

MEMBRÁNOVÉ PROCESY V PIVOVARNICTVÍ

JASTŘEMBSKÁ K., JIRÁNKOVÁ H., MIKULÁŠEK P.

Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Pardubice, karolina.jastremska@student.upce.cz

Membránové procesy jako moderní technologie nacházejí velké uplatnění v různých odvětvích napříč celým spektrem oborů. Jedním z těchto oborů je i pivovarnictví. V předloženém článku jsou stručně shrnuty možnosti využití membránových procesů ve výše zmíněné oblasti. Další část je již zaměřena na praktickou aplikaci, a to separaci vybraných organických látek s využitím reverzní osmózy. Experimentální práce byla orientována na několik oblastí. V první řadě byl pozorován vliv přidávaných složek na intenzitu toku permeátu při použití tlakovém rozdílu. Dalším zkoumaným parametrem byla retence vybraných složek a tím i ověření možnosti separace organických látek s využitím reverzní osmózy.

1 Úvod

Pivovarnictví patří (a vždy patřilo) k velmi ceněným oborům lidského zájmu. Toto odvětví se neustále rozvíjí a je modernizováno. Z pohledu technologického se v této oblasti uplatňuje celá řada separačních procesů. Tyto operace, jež řadíme ke klasickým separačním technikám, mají jistě své nesporné výhody, nicméně jsou také oblastí, kde vystupují jako slabé články. Jedná se například o ekonomičnost výroby, vlastnosti výsledného produktu či potřebu dalších výrobních kroků. Nabízeným řešením je využití moderních technologií, kterými mohou být např. membránové procesy, které jsou již dnes vnímány jako ekvivalenty mnoha klasických separačních technik. Lze je rozdělit podle mnoha parametrů a díky své rozmanitosti je i oblast použití velmi široká. Využitím membránové technologie lze zvýšit účinnost separace látek, aniž by došlo k poškození termolabilních látek, jejich prostorová náročnost je nižší a také se snižuje spotřeba energie [1]. Byť jsou tyto technologie široce rozšířeny v různorodých odvětvích průmyslu, pivovarnictví je jednou z oblastí, kde výše uvedené technologie teprve získávají své místo.

2 Membránové procesy

Membránové technologie jsou zařazeny do skupiny separačních technologií. Základním prvkem těchto procesů je membrána, která zde vystupuje jako semipermeabilní přepážka pro separaci komponent ze směsi. Směs, která je přiváděna na aktivní stranu membrány, je označována jako nástřík. Vlivem použité hnací síly dochází k separaci složek a vzniku dvou proudů s různým obsahem komponent. Proud s látkami, které prošly membránou, je znám jako permeát. Druhý proud se složkami, které byly zadrženy membránou, je nazýván retentát či koncentrát [2].

V obecné rovině lze charakterizovat hnací sílu jako vzniklý rozdíl chemických potenciálů složek na nástříkové a permeátové straně membrány. Existuje mnoho způsobů, jak tohoto rozdílu dosáhnout. Lze uvažovat např. tlakový rozdíl, rozdíl koncentrací či rozdíl teplot na obou stranách membrány. Uvedená specifikace použité hnací síly může sloužit jako parametr pro klasifikaci membránových procesů. Dalšími kritérii pro rozdělení membránových procesů mohou být např. typ membrány (porézní, neporézní), velikost pórů membrány nebo její materiál apod. [1,2].

