

## بررسی اثر فشار بر کارایی و گرفتگی غشا در عمل فراپالایش شیر

سیدمحمدعلی رضوی<sup>۱</sup>، سیدعلی مرتضوی<sup>۱</sup> و سیدمحمود موسوی<sup>۲</sup>

### چکیده

در این تحقیق اثر تغییرات اختلاف فشار عملیاتی (TMP) بر کاهش شار ناشی از مقاومت‌های قطبش غلظت و جذب سطحی (گرفتگی) و همچنین درصد دفع پروتئین در طی فراپالایش شیر پس چرخ بازسازی شده مورد بررسی قرار گرفته است. برای انجام آزمایش‌ها از یک سیستم پایلوتی مجهز به مدول حلزونی مارپیچی با غشای پلی‌سولفن آمید استفاده شده است. استراتژی علمی سه مرحله‌ای بر مبنای مدل سه پارامتری مقاومت متوالی (جذب - لایه مرزی) برای تعیین اثر مقاومت‌های هیدرولیکی غشا، قطبش غلظت و مقاومت گرفتگی بر کاهش شار به کار گرفته شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش TMP تأثیری بر مقادیر کاهش شار نسبی کل نداشت، ولی در هر TMP کاهش شار عمدتاً به دلیل قطبش غلظت اتفاق می‌افتد و گرفتگی، سهم بسیار کمی در کاهش شار داشت، در حالی که پاسخ دینامیکی کاهش شار ثابت کرد که افزایش مقدار کاهش شار نسبی کل در طی عملیات، به دلیل گرفتگی است. نتایج تأثیر TMP بر مقاومت‌ها نشان داد که با افزایش TMP مقاومت هیدرولیکی کل و مقاومت گرفتگی برگشت‌پذیر، افزایش می‌یابند، اما مقاومت ذاتی غشا و مقاومت گرفتگی برگشت‌ناپذیر بدون تغییر باقی می‌مانند. از پاسخ دینامیکی مقاومت هیدرولیکی کل نتیجه گرفته شد که افزایش مقاومت کل در طول زمان عملیات، نتیجه افزایش هر دو نوع مقاومت گرفتگی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر است. افزایش TMP و یا گذشت زمان عملیات، تأثیر چندانی بر درصد دفع پروتئین‌ها نداشته است و تنها باعث افزایش آن به میزان ۴-۱ درصد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: شیر، فراپالایش، قطبش غلظت، گرفتگی، مدل مقاومت متوالی، شار، درصد دفع (بازداری)

### مقدمه

گرفتگی، کارایی غشا را محدود نموده، عمر کاری غشا را کاهش و هزینه‌های تمیز کردن را افزایش می‌دهد (۲ و ۸). به طور کلی عوامل یا مکانیسم‌های کاهش شار عبارت‌اند از:

۱. قطبش غلظتی (Concentration polarization) در مجاورت سطح غشا که به افزایش فشار اسمزی منتهی می‌شود.
۲. گرفتگی به دلیل جذب مولکول‌های جزء محلول روی سطح

فراپالایش (Ultrafiltration(UF)) یک فرایند مهم غشایی در صنایع غذایی، به خصوص در صنایع لبنی برای تغلیظ شیر است (۲). مشکل عمده در فرایندهای غشایی همچون "اولترافیلتراسیون" گرفتگی (Fouling) است، که باعث کاهش شار و تغییر خصوصیات بازداری (Retention) می‌شود.

۱. به ترتیب دانشجوی دکتری و استاد علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

غشا و درون حفره‌های غشا.

البته در غشاهای بازدار، تشکیل یک لایه زلی از مواد معلق و کلونیدی نیز جزء مکانیسم‌های کاهش شار محسوب می‌شود. در مواردی که قطبش غلظتی دلیل اصلی کاهش شار است، شرایط هیدرودینامیکی نزدیک سطح غشا بسیار حائز اهمیت است، ولی در صورتی که کاهش شار ناشی از گرفتگی باشد، موضوع پیچیده‌تر بوده و به غشا (هندسه، جنس و نوع مدول) و ویژگی‌های خوراک بستگی خواهد داشت.

برای بهینه‌سازی فرایندهای غشایی، دانستن مقادیر نسبی مقاومت‌های مربوط به قطبش غلظت، گرفتگی و میزان تأثیر آنها در کاهش شار ضروری است.

بنابراین رفتار شار در طی فرآپالایش، تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند ترکیب خوراک، خواص غشا و شرایط هیدرودینامیکی (فشار، سرعت جریان و دما) است (۵). در طی فرآپالایش شیر پس چرخ، شار تراوه (Permeate) (فاز عبوری از درون حفره‌های غشا) در اثر افزایش سرعت جریان عرضی یا اختلاف فشار عملیاتی (Transmembrane pressure) (TMP) بهبود می‌یابد (۳ و ۷). این موضوع نشان می‌دهد که شار و گرفتگی به کمک عوامل هیدرودینامیکی قابل کنترل است. تاکنون اطلاعات محدودی در خصوص اثر شرایط هیدرودینامیکی بر رفتار شار، گرفتگی و خصوصیات بازدارندگی در طی فرآپالایش شیر انتشار یافته است. بررسی‌های قبلی به طور عمده بر پیشگویی شار تراوه در طی فرآپالایش تحت شرایط پایدار متمرکز شده (۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۷) و مطالعه کمی درباره چگونگی توسعه گرفتگی و نقش عوامل هیدرودینامیکی در آن صورت گرفته است.

هدف از این بررسی، اثر اختلاف فشار عملیاتی بر رفتار شار، نوع گرفتگی و میزان عبور پروتئین در طی فرآپالایش شیر پس چرخ در قالب مدل مقاومت متوالی (Resistance - in - Series model) و بر مبنای استراتژی علمی سه مرحله‌ای است، به گونه‌ای که براساس نتایج این مقاله، امکان تشخیص مکانیسم کاهش شار و نیز کنترل کارایی غشا

فراهم می‌آید.

## مدل شار

تاکنون مدل‌های مختلفی برای بیان رفتار شار در طی فرآپالایش محلول‌های حاوی ترکیبات کلونیدی و مولکول‌های بزرگ از جمله شیر ارائه شده است. مدل هاگن - پویسلی (Hagen-Poiseuille model)، مدل انتقال جرم (تئوری فیلم) (Mass transfer model or film theory)، مدل ژل - قطبش (Gel-Polarization model) و مدل فشار اسمزی (Osmotic pressure model) از جمله مهم‌ترین مدل‌هایی است که مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۲، ۶ و ۸).

