

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG CÔ ĐẶC SYRUP BẰNG KỸ THUẬT LỌC NANO (NANOFILTRATION)

Lại Quốc Đạt, Lê Văn Việt Mẫn, Nguyễn Như Ý
Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG- HCM

1. GIỚI THIỆU

Từ những thập niên 70 của thế kỷ trước, kỹ thuật phân riêng bằng membrane đã bắt đầu được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ thực phẩm, đặc biệt trong công nghệ chế biến sữa. Điểm đặc biệt của kỹ thuật phân riêng bằng membrane là có khả năng tách các cấu tử có kích thước vô cùng nhỏ trong huyền phù hoặc tách các cấu tử hòa tan có phân tử lượng khác nhau trong dung môi. Ứng dụng khả năng đó, người ta có thể sử dụng membrane để cô đặc các cấu tử hòa tan trong dung môi, đặc biệt là các cấu tử dễ bị biến đổi dưới tác dụng nhiệt. So với phương pháp cô đặc truyền thống (sử dụng nhiệt để bốc hơi dung môi), quá trình cô đặc bằng membrane hạn chế sự giảm chất lượng của sản phẩm do quá trình diễn ra ở nhiệt độ thấp, sử dụng ít năng lượng, vận hành đơn giản, chi phí lao động và chi phí vận hành thấp [2, 6, 9]. Tuy nhiên, kỹ thuật phân riêng bằng membrane có một số hạn chế: giá thành thiết bị cao, nồng độ chất khô tối đa của dung dịch syrup sau khi cô đặc thường không vượt quá 30% (w/w) và hiện tượng fouling [2, 6]. Để thu được syrup có nồng độ chất khô cao (trên 30%), người ta thường kết hợp cả hai phương pháp: sử dụng membrane (cô đặc sơ bộ) và nhiệt (cô đặc để đạt nồng độ chất khô như mong muốn) [2].

Cơ chế của quá trình phân riêng bằng membrane là dưới tác động của các yếu tố như áp lực, điện trường thì các cấu tử có đường kính nhỏ hơn đường kính mao quản của membrane sẽ đi qua membrane và được gọi là dòng permeate, còn các cấu tử không đi qua membrane được gọi là dòng retentate [2, 6, 9].

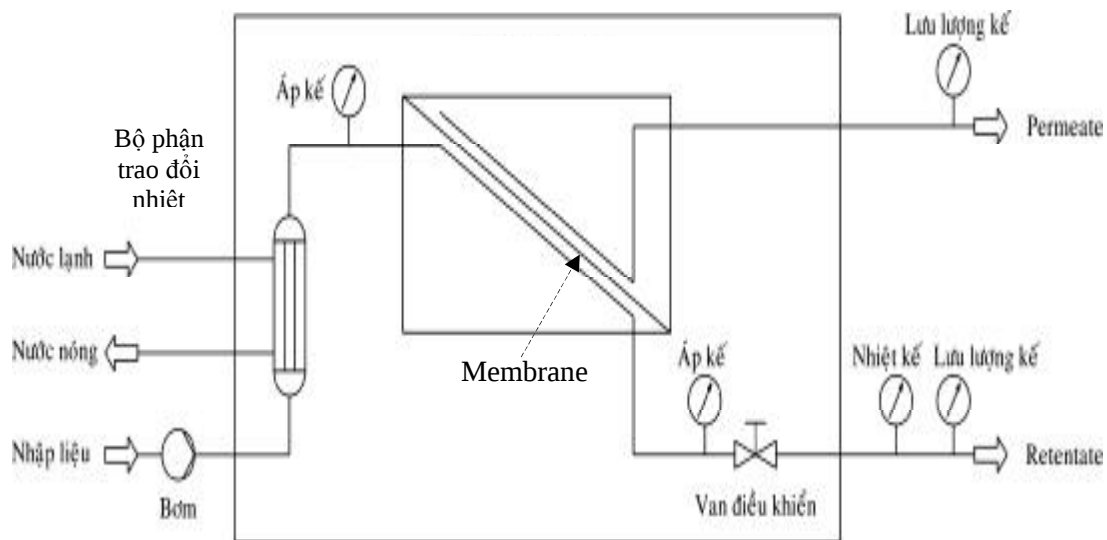
Trong quá trình phân riêng bằng membrane, các yếu tố ảnh hưởng khả năng phân riêng là thành phần và tính chất của nguyên liệu, cấu trúc và tính chất của membrane, các thông số vận hành và mô hình thực hiện [2, 9].