Základními parametry, které jsou určeny pro popis výkonu a efektivity membránového procesu, jsou koeficient rejekce složek R a intenzita toku permeátu J_p (také označována jako flux). Koeficient rejekce složek je parametr, kterým lze specifikovat selektivitu dané membrány vůči směsi látek. Na základě hodnoty tohoto parametru lze jednoznačně říci, jak intenzivně je zkoumaná látka zachycena membránou. V případě, že hodnota koeficientu rejekce pro danou složku je rovna 1, pak tato složka neprochází membránou a její retence je úplná. Druhým základním parametrem je intenzita toku permeátu J_p (flux). Tato veličina je definována jako objem tekutiny, jež prošel membránou za jednotku času vztážený na jednotku plochy membrány [1,3]. Obecně platí, že je žádoucí dosahovat vyšších hodnot intenzity toku permeátu, poněvadž tím dochází ke zvýšení výkonu procesu. Oba uvedené parametry jsou důležité pro posouzení aplikovatelnosti membránového procesu pro vybranou oblast.

3 Membránové procesy v pivovarnictví

Jak již bylo uvedeno, využití membránových procesů v pivovarnictví ještě není zdaleka tak rozšířené, jak by se dalo očekávat. Nicméně globálně nastolený trend vedoucí k využívání co nejvíce environmentálně přívětivých technologií je zárukou expanze membránových procesů ve zmíněném oboru. Využití membránových technologií v pivovarnictví lze rozdělit do třech hlavních oblastí, kterými jsou výroba mladiny, kvašení a dokvašování mladého piva a oblast filtrace piva a jeho dealkoholizace [4, 5].

Pro výrobu mladiny je jednou ze základních složek voda. Samozřejmě voda je používána v průběhu celé výroby, nicméně zde je klíčovou surovinou. V tomto případě lze uvažovat o použití membránových technologií pro úpravu vstupní vody tak, aby vykazovala stále stejné počáteční parametry, což je žádoucí pro finální produkt. Jedná se tedy zejména o použití tlakových membránových procesů, které se vyznačují použitím tlakového rozdílu jako hnací síly transportu komponent membránou. Tato skupina obsahuje následující čtyři separační techniky: mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmózu (RO) [3]. Uvedené separační techniky jako metody pro zpracování a přípravu pitné vody o definovaných parametrech, jsou již dnes velmi dobře zvládnuté a lze očekávat jejich další použití v pivovarnictví. Další možností je zpracování odpadních vod, které vznikají v průběhu výroby piva. Odpadní vody z pivovarnictví se vyznačují zvýšenými hodnotami CHSK, širokým rozmezím pH a také obsahují různé typy chemikálií použité pro čištění a sterilizaci. V této oblasti se taktéž mohou uplatnit tlakové membránové procesy, především reverzní osmóza v kombinaci s předúpravou [6].

Druhou oblastí, kde lze využít membránovou technologii, je kvašení a dokvašování mladého piva. Zde může nalézt uplatnění zejména mikrofiltrace a ultrafiltrace. V této souvislosti se hovoří o použití těchto procesů pro zpracování vzniklých sedimentů [4]. Hlavním cílem této separace je zpětné získání různých meziproductů či již mladého piva. Takto získané meziproducty jsou vráceny zpět do výroby, přičemž lze zamezit ztrátám v hodnotách kolem 5 % z celkové roční produkce [7].

Třetí oblastí je filtrace piva a jeho dealkoholizace. Jedním z finálních procesů ve výrobě piva je jeho klarifikace, čiření (tj. odstranění kvasinek a ostatních látek tak, aby bylo dosaženo požadované čirosti). Tento proces je v dnešní době prováděn převážně s využitím křemelinových filtrů. S tím jsou ovšem spojeny environmentální problémy, které jsou jedním z argumentů, proč nahradit křemelinové filtry právě membránovými technologiemi [8]. Pro tuto technologii je uvažována crossflow mikrofiltrace, tedy proces s křížovým uspořádáním toků. Využívají se zde především porézní membrány (mohou být keramické i polymerní) s velikostí pórů 0,4–0,6 μm [4]. Crossflow mikrofiltrace je dobře popsán a pochopený proces, avšak v oblasti filtrace piva byla jeho aplikace dlouho zavržována. Hlavním problémem, se kterým se potýká, je zanášení membrán, jež vede ke snižování a proměnlivosti fluxu. To evidentně ovlivňuje samotný proces výroby a také jeho ekonomičnost. Jelikož pivo lze charakterizovat jako multikomponentní tekutinu, kde lze nalézt široké spektrum látek, je otázka zanášení membrán studována poměrně dlouhou dobu. V průběhu výzkumu byly identifikovány hlavní foulingové mechanismy a jejich hlavní aktéři, kterými jsou především kvasinky, proteiny, sacharidy a různé typy agregátů, vznikající inter-

