

На правах рукописи

Лазарев Владимир Александрович

**РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ НА
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ И
ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ**

Специальность 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Уральском государственном аграрном университете и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Уральском государственном экономическом университете

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Тимкин Виктор Андреевич
доцент кафедры пищевой инженерии аграрного производства ФГБОУ ВПО «Уральский государственный аграрный университет»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Мигалатий Евгений Васильевич,
заведующий кафедрой водного хозяйства и технологии воды ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

кандидат химических наук,
младший научный сотрудник
Петухов Дмитрий Игоревич,
младший научный сотрудник кафедры неорганической химии ФГОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Свердловский научно-исследовательский институт химического машиностроения» (ОАО «СвердНИИХиммаш»)

Защита состоится «28» мая 2015 г. в 12.00 в конференц-зале (ауд.443) на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» апреля 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



Новиков В.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Приоритетным направлением развития пищевой промышленности в настоящее время является максимальное использование сырьевых ресурсов, в том числе вторичного сырья. Являясь отходом основного производства, вторичное сырье, представляя собой многокомпонентные водные минерально-органические растворы, как правило, содержит большое количество ценных веществ, которые, при рациональном подходе, необходимо использовать. Так, в молочной промышленности большие перспективы имеет переработка молочной сыворотки, которая образуется при производстве творога и сыра и содержит широкую гамму белков, лактозу и другие пищевые вещества. Низкая концентрация этих веществ в исходной молочной сыворотке приводит к необходимости ее концентрирования или фракционирования перед использованием в качестве промышленного сырья. Различные аспекты безотходной технологии переработки молока развивались научными школами ведущих отечественных ученых (Н.Н. Липатов, А.Г. Храмцов, Л.А. Остроумов, В.Д. Харитонов, В.А. Лялин, А.Ф. Зябрев и др.).

Как показывает мировой и отечественный опыт, наиболее предпочтительной технологией переработки молочной сыворотки является мембранная технология, позволяющая разделять, очищать, фракционировать и концентрировать подобные среды при щадящих температурных условиях, без фазового перехода воды, при минимальных энергетических затратах. Ведущая роль, при этом, принадлежит баромембранным процессам (обратный осмос (ОО), ультрафильтрация (УФ)), имеющим ряд преимуществ: компактность оборудования, удобство монтажа, простота в управлении, возможность полной автоматизации. Несмотря на перечисленные достоинства, эти процессы до сих пор не нашли достаточно широкого применения в пищевых производствах. что объясняется, главным образом, недостаточной экспериментальной и теоретической базой в области баромембранных процессов применительно ко многим пищевым средам, в том числе молочной сыворотке. В настоящее время не определены некоторые важные физико-химические параметры молочной сыворотки, знание которых позволит научно-обоснованно проектировать и правильно эксплуатировать промышленные мембранные установки. Исходя из этого, работа, посвященная разработке баромембранных процессов разделения и концентрирования молочной сыворотки на УФ и ОО мембранах, является актуальной.

Цель работы заключалась в определении основных закономерностей процессов переработки молочной сыворотки баромембранными методами на основе мембран отечественного производства, определении на основании полученных данных параметров УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки, определении осмотического давления молочной сыворотки, разработке метода расчета ОО установки для концентрирования молочной сыворотки.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**: – экспериментально установить зависимость основных характеристик процессов разделения молочной сыворотки баромембранными методами от типа мембран, состава молочной сыворотки и свойств системы «мембрана–раствор»; – определить параметры и типы мембран для УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки; – определить физико-химический параметр молочной сыворотки – осмотическое давление; – разработать метод расчета мембранных ОО установок концентрирования молочной сыворотки; – разработать технологическую схему переработки молочной сыворотки баромембранными методами, а также провести её апробацию в промышленных условиях; – провести технико–экономический анализ технологии переработки молочной сыворотки баромембранными методами.

Научная новизна: – установлены условия проведения УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки, исключаящие стадию отделения высокомолекулярной (жир и казеин) и низкомолекулярной (фосфат кальция) фазы; – установлены основные закономерности изменения селективности и проницаемости УФ и ОО мембран в зависимости от технологических параметров разделения и концентрирования молочной сыворотки, впервые показана возможность деминерализации на стадии ОО концентрирования; – определено значение неизвестного физико-химического параметра молочной сыворотки – осмотического давления, впервые установлено влияние отдельных компонентов сыворотки на величину осмотического давления.

Практическая значимость: – определены параметры процессов УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки, подобраны мембраны для проведения соответствующих процессов; – разработан метод расчета мембранных ОО установок для концентрирования молочной сыворотки, позволяющий проводить проектные, поверочные и оптимизационные расчеты; – разработана технологическая схема, апробированная в промышленных условиях, позволяющая осуществлять

переработку молочной сыворотки баромембранными методами без предварительной подготовки.

Основные положения, выносимые на защиту: – результаты оценки влияния определяющих технологических параметров на эффективность процессов УФ и ОО, определенные на их основе параметры переработки молочной сыворотки; – результаты определения значения физико-химического параметра молочной сыворотки – осмотического давления; – метод расчета ОО установок для концентрирования молочной сыворотки; – технико–экономические показатели технологии переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на следующих конференциях и отмечены дипломами: Конференция «У.М.Н.И.К.» (Екатеринбург, 2013); Международный конкурс научно–исследовательских проектов «Продовольственная безопасность» (Екатеринбург, 2013); Международный конкурс научно-исследовательских проектов «Eurasia Green» (Екатеринбург, 2013); I Международная НПК «Химия, Био– и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности» (Харьков, 2013); Международная НПК "Научное обеспечение инновационного развития АПК" (Екатеринбург, 2014); XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2014» (Москва, 2014); Международная НПК «Пища. Экология. Качество» (Екатеринбург, 2014) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, 5 из них – в ведущих научных журналах, включенных в перечень ВАК.

Интеллектуальная собственность. По теме диссертации получен патент на полезную модель «Мембранная установка разделения молочной сыворотки методом ультрафильтрации». Лазарев В.А., Тимкин, В.А. / регистрационный номер в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации №146354 от 08 сентября 2014 г.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков, 13 таблиц, библиографический список из 135 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель и сформулированы задачи, которые необходимо решить для ее достижения, показаны научная новизна и практическая значимость.

