

ОТЗЫВ

официального оппонента Петухова Дмитрия Игоревича
на диссертационную работу Лазарева Владимира Александровича
«Разделение и концентрирование молочной сыворотки на
ультрафильтрационных и обратноосмотических мембранах»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Молочная сыворотка, являющаяся побочным продуктом в производстве
творога и сыра, содержит в своем составе широкую гамму белков, лактозу
различные водорастворимые витамины и минералы, которые могут быть
использованы после дальнейшей переработки. Оценить количество сыворотки,
образующейся при производстве молочных продуктов можно исходя и того,
что при производстве 1 кг сыра образуется 8-9 кг подсырной сыворотки.
Общемировое производство сыворотки можно оценить, как $180-190 \cdot 10^6$
тонн/год. При этом, дальнейшей переработке подвергается всего лишь около
50% производимой сыворотки. Сложность переработки данного продукта
состоит в низкой концентрации белков и сахаров в молочной сыворотке, что
приводит к необходимости её концентрирования или фракционирования перед
дальнейшей переработкой. Мембранная технология переработки сыворотки
представляется одной из наиболее предпочтительных технологий для очистки,
фракционирования и концентрирования сыворотки, поскольку является
практически безотходной и низко энергозатратной. В связи с этим, работа
Владимира Александровича Лазарева, посвященная разработке
баромембранных процессов разделения и концентрирования молочной
сыворотки на ультрафильтрационных (УФ) и обратноосмотических (ОО)
мембранах отвечает критерию **актуальности**.

В рамках диссертационной работы автором в качестве цели поставлено
определение основных закономерностей процессов переработки молочной
сыворотки с использованием баромембранных методов на мембранах
отечественного производства, определение оптимальных рабочих параметров
для проведения УФ и ОО процессов, а также разработка подхода для расчета

обратноосмотической установки. Для достижения поставленной цели диссертантом были проведены эксперименты по ультрафильтрационному разделению молочной сыворотки с использованием как неорганических, так и полимерных мембран, и обратноосмотическому концентрированию ультрафильтрационного пермеата. Для оптимизации процесса обратноосмотического концентрирования было проведено исследование осмотического давления молочной сыворотки. Разработана и опробована в технологических условиях схема переработки молочной сыворотки мембранными методами. Для предложенной схемы проведена технико-экономическая оценка.

Практическая значимость диссертации определяется тем, в ней на основании проведенных экспериментов по оптимизации условий процессов ультрафильтрации и обратного осмоса была разработана методика двухстадийного концентрирования подсырной и творожной сыворотки с использованием ультрафильтрационных керамических мембран производства ООО НПО «Керамикфильтр» и обратноосмотических мембран производства ЗАО «НТЦ Владипор», позволяющая проводить концентрирование без предварительной подготовки.

Важно отметить **научную новизну** результатов работы В.А. Лазарева, в частности, впервые определено влияние различных компонентов на осмотическое давление сыворотки. **Определена величина осмотического давления творожной и подсырной молочной сыворотки.** Также показана возможность деминерализации на стадии обратноосмотического концентрирования.

Диссертационная работа представлена на 119 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков и 13 таблиц, библиографический список содержит 135 источников.

Во введении автор обосновывает актуальность исследования, ставит цель и формулирует основные задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

В литературном обзоре автор рассматривает теоретические основы баромембранных процессов на примере ультрафильтрации и обратного осмоса, в частности рассмотрены различные модели, объясняющие процесс разделения ионов и молекул воды при проведении обратного осмоса. На примере различных параметров процесса, таких как рабочее давление, температура, гидродинамические условия над мембраной и концентрация растворенного вещества рассмотрены технологические аспекты разделения минерально-органических растворов. Рассмотрено применение баромембранных процессов в молочной промышленности, а также параметры, влияющие на осмотическое давление пищевых водных сред.

В экспериментальной части изложены основные методы исследования, описаны используемое для проведения экспериментов исходное сырье и мембраны. Описаны основные методики определения физико-химических показателей как исходного сырья, так и полученного пермеата и концентрата. Приведены схемы процесса двухстадийного мембранного концентрирования. Использование стандартных методик, описанных в ГОСТах, для определения физико-химических параметров растворов определяет достоверность полученных автором экспериментальных результатов.