akcemi složek mezi sebou [4, 6, 8]. Nicméně uvedené problematické otázky byly minimalizovány tak, aby byl vyvinut technologický proces aplikovatelný v praxi. To vedlo k postupnému zavádění této technologie do praxe a v dnešní době již lze pozorovat rostoucí tendenci využití mikrofiltrace jako náhrady za křemelinové filtry.

Dealkoholizaci piva se rozumí odstranění etanolu z piva natolik, aby jeho koncentrace ve finálním produktu byla 0,5 obj. % a nižší [5]. Metody dealkoholizace piva lze rozdělit do dvou hlavních skupin. První skupinou jsou metody biologické, které jsou používány především na začátku nebo v průběhu procesu. Jejich hlavním cílem je minimalizovat vznik etanolu. Ovlivněním procesu fermentace ale samozřejmě dochází také k ovlivnění vzniku aromatických látek, které jsou tak důležité pro kvalitu finálního produktu. Aby bylo zamezeno vzniku těchto negativních vlivů, hledají se jiné metody, tedy fyzikální. Tyto procesy jsou použity až na finální produkt, který má plně vyvinutý aromatický profil. Do této skupiny spadají procesy tepelné, např. destilace či evaporace. Jejich použití ale vykazuje obdobné problémy jako v předchozím případě, tedy poškození aromatického profilu piva. Jinou alternativou nabízejí membránové procesy [5, 9, 10].

První zajímavou a používanou technikou je reverzní osmóza. Při tomto procesu se využívá spirálně vinutá membrána z polymerních materiálů, nejčastěji se jedná o polyamid. Velkou výhodou této metody je, že lze pracovat při teplotách mezi 1–5°C. Tím se minimalizuje riziko poškození aromatického profilu teplem. Aby byl získán relativně vyšší flux, je ovšem potřeba pracovat při vyšších tlacích (40–50 bar) [5]. To má za následek růst nákladů na pořízení a provozování této technologie. Také nelze jednoznačně říci, jak budou separovány látky, které se podílí na vhodném aromatickém profilu finálního produktu. S využitím reverzní osmózy lze snížit koncentraci etanolu v nástřiku (budoucí finální produkt) na hodnoty pohybující se kolem 1 obj. %. Nicméně tato hodnota není zdaleka dostačující, proto je nutno uvažovat další kroky, které budou vést k následujícímu snížení koncentrace etanolu v nástřiku. V tomto případě lze využít techniku dialfiltrace, která je založena na vymývání nízkomolekulárních látek (etanol) s využitím přidavku diafiltrační kapaliny (demineralizovaná voda) [3]. Tímto postupem lze snížit koncentraci etanolu pod 0,5 obj. %, což zařazuje reverzní osmózu jako aplikovatelný proces pro dealkoholizaci piva [9].

Další uvažovanou metodou je pervaporace, která však není přednostně určena pro dealkoholizaci, ale lze ji v uvedeném procesu využít. Tato metoda má své uplatnění především v oblasti získávání či zachování aromatických látek z piva [10]. Pro proces dealkoholizace byla zkoumána celá řada membránových procesů, avšak nelze jednoznačně říci, že došlo k tak razantnímu snížení koncentrace etanolu v nástřiku, aby byly tyto procesy uvažovány jako samostatné technologie. S velkou pravděpodobností bude jejich využití zahrnuto v integrovaných membránových technologiích, kdy lze hovořit o sdružení membránových procesů a konvenčních procesů.