1 Обзор литературы

В обзоре литературы проведен анализ теоретических основ баромембранных процессов, рассмотрены технологические и физико-химические аспекты, лежащие в основе описания механизмов разделения в процессах УФ разделения и ОО концентрирования водных пищевых сред баромембранными методами. Рассмотрено влияние определяющих технологических параметров на эффективность процессов УФ и ОО. Приведен анализ методов определения осмотического давления водных пищевых сред. На основании анализа сведений, приведенных в данной главе, обоснованы и сформулированы цель и задачи исследований.

2 Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовалась свежая творожная и подсырная сыворотка, соответствующая ГОСТ Р 53438 – 2009. При выполнении работы использовались общепринятые, стандартные и оригинальные методики.

Исследование процесса УФ разделения проводилось в лабораторных условиях и в условиях производства на установках, способных осуществлять работу в «тангенциальном» режиме, оснащенных модулями с плоскими полимерными и цилиндрическими керамическими УФ элементами, характеризуемыми «отсечками» по молекулярной массе 10; 30; 50; 100; 150 кДа. Исследование процесса ОО концентрирования проводилось в лабораторных условиях и в условиях производства, на установках, включающих в себя два промышленно производимых рулонных ОО модуля. Определение осмотического давления проводилось на лабораторной ОО установке динамическим методом, с внесением уточняющих поправок, учитывающих влияние капиллярно-осмотического потока, концентрационной поляризации и селективности мембраны.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Ультрафильтрационное разделение

Исследование влияния основных параметров на характеристики УФ мембран (проницаемость G и селективность ϕ) по белковой фазе приведены на рисунках 1 – 4.

Зависимость $G(u)$ (рисунок 1) показала, что проницаемость УФ мембран становится постоянной при скорости течения раствора над мембраной $u = 1,1-1,5 \text{ м/с}$, что соответствует числам Рейнольдса при течении в трубчатой мембране КУФЭ (0,01) $Re=4750-6500$, при течение в плоском канале $Re=4450-7400$. Анализ зависимостей $G(P)$ и $\varphi(P)$, показал, что предпочтительные характеристики имеют мембраны КУФЭ (0,01) и УПМ-50М. Исходя из этого, последующие эксперименты проводились только с этими мембранами. Анализ зависимостей $G(t)$ и $\varphi(t)$, показал, что проницаемость УФ мембран повышается с увеличением температуры, но ограничивается определенным интервалом t , зависящим от типа УФ мембраны и концентрации раствора (рисунок 2). С ростом t селективность УФ мембран понижается, что можно объяснить частичным уносом в поры мембраны, при повышенных скоростях фильтрации молекул белков вследствие их гидролиза.

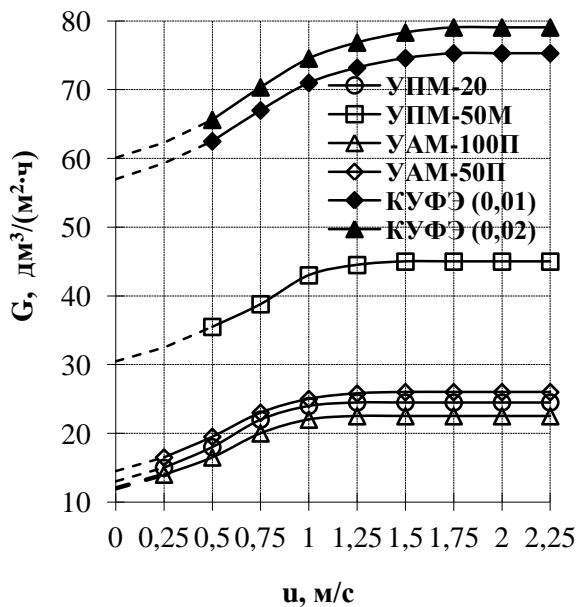
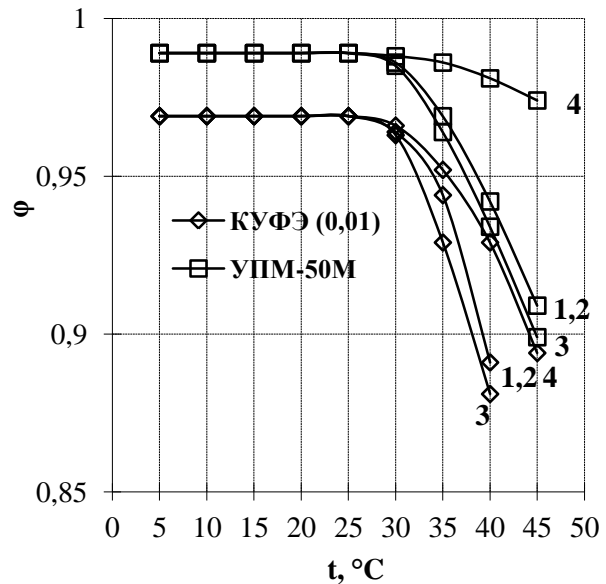


Рисунок 1 – Зависимость проницаемости УФ мембран от скорости течения молочной сыворотки над мембраной, при $P=0,3 \text{ МПа}$; $t=20^\circ\text{C}$; $C=0,8\% \text{ ВМВ}$



1 – $C = 1,9\% \text{ ВМВ}$; 2 – $C = 1,3\% \text{ ВМВ}$;
3 – $C = 2,5\% \text{ ВМВ}$; 4 – $C = 0,8\% \text{ ВМВ}$
Рисунок 2 – Зависимость селективности УФ мембран от температуры, при $u=1,5 \text{ м/с}$; $P=0,3 \text{ МПа}$.

Анализ зависимостей $G(C)$ и $\varphi(C)$, (рисунок 3), показал, что проницаемость УФ мембран имеет тенденцию к снижению с ростом C , что соответствует закономерностям УФ. Установлено, что для молочной сыворотки отношение концентрата и пермеата составляет 1/10. Селективность УФ мембран практически не изменяется с ростом C , что объясняется уменьшением проницаемости и постоянными гидродинамическими условиями над мембраной.