В третьей части работы проведены эксперименты по подбору оптимальных параметров процесса ультрафильтрации в тангенциальном режиме с использованием листовых ацетатцеллюлозных мембран (УАМ-50П; 100П) и полисульфонамидных мембран (УМП-20; 50М) производства ЗАО «НТЦ Владипор», а также керамических мембран производства ООО НПО «Керамикфильтр» с отсечением по молекулярной массе 10, 30, 50, 100, 150 кДа. Оптимизация проводилась исходя из условий получения наилучшего соотношения между проницаемостью мембраны и степенью отсекаемых высокомолекулярных компонентов. Варьировались такие параметры процесса разделения, как скорость потока сырьевой смеси над мембраной, давление, приложенное к мембране, температура сырьевого раствора и концентрация высокомолекулярных компонентов в нем. Также изучена стабильность мембран

в процессе ультрафильтрационного разделения в течение 200 часов. Исходя из проведенных экспериментов установлено предпочтительное использование керамической мембраны КУФЭ производства ООО НПО «Керамикфильтр» для проведения процесса ультрафильтрационного концентрирования сыворотки. Показано, что оптимальными условиями проведения УФ-концентрирования молочной сыворотки являются – скорости потока сырьевой смеси над мембраной около 1.5 м/с, рабочее давление – 0.3 МПа, температура раствора $20\pm 5^{\circ}\text{C}$, концентрирование целесообразно осуществлять до значения концентрации высокомолекулярных веществ 8 масс. %, что соответствует пропорции концентрата и пермеата 1/10.

На следующей стадии проведено исследование процесса обратноосмотического концентрирования пермеата молочной сыворотки, полученного на стадии ультрафильтрации, с использованием мембран МГА-80П и 100П производства ЗАО «НТЦ Владипор» в зависимости от рабочего давления, концентрации, гидродинамических условий над мембраной и температуры разделяемой смеси. По результатам исследования определено, что процесс обратноосмотического концентрирования эффективно использовать до концентрации лактозы до 20%, при этом рабочее давление должно лежать в диапазоне 2,0-2,4 МПа (для концентрации лактозы 5-15%) и 3,8-5,0 для концентрации лактозы 15-22%, температура раствора не должна превышать температуру окружающей среды, а для осуществления процесса целесообразнее применение мембраны МГА-80П, позволяющей при проведении процесса обратного осмоса обессолить сыворотку на 20%.

Для оптимизации параметров процесса обратного осмоса определено влияние различных растворенных веществ на осмотическое давление молочной сыворотки. Показано, что основной вклад в создание осмотического давления вносят низкомолекулярные компоненты – лактоза (около 52-53% от общего осмотического давления) и хлориды натрия, калия и кальция (47-48% от общего осмотического давления). На основании проведенных экспериментов по обратному осмосу разработан метод расчета обратноосмотических установок.

Сравнение экспериментальных значений и значений, полученных по предложенной методике, для мембраны МГА-80П показало удовлетворительную сходимость результатов.

В четвертом разделе работы на основании проведенных экспериментов проведена технико-экономическая оценка эффективности переработки молочной сыворотки.

В целом работа производит впечатление законченного исследования, представляющего весьма существенный практический интерес, однако к работе имеется ряд замечаний:

1. В достаточно подробном литературном обзоре рассмотрены различные закономерности влияния параметров процесса мембранного разделения на эффективность ультрафильтрационной и обратноосмотической очистки жидкостей. Также в литературном обзоре присутствует раздел «Применение баромембранных процессов в молочной промышленности» однако этот, казалось бы, основной раздел освящен весьма скудно, в то время как в литературе имеется большое количество статей, посвященных ультрафильтрационному концентрированию молочной сыворотки, в качестве примера можно привести следующие работы, опубликованные относительно недавно:

- A. Arunkumar, M.R. Etzel *Negatively charged tangential flow ultrafiltration membranes for whey protein concentration* // Journal of Membrane Science 475 (2015) 340–348;
- A. Nath, S. Chakrabortya, C. Bhattacharjeea, R. Chowdhury *Studies on the separation of proteins and lactose from casein whey by cross-flow ultrafiltration* // Desalination and Water Treatment 54 (2015) 481–501;
- C. Baldasso, T.C. Barros, I.C. Tessaro *Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration* // Desalination 278 (2011) 381–386;
- K.W.K. Yee, D.E. Wiley, J. Bao *Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: Operability under constant operating conditions* // Journal of Membrane Science 290 (2007) 125–137;

- V. G. Myronchuk, I. O. Grushevskaya, D. D. Kucheruk, and Yu. G. Zmievskii *Experimental Study of the Effect of High Pressure on the Efficiency of Whey Nanofiltration Process Using an OPMNP Membrane* // *Petroleum Chemistry* 53 (2013) 439–443.