4 Experimentální část

4.1 Cíle práce

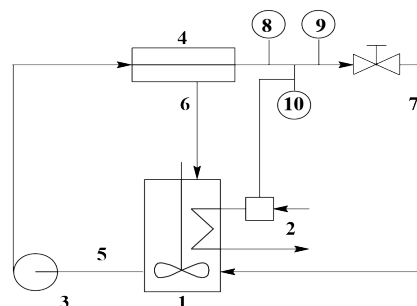
Hlavním cílem práce bylo ověření možnosti separace vybraných organických látek s využitím reverzní osmózy. Byl studován vliv jednotlivých látek na intenzitu toku permeátu a také byl zjišťován retenční faktor těchto látek.

4.2 Modelové roztoky

Bylo připraveno pět binárních směsí organická látka demineralizovaná voda, které obsahovaly tyto organické látky s koncentrací 5 obj. %: etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, 1-butanol a ethylacetát. Použité organické látky byly vybrány s ohledem na jejich široké použití v různých oblastech průmyslu. Co se týče pivovarnictví, tyto látky jsou velmi důležité pro zachování aromatického profilu piva. Pro případné využití v procesu dealkoholizace piva s využitím reverzní osmózy je podstatné mít povědomí o tom, jak jsou tyto látky separovány a co je možno od tohoto procesu očekávat. Další oblastí uplatnění zmíněných látek je také použití ve farmaceutickém a chemickém průmyslu, kde slouží jako rozpouštědla, vznikají při chemických reakcích, ale také je lze

najít v odpadních vodách. Možnosti separace těchto látek mohou být tedy atraktivní pro široký okruh použití.

Obr. 1 – Schéma experimentální aparatury



(1) promíchávaná nádrž, (2) chladič had, (3) membránové čerpadlo, (4) membránový modul, (5) nástřik, (6) permeát, (7) retentát, (8) průtokoměr, (9) tlakový ventil, (10) teploměr

Z promíchávané zásobní nádrže (1) byl nástřik čerpán do membránového modulu (4). Pracovní tlak byl nastavován redukčním ventilem. Za membránovým modulem byl měřen tlak (9) a průtok permeátu (8). Retentát (7) i permeát (6) byly vedeny zpět do zásobní nádrže. Teplota v zásobní nádrži byla snímána čidlem (10) a následně regulována (2). Každý modelový roztok byl studován při následujících pracovních podmínkách:

- Objem modelových roztoků: 30 L.
- Průtok retentátu: 500 L h⁻¹.
- Teplota nástřiku: 20 ± 0,3°C.
- Použitý tlakový rozdíl: 10, 15, 20, 25, 30 bar.

V tabulce č. 1 lze nalézt specifikaci používané membrány.

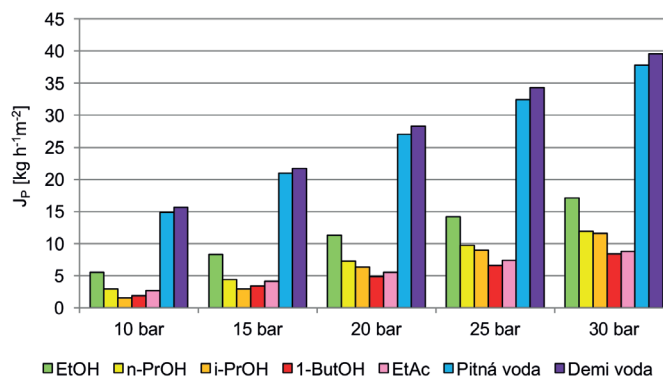
Tab. 1 – Specifikace membrány

Výrobce	GE Power & Water	Plocha	2,6 m ²
Model	SG2540F30	R _{NaCl, prům.}	98,5 %
Materiál	Polyamid	P _{max}	41 bar

Měření s modelovými roztoky bylo zaměřeno na ověření možnosti separace zmíněných organických látek s využitím reverzní osmózy.