Испытания УФ мембран на надежность проводились при непрерывной эксплуатации в течение 200 часов, с перерывами на 45 минут для регенерации после 5-8 часов работы (рисунок 4).

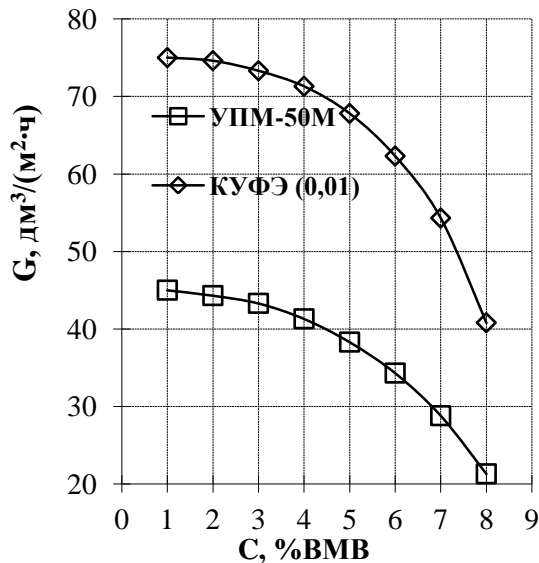
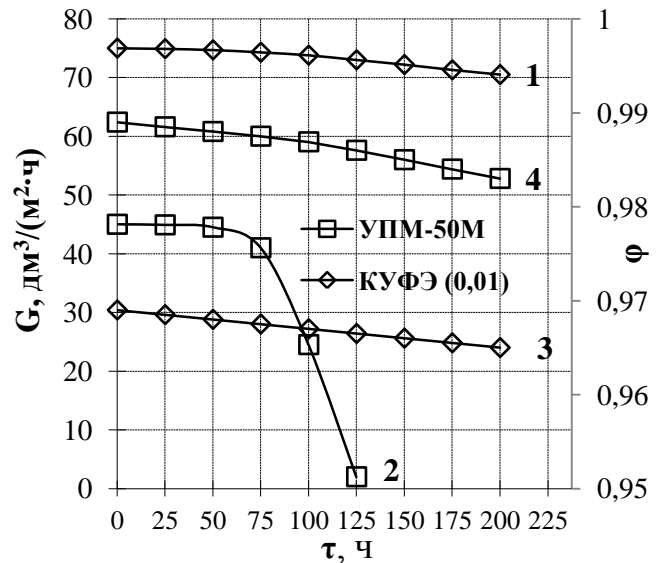


Рисунок 3 – Зависимость проницаемости УФ мембран от концентрации, при $u=1,5$ м/с; $P=0,3$ МПа; $t=20^\circ\text{C}$



1,2 – $G(\tau)$; 3,4 – $\phi(\tau)$

Рисунок 4 – Зависимость селективности и проницаемости УФ мембран от времени эксплуатации, при $P=0,3$ МПа; $C=0,8\%$ BMB; $t=20^\circ\text{C}$

Исследования показали, что полисульфонамидная мембрана УПМ-50М сохраняет стабильные характеристики только в первые 50 часов работы, затем проницаемость этих мембран неуклонно снижается и после 80-100 часов работы приближается к нулю. Это происходит в связи с образованием труднопроницаемого слоя на поверхности мембраны, обусловленного наличием тонкодисперсной фазы в исходной сыворотке и узкими межмембранными каналами рулонных элементов. Хорошо зарекомендовала себя керамическая мембрана КУФЭ (0,01), для которой селективность и проницаемость оставались практически постоянными в период исследования.

Таким образом, по результатам исследований УФ разделения молочной сыворотки, можно сделать следующие выводы: 1) скорость потока сыворотки над поверхностью мембраны должна быть не менее $u = 1,5$ м/с; 2) рабочее давление процесса УФ должно быть в пределах $P = 0,3$ МПа; 3) процесс УФ не требует повышения температуры выше окружающей среды, т.е. процесс желательно проводить при $t=20\pm 5^\circ\text{C}$; 4) процесс УФ целесообразно осуществлять до концентрации высокомолекулярных веществ $C = 8\%$ BMB (пропорция концентрата

ВМВ и пермеата составляет 1/10); 5) керамическая мембрана КУФЭ (0,01) может быть рекомендована как наиболее предпочтительная для разделения молочной сыворотки, по сравнению с другими УФ мембранами.

3.2 Обратноосмотическое концентрирование

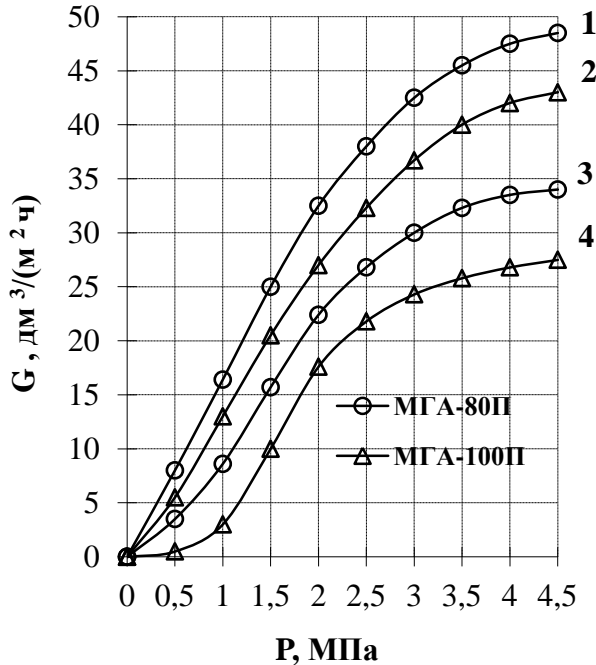
Исследования проводились с пермеатом, полученным в процессе УФ молочной сыворотки. Для ОО концентрирования использовались мембраны МГА-80П и -100П.

Результаты исследования влияния основных параметров (рабочее давление, температура, концентрация и гидродинамические условия над мембраной) на характеристики ОО мембран (селективность ϕ и проницаемость G) приведены на рисунках 5–8.

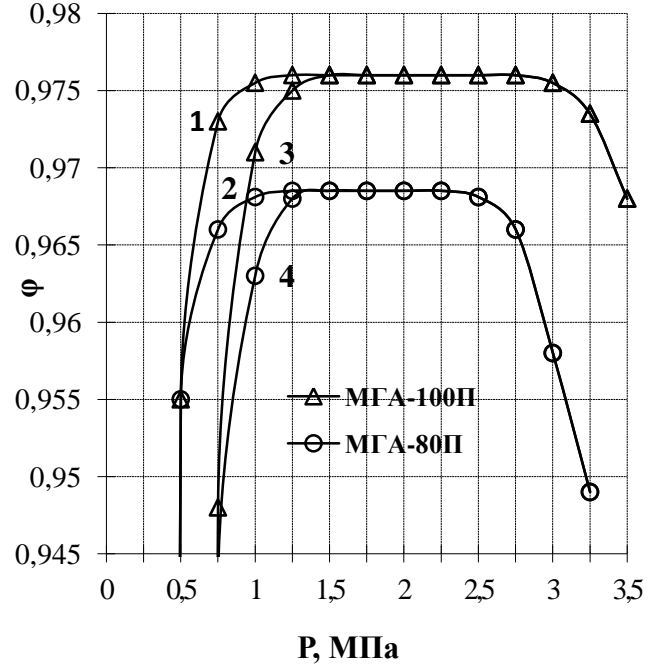
Проведенные исследования показали, что зависимость $G(P)$, для молочной сыворотки, заметно отклоняется от прямолинейной (рисунок 5). Особенно отчетливо проявляются эти отклонения на начальном и конечном участках зависимости. Нелинейность $G(P)$ на начальном участке при малых значениях P объясняется, как следует из теории обратного осмоса, влиянием встречного капиллярно-осмотического потока, которое ослабевает по мере роста G . Причем, как показали исследования, влияние капиллярно-осмотического потока тем заметнее, чем выше концентрация сыворотки (рисунок 5, 3,4). Режим, при котором зависимость $G(P)$ имеет линейный характер, достигается в определенном диапазоне значений рабочего давления (0,5 – 1,75 МПа для $C=5\%CB$ и 1,0 – 1,85 МПа для $C=10\%CB$). Повышение давления выше определенной величины приводит к заметному спаду $G(P)$ (рисунок 5, 1-4), что является следствием влияния на процесс концентрационной поляризации, вызванной повышенными значениями потока пермеата, и его преобладанием над скоростью диффузии в пограничном слое.

При создании на мембране перепада давления наблюдается резкий рост селективности мембраны (рисунок 6). Причем, явно прослеживается зависимость селективности мембраны от влияния на процесс капиллярно-осмотического потока. Резкий рост селективности наблюдается, в зависимости от концентрации исследуемой сыворотки, на участке изменения давления в пределах 0,25 – 0,75 МПа, что соответствует, согласно зависимости $G(P)$ (рисунок 5), диапазону давлений в котором наиболее ярко проявляется влияние встречного капиллярно-осмотического потока. Следовательно, можно сделать вывод, что селективность мембраны повышается с

уменьшением влияния на процесс ОО следующих факторов, во-первых, диффузии в порах мембраны, а во-вторых, встречного капиллярно-осмотического потока. Достигается это увеличением проницаемости мембраны G , которая приводит к подавлению факторов, снижающих селективность.



1, 2 – 5%СВ; 3, 4 – 10%СВ
Рисунок 5 – Зависимость проницаемости ОО мембран от рабочего давления, при $t=20^\circ\text{C}$



1,2 – 5%СВ; 3,4 – 10%СВ
Рисунок 6 – Зависимость селективности ОО мембран от рабочего давления, при $t=20^\circ\text{C}$

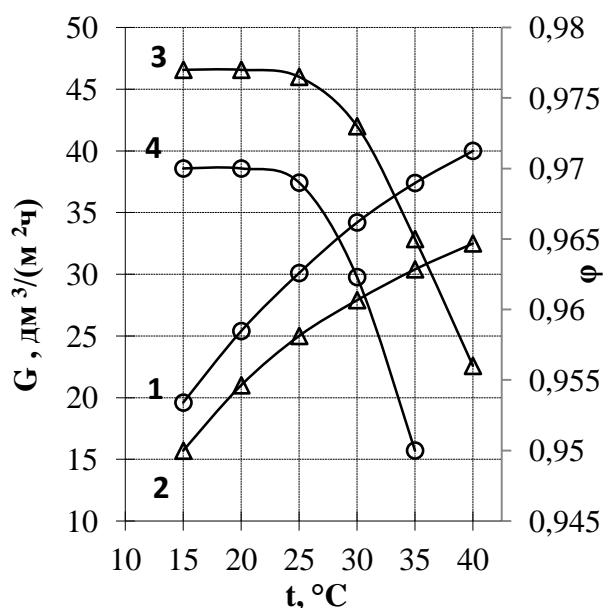
Увеличение рабочего давления приводит к тому, что селективность ОО мембран достигает своей максимальной величины $\phi_{\text{MGA-100П}} = 0,977$, $\phi_{\text{MGA-80П}} = 0,968$ (рисунок 6, горизонтальные участки). Как показали исследования, давление при этом практически совпадает с диапазоном давления, соответствующего линейному характеру $G(P)$ (рисунок 5). Высокие значения селективности, на данном участке зависимости $\phi(P)$, достигаются, на наш взгляд, оптимальными значениями скорости потока пермеата. Дальнейший рост рабочего давления, до значений выше 2,5-3,0 МПа, приводит к заметному снижению селективности, что можно объяснить заметным влиянием концентрационной поляризации и частичной растворимостью лактозы в слое «связанной воды» (рисунок 6).

Исследование влияния температуры разделяемой сыворотки на проницаемость G и селективность мембраны ϕ проводилось в ограниченном интервале температур –

от 15 до 40°C, так как более высокие температуры приводят к необратимым изменениям физико-химических свойств сыворотки. Как показали эксперименты, проницаемость G с увеличением температуры существенно повышается (рисунок 7, 1,2). Это хорошо согласуется с результатами исследований, и объясняется снижением вязкости, как пермеата в порах мембраны, так и исследуемой сыворотки, что приводит к уменьшению влияния концентрационной поляризации вследствие повышения коэффициента диффузии D_0 , и, как следствие, улучшению отвода растворенных веществ от поверхности мембраны. Однако повышение температуры исследуемой сыворотки приводит к резкому снижению селективности ϕ мембраны (рисунок 7, 3,4). Такое значительное снижение ϕ никак не согласуется с результатами исследований, но может быть объяснено с позиций теории поверхностных сил. Из этой теории следует, что повышение температуры ведет к снижению толщины полимолекулярных адсорбционных слоев воды (связанной воды), что объясняется разрушением сетки Н-связей, ответственной за структурное дальноедействие.

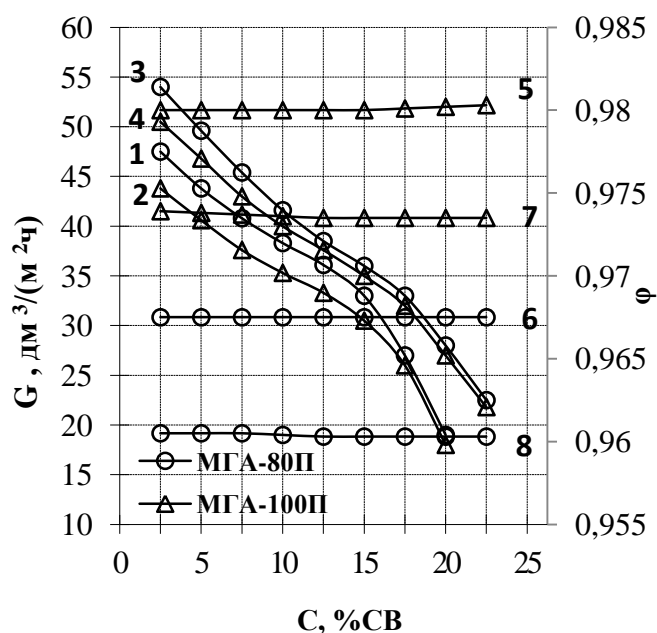
Исследование влияния на характеристики ОО мембран концентрации растворенных сухих веществ в сыворотке (лактозы) проводилось с целью установления максимально возможной степени концентрирования лактозы в процессе ОО. Как показали исследования, зависимость $G(C)$ имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации, что соответствует закономерностям мембранного разделения растворов (рисунок 8). Снижение проницаемости связано с увеличением осмотического давления и уменьшением скорости диффузии в надмембранном слое при повышении концентрации сыворотки. Особенно заметное снижение G наблюдается при достижении концентрации растворенных веществ $C \geq 17,5 - 20$ %СВ (рисунок 8, 1-4), что, по-видимому, можно считать пределом ОО концентрирования. Обращает на себя внимание такое обстоятельство, что при увеличении рабочего давления до 2 МПа, зависимость $G(C)$ на участке концентрации 12,5 – 20%СВ становится более пологой, и, даже при высоких значениях концентрации $C > 15$ %СВ, проницаемость G может иметь достаточно большие значения. Однако, высокое значение давления P , при малых концентрациях C , приводят к большим величинам концентрационной поляризации, и, соответственно, к непропорциональным, по сравнению с изменением рабочего давления, значениям G (рисунок 8, 3,4). Зависимость селективности ОО мембран от

концентрации растворенных веществ $\varphi(C)$, как показали исследования, практически не изменяется с ростом концентрации (рисунок 8, 5-8), что объясняется, на наш взгляд, уменьшением проницаемости G с увеличением C . При увеличении рабочего давления P селективность мембран понижается (рисунок 8, 7,8), что может быть связано с заметным влиянием концентрационной поляризации и частичной растворимостью лактозы в слое «связанной воды».



1, 2 – $G(t)$; 3, 4 – $\varphi(t)$

Рисунок 7 – Зависимость проницаемости и селективности ОО мембран от температуры, при $P = 1,5$ МПа, $C = 5\%$ СВ



1,2,3,4 – $G(C)$; 5,6,7,8 – $\varphi(C)$;

1,2,5,6 - $P = 3,5$ МПа; 3,4,7,8 - $P = 5,0$ МПа.
Рисунок 8 – Зависимость проницаемости и селективности ОО мембран от концентрации, при $t=20$ °С

Исследование селективности ОО мембран по растворенным минеральным веществам проводилось с целью установления возможности деминерализации молочной сыворотки в процессе ОО (таблица 1).

Таблица 1

Селективность ОО мембран. $P=1,5$ МПа; $t=20$ °С

	МГА-100П, $C=5\%$ СВ	МГА-80П, $C=5\%$ СВ	МГА-100П, $C=10\%$ СВ	МГА-80П, $C=10\%$ СВ
KCl	0,95	0,78	0,95	0,78
NaCl	0,97	0,82	0,97	0,82
CaCl ₂	0,98	0,82	0,98	0,82

Как показали эксперименты, к минеральным веществам, находящимся в сыворотке в состоянии истинного раствора относятся хлориды солей KCl, NaCl, CaCl₂ (94 – 96 % всех минеральных веществ УФ пермеата). Селективность ОО мембран по исследуемым солям не изменяется с увеличением концентрации, что позволяет

сделать вывод о целесообразности использования в процессе ОО концентрирования молочной сыворотки мембраны МГА – 80П. При этом сыворотка обессоливается примерно на 20%.

Из проведенного анализа влияния основных технологических параметров на характеристики процесса ОО концентрирования молочной сыворотки можно сделать выводы: 1) рабочее давление процесса ОО должно быть в пределах $P = 2,0–2,4$ МПа для концентрации $C = 5 – 15$ %СВ и $P = 3,8 – 5,0$ МПа для концентрации $C = 15–22$ %СВ; 2) процесс ОО не требует повышения температуры выше окружающей среды, т.е. процесс желательно проводить при $t = 20 \pm 5$ °С; 3) процесс ОО эффективно использовать до концентрации сухих растворенных веществ (лактоза) $C = 20$ %СВ; 4) процесс ОО целесообразно осуществлять с применением мембраны МГА– 80П, при этом, сыворотка обессоливается примерно на 20%.