Tính chất của nguyên liệu ảnh hưởng rất lớn đến khả năng phân riêng. Người ta quan tâm đến các tính chất như tỷ trọng, độ nhớt, thành phần hoá học, tính ưa nước hay kỵ nước và kích thước của các cấu tử có trong nguyên liệu [2, 9].

Dựa vào kích thước của mao quản, người ta chia membrane thành 4 nhóm theo đường kính giảm dần như sau: vi lọc (microfiltration: MF), siêu lọc (ultrafiltration: UF), lọc nano (nanofiltration: NF) và thẩm thấu ngược (reverse osmosis: RO). Kỹ thuật MF thường được ứng dụng để loại bỏ vi sinh vật, kỹ thuật UF dùng để tách các cấu tử có khối lượng phân tử trong khoảng từ 1.000 Da đến trên 100.000 Da, kỹ thuật NF dùng để tách các cấu tử có khối lượng phân tử khoảng 100 Da đến 1.000 Da (các muối đa hóa trị, glucose,...), còn kỹ thuật RO thì dùng để tách các muối đơn hóa trị [2, 6].

Kỹ thuật cô đặc có sử dụng membrane hiện nay đang được ứng dụng rộng rãi trong các quá trình cô đặc dịch nước quả, enzyme, proteine trứng, dịch cà phê, các dung dịch chất màu và mùi tự nhiên, syrup... [2].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của một số thông số kỹ thuật đến quá trình phân riêng các cấu tử trong dịch syrup glucose nhằm mục đích đánh giá khả năng ứng dụng kỹ thuật membrane để tiền cô đặc dịch syrup. Dung dịch syrup glucose được thu nhận từ tinh bột sắn bằng phương pháp thủy phân, sử dụng chế phẩm amylase.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống membrane Labstak M20.đ

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Tinh bột sắn, Chế phẩm alpha amylase Termamyl 120L và glucoamylase AMG 300L do hãng Novo cung cấp, Glucose, hóa chất phân tích do Trung Quốc sản xuất.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Quy trình công nghệ sản xuất syrup glucose từ tinh bột

Tinh bột sắn → Trộn với nước → Chỉnh pH hỗn hợp về pH 6.0 → Bổ sung chế phẩm enzym Termamyl 120L → Gia nhiệt đến 95-100°C và giữ nhiệt trong 1 giờ → Làm nguội về 58-60°C → Chỉnh pH hỗn hợp về 4.5 → Bổ sung chế phẩm enzym AMG 300L → Giữ hỗn hợp ở 58-60°C trong 24h → Gia nhiệt lên 75-80°C → Khử màu bằng than hoạt tính → Lọc tách than → **Cô đặc** → Syrup glucose có nồng độ chất khô 60%(w/w).

Quá trình cô đặc: quá trình cô đặc dịch syrup được chúng tôi tiến hành như sau: dịch syrup sau khi thủy phân có nồng độ chất khô trung bình là 16% được cô đặc sơ bộ bằng kỹ thuật membrane. Sau đó, dịch syrup được cô đặc bằng nhiệt ở điều kiện chân không để có được dung dịch syrup thành phẩm có nồng độ chất khô khoảng 60%. Mục tiêu của nghiên cứu này là nhằm khảo sát khả năng phân riêng của membrane (NF) đối với các chất có trong dịch syrup sau quá trình khử màu và lọc tách than. Quá trình cô đặc bằng membrane được thực hiện như sau: dịch syrup được bơm qua thiết bị membrane dạng khung bản Labstak M20 (Hãng Alfa Laval, Đan Mạch) với màng lọc NF (loại màng: NFT – 50 do Alfa Laval sản xuất) theo mô hình single – pass (hình 1). Membrane NFT – 50 được sản xuất bằng polyester, có khả năng loại 99% Mg_2SO_4 (xác định ở điều kiện 2.000ppm Mg_2SO_4 , 25°C, 15bar). Trong quá trình cô đặc, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến khả năng phân riêng của màng membrane NF đối với glucose – là các cấu tử có trong dịch thủy phân.

2.3. Các phương pháp phân tích

Xác định nồng độ chất khô của dung dịch bằng phương pháp cân sau khi sấy mẫu đến khối lượng không đổi.

Xác định lưu lượng dòng retentate và permeate bằng phương pháp đo thể tích của dòng trong một khoảng thời gian.

Xác định hàm lượng đường khử theo phương pháp quang phổ so màu, sử dụng thuốc thử 3,5-dinitrosalisilic acid [4].

