorta A., Nicolaus B.: High-temperature immobilized-cell ultrafiltration reactors, J.Membr.Sci., <u>11</u>, 365 (1982).
- 47. Drioli E., Iorio G., Santoro R., De Rosa M., Gambacorta A., Nicolaus B.: Whole cell immobilization in polyurethane structural foam, J.Mol.Catalysis, <u>14</u>, 247 (1982).
- 48. Drioli E., Scardi V.: Characteristics of porous cellulose acetate membranes for the separation of some inorganic salts in aqueous solution, J.Membr.Sci., <u>1</u>, 237 (1976).
- 49. Dunnill P.: Biosafety in the large-scale isolation of intercellular microbial enzymes, Process Biochem., <u>18</u>, 5, 9 (1983).
- Dytnierskij J.I.: Obratnyj osmos i ultrafiltracja, Izd. Chimia, Moskwa (1978).

- Dytnierskij J.I.: Baromembrannyje procesy, Izd.Chimia, Moskwa (1986).
- 52. Fane A.G.: The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes J.Membr.Sci., <u>20</u>, 249 (1984).
- 53. Fane A.G., Fell C.J.D., Wiley A., Mc Donogh R.: Concentration polarization, mass transfer and fluid dynamics in membrane systems, Paper presented on Summer School on Engineering Aspects of Membrane Processes, Aarhus, Denmark (1986).
- 54. Fang H.P., Chian S.: Formalized poly(vinyl alcohol) membranes for reverse osmosis, J.Appl.Polym.Sci., <u>20</u>, 303 (1976).
- 55. Flerow G.N.: Synthesis of superheavy elements and use of nuclear-physics methods in related areas, Wiestnik AN SSSR, <u>4</u>, 35 (1984).
- 56. Flinn J.E.: Membrane Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- 57. Flory P.J.: Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, New York (1953).
- 58. Fane A.G., Fell C.J.D., Waters A.G.: The relationship between membrane surface pore characteristics and flux for ultrafiltration membranes, J.Membr.Sci., <u>9</u>, 245 (1981).
- 59. Fromer M.A., Matz R., Rosenthal U.: Inhibiting efforscence in portlant cement, Ind.Eng.Prod.Res.Develop., <u>10</u>, 193 (1971)
- Galas E.: Enzymy w przemyśle spożywczym, Wiadomości Chemiczne, <u>39</u>, 11 (1984).
- Goldsmith R.L.: Analytical applications of the peroxidase, glucose, and xanthine oxidase systems, Ind.Eng.Chem.Fundamentals, <u>10</u>, 113 (1971).
- 62. Greco G. Jr., Alfani F., Iorio G., Cantarella M., Formisano A., Granfreda L., Palescandlo R., Scardi V.: Dialyzer effects on convective solute transport, Biotechnol.Bioeng., <u>21</u>, 1421 (1979).
- Green G., Belford G.: Overview of theories for water and solute transport in UF/RO membranes, Desalination, <u>35</u>, 129 (1980).
- 64. Grober H., Erk S., Grigull U.: Fundamentals of Heat Transfer, Mc Graw-Hill, New York (1961).
- 65. Grzesiak E., Pietkiewicz J.: Preparat pektynolityczny z odcieku po fermentacji cytrynowej, Materiały seminaryjne: Problemy i tendencje rozwojowe produkcji kwasu cytrynowego, Stowarzyszenie Techników Cukrowników, Ocypel, 30 (1984).
- 66. Guilbault G., Hrabankowa E.: Cathodic stripping voltammetry of lead, Anal.Chem., <u>42</u>, 1779 (1970).
- 67. Guilbault G., Montalvo J.: Use of ion selective electrodes in enzymic analysis. Cation electrodes for deaminase enzyme system, J.Am.Soc., <u>91</u>, 2164 (1969).
- 68. Guilbault G., Shu F.R.: Enzymic methods of analysis analytical uses of enzymes, Anal.Chem.Acta, <u>56</u>, 333 (1971).
- 69. Hanus J., Pasek A., Skachora H., Kucera J.: Semipermeable Membranes, Proc.of Section D, 2nd Congress APLICHEM'76, Bratysława, Czecho-Słowacja, 237 (1976).
- Harriot P., Hamilton R.M.: Description of mass transfer at phase boundary surfaces, Chem.Eng.Sci., <u>20</u>, 1073 (1965).
- 71. Henry J.D.: Recent Developments in Separation Science, Vol.2, CRC Press, Cleveland (1972).