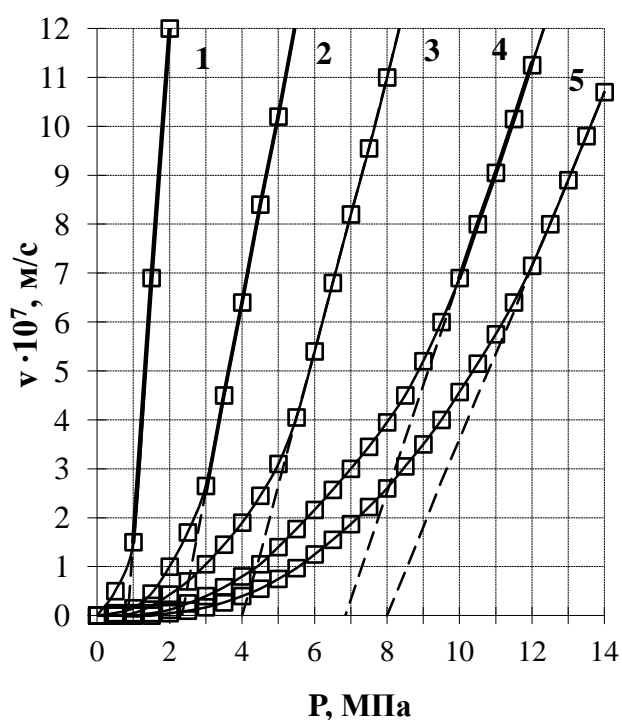
3.3 Определение осмотического давления молочной сыворотки

Так как осмотическое давление растворов зависит от концентрации низкомолекулярных веществ, то можно утверждать, что осмотическое давление молочной сыворотки обусловлено веществами, находящимися в ней в состоянии истинного раствора – это лактоза и соли органических и неорганических кислот. В связи с этим, определение осмотического давления осуществлялось в экспериментах с пермеатом, полученным в процессе УФ молочной сыворотки.

На рисунке 9 представлена зависимость скорости потока пермеата v через ОО мембрану МГА-100П от приложенного к сыворотке давления P , иллюстрирующая метод определения осмотического давления. Исследования показали, что осмотическое давление творожной и подсырной сыворотки близко по своим значениям. Небольшое расхождение обусловлено, на наш взгляд, тем, что творожная сыворотка содержит больше минеральных веществ, оказывающих существенное влияние на осмотическое давление раствора.

Так как молочная сыворотка является сложным по составу раствором, представляет значительный интерес оценка влияния отдельных компонентов сыворотки на общее осмотическое давление. Как показали исследования, основными компонентами пермеата молочной сыворотки являются: лактоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (86 – 89% всех сухих растворенных веществ) и хлориды солей KCl , $NaCl$, $CaCl_2$ (94 - 96 % всех минеральных веществ). Именно эти компоненты и определяют, на наш взгляд, значение осмотического давления молочной сыворотки.

Анализируя значения осмотического давления выбранных компонентов (таблица 2), мы пришли к выводу, что на долю лактозы приходится примерно 52 – 53% от общей величины осмотического давления пермеата молочной сыворотки, а на долю минеральных веществ 47 – 48% соответственно. Поэтому, даже незначительное изменение содержания минеральных веществ в сыворотке, существенно сказывается на осмотическом давлении. Интересно отметить и то, что осмотическое давление молочной сыворотки обладает свойством аддитивности.



1 – $C_0 = 7,0\%$ СВ; 2 – $C_0 = 15,0\%$ СВ;
3 – $C_0 = 20,0\%$ СВ; 4 – $C_0 = 25,0\%$ СВ;
5 – $C_0 = 30,0\%$ СВ.

Рисунок 9 – Определение осмотического давления π_1 пермеата творожной сыворотки, значение $C_1/C_0 = 1,1$

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что осмотическое давление молочной сыворотки имеет тенденцию значительного роста при концентрации выше 20%СВ. Этот фактор, на наш взгляд, необходимо учитывать при разработке промышленного мембранного оборудования.

Учитывая, что в общем балансе сухих веществ высокомолекулярные вещества (белки и жир) составляют для творожной сыворотки 25% – 27%, а для подсырной 14% - 16%, зависимость осмотического давления от концентрации этих сред будет иная, по сравнению с исследованным пермеатом (рисунок 10).

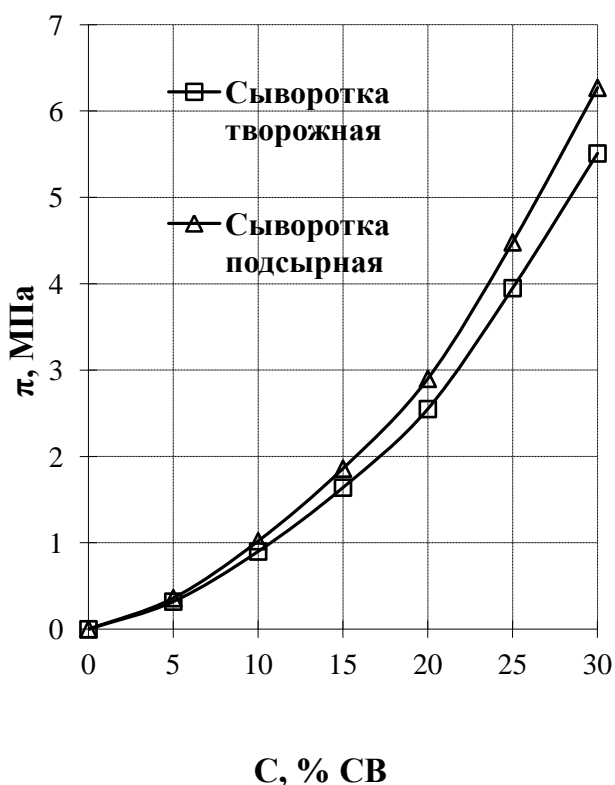


Рисунок 10 – Зависимость осмотического давления молочной сыворотки π от концентрации сухих растворенных веществ C

Осмотическое давление компонентов пермеата молочной сыворотки, $C = 5\%CB$

Компонент	Осмотическое давление, МПа	
	Сыворотка творожная	Сыворотка подсырная
$C_{12}H_{22}O_{11}$	0,223	0,225
KCl	0,112	0,105
NaCl	0,074	0,070
$CaCl_2$	0,021	0,020

Определенное значение осмотического давления молочной сыворотки явилось основой для исследования и анализа закономерностей баромембранных процессов разделения многокомпонентных водных минерально-органических растворов.

3.4 Разработка метода расчета обратноосмотических установок

Анализ процесса разделения на ЭРО, основанный на результатах экспериментальных исследований, показывает, что селективность φ мембраны во многом зависит от таких параметров, как величина концентрационной поляризации (отношение C_1/C_0) и скорость u потока разделяемого раствора над поверхностью мембраны. Для нахождения зависимости между φ , C_1/C_0 и u составлены уравнения материального баланса для выделенного элемента длины dx мембраны, через который происходит массовый расход dl раствора (рисунок 11), которые после преобразования

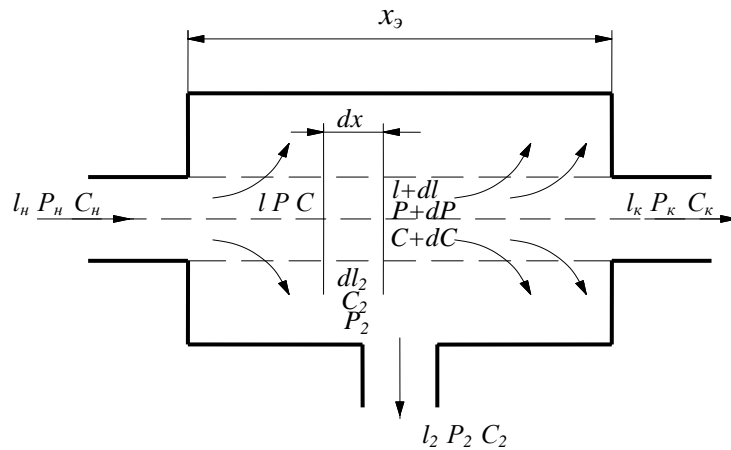


Рисунок 11 – Схема разделения раствора на мембранном элементе

позволили получить уравнения, описывающие зависимость селективности, проницаемости и перепада давления вдоль элемента, от основных параметров:

$$\psi = \psi_0 (1 - \psi_1 \alpha C_n^2), \quad (1)$$

$$l_2 = a_1 (P_n - a_2 C_n) [1 - \exp(-a_3 l_n)], \quad (2)$$

$$P_n - P_k = \chi l_n^z [1 - (1 - \alpha)^{z+1}] / \alpha, \quad (3)$$

где ψ – селективность выделенного элемента длины канала, при наличие концентрационной поляризации; $\psi_0, \psi_1, a_1, a_2, a_3, \chi$ – эмпирические коэффициенты.

Для проведения расчетов промышленных мембранных ОО установок предлагается предварительно экспериментально установить зависимости $\psi(l_n, P_n, C_n)$, $l_2(l_n, P_n, C_n)$, $P_k(l_n, P_n, C_n)$ и аппроксимировать их уравнениями (1 – 3). Получены значения эмпирических коэффициентов для различных типов ЭРО, при проведении расчетов мембранных установок для переработки молочной сыворотки (таблица 3).

Таблица 3

Значения эмпирических коэффициентов в зависимости от типа ЭРО

Разделяемая среда	Эмпирические коэффициенты						
	ψ_0	$\psi_1 \times 10^4$	$a_1 \times 10^2$	$a_2 \times 10^2$	a_3	$\chi \times 10^2$	z
ЭРО – 100 – 475 (мембрана МГА–100П)							
Молочная сыворотка	0,97	5,75	1,5	7,15	8	6	1,75
ЭРО – 80 – 475 (мембрана МГА–80П)							
Молочная сыворотка	0,95	5,77	1,45	7,10	7	4	1,75

Сравнение экспериментальных и рассчитанных для ЭРО–80–475 (мембрана МГА–80П), $C_n = 5\%$ по приведенной методике результатов, показали удовлетворительную сходимость – расхождение составляет не более 5%. Исходя из этого, можно сделать вывод о возможности применения данной методики для расчета промышленных ОО установок.

4 Техничко-экономические показатели процесса переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов

Техничко-экономические показатели процесса рассчитывали на примере переработки молочной сыворотки в производственных условиях ООО «ЮКМП». **Исходные данные для расчетов:** объем исходной подсырной сыворотки – 5,0 м³/ч; концентрация белка общего – 7,1 мг/л; концентрация лактозы – 49,3 мг/л; селективность УФ мембран по белку общему – 0,975; селективность ОО мембран по лактозе – 0,985; доля отбора пермеата на стадии УФ – 90%, на стадии ОО – 75%.