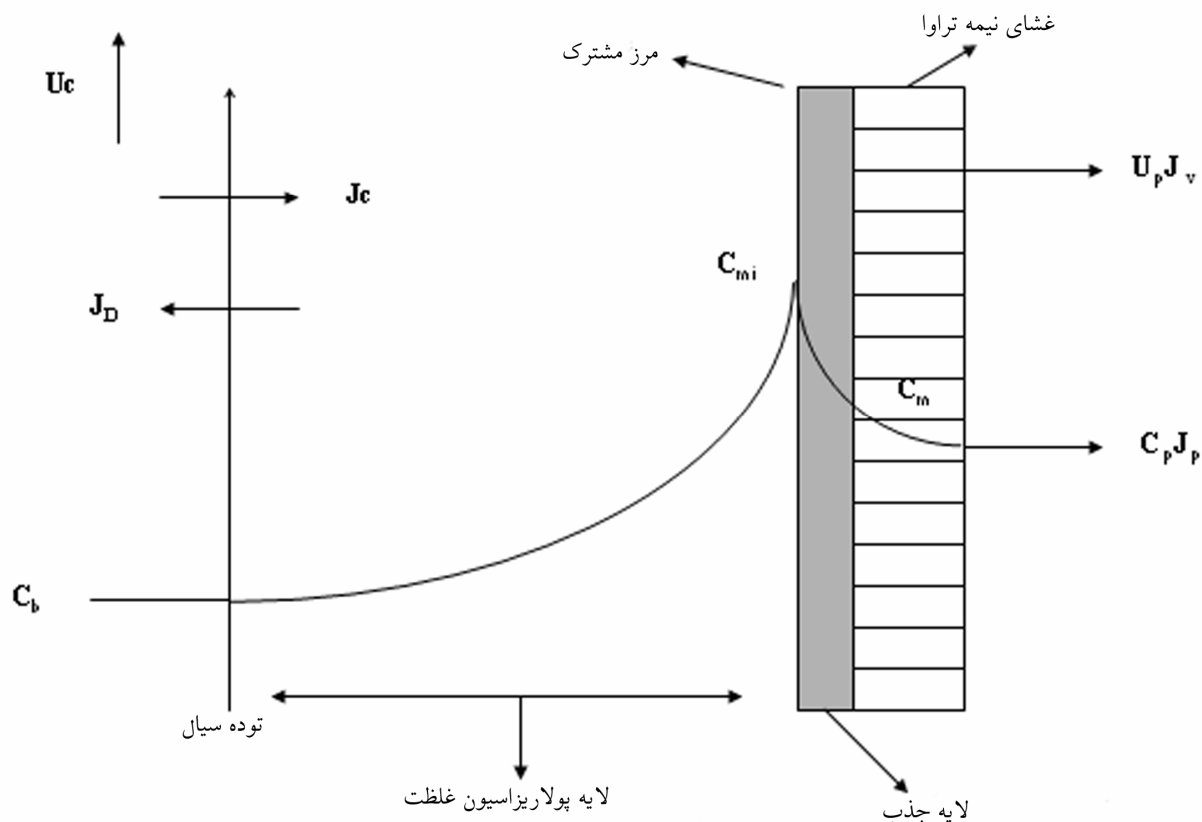
هر یک از این مدل‌ها محدودیت‌ها و مزایایی دارند، اما هیچ‌کدام قادر به توصیف کل رفتار شار در طی فرآپالایش و میکروفیلتراسیون یعنی ناحیه وابسته به فشار (Pressure-dependent region) در محدوده فشارهای پایین و ناحیه مستقل از فشار (Pressure - independent region) یا ناحیه انتقال جرم (Mass transfer region) در فشارهای بالا نیستند. یکی از مدل‌های جالب در این خصوص مدل مقاومت متوالی یا مدل جذب - لایه مرزی (Boundary layer - Adsorption model) است (۲ و ۸). این مدل در واقع از مباحث انتقال حرارت و به عبارت روشن‌تر از مبانی الکتريسته، الگو برداری شده است. بدین ترتیب که در این مدل، شار فرآپالایش رابطه مستقیم با نیروی محرکه جریان یعنی اختلاف فشار عملیاتی و نسبت عکس با مجموع مقاومت‌های سر راه جریان دارد. همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود مقاومت‌های سر راه جریان از درون غشای فرآپالایش عبارت‌اند از:

۱. مقاومت لایه پروفیل غلظت (قطبش غلظت)

۲. مقاومت لایه جذب شده به سطح غشا و درون حفره‌های آن (گرفتگی)

۳. مقاومت ذاتی یا هیدرولیکی غشا (Intrinsic or hydraulic membrane resistance)

در واقع مدل مقاومت متوالی جزء مدل‌های سه پارامتری



شکل ۱. شماتیک مقاومت‌های سر راه جریان در فرایند فرآپالایش جریان عرضی

به دست می‌آید:

$$\Delta P_T = \frac{P_i + P_o}{2} - P_p \quad [2]$$

که  $P_i, P_o$  به ترتیب فشار محلول ورودی به غشا و خروجی از غشا و  $P_p$  فشار تراوه است. شار محلول ( $J_v$ ) و شار آب تمیز از درون یک غشا گرفته ( $J_{wf}$ ) با فرض ناچیز بودن فشار اسمزی به صورت معادلات زیر بیان می‌شوند:

$$J_v = \frac{\Delta P_t}{\mu_p (R_T)} = \frac{\Delta P_t}{\mu_p (R_m + R_{if} + R_{rf})} \quad [3]$$

$$J_{wf} = \frac{\Delta P_t}{\mu_{wt} (R_m + R_{if})} \quad [4]$$

$R_T$  نشان دهنده مقاومت هیدرولیکی کل در طی فرایند فرآپالایش شیر است. این مقاومت در واقع مجموع مقاومت‌های ذاتی غشا ( $R_m$ )، مقاومت قطبش غلظت یا مقاومت لایه ژلی ( $R_{cp}$  یا  $R_G$ ) و مقاومت گرفتگی یا لایه جذب شده به غشا

محسوب می‌شود که در آن براساس یک استراتژی آزمایشگاهی سه مرحله‌ای، می‌توان سه مقاومت متوالی یعنی مقاومت هیدرولیکی غشا، لایه قطبش غلظت و لایه جذب شده به غشا و آثار هر یک را بر شار به صورت جداگانه به دست آورد (۵ و ۶).