- 72. Hildebrand J.H., Scott R.L.: The Solubility of Nonelectrolities, Dover, New York (1949).
- 73. Hoffman H., Kuhlmann W., Meyer H.D., Schugerl K.: Transport of organic acids through perfluorosulfonate polymeric membranes, J.Membr.Sci., <u>22</u>, 235 (1985).
- 74. Johnson J.S., Kraus K.A., Fleming S.M.: Membrane for elimination of salts from solution, Desalination, <u>5</u>, 359 (1968).
- 75. Jonston C.J.: Mechanism of formation of asymmetric membranes used in reverse osmosis, Polymer, <u>19</u>, 228 (1978).
- 76. Katchalsky A., Curran P.F.: Non-Equilbrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ.Press, Cambridge (1967).
- 77. Kaup E.C.: Design factors in reverse osmosis, Chem.Eng., <u>80</u>, 646 (1973).
- 78. Kedem O., Katchalsky A.: Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to nonelectrolytes, Biochim.Biophys.Acta, <u>27</u>, 229 (1958).
- 79. Kesting R.E.: Synthetic Polymeric Membranes, Mc Graw-Hill, New York (1971).
- Kesting R.E.: Manufacture of polyester membranes using polymer adjuvant and phase transformations, J.Appl.Polym.Sci. <u>17</u>, 1771 (1973).
- 81. Kesting R.E.: Dry-RO membranes of the anionic cellulose triesters for desalination in the process of reverse osmosis, Pure Appl.Chem., <u>50</u>, 633 (1978).
- Klein W.: Vinyl chloride polymers, Filtr.Separ., <u>19</u>, 130 (1982).
- Klinkowsky P.R.: Ultrafiltration: an emerging unit operation, Chem.Eng., <u>85</u>, 165 (1978).

- 84. Kluszczyk H.: Raport Próby zastosowania ultrafiltracji do zagęszczania i oczyszczania enzymów pektynolitycznych przy zastosowaniu aparatury firmy PCI, Stacja Doświadczalna przy Zakłdach "Pektowin", Jasło (1972).
- 85. Kenz Z., Van't Riet K.: Ultrafiltration processes in biotechnology, Proc.of the 5th Yugoslaw-Austrian-Italian Chemical Engineering Conference, Portoraz, Jugosławia, 194 (1986).
- 86. Kobayashi T., Laider K.J.: Boundary-layer effects in reverse osmosis, Biotechnol.Bioeng., <u>16</u>, 99 (1974).
- 87. Koenhen D.M., Mulder M.H., Smolders C.A.: New cation-exchange membranes for hyperfiltration processes, J.Appl.Polym.Sci., <u>21</u>, 199 (1977).
- 88. Kołtuniewicz A., Noworyta A.: Ultrafiltracyjne frakcjonowanie białek, Materiały III Ogólnopolskiej Sesji Naukowej: Postępy Inżynierii Bioreaktorowej, Łódż, 119 (1987).
- Kraus K.A., Shor A.J., Jonhson J.S.: Filtration of organic solutes by dynamically formed membranes, Desalination, <u>2</u>, 243 (1967).
- 90. Kriwobok S.M., Wołgin W.D., Sinjak J.E., Kanarskij A.W., Smirnow D.W.: Obiezarażiwanie wody z pomoszczju mikrofiltracyonnych membran, Chimija i Tiechn.Wody, <u>8</u>, 4, 83 (1986).
- 91. Kroner K.H., Schütte H., Hustedt H., Kula M.R.: Cross-flow filtration in the downstream processing of enzymes, Process Biochem., <u>19</u>, 4, 67 (1984).
- 92. Lacey R.E., Loeb S.: Industrial Processing with Membranes, Wiley Interscience, New York (1972).