Таким образом, даже достаточно беглый анализ статей, найденных по запросу «milk whey» & «membranes» в базе данных Web of Science позволяет говорить о том, что использованием мембран для переработки молочной сыворотки в мире занимаются достаточно активно. Однако, автор не упомянул о наличии таких работ, а также не провел сравнение эффективности использования отечественных мембран для концентрирования сыворотки с ранее опубликованными данными.

2. Ни в экспериментальной части, ни в разделе обсуждения полученных результатов автор практически не рассматривает проблему флулинга – осаждения нерастворимого осадка на поверхности мембраны, снижающего эффективность процесса фильтрации. Упоминание об остановке мембранного модуля на 45 минут для регенерации после 5-8 часов работы присутствует лишь на стр. 70. Однако процесс, используемый для регенерации мембран, не описан.

3. Из текста работы не совсем очевидно, учитывается ли в расчете степени отсечения в процессе обратного осмоса удерживание ионов, содержащиеся в пермеате после проведения ультрафильтрации молочной сыворотки. На стр. 85 раздела 3 приведены селективности обратноосмотических мембран по различным ионам, однако количество ионов оставшихся в ретентате и перешедших в пермеат не определено. Кроме того, в качестве рекомендации можно отметить, что для концентрирования лактозы более целесообразным выглядит применение нанофильтрационных мембран с отсечением 100-200 Да, поток жидкости через которые значительно выше, чем через обратноосмотические, а степень отсечения лактозы может составлять до 99% (M. Michelon, A.P. Manera, A.L. Carvalho, F.M. Filho *Concentration and*

purification of galacto-oligosaccharides using nanofiltration membranes // International Journal of Food Science and Technology 49 (2014) 1953-1961).

4. В разделе 3.3 «Определение осмотического давления молочной сыворотки» автор делает вывод о том, что основными компонентами молочной сыворотки, определяющими осмотическое давление, являются низкомолекулярные вещества – лактоза и хлориды натрия, калия и кальция, однако, сравнение экспериментально полученных результатов с расчетами, которые можно провести с использованием изотонических коэффициентов данных в таблицах автором не проведено.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными и имеют высокую практическую значимость, поскольку полученные результаты могут быть использованы в молочной промышленности при переработке сыворотки без дополнительной предварительной подготовки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Владимира Александровича Лазарева «Разделение и концентрирование молочной сыворотки на ультрафильтрационных и обратноосмотических мембранах» представленная к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.18 - Мембраны и мембранная технология, соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.18 в части пунктов №2 «Теория мембранных процессов, механизмы переноса компонентов через мембраны различной природы. Кинетика мембранного транспорта», №3 «Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофильтрационных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей и мембранном катализе», №4 «Технологические схемы с применением мембранных процессов, их экономическое и экологическое обоснование».

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» к кандидатским диссертациям, так как она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложена новая научно обоснованная схема двухступенчатого концентрирования молочной сыворотки с использованием ультрафильтрационных и обратноосмотических мембран. Разработанная методика направлена на рациональное использование и переработку сырья образующегося в молочной промышленности.

Автор диссертации – Владимир Александрович Лазарев заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.18 – мембраны и мембранная технология.

Официальный оппонент
младший научный сотрудник
кафедры неорганической химии
Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова
кандидат химических наук

 Петухов Д.И.

Петухов Дмитрий Игоревич,
младший научный сотрудник кафедры неорганической химии
Химического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, Российская Федерация,
Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1,
стр. 3, химический факультет
Контактный телефон:
+7 (495) 939-52-48;
сот. +7 (916) 065-80-42
e-mail: di.petukhov@gmail.com

Подпись Петухова Д.И. заверяю
Декан Химического Факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Академик РАН



 Лунин В.В.