

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный аграрный университет»
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет»

На правах рукописи

Лазарев Владимир Александрович

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

Специальность 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
кандидат технических наук, доцент
Тимкин В.А.

Екатеринбург – 2015

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена разработке процессов ультрафильтрационного разделения и обратноосмотического концентрирования молочной сыворотки, с применением мембран отечественного производства.

Проведен значительный объем экспериментальных исследований, на основе которых определены технологические параметры осуществления процессов ультрафильтрационного разделения и обратноосмотического концентрирования молочной сыворотки, подобраны предпочтительные типы мембран. Разработаны параметры процессов, позволяющие осуществлять процесс ультрафильтрационного разделения и обратноосмотического концентрирования без предварительной подготовки молочной сыворотки, с частичной деминерализацией.

Определен физико-химический параметр молочной сыворотки – осмотическое давление, знание которого необходимо при анализе и расчетах баромембранных процессов.

Разработан метод расчета обратноосмотической установки с рулонными фильтрующими элементами для концентрирования молочной сыворотки, позволяющий проводить проектные, поверочные и оптимизационные расчеты.

На основе полученных результатов разработана и апробирована в промышленных условиях технологическая схема процесса переработки молочной сыворотки методами ультрафильтрации и обратного осмоса.

Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, включающего 36 рисунков, 13 таблиц и список использованных источников из 135 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень условных обозначений	5
Введение	8
1 Современное состояние вопроса в области разделения многокомпонентных водных минерально-органических растворов баромембранными методами	14
1.1 Теоретические основы баромембранных процессов	15
1.2 Технологические аспекты разделения водных минерально- органических растворов в процессе ультрафильтрации и обратного осмоса...	19
1.3 Применение баромембранных процессов в молочной промышленности.....	29
1.4 Осмотическое давление пищевых водных сред	32
1.5 Постановка задач исследования	41
2 Материалы и методы исследования	44
3 Исследование и разработка процессов ультрафильтрационного разделения и обратноосмотического концентрирования молочной сыворотки	60
3.1 Исследование процесса ультрафильтрационного разделения молочной сыворотки	60
3.2 Исследование процесса обратноосмотического концентрирования молочной сыворотки	75
3.3 Определение осмотического давления молочной сыворотки	86
3.4 Разработка метода расчета обратноосмотической установки	93
4 Техничко-экономические показатели процесса переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов	100
Заключение	103
Список использованных источников	105
Приложения	116

Патент на полезную модель «мембранная установка разделения молочной сыворотки методом ультрафильтрации» (Приложение 1)	116
Акт о внедрении научно-технического объекта (Приложение 2)	119

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

C – концентрация высокомолекулярных/сухих растворенных веществ, %ВМВ/ %СВ;

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

F_o – площадь поверхности мембраны, м^2 ;

F_p – площадь сечения пор мембраны, м^2 ;

G – проницаемость мембраны, $\text{дм}^3/\text{м}^2\text{ч}$;

J – поток растворенных веществ, $\text{м}/\text{с}$;

L – длина канала, м ;

P – давление, Па ;

ΔP – перепад давления, Па ;

Q – объемный поток, $\text{м}^3/\text{ч}$;

R – универсальная газовая постоянная, $\text{Па м}^3/(\text{моль К})$;

S – площадь сечения трубки, м^2 ;

T, t – температура, $\text{К}, ^\circ\text{C}$;

V – объем пермеата, м^3 ;

Φ – осмотический коэффициент;

π – осмотическое давление, Па ;

b – ширина канала, м ;

d – диаметр, м ;

l – расход раствора, $\text{м}^3/\text{с}$;

n – частота вращения перемешивающего стержня, мин^{-1} ;

m – пористость мембраны;

t_s – толщина слоя связанной воды, м ;

h – толщина мембраны, м ;

u – продольная скорость потока над мембраной, $\text{м}/\text{с}$;

v – скорость потока пермеата, $\text{м}/\text{с}$;

z – индекс течения;

α – отношение расходов пермеата и исходного раствора;

β – коэффициент массоотдачи, м/с;

δ – толщина надмембранного слоя, м;

μ – коэффициент динамической вязкости, Па с;

ν – коэффициент кинематической вязкости, м²/с;

ρ – плотность, кг/м³;

τ – время, с;

φ – селективность ультрафильтрационной/обратноосмотической мембраны;

ξ – коэффициент сопротивления.

Безразмерные числа:

Шервуда – $Sh = \beta d_3/D_0$;

Рейнольдса – $Re = \nu d_3/\nu$, $Re_m = n d_m^2/\nu$;

Шмидта – $Sc = \nu/D_0$.

Индексы:

0 – ядро потока;

1 – у поверхности мембраны;

2 – пермеат;

p – в поре мембраны;

k – конечное;

n – начальное;

m – перемешивающий;

э – эквивалентный;

s – в трубке.

Аббревиатуры:

ВМВ – высокомолекулярные вещества;

СВ – сухие растворенные вещества;

ЭРО – элемент рулонный обратноосмотический;

КУФЭ – керамический ультрафильтрационный элемент;

УФ – ультрафильтрация;

ОО – обратный осмос.

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–10]. 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. Основные преимущества баромембранных процессов: компактность оборудования, легкость его монтажа, простота в управлении, возможность полной автоматизации. Все перечисленные достоинства ведут к снижению капитальных и эксплуатационных затрат предприятия, что, в свою очередь, уменьшает срок окупаемости оборудования [1, 2, 5 – 10].

Мембранные процессы разделения жидких смесей получают все большее распространение во всем мире. Ведущая роль при этом принадлежит баромембранным процессам (обратный осмос (ОО), ультрафильтрация (УФ)), движущей силой которых является разность давлений [1–6]. Объем рынка

мембран на 2012 год был оценен в \$175,8 млн., при том, что на долю жидкофазных процессов приходится \$111 млн. Наиболее значимые сферы применения мембран данного типа – переработка сыворотки в молочной промышленности, очистка и осветление соков, очистка глюкозосодержащих сиропов при переработке зерна и получении масел. Развиваются новые сферы применения мембран – производство сахаров, производство белков при переработке зерновых и масличных культур, пищевых масел и очистке сточных вод пищевых предприятий.

Баромембранные процессы считаются одними из самых экономически выгодных процессов разделения, что связано, в первую очередь, с осуществлением разделения без изменения фазового состояния продукта и проведением процесса, в большинстве случаев, при температуре окружающей среды [1–6, 10, 15]. Широко применяемые в настоящее время для концентрирования пищевых продуктов процессы выпаривания и вымораживания [5, 6, 15] осуществляются при переводе растворителя в пар или лед, что требует дополнительного расхода энергии, которая никогда полностью не регенерируется [5]. Затраты энергии в случае применения баромембранных процессов ниже в среднем в 2 раза по сравнению с традиционными методами разделения [1, 4, 16].

Несмотря на перечисленные достоинства, баромембранные процессы до сих пор не нашли достаточно широкого применения в пищевых производствах. Это 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 практически отсутствуют данные по оптимальным параметрам разделения таких сред баромембранными методами, 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.

Целью работы является экспериментальное исследование основных закономерностей процессов переработки молочной сыворотки с применением баромембранных методов на основе мембран отечественного производства, разработка на основе полученных данных параметров УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки, определение осмотического давления молочной сыворотки, разработка метода расчета ОО установки для концентрирования молочной сыворотки.

Для достижения указанной цели были решены следующие основные задачи:

- экспериментально установлена зависимость основных характеристик процессов разделения молочной сыворотки баромембранными методами от типа мембран, состава молочной сыворотки и свойств системы «мембрана–раствор»,
- определены параметры и типы мембран для УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки;
- определен неизвестный физико-химический параметр молочной сыворотки – осмотическое давление;
- разработан метод расчета мембранных ОО установок концентрирования молочной сыворотки;
- разработана технологическая схема переработки молочной сыворотки баромембранными методами, а также проведена её апробация в промышленных условиях;
- проведен технико–экономический анализ технологии переработки молочной сыворотки на основе баромембранных методов.

Научная новизна:

- установлены условия проведения УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки, исключаяющие 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 с лучшими характеристиками;

– разработан метод расчета мембранных ОО установок для концентрирования молочной сыворотки, позволяющий проводить проектные, проверочные и оптимизационные расчеты;

– разработана технологическая схема, апробированная в промышленных условиях, позволяющая осуществлять переработку молочной сыворотки баромембранными методами без предварительной подготовки.

– полученные данные могут быть использованы в молочной промышленности, в учебном процессе при чтении курсов лекций «Процессы и аппараты пищевых производств», «Расчет и конструирование машин и аппаратов пищевых производств», а также при дальнейшем проведении научных исследований с магистрантами направления подготовки «Современные техника, технология и организация пищевых производств».

Основные положения, выносимые на защиту:

– результаты оценки влияния определяющих технологических параметров на эффективность процессов УФ и ОО, разработанные 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 и получили одобрение на следующих симпозиумах, конференциях, семинарах различного уровня: XIV

Всероссийская научно–практическая конференция «Современное хлебопекарное производство: перспективы развития» (Екатеринбург, 2013); Конференция «Научоемкие инновационные проекты молодых ученых Свердловской области» (Екатеринбург, 2013); Международный конкурс научно–исследовательских проектов молодежи «Продовольственная безопасность» в рамках IV Евразийского экономического форума молодежи (Екатеринбург, 2013); Международный конкурс научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов «Eurasia Green» в рамках IV Евразийского экономического форума молодежи (Екатеринбург, 2013); I Международная научно–практическая конференция «Химия, Био– и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности» (Харьков, 2013); Международная научно–практическая конференция "Научное обеспечение инновационного развития АПК" (Екатеринбург, 2014); XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2014» (Москва, 2014); Международная научно–практическая конференция «Пища. Экология. Качество» (Екатеринбург, 2014) и др., а также ежегодно в рамках Международной научно–практической конференции «Конкурентоспособность территорий» с 2013 г.

Результаты работы неоднократно номинировались. Получены: Диплом победителя федеральной программы «Участник молодежного научно–инновационного конкурса («У.М.Н.И.К.») (проект «Баромембранная технология переработки молочного сырья») (Екатеринбург, 2013); Диплом I степени Международного конкурса научно–исследовательских проектов молодежи «Продовольственная безопасность» в номинации «Лучшее исследование в области экологической безопасности продуктов питания» (Екатеринбург, 2013); Диплом I степени Международного конкурса научно–исследовательских проектов молодых ученых и студентов «Eurasia Green» (Екатеринбург, 2013); Диплом Конкурса инновационных идей «Минута технославы» в рамках выставки достижений промышленности ИННОПРОМ (проект «Баромембранная технология переработки молочного сырья по схеме безотходного производства») (Екатеринбург, 2013); Сертификат победителя Молодежной программы Форума

«Открытые инновации» (инновационный проект «Баромембранная технология переработки молочного сырья») (Москва, 2013); Диплом II степени интеллектуальной игры «Начинающий фермер» в рамках Международной научно–практической конференции "Научное обеспечение инновационного развития АПК" (проект «Инновационное крестьянско-фермерское хозяйство с глубокой переработкой молочного сырья») (Екатеринбург, 2014). Диплом XI Международной научно–практической конференции «Пища. Экология. Качество» (Екатеринбург, 2014), Благодарственное письмо от дирекции Форума «Открытые инновации» (Москва, 2014).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, 5 из них – в ведущих научных журналах, рекомендованных 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.

1 Современное состояние вопроса в области разделения многокомпонентных водных минерально-органических растворов баромембранными методами

Как известно, ОО и УФ относятся к баромембранным методам разделения [2–6]. В этих процессах жидкая среда вводится в соприкосновение с полупроницаемой мембраной, и, вследствие особых свойств полупроницаемых мембран, прошедшая через мембрану жидкость обогащается одним из компонентов разделяемой среды. Процесс ОО заключается в разделении растворов под давлением, превышающим осмотическое давление раствора, через полупроницаемые мембраны, пропускающие молекулы растворителя и полностью или частично задерживающие молекулы или ионы растворенных веществ. УФ – процесс разделения высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений в жидкой фазе с использованием селективных мембран, пропускающих преимущественно или только молекулы низкомолекулярных соединений. Процессы ОО и УФ имеют много общего – для их осуществления используются мембраны приготовленные из одного и того же материала, но имеющие различные диаметры пор, аппараты для этих процессов аналогичны [1–6, 10].

Исходя из основных целей работы – разработки на основе полученных экспериментальных данных параметров УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки, определения осмотического давления и разработки метода расчета ОО установки для концентрирования молочной сыворотки, особое внимание при анализе литературных данных уделено работам, посвященным теоретическим основам и технологическим аспектам исследуемых процессов, применению мембранной технологии в молочной промышленности, а также вопросу определения осмотического давления пищевых водных сред.

1.1 Теоретические основы баромембранных процессов

Баромембранные процессы начали достаточно широко исследоваться в начале 1960–х годов, что было связано с освоением промышленного производства надежных полупроницаемых мембран [1, 4–6]. Не смотря на непродолжительный срок своего развития, теория баромембранных процессов на сегодняшний день находится на достаточно высоком уровне. Основы этой теории в нашей стране заложены профессором Ю.И. Дытнерским, капиллярно–фильтрационная модель механизма мембранного разделения которого признана многими учеными всего мира [2–4].

В настоящее время предложено несколько гипотез селективной проницаемости мембран [2–6]. В соответствии с гипотезой ультрафильтрации (просеивания) [2], в мембране существуют поры, размеры которых достаточны для того, чтобы пропускать молекулы растворителя, но слишком малы, чтобы пропускать молекулы либо ионы растворенных веществ. Эта гипотеза справедлива для процесса УФ, однако не может объяснить механизм разделения процесса ОО. Главное возражение против гипотезы просеивания состоит в том, что диаметр пор мембраны, действующей по механизму просеивания, должен составлять всего несколько ангстрем ($2,5\text{--}4,5 \text{ \AA}$ [2]). Известно, что амплитуда тепловых колебаний макромолекул полимеров имеет тот же порядок, и поэтому столь тонкие капилляры в полимерных мембранах не могут устойчиво существовать [2, 3].

Гипотеза молекулярной диффузии [2] основывается на диффузионном течении через мембрану. Механизм селективного разделения объясняется тем, что разделяемые компоненты обладают неодинаковой растворимостью в полимерной мембране и различием в значениях коэффициентов диффузии. Однако противоречие этой гипотезы заключается в том, что диффузионные процессы характеризуются сравнительно невысокой скоростью, скорость же проникания через полупроницаемую мембрану значительно выше [3]. Действительные коэффициенты проницаемости для различных жидкостей

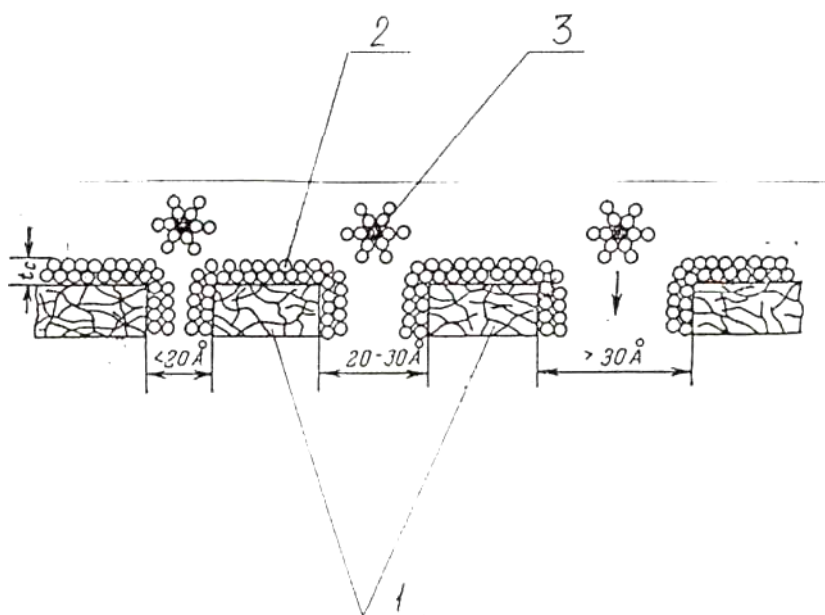
значительно превышают коэффициенты самодиффузии этих жидкостей, что свидетельствует о преобладании капиллярного потока в мембране [2, 6].

Гипотеза активированной диффузии предполагает, что мембраны состоят из перемежающихся кристаллических и аморфных областей [2, 6]. В аморфных областях полимерные цепи уложены менее плотно, что позволяет молекулам воды внедряться в структуру полимера. При этом они ассоциируют с кислородом карбонильных групп ацетатцеллюлозы посредством водородных связей. Заполняющая аморфные области связанная вода не пропускает растворенные вещества, поскольку ее гидратационная способность утрачена при образовании водородных связей. Под действием давления через такую мембрану способна проходить только чистая вода, которая непрерывно образует и разрывает на своем пути водородные связи [2, 6]. Ряд опытных фактов свидетельствует в пользу этой гипотезы, и это позволяет утверждать, что связывание воды (посредством водородных связей) действительно играет важную роль в селективной проницаемости полимерных мембран [4, 6].

Согласно гипотезе отрицательной адсорбции [3, 5], на поверхности мембраны, погруженной в водный раствор, образуется слой чистого растворителя за счет эффекта отрицательной адсорбции растворенных веществ материалом мембраны. Если мембрана имеет поры, диаметр которых не превышает удвоенной толщины сорбированного слоя, то под действием давления через такую мембрану может проходить только чистая вода. Важным следствием рассматриваемой гипотезы является увеличение проницаемости и селективности мембраны при повышении рабочего давления и их снижение при повышении концентрации раствора. Описанный механизм в принципе применим к органическим и неорганическим веществам в водных и неводных растворах [2, 6].

Однако, как отмечается [2–4], ни одна из рассмотренных выше гипотез механизма селективной проницаемости мембран не объясняет полностью экспериментальные данные по разделению растворов обратным осмосом. В связи с этим, была разработана капиллярно–фильтрационная модель механизма полупроницаемости [2], которая на сегодняшний день наиболее полно раскрывает

физическую сущность явлений, приводящих к различиям в проницаемости и селективности мембран по отношению, в основном, к растворам электролитов. Согласно этой модели процесс селективной проницаемости мембран может быть рассмотрен следующим образом. На поверхности и внутри пор лиофильной мембраны, погруженной в раствор электролита, возникает слой связанной воды, образующий отдельную фазу со своей границей раздела толщиной t_c (Рисунок 1.1) [2]. Вода на границе раздела по своим свойствам отличается от воды в свободном состоянии (связанная вода), что является одной из основных причин непроницаемости для молекул растворенных веществ, для которых связанная вода не является растворителем. На селективность мембран также влияет гидратирующая способность ионов. Молекулы воды, расположенные в непосредственной близости от ионов растворенных веществ, образуют гидратную оболочку, которая увеличивает диаметр иона. Если диаметр пор мембраны меньше суммы удвоенной толщины слоя t_c и диаметра гидратированного иона, то через такую пору будет проходить только вода. Поскольку реальные мембраны имеют поры различного размера (Рисунок 1.1), в том числе и крупные, их селективность обычно не достигает 100% и должна быть тем выше, чем больше толщина слоя связанной воды и чем больше гидратирующая способность иона [2–4]. Капиллярно–фильтрационная модель позволяет заключить, что обессоливание водных растворов электролитов обратным осмосом есть не что иное как дегидратация ионов – отбор наименее прочно связанной с ионами воды мембраной под воздействием приложенного давления [2]. Основываясь на положениях капиллярно–фильтрационной модели, становится возможным объяснение влияния внешних факторов на процесс разделения. К основным факторам, оказывающим влияние на основные характеристики мембран (селективность и проницаемость), относятся: рабочее давление и температура процесса разделения, гидродинамические условия в аппарате, природа и концентрация разделяемого раствора [2–6].



1 – мембрана; 2 – слой связанной воды; 3 – гидратированный ион.

Рисунок 1.1 – К объяснению механизма полупроницаемости мембран согласно капиллярно-фильтрационной модели [2]

Таким образом, из проведенного анализа можно сделать вывод, что теоретическая база баромембранных процессов применительно к разделению растворов электролитов находится на достаточно высоком уровне. Однако, приходится констатировать, что применительно к пищевым производствам теория мембранного разделения находится в стадии развития [1–6, 10, 11]. Это подтверждается тем, что количество публикаций, посвященных серьезным исследованиям в области баромембранных процессов пищевых производств весьма мало.

Учитывая сложившуюся ситуацию, последующий аналитический обзор основывался на результатах исследований, полученных, в основном, для химических отраслей промышленности, дающих общее представление о технологических аспектах баромембранных процессов.

1.2 Технологические аспекты разделения водных минерально-органических растворов в процессе ультрафильтрации и обратного осмоса

Литературный анализ этого раздела посвящен вопросам влияния технологических параметров на основные характеристики мембран. Как следует из теоретических основ баромембранных процессов, основными факторами, оказывающими влияние на проницаемость и селективность ОО и УФ мембран, являются рабочее давление, температура процесса, концентрация разделяемого раствора и гидродинамика над мембраной.

1.2.1 Влияние рабочего давления

Влияние рабочего давления разделяемого раствора на характеристики мембран складывается из нескольких факторов. Первый из них – это уплотнение мембраны. При постоянном рабочем давлении наблюдается постепенное снижение потока пермеата через анизотропную мембрану, что объясняется вязкоэластичными остаточными деформациями вследствие воздействия высокого давления на полимерный материал [3–6]. Усадка структуры мембраны с течением времени снижает проницаемость G и повышает селективность ϕ . Особенно это заметно в первые часы работы мембраны [3]. Исследования, проведенные по изучению влияния давления, показывают, что установившийся режим по проницаемости и селективности обычно наступает через 5–6 часов работы мембраны, а затем наблюдается непрерывное снижение проницаемости в течение всего срока службы мембраны, который и определяется этим показателем, но не механической прочностью мембраны [3, 5, 77–79]. Авторы [3, 80] показывают, что в качестве критерия, характеризующего вязкоэластичные свойства мембраны, а следовательно, и срок ее службы, можно принять площадь петли гистерезиса, описываемой кривой $G(P)$ при последовательном увеличении P от нуля до некоторого значения, а затем изменении давления в обратной последовательности. Причем, чем меньше площадь петли гистерезиса, тем более жесткой структурой обладает мембрана и тем более она устойчива в работе. В

нормальном положении мембраны (активным слоем к раствору), при повышении рабочего давления, активный слой уплотняется, в результате чего увеличивается селективность (Рисунок 1.2). Максимум на кривой проницаемости объясняется тем, что снижение эффективной площади мембраны, вследствие уменьшения диаметра пор в активном слое, происходит быстрее, чем увеличение движущей силы процесса за счет повышения рабочего давления [3].

Практически все исследователи сходятся на том, что при установившемся течении жидкости через поры мембраны, скорость потока пермеата в поре v_p может быть рассчитана по уравнению Пуазейля [3–6, 81, 82]

$$v_p = \Delta P \cdot d_p^2 / (32\mu h), \quad (1.1)$$

где ΔP – движущая сила процесса разделения.

Следуя этому положению, зависимость $v(P)$ должна иметь прямолинейный характер. Однако некоторые исследователи отмечают, что на практике часто приходится наблюдать нелинейный характер зависимости $v(P)$ [1, 11, 17, 81, 82]. Особый интерес в этом направлении представляют исследования течения жидкости через тонкие поры в области малых значений рабочего давления, которые проведены исследователями в работах [81, 82]. Они показали, что в начальный период течения жидкости через обратноосмотические мембраны проявляются два эффекта: обратный осмос и капиллярный осмос. Вследствие пониженной (из-за отрицательной адсорбции, характерной для ацетатцеллюлозных и полиамидных мембран) концентрации раствора в порах при фильтрации возникает градиент концентрации раствора (обратный осмос): концентрация вытекающего раствора ниже концентрации раствора, подаваемого на вход мембраны. Возникающая при этом разность концентраций вызывает капиллярно-осмотическое течение раствора, накладывающееся на фильтрационный пуазейлевский поток. В случае отрицательной адсорбции капиллярно-осмотический поток направлен в сторону более высокой концентрации раствора, т.е. навстречу обратноосмотическому потоку, вызывая уменьшение скорости течения жидкости в порах мембраны (уменьшение проницаемости). Как видно из рисунка 1.3, капиллярно-осмотическое торможение

приводит к тому, что продолжение линейных участков зависимости $v(P)$ не проходит через начало координат [82].

Названные наблюдения и полученные результаты относятся к случаям разделения растворов электролитов, для условий разделения пищевых сред, в частности молочной сыворотки, таких экспериментов проводилось недостаточно. Важность влияния рабочего давления на характеристики мембран требует проведения специальных исследований, применительно к молочной сыворотке.

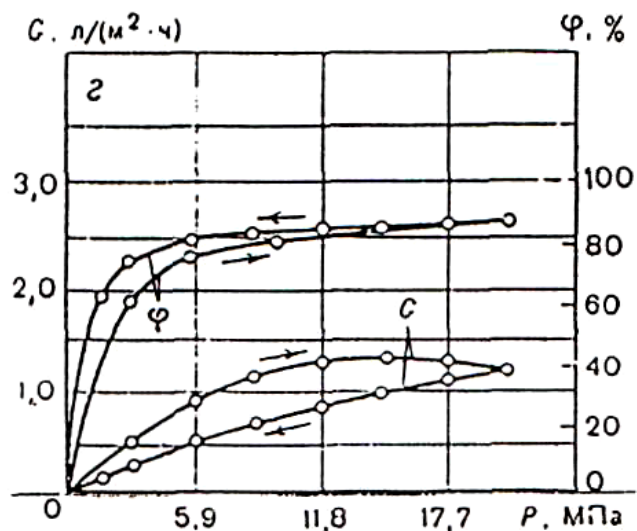
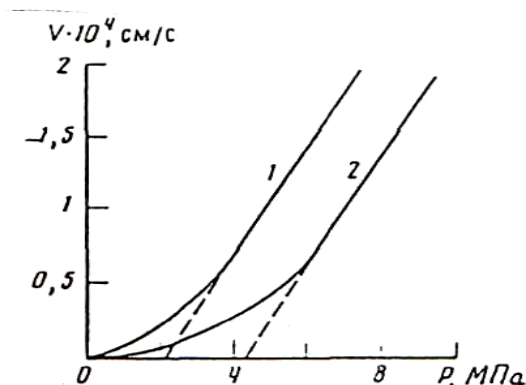


Рисунок 1.2 – Зависимость проницаемости G и селективности ϕ ацетатцеллюлозной мембраны от рабочего давления P при разделении раствора $BaCl_2$ (положение мембраны – активным слоем к раствору) [3]



1 – $C_0 = 0,01$ моль/л; 2 – $C_0 = 0,02$ моль/л.

Рисунок 1.3 – Влияние капиллярно-осмотического потока на зависимость скорости потока пермеата v от рабочего давления P при разделении раствора KCl [82].

1.2.2 Влияние температуры

Изучению влияния температуры на характеристики разделения ОО мембранами посвящено сравнительно небольшое число работ. Это, по-видимому, объясняется тем, что полиамидные ацетатцеллюлозные мембраны, которые получили в настоящее время наибольшее распространение для разделения водных растворов, разрушаются при температуре около 60°C [3], поэтому при использовании таких мембран в большинстве случаев нецелесообразно выходить за пределы комнатных температур [76]. Авторы [3] показывают, что в начале с повышением температуры проницаемость ацетатцеллюлозной мембраны увеличивается обратно пропорционально вязкости жидкости (рисунок 1.4), затем кривая $G(t)$ начинает отклоняться от этой закономерности, проницаемость уменьшается и при $t \approx 85^\circ\text{C}$ падает до нуля. Объясняется этот эффект усадкой и полным стягиванием пор мембраны в процессе структурирования полимера, что подтверждается необратимым изменением свойств этих мембран после работы при температуре выше 50°C . Эти же исследователи отмечают, что селективность

ацетатцеллюлозных мембран при повышении температуры сначала возрастает, а затем остается примерно постоянной (рисунок 1.4). Однако, исследования [81] показывают, что повышение температуры ведет к снижению толщины слоя связанной воды в порах мембраны (рисунок 1.5), особенно существенному в пределах 40°C . Этот фактор должен существенным образом влиять на селективность мембраны при увеличении температуры – вести к ее уменьшению, причем, по-видимому, наиболее значительному при достижении температуры свыше 35°C .