- 93. Lakahiminarayanaiah N.: Transport phenomena in artifical membranes, Chem.Revs, <u>65</u>, 491 (1965).
- 94. Lee M.S., Billigheimer P.J.: Membranes in downstream processing, The Chemical Engineer, <u>4</u>, 48 (1985).
- 95. Lonsdale H.K.: Continuous ultrafiltration of solutions containing dispersed gel-forming constituents or macromolecules, Desalination, <u>13</u>, 317 (1973).
- 96. Lonsdale H.K.: High flow porous membranes for separating water from saline solutions, Desalination, <u>14</u>, 394 (1974).
- 97. Lonsdale H.K., Podall H.E.: Reverse Osmosis Membrane Research, Plenum Press, New York-London (1972).
- 98. Madsen R.F.: Hyperfiltration and Ultrafiltration in Plateand-Frame Systems, Elsevier, Amsterdam (1977).
- 99. Mc Donogh R.M., Fell C.D.J., Fane A.G.: Surface charge and permeability in the UF of non-flocculating colloids, J.Membr. Sci., <u>21</u>, 285 (1984).
- 100. Meares P.: Membrane Separation Processes, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam (1976).
- 101. Merin U., Cheryan M.: A study of the mechanism of fouling of ultrafiltration membranes, J.Appl.Polym.Sci., <u>25</u>, 2139 (1980)
- 102. Merten U.: Desalination by Reverse Osmosis, The MIT Press, Cambridge (1966).
- 103. Michaels A.S.: New separation technique for the CPI, Chem. Eng.Progress, <u>64</u>, 12, 31 (1968).
- 104. Michaels A.S.: Practical aspects in the development of polymer matrixs for ultrafiltration, Desalination, <u>35</u>, 329 (1980).

- 105. Michaels A.S., Matson S.L.: Use of isotropic porous-wall polymeric membrane hollow-fibers for culture of microbes and other living cells, Desalination, <u>53</u>, 231 (1985).
- 106. Michaels A.S., Strathmann H.: Microporous ion exchange membrane, J.Membr.Sci., <u>15</u>, 118 (1983).
- 107. Moody G.J., Thomas J.D.R.: Ion selective electrode from liquid ion exchange membranes trapped in poly(vinyl chloride) Analyst, <u>100</u>, 609 (1975).
- 108. Nakao S., Nomura T., Kimura S.: Characteristics of macromoleculargel layer formed on ultrafiltration tubular membrane, AIChE J., <u>25</u>, 615 (1979).
- 109. Neogi P.: Spreading kinetics of a drop on a rough solid surface, AIChE J., <u>29</u>, 402 (1983).
- 110. Noworyta A.: Enzymatic membrane reactor, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej i Urządzeń Cieplnych Politechniki Wrocławskiej, nr 46, 245 (1986).
- 111. Noworyta A.: Charakterystyka enzymatycznego bioreaktora membranowego, Materiały III Ogólnokrajowej Sesji Naukowej: Postępy Inżynierii Bioreaktorowej, Łódź, 54 (1987).
- 112. Noworyta A., Mielczarek M., Kołtuniewicz A., Stankiewicz Z.: Wpływ parametrów procesowych na membranowy rozdział produktów, Materiały III Ogólnokrajowej Sesji Naukowej: Postępy Inżynierii Bioreaktorowej, Łódź, 135 (1987).
- 113. Ortienberg E.S., Stołypin O.S., Timkowska A.F., Prokopowicz A.W., Dikowa U.F.: Issledowanije ultrafiltracyonnogo mietoda oczistki amylolityczeskich rostworow, Chim.-Farm.-Żurnał, 19, 78 (1985).

- 114. O'Sullivan T.J., Epstein A.C., Korchin S.R., Beaton N.C.: Applications of ultrafiltration in biotechnology, Chem.Eng., Progress, <u>80</u>, 1, 68 (1984).
- 115. Pasek A.: Izolace technickych enzymu ultrafiltraci, Chemicke listy, <u>75</u>, 856 (1981).
- 116. Patent PRL 88875, Sposób wytwarzania anizotropowej membrany do ultrafiltracji (1977).
- 117. Patent PRL 103246, Sposób otrzymywania enzymów pektynolitycznych przy produkcji kwasu cytrynowego (1979).
- 118. Patent PRL 131813, Sposób jednoczesnego otrzymywania preparatu enzymatycznego oraz kwasu cytynowego (1986).
- 119. Pepper C.: Membrane ultrafiltration. Useful adjunct for fermentative and enzymatic processing of foods, Water Treatment J., <u>13</u>, 779 (1973).
- 120. Porter M.C.: Membrane ultrafiltration. Application in processing regetal foods and beverages, Ind.Eng.Chem.Prod. Res.Develop., <u>11</u>, 234 (1972).
- 121. Porter M.C.: Membrane ultrafiltration for pollution abatement and by-product recovery, AIChE Symp.Ser., <u>69</u>, 129, 100 (1973).
- 122. Porter M.C., Michaels A.C.: Application of membrane ultrafiltration to food processing, Chemical Technology, <u>1</u>, 56 (1972).
- 123. Prenosil I.E., Hediger T.: Scale-up of membrane fixed enzyme reactors: Modelling and experiments, Desalination, <u>53</u>, 265 (1985).
- 124. Push W.: Membrane potential of asymmetric cellulose acetate membranes, Ber.Bunsenges Phys.Chem., <u>81</u>, 269 (1977).

- 125. Quirk A.V., Woodrow J.R.: Immobilization of enzymes in porous supports; effects of support-enzyme solution contacting, Biotechnol.Letters, <u>5</u>, 277 (1983).
- 126. Rechnitz G.A.: The extracytoplasmic enzymes of yeast. Glutaraldehyde- fixation of yeast cells, Kinetica Anal.Chem., 54, 1194 (1982).
- 127. Reid C.E., Adlam C.J.: Cyclopeptides extracted from bacterial cells, J.Appl.Bacteriology, <u>41</u>, 321 (1976).
- 128. Reinhanian H., Robertson C.R., Michaels A.S.: The mechanism of formation of microporous membranes produced by immersion precipitation, J.Membr.Sci., <u>16</u>, 237 (1983).
- 129. Riley R.L., Case D.A., Lleyd A.L., Milstead C.E., Tagami M.: Gas separation membranes, Desalination, <u>36</u>, 207 (1981).
- 130. Rucka M.: Raport Opracowanie metody immobilizacji lipazy w membranie ultrafiltracyjnej, Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej, Politechnika Wrocławska (1987).
- 131. Sasserod S.: Membranfiltration in der Biotechnologie, Chem.-Anlagen-Vanfaren, <u>4</u>, 99 (1984).
- 132. Schell W.J.: Membrane ultrafiltration: emerging alternative in liquid waste treatment, Water and Sewage Works, <u>126</u>, 88 (1979).
- 133. Shen J.J.S., Probstein R.F.: On the prediction of limiting flux in laminar ultrafiltration of macromolecular solutions, Ind.Chem.Fundamentals, <u>16</u>, 459 (1977).
- 134. Sherwood R.K., Brian P.L.T., Fischer R.E., Dressler L.: Polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection, Ind.Eng.Chem.Fundamentals 4, 113 (1965).

- 135. Smith J.L., Winnick J.: Film-penetration models for mass transfer, AIChE J., <u>13</u>,6, 1207 (1967).
- 136. Smolders C.A.: Morphology of skinned membranes, a rationale from phase separation phenomena, Polym.Sci.Technol.,<u>13</u>, 161 (1980).
- 137. So M.T., Eirich R.R., Strathmann H., Baker R.W.: Control of concentration polarization in reverse osmosis desalination of water, Polymer Letters, <u>11</u>, 201 (1973).
- 138. Sourirajan S.: Reverse Osmosis, Logos Press, London-New York (1970).
- 139. Sourirajan S.: Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, National Research Council, Canada, Ottawa (1977).
- 140. Sourirajan S., Matsuura T.: Reverse Osmosis and Ultrafiltration. Process Principles, National Research Council, Canada, Ottawa (1985).
- 141. Spencer W.W., Sylvester D.., Nelson G.H.: Biological effects of some pollutants in welding fumes, Clin.Chem., <u>24</u>, 386 (1984).
- 142. Spiegler K.S., Kedem O.: Principles of desalination, Desalination, 1, 311 (1966).
- 143. Stachowicz K., Jędrychowska B., Krakowiak A., Kłosińska--Rycerska B., Sawicka R., Skiba J., Zakrzewski A.: Zastosowanie ultrafiltracji do zagęszczania i oczyszczania roztworów enzymatycznych, Prace Instytutów i Laboratoriów Badawczych Przemysłu Spożywczego, <u>25</u>, 321 (1975).
- 144. Stannett V.T., Koros W.J., Paul D.R., Lonsdale H.K., Baker R.W.: Some unsolved problems concerned with radiation grafting to natural and synthetic polymers, Advances in

Polymer Science, 32, 92 (1977).