انتقال آب از درون غشا به صورت جریان ویسکوز صورت می‌گیرد. شار آب خالص از درون یک غشا تمیز ( $J_w$ ) را می‌توان به کمک قانون دارسی (Darcy's law) توصیف کرد:

$$J_w = \frac{\Delta P_t}{\mu_w R_M} \quad [1]$$

که:  $\Delta P_T$  اختلاف فشار در عرض غشا (TMP)

$\mu_w$ : ویسکوزیته آب

$R_m$ : مقاومت ذاتی غشا

$\Delta P_T$ : در فرآپالایش جریان عرضی (Cross flow) از رابطه زیر

جدول ۱. مشخصات فنی سیستم پایلوتی UF

طول مدول: ۴۷۰ میلی‌متر	نوع مدول: مارپیچ حلزونی (Spiral wound)
دامنه تحمل pH: ۱۱-۲	جنس غشا: پلی سولفن آمید
دامنه تحمل دما: ۵-۵۵ درجه سانتی‌گراد	MWCO (Molecular Weight Cut Off) ۵۰ کیلو دالتون
دامنه تحمل اختلاف فشار: ۰/۵-۲ اتمسفر	سطح مؤثر غشا: ۰/۳۳ متر مربع
قطر خارجی مدول: ۵۲ میلی‌متر	شار آب خالص: ۴۰-۲۵ لیتر در ساعت

$$R' = \frac{R_{if} + R_{ft}}{R_m} \quad [7]$$

بنابراین کاهش شار نسبی کل ( $J_{ft}$ ) عبارت است از:

$$J_{ft} = 1 - J_r = \frac{R'}{1 + R'} \quad [8]$$

اگر مقاومت ناشی از قطبش و گرفتگی وجود نداشته باشد، در آن صورت  $J_{ft} = 0$  یعنی هیچ گونه کاهش شاری نسبت به آب خالص دیده نخواهد شد، ولی وقتی که  $J_{ft} \rightarrow 1$  باشد، یعنی کاهش شار بسیار بزرگ است و سهم هر یک از مقاومت‌ها در کاهش شار باید مشخص گردد.  $J_{ft}$  مجموع کاهش شار ناشی از قطبش غلظت ( $J_{ft}$ ) و گرفتگی ( $J_{if}$ ) است و از طریق روابط زیر به دست می‌آید:

$$J_{ft} = J_{if} + J_{ft} \quad [9]$$

$$J_{ft} = 1 - \frac{J_{wf}}{J_w} \quad [10]$$

$$J_{if} = \frac{J_{wf} - J_v}{J_w} \quad [11]$$

### مواد و روش‌ها

#### سیستم غشایی و نحوه عملیات

در این تحقیق از یک سیستم غشایی پایلوتی ساخت شرکت بیوکن (Biocon company) روسیه استفاده شده است. مشخصات این سیستم به صورت خلاصه در جدول ۱ آمده است. این واحد مجهز به تانک خوراک، پمپ سانتریفوژی، دبی سنج، مدول اولترافیلتراسیون (UF)، مبدل حرارتی لوله‌ای، دو فشارسنج عقربه‌ای، یک دماسنج دیجیتال و یک ترازوی

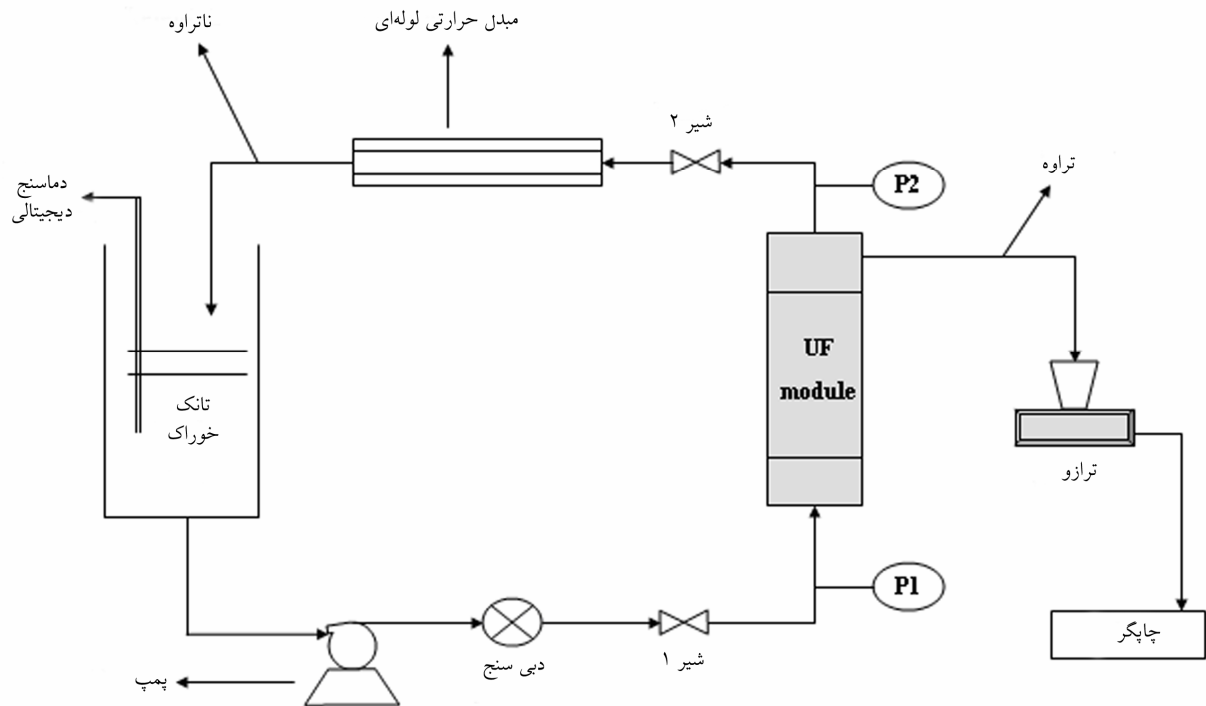
( $R_F$ ) است.  $\mu_{wf}$  در معادله ۴ نشان دهنده ویسکوزیته آب از درون غشای مسدود شده (آب مرحله سوم) می‌باشد. مقاومت قطبش غلظت، یک نوع گرفتگی موقت (Temporary fouling) است، زیرا در اثر شستشو با آب تمیز به آسانی برطرف می‌شود، بنابراین به آن مقاومت برگشت‌پذیر ( $R_{rf}$ ) (Reversible fouling resistance) نیز گفته می‌شود، در حالی که مقاومت گرفتگی ناشی از جذب اجزای محلول به سطح غشا و درون حفره‌هاست که در اثر شستشو با آب تمیز نشده و نیازمند محلول‌های شستشو مانند محلول سود، اسیدنیتریک و یا ترکیبات آنزیمی برای حذف کامل آن است. در بعضی منابع به این نوع گرفتگی، گرفتگی دائمی یا برگشت‌ناپذیر ( $R_{if}$ ) (Permanent or Irreversible fouling resistance) نیز گفته شده است. بنابراین:

$$R_T = R_m + R_{rf} + R_{if} \quad [5]$$

بر اساس معادلات فوق می‌توان دریافت که عواملی همچون فشار، ویسکوزیته تراوه، مقاومت‌های پلازاسیون غلظت و گرفتگی، در کاهش شار محلول ( $J_v$ ) نسبت به شار آب تمیز ( $J_w$ ) دخالت دارند. برای بررسی میزان نقش هر یک از مقاومت‌ها در کاهش شار محلول، می‌باید شار نسبی ( $J_r$ ) (Relative flux) و کاهش شار نسبی کل ( $J_{ft}$ ) (Total relative flux reduction) را بر اساس معادلات زیر تعریف کرد:

$$J_r = \frac{J_v}{J_w} = \frac{1}{1 + R'} \quad [6]$$

که:



شکل ۲. شماتیک کلی واحد پایلوتی UF

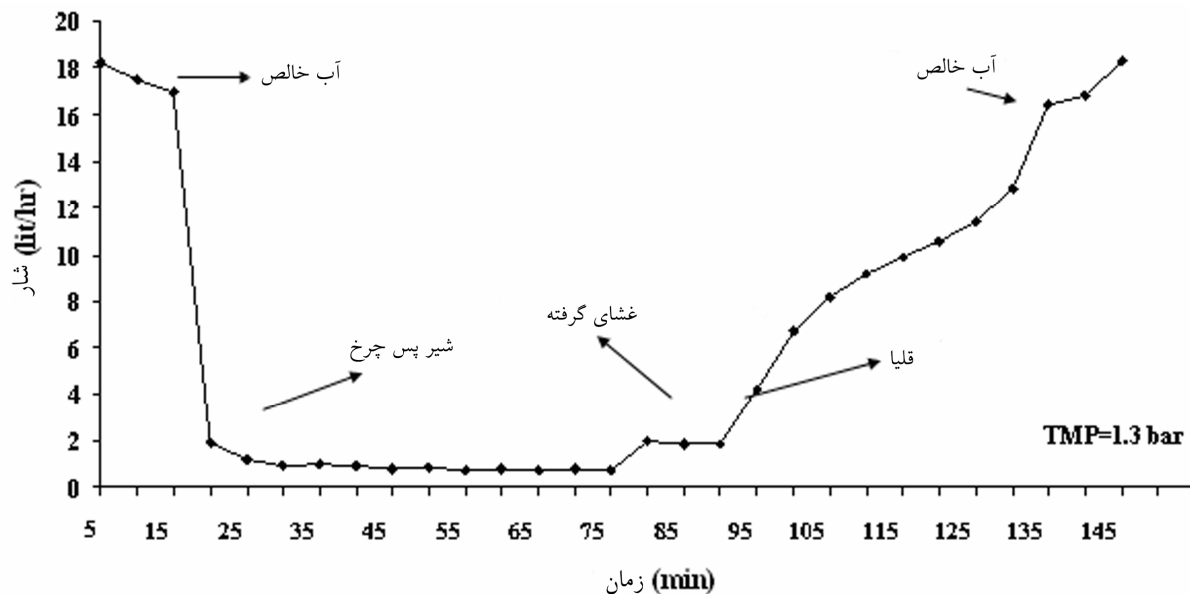
می‌گردد.

هر بار عملیات فرآپالایش در ۴ مرحله زیر انجام شد:

۱. پالایش آب مقطر از طریق غشای تمیز
۲. پالایش شیر پس چرخ برای مدت زمان معین
۳. پالایش آب مقطر از درون غشای مسدود شده
۴. سیکل CIP (Cleaning- In - Place) شامل شستشو با محلول سود و آب مقطر

هدف از مرحله اول، تعیین شار آب خالص ( $J_w$ ) و محاسبه مقاومت ذاتی غشا ( $R_m$ ) براساس معادله ۱ بوده است. براساس داده‌های مرحله دوم، شار شیر پس چرخ ( $J_v$ ) به دست آمد و براساس معادله ۳ مقاومت کل غشا ( $R_T$ ) تعیین شد. در مرحله سوم ابتدا آب مقطر با سرعت بالا و فشار پایین وارد مدار می‌شد تا لایه ژلی روی سطح غشا به سرعت برطرف گردد. سپس در شرایط عملیاتی مورد نظر، شار آب در غشای مسدود شده ( $J_{WF}$ ) ثبت می‌شد. در این مرحله براساس معادلات ۴ و ۵ مقاومت‌های قطبش غلظت ( $R_{if}$ ) و گرفتگی ( $R_{if}$ ) محاسبه می‌شد. در انتها به منظور برطرف کردن گرفتگی

الکترونیکی قابل اتصال به کامپیوتر و چاپگر است (شکل ۲). همان طوری که در این شکل دیده می‌شود، ابتدا خوراک را به مقدار کافی (حدود ۱۲ لیتر) درون مخزن ریخته، سپس با روشن کردن پمپ سیرکولاسیون وارد مدار سیستم می‌شود. جریان پس از عبور از دبی‌سنج و شیر (۱) وارد مدول UF می‌شود. فشارسنج‌ها درست قبل و بعد از مدول قرار گرفته و تنظیم فشار عملیاتی در حد مورد نظر با کمک شیرهای (۱) و (۲) صورت می‌گیرد. جریان تراوه پس از خروج از غشا، درون یک ظرف (که روی ترازوی الکترونیکی قرار دارد) می‌ریزد و تغییرات دینامیکی شار در فواصل زمانی پنج دقیقه‌ای از طریق ترازو به چاپگر یا کامپیوتر منتقل می‌شود و این در حالی است که جریان ناتراوه (فاز تغلیظ شونده یا عبور نکرده از درون حفره‌های غشا) (Retentate) پس از عبور از مبدل حرارتی به تانک خوراک برمی‌گردد. برای این که عملیات در دمای معینی صورت بگیرد و هم‌چنین از تغییرات دما در طی عملیات جلوگیری به عمل آید، دمای جریان توسط دماسنج دیجیتال کنترل شده و از طریق مبدل حرارتی در حد مورد نظر تنظیم



شکل ۳. رفتار شار فرایند UF در طی کل مراحل هر بار عملیات

۲۵ (Picnometer) و پیکنومتر (U-tube capillary viscometer) میلی‌لیتری در سه تکرار برای آب مرحله اول، تراوه و آب مرحله سوم در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شد. pH توسط pH متر جن وی (Jenway) مدل ۳۰۱۰ برای نمونه‌های شیر، تراوه، ناتراوه، آب مقطر و محلول سود در طی هر بار آزمایش در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. درصد دفع ظاهری (Observed rejection or Observed retention) پروتئین در طی عملیات UF از رابطه زیر به دست آمد (۲):

$$R_{\text{obs}} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad [12]$$

که:

$C_p$  غلظت پروتئین در تراوه

$C_b$  غلظت پروتئین در خوراک (یا ناتراوه)

## نتایج و بحث

### شار

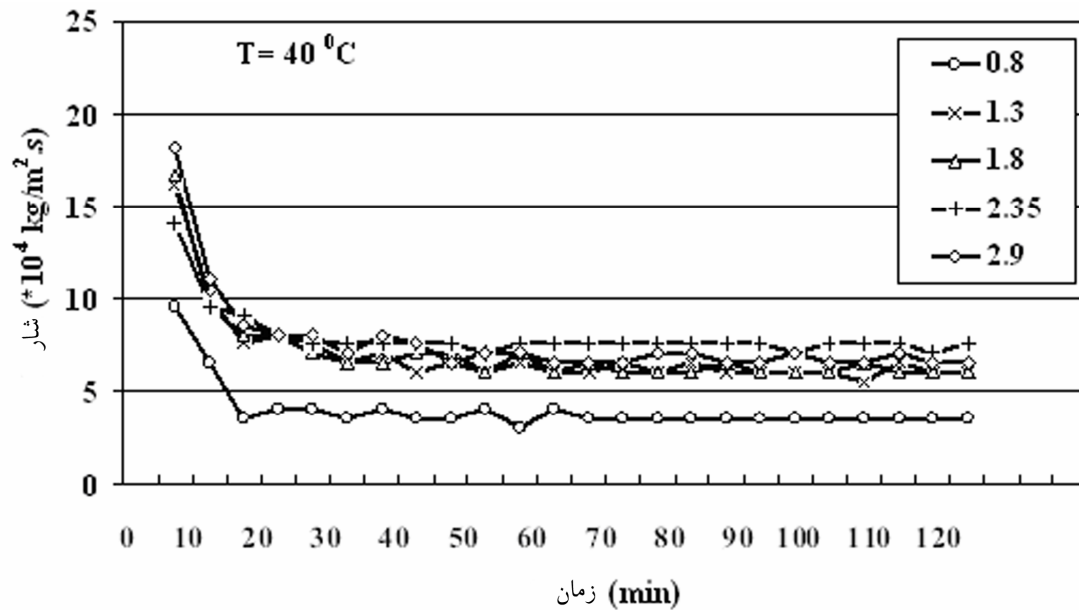
پاسخ دینامیکی شار با زمان نشان می‌دهد که شار شیر پس چرخ در طی ۱۵ دقیقه اول عملیات به شدت کاهش می‌یابد (شار اولیه (Initial flux))، اما بعد از آن به یک حالت

غشا و رساندن شار آب خالص به حالت قبل از عملیات، سیکل شستشو به صورت کامل صورت می‌گرفت.

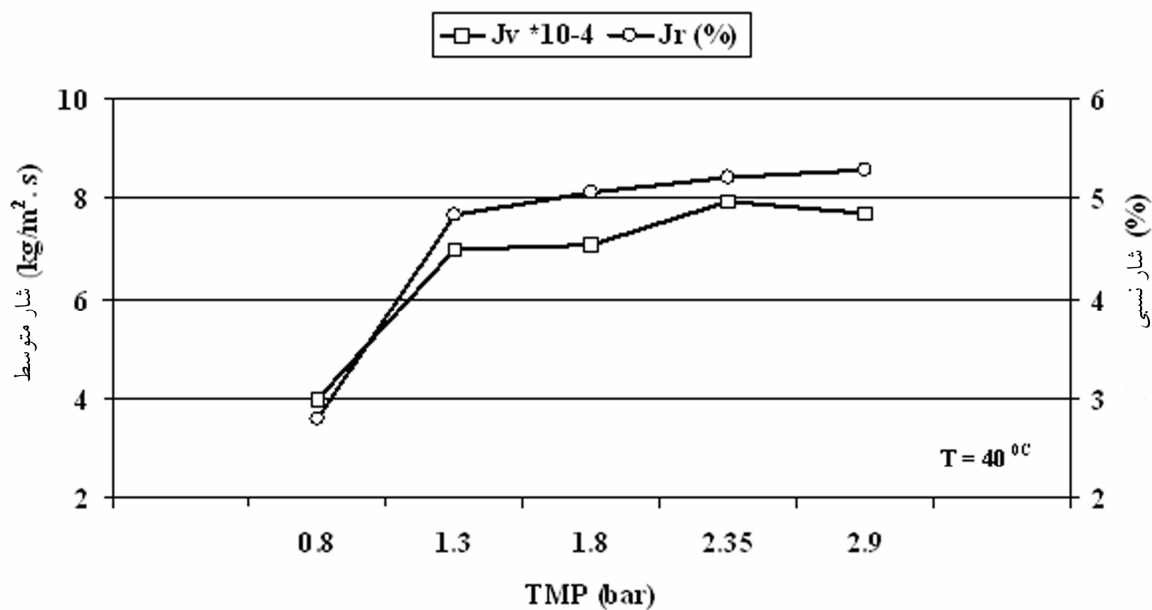
در شکل ۳ کل مراحل هر بار عملیات برای نمونه آورده شده است. شایان ذکر است که اختلاف شار آب مقطر ابتدا و انتهای هر بار عملیات فراپالایش، نمی‌باید بیشتر از ۵-۳ درصد باشد، در غیر این صورت گرفتگی غشا برطرف نشده و سیکل شستشو باید تکرار گردد.

## آزمایش‌ها

درصد ترکیبات نمونه‌های شیر پس چرخ و مقدار پروتئین و مواد جامد کل تراوه و ناتراوه در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه‌ای هر بار عملیات با استفاده از دستگاه میکرواسکن (Milko Scan) ساخت شرکت فانک ژربر (Funke Gerber) در ۲-۳ تکرار اندازه‌گیری شد. در این تحقیق نمونه‌های شیر پس چرخ به طور متوسط دارای ۰/۰۹ درصد چربی، ۳/۰۴ درصد پروتئین، ۴/۸۱ درصد لاکتوز، ۰/۴۸ درصد مواد معدنی، ۸/۵۶ درصد مواد جامد کل و pH برابر ۶/۶۲ بودند. ویسکوزیته (بر حسب پاسکال-ثانیه) و دانسیته (بر حسب کیلوگرم بر متر مکعب) به ترتیب توسط ویسکومتر لوله موین U شکل



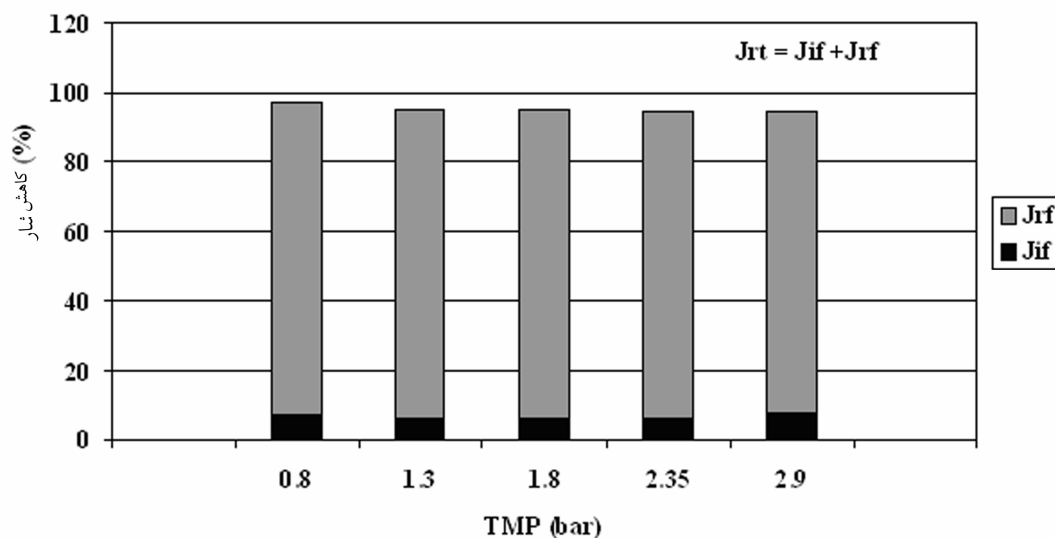
شکل ۴. پاسخ دینامیکی شار در فشارهای مختلف



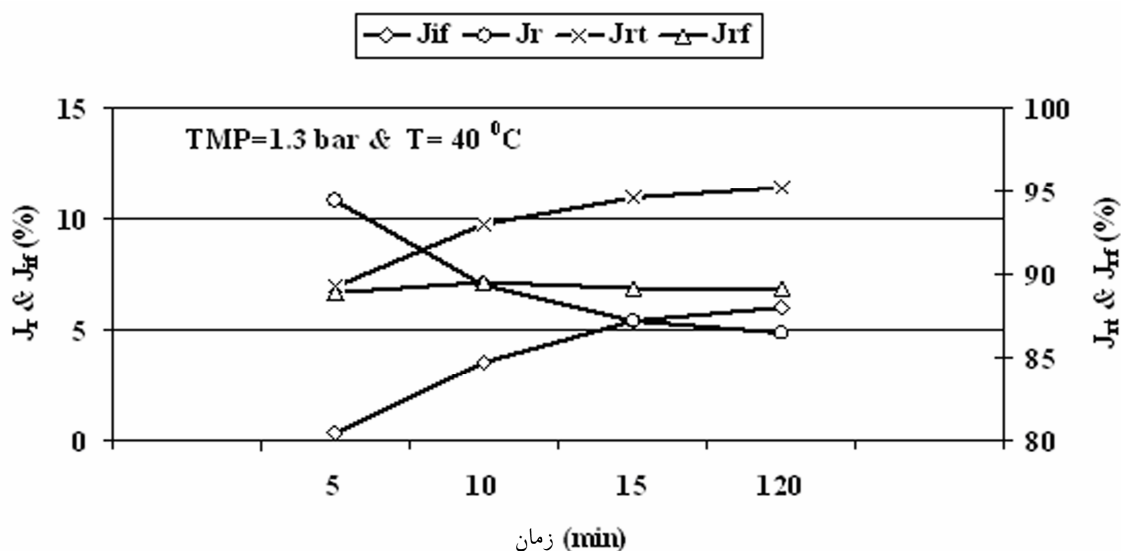
شکل ۵. اثر فشار بر شار متوسط ( $J_v$ ) و شار نسبی ( $J_r$ ) فرایند فرابالایش شیرپس چرخ

از TMP ۰/۸ تا ۱/۳ بار، شار متوسط ( $J_v$ ) و شار نسبی ( $J_r$ ) تقریباً حدود ۲ برابر افزایش می‌یابد، ولی تغییرات شار در محدوده ۱/۳-۲/۹ بار تقریباً ثابت است. این شار ثابت را در اصطلاح شار حدی (Limiting flux) می‌نامند. این نتایج تأیید می‌کنند که دو محدوده وابسته به فشار و مستقل از فشار برای

پایداری (Steady state) می‌رسد (شکل ۴). این رفتار در تمامی فشارها مشابه است، با این تفاوت که مقدار شار در فشار ۰/۸ بار در تمام مدت عملیات نسبت به سایر فشارها خیلی کمتر است، ولی در سایر فشارها مقدار شار با یکدیگر تفاوت چندانی ندارد. این رفتار در شکل ۵ بهتر قابل درک می‌باشد. با افزایش



شکل ۶. سهم کاهش شار ناشی از قطبش غلظت ( $J_{rf}$ ) و گرفتگی ( $J_{if}$ ) در فشارهای مختلف

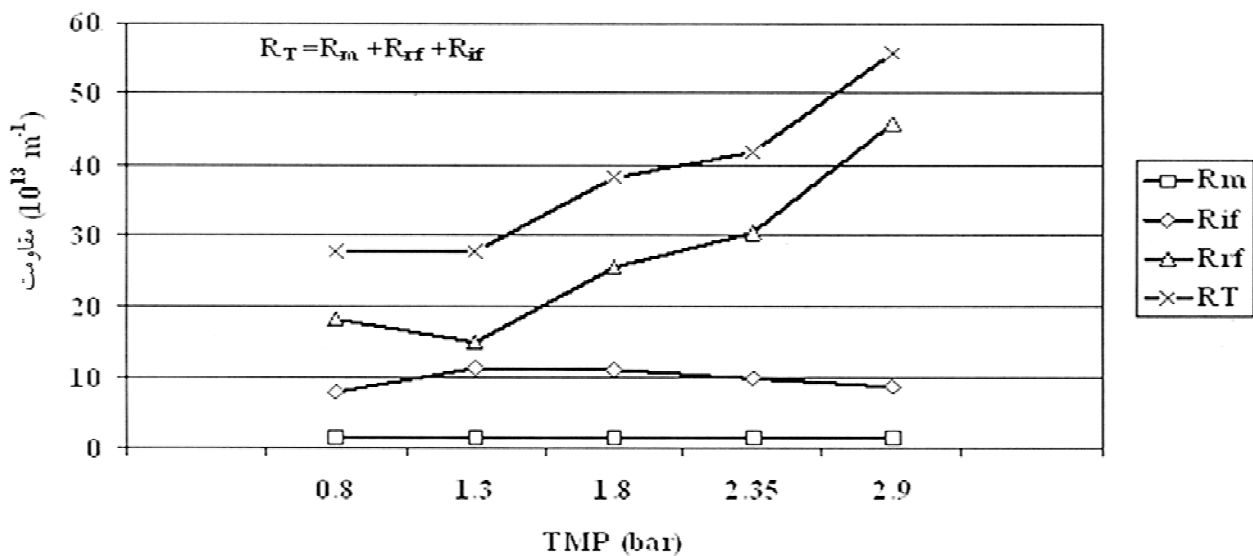


شکل ۷. پاسخ دینامیکی کاهش شارهای نسبی در طی فرآیند پاستوریزاسیون شیر پس چرخ در شرایط ثابت عملیاتی (فشار و دما)

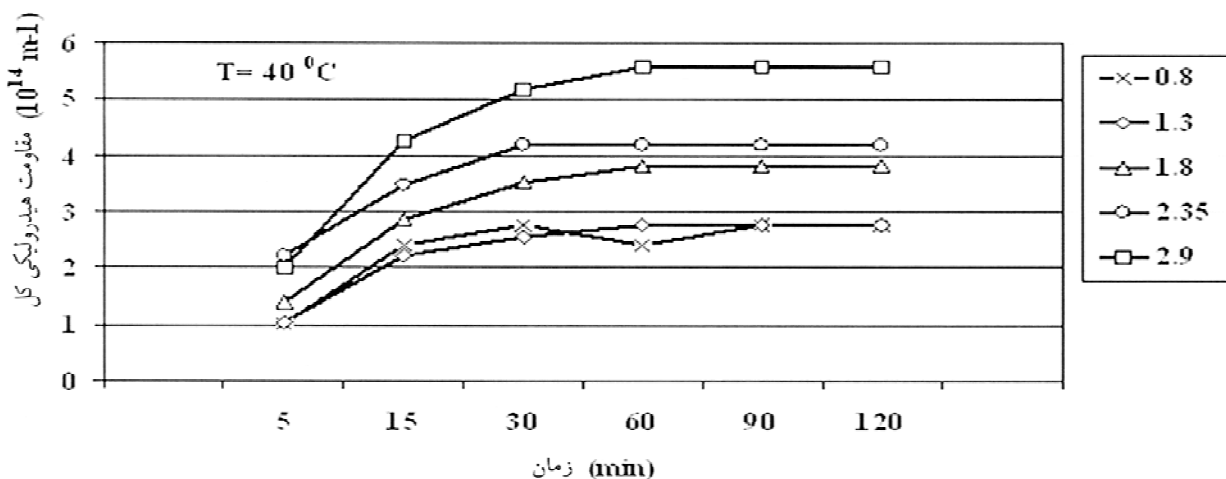
طوری که در تمامی موارد حدود ۹۰-۸۷ درصد کاهش شار به دلیل قطبش غلظت و ۷/۵-۵/۷ درصد مربوط به گرفتگی بوده است. ولی پاسخ دینامیکی کاهش شارهای نسبی ( $J_{if}, J_{rf}, J_{rt}, J_r$ ) در فشار ۱/۳ بار و دمای ۴۰°C برای نمونه نشان می‌دهد که مقدار  $J_{rf}$  در طول عملیات تنها در حدود ۶ درصد افزایش می‌یابد که به طور عمده به دلیل افزایش  $J_{if}$  است و کاهش شار ناشی از قطبش غلظتی ( $J_{rf}$ ) تقریباً ثابت می‌باشد (شکل ۷).

شار وجود دارد. در فشارهای کمتر از ۱/۳ بار شار کاملاً وابسته به فشار است و هر گونه افزایش TMP می‌تواند به افزایش شار منجر شود. در حالی که در فشارهای بالاتر از ۱/۳ بار، افزایش فشار تأثیر چندانی بر شار ندارد. با ملاحظه شکل ۶ می‌توان دریافت که اولاً مقادیر کاهش شار نسبی کل ( $J_{rt}$ ) در تمامی فشارها یکسان است، ثانیاً کاهش شار نسبی شیر پس چرخ به طور عمده به دلیل قطبش غلظت ( $J_{rf}$ ) است و پدیده گرفتگی ( $J_{if}$ ) سهم بسیار کمی در کاهش شار دارد، به





شکل ۸. اثر فشار بر مقاومت غشا ( $R_m$ )، مقاومت گرفتگی برگشت پذیر ( $R_{if}$ )، مقاومت گرفتگی برگشت ناپذیر ( $R_{if}$ ) و مقاومت هیدرولیکی کل ( $R_T$ ).



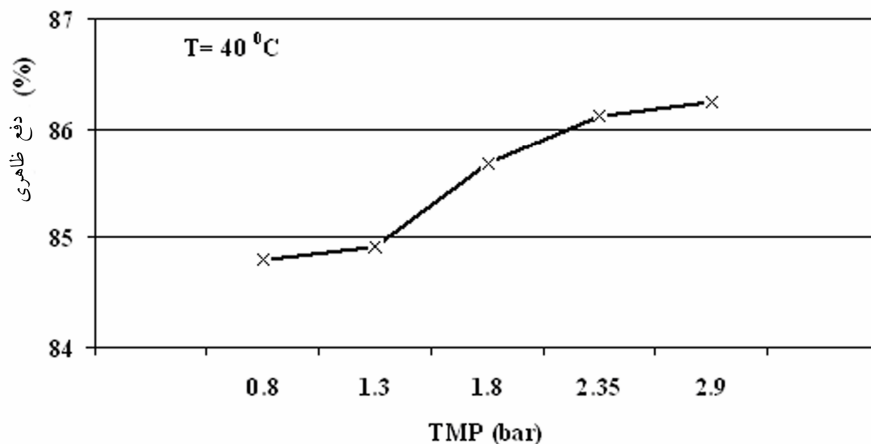
شکل ۹. پاسخ دینامیکی مقاومت هیدرولیکی کل ( $R_T$ ) در طی فرابالایش شیر پس چرخ در فشارهای مختلف

#### مقاومت‌ها

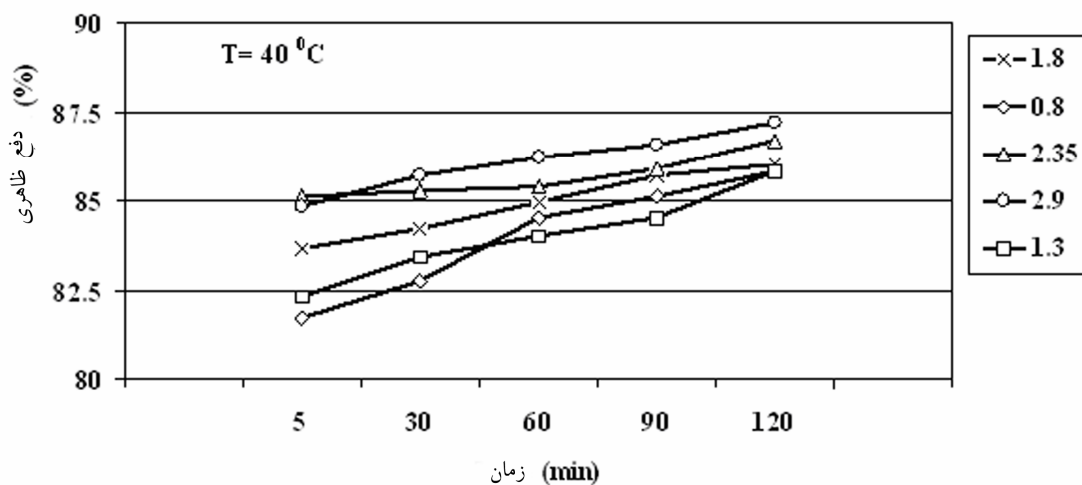
لایه زلی پروتئین‌ها و نمک‌های شیر در طی فرایند است (۱، ۵ و ۸). در واقع با افزایش TMP، میزان گرفتگی به دلیل افزایش انتقال همرفتی (Convective transport) پروتئین‌ها به سطح غشا و هم‌چنین افزایش حدود ۱۳ درصدی شار تراوه تا حدی افزایش می‌یابد (۵ و ۶).

مقاومت هیدرولیکی کل در هر TMP با زمان، رفتار دوگانه‌ای دارد (شکل ۹)، به طوری که در مراحل اولیه فرایند (تا حدود ۳۰-۲۰ دقیقه) مقاومت هیدرولیکی کل در هر TMP

نتایج اثر TMP بر مقاومت هیدرولیکی کل ( $R_T$ )، مقاومت ذاتی غشای ( $R_m$ )، مقاومت گرفتگی برگشت‌پذیر ( $R_{if}$ ) و مقاومت گرفتگی برگشت‌ناپذیر ( $R_{if}$ ) در شکل ۸ آمده است. این نتایج نشان می‌دهند با افزایش اختلاف فشار عملیاتی،  $R_T$  و  $R_{if}$  افزایش می‌یابند، در حالی که  $R_m$  و  $R_{if}$  تقریباً ثابت بوده و تغییر چندانی نمی‌کنند. گرفتگی برگشت‌پذیر ناشی از جذب مستقیم پروتئین‌های محلول شیر به سطح غشا و تشکیل



شکل ۱۰. اثر فشار بر درصد دفع ظاهری پروتئین‌ها در طی فرایند فرابالایش شیر پس چرخ



شکل ۱۱. پاسخ دینامیکی دفع ظاهری پروتئین‌ها در طی فرایند فرابالایش شیر پس چرخ در فشارهای مختلف

است (۳ و ۵).

#### درصد دفع ظاهری پروتئین‌ها

نتایج میزان درصد دفع پروتئین در انتهای هر عملیات (۱۲۰ دقیقه) تحت شرایط مختلف فرایند در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که میزان عبور پروتئین با افزایش TMP در حد بسیار کمی کاهش یافته است. دلیل این موضوع احتمالاً افزایش مقاومت برگشت‌پذیر ( $R_{pf}$ ) و کاهش شار تراوه است (۵). هم‌چنین نتایج تغییرات درصد دفع با گذشت زمان نشان می‌دهد که میزان درصد دفع ظاهری پروتئین‌ها در هر TMP به طور کلی حدود ۴-۱/۵ درصد افزایش می‌یابد (شکل ۱۱). این پدیده می‌تواند به دلیل افزایش هر دو گرفتگی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر در

به شدت افزایش می‌یابد، ولی به محض رسیدن شار به حالت پایدار، مقاومت هیدرولیکی کل نیز ثابت باقی می‌ماند. قطبش غلظتی در چند ثانیه اول فرایند به دلیل دفع سریع و ناگهانی اجزای محلول تشکیل و بخش عمده مقاومت کل را تشکیل می‌دهد (۶۶ تا ۸۲ درصد در فشارهای مختلف). گرفتگی برگشت‌ناپذیر که نتیجه مسدود شدن حفره‌های غشا و جذب مولکول‌های کوچک‌تر به درون منافذ و شکاف‌های غشاست با گذشت زمان و افزایش فشار نیز افزایش می‌یابد، ولی سهم آن از مقاومت کل و در مقایسه با مقاومت برگشت‌پذیر کوچک‌تر است (۱۵ تا ۲۹ درصد مقاومت کل). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش مقاومت هیدرولیکی در طول زمان عملیات، نتیجه افزایش هر دو نوع گرفتگی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر

طول عملیات باشد (۲، ۳ و ۴). توضیح این که با افزایش گرفتگی و کاهش تخلخل غشا، اندازه مؤثر حفره‌ها کاهش یافته و مولکول‌های پروتئینی کوچک‌تر (مانند پروتئین‌های آب پنیر و مسیل‌های کوچک کازین) قادر به عبور نبوده و روی سطح غشا باقی می‌مانند و بالطبع مقاومت هیدرولیکی کل را افزایش می‌دهند (۵).

### منابع مورد استفاده

1. Aimar, P., J-P Taddei and V. Sanchez. 1988. Mass transfer limitations during ultrafiltration of cheese whey with inorganic membrane. *J. Mem. Sci.* 38: 203 –214.
2. Cheryan, M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. 2<sup>nd</sup> ed., Technomic pub. Co., Lancaster, USA.
3. Cheryan, M. and B. H. Chiang. 1984. Performance and fouling behavior of hollow fiber and spiral wound ultrafiltration module processing milk. *Eng. Food* 1: 191-197.
4. Clarke, T. E. and A. Heath Carole. 1997. Ultrafiltration of skim milk in flat-plate and spiral-wound modules *J. Food Eng.* 33: 373 – 383.
5. Grandison, A. S., et. al. 2000. Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk. *Lait* 80: 165 – 174.
6. Myong, K., Ko. and J. Pellegrino. 1992. Determination of osmotic pressure and fouling resistances and their effects on performance of ultrafiltration membrane, *J. Mem. Sci.* 74: 141–157.
7. Setti, D. and C. Peri. 1976. Whey and skim milk ultrafiltration. 2. Parameters affecting permeation rate in skimmilk ultrafiltration, *Milchwissenschaft* 31(8): 466-469.
8. Suki, A., A. G. Fane and C. J. D. Fell. 1985. Flux decline in protein ultrafiltration. *J. Mem. Sci.* 21: 269-282.