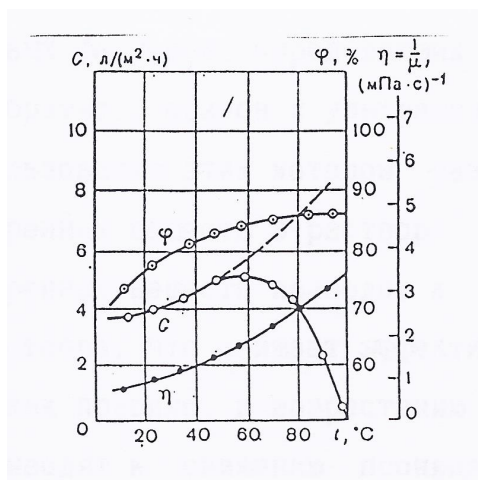


Рисунок 1.4 – Зависимость селективности ϕ и проницаемости G ацетатцеллюлозной мембраны от температуры t и вязкости μ 1%-ного раствора NaCl при давлении $P=12$ МПа [3]

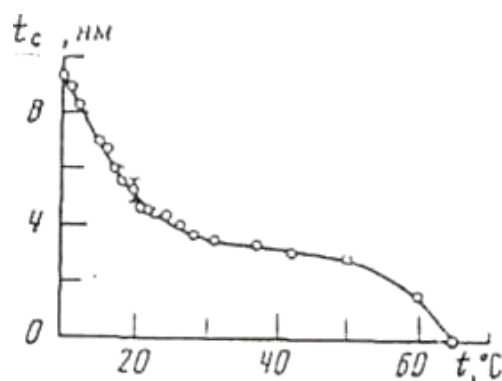


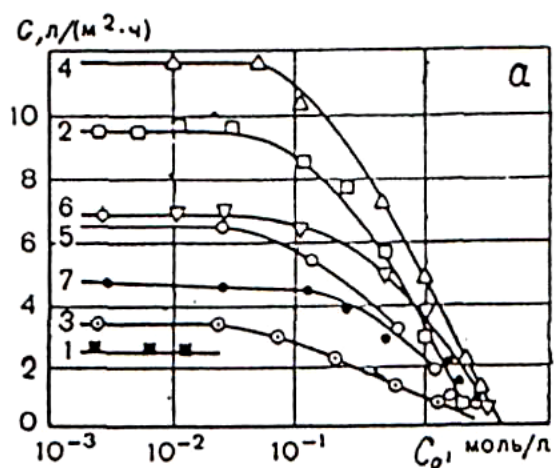
Рисунок 1.5 – Влияние температуры t на толщину слоя связанной воды t_c в порах обратноосмотической мембраны [81]

Таким образом, в области исследования влияния температуры на процесс разделения имеется определенное противоречие, разрешение которого требует специальных исследований.

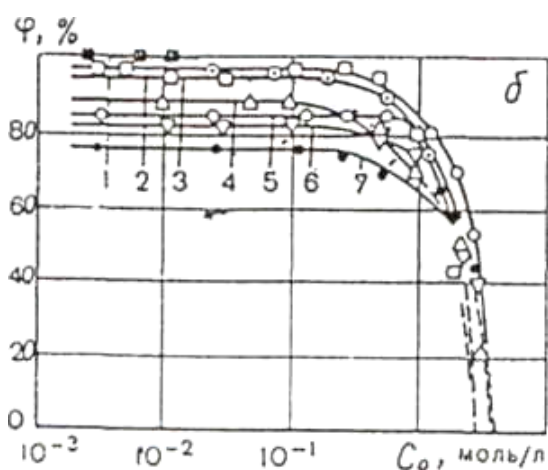
1.2.3 Влияние концентрации раствора

Одним из основных факторов, определяющих не только характеристики процессов ОО и УФ, но и саму возможность использования этих методов разделения, является концентрация растворенных веществ в растворе [3–6]. Увеличение концентрации растворенных веществ приводит к повышению осмотического давления раствора, что снижает эффективную движущую силу процесса, а также, как правило, к возрастанию вязкости [3, 5, 11, 17]. Эти факторы приводят к снижению проницаемости (Рисунок 1.6 а) [3, 5, 17, 42]. С увеличением концентрации уменьшается толщина слоя связанной воды на поверхности и в порах мембраны [2, 3, 81], ослабевают силы взаимодействия между ионами и молекулами воды в растворах неорганических веществ [2]. Эти факторы приводят к снижению селективности мембраны (Рисунок 1.6 б) [3, 5, 6, 17, 42]. Кроме того, исследования показывают, что часто возникают и другие осложнения в процессе разделения, связанные с увеличением концентрации растворенных веществ. Так, значения pH могут смещаться в сторону кислых или щелочных сред [1, 3, 17, 29, 30], возможно обезвоживание набухающих мембран, сопровождающееся необратимым изменением их структуры [2–6], в концентрированных растворах ряда органических веществ может происходить растворение мембран [2, 6], на мембране могут выпадать в осадок малорастворимые соли, образовываться гелеобразный слой, что нарушает нормальную работу аппаратов [2–6, 11, 42].

В целом анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что ОО в большинстве случаев может эффективно использоваться



а



б

1 – NaSO_4 ; 2 – CaCl_2 ; 3 – MgCl_2 ; 4 – NaCl ; 5 – KCl ; 6 – NaNO_3 ; 7 – KNO_3

Рисунок 1.6 – Зависимость проницаемости G (а) и селективности ϕ (б) ацетатцеллюлозной мембраны от концентрации соли C_0 в исходном растворе [3]

при концентрациях электролитов, не превышающих для одновалентных солей 5–10%, для двухвалентных 10–15% и для многовалентных солей 15–20% [2, 3, 6]. Для растворов органических веществ этот интервал гораздо шире и зависит от многих факторов [3]. Для пищевых сред фактор влияния концентрации растворенных веществ на процессы разделения ОО и УФ может иметь очень

важное значение, учитывая сложную структуру данных сред, в частности молочной сыворотки [15, 83]. На сегодняшний день, насколько известно, опубликованных данных по влиянию концентрации высоко- и низкомолекулярных веществ, входящих в состав молочной сыворотки на характеристики мембран мало, что требует проведения специальных экспериментов для установления зависимости селективности и проницаемости мембран от концентрации молочной сыворотки.

1.2.4 Влияние гидродинамических условий над мембраной

Практически всеми исследователями в области мембранных процессов отмечается, что определяющее значение при разделении растворов ОО и УФ имеют гидродинамические условия в надмембранном пространстве, со стороны разделяемого раствора. Это связано с тем, что скорость движения потока раствора над мембраной играет существенную роль в формировании пограничного слоя, отделяющего поверхность мембраны от раствора в объеме (Рисунок 1.7) [2-6, 10, 81]. В процессе разделения растворов с помощью полупроницаемых мембран через поры мембраны преимущественно проходит растворитель. При этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембраны увеличивается [3, 10, 81]. Это явление получило название концентрационной поляризации [2-4]. Влияние концентрационной поляризации всегда отрицательно по следующим причинам: снижается эффективное давление вследствие увеличения осмотического давления раствора, определяемого концентрацией именно в пограничном слое - это приводит к снижению проницаемости и селективности мембран; сокращается срок службы полимерных мембран, который в значительной мере зависит от концентрации растворенных веществ [2-4].

Сконцентрированное растворенное вещество у поверхности мембраны, за счет эффекта концентрационной поляризации, затем переходит за счет диффузии в объемную фазу разделяемого раствора. Однако, так как в большинстве случаев

осуществления баромембранных процессов скорость накопления растворенного вещества у поверхности мембраны гораздо больше,

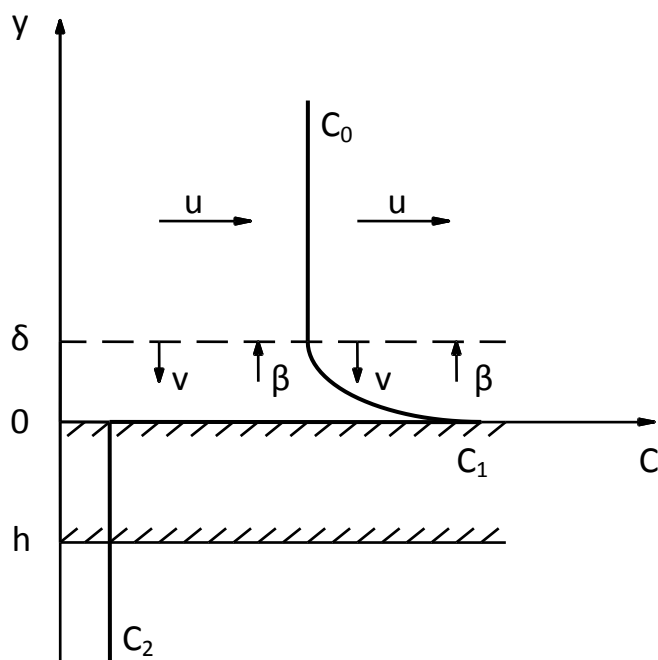


Рисунок 1.7 – Распределение концентрации растворенных веществ C в пограничном слое δ при проведении баромембранных процессов [2]

чем скорость диффузии в объем раствора, то в конечном счете концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны возрастает [2-6]. Следует отметить, что концентрационная поляризация более существенна у мембран с большей проницаемостью [3]. Так как скорость диффузии растворенного вещества с большой молекулярной массой (>500) в раствор низка, то влияние концентрационной поляризации на процесс ультрафильтрации намного сильнее, чем на процесс обратного осмоса [3,6].

Оценка влияния концентрационной поляризации на баромембранные процессы представляет важную задачу как при исследованиях, так и при проектировании мембранных установок. Значение концентрационной поляризации может быть определено отношением концентрации растворенного

вещества у поверхности мембраны C_1 к концентрации растворенного вещества в объеме раствора C_0 (Рисунок 1.7) [2-6].

Авторами [3,6] получена зависимость для определения отношения C_1/C_0 , в основе которой лежит концепция пленочной модели Нернста

$$C_1/C_0 = \exp(v/\beta) / [\phi + (1-\phi)\exp(v/\beta)] . \quad (1.2)$$

Этими же авторами приводятся уравнения для выражения коэффициента массоотдачи β через безразмерное число Шервуда [3,6]

$$Sh = \beta d_s/D_0, \quad (1.3)$$

которое в пленочной теории Нернста может быть интерпретировано как отношение характерного размера канала, по которому движется разделяемый раствор, к толщине пограничного слоя.

Для ламинарного потока разделяемого раствора получены простые и достаточно надежные уравнения [6], позволяющие рассчитать отношение C_1/C_0

$$C_1/C_0 = 1 + 1,536 \xi^{1/3}, \quad \text{если } \xi \leq 0,02; \quad (1.4)$$

$$C_1/C_0 = \xi + 6 - 5\exp[-(\xi/3)^{1/2}], \quad \text{если } \xi > 0,02, \quad (1.5)$$

Уравнения (1.4) и (1.5) получены для входной области при разделении на плоских мембранах [6], однако они не дают большой погрешности и для области более удаленной от входа в канал [3,6].

Приведенные уравнения для определения концентрационной поляризации позволяют определять ее значения при различных гидродинамических условиях над мембраной, однако можно предположить, что при проведении экспериментов на специальной установке необходимо будет вносить некоторые уточняющие изменения в коэффициенты этих уравнений.

Таким образом, на основе анализа установлено, что имеется достаточно большое количество опытных данных и подтвержденных результатов по влиянию технологических параметров на основные характеристики мембран при разделении растворов электролитов. Однако, для процессов разделения пищевых сред, в частности молочной сыворотки, остаются неизученными такие вопросы, как влияние рабочего давления, температуры и концентрации, которые могут оказать существенное влияние на эффективность баромембранных процессов.

Также, из литературного анализа можно сделать вывод, что определение основных закономерностей процессов баромембранного разделения является достаточно непростой задачей. Аналитические выражения этих закономерностей весьма сложны, содержат большое количество параметров, которые необходимо знать для проведения расчетов. Проведение исследований баромембранных процессов разделения требует знания такого физико-химического параметра как осмотическое давление, которое в настоящее время для многих продуктов, молочной сыворотки в том числе, не определены. Для практических расчетов промышленных мембранных установок, по-видимому, более целесообразно воспользоваться приближенными методами, основанными на экспериментально-математических моделях. Решение этих вопросов является задачей настоящего исследования.

1.3 Применение баромембранных процессов в молочной промышленности

Баромембранные процессы (ОО, УФ) могут применяться в различных отраслях пищевой промышленности, практически везде где существует необходимость в разделении жидких пищевых сред [1,4-6]. Большинство работ, посвященных применению баромембранных методов в пищевых производствах, представляют собой обзорные статьи, показывающие возможности и перспективность мембранных технологий.

В литературных источниках отмечается, что затраты энергии в случае применения баромембранных процессов ниже в среднем в 2 раза по сравнению с традиционными методами разделения [1,4,16]. В таблица 1.1 [17] приведены, для сравнения, энергетические затраты и расходы при концентрировании пищевых продуктов различными методами.

Баромембранные процессы достаточно широко применяются в молочной промышленности [10, 35–38]. К основным мембранным методам переработки молока и сыворотки относятся УФ и ОО. Эти процессы, протекающие под

давлением с использованием полупроницаемых мембран, применяются для фракционирования растворов [7].

Сочетание методов обратного осмоса и ультрафильтрации дает возможность получать молочные продукты в очищенном виде. В молочной промышленности мембранную технологию применяют в основном для утилизации подсырной и творожной сыворотки, получения чистого молочного белка, а также, для сгущения молока при бескоагуляционном методе производства сыра. Авторы [10, 35–38] отмечают существенные достоинства мембранных методов переработки молочных продуктов по сравнению с традиционными. Так, в белковом концентрате, получаемом при УФ сыворотки, соотношение белок/лактоза равно 0,5–2, а в продукте, получаемом вакуум-выпариванием, 0,02–0,05 [10]. Кроме того, концентрат, получаемый УФ, содержит пониженное количество солей и молочной кислоты. Такой концентрат можно использовать в качестве белкового обогатителя различных пищевых продуктов [35, 36]. Применение ОО сгущения молока позволяет получить продукт, весьма близкий по составу к традиционному сгущенному молоку (потери сухих веществ с пермеатом – не более 2% от исходного их содержания) [10, 36]. При сгущении сыворотки ОО получается концентрат, обладающий улучшенным по сравнению с исходной сывороткой вкусом, что достигается путем применения мембран, свободно пропускающих ионы Na, Cl, K, Ca и молочной кислоты, но задерживающих все остальные ионы и молекулы [37, 38].

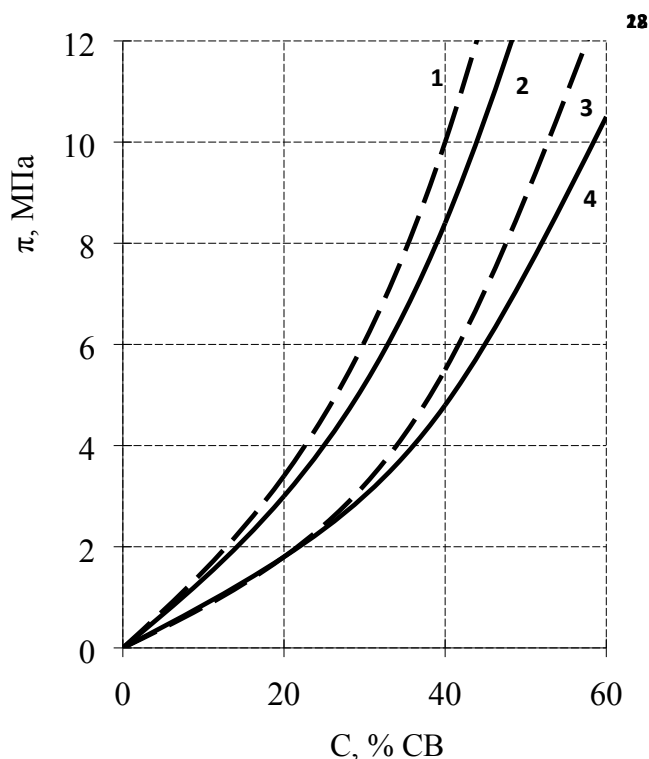
Приведенный краткий анализ основных направлений и перспектив применения баромембранных процессов в молочной промышленности показывает их большие преимущества перед используемыми в настоящее время технологиями. В тоже время, можно сделать вывод, что на сегодняшний день остается не рассмотренным вопрос возможности применения процессов УФ и ОО с целью переработки молочной сыворотки. Для оценки такой возможности необходимо провести специальные эксперименты, что явилось задачей настоящего исследования.

Энергетические затраты и расходы при концентрировании пищевых продуктов [17]

Метод	Затраты энергии на удаление 1 тонны воды		Относительная стоимость удаления воды
	Общие затраты, кДж/т	Электрическая энергия, кВт/ч	
Выпаривание: 1-ступенчатое	3475	4	1,00
2-ступенчатое	1778	6	0,57
3-ступенчатое	1268	8	0,41
4-ступенчатое	978	8	0,35
5-ступенчатое	820	10	0,26
6-ступенчатое	745	12	0,24
Вымораживание: 1-ступенчатое	1530-2550	150-250	0,48-0,80
4-ступенчатое встречным потоком	1020	100	0,80
Баромембранный: обратный осмос	102-150	10-50	0,03-0,17
ультрафильтрация	41-204	4-20	0,01-0,07

1.4 Осмотическое давление пищевых водных сред

Для осуществления процесса разделения методом ОО, а в некоторых случаях и УФ (при большой концентрации высокомолекулярных соединений [3]), необходимо, чтобы давление в аппарате превышало осмотическое давление раствора, предназначенного для разделения [3, 6]. Опубликованных данных по осмотическому давлению пищевых сред мало [6], к тому же вследствие колебаний состава натуральных продуктов результаты точных измерений, полученных для одного образца, можно использовать для другого образца той же самой составной части продукта как приближенные значения [3, 6]. Особое исключение составляют рафинированные сахара – одни из немногих веществ, для которых имеются надежные данные (Рисунок 1.8) [6].



1, 3 – опытные данные; 2, 4 – расчетные значения по уравнению Вант–Гоффа.

Рисунок 1.8 – Значения осмотического давления π для растворов глюкозы (1, 2) и сахарозы (3, 4) от концентрации сухих растворенных веществ C , при $t=20^\circ\text{C}$ [6]

Осмотическое давление растворов различной структуры может быть определено как теоретическими так и экспериментальными методами, при этом следует отметить значительные трудности, связанные с определением этого параметра для многокомпонентных водных минерально-органических растворов [2, 3, 5].

Анализ литературных источников показывает, что в настоящее время существует ряд методик для расчета осмотического давления, которые получены на основе различных теорий растворов электролитов и неэлектролитов. Обычно, для расчета осмотического давления разбавленных растворов используют уравнение Вант–Гоффа [2–6, 10, 81]

$$\pi = CRT. \quad (1.6)$$

Однако для многих растворов уравнение (1.6) дает большое расхождение с экспериментальными значениями [2] и в него вводят поправочные коэффициенты [2, 3, 10]

$$\pi = \alpha \Phi CRT. \quad (1.7)$$

При расчете осмотического коэффициента Φ для бинарных и смешанных растворов электролитов исходят из того, что он непосредственно связан с коэффициентом активности раствора и является важным термодинамическим параметром, характеризующим изменение активности растворителя и его способности связывать воду [2, 104, 105]. Известны расчеты, проведенные на основе электростатической теории растворов электролитов [106–108]. Так, теория Дебая–Гюккеля [2] дает следующее уравнение

$$\Phi = 1 - \left[\frac{aNe^6}{10\epsilon kT} \right]^{1/2} \left(\sum_i^p C_i z_i^2 \right) / (3C_i), \quad (1.8)$$

где a – расстояние наибольшего сближения ионов; N – нормальность раствора; e – заряд иона; ϵ – диэлектрическая проницаемость; k – константа Больцмана; C – концентрация i -го компонента; z_i – валентность i -го иона.

Отмечается [2, 3], что этот метод эффективен при расчете осмотических коэффициентов для одновалентных электролитов и смешанных одно- и

двухвалентных растворов электролитов. Однако метод малоприменим для электролитов, диссоциирующих на ионы с большим зарядом.

Расчет на основе статистической теории растворов электролитов основан на предположении [109], что при любых концентрациях в растворе электролита происходит значительное экранирование взаимодействия заряженных частиц, приводящее к быстрому убыванию потенциала с увеличением расстояния, причем тем быстрее, чем выше концентрация электролита. Рассматривая ограниченное число частиц, сделана попытка распространения полученных результатов на всю систему [109]. При этом получено выражение для осмотического коэффициента

$$\Phi \approx -1/3N + k_0 v + 1, \quad (1.9)$$

где N – энергия, приходящаяся на одну частицу, вычисленная по уравнениям Дебая–Гюккеля; k_0 – константа; v – доля объема, занятая ионами.

Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных данных для LiCl показало удовлетворительные результаты [3] применения уравнения (1.9).

Представляет значительный интерес расчет осмотического коэффициента на основе гидратной теории растворов электролитов [110], так как он дает возможность определять значения в области концентрированных растворов, где другие методы расчета биотического коэффициента неприменимы. Для наиболее общего случая раствора электролита, когда оба его иона образуют жидкие гидраты состава $[A(H_2O)n_1]$ и $[B(H_2O)n_2]$, которые частично диссоциированы, получено уравнение [107]

$$\Phi \approx 55,5/(2g) \left(\ln \left[(55,5 + 2g - x_1 g_1 - x_2 g_2) / (55,5 - x_1 g_1 - x_2 g_2) \right] - 1/2000 \lambda C^{1,5} v_2 \right), \quad (1.10)$$

где $55,5 = 1000/18,02$ – число молей воды в 1 кг воды; g – моляльность раствора электролита; $x_1 x_2$ – число молей воды в гидратированном ионе А и В соответственно; $g_1 g_2$ – концентрация гидратов ионов А и В соответственно; λ – константа; v_2 – мольный объем растворителя.

Сравнение расчетных, по уравнению (1.10), и экспериментальных значений осмотических коэффициентов для растворов NaCl при 25°C дает

удовлетворительные результаты [3], при условии достаточно обоснованного выбора гидратного числа.

В многокомпонентной системе на осмотическое давление зывает' влияние процесс перераспределения воды между ратными оболочками ионов [2, 3]. Для расчета осмотического коэффициента водного раствора солей с общим ионом предлагается уравнение [111]

$$\Phi = \sum_{i=2}^n \alpha_i m_i \Phi_i / \sum_i v_i m_i, . \quad (1.11)$$

Расчет осмотического коэффициента для растворов, не содержащих общего иона, основан на изопиестическом методе [111]. Идея метода заключается в том, что исследуемый раствор и эталонный раствор, давление пара которого хорошо известно, помещают в одно замкнутое пространство. Растворитель, испаряясь из раствора, давление паров которого больше, конденсируется в растворе, давление паров которого меньше, до тех пор, пока давление в обоих растворах не будет одинаково, т.е. пока не наступит изопиестическое равновесие. По данным изопиестических измерений получено уравнение для расчета осмотического коэффициента [112, 113]

$$\Phi = \sum_{i=2} \Phi^* \alpha_i m_i / \sum_i v_i m_i, . \quad (1.12)$$

где Φ^* – осмотический коэффициент бинарного раствора, находящегося в изопиестическом равновесии со смешанным.

По вышеизложенным методикам для ряда солей наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений осмотических коэффициентов [107,110] (таблица 1.2).

В отличие от растворов электролитов теория осмоса для растворов неэлектролитов разработана недостаточно [2, 5]. Расчет демотического давления растворов неэлектролитов производится по уравнению Вант–Гоффа, модифицированному в соответствии с той или иной теорией растворов [2, 6, 10], либо по эмпирическим уравнениям [114, 115]. Мелвин–Хьюз предлагает рассчитывать осмотические давления как бинарных так и

Таблица 1.2

Значения расчетных и экспериментальных данных для осмотических коэффициентов NaNO_3 при 25°C [107]

m	$\Phi_{\text{эксп.}}$	$\Phi_{\text{расч.}}$
3	0,811	0,809
4	0,801	0,803
5	0,789	0,799
7	0,778	0,783
9	0,768	0,753
10	0,764	0,734

многокомпонентных систем по уравнению [116]

$$\pi = RT \ln P_{S_1} / P_{S_2}, \quad (1.13)$$

где P_{S_1} и P_{S_2} – давление насыщенных паров растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором.

Считая, что осмотическое равновесие устанавливается при условии равенства химических потенциалов растворителя в растворе чистого растворителя и принимая допущение Ван–Лаара, представляющего раствор как механическую смесь молекул примерно одинакового размера [116], авторами [3] получено уравнение для расчета осмотического давления растворов неэлектролитов:

$$\pi = kT / V_s \left[\ln (N_1 + N_2) / N_1 - (N_2 / (N_1 + N_2))^2 U / kT \right], \quad (1.14)$$

где N_1 и N_2 – мольные доли растворителя и растворенного вещества; U – энергия обмена.

Используя идею сольватации молекул растворенного вещества [2] уравнение (1.9) преобразовано в уравнение

$$\pi = kT / V_s \ln (1 + N_2 / N_1 - CN_2). \quad (1.15)$$

Уравнения (1.14) и (1.15) хорошо описывают экспериментальные данные для раствора сахарозы с [3, 116] (таблица 1.3), однако, как показывают

исследования [5,117], они не могут быть применены для расчета осмотического давления сложных по составу растворов неэлектролитов, к которым относится молочная сыворотка [15, 83].

Таблица 1.3

Значения экспериментальных и расчетных данных для осмотического давления сахарозы при 20 °С [3, 116]

С, г/л	Пэксп., МПа	Прасч. по (1.26), МПа	Прасч. по (1.27), МПа
2,02	0,013	0,013	0,013
10,00	0,065	0,065	0,065
20,00	0,129	0,128	0,130
45,00	0,291	0,292	0,299
93,00	0,600	0,605	0,655
150,08	1,160	0,970	1,120
558,80	7,050	3,880	7,200
750,00	13,200	4,830	15,200

Таким образом, анализируя доступную литературу, можно сделать вывод, что на сегодняшний день имеются достаточно надежные зависимости для расчета осмотического давления растворов электролитов [2, 3,107,110], в тоже время, расчет осмотического давления растворов неэлектролитов по имеющимся зависимостям [3, 114–116] сопряжен с большими трудностями по определении) величин входящих в уравнения и практически не пригоден для сложных по составу растворов.

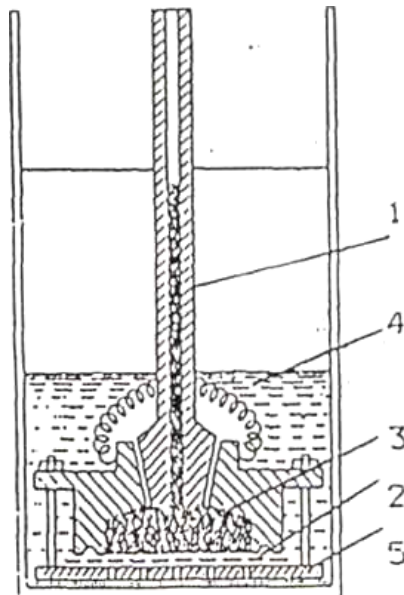
Для определения осмотического давления растворов, которые по тем или иным причинам не удастся рассчитать, можно использовать экспериментальные методы [3, 5]. В зависимости от принципа измерения осмотического давления экспериментальные методы делятся на статические и динамические [3]. Измерение осмотического давления статическим методом проводится после

наступления равновесия в системе раствор–мембрана–растворитель. Динамический метод основан на измерении объемной скорости проницания через мембрану растворителя при различном давлении раствора.

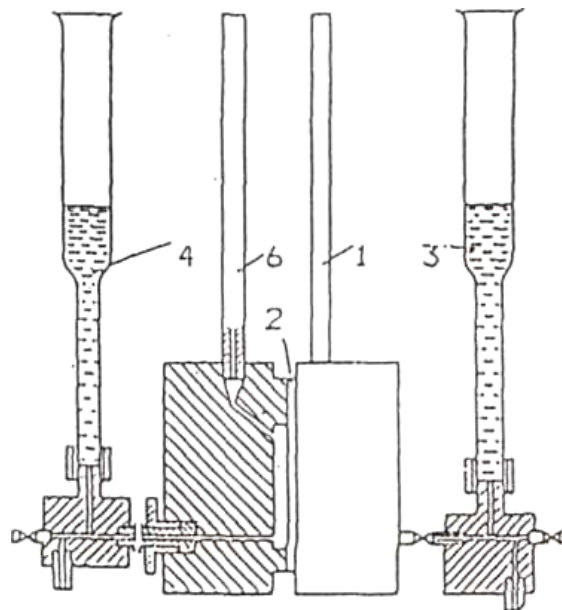
При статическом методе применяют капиллярные осмометры [3, 118] (Рисунок1.9), в которых для измерения осмотического давления используют измерительный капилляр, соединенный непосредственно с ячейкой для раствора. Такие осмометры рассчитаны на исследование сильно разбавленных растворов. Недостатком статического метода является сложность определения момента наступления равновесия и значительные затраты времени [3,119].