- 145. Stavenger P.L.: Putting semipermeable membranes to work, Chem.Eng.Progress, <u>67</u>, 3, 30 (1971).
- 146. Stelmaszek J.: The influence of the porous sublayer on the salt rejection and reflection coefficient of asymmetric CA membranes, Wiad.Chem., <u>35</u>, 201 (1981).
- 147. Strathmann H.: Membrane separation processes in advanced waste water treatment, Pure Appl.Chem., <u>46</u>,213 (1976).
- 148. Strathmann H.: Design factors in reverse osmosis, Chemie Technik, 7, 333 (1978).
- 149. Strathmann H.: Membrane separation processes, J.Membr.Sci., <u>9</u>, 121 (1981).
- 150. Strathmann H.: Effluent free regeneration of a lead charged ion exchange resin by electrodialysis, Chemie Technik, <u>11</u>, 813 (1982).
- 151. Strathmann H., Kock K., : The formation mechanism of phase inverse membranes, Desalination, <u>21</u>, 241 (1977).
- 152. Strathmann H., Kock K., Amar P.: Asymmetric polyimide membranes, Desalination, <u>16</u>, 179 (1975).
- 153. Strathmann H., Scheible P: Material separation by pressure filtration with semipereable membranes, Kolloid.Z.u.Z.Polymere, <u>246</u>, 669 (1971).
- 154. Sudak R.G.: Waste water renovation by sewage ultrafiltration, Desalination, <u>22</u>, 235 (1977).
- 155. Suki A., Fane A.G., Fell C.J.D.: Flux decline in protein ultrafiltration, J.Membr.Sci., <u>21</u>, 269 (1984).
- 156. Szewczuk A.: Methods for preparation of insoluble enzymes, Wiad.Chem., <u>27</u>, 289 (1973).

- 157. Szewczuk A., Rapak A.: Enzyme immunassay of biologically active substances and its application, Wiad.Chem., <u>39</u>, 31 (1985).
- 158. Tanny G.B.: Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of monohydric and polyhydric alkohols in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes, J.Appl. Polym.Sci., <u>18</u>, 2149 (1976).
- 159. Tanny G.B., D'Agostino R., Isilf M.: Membrane microfiltration as a pretreatment for sea water reverse osmosis, Proc. 7th Intern.Symp.on Fresh Water from the Sea, 2, 307 (1980).
- 160. Tanny G.B., Hauk O.: Predicting flux decline of RO membranes, Sep.Sci.Technol., <u>15</u>, 317 (1980).
- 161. Torłop B., Rączko W.: Oczyszczanie płynu pofermentacyjnego po fermentacji cytrynowej, Postępy Inżynierii Bioreaktorowej, Materiały III Ogólnokrajowej Sesji Naukowej, Łódź, 208 (1987)
- 162. Trägardh G.: Use of membrane technology in biotechnology and food industry, Paper presented at Summer School on Engineering Aspects of Membrane Processes, Aarhus, Denmark (1986).
- 163. Tutunijan R.S., Reti A.R.: Molecular fractionation by staged ultrafiltration, AIChE Symp.Ser., <u>74</u>, 178, 210 (1978).
- 164. Waterland L.R., Michaels A.S., Robertson G.R.: Theoretical model for enzymatic catalysis using asymmetric fiber membranes, AIChE J., <u>20</u>, 50 (1974).
- 165. Williams D.L., Doig A.R., Korosi A.: Liquid hemicellulose and cane mollasses as carbohydrate sources in urea-containing diets of sheep, Anal.Chem., <u>47</u>, 118 (1970).
- 166. Winnicki T.: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska, Arkady, Warszawa (1978).