V první části byl zkoumán vliv jednotlivých látek na intenzitu toku permeátu. Lze pozorovat rostoucí tendenci intenzity toku permeátu s aplikovaným tlakovým rozdílem (Obr. 2). Intenzita toku permeátu organických látek dosahovala mnohem nižších hodnot, než intenzita toku permeátu pro demineralizovanou vodu. Z vybraných organických látek vykazoval nejnižší vliv na flux etanol.

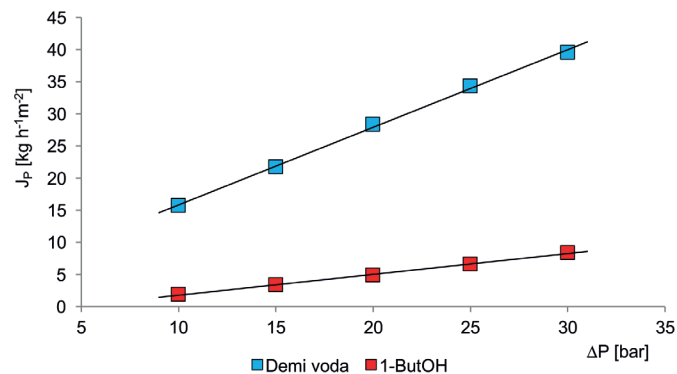
Obr. 2 – Závislost intenzity toku permeátu na použitém tlakovém rozdílu pro binární směsi organická látka demineralizovaná voda



Oproti tomu, největší pokles fluxu lze sledovat po přidavku *i*-propanolu a 1-butanolu. Porovnání intenzity toku permeátu roztoku 1-butanolu a demineralizované vody lze nalézt v následujícím grafu (Obr. 3). Bylo zjištěno, že flux uvedené směsi poklesl o téměř 80 % při tlaku 30 bar. Pravděpodobnou příčinou poklesu intenzity toku permeátu pro organické látky je zejména vliv osmotického tlaku směsi. Aby bylo dosaženo

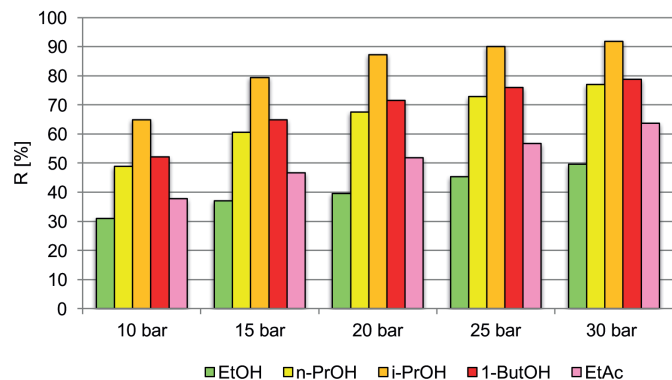
průtoku permeátu, musí být aplikován externí tlak, který je vyšší nežli osmotický. Kritickou hodnotou tlakového rozdílu je hodnota 10 bar. Při této hodnotě byl experimentálně prokázán nejnižší flux a je tedy zřejmé, že proces lze realizovat pouze při vyšších hodnotách tlakového rozdílu.

Obr. 3 – Porovnání intenzity toku permeátu směsi 1-butanol demineralizovaná voda a demineralizované vody