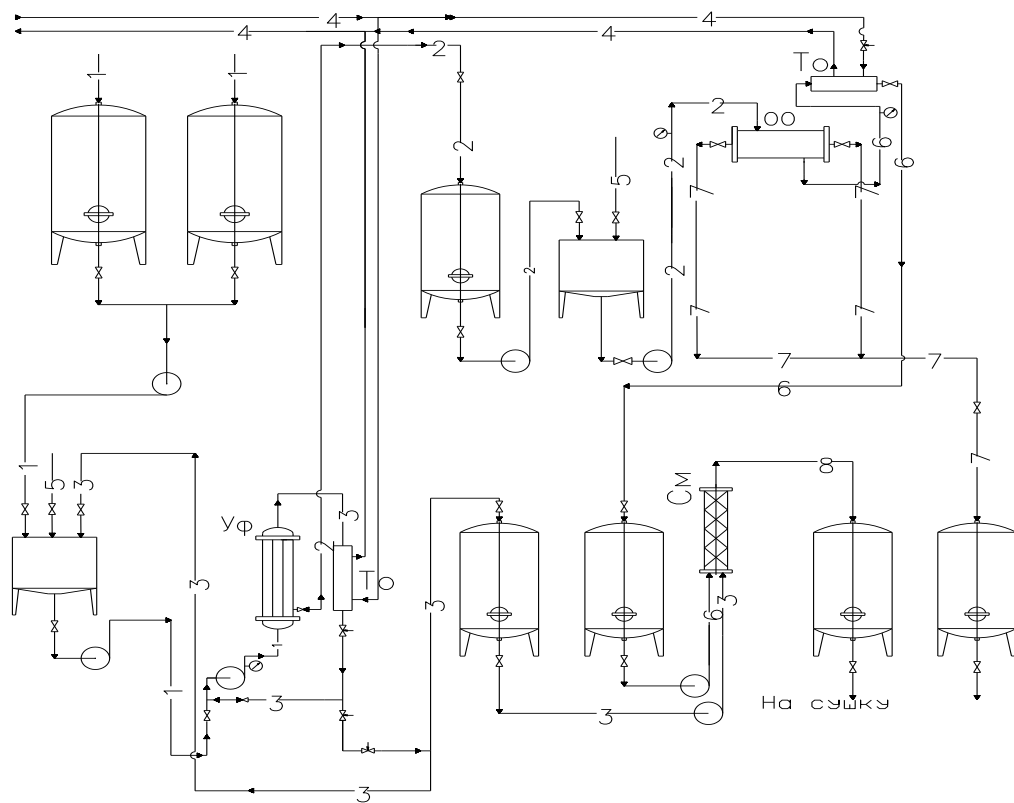
В УФ модуле применялись мембраны КУФЭ–19(0,01). В ОО модуле применялись мембраны ЭРО–100–475. Сыворотка подавалась в УФ модуль из сыроизготовителя, без какой либо подготовки. Концентрат из обоих модулей (УФ и ОО) смешивался в смесителе, в результате получился продукт (концентрат), имеющий сливочную структуру, содержание сухих веществ более 17%, в том числе около 2% белка (таблица 4).

Таблица 4

Показатели конечного продукта

Параметры	Белок общий, %	Лактоза, %	Жир, %	Минеральные вещества, %	СВ, %	Кислотность, °Т
Значение	2,15	14,95	0,20	0,67	17,97	19,50

Принципиальная схема линии переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов представлена на рисунке 12.



1 - исходная сыворотка; 2 - раствор лактозы; 3 - белковый концентрат; 4 - холодная вода;
 5 - раствор для мойки; 6 - концентрат лактозы; 7 - чистая вода; 8 - концентрированная сыворотка; Уф - Установка ультраfiltrации; ОО - Установка обратного осмоса;
 То - Теплообменник; См - смеситель.

Рисунок 12 – Схема линии переработки молочной сыворотки

Расчет экономических показателей, с учетом всех статей расходов, показал, что срок окупаемости линии составит 18 месяцев.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Установлено, что процесс УФ целесообразно использовать до значений концентрации высокомолекулярных веществ в сыворотке $C=8\%$ ВМВ при следующих параметрах: $u \geq 1,5$ м/с; $P = 0,3$ МПа; $t = 20 \pm 5^\circ\text{C}$. Определено, что керамическая мембрана КУФЭ (0,01) может быть рекомендована как наиболее предпочтительная для разделения молочной сыворотки без какой-либо предварительной подготовки.

2. Установлено, что процесс ОО целесообразно проводить при температуре $t=20 \pm 5^\circ\text{C}$, рабочее давление процесса ОО должно быть в пределах $P = 2,0 - 2,4$ МПа для концентрации $C = 5 - 15$ %СВ и $P = 3,8 - 5,0$ МПа для концентрации $C = 15 - 22$ %СВ; процесс ОО целесообразно использовать до концентрации сухих растворенных

веществ (лактоза) $C = 20 \%CB$, с применением мембраны МГА – 80П, при этом, сыворотка обессоливается, в среднем, на 20%.

3. Определен физико-химический параметр – осмотическое давление для различных концентраций C молочной (творожной и подсырной) сыворотки, значение которого отсутствует в литературных источниках.

4. Разработан метод расчета ОО установки концентрирования молочной сыворотки с рулонными фильтрующими элементами, позволяющий определять необходимую поверхность мембран для проведения процесса.

5. Оценена технико экономическая эффективность линии переработки молочной сыворотки методами УФ и ОО. Расчетный срок окупаемости линии, при производстве концентрированной молочной сыворотки, составил 18 месяцев.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- публикации в рецензируемых научных журналах и изданиях

1. В.А. Тимкин, Л.А. Минухин, И.П. Гальчак, **В.А. Лазарев**. Разработка баромембранной технологии переработки молочной сыворотки // Всероссийский научный аграрный журнал «Аграрный вестник Урала» №7 (113), 2013, С 35-38 с.

2. В.А. Тимкин, **В.А. Лазарев**, Л.А. Минухин. Баромембранная технология переработки молочной сыворотки как фактор продовольственной безопасности региона // Научное издание Журнал «Известия Уральского государственного экономического университета» № 3-4 (47-48), 2013, С 130-135.

3. В.А. Тимкин, **В.А. Лазарев**, Л.А. Минухин. Определение осмотического давления молочной сыворотки // Всероссийский научный аграрный журнал «Аграрный вестник Урала» №3 (121), 2014, С 45-48.

4. В.А. Тимкин, **В.А. Лазарев**, О.А. Мазина. Осмотическое давление молочной сыворотки и лактозы // Научно-технический и производственный журнал «Молочная промышленность» №10, 2014, С 38-39.

5. В.А. Тимкин, **В.А. Лазарев**. Определение осмотического давления многокомпонентных растворов пищевой промышленности // Научный журнал «Мембраны и мембранные технологии», №1, том 5, 2015, С 48-56.

- патенты на полезную модель

6. Мембранная установка разделения молочной сыворотки методом ультрафильтрации. **Лазарев В.А.**, Тимкин, В.А. Патент на полезную модель / регистрационный номер в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации №146354 от 08 сентября 2014 г.