Độ phân riêng R (rejection) của membrane (tính theo glucose) được xác định như sau:

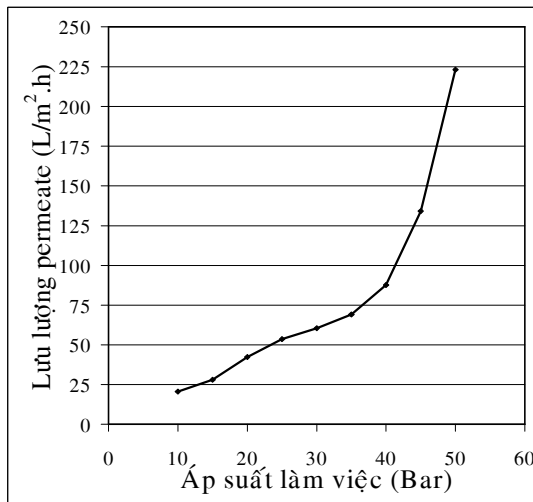
$$R = 1 - C_p/C_r$$

Trong đó: C_p là nồng độ glucose dòng permeate (g/l), C_r là nồng độ glucose dòng retentate (g/l) [6].

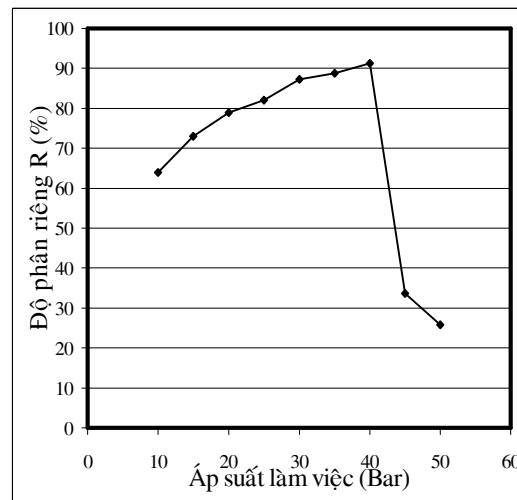
3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

3.1 Khảo sát ảnh hưởng của áp suất đến khả năng phân riêng của màng membrane

Chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của áp suất đến khả năng phân riêng của màng NF đối với syrup glucose có nồng độ chất khô là 4%(w/w) ở điều kiện nhiệt độ thường, pH của syrup glucose là 7. Kết quả thu được trên hình 2 và hình 3 cho chúng ta thấy rằng khi tăng áp suất thì lưu lượng của dòng permeate tăng theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của áp suất đến lưu lượng dòng permeate



Hình 3. Ảnh hưởng của áp suất đến độ phân riêng

Trong kỹ thuật phân riêng bằng membrane, độ chênh lệch áp suất giữa hai bên membrane là động lực của quá trình. Theo phương trình Darcy:

$$j = \frac{\Delta P}{u R}$$

Trong đó, j là lưu lượng dòng permeate, P là độ chênh lệch áp suất giữa hai bên bề mặt membrane, u là độ nhớt của dòng permeate và R là trở lực tổng đối với dòng permeate. Trở lực tổng đối với dòng permeate bao gồm có trở lực của membrane (đặc trưng cho từng loại membrane), trở lực hấp thu (thường rất nhỏ so với trở lực tổng), trở lực do gradient nồng độ và trở lực do hiện tượng fouling [5].

Như vậy, kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với phương trình Darcy. Khi tăng áp suất của quá trình phân riêng bằng membrane là tăng độ chênh áp giữa hai bên màng, do đó làm tăng động lực của quá trình, dẫn đến làm tăng lượng của dòng permeate [5, 6, 9].

Chúng tôi cũng nhận thấy rằng, khi tăng áp suất từ 10bar lên 40bar, thì lưu lượng của dòng permeate tăng lên gần 4 lần. Tuy nhiên, khi tăng áp suất từ 40bar lên 50bar thì lưu lượng dòng permeate tăng đột biến. Điều này chứng tỏ rằng tính chất cơ lý của màng bị biến đổi và trở lực của màng bị giảm đi; do đó, cấu tử dễ đi qua màng hơn [6].