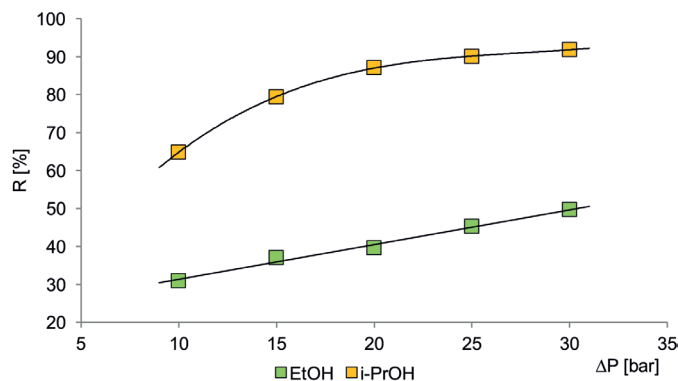


Druhou studovanou oblastí byla retence vybraných složek v závislosti na použitém tlakovém rozdílu. Opět byl pozorován rostoucí trend se zvyšujícím se tlakovým rozdílem. Látkou o nejnižší retenci byl etanol, což je pro proces dealkoholizace velmi příznivé. Ostatní složky, které zastupují aromatické látky, vykazovaly vyšší retenci, nejvyšší retence bylo dosaženo při použitém tlakovém rozdílu 30 bar. Velmi zajímavé výsledky lze pozorovat při porovnání retencí *n*-propanolu, *i*-propanolu a 1-butanolu. Předpokladem bylo, že rejekční faktor 1-butanolu bude z uvedených látek nejvyšší. Tento předpoklad vznikl z úvah o polaritě daného rozpouštědla a také prostorovém uspořádání molekuly. Nicméně experimentálně bylo dokázáno, že látkou s nejvyšší retencí je *i*-propanol. Nejen tyto experimentální výsledky poukázaly na složitost studované problematiky. Reverzní osmóza není běžně vnímána jako metoda pro separaci organických látek, proto v současné době existuje pouze několik prací zabývajících se mechanismem separace organických látek pomocí této metody. Lze ovšem identifikovat pravděpodobné jevy, které ovlivňují vlastní separaci složek. Hovoří se především o sorpci

Obr. 4 – Závislost retence složek binární směsi organická látka-demineralizovaná voda na použitém tlakovém rozdílu



Obr. 5 – Porovnání retence složek směsi *i*-propanol-demineralizovaná voda a etanol demineralizovaná voda



organických látek [11], specifických interakcích složka-membrána a sterických mechanismech [12, 13].

Bližší přiblížení vývoje rejekčního faktoru složek lze pozorovat na obr. 5. Je zde především zdůrazněn typ trendu. Rejekční faktor pro etanol vykazoval lineární trend, což bylo ověřeno již v předchozím výzkumu. Zajímavostí je především polynomičtý vývoj trendu pro vyšší alkoholy (zde uveden pro ilustraci pouze *i*-propanol), který má patrně původ v zmíněných specifických interakcích složka-membrána.

Závěr

Membránové procesy jako moderní technologie nacházejí velké uplatnění v různých odvětvích napříč celým spektrem oborů. V předloženém článku jsou stručně shrnuty možnosti využití membránových technologií v pivovarnictví. Jedná se zejména o využití v následujících oblastech: úprava vstupních parametrů vody pro výrobu mladiny, zpracování sedimentů vzniklých v průběhu fermentace a oblast filtrace a dealkoholizace piva. Největším problémem, se kterým se tyto technologie potýkají, je zanášení membrán. Jelikož pivo lze charakterizovat jako multikomponentní tekutinu, kde lze nalézt široké spektrum látek, je otázka zanášení membrán studována poměrně dlouhou dobu.

Při dealkoholizaci piva je problematickou oblastí zachování látek, které ovlivňují sensorické vlastnosti piva. Proto bylo studováno mnoho metod, které by byly šetrné k produktu, ale zároveň významně snížily obsah etanolu. Jako jednou z alternativ se jeví i membránové procesy, především reverzní osmóza a pervaporace. S velkou pravděpodobností bude jejich využití součástí integrovaných membránových technologií.