Для измерения осмотического давления концентрированных растворов динамическим методом используют двух– и трехкамерные осмометры [3, 120], снабженные мешалками для исключения влияния на процесс концентрационной поляризации. Авторы [120] предлагают двухкамерный осмометр (Рисунок1.10) разработанный в РХТУ(МХТИ) для определения осмотических давлений высококонцентрированных растворов. На этом осмометре с использованием ацетатцеллюлозных мембран серии МГА–95 ими были проведены измерения осмотического давления динамическим и статическим методами. При динамическом методе в камере с раствором создавали давление, большее или меньшее осмотического, и по скорости потока растворителя через мембрану оценивали осмотическое давление.

Характер получаемой при этом кривой приведен на Рисунок1.11. При измерении статическим методом снимали зависимость изменения во времени давления, «накопленного» раствором в результате течения воды из правой камеры в левую. Авторы отмечают, что данный метод замера осмотического давления является достаточно точным, если селективность мембраны по растворенным веществам не менее 98%.



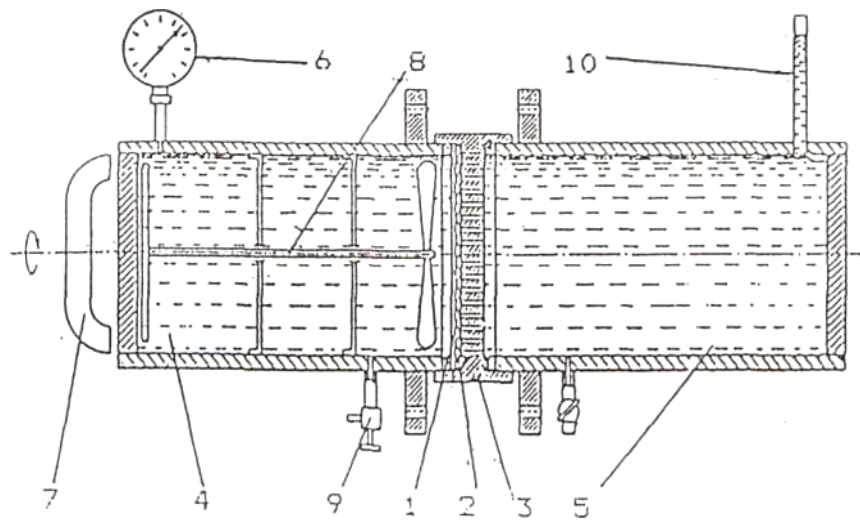
а



б

а – осмометр с горизонтальной мембраной (Шульца); б – осмометр с вертикальной мембраной (Фуосса–Мида) 1 – измерительный капилляр;
 2 – мембрана; 3 – раствор; 4 – растворитель;
 5 – подложка для мембраны; 6 – капилляр сравнения.

Рисунок 1.9 – Капиллярные осмометры [3]



1 – мембрана; 2 – мелкоячеистая сетка; 3 – опорная дренажная пластина; камера для раствора; 5 – камера для растворителя; 6 – манометр; 7 – магнитная мешалка; 8 – перемешивающий стержень; 9 – вентиль высокого давления; 10 – измеритель расхода растворителя.

Рисунок 1.10 – Двухкамерный осмометр [120]

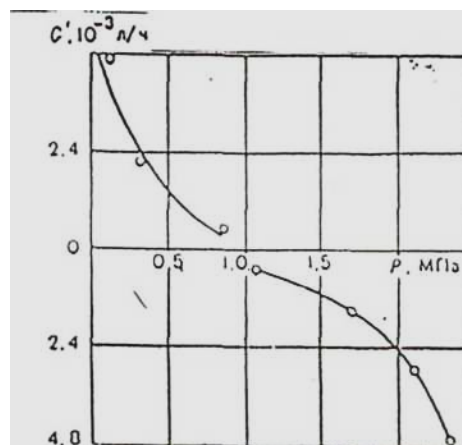


Рисунок 1.11 – Зависимость скорости течения растворителя через мембрану G от приложенного давления P (раствор NaCl концентрации 5 моль/л H_2O) [3]

Анализируя приведенные выше методы экспериментального определения осмотического давления водных сред можно отметить, что наиболее приемлемым методом для определения осмотического давления такой среды как молочная сыворотка, является динамический метод, описанный в монографии [3]. Однако, на наш взгляд, применение этого метода на практике требует соблюдения некоторых особенностей, присущих процессу обратного осмоса и чрезвычайно сложной структуре исследуемого продукта. Это, по-видимому, будут такие факторы, как концентрационная поляризация, выход мембраны на стационарный режим работы, тщательная предварительная очистка продукта и так далее.

Вызывает также сомнение возможность исследования осмотического давления в области прямого осмоса при использовании синтетических мембран. Учет этих особенностей требует разработки научно-обоснованной методики проведения экспериментов для определения осмотического давления сложных по составу пищевых водных сред. Решение вопроса определения осмотического давления молочной сыворотки явилось задачей настоящего исследования.

1.5 Постановка задач исследования

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что использование баромембранных процессов в молочной промышленности может принести большой социальный и экономический эффект. Однако широкому применению данных процессов препятствует слабая теоретическая и экспериментальная база по отношению к средам, отличающимся сложным химическим составом, к которым относится молочная сыворотка.

Рассматривая известные публикации, приходится констатировать, что не исследовано влияние технологических параметров баромембранных процессов на основные характеристики мембран при разделении большинства жидких пищевых сред, в частности молочной сыворотки. Не определены оптимальные режимы процессов УФ разделения и ОО концентрирования, без знания которых

невозможно научно-обоснованно проектировать промышленные мембранные установки.

Недостаточная изученность процессов разделения жидких пищевых сред баромембранными методами связана еще и с тем, что и для многих продуктов, в том числе молочной сыворотки, не известны физико-химические параметры, оказывающие определяющее влияние на процесс разделения. К таким параметрам относятся, в частности, осмотическое давление, определение которого позволит получать корректные результаты исследований баромембранных процессов.

Литературный анализ показал, что при проектировании и анализе работы промышленных мембранных установок приходится сталкиваться с большими проблемами по определению основных закономерностей баромембранных процессов, связанных с большим количеством параметров которые необходимо знать для проведения расчетов. Для практических расчетов, по-видимому, может оказаться целесообразным применять приближенные методы, основанные на экспериментально-математических моделях, описывающих процессы, происходящие в установках, с достаточной степенью точности.

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе поставлены следующие задачи:

- экспериментально установить зависимость основных характеристик процессов разделения молочной сыворотки УФ и ОО 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 неизвестный 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 ее апробацию в промышленных условиях;

– провести технико–экономический анализ технологии переработки молочной сыворотки на основе баромембранных методов.

2 Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали свежую творожную и подсырную несоленую сыворотку, соответствующую ГОСТ Р 53438 – 2009 (таблица 2.1).

При выполнении работы использовали общепринятые, стандартные и оригинальные методы исследования.

Отбор проб и подготовку их к анализу проводили по ГОСТ 9225, ГОСТ 26809, ГОСТ 26929.

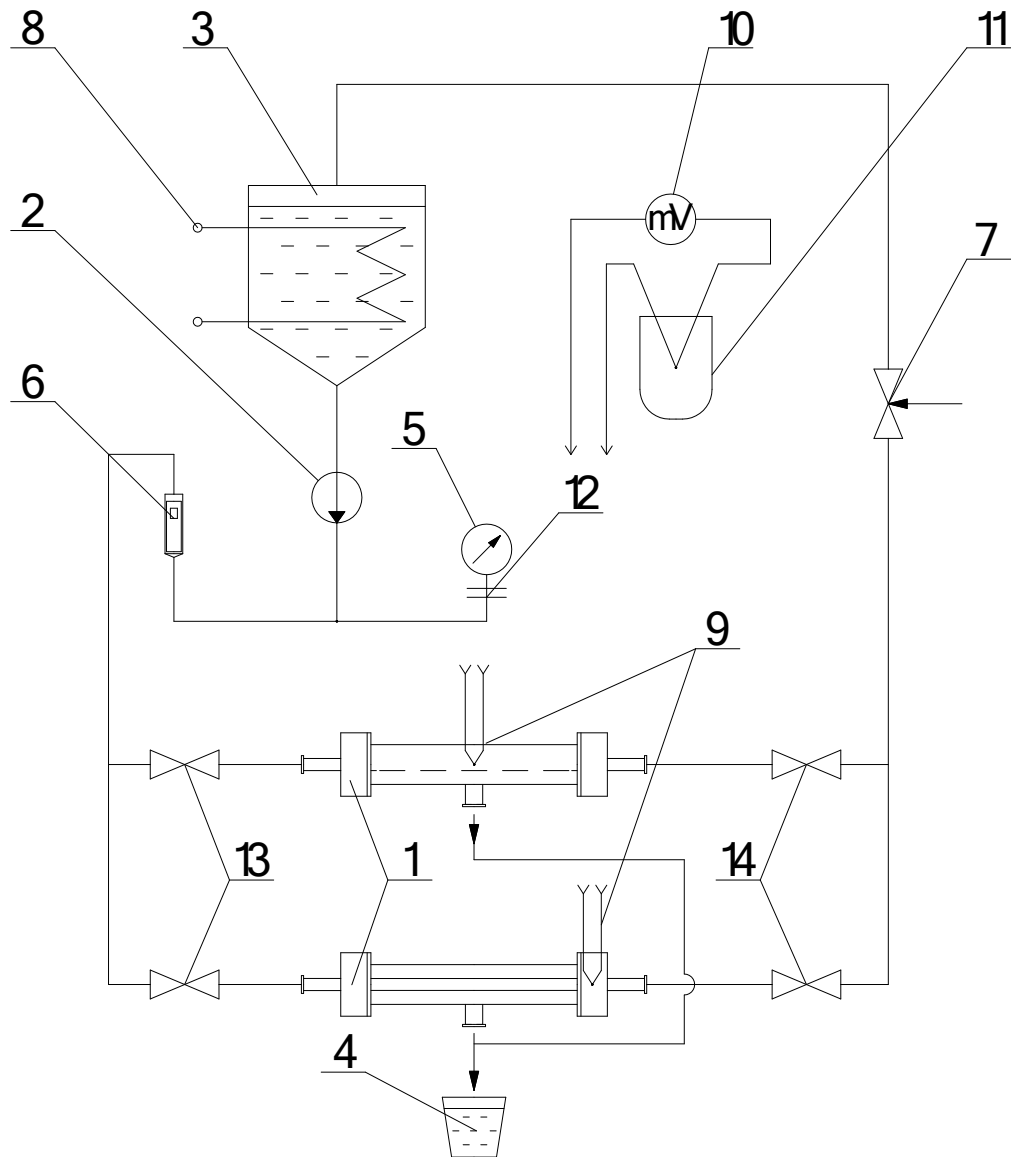
Таблица 2.1

Состав молочной сыворотки (средние значения)

Параметры	Сыворотка творожная	Сыворотка подсырная
Белок общий, %	0,9	0,7
Лактоза, %	4,3	4,9
Жир, %	0,4	0,1
Минеральные вещества, %	0,7	0,6
СВ, %	6,2	6,4

Физико-химические показатели определяли по стандартным методикам [69]: массовую доли влаги по ГОСТ 30305.14; массовую долю казеинов, сывороточных белков, а также общее содержание белка по ГОСТ 25179 рефрактометрически и методом формольного титрования, в качестве арбитражного использовали метод Къельдаля; массовую долю жира кислотным методом Гербера по ГОСТ 5867; титруемую кислотность по ГОСТ 3624; массовую долю микроэлементов минеральных веществ определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе U-2900 Hitachi; массовую долю лактозы методом Лоренса.

Исследование процесса УФ проводилось в лабораторных условиях и в условиях производства. В лаборатории исследования осуществлялись на установке (рисунок 2.1). Установка включает в себя УФ ячейку 1, насос 2, баки



- 1 – мембранная ячейка; 2 – насос; 3 – циркуляционный бак; 4 – бак для пермеата;
 5 – манометр; 6 – ротаметр; 7 – вентиль регулировочный;
 8 – змеевик; 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11 – сосуд Дьюара;
 12 – разделитель; 13, 14 – вентили.

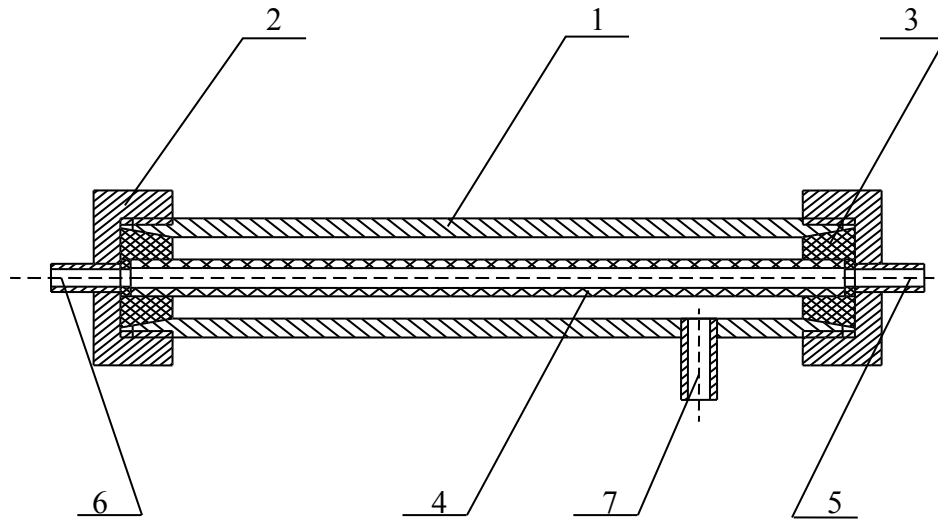
Рисунок 2.1 Схема лабораторной установки для исследования процесса УФ

циркуляционный 3 и для пермеата 4, манометр 5, ротаметр 6, вентиль регулировочный 7, змеевик 8, термопару 9, милливольтметр 10, сосуд Дьюара 11, разделитель 12, вентили 13 и 14.

УФ ячейки 1 предназначены для разделения исследуемой сыворотки. Насос 2, типа ОНЦ 1,5/20К – 0,75/2 с частотным преобразователем типа FRENIC-Eco F1S, предназначен для подачи исследуемой сыворотки в УФ ячейку 1, и создания давления в установке. Циркуляционный бак 3, объемом 50 дм³, предназначен для загрузки исходной сыворотки и последующей ее циркуляции в контуре "циркуляционный бак-насос-УФ ячейка". Бак для пермеата 4, представляющий собой мерную стеклянную колбу, служит для определения расхода пермеата в установке. Манометр 5, типа М0-5, служит для контроля давления в установке. Ротаметр 6, типа РС-5, предназначен для определения расхода сыворотки в установке. Вентиль регулировочный 7, типа РУ-160, предназначен для регулирования давления в установке. Змеевик 8, выполненный из стали 12Х18Н10Т, предназначен для регулирования температуры исследуемой сыворотки. Термопара 9, типа хромель-алюмель, предназначена для контроля температурного режима процесса УФ. Милливольтметр 10, типа Ф-4214, предназначен для контроля э.д.с, наводимой термопарой 9. Сосуд Дьюара 11, представляющий собой герметичную емкость из пенопласта, с помещенным в нее льдом, служит для учета влияния температуры окружающей среды, при измерении температуры процесса разделения. Разделитель 12, представляющий собой металлическую мембрану, предназначен для исключения попадания сыворотки в рабочие элементы манометра 5. Вентили 13, 14 служат для поочередного подключения в схему установки УФ ячеек 1.

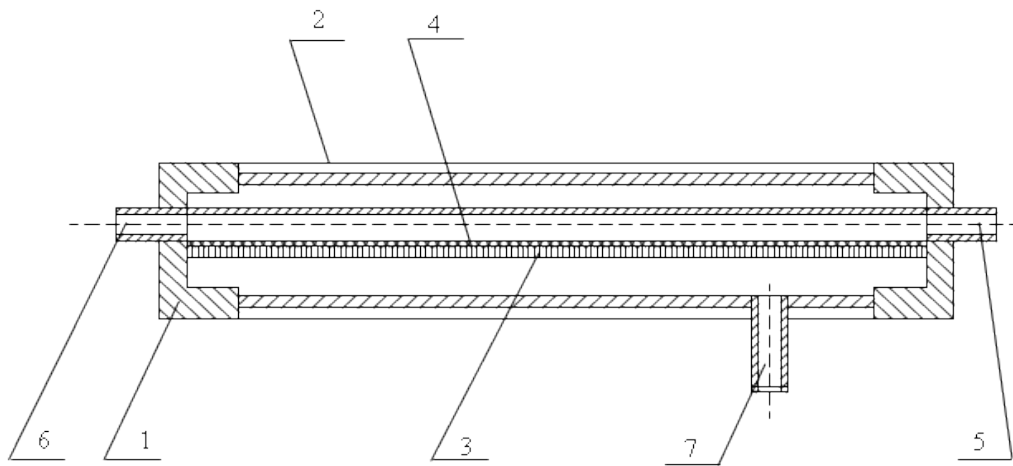
Основным элементом лабораторной установки являются УФ ячейки 1, способные осуществлять работу в «тангенциальном» режиме (рисунок 2.2). В ячейке (рисунок 2.2 а), представляющей собой цилиндрический аппарат диаметром 40 мм, длиной 890 мм устанавливается трубчатый керамический

мембранный элемент 4 длиной 800 мм. Площадь мембраны в ячейке составляет $1,5 \times 10^{-2} \text{ м}^2$.



а

1 – корпус; 2 – гайка; 3 – уплотнение; 4 – трубчатый мембранный элемент;
5 – штуцер для выхода концентрата; 6 – штуцер для подачи исходного раствора;
7 – штуцер для выхода пермеата



б

1 – корпус; 2 – кольцо; 3 – подложка; 4 – мембрана; 5 – штуцер для выхода концентрата; 6 – штуцер для подачи исходного раствора; 7 – штуцер для выхода пермеата

Рисунок 2.2 – УФ ячейка

В ячейке (рисунок 2.2 б), представляющей собой плоскокамерный аппарат с диаметром крышек 350 мм, устанавливается листовая полимерная мембрана диаметром 300 мм. Площадь мембраны в ячейке составляет $7,0 \times 10^{-2} \text{ м}^2$. Все металлические детали ячеек выполнены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Принцип действия установки основан на разделении исследуемой сыворотки в УФ ячейке на два потока – поток, прошедший через мембрану (пермеат), и поток, оставшийся над мембраной (концентрат). Для этого, в циркуляционный бак 3 заливается исследуемая сыворотка в объеме от 25 до 40 дм³. При открытом вентиле 7 включается насос 2, устанавливается определенный расход, контролируемый ротаметром 6, и, регулировкой вентиля 7 устанавливается необходимое давление в ячейке 1, которое контролируется манометром 5. Температурный режим процесса регулируется с помощью змеевика 8 и контролируется с помощью термопары 9 и милливольтметра 10. Прошедший через УФ мембрану пермеат отводится в мерный бак 4.

В экспериментах использовались следующие типы мембран: листовые полисульфонамидные – УПМ-20; 50М, ацетатцеллюлозные – УАМ-50П; 100П производства ЗАО НТЦ «Владипор» г. Владимир, а так же керамическая мембрана серии КУФЭ на основе диоксида титана (анатазной модификации), с нанесенным селективным слоем α оксида алюминия модификаций (0,01) и (0,02) производства ООО НПО «Керамикфилтр» г. Москва. Мембраны характеризуются «отсечками» по молекулярной массе 10; 30; 50; 100; 150 кДа.

В производственных условиях работа осуществлялась на пилотной установке (рисунок 2.3). В УФ аппарате (рисунок 2.4) установлено 14 элементов КУФЭ – 19 (с размерами пор 0,01 мкм или 0,02 мкм) производства ООО НПО «Керамикфилтр», общей площадью мембран 3,34 м². Работа проводилась на ООО «Юговской комбинат молочных продуктов» (пос. Юг Пермского края) и Крестьянское хозяйство Аникьева А.В. (г. Полевской Свердловской области). Схема пилотной установки приведена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.3 – Пилотная УФ установка



Рисунок 2.4 – УФ аппарат

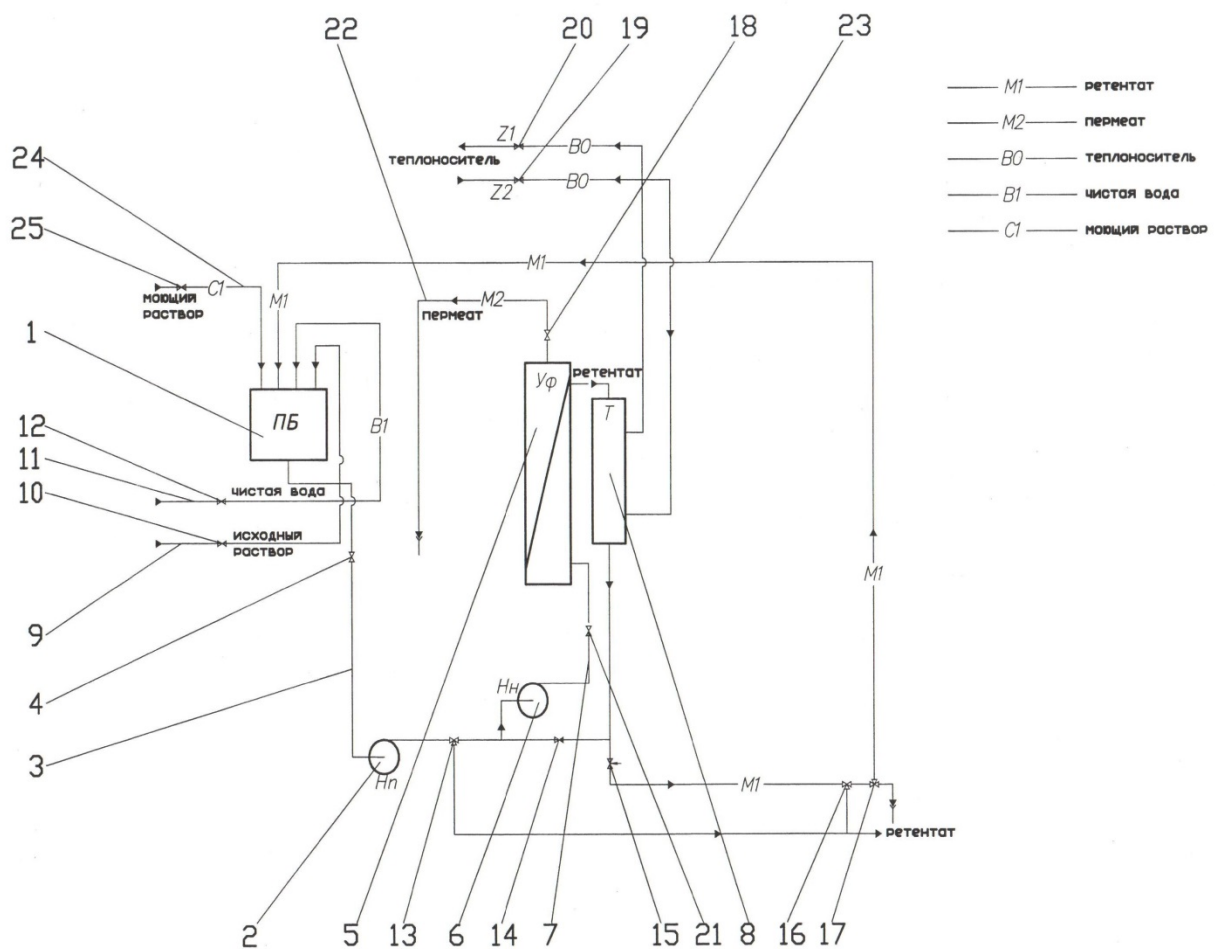


Рисунок 2.3 – Схема пилотной УФ установки

Установка включает в себя: 1 – питающий бак; питающий насос 2 – питающий насос; 3 – всасывающий трубопровод; 5 – блок ультрафильтрации; 6 – напорный насос; 7 – подающий трубопровод; 8 – теплообменник; 9 – трубопровод подачи исходного раствора; 11 – трубопровод подачи чистой воды для промывки установки; 13 – трехходовой кран для переключения подачи раствора в трубопровод напорного насоса или на слив; 14 – обратный клапан; 15 – регулировочный клапан; 16, 17 – трехходовые краны, предназначенные для переключения подачи концентрата в питающий бак или на слив; 18; 19, 20 – задвижки, предназначенные для регулирования расхода теплоносителя в теплообменнике; 22 – линия отвода пермеата; 23 – трубопровод циркуляции

раствора 23; 24 – трубопровод подачи моющего раствора; 4, 10, 12, 21, 25 – запорные клапаны.

В исследованиях замерялись две величины – проницаемость G и селективность ϕ мембран в процессе разделения, при различных параметрах.

Проницаемость мембран определялась по уравнению [2,5]:

$$G = V_{\pi} / (F_o \tau). \quad (2.1)$$

Селективность мембран оценивалась по уравнению [2,6]:

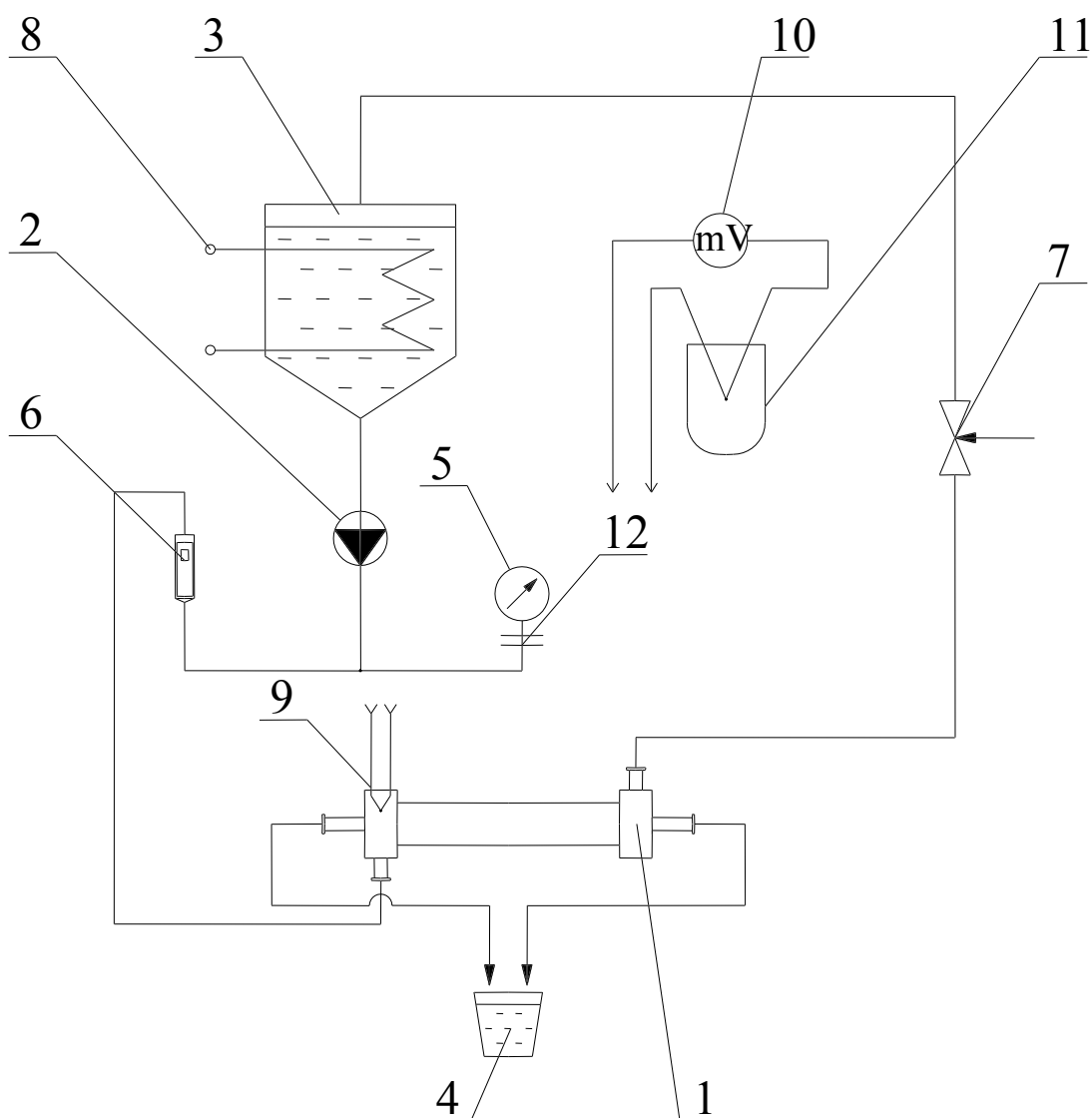
$$\phi = 1 - C_2 / C_o, \quad (2.2)$$

где, концентрация C высокомолекулярных веществ (ВМВ) определялась по содержанию в сыворотке (C_o), или в пермеате (C_2) общего белка.