Xét đến độ phân riêng, chúng ta nhận thấy rằng khi áp suất làm việc không lớn hơn 40bar thì độ phân riêng tăng theo sự tăng áp suất. Độ phân riêng có thể đạt 90% ở áp suất 40 bar (hình 3). Đó là do khi tăng áp suất sẽ làm tăng động lực của quá trình khuếch tán của các cấu tử qua membrane, khi đó cấu tử nước dễ đi qua membrane hơn so với các cấu tử khác trong dịch syrup (do kích thước phân tử nhỏ hơn). Do đó, độ phân riêng sẽ tăng khi tăng áp suất. Tuy nhiên, chúng ta nhận thấy rằng, khi áp suất vượt quá 40 bar, độ phân riêng bị giảm đi đáng kể. Điều này chứng tỏ rằng khi áp suất vượt quá 40 bar thì cấu trúc membrane có thể bị thay đổi và ảnh hưởng đến khả năng phân riêng [6, 7].

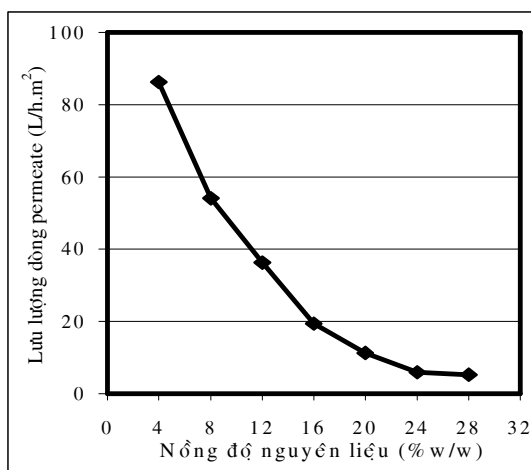
Qua kết quả trên, chúng tôi thấy rằng áp suất 40bar là thích hợp cho quá trình phân riêng của các cấu tử trong dịch syrup. Do đó, chúng tôi chọn áp suất này để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.2 Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dòng nhập liệu đến khả năng phân riêng của membrane

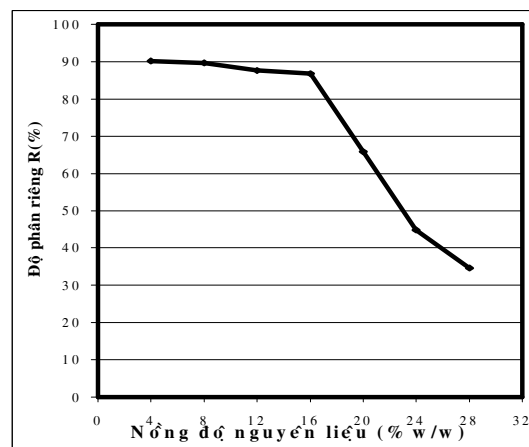
Thí nghiệm này được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phòng, với áp suất của quá trình là 40bar, pH của syrup glucose là 7.

Khi tăng nồng độ dòng nhập liệu, tốc độ dòng permeate giảm rất nhanh (hình 4). Điều này là do khi tăng nồng độ chất khô của dòng nhập liệu, dẫn đến sự tăng áp suất thẩm thấu, do đó, làm giảm động lực của quá trình [2]. Đồng thời, khi tăng nồng độ chất khô của syrup có thể làm xuất hiện hiện tượng tập trung nồng độ bề mặt membrane nên làm tăng trở lực đối với dòng permeate [3, 7]. Ngoài ra, khi tăng nồng độ chất khô của dòng nhập liệu, khả năng khuếch tán của các cấu tử đi vào mao quản và gây tắc nghẽn sẽ tăng lên, làm tăng thêm trở lực của dòng permeate, nên lưu lượng dòng permeate giảm một cách đáng kể.

Khi tăng nồng độ dòng nhập liệu, độ phân riêng sẽ giảm dần (hình 5), vì khi tăng nồng độ, mật độ các cấu tử trên bề mặt sẽ tăng lên, làm tăng xác suất các cấu tử đi qua màng. Khi nồng độ chất khô của syrup vượt quá 16%w/w, độ phân riêng giảm đi đáng kể do các cấu tử trong dung dịch sẽ dễ dàng di chuyển vào mao quản và đi qua membrane.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ chất khô trong



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ chất khô trong

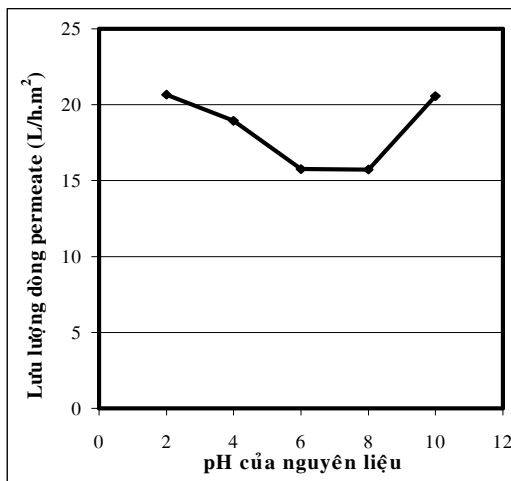
dòng nhập liệu đến lưu lượng dòng permeate

dòng nhập liệu đến độ phân riêng

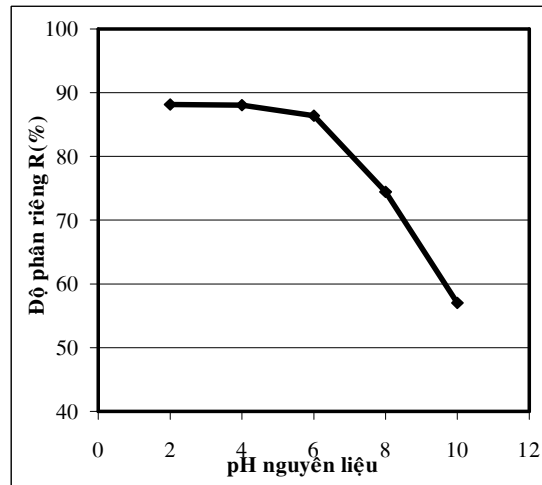
3.3 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng phân riêng của membrane.

Trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH syrup glucose đến khả năng phân riêng của membrane. Điều kiện khảo sát: syrup có nồng độ chất khô là 16% (w/w), quá trình phân riêng được thực hiện ở áp suất là 40 bar và nhiệt độ phòng.

Việc thay đổi pH, tức là thay đổi điện tích của dung dịch, do đó, thay đổi luôn tính chất điện tích bề mặt và mao quản của membrane. Khi đó, sẽ có sự thay đổi hiện tượng tập trung nồng độ trên bề mặt bề mặt membrane, kết quả sẽ làm thay đổi trở lực và lưu lượng dòng permeate. Tuy nhiên hiện nay, việc ảnh hưởng của pH đến khả năng phân riêng của membrane nói chung vẫn chưa theo một quy luật rõ ràng, đặc biệt là khi chúng ta chưa giải thích một cách đầy đủ về hiện tượng tập trung nồng độ trên bề mặt membrane [8].



Hình 6. Ảnh hưởng của pH nhập liệu đến lưu lượng dòng permeate

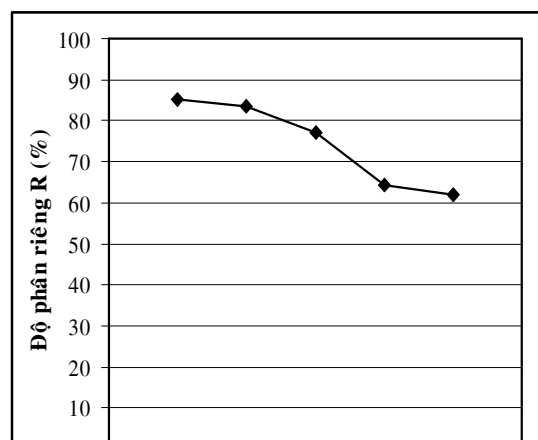
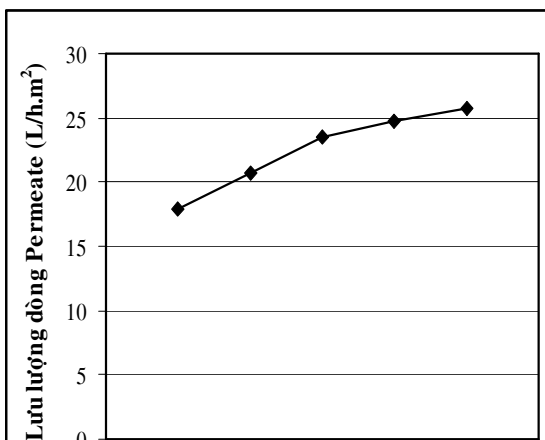


Hình 7. Ảnh hưởng của pH nhập liệu đến độ phân riêng

Kết quả thực nghiệm thu được trên hình 6 và hình 7 cho thấy khi tăng pH thì sẽ làm giảm độ phân riêng của membrane đối với các cấu tử trong dịch syrup, đặc biệt là ở vùng pH kiềm. Hiện tượng này có thể giải thích là do khi tăng pH, sẽ làm thay đổi tính chất tĩnh điện trên bề mặt của membrane và của các mao quản, từ đó làm thay đổi khả năng đi qua màng của các cấu tử và làm thay đổi độ phân riêng.

3.4 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng phân riêng của membrane

Trong thí nghiệm này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng phân riêng của membrane. Điều kiện khảo sát: dung dịch syrup glucose có nồng độ chất khô 16%(w/w), áp suất làm việc 40 bar, pH của syrup là 4.



Hình 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ dòng nhập liệu đến lưu lượng dòng permeate.

Hình 9. Ảnh hưởng của nhiệt độ dòng nhập liệu đến độ phân riêng

Chúng tôi nhận thấy rằng khi tăng nhiệt độ của dòng nhập liệu trong quá trình xử lý, lưu lượng dòng permeate sẽ tăng lên (hình 8) trong khi độ phân riêng bị giảm (hình 9). Hiện tượng này có thể được giải thích là do khi tăng nhiệt độ, sẽ làm tăng động năng của các cấu tử, do đó các cấu tử dễ dàng đi qua membrane hơn. Ngoài ra, khi tăng nhiệt độ, động năng của các cấu tử tăng sẽ làm giảm hiện tượng tập trung nồng độ bề mặt, góp phần làm giảm trở lực của dòng permeate [6].

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi tăng nhiệt độ từ 30°C đến 50°C, lưu lượng dòng permeate tăng xấp xỉ 40% nhưng độ phân riêng giảm. Ngoài ra, việc tăng nhiệt độ cho dòng nhập liệu sẽ làm tăng chi phí năng lượng cho quá trình. Do đó, chúng tôi chọn điều kiện nhiệt độ phòng để tiến hành cô đặc dung dịch syrup.

Chúng tôi cũng đã tiến hành khảo sát sơ bộ và nhận thấy rằng, nồng độ chất khô tối đa của syrup sau khi tiến cô đặc bằng membrane có thể đạt 25%(w/w). Tuy nhiên, đây chưa phải là nồng độ chất khô cao nhất mà còn có thể cao hơn và cần có những nghiên cứu để lựa chọn các mô hình vận hành thích hợp để đạt được nồng độ chất khô của syrup tiến cô đặc được cao nhất.

4. KẾT LUẬN

Qua quá trình khảo sát trên, chúng tôi thấy rằng, với dung dịch syrup 16%(w/w), khi tiến hành phân riêng bằng membrane với điều kiện áp suất 40bar, nhiệt độ phòng, pH của dung dịch syrup là 4, thì membrane NFT-50 có thể cho độ phân riêng xấp xỉ 90%. Điều này chứng tỏ rằng có thể sử dụng membrane để tiến cô đặc dịch syrup. Tuy nhiên, cần có những nghiên cứu tiếp theo để lựa chọn mô hình thực hiện để syrup sau quá trình tiến cô đặc bằng membrane, nồng độ chất khô là cao nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bargeman G., Vollenbroek J.M., Straatsma J., Boom R. M., Nanofiltration of multi-component feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention, *Journal of membrane science*, 247, p. 11–20, (2005)
 - [2]. Fellows P.J, *Food processing technology: principles and practice*, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, (2000).
 - [3]. Gyara Julina et al., Separation of non-sucrose compounds from the syrup of sugar-beet processing by ultra and nano filtration using polymer membrane, *Desalination*, 148, p. 49 – 56, (2002).
 - [4]. Helrich K. *Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists – AOAC*. Association of official analytical chemists Inc., Virginia, (1992)
 - [5]. Hyeok Choi, Kai Zhang, Dionysios D. Dionysiou, Daniel B. Oerther, Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension, *Journal of membrane science*, 248, p. 189 -199, (2005).
 - [6]. Mark C. Porter, *Handbook of industrial membrane technology*, Noyes Publication, USA, (1990).
 - [7]. Peng Weihua, *Study on effects of multiple factor on Reverse Osmosis (RO) and Nanofiltration (NF) membranes' performance and rejection efficiency*, Ph.D thesis, The University of Toledo, (2003).
 - [8]. Qin Jian-Jun, Maung Htun Oo, Hsiaowan Lee, Bruno Coniglio, Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in nanofiltration process, *Journal of membrane science*, 232, p. 153–159, (2004).
- Wagner Jorgen, *Membrane filtration handbook*, Osmonics Inc., USA, (2001).