- 167. Winnicki T., Mika A.: Membrane Phenomena and Processes, Lectures of 1st International School on Artifical Membranes in Poland, Politechnika Wrocławska, Wrocław (1986).
- 168. Wiseman E.: Handbook of Enzyme Biotechnology, Ellis Horwood Limited, New York (1985).
- 169. Woermann D.: Sieving properties of hemodialysis membranes, J.Membr.Sci., 7, 127 (1980).
- 170. Yangi C., Mori K.: Interaction of gases on microporous solids, Desalination, <u>32</u>, 291 (1980).
- 171. Zhernovatyi A.I.: Interaction of ion fluxes in neutral porous membranes, Żurn.Prikł.Chim., <u>48</u>, 334 (1973).
- 172. Żuk J.S., Rucka M., Rak J.: Ultrafiltration of cheese using enzyme membrane, EPE, <u>8</u>, 1-4, 95 (1982).

MEMBRANY W BIOTECHNOLOGII

Streszczenie

W najbliższych latach procesy biotechnologiczne skierowane będą przede wszystkim na wytwarzanie małych ilości specyficznych produktów o dużej wartości (aminokwasy, białka) oraz takich, które można otrzymać jedynie metodami biologicznymi (hormony, enzymy).

W związku z tym trwają badania nad poszukiwaniem efektywniejszych i tańszych sposobów hodowli mikroorganizmów oraz metod izolowania i oczyszczania substancji otrzymanych na tej drodze. Membrany i procesy membranowe mogą rozwiązać wiele tego rodzaju problemów. Na szczególną uwagę zasługuje ultrafiltracja, która charakteryzuje się niskimi kosztami i nakładami energii, możliwością prowadzenia procesu w temperaturze otoczenia i bez przemian fazowych, brakiem konieczności wprowadzania dodatkowych reagentów oraz możliwością oczyszczania i zatężania substancji w jednej operacji.

W monografii omówiono wykorzystanie ultrafiltracji do wydzielania, zatężania i oczyszczania produktów fermentacji oraz udoskonalania procesów fermentacyjnych poprzez łączenie ultrafiltracji z reaktorami biochemicznymi, co pozwala zapewnić ciągłość procesu technologicznego. Omówiono również zasadę procesów membranowych, zagadnienia związane z budową, otrzymywaniem i charakteryzowaniem polimerowych membran ultrafiltracyjnych oraz technicznymi aspektami tego procesu.

MEMBRANES IN BIOTECHNOLOGY

Summary

In the nearest future biotechnological processes will be focused first of all on producing small quantities of certain substances of high value (aminoacids, proteins) and other products, which can be obtained only by using biological methodes (hormones, enzymes).

In this connection, research in order to find more effective and economically justified ways of microorganism cultivation and products isolation and purification is being held. Membranes and membrane processes moght solve many of these problems. Particular attention is paid to the ultrafiltration process, which is characterised by low costs and energy consumption, possibility of conducting the process in ambinet temperature without any phase changes, with no need of using additional reactants, and of simultaneous concentration and purification of product.

The paper deals with applying ultrafiltration to seperation condensation and purification of fermentation products, and improvement of fermentation through joining ultrafiltration with biochemical reactors which provides continuity of the technological process. The basic pronciples of membrane processes, structure, preparation and characterisation of polymer ultrafiltration membranes and technical aspects of the process have also been discussed.

МЕМБРАНЫ В БИОТЕХНОЛОГИИ

Резюме

В ближайшие годы биотехнологические процессы будут направлены прежде всего на создание небольшого количества особых продуктов значительной стоиности (анинокислоты, белки) и продуктов, которые можно получить только с помощью биологических методов (гормоны, энзимы).

С этим связаны исследования и поиски более эффективных и дешевых способов культивирования микроорганизмов, а также методов изолирования и очистки полученных веществ. Мембраны и мембранные процессы способны решать такие проблемы. Достойной особого внимания оказывается ультрафильтрация. Для нее характерны: низкие расходы и затраты энергии, возможность проведения процесса в температуре окружающей среды и без фазовых перемен, отсутствие дополнительных реагентов, возможность очистки и концентрирования в течение одной операции.

В монографии представлено использование ультрафильтрации для: выделения, концентрирования и очистки продуктов брожения, а также для совершенствования бродильных процессов через соединение ультрафильтрации с биохимическими реакторами. Последнее применение позволяет обеспечить непрерывность технологического процесса. В работе рассматриваются тоже: принцип мембранных процессов, проблемы строения, получения и исследования характеристик полимерных ультрафильтровальных мембран и технические аспекты этого процесса.