Исследование процесса ОО проводилось в лабораторных условиях и в условиях производства. Исследования осуществлялись на установке (рисунок 2.4). Установка включает в себя ОО аппарат 1, насос 2, баки – циркуляционный 3 и для пермеата 4, манометр 5, расходомер 6, вентиль регулировочный 7, змеевик 8, термопару 9, милливольтметр 10, сосуд Дьюара 11, разделитель 12.

ОО аппарат 1 предназначен для разделения исследуемой сыворотки. Насос 2, типа Spek P45/120-80 с частотным преобразователем типа FRENIC-Eco F1S, предназначен для подачи исследуемой сыворотки в ОО аппарат 1, и создания давления в установке. Циркуляционный бак 3, объемом 50 дм³, предназначен для загрузки исходной сыворотки и последующей ее циркуляции в контуре "циркуляционный бак–насос–ОО аппарат". Бак для пермеата 4, представляющий собой мерную стеклянную колбу, служит для определения расхода пермеата в установке. Манометр 5, типа М0 1227, служит для контроля давления в установке. Расходомер вихревой 6, типа ЭВ 200, предназначен для определения расхода сыворотки в установке. Игольчатый клапан 7, типа VYC 147, предназначен для регулирования давления в установке. Змеевик 8, выполненный из стали 12Х18Н10Т, предназначен для регулирования температуры исследуемой сыворотки. Термопара 9, типа хромель-алюмель, предназначена для контроля температурного режима процесса УФ. Милливольтметр 10, типа Ф-4214, предназначен для контроля э.д.с, наводимой термопарой 9. Сосуд Дьюара 11, пред-

ставляющий собой герметичную емкость из пенопласта, с помещенным в нее льдом, служит для учета влияния температуры окружающей среды, при измерении температуры процесса



1 – мембранный аппарат; 2- насос; 3 - циркуляционный бак; 4 – бак для пермеата;
5 – манометр; 6 – расходомер; 7 – игольчатый клапан; 8 – змеевик; 9 –термопара;
10 – милливольтметр; 11 – сосуд Дьюара; 12 – разделитель.

Рисунок 2.4 – Схема установки для исследования процесса ОО

разделения. Разделитель 12, представляющий собой металлическую мембрану, предназначен для исключения попадания сыворотки в рабочие элементы манометра 5.

Основным элементом установки является ОО аппарат 1 с рулонным элементом ЭРО-Б-45-300 производства ЗАО НТЦ «Владипор» г.Владимир. В экспериментах использовались два типа ОО мембран: МГА – 80П и МГА – 100П.

Принцип действия установки основан на разделении исследуемой сыворотки в ОО аппарате на два потока – поток, прошедший через мембрану (пермеат), и поток, оставшийся над мембраной (концентрат). Для этого, в циркуляционный бак 3 заливается исследуемая сыворотка в объеме от 25 до 40 дм³. При открытом клапане 7 включается насос 2, устанавливается определенный расход, контролируемый расходомером 6, и, регулировкой клапана 7 устанавливается необходимое давление в аппарате 1, которое контролируется манометром 5. Температурный режим процесса регулируется с помощью змеевика 8 и контролируется с помощью термопары 9 и милливольтметра 10. Прошедший через ОО мембрану пермеат отводится в мерный бак 4.

В исследованиях замерялись две величины – проницаемость G и селективность ϕ мембран в процессе разделения, при различных параметрах. Проницаемость мембран определялась по уравнению (2.1), селективность по уравнению (2.2) где, концентрация C растворенных сухих веществ (СВ) определялась по содержанию в сыворотке (C_0), или в пермеате (C_2) лактозы.

В производственных условиях работа осуществлялась на пилотной установке (Рисунок 2.5). В ОО аппарате установлен 1 элемент ЭРО – 80 – 475 (с мембраной МГА-80П) производства ЗАО «НТЦ Владипор». Работа проводилась на ООО «Юговской комбинат молочных продуктов» (пос. Юг Пермского края) и Крестьянское хозяйство Аникьева А.В. (г. Полевской Свердловской области).

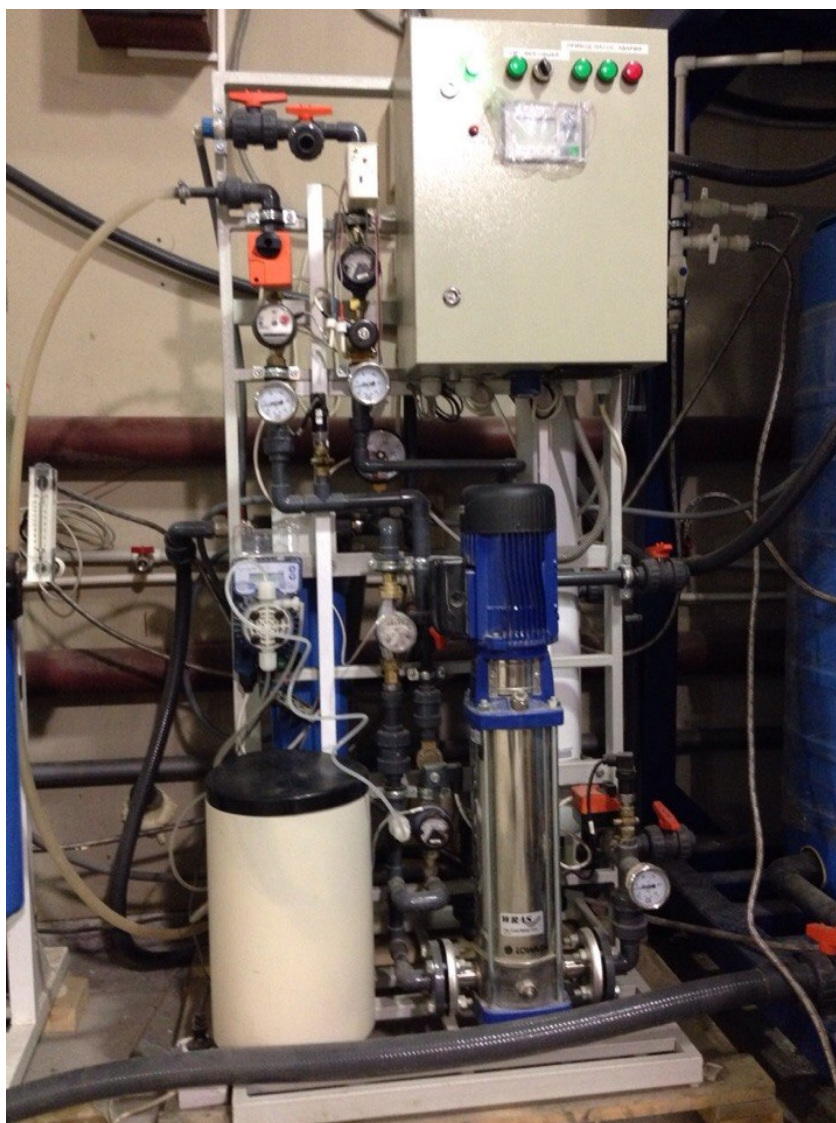
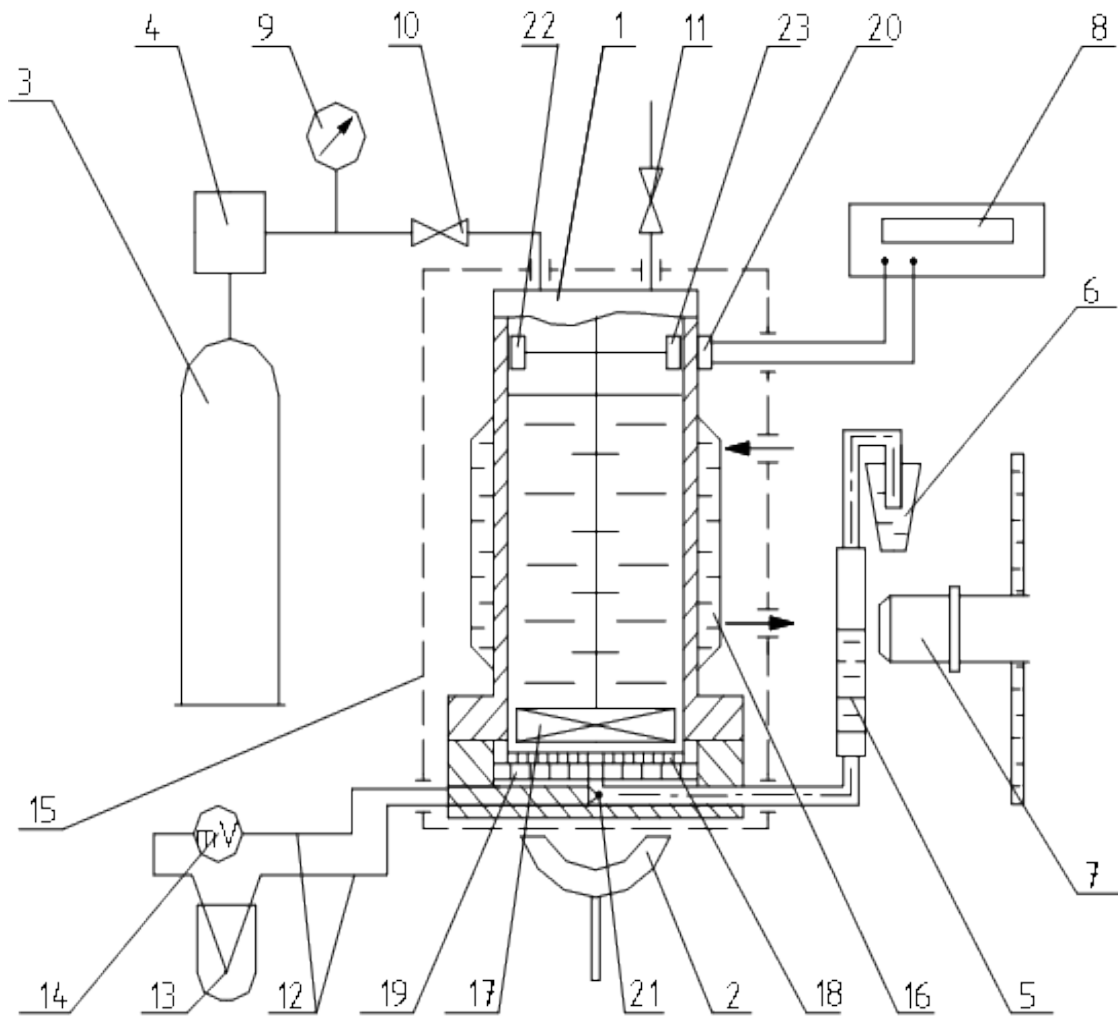


Рисунок 2.5 – Пилотная ОО установка

Для определения осмотического давления была применена методика, разработанная авторами [13, 26], согласно которой значение π определяется в точке пересечения графиком $v(P)$ оси давления.

Следует отметить, что значение осмотического давления, определяемое данным методом, соответствуют концентрации C_1 раствора, т.е. – концентрации раствора у поверхности мембраны.



- 1 – обратноосмотическая ячейка; 2 – магнитная мешалка; 3 – баллон;
 4 – редуктор; 5 – стеклянная трубка; 6 – сборник пермеата; 7 – микроскоп;
 8 – частотомер; 9 – манометр; 10, 11 – вентили; 12 – термopapa; 13 – сосуд
 Дьюара; 14 – милливольтметр; 15 – термостат; 16 – рубашка;
 17 – перемешивающий стержень; 18 – мембрана; 19 – подложка;
 20 – индукционный датчик; 21 – горячий спай; 22 – баланс; 23 – магнит.

Рисунок 2.6 – Схема лабораторной установки для определения осмотического давления

Эксперименты по определению осмотического давления проводились на лабораторной установке (Рисунок 2.6). Установка включает в себя ОО ячейку 1, магнитную мешалку 2, баллон с инертным газом (азот) 3, редуктор 4, стеклянную трубку 5, сборник пермеата 6, микроскоп 7, частотомер 8, манометр 9, вентили 10 и 11, термопару 12, сосуд Дьюара 13, милливольтметр 14, термостат 15, рубашку 16, перемешивающий стержень 17, мембрану 18, подложку 19, индукционный датчик 20, горячий спай 21, баланс 22 и магнит 23.

ОО ячейка 1 предназначена для разделения исследуемого раствора. Магнитная мешалка 2, типа ММ-5, служит для перемешивания раствора, с целью снижения влияния на процесс ОО концентрационной поляризации. Баллон с азотом 3 предназначен для создания рабочего давления в установке. Редуктор 4, типа БРВД-250-150, предназначен для регулирования рабочего давления в установке. Стеклянная трубка 5, с внутренним диаметром 5 мм, предназначена для визуального контроля расхода пермеата в установке. Сборник пермеата 6, представляющий собой мерную стеклянную колбу, служит для отбора проб пермеата на анализ. Микроскоп 7, типа Микромед С-11, служит для точного определения расхода пермеата в трубке 5. Частотомер 8, типа ЧЗ-54, предназначен для контроля числа оборотов магнитной мешалки. Манометр 9, типа МО – 200, предназначен для контроля рабочего давления в установке. Вентили 10 и 11, типа РУ-160, служат, соответственно, для подачи газа и исследуемого раствора в ОО ячейку. Термопара 12, типа хромель-алюмель, предназначена для контроля температурного режима процесса. Сосуд Дьюара 13, представляющий собой герметичную емкость из пенопласта, с помещенным в нее льдом, служит для учета влияния температуры окружающей среды, при измерении температуры процесса разделения. В сосуд Дьюара помещен холодный спай термопары. Милливольтметр 14, типа Ф4214, предназначен для контроля э.д.с, наводимой термопарой. Термостат 15 предназначен для проведения исследований в определенном диапазоне температур. Основным элементом лабораторной установки является ОО ячейка, состоящая из корпуса, рубашки 16, перемешивающего стержня 17, мембраны 18, подложки 19,

индукционного датчика 20. Корпус ОО ячейки, представляющий собой цилиндрическую обечайку из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, с внутренним диаметром 60 мм, объемом 1,6 дм³, служит в качестве емкости для исследуемого раствора. Основание корпуса имеет канал для вывода пермеата, в который введен горячий спай 21 термопары. Рубашка предназначена для создания определенного температурного режима, путем подачи в нее теплоносителя (водопроводная вода). Перемешивающий стержень, представляющий собой постоянный магнит в полиэтиленовой оболочке, сечением 3×6 мм, длиной 58 мм, расположенный на расстоянии 0,5 мм от поверхности мембраны, служит для создания потока раствора над мембраной. Перемешивающий стержень приводится во вращательное движение вращающимся постоянным магнитом магнитной мешалки. Мембрана ОО типа МГА – 100П, площадью $2,64 \times 10^{-3}$ м², служит для разделения раствора на пермеат и концентрат. Подложка, выполненная из пористой нержавеющей стали толщиной 0,5 мм, предназначена для повышения механической прочности мембраны. Индукционный датчик предназначен для определения числа оборотов перемешивающего стержня. Для этого на оси перемешивающего стержня имеется жестко связанный с ней баланс 22 и постоянный магнит 23. Частота вращения магнита 23 регистрируется индукционным датчиком 20.

Принцип действия установки основан на разделении исследуемого раствора в ОО ячейке на два раствора – раствор, прошедший через мембрану (пермеат), и раствор, оставшийся над мембраной (концентрат). Для этого, в ОО ячейку через штуцер 11 подается исследуемый раствор в объеме до 1,2 дм³, штуцер 11 закрывается. Включается магнитная мешалка и устанавливается определенное число оборотов перемешивающего стержня, контролируемое по частотомеру. При закрытом штуцере 10, открывается баллон, и редуктором устанавливается определенное давление, контролируемое по манометру. Затем открывается штуцер 10 и создается давление в ОО ячейке, где происходит процесс разделения. В зависимости от условий проведения процесса в установке предусмотрена регулировка следующих параметров: рабочего давления в диапазоне 0,1 - 18

МПа, температуры в диапазоне 15 – 45 °С, числа оборотов перемешивающего стержня в диапазоне от 100 до 1000 мин⁻¹.

В исследованиях замерялись две величины - скорость потока пермеата в поре v и селективность мембраны ϕ . Скорость v потока пермеата измерялась с помощью микроскопа при движении пермеата в стеклянной трубке диаметром 5 мм (рисунок 2.6), учитывая отношение площади сечения трубки S и площади сечения пор мембраны F . Принималось $F = F_0 m$, где $m = 0,65$ – пористость мембраны [132]. Исследования показали [3, 14, 19], что в области скоростей потока пермеата, подчиняющихся закону Пуазейля, селективность обратноосмотической мембраны МГА – 100П практически не зависит от концентрации C_0 в пределах от 5% до 35% СВ и остается на уровне $\phi = 0,975 - 0,980$. Поэтому в экспериментах принималась $\phi = 0,975$. Эксперименты проводились при температуре исследуемой сыворотки $t = 20^\circ\text{C}$, что соответствует определенному ранее значению оптимальной температуры проведения процесса ОО.

Значение концентрационной поляризации рассчитывалось по уравнению [14]:

$$C_1/C_0 = \exp(v \phi / \beta). \quad (2.3)$$

Для учета влияния концентрационной поляризации, на определяемые в экспериментах значения v и ϕ , производилась оценка толщины надмембранного слоя δ , в котором происходит распределение концентраций от C_0 до C_1 . Из уравнения (2) получено, что

$$\delta = \ln(C_1/C_0) D / (v \phi). \quad (2.4)$$

Учитывая, что δ связана с D отношением

$$\delta = D / \beta, \quad (2.5)$$

и сопоставляя результаты уравнения (2.4) и (2.5), было получено, что наибольшую сходимость дают расчеты β из критерия Шервуда по уравнению Сурираджана [1, 2] с внесением поправки в некоторые коэффициенты, учитывающие особенности проведения процесса обратного осмоса в данной установке

$$Sh = 0,52 Re_M^{0,62} (Sc d_M / 2L)^{0,35}. \quad (2.6)$$

При проведении экспериментов стремились создать такие гидродинамические условия, при которых отношение C_1/C_0 поддерживалось на уровне $C_1/C_0 = 1,07 - 1,12$. Практически это достигалось увеличением числа оборотов магнитной мешалки (рисунок 2.5), при повышающейся скорости потока пермеата, тем самым влияя на надмембранный слой и, как следствие, на коэффициент массоотдачи β .

Полученные из графика $v(P)$ значения осмотического давления π_1 , соответствующие концентрации раствора C_1 , требуют уточнений, так как селективность используемой в экспериментах мембраны $\varphi \neq 1$, и пермеат содержит в небольших количествах растворенные вещества. Уточненное значение осмотического давления π определялось по уравнению [15]

$$\pi = \pi_1 C_0 / (\varphi^2 C_1) . \quad (2.7)$$

Результаты экспериментов обрабатывались с помощью методов математической статистики, корреляционного и регрессивного анализов при доверительной вероятности 95 (уровень значимости 0,05). Функциональную зависимость полученных в экспериментах данных от исследуемых параметров определяли методом наименьших квадратов.

3 Исследование и разработка процессов ультрафильтрационного разделения и обратноосмотического концентрирования молочной сыворотки

Исследование процессов УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки проводилось с целью установления зависимости основных характеристик процессов от типа мембран, состава молочной сыворотки и свойств системы «мембрана–раствор», определения технологических параметров и типа мембран, определения неизвестного физико-химического параметра – осмотического давления, разработки метода расчета мембранных ОО установок концентрирования молочной сыворотки.

3.1 Исследование процесса УФ разделения молочной сыворотки

Как известно, растворы перед ОО концентрированием подвергают тщательной очистке [1-6,11], что предотвращает нежелательные явления в процессе разделения, такие как образование осадка на поверхности мембраны, механическое повреждение мембраны и т.д., ухудшающие, в конечном итоге, характеристики ОО мембраны. Молочную сыворотку, к тому же, необходимо разделить на отдельные фракции – белковую и лактозную. Как показывает практика, существенной проблемой при переработке молочной сыворотки баромембранными методами, является необходимость ее тщательной подготовки перед подачей в УФ блок. Подготовка заключается в осветлении сыворотки (отделение остатков жира и казеина) на центробежном сепараторе-сливкоотделителе или сепараторе – очистителе, пастеризации осветленной сыворотки (подавление заквасочных культур), выдержке пастеризованной сыворотки с целью осаждения фосфата кальция и других технологических операциях. Это обусловлено конструкцией и типом мембран УФ рулонных элементов. Эти элементы, на основе полимерных мембран, очень чувствительны к механическим включениям в перерабатываемом продукте, а также содержанию в

нем жира, особенно растительного происхождения. Недостаточно полная подготовка молочной сыворотки, связанная с нарушением технологии ее проведения или изменением состава исходной сыворотки, приводит к существенному снижению технических характеристик мембранных установок, а также к необходимости частой замены мембранных элементов [29].

Необходимость очистки и фракционирования поставила задачу исследования процесса УФ молочной сыворотки с целью определения основных закономерностей изменения селективности и проницаемости УФ мембран и подбору мембран, отвечающих необходимым требованиям. Ниже приведены усредненные результаты исследований с творожной и подсырной сывороткой, что, на наш взгляд корректно, учитывая незначительное расхождение в их составах (таблица 2.1).

В исследованиях рассматривалось влияние следующих параметров на характеристики мембран: гидродинамические условия над мембраной, рабочее давление, температура и концентрация высокомолекулярных веществ ВМВ (белковая фракция) в сыворотке.

Процесс УФ проводят, как правило, при высоких скоростях разделяемой среды над поверхностью мембраны [2-6,10], что обусловлено низкой скоростью диффузии растворенных веществ с большой молекулярной массой (более 500), и, как следствие, гораздо более сильным влиянием концентрационной поляризации по сравнению с процессом ОО. Эти положения полностью подтвердились в экспериментах с молочной сывороткой. Как видно из зависимости $G(u)$ (рисунок 3.1) проницаемость мембран увеличивается с повышением скорости течения сыворотки и над мембраной, что можно объяснить уменьшением толщины надмембранного слоя у поверхности мембраны, в котором происходит изменение концентрации. К тому же, при невысоких скоростях и локальная концентрация часто достигает такого предела, что на поверхности мембраны образуется гель, который значительно снижает проницаемость (рисунок 3.1, штриховые участки), причем, чем выше проницаемость мембраны, тем больше должно быть значение u для преодоления процесса гелеобразования. Зависимость $G(u)$ показывает, что

проницаемость УФ мембран становится постоянной при скорости течения сыворотки над мембраной $u=1,25-1,5$ м/с, что соответствует числам Рейнольдса, при течении в трубчатой мембране КУФЭ $Re = 4750-6500$, при течении в плоском канале $Re = 4450-7400$ (турбулентный режим [130]).

Отсюда, на наш взгляд, можно сделать вывод, что для исключения значительного влияния концентрационной поляризации на процесс УФ можно, на основании выше изложенного, рекомендовать поддерживать скорость течения сыворотки над мембраной в пределах $u=1,5$ м/с. Исходя из этого, последующие эксперименты проводились именно при такой скорости течения сыворотки над мембраной.

Влияние рабочего давления на характеристики мембран приведено на рисунках 3.2 и 3.3. Зависимость $G(P)$ показывает, что самой большой проницаемостью, среди исследуемых мембран, обладает мембрана серии КУФЭ (рисунок 3.2), причем, проницаемость с увеличением давления, не смотря на небольшой спад при $P \geq 0,3$ МПа, у этой мембраны постоянно растет. Это, по-видимому, можно объяснить более жесткой структурой данной мембраны, не изменяющейся с увеличением рабочего давления. У мембран с менее жесткой структурой (полиамидных типа УАМ и УПМ) происходит некоторое снижение проницаемости с ростом давления (при $P \geq 0,3$ МПа), особенно заметно это снижение проявляется у мембран с более высоким значением проницаемости.

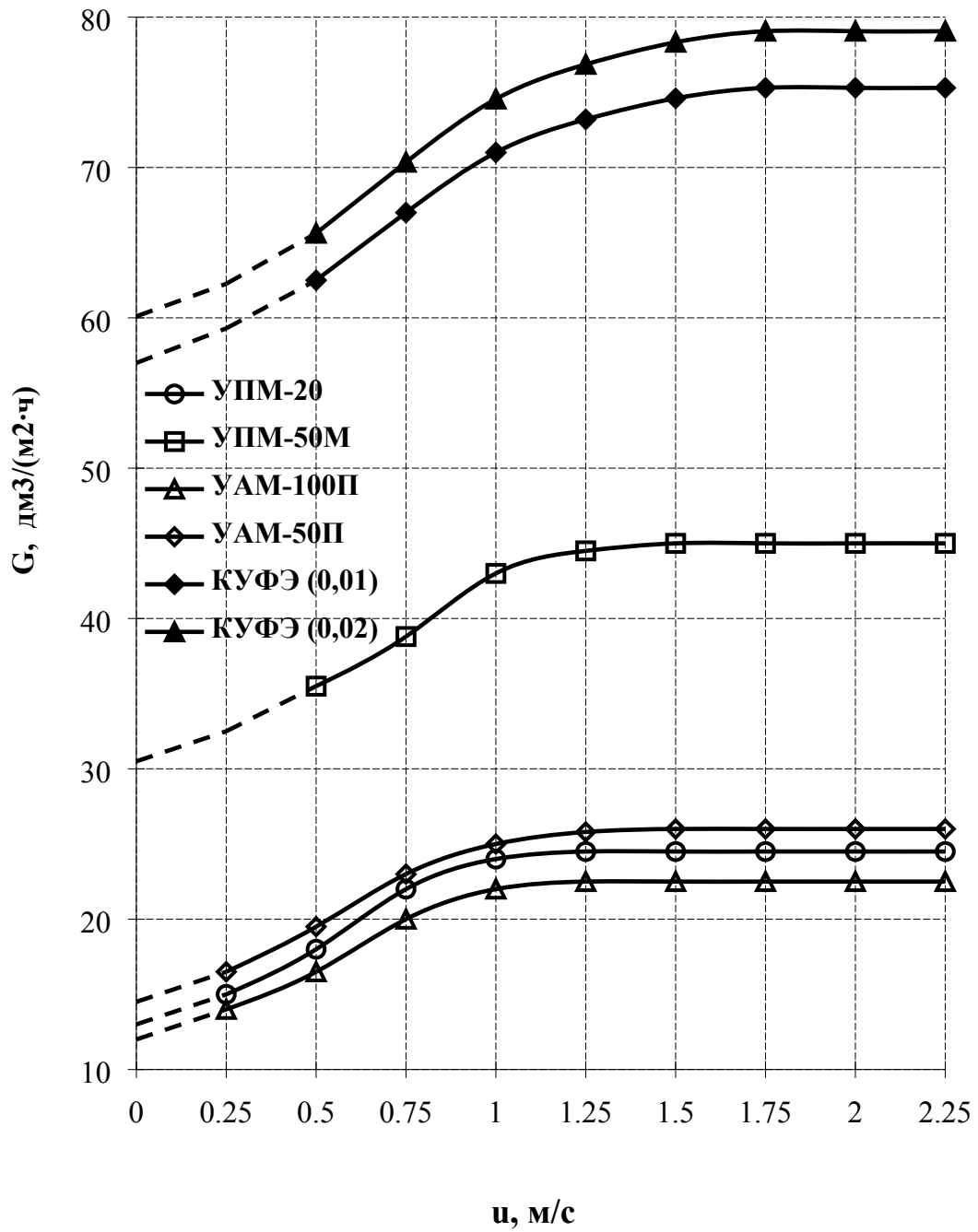


Рисунок 3.1 – Зависимость проницаемости УФ мембран от скорости течения молочной сыворотки над мембраной, при $P=0,3$ МПа; $t=20^{\circ}\text{C}$; $C=0,8\%$ ВМВ

Зависимость $\phi(P)$ (рисунок 3.3) показывает, что селективность мембран изменяется с увеличением давления, причем, наиболее ярко эти изменения выражены в области $P = 0,25 - 0,3$ МПа. Наибольшую селективность (среди мембран УАМ и УПМ) имеют мембраны с меньшей проницаемостью, они же более чувствительны к изменению рабочего давления. Следует особо отметить мембрану КУФЭ (0,01), у которой селективность практически не зависит от давления.

Таким образом, анализ зависимостей $G(P)$ и $\phi(P)$ (рисунок 3.2, 3.3) показывает, что для процесса УФ лучшими характеристиками обладают мембраны следующих типов: УПМ-50М и мембрана КУФЭ (0,01). Исходя из этого, последующие исследования проводились только с этими типами мембран.

Основываясь на известных фактах [1-6,11,17], что повышение температуры раствора приводит к увеличению производительности процесса УФ, нами были проведены эксперименты по определению зависимости проницаемости и селективности УФ мембран от температуры молочной сыворотки (рисунок 3.4, 3.5). Исследования проводились в интервале температур $t = 10-40$ °С, при которых исследуемая сыворотка не изменяет своих физико-химических свойств [1, 15, 22].

Эксперименты показали, что проницаемость мембран повышается с увеличением температуры (рисунок 3.4), однако, повышение проницаемости ограничивается определенным интервалом температур, который зависит, как от типа мембраны, так и от концентрации исследуемой сыворотки. Это можно объяснить, на наш взгляд, соотношением двух факторов, влияющих на процесс УФ - во-первых, повышением коэффициента диффузии, а во-вторых увеличением скорости фильтрации сыворотки. Увеличение температуры приводит к снижению вязкости сыворотки и повышению, в связи с этим, коэффициента диффузии высокомолекулярных веществ в надмембранном слое.

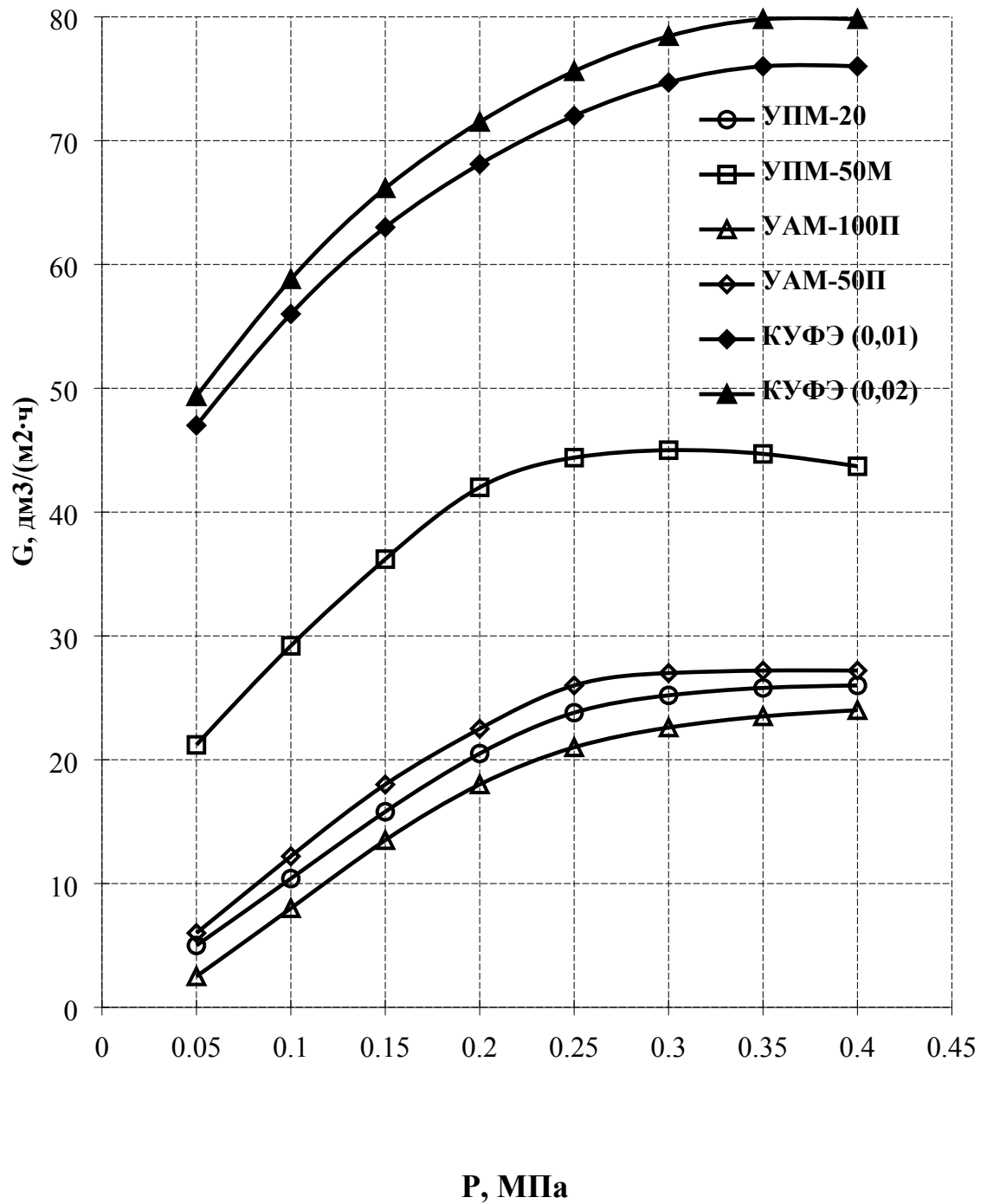


Рисунок 3.2 – Зависимость проницаемости УФ мембран от давления, при $u=1,5$ м/с; $t=20^\circ\text{C}$; $C=0,8\%$ ВМВ

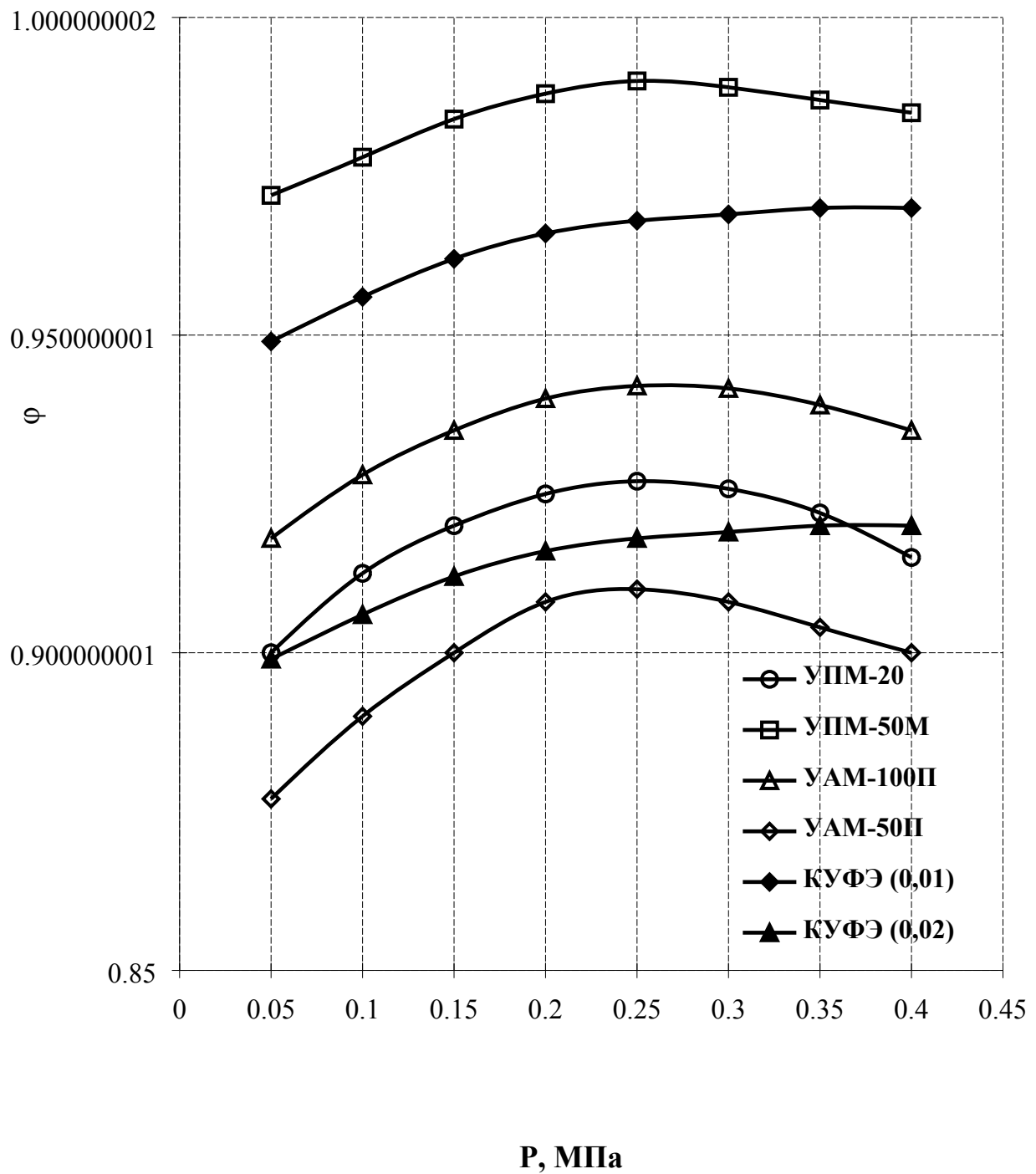


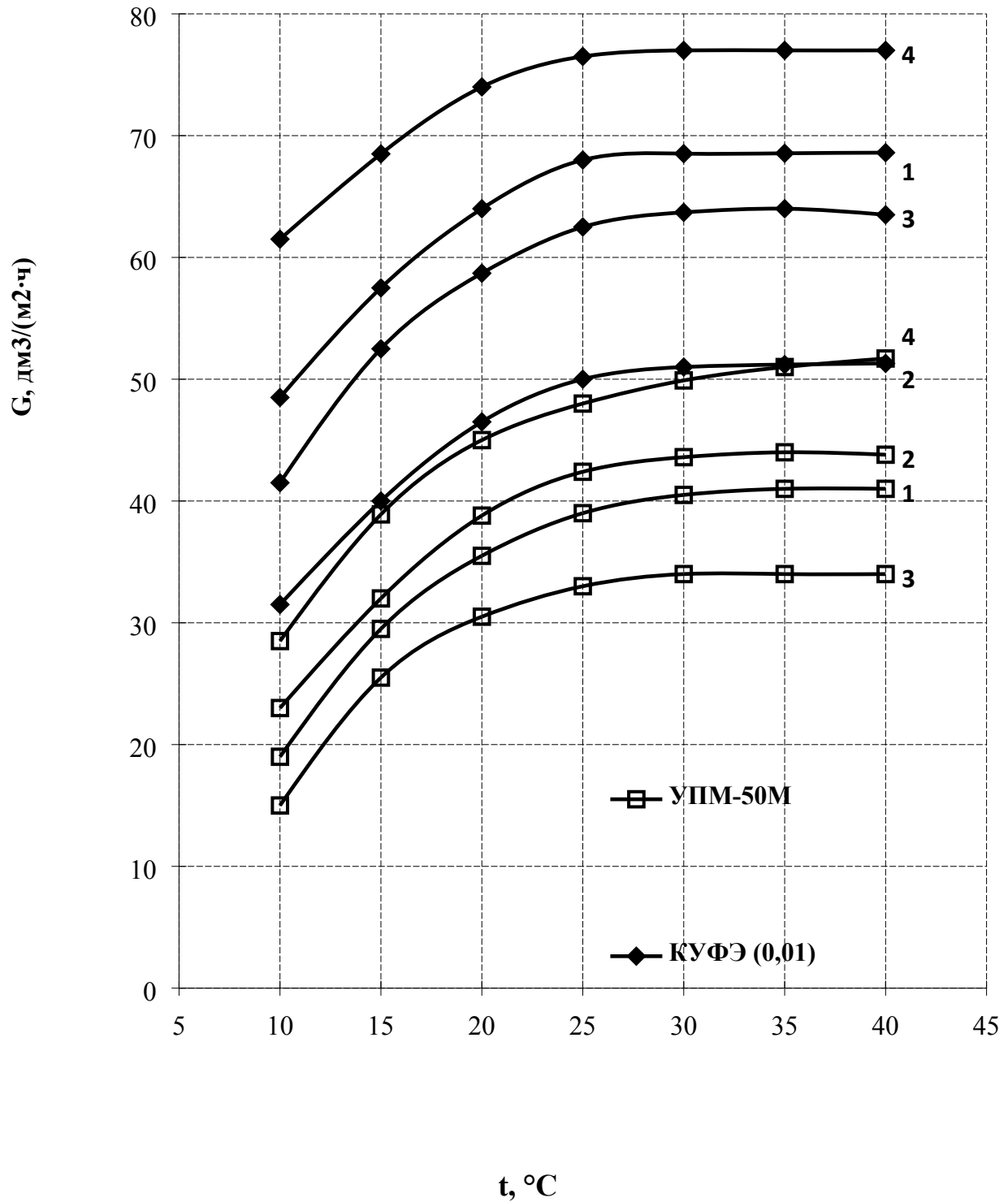
Рисунок 3.3 – Зависимость селективности УФ мембран от давления, при $u=1,5$ м/с; $t=20^\circ\text{C}$; $C=0,8\%\text{BMB}$

Этот положительный фактор приводит к уменьшению влияния концентрационной поляризации на процесс, и, как следствие, повышению

проницаемости мембран. Однако, увеличение температуры выше 30-35°C приводит к тому, что за счет снижения вязкости скорость фильтрации начинает преобладать над диффузией. Этот фактор приводит к увеличению влияния концентрационной поляризации, и, соответственно, спаду роста проницаемости мембран при повышении температуры. Более заметно этот спад проявляется у мембран с большей проницаемостью (мембрана КУФЭ). Влияние концентрационной поляризации приводит к тому, что при увеличении температуры выше 30–35°C, для сыворотки с концентрацией $\geq 1,9\% \text{BMB}$, проницаемость мембран уже не повышается и остается практически постоянной (рисунок 3.4, 1,2,3), а для сыворотки с меньшей концентрацией увеличение проницаемости становится мало заметным (рисунок 3.4, 4).

Исследования влияния температуры на селективность показали, что при увеличении температуры сыворотки выше 27 °C, селективность УФ мембран понижается (рисунок 3.5). Также, существенное влияние на зависимость $\phi(t)$ оказывает концентрация белка в сыворотке, чем выше концентрация - тем заметнее спад селективности мембран с ростом температуры (Рисунок 3.5). Снижение селективности, по-видимому, можно объяснить частичным уносом, при повышенных скоростях фильтрации, молекул с большой массой, вследствие их деформирования [2-4], в поры мембраны, вместе с основным потоком.

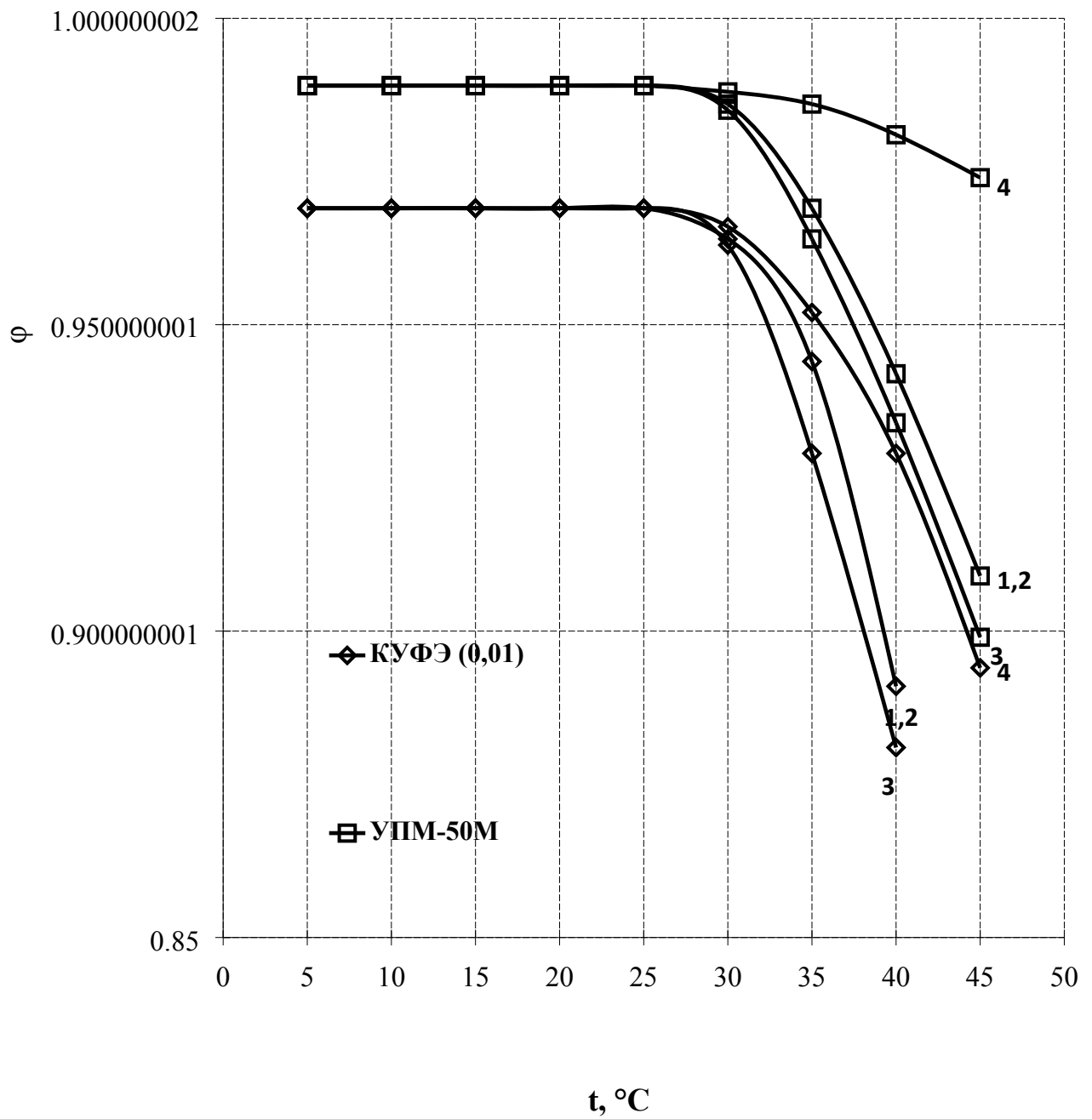
Учитывая, что температурное воздействие на процесс УФ молочной сыворотки в диапазоне 20-40°C не приводит к существенному изменению проницаемости мембран, адекватному расходам тепловой энергии, и, что селективность мембран, при температуре сыворотки выше 30 °C, существенно понижается, на наш взгляд, можно сделать вывод, что превышение температуры $20 \pm 5^\circ \text{C}$ при проведении процесса УФ нецелесообразно.



1 – C = 1,9%BMB; 2 – C = 1,3%BMB;

3 – C = 2,5%BMB; 4 – C = 0,8%BMB

Рисунок 3.4 – Зависимость проницаемости УФ мембран от температуры, при $u=1,5 \text{ м/с}$; $P=0,3 \text{ МПа}$.



1 – C = 1,9%BMB; 2 – C = 1,3%BMB;

3 – C = 2,5%BMB; 4 – C = 0,8%BMB

Рисунок 3.5 – Зависимость селективности УФ мембран от температуры, при $u=1,5$ м/с; $P=0,3$ МПа.

Исследование влияния на характеристики мембран концентрации белковых веществ в сыворотке проводилось с целью установления максимально возможной степени концентрирования ВМВ сыворотки в процессе УФ фракционирования (рисунок 3.6, 3.7). Как показали исследования, зависимость $G(C)$ имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации, что соответствует закономерностям мембранного разделения растворов [2-6,11].

Особенно заметное снижение проницаемости наблюдается при достижении концентрации высокомолекулярных веществ $C > 8\% \text{ВМВ}$ (рисунок 3.6), что, по-видимому, можно считать пределом УФ фракционирования. Такое высокое содержание высокомолекулярных веществ приводит к возможности гелеобразования на поверхности мембраны, а также к значительному повышению вязкости сыворотки. Таким образом, для молочной сыворотки (исходная концентрация $C \approx 0,8\% \text{ВМВ}$) пропорция концентрата ВМВ и пермеата составляет порядок 1/10.

Зависимость селективности мембран $\phi(C)$, как показали исследования, практически не изменяется с ростом концентрации (рисунок 3.7), что объясняется, на наш взгляд, уменьшением скорости фильтрации с увеличением C и постоянными гидродинамическими условиями над мембраной.

Очень важной характеристикой мембран является их надежность, т.е. способность сохранять свои характеристики в период длительной эксплуатации. Испытания мембран на надежность проводились в условиях производства при непрерывной их эксплуатации в течение 200 часов, с перерывами на 45 минут для регенерации после 5-8 часов работы (рисунок 3.8). Исследования показали, что полисульфонамидная мембрана УПМ-50М сохраняет стабильные характеристики только в первые 50 часов работы, затем проницаемость этих мембран неуклонно снижается, и после $\tau \approx 80-100$ часов работы приближается к нулю (рисунок 3.8, 2). Это происходит в связи с образованием трудно проницаемого слоя на поверхности мембраны, обусловленного наличием тонкодисперсной фазы в исходной сыворотке и

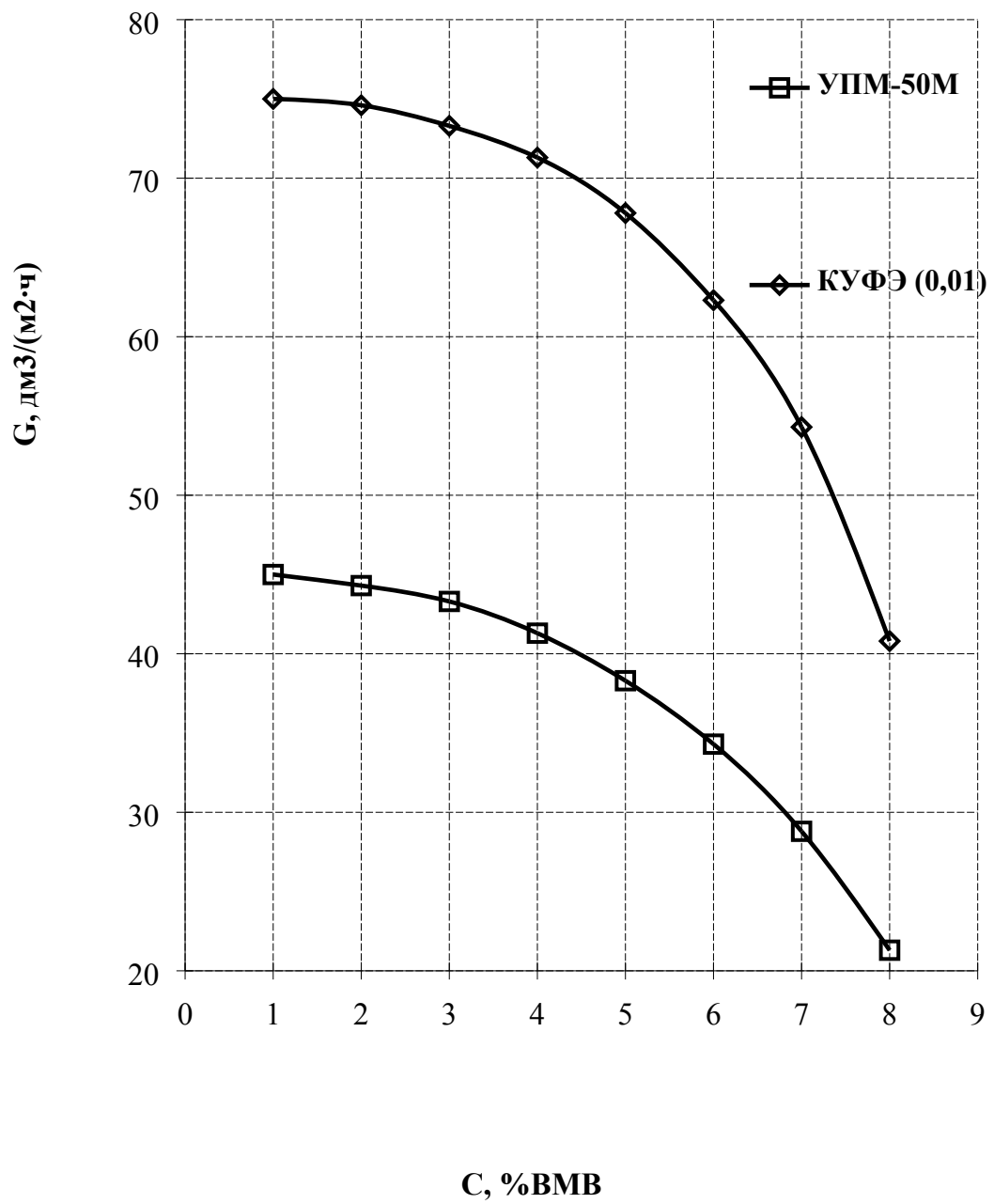


Рисунок 3.6 – Зависимость проницаемости УФ мембран от концентрации,
при $u=1,5$ м/с; $P=0,3$ МПа; $t=20^\circ\text{C}$

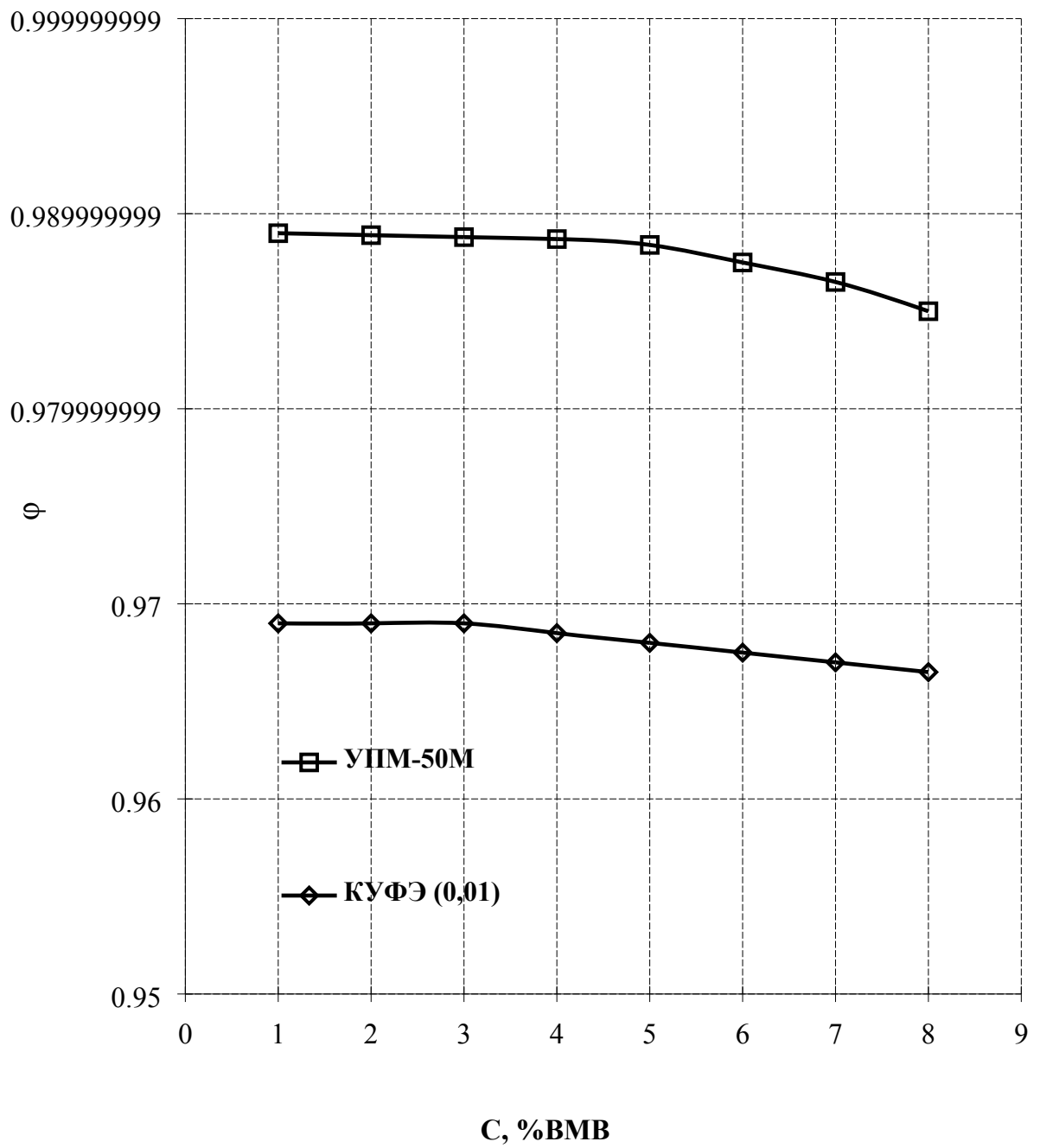


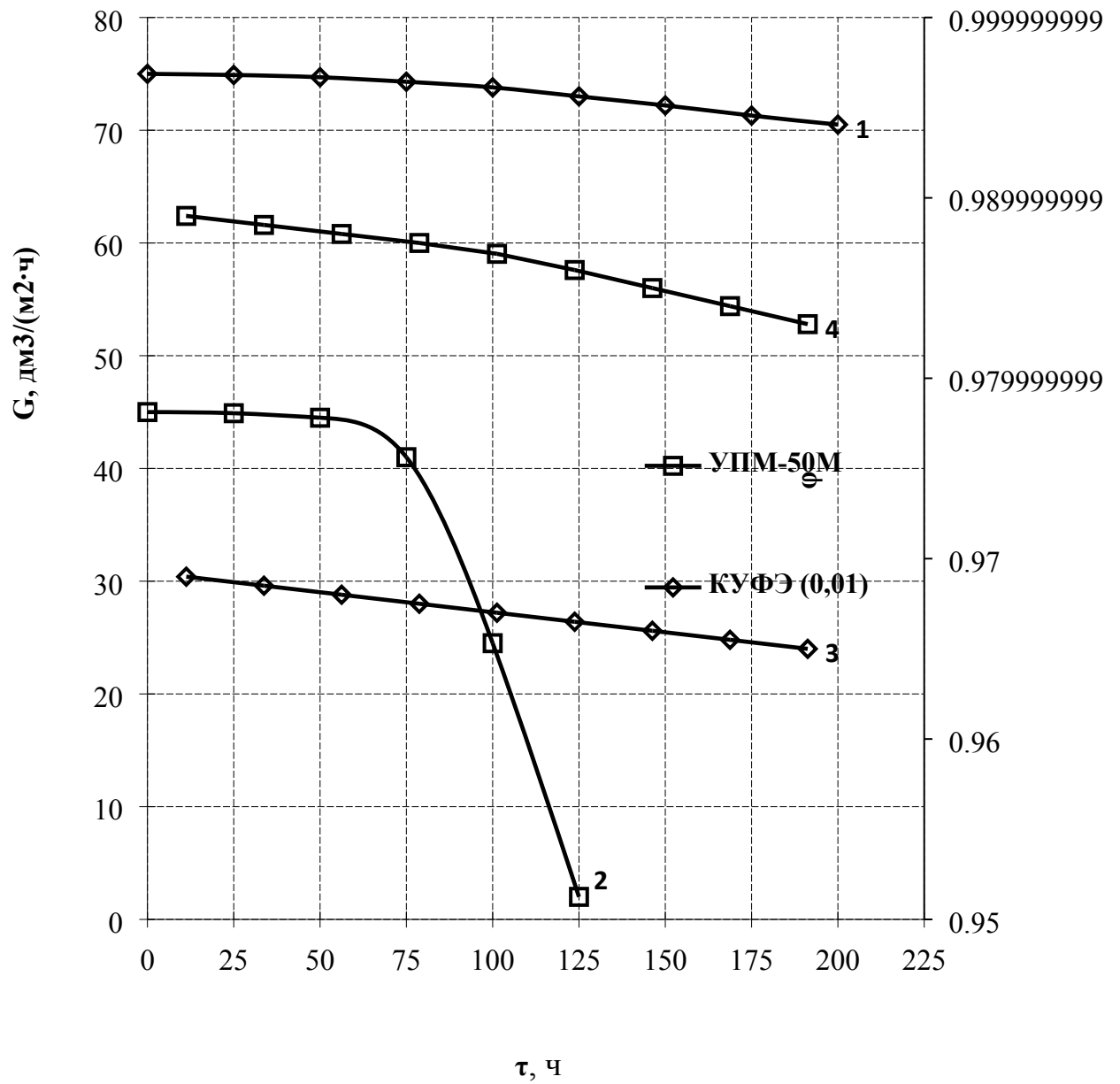
Рисунок 3.7 – Зависимость селективности УФ мембран от концентрации, при $u=1,5$ м/с; $P=0,3$ МПа; $t=20^{\circ}\text{C}$

узкими межмембранными каналами рулонных элементов (на практике применение таких мембран сопровождается тщательной подготовкой исходной молочной сыворотки, что существенно усложняет технологический процесс). Селективность, при этом, остается примерно на одном уровне (рисунок 3.8, 4). Хорошо зарекомендовала себя керамическая мембрана на основе диоксида титана (анатазной модификации), с нанесенным селективным слоем α оксида алюминия КУФЭ (0,01), для которой селективность и проницаемость оставались практически постоянными в период исследования (рисунок 3.8, 1,3). Установлено, что мембрана КУФЭ (0,01) может быть рекомендована как наиболее предпочтительная для УФ фракционирования молочной сыворотки, т.к. позволяет исключить стадию предварительной подготовки.

Таким образом, анализируя результаты исследований по влиянию режимных параметров на процесс УФ разделения молочной сыворотки, можно сделать следующие выводы:

- 1) скорость потока сыворотки над поверхностью мембраны должна быть не менее $u = 1,5 \text{ м/с}$;
- 2) рабочее давление процесса УФ должно быть в пределах $P = 0,3 \text{ МПа}$;
- 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 $C = 8\% \text{ ВМВ}$ (пропорция концентрата ВМВ и пермеата составляет 1/10).

5) керамическая мембрана КУФЭ (0,01) может быть рекомендована как наиболее предпочтительная, по сравнению с другими УФ мембранами, для разделения молочной сыворотки.



1,2 – $G(\tau)$; 3,4 – $\phi(\tau)$

Рисунок 3.8 – Зависимость селективности и проницаемости УФ мембран от времени эксплуатации, при $P=0,3$ МПа; $C=0,8\%$ ВМВ; $t=20^\circ\text{C}$

3.2 Исследование процесса обратноосмотического концентрирования молочной сыворотки

Решение задачи ОО концентрирования состоит, на наш взгляд, в определении зависимости селективности и проницаемости мембраны от внешних условий: рабочего давления, температуры и концентрации сухих растворенных веществ (лактозы) исследуемой сыворотки, возможности деминерализации сыворотки на данной стадии и разработке, на основе полученных данных, оптимальных параметров процесса концентрирования.

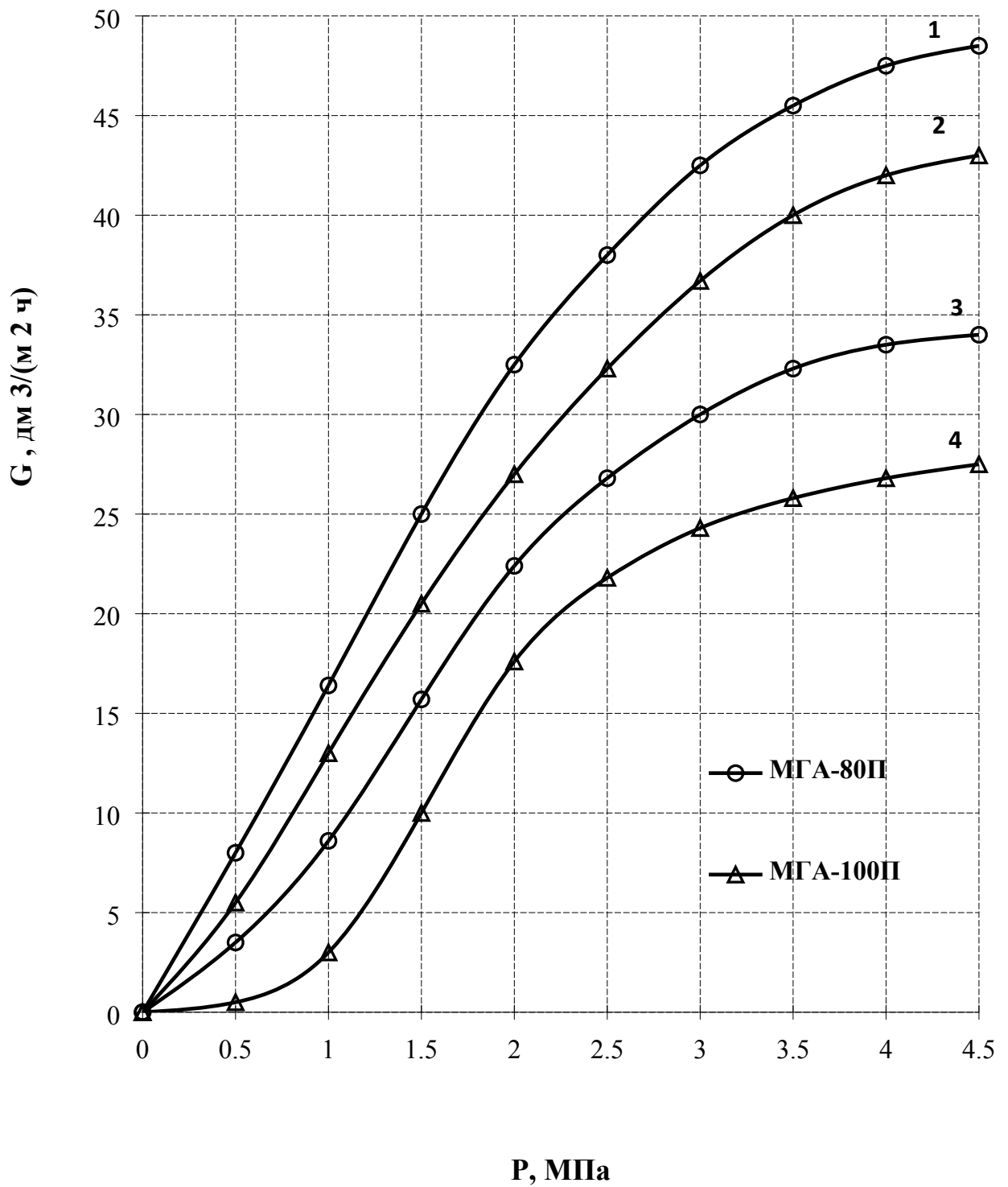
Исследования проводили с пермеатом, полученным в процессе УФ молочной сыворотки (таблица 3.1).

Таблица 3.1

Показатели молочной сыворотки после УФ (средние значения)

Параметры	Сыворотка творожная		Сыворотка подсырная	
	концентрат	пермеат	концентрат	пермеат
Белок общий, %	8,45	0,01	6,82	0,01
Лактоза, %	4,27	4,25	4,92	4,95
Жир, %	3,30	0,00	1,04	0,00
Минеральные в-а, %	0,70	0,65	0,67	0,61
СВ, %	16,72	4,91	13,45	5,57

Как отмечается многими исследователями баромембранных процессов [3-6, 81, 82], зависимость $G(P)$, как правило, имеет прямолинейный характер [3-6]. Проведенные нами исследования показали, что зависимость $G(P)$, для молочной сыворотки, заметно отклоняется от прямолинейной (рисунок 3.9). Представленные результаты экспериментов показывают, что особенно отчетливо проявляются эти отклонения на начальном и конечном участках зависимости.



1, 2 – 5%CB; 3, 4 – 10%CB

Рисунок 3.9 – Зависимость проницаемости ОО мембран от рабочего давления, при $t=20^\circ\text{C}$

Нелинейность $G(P)$ на начальном участке при малых значениях P объясняется, как следует из теории обратного осмоса, влиянием встречного капиллярно-осмотического потока [82], которое ослабевает по мере роста G . Причем, как показали исследования, влияние капиллярно-осмотического потока тем заметнее, чем выше концентрация сыворотки (рисунок 3.9, 2,4).

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 3.9, 1-4), что является следствием влияния на процесс концентрационной поляризации, вызванной повышенными значениями потока пермеата, и его преобладанием над скоростью диффузии в пограничном слое. Заметнее влияние концентрационной поляризации сказывается на сыворотке с более высокой концентрацией (рисунок 3.9, 3,4).

Влияние рабочего давления P на селективность ОО мембран (рисунок 3.10) показывает, что при отсутствии перепада давления на мембране ($G = 0$) селективность мембраны $\phi=0$. Это подтверждает известные положения о диффузном строении связанных слоев воды в порах мембраны [81, 101]. При $G=0$ происходит выравнивание концентраций по обе стороны мембраны за счет диффузии растворенных веществ через поры мембраны. Исследования показали, что этот процесс достаточно длительный (рисунок 3.11), это объясняется малыми диаметрами пор ОО мембран и низкими значениями коэффициентов диффузии в порах. Так, как следует из рисунка 3.11, стационарный процесс ($C_0 = C_2$) наступает через 6-10 часов, в зависимости от типа мембраны, что, по-видимому, можно объяснить различными диаметрами пор и разной пористостью мембран [81, 82].

При создании на мембране перепада давления наблюдается резкий рост селективности мембраны (рисунок 3.10). Причем, явно прослеживается зависимость селективности мембраны от влияния на процесс капиллярно-осмотического потока. Резкий рост селективности наблюдается, в зависимости от

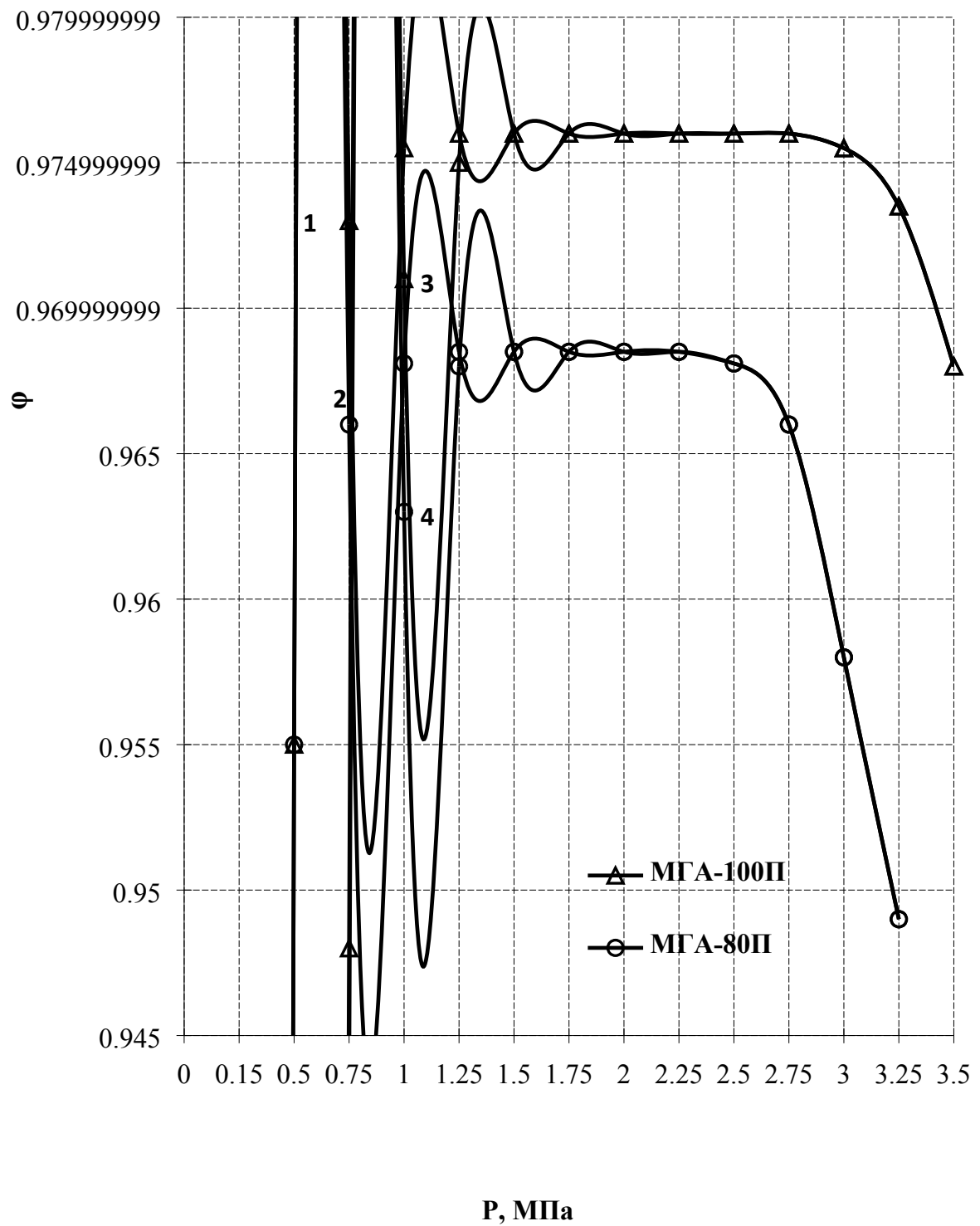
концентрации исследуемой сыворотки, на участке изменения давления в пределах 0,25 – 0,75 МПа, что соответствует, согласно зависимости $G(P)$ (рисунок 3.9), диапазону давлений в котором наиболее ярко проявляется влияние встречного капиллярно-осмотического потока. Следовательно, можно сделать вывод, что 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.

Увеличение рабочего давления приводит к тому, что селективность ОО мембран достигает своей максимальной величины $\varphi_{\text{МГА-100П}} = 0,977$, $\varphi_{\text{МГА-80П}} = 0,968$ (рисунок 3.10 горизонтальные участки). Как показали исследования, давление при этом практически совпадает с диапазоном давления, соответствующего линейному характеру $G(P)$ (рисунок 3.9). Высокие значения селективности, на данном участке зависимости $\varphi(P)$, 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 3.10).

Таким образом, из результатов исследований можно сделать вывод, что зависимости $G(P)$ и $\varphi(P)$ имеют ярко выраженные участки на которых проницаемость G и селективность мембраны φ достигают оптимальных значений, и которые должны реализовываться в процессе ОО концентрирования молочной сыворотки.

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 [1, 15, 17, 22, 28-30].



1,2 – 5%CB; 3,4 – 10%CB

Рисунок 3.10 – Зависимость селективности ОО мембран от рабочего давления, при $t=20^{\circ}\text{C}$

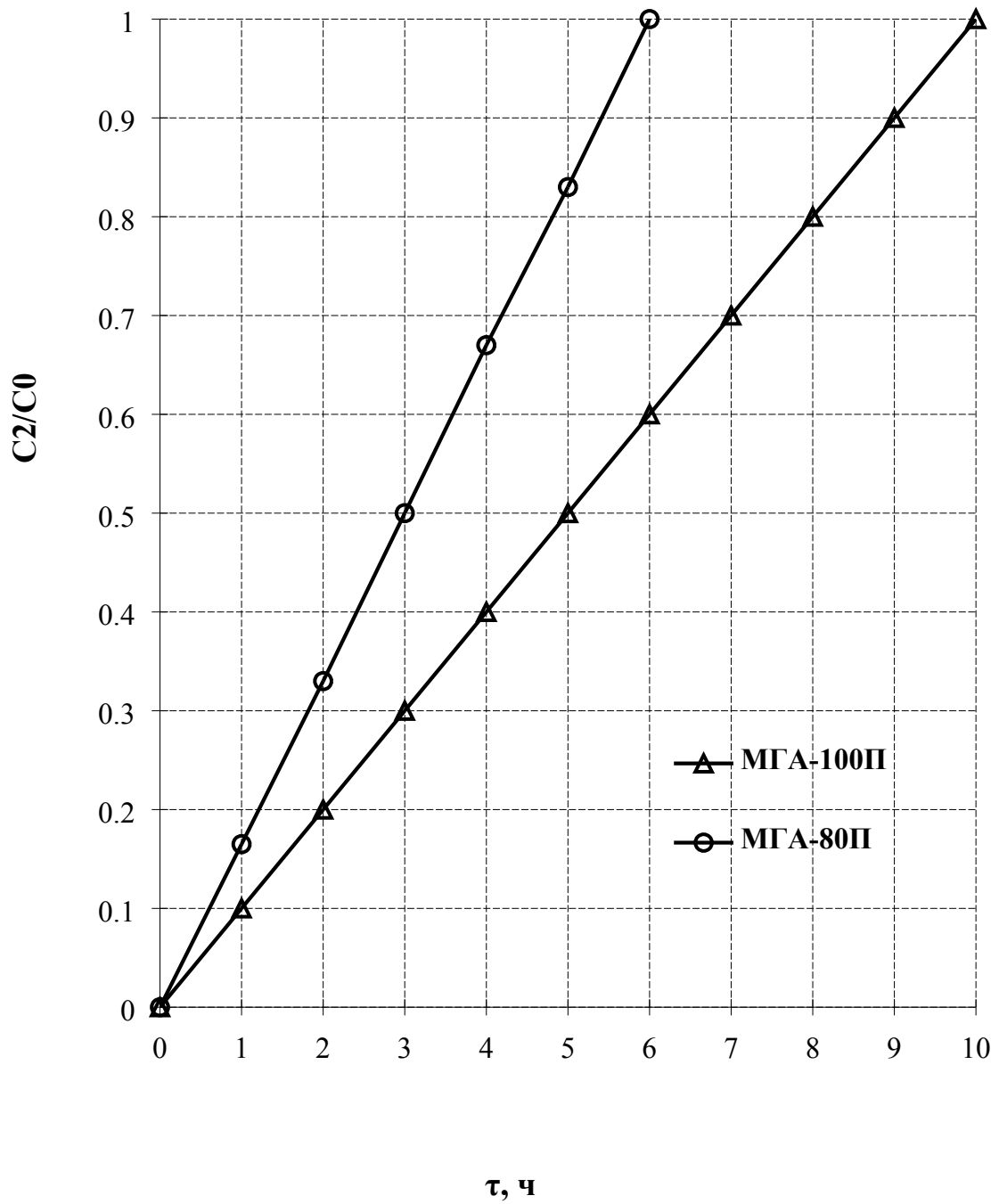


Рисунок 3.11 – Зависимость изменения отношения C_2/C_0 от времени τ ,
при $G = 0$, $C_0 = 5\%$ СВ, $t = 20^\circ\text{C}$

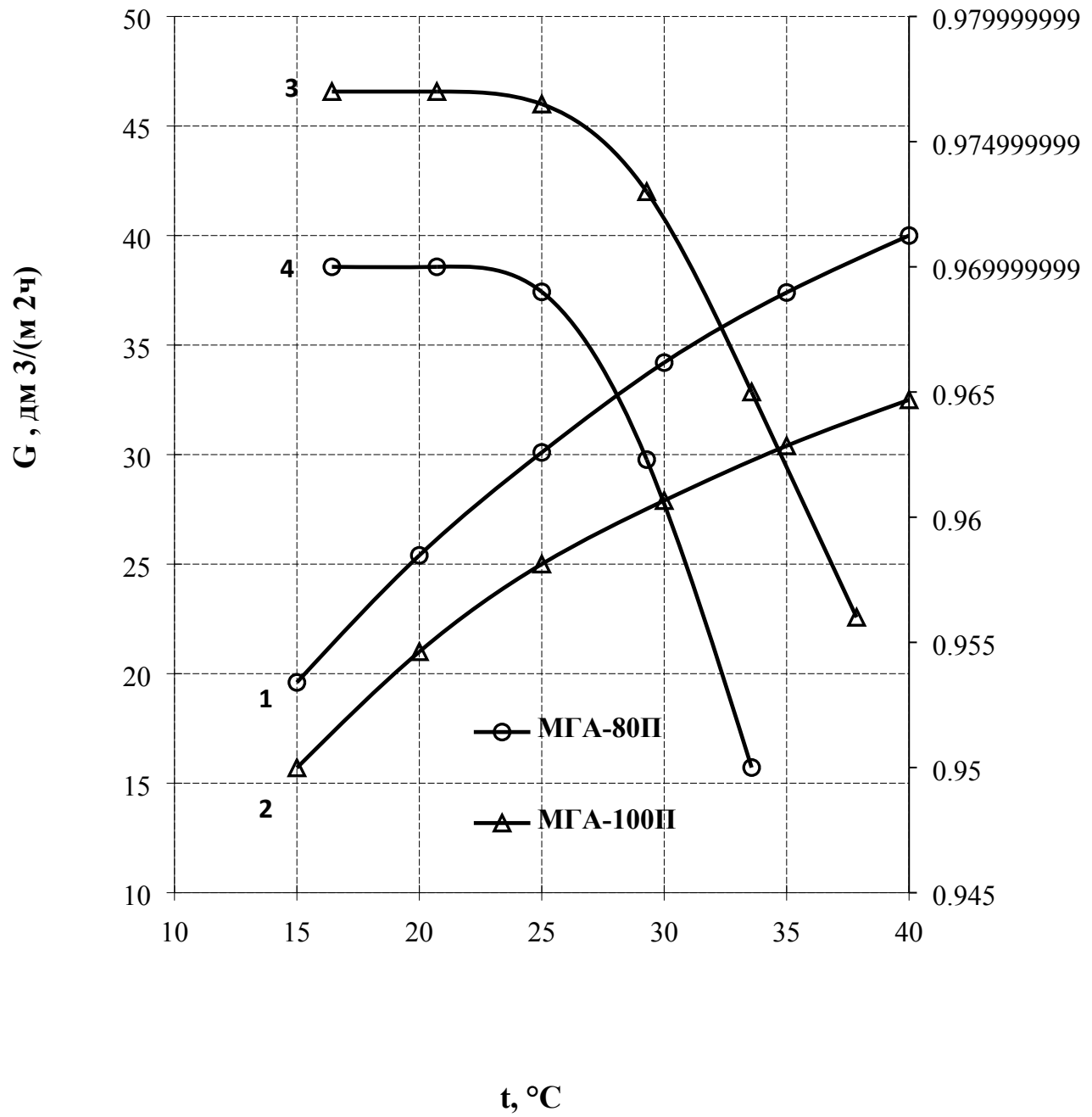
Как показали эксперименты, проницаемость G с увеличением температуры существенно повышается (рисунок 3.12, 1,2). Это хорошо согласуется с

результатами исследований [2-6, 17], 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 мембраны ϕ (рисунок 3.12, 3,4). Такое значительное снижение ϕ никак не согласуется с результатами исследований [2-4], но может быть объяснено с позиций теории поверхностных сил, изложенной в [81,82]. 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.

Зависимости $G(t)$ и $\phi(t)$ (рисунок 3.12) показывают, что для процесса ОО концентрирования молочной сыворотки наиболее оптимальной является температура в пределах $t = 20 \pm 5^\circ\text{C}$.

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 [1-6] (рисунок 3.13). 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 $C \geq 17,5 - 20 \% \text{CB}$ (рисунок 3.13, 1-4), что, по-видимому, можно считать пределом ОО концентрирования. Обращает на себя внимание такое обстоятельство, что при увеличении рабочего давления до 2 МПа,



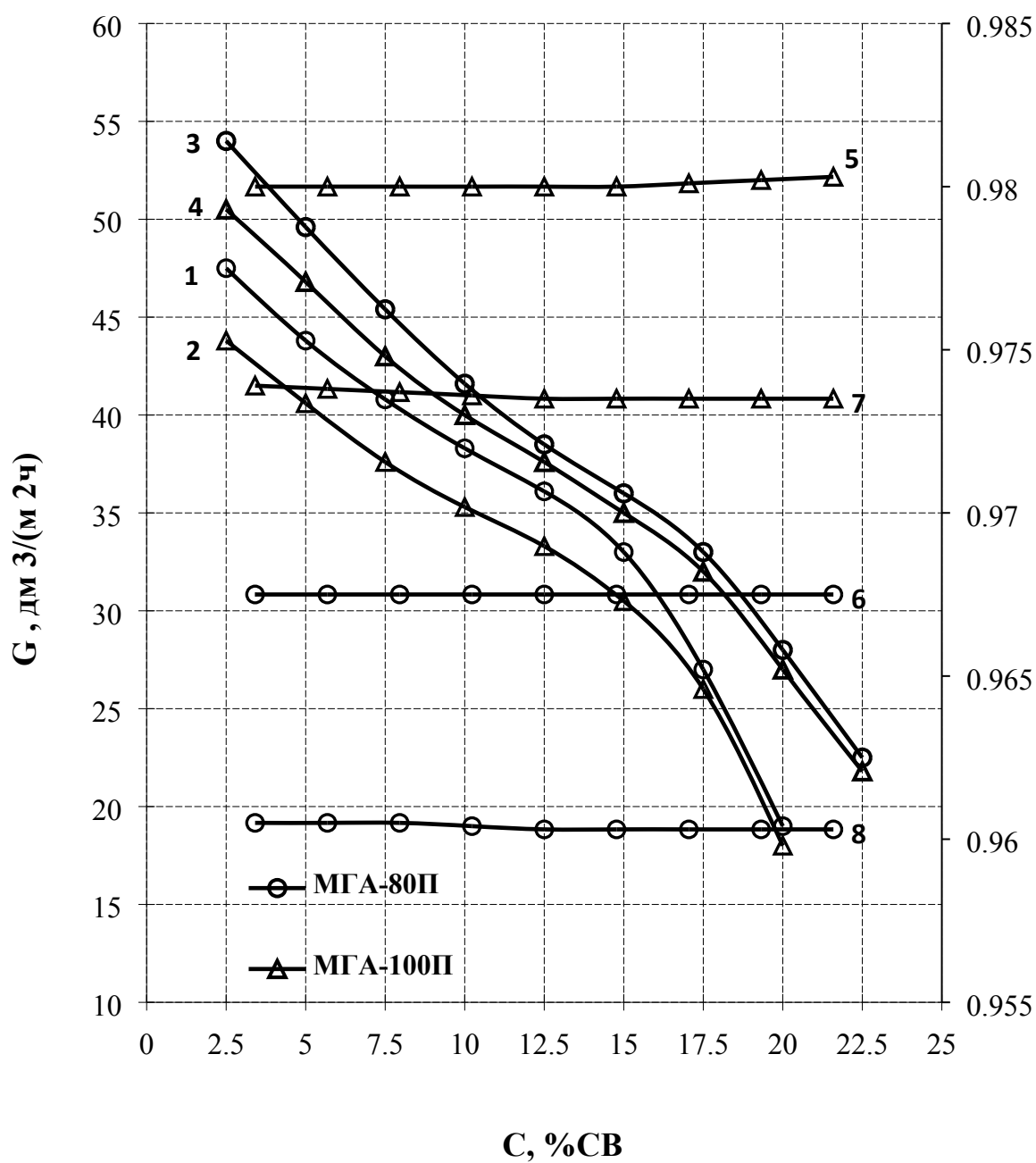
1, 2 – $G(t)$; 3, 4 – $\phi(t)$

Рисунок 3.12 – Зависимость проницаемости и селективности ОО мембран от температуры, при $P = 1,5$ МПа, $C = 5\%CB$

зависимость $G(C)$ на участке концентрации 12,5 – 20%СВ становится более полой, 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 3.13, 3,4), отсюда следует, что для определенных значений концентрации сыворотки может быть определен оптимальный диапазон рабочего давления процесса ОО. Нами определено, что рабочее давление должно быть в пределах $P = 2,0 - 2,4$ МПа для концентрации сыворотки от 5% до 15 %СВ и $P = 3,8 - 5,0$ МПа для концентрации сыворотки $C = 15 - 22$ %СВ.

Зависимость селективности ОО мембран от концентрации растворенных веществ $\phi(C)$, как показали исследования, практически не изменяется с ростом концентрации (рисунок 3.13, 5-8), что объясняется, на наш взгляд, уменьшением проницаемости G с увеличением C . При увеличении рабочего давления P селективность мембран понижается (рисунок 3.13, 7,8), что может быть связано с заметным влиянием концентрационной поляризации и частичной растворимостью лактозы в слое «связанной воды».

Исследование селективности ОО мембран по растворенным минеральным веществам проводилось с целью установления возможности деминерализации молочной сыворотки в процессе ОО. Как показали эксперименты, к минеральным веществам, находящимся в сыворотке в состоянии истинного раствора относятся хлориды солей KCl , $NaCl$, $CaCl_2$ (94 – 96 % всех минеральных веществ УФ пермеата). Селективность ОО мембран по исследуемым солям не изменяется с увеличением концентрации (таблица 3.2), что позволяет сделать вывод о целесообразности использования в процессе ОО концентрирования молочной сыворотки мембраны МГА – 80П. При этом, сыворотка обессоливается примерно на 20%.



1,2,3,4 – $G(C)$; 5,6,7,8 – $\phi(C)$;
 1,2,5,6 – $P = 3,5 \text{ МПа}$; 3,4,7,8 – $P = 5,0 \text{ МПа}$.

Рисунок 3.13 – Зависимость проницаемости и селективности ОО мембран от концентрации, при $t=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 3.2

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

	МГА – 100П $C = 5\%CB$	МГА – 80П $C = 5\%CB$	МГА – 100П $C = 10\%CB$	МГА – 80П $C = 10\%CB$
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

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 $C = 5 - 15$ %CB и $P = 3,8 - 5,0$ МПа для концентрации $C = 15 - 22$ %CB;
- 2) процесс ОО не требует повышения температуры выше окружающей среды, т.е. процесс желательно проводить при $t = 20 \pm 5$ °С;
- 3) процесс ОО можно эффективно использовать до концентрации сухих растворенных веществ (лактоза) $C = 20$ %CB;
- 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 [3], 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 (таблица 3.1).

На рисунке 3.14 представлена зависимость скорости потока пермеата v через ОО мембрану от приложенного к сыворотке давления P , иллюстрирующая метод определения осмотического давления. Как видно из графика, прямолинейные участки зависимости $v(P)$ имеют тенденцию к изменению угла наклона к оси давления, чем выше концентрация сыворотки – тем меньше угол наклона. Это связано, на наш взгляд, с уменьшением роста скорости потока пермеата при увеличении концентрации сыворотки.

Исследования показали, что осмотическое давление пермеата творожной и подсырной сыворотки близко по своим значениям (таблица 3.2).

Таблица 3.2

Осмотическое давление пермеата творожной и подсырной сыворотки, МПа

Концентрация, %СВ	Сыворотка творожная	Сыворотка подсырная
5	0,43	0,42
10	1,22	1,20
15	2,22	2,19
20	3,45	3,41
25	5,34	5,27
30	7,45	7,38

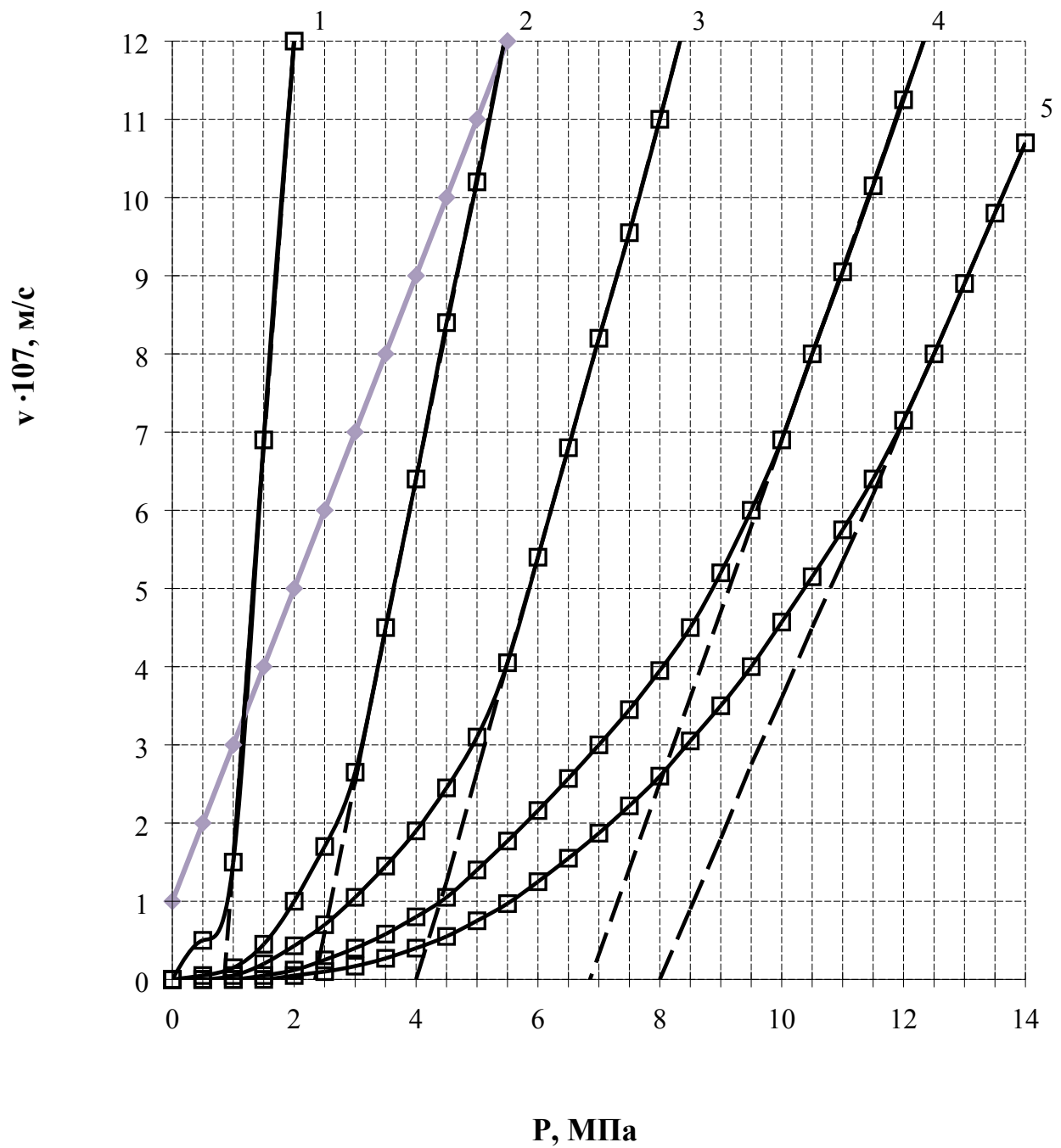


Рисунок 3.14 – Определение осмотического давления π_1 пермеата творожной сыворотки, значение $C_1/C_0 = 1,1$

Небольшое расхождение обусловлено, на наш взгляд, тем, что пермеат творожной сыворотки содержит больше минеральных веществ, оказывающих значительное влияние на осмотическое давление раствора. Такое несущественное расхождение значения осмотического давления позволяет рассматривать два вида сыворотки как один продукт – молочная сыворотка (таблица 3.3, рисунок 3.15).

Таблица 3.3

Осмотическое давление пермеата молочной сыворотки

Концентрация, %СВ	Осмотическое давление, МПа
5,0	0,42
10,0	1,21
15,0	2,21
20,0	3,43
25,0	5,29
30,0	7,41

Так как молочная сыворотка является сложным по составу раствором [27], 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) (таблица 3.4). Именно эти компоненты и определяют, на наш взгляд, значение осмотического давления молочной сыворотки.

Анализируя значения осмотического давления выбранных компонентов (осмотическое давление водных растворов KCl, NaCl, $CaCl_2$ определено по [14], осмотическое давление лактозы по [28]) (таблица 3.5), мы пришли к выводу, что

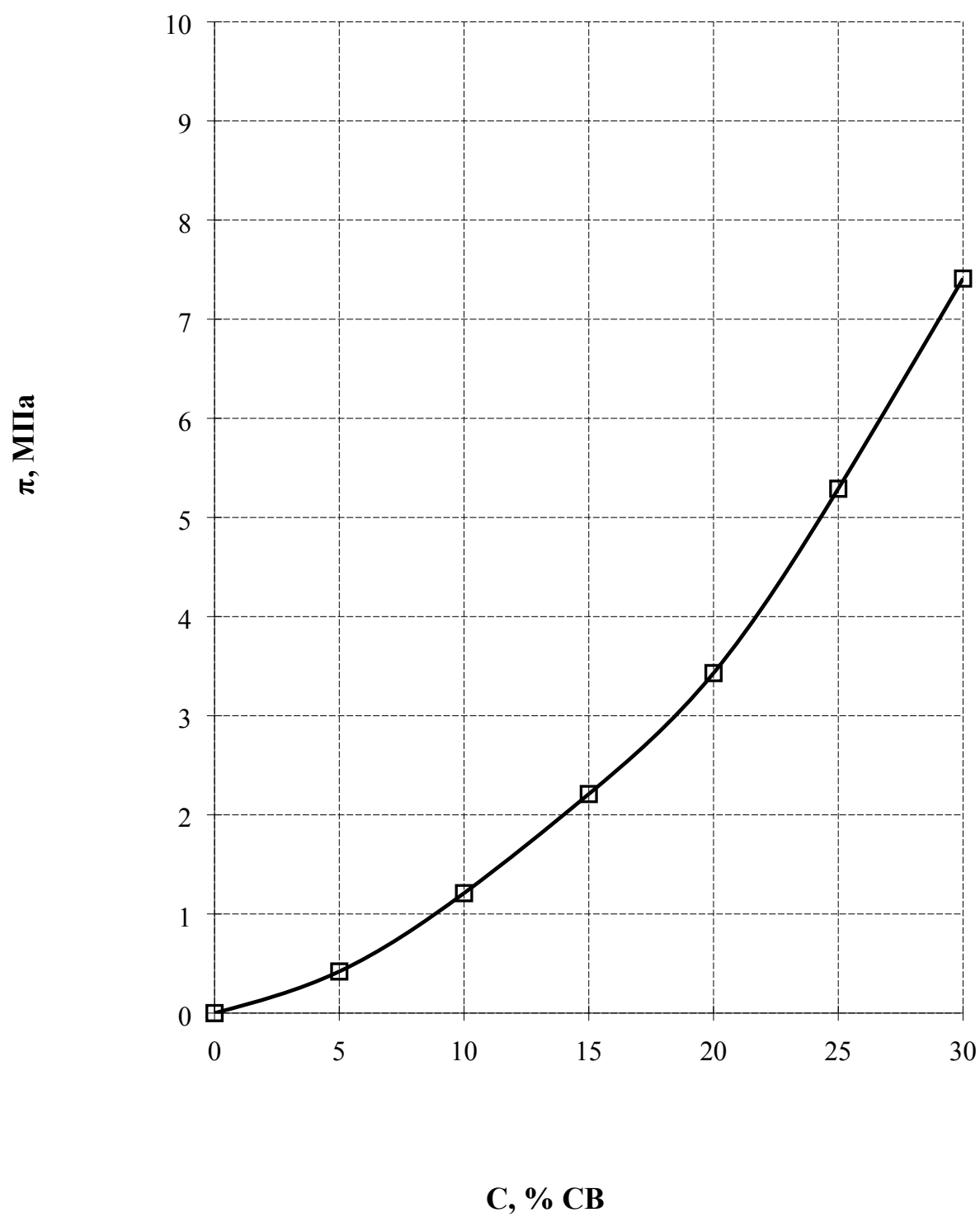


Рисунок 3.15 – Осмотическое давление пермеата молочной сыворотки

Таблица 3.4

Основные компоненты пермеата молочной сыворотки, С = 5%СВ

Компонент	Концентрация, %(масс.) (концентрация соли по катиону)	
	Сыворотка творожная	Сыворотка подсырная
$C_{12}H_{22}O_{11}$	4,335	4,445
KCl	0,378	0,312
NaCl	0,189	0,156
$CaCl_2$	0,063	0,052

на долю лактозы приходится примерно 52 – 53% от общей величины осмотического давления пермеата молочной сыворотки, а на долю минеральных веществ 47 – 48% соответственно. По этому, 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.

Таблица 3.5

Осмотическое давление компонентов пермеата молочной сыворотки, С = 5%СВ

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

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 (таблица 3.6, рисунок 3.16).

Таблица 3.6

Осмотическое давление молочной сыворотки, МПа

Концентрация, %СВ	Сыворотка творожная	Сыворотка подсырная
5	0,32	0,36
10	0,90	1,02
15	1,64	1,86
20	2,55	2,90
25	3,95	4,48
30	5,51	6,27

Естественное отклонение состава молочной сыворотки, зависящее от многочисленных природных и производственных факторов, приводит к изменению осмотического давления на 2 – 5%, что позволяет, по нашему мнению, использовать на практике полученные результаты.

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.

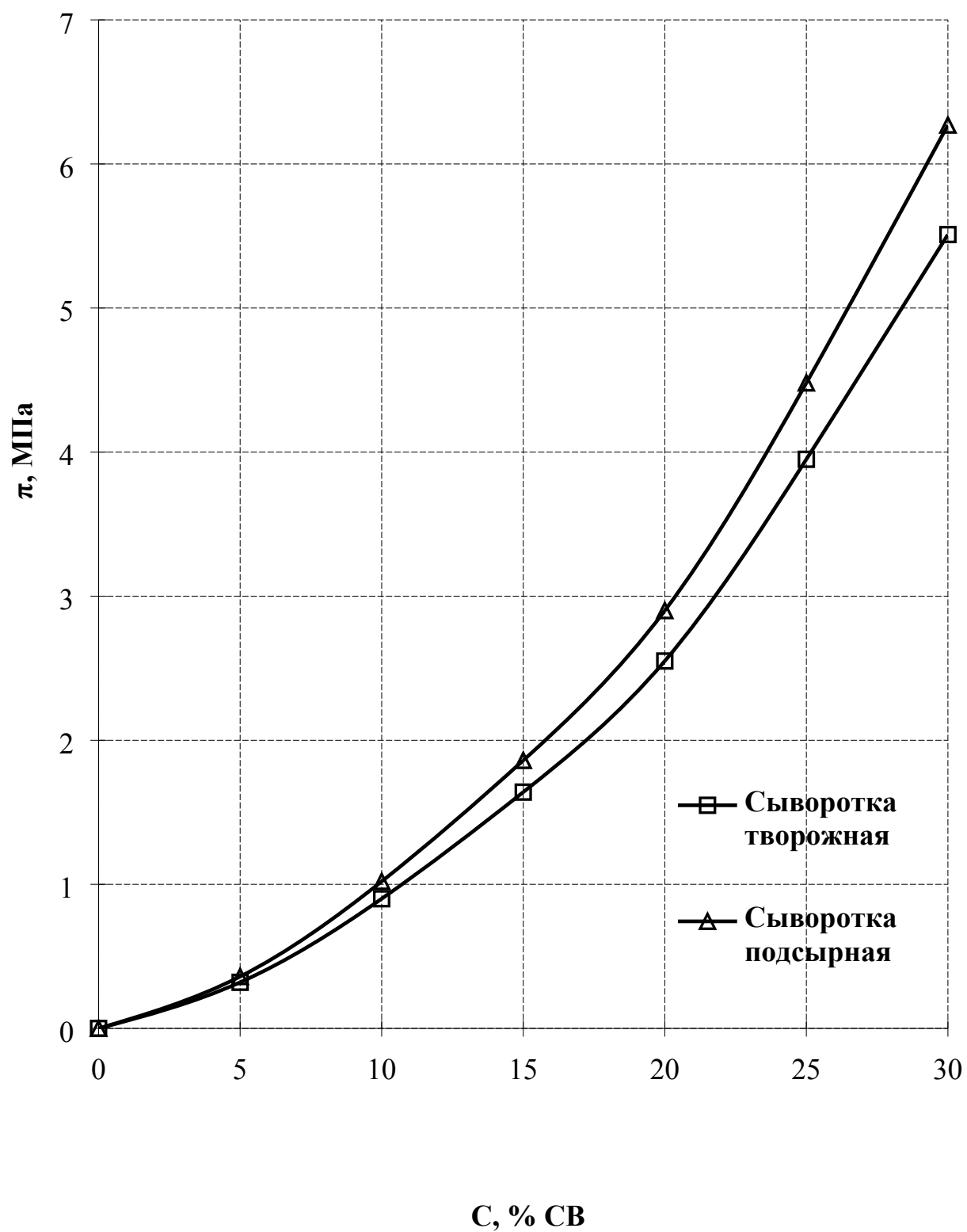


Рисунок 3.16 – Осмотическое давление молочной сыворотки

3.4 Разработка метода расчета ОО установки

Современное состояние теории баромембранных процессов таково, что анализ работы мембранной установки и ее расчет связаны с необходимостью определения большого количества параметров, определяющих процесс [2-6, 10, 101]. Это в значительной степени осложняет проведение проектных работ при создании новых промышленных установок, а также осуществление поверочных расчетов существующих установок.

Для практических расчетов представляется целесообразным воспользоваться приближенными методами, основанными на экспериментально – математических моделях, описывающих процессы, протекающие в установке, с достаточной степенью точности.

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 необходимо составить уравнения материального баланса для выделенного элемента длины dx мембраны, через который происходит массовый расход dl раствора (рисунок 3.17)

$$dl = - dl_2, \quad (3.1)$$

$$d(C_0 l) = - C_2 dl_2. \quad (3.2)$$

Из уравнений (3.1) и (3.2) следует, что

$$dC_0 / (C_0 - C_2) = - dl / l. \quad (3.3)$$

Для того, чтобы проинтегрировать уравнение (3.3), необходимо знать зависимость C_2 от l и C_0 . Принимая коэффициент концентрационной поляризации

$$k = C_1/C_0, \quad (3.4)$$

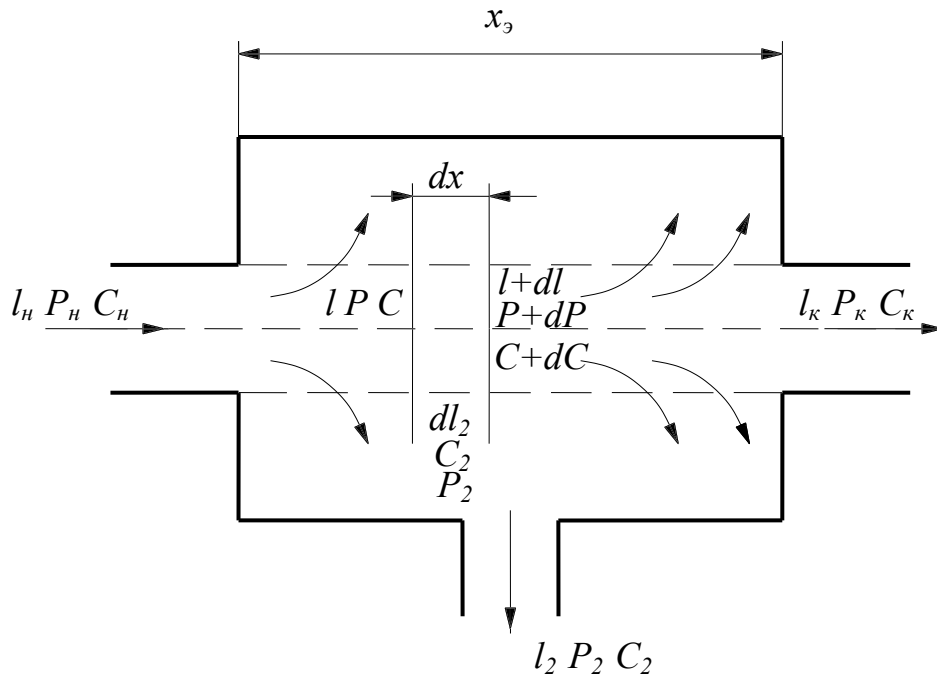


Рисунок 3.17 Схема разделения раствора на мембранном элементе

и истинную селективность φ_1 мембраны

$$\varphi_1 = 1 - C_2/C_1, \quad (3.5)$$

получаем, что

$$C_0 - C_2 = C_0 \psi, \quad (3.6)$$

где

$$\psi = 1 - k + k \varphi_1. \quad (3.7)$$

Физический смысл параметра ψ – селективность выделенного элемента длины канала, при наличии концентрационной поляризации.

Известно, что коэффициент концентрационной поляризации k и истинная селективность φ_1 мембраны зависят от скорости v потока пермеата, скорости u потока разделяемого раствора над поверхностью мембраны, рабочего давления P и концентрации раствора C [2-4, 101]. Очевидно, что параметр ψ зависит от этих же величин.

Современные конструкции ЭРО и режимы их работы в аппаратах (при оптимальных условиях) таковы, что коэффициент концентрационной поляризации k близок к единице [3, 92], перепад давления вдоль ЭРО мал, по сравнению с самим давлением [2, 115], изменение концентрации растворенных веществ вдоль ЭРО мало, по сравнению с величиной самой концентрации, т.е. $(C_k - C_n) / C_n \ll 1$; $(P_n - P_k) / P_H \ll 1$. Из этого следует, что в пределах одного ЭРО физико – химические свойства раствора меняются мало. Поэтому, в пределах одного ЭРО значение параметра ψ можно принять равным своему среднему значению и положить $\psi = \text{const}$. Решая совместно уравнения (3.3) и (3.6), после интегрирования получим

$$C_k = C_n (l_n / l_k)^\psi. \quad (3.8)$$

Из уравнения материального баланса растворенных веществ следует, что

$$C_n = \alpha C_2 + (1 - \alpha) C_k, \quad (3.9)$$

где $\alpha = l_2 / l_n$.

Селективность мембраны по растворенным веществам равна

$$\varphi = 1 - C_2 / C_0. \quad (3.10)$$

Решая совместно уравнения (1.8 – 1.10), получаем

$$\varphi = (1 - \alpha) / \alpha [(1 - \alpha)^{-\psi} - 1]. \quad (3.11)$$

Из уравнения (1.11) следует, что

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \varphi = \psi. \quad (3.12)$$

Поэтому, только при $\alpha \approx 0$ можно полагать $\varphi = \psi$.

Экспериментальное значение ψ может быть определено по уравнению

$$\psi = \ln [1 + \varphi \alpha / (1 - \alpha)] / [\ln 1 / (1 - \alpha)], \quad (3.13)$$

где φ определяется в процессе эксперимента по уравнению (3.10).

Опытные данные показывают, что значение ψ зависит от таких параметров, как расход поступающей в ЭРО среды l_n , рабочего давления P_n и концентрации разделяемой среды C_n .

Для молочной сыворотки, как показали опытные данные, зависимость селективности от давления остается постоянной в диапазоне $P = 1,0 \div 3,0$ МПа. Зависимость $\psi(l_n, P_n, C_n)$, в этом случае, может быть представлена в виде

$$\psi = \psi_0 (1 - \psi_1 \alpha C_n^2), \quad (3.14)$$

где ψ_0, ψ_1 – эмпирические коэффициенты.

Режим работы автономного ЭРО, как следует из литературных данных [2-4, 10] и собственных исследований, определяется тремя параметрами: рабочим давлением P_n , концентрацией C_n , расходом l_n .

Анализируя экспериментальные данные и теоретические предпосылки [3, 92], зависимость расхода пермеата от P_n, C_n, l_n можно представить в виде

$$l_2 = a_1 (P_n - a_2 C_n) [1 - \exp(-a_3 l_n)], \quad (3.15)$$

где a_1, a_2, a_3 – эмпирические коэффициенты.

Третьим фактором, который необходимо учитывать при проектировании промышленных ОО установок, является перепад давления вдоль ЭРО по трассе концентрата.

Как известно [115, 130], перепад давления на элементе длины канала можно представить в виде

$$dP = -\zeta l^z dx, \quad (3.16)$$

где dx – выделенный элемент длины мембраны.

При течении в канале с пористыми стенками расход l меняется по длине вследствие оттока через мембрану пермеата, с расходом l_2 . Полагая отток с единицы длины постоянным в пределах одного ЭРО, после интегрирования (3.16) получено

$$P_n - P_k = \chi l_n^z [1 - (1 - \alpha)^{z+1}] / \alpha, \quad (3.17)$$

где $\chi = \zeta x_3 / (z + 1) = \text{const}$ – эмпирический коэффициент.

Таким образом, для проведения расчетов промышленных 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 (3.14), (3.15), (3.17).

Применение полученного метода проиллюстрируем на расчете ОО установки, схема которой представлена на рисунке 3.18. Расчеты более сложных схем не содержат принципиальных трудностей и могут быть проведены аналогичным образом.

Объемный расход исходного раствора L_{ni} , подаваемый в i – тую секцию установки, равномерно распределяется в ней на n_i параллельных потоков l_{ni} ,

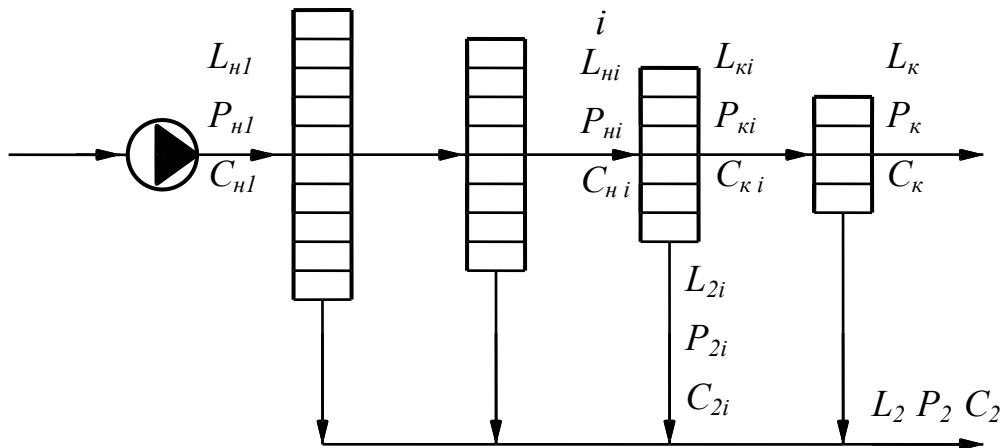


Рисунок 3.18 – Принципиальная схема ОО установки

поступающих в ЭРО. В ЭРО поток делится на две части: поток пермеата l_2 и поток концентрата l_k . Выходящие из ЭРО потоки объединяются соответственно в потоки пермеата L_{2i} и концентрата L_{ki} , выходящие из секции. Потоки пермеата всех секций установки объединяются в один поток пермеата L_2 . Поток концентрата i – той секции является потоком исходного раствора для $(i + 1)$ – ой секции. Поток концентрата последней секции является потоком концентрата установки.

Из уравнений материального баланса установки, расход исходного раствора первой секции

$$L_{n1} = L_2 (C_k - C_2) / (C_k - C_n), \quad (3.18)$$

где L_2 – заданная производительность установки по пермеату.

По характеристике выбранного насоса для L_{ni} определяется давление P_i . Далее расчет ведется последовательно для каждой секции $n_i = L_{ni} / l_{ni}$ или $l_{ni} = L_{ni} / n_i$, в зависимости от варианта расчета (проектного или поверочного):

$$l_{2i} = l_2(l_{ni}, P_i, C_{ni});$$

$$L_{2i} = n_i l_{2i};$$

$$L_{ki} = L_{ni} - L_{2i};$$

$$\alpha_i = l_{2i} / l_{ni};$$

$$P_{ki} = P_k(\chi, P_i, l_{ni}, \alpha_i);$$

$$\psi_i = \psi(\alpha_i, C_{ni}, P_i);$$

$$C_{ki} = C_{ni}(1 - \alpha)^{-\psi};$$

$$P_{i+1} = P_{ki};$$

$$C_{ni+1} = C_{ki};$$

$$L_{ni+1} = L_{ki}$$

и так далее, пока значение C_{ki} не будет больше заданной для расчета величины.

Значения входящих в уравнения (3.14), (3.15), (3.17) величин эмпирических коэффициентов приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7

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 (таблица 3.8), показали удовлетворительную сходимость – расхождение составляет не более 5%. Исходя из этого, можно сделать вывод о возможности применения данной методики для расчета промышленных ОО установок.

Таблица 3.8

Значения экспериментальных и расчетных параметров процесса ОО при
концентрировании молочной сыворотки

Определяемый параметр	Экспериментальное значение	Расчетное значение
φ	0,92	0,919
P_k , МПа	2,45	2,475
L_k , м ³ /с	$4,45 \times 10^{-4}$	$4,47 \times 10^{-4}$
L_2 , м ³ /с	$1,38 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$
C_k , %СВ	13,5	13,48

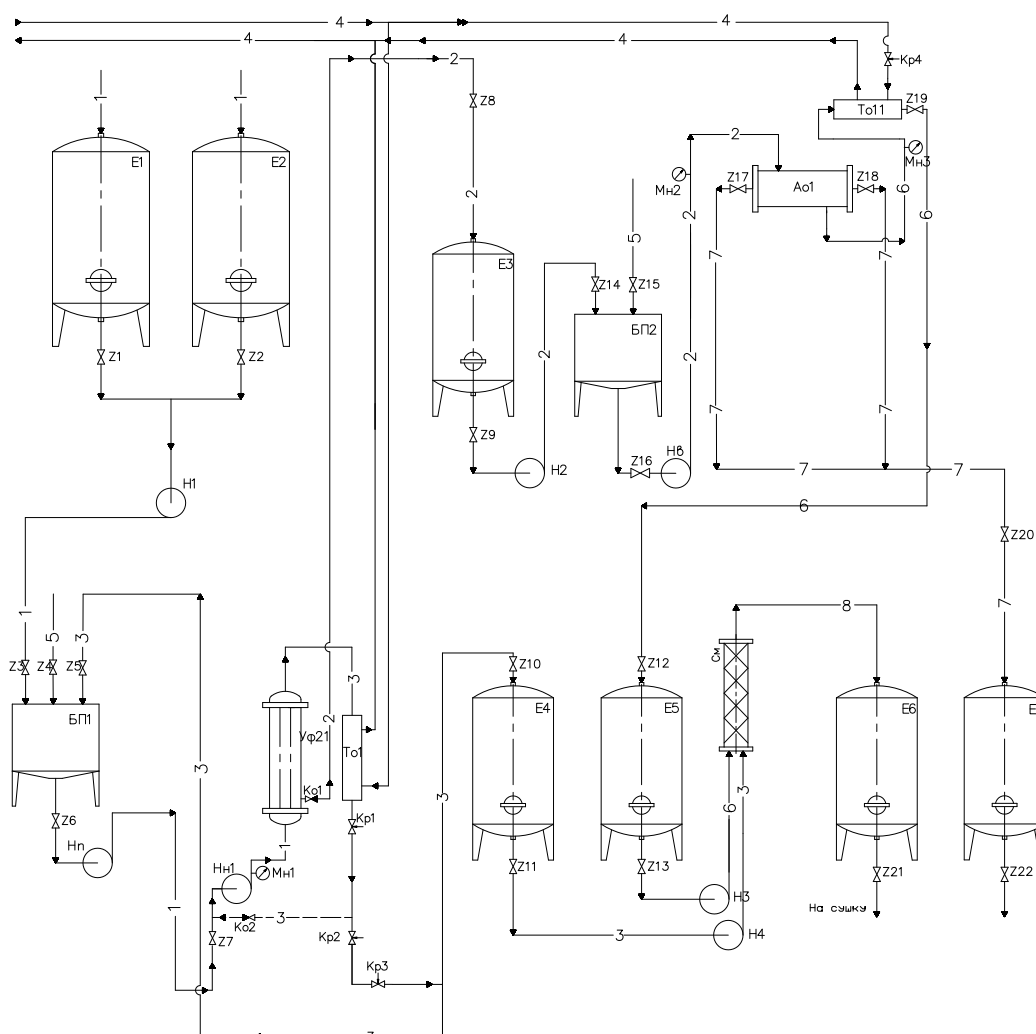
4 Технико-экономические показатели процесса переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов

Технико-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%.

Принципиальная схема переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов представлена на рисунке 4.1. Установка состоит из УФ и ОО. В УФ модуле применялись мембраны КУФЭ – 19(0,01). В ОО модуле применялись мембраны ЭРО – 100 – 475. УФ модуль предназначен для разделения сыворотки путем ультрафильтрации на белковый концентрат (альбумин) и пермеат (лактозно-солевой водный раствор). Сыворотка подавалась в УФ модуль из сыроизготовителя, без какой либо подготовки. Получаемый в процессе разделения концентрат представлял собой раствор сливочной структуры, с содержанием сухих растворенных веществ около 15%.

Пермеат представлял собой прозрачный раствор со слабым по окраске желто-зеленым цветом. Основным компонентом пермеата является лактоза. ОО модуль предназначен для разделения лактозно-солевого водного раствора на концентрат лактозы и пермеат. Раствор подавался в ОО модуль без какой либо подготовки. Получаемый в процессе разделения концентрат представлял собой прозрачный раствор с интенсивным по окраске желто-зеленым цветом, с содержанием сухих растворенных веществ более 20%.



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; БП1 – Бак питающий ультрафильтрационного модуля; БП2 – Бак питающий обратноосмотического модуля; Уф – Ультрафильтрационный аппарат; Ао – Аппарат обратного осмоса; То – Теплообменник; Нп – насос питающий; Нн – насос напорный; Нв – насос высокого давления; Кр – клапан регулирующий; Ко – клапан обратный; z – задвижка; Н1,2,3,4 – насосы подачи исходной сыворотки, раствора лактозы, концентрата лактозы, белкового концентрата соответственно; Е1,2 – емкости для исходной сыворотки; Е3,4,5 – емкости для раствора лактозы, концентрата лактозы, белкового концентрата соответственно; См – смеситель.

Рисунок 4.1 – Схема линии переработки молочной сыворотки

Пермеат представлял собой практически чистую воду, с небольшим количеством солей. Концентрат из обоих модулей смешивался в смесителе, в результате получился продукт (концентрат), имеющий сливочную структуру, содержание сухих веществ более 17%, в том числе около 2% белка (таблица 4.1).

Таблица 4.1

Показатели конечного продукта

Параметры	Продукт
Белок общий, %	2,15
Лактоза, %	14,95
Жир, %	0,20
Минеральные в-а, %	0,67
СВ, %	17,97
Кислотность, °Т	19,5

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

По результатам работы разработан и передан заказчику технический проект мембранной установки переработки молочной сыворотки методами УФ и ОО. Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения такой установки, при производстве концентрированной молочной сыворотки, составит свыше 20 млн. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе решена задача разработки процессов УФ разделения и ОО концентрирования молочной сыворотки.

С этой целью выполнен значительный объем экспериментальных исследований, в которых наряду с уже известными методами использовались новые методики.

Полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Исследование влияния основных технологических параметров (рабочее давление P , температура t , концентрация C и гидродинамические условия над мембраной u) на характеристики процесса УФ разделения молочной сыворотки (проницаемость G и селективность ϕ) позволили определить параметры процесса УФ: $u \geq 1,5$ м/с; $P = 0,3$ МПа; $t = 20 \pm 5^\circ\text{C}$. Установлено, что процесс УФ можно использовать до значений концентрации высокомолекулярных веществ в сыворотке $C = 8$ %ВМВ. Определено, что лучшими характеристиками обладает керамическая мембрана КУФЭ (0,01), которая может быть рекомендована как наиболее предпочтительная для разделения молочной сыворотки.

2. Исследования влияния основных технологических параметров (рабочее давление P , температура t , концентрация C и возможности деминерализации сыворотки на данной стадии) на характеристики процесса ОО концентрирования молочной сыворотки (проницаемость G и селективность ϕ) показали, 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 можно использовать до концентрации сухих растворенных веществ (лактоза) $C = 20$ %СВ; процесс ОО целесообразно осуществлять с применением мембраны МГА – 80П, при этом, сыворотка обессоливается примерно на 20%.

3. Определен физико-химический параметр – осмотическое давление для различных концентраций C молочной 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. По результатам работы разработан и передан заказчику технический проект мембранной установки переработки молочной сыворотки методами УФ и ОО. Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения такой установки, при производстве концентрированной молочной сыворотки, составит свыше 20 млн. рублей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Брык М.Т., Голубев В.Н., Чагаровский А.П. Мембранная технология в пищевой промышленности. К.: Урожай, 1991. 220 с.
2. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
3. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
4. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 232 с.
5. Технологические процессы с применением мембран/Под ред. Р.Лейси. Пер. с англ. Л.А.Мазитова и Т.М.Мнацаканян. М.: Мир, 1976. 370 с.
6. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. Пер. с англ./Под ред. проф. Дытнерского Ю.И. М.: Химия, 1981. 464 с.
7. Храпцов А.Г. Инновации в переработке и использовании молочной сыворотки // Журнал «Переработка молока», № 2 (172), 2014, с. 68-69.
8. Trennung von Stoffgemischen mit Membranen / Guillot Genevieve // Ernährungsindustrie. 2009. №6. p. 6-7,10,13.
9. Interest revives in membrane technology / Lock jim // prof. Eng. 2005. №5. p.36-37.
10. Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов./ Липатов Н.Н., Марьин В.А., Фетисов Е.А. М.: Пищевая промышленность, 1976. 168 с.
11. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: химия, технология, применение. М.: АТН РФ, 2009. 388 с.
12. High Pressure Membrane Filtration for Dairy Applications. GEA Process Engineering. North Central Cheese Industries Association Annual Conference [Электронный ресурс]. October 12-13, 2011.
13. Минухин Л.А., Тимкин В.А. Определение осмотического давления плодовоовощных соков // Хранение и переработка сельхозсырья. 1997, № 3.

14. Основные процессы и аппараты химической технологии / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский и др. Под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. 375 с.
15. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи, 2007. 208 с.
16. El futuro de la separacion por membranas de sde el punto de vista energetico/Farinas M.//Energia Blitzaarra, Bilboko, 2008. p.407, 409-427.
17. Аднан Киван. Разработка мембранной технологии концентрированного свекольного сока. Канд. дисс. М.: ВГЗИПП, 1993. 117 с.
18. Reverse osmosis canbecost effective. Aston Mark "Public Works", 2012, № 8, p.117.
19. A comparative study of the economies of and MSF in the middle cast. Elleson Bengi, Hallncans Bengt "Desalination", 2009, № 55, p.441-459.
20. Performans of a membrane pilot plant / Taylor James S. Milford L. A. , Duranceau S. J. , Barrett W. M. // J.Amer. Water Works. Assoc., 2009, №11, p.52-60.
21. Голубев В.Н., Гаджиев Ю.Г., Кавтарадзе П.С., Корчиева Т.М. Мембранное концентрирование жидких пищевых сред // Пищевая промышленность, 1992, №. 2, с.12-13.
22. Голубев В.Н., Аднан Киван, Мембранная технология переработки столовой свеклы // Там же. 1996, № 7, с. 24-25.
23. Reverse osmosis and ultrafiltraion applied to the processing of fruit juices / Paulson D. , Wilson R. // Revers Osmosis and Ultrafiltr. Symp. Meet. Amer. Chem. Soc. Philadelphia, 2011, p.325-344.
24. La preconcentrazione del succo di pomodoro mediante os- mosi inversa / Gherardi S., Bazzarini R. // Ind. conserve, 2012, № 2, p.115-119.
25. Reverse osmosis concentration of apple juice flux and flavor retention by cellulose acetate and poliamide membranes / Hunter T. , Acree T. // Food Process Eng. , 2013, № 3, p.231-245.

26. Тимкин В.А. Баромембранные процессы в производстве концентрированных плодовоовощных соков и других жидких пищевых сред. Канд. дисс. М. ВГЗИПП, 1997. 218 с.
27. Технология молока и молочных продуктов / Г.Н. Крусъ, А.Г. Храмцов, З.В. Волокитина, С.В. Карпычев; Под ред. А.М. Шалыгиной. – М.: КолосС, 2006. – 455 с.
28. Тимкин, В.А. Осмотическое давление молочной сыворотки и лактозы / В.А. Тимкин, В.А. Лазарев, О.А. Мазина // Научно-технический и производственный журнал «Молочная промышленность» №10, 2014, С 38-39.
29. Тимкин, В.А. Производство концентрата молочной сыворотки баромембранными методами / В.А. Тимкин, В.А. Лазарев // Журнал «Переработка молока», №5 (176), 2014.
30. Греф А.Э., Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г. Исследование смешанных растворов электролитов в изопиестических условиях // 2-ая Всесоюзная конф. по мембранным методам разделения смесей. 1977. с. 223 – 225.
31. Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии. М.: Научный мир, 2013. 612 с.
32. High Pressure Membrane Filtration for Dairy Applications. GEA Process Engineering. North Central Cheese Industries Association Annual Conference [Электронный ресурс]. October 12-13, 2011.
33. Харитонов В.Д. Проблемы и перспективы молочной промышленности XXI века // Хранение и переработка сельхозсырья, 2002. - №11.- С. 16-18.
34. Храмцов А.Г. К вопросу ресурсосберегающей и экологоэкономической переработки молочного сырья / А.Г. Храмцов, П.Г. Нестеренко // Хранение и переработка сельхозсырья.-2005.-№10.- С. 12-13.
35. Храмцов А.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки: Учебное пособие / А.Г. Храмцов, П.Г. Нестеренко.- М.: ДеЛи принт, 2004,- 578 с.
36. Les utilisations de la ultrafiltration et de le osmose inverse en industrie laitiere. Cimpse B. "Rev. ENIL", 2012, №120, p.8-10.

37. Influence of milk composition and somatic cell count on ultrafiltration flux / Rudan M. A. , Rasmussen R. R. , Barbano D. M. ss J. Dairy Sci . , 2011, №71, 74 p.
38. Совершенствование традиционных и создание новых технологий переработки молочного сырья на основе мембранных процессов / Чагаровский А.П., Литвин С.И. // Интенсификация процессов и новых технологий переработки, хранения и транспортирования в АПК. Киев: Пищевая промышленность, 2008. с.165-168.
39. Food and dairy applications the state of the art / Gekas V., Mallstrom B. , Tragardh G.V De salination, 2013, №53, p.95- 127.
40. Голубев В.Н., Бондарь С.Н. Мембранная обработка экстрактов пектина // Пищевая промышленность, 1999, №1, с.27-28.
41. Partial concentration of red wine by reverse osmosis / Bui K. , Diek R. , Moulin G. // J. Food Sci., 2013, N2, p. 647~648.
42. Ultrafiltration and revers osmosis of the waste water from sweet potato starch process / Chuang H. , Pan W. // J. Food Sci. . 2012, №4, p.971-974.
43. Шаяхметов А.Ш., Зотов С.Б. и др. Обратноосмотическое концентрирование глицериновой воды // Пищевая промышленность, 2008, №5, с.14-15.
44. Майоров А.А., Сурай Н.М., Бузоверов С.Ю. Обоснование мембранных способов разделения молочной сыворотки // Вестник Алтайского государственного аграрного университета № 5 (91), 2012. 104-107 с.
45. Koller M., Bona R., Braunegg G., Hermann C., Horvat P., Kroutil M., Martinz J., Neto J., Pereira L., Varila P. Production of Polyhydroxyalkanoates from Agricultural Waste and Surplus Materials. Biomacromolecules 2005. -6, 561-565 p.
46. Spalatelu C. Biotechnological valorization of whey. Innovative Romanian Food Biotechnology 2012.-10, 1-8 p.
47. Baldasso C., Barros T.C., Tessaro I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. Desalination 2011.-278, 381–386 p.

48. Храмцов А.Г., Нестеренко П.Г. Безотходная переработка молочного сырья.- М.: КолосС, 2008. - 200 с.
49. Тимкин В.А., Лазарев В.А., Минухин Л.А. Определение осмотического давления молочной сыворотки // Аграрный вестник Урала. 2014, №3 (121).
50. Козлов С.Г. Методические и технологические аспекты создания структурированных продуктов из молочной сыворотки и растительного сырья: Монография.- Москва-Кемерово: Кузбассвуиздат, 2005.-168 с.
51. Кравченко Э.Ф. Использование молочной сыворотки в России и за рубежом / Э.Ф. Кравченко, Т.А. Волкова // Молочная промышленность.- 2005.-№4.-С. 56-58.
52. Кравченко Э.Ф. Прогрессивные технологии переработки молочной сыворотки // Молочная индустрия - 2006: Сборник тезисов материалов международной научно-практической конференции.- М.: ДНО «Молочная промышленность».- 2006.- С. 30-31.
53. Липатов Н.Н. Информационно-алгоритмические и терминологические аспекты совершенствования качества многокомпонентных продуктов питания специального назначения / Н.Н. Липатов, О.И. Башкиров, Л.В. Нескромная // Хранение и переработка сельхозсырья.- 2002.- №9.- С. 25-28.
54. Тимкин В.А. Мазина О.А., Пищиков Г.Б. Разработка нанобиомембранной технологии производства лактозы как фактор продовольственной безопасности Уральского региона // Известия Уральского государственного экономического университета. 2014, №3–4 (47–49).
55. Лобасенко Б.А. Мембраинное концентрирование обезжиренного молока на аппарате с принудительным движением диффузного слоя / Б.А. Лобасенко, А.А. Механощина // Хранение и переработка сельхозсырья.- 2005.№6.- С. 25-27.
56. Технология молока и молочных продуктов / Г.Н. Крусъ, А.Г. Храмцов, З.В. Волокитина, С.В. Карпычев; Под ред. А.М. Шалыгиной. – М.: КолосС, 2006. – 455 с.

57. Membrane treatment of water / Sourirajan S. // *Encycl. Environ. Sci. and Eng.* Vol. 2- F-P, 2009, p. 651-691.
58. Systeme d'osmose inverse pour la desalinisation de l'eau mer // *Vavir, ports, et Chant*, 2012, №461, p.27-29.
59. L'utilisation des techniques a membranes en potabilisation et en traitement d'eaux residuaires urbaines / Philipot J-M. , Bourdon F. // *Eau. ind. , Nuisances*, 2013, №103, p.31-36.
60. Reverse osmosis and its uses in industrial water applications / Bardsley P. // *Chem. AgeIndia*, 2012, №7, p.451-455.
61. Purification de l'eau par osmose inverse // *Bios*, 2012, №4, p. 75.
62. Les membranes ou comment se passer des produits de traitement des eaux / Chambolle Th. // *Eau. ind. , Nuisances*, 2005, №131, p.53.
63. L'osmose inverse; une technologie innovante pour la purification de l'eau // *Recherche*, 2013, №209, p.449.
64. Verfahren und Vorrichtung zum osmotischen Aufbereiten von insbesondere Seewasser zu Trinkwasser / Peymann K. , Schmal W. ; Dr. Hubotter Wohnungsbau GmbH, №P3421944.7, 2011.
65. Performance of materials used in seawater reverse osmosis plants / Carew J., Julka A. // *Desalination*, 2011, №1, p.85-112.
66. Родионова Н.С., Шаяхметов А.Ш., Полянский К.К. Мембранная технология в переработке смывных вод // *Молочная и мясная промышленность*, 2009, №2, с.33-34.
67. Федоренко В.И., Устинников Б.А. и др. Мембранный способ водоподготовки в производстве марочных коньяков // *Пищевая промышленность*, 2007, №5 с.42-43.
68. Wasserbehandlung in der Getränke - Industrie // *Getranke Ind*, 1993, M7, p.618-621. \ Recherche en separation solide liquide / Benaim R., Mietton P. // *Bios*, 2004, M5, p.54-56.
69. Методы исследования молока и молочных продуктов/Под общ. редакцией А. М. Шалыгиной. – М.: Колос, 2009. – 368 с

70. Голубев В.Н., Соколов О.А. и др. Распределение нитратов в сырье и технологические аспекты их снижения в продуктах его переработки // Пищевая промышленность, 2004, №6, с.23-25.
71. Храмцов А.Г., Нестеренко П.Г. Безотходная переработка молочного сырья. – М. КолосС, 2008.
72. Ionen zuruckhalten Schwermetall abscheiden aus Abwassern mit der Membranfiltrertechnik / Pohl F. // Maschinenmarkt, 2012, №23, p.86-88.
73. Umweltfreundliche Sul fat and Nitratentfemung aus Trink- wasser mittels I ink ehr osmose Harduardtk // BBR, 2013, №3, p.203-208.
74. Verfahren zum Entfernen von Nitrat aus Grund-wasser / Dr. Hubotter Wohnungsbau GmbH, MP3505651.7, 2011.
75. Nitratentfernung aus Wasser / Eckert O. // Luft und Betr, 2005, №5, p.25-26.
76. Laboratory experiences in membrane separation processes / Slater C. , Hollein H. // Int. J. Appl . Eng. Educ., 2013, p.369-378.
77. Hidrodynamic properties of the skin and the bulk of asymmetric reverse osmosis membranes / Mysels K. , Lonsdale H. // Reverse Osmosis and Ultrafiltr Symp. , 2012, p.201–208.
78. Определение характеристик обратноосмотических композитных мембран / Поляков С.В., Карелин Ф.Н., Аскерния А.А., Милованов С.Б., Бон А.И., Беляев И.С. // Химия и технология воды, 1989, №5, с.424-427.
79. Predicting of membrane in perfomance separation of electrolyte solution by reverse osmosis / Mavrov V. , Lelikova S. V, Proc. Int. Symp. , 2013, p.173-176.
80. Влияние гидратирующей способности ионов на характеристики процесса обратного осмоса / Дытнерский Ю.И. и др. // ТОХТ, 1970, №5, с.763-767.
81. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
82. Вода в дисперсных системах / Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, Ф.Д.Овчаренко и др. М.: Химия, 1989. 288 с.
83. Химический состав пищевых продуктов. Справочные таблицы / Под ред. И.М.Скурихина и М.Н.Волгарева - 2-е изд. М.: Агропромиздат, 1987. 224 с.

84. Методы анализа пищевых сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов. М.: Пищевая промышленность, 1974. 743 с.
85. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М.: Госэнергоиздат, 1963. 560 с.
86. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа //Под ред. И.П.Алимарина. М.: Изд-во МГУ, 1987. 205 с.
87. Применение мембранной технологии в пищевой промышленности / З.А.Троян, Г.А.Клещунова и др. // ЦНИИТЭИПищепром, 1996. №2, с.17.
88. Крищенко В.П. Комплексная методика определения аминокислот в различных фракциях азотного комплекса растений // Изв. АН СССР, 1978. ЖЗ, с.56-72.
89. Троян З.А., Клещунова Г.А. Применение ультрафильтрации для осветления яблочного сока // Пищевая и перерабатывающая промышленность, 1989. №11, с.38-39.
90. Методы биохимического исследования растений // Под ред. А.И.Ермакова. Л.: Агропромиздат, 1987. 328 с.
91. Осветление виноградного сусла / А.Н.Яцина, З.Б.Магомедов, А.А.Талвари // Пищевая промышленность, 1993. №8, с.29-31.
92. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М.: Мир, 1977. 552 с.
93. Successful R-O operation demands careful pretre Keepper Lynn // Power, 2005. №12, p.25-26.
94. Brian P. Desalination by Reverse Osmosis /V Press, Cambridge, 2004. p.166-202.
95. Ожгихина Н.Н., Волкова Т.А. Рациональная переработка молочной сыворотки// Переработка молока. – 2012, № 9.
96. Gropl R. , Push W. Recherche en separation solide liq~ uide // Desalination, 2001, №8, p.277~284.
97. Kennedy T. , Merson R. Performans of a membrane pilot plant // prof. Eng. 2005. №9. p. 1927-1931.

98. Уменьшение толщины неперемешиваемого слоя при наложении пульсаций давления в межмембранном пространстве / В.И.Горбатьюк, З.М.Старов // Химия и технология воды, 1987. с.3-6.
99. Povey M. Ultrasonics in Food Engineering // J. Food Engineering, 2013. №3, p.4-6.
100. Ultrasound enhancement of membrane permeability: Пат. США №4780212, 2002.
101. К теории мембранного разделения растворов. Постановка задачи и решение уравнений переноса / Г.А.Мартынов, В.М.Старов, Н.В.Чураев // Коллоидный журнал, 1980. ЖЗ, с.489-499.
102. К теории мембранного разделения растворов. Анализ полученных решений / Г.А.Мартынов, В.М.Старов, Н.В.Чураев // Коллоидный журнал, 1980. №4, с.657-664.
103. Теория разделения растворов методом обратного осмоса / Б.В.Дерягин, Н.В.Чураев, Г.А.Мартынов, В.М.Старов // Химия и технология воды, 1981. №2, с.99-104.
104. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328с.
105. Фролов Ю.Г. Осмотическое давление бинарных электролитов // Успехи химии. 1981. т.50, ЖЗ, с.429-459.
106. Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г., До Ван Дай Методы расчета осмотического коэффициента // 2-ая Всесоюзная конф. по мембранным методам разделения смесей. 1977. с.24-27.
107. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Издат- инлит, 1963. 620 с.
108. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Издательство, 1952. 628 с.
109. Воронцов-Вельяминов П.Н. и др. Физическая структура растворов электролитов //Электрохимия, 1968. N12 с.1430-1436.

110. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 346 с.
111. Фролов Ю.Г., Николаев В.П. Растворы электролитов // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1968. с.64-70.
112. Фролов Ю.Г., Гаврилов Н.В. Энергия гидратации ионов электролитов // Там же. с.55-63.
113. Фролов Ю.Г., Гаврилов Н.В. Осмотический коэффициент // Атомная энергия, 1968. №1, с.39.
114. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 575 с.
115. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия, т.2. М.: Издательство, 1962. 561 с.
116. Merson R., Morgan A. Influence of composition and osmotic on ultrafiltration flux // Food Technol. 1998. N5, p.631-643.
117. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярного веса и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1963. 334 с.
118. Жуков И.И. и др. Явления переноса в водных растворах // Коллоидный журнал, 1970. N10, с.421-423.
119. Греф А.Э., Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г. Исследование смешанных растворов электролитов в изопиестических условиях // 2-ая Всесоюзная конф. по мембранным методам разделения смесей. 1977. с.223-225.
120. Membrane cleaning / Gun T. // Desalination, 2011. №3 p.325-335.
121. Гнеушев В.Г. и др. Мембранный элемент: А.с. №4249384/ 23-26, 1988.
122. Гнеушев В.Г. и др. Мембранный элемент трубчатого типа: А.с. №4285380/23-26, 1990.
123. Reinigung von Membraneen / Kessler H. // Chem. Ing. 2012. №3, p. 244-245.
124. Biological fouling of reverse osmosis membranes: the mechanism of bacterial adhesion / Ridgway H. // Future Water, 2011. p.1314-1350.

125. Colloidal fouling of reverse osmosis membranes / Cohen R. // J. Colloid and Interface Sci. 2009. №1, p.194-207.
126. Analysis of laminar flow precipitation fouling on reverse osmosis membranes / Gilroy J., Hasson D. // Desalination, 2011. №1, p.9-24.
127. Improving reverse osmosis performance through periodic cleaning / Graham S., Reitz R. // Desalination, 2012. №2, p.113-124.
128. Changes in the structure of apple pectic substances during ripening and storage / De Vries J., Vogaren A. // Carbohydr. Polym. 2012. №1, p.3-13.
129. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 576 с.
130. Обратноосмотические мембраны "Владипор". Информационный каталог. Владимир ЦНТИ, 1993. 56 с.
131. Гутор Р.С., Овчинский Б.Н. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта. М.: Наука, 1999. 432 с.
132. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. М.: Мир, 1998. 509 с.
133. Налимов В.В. Теория эксперимента. М.: Наука, 1991. 208 с.
134. Гинзбург А.С., Савина И.М. Массовообменные характеристики пищевых продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 280 с.
135. Таблицы физических величин // Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 146354**МЕМБРАННАЯ УСТАНОВКА РАЗДЕЛЕНИЯ МОЛОЧНОЙ
СЫВОРОТКИ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный экономический университет" (ФГБОУ ВПО "УрГЭУ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013159292

Приоритет полезной модели 30 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 08 сентября 2014 г.

Срок действия патента истекает 30 декабря 2023 г.

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**146 354** (13) **U1**

(51) МПК

B01D 61/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ ОПИСАНИЯ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013159292/05, 30.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.12.2013

(45) Опубликовано: 10.10.2014 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

620144, г. Екатеринбург, ул. 8-е Марта, 62,
ФГБОУ ВПО "УрГЭУ", Городнянской Л.М.