Experimenty s modelovými systémy byly zaměřeny na separaci vybraných organických látek s využitím reverzní osmózy. Bylo připraveno pět binárních směsí organická látka-demineralizovaná voda, které obsahovaly tyto organické látky s koncentrací 5 obj. %: etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, 1-butanol a ethylacetát. Použité organické látky byly vybrány s ohledem na jejich široké použití v různých oblastech průmyslu. V první části byl zkoumán vliv jednotlivých látek na intenzitu toku permeátu. Z vybraných organických látek vykazoval nejnižší vliv na flux etanol. Oproti tomu, největší pokles fluxu lze sledovat po přidávku *i*-propanolu a 1-butanolu. Pravděpodobnou příčinou poklesu intenzity toku permeátu je zejména vliv osmotického tlaku směsi. Druhou studovanou oblastí byla retence vybraných složek v závislosti na použitém tlakovém rozdílu. Látkou o nejnižší retenci byl etanol, což je pro proces dealkoholizace rozhodující. Velmi zajímavých výsledků bylo dosaženo pro složky *n*-propanol, *i*-propanol a 1-butanol. Experimentálně bylo prokázáno, že látkou s nejvyšší retencí je *i*-propanol. Z výše uvedených experimentů vyplývá, že reverzní osmóza poskytuje potenciál pro využití v procesu dealkoholizace.

Poděkování: Tento výzkum byl realizován za finanční podpory projektu SGS_2017_002 (Metody a postupy environmentálního inženýrství a hodnotového managementu).

Literatura

- PALATÝ, Z., *Membránové procesy*. Praha : VŠCHT, 2012, 296 s. ISBN 978 80 7080 808 5.
- MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1997, 564 s. ISBN 0-7923-4248-8.
- MIKULÁŠEK, P. *Tlakové membránové procesy*. Praha : VŠCHT, 2013, 260 s. ISBN 978 80 7080 862 7.
- DAUFIN, G., ESCUDIER, J.-P., CARRÉRE, H., BÉROT, S., FILLAUDEAU, M. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry, *Trans IChemE* 2001, 79, 90–102.
- BRÁNYIK, T., SILVA, D.P., BASZYŃSKI, M., LEHNERT, R., SILVA, J.B.A. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production, *J. Food Eng.* 2012, 108, 493–506.
- SIMATE, G.S., CLUET, J., IYUKE, S.E., MASUPATIKA, E.T., NDLOVU, S., WALUBITA, L.F., ALVAREZ, A.E. The treatment

- of brewery wastewater for reuse: State of art, *Desalination* 2011, 273, 235–247.
7. BLIJHAM, J. M., EERDE, P. Treatment of tank sediment by membrane ultrafiltration, *J. Inst. Brew.* 1985, 91, 180–183.
 8. SMAN, R.G.M., VOLLEBREGT, H.M., MEPSCHEN, A., NO-ORDMAN, T.R. Review of hypotheses for fouling during beer clarification using membranes, *J. Mem. Sci.* 2012, 396, 22–31.
 9. PILIPOVNIK, M.V., RIVEROL, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis, *J. Food Eng.* 2005, 69, 437–441.
 10. CATARINO, M., FERREIRA, A., MENDES, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation, *J. Mem. Sci.* 2009, 341, 51–59.
 11. ALTALYAN, H. N., JONES, B., BRADD, J., NGHIEM, L. D., ALYAZICHI, Y. M. Removal of volatile organic compounds (VOCs) from groundwater by reverse osmosis and nanofiltration, *J. Wat. Proc. Eng.* 2016, 9, 9–21
 12. POZDEROVIĆ, A., MOSLAVAC, T., PICHLER, A. Influence of processing parameters and membrane type on permeate flux during solution concentration of different alcohols, esters and aldehydes by reverse osmosis. *J. Food Eng.* 2007, 78, s. 1092–1102.
 13. DRAZEVIĆ, E., KOŠUTIĆ, K., SVALINA, M., CATALANO, J. Permeability of uncharged organic molecules in reverse osmosis desalination membranes, *J. Wat. Res.* 2017, 116, 13–22.

Abstract _____

Summary:

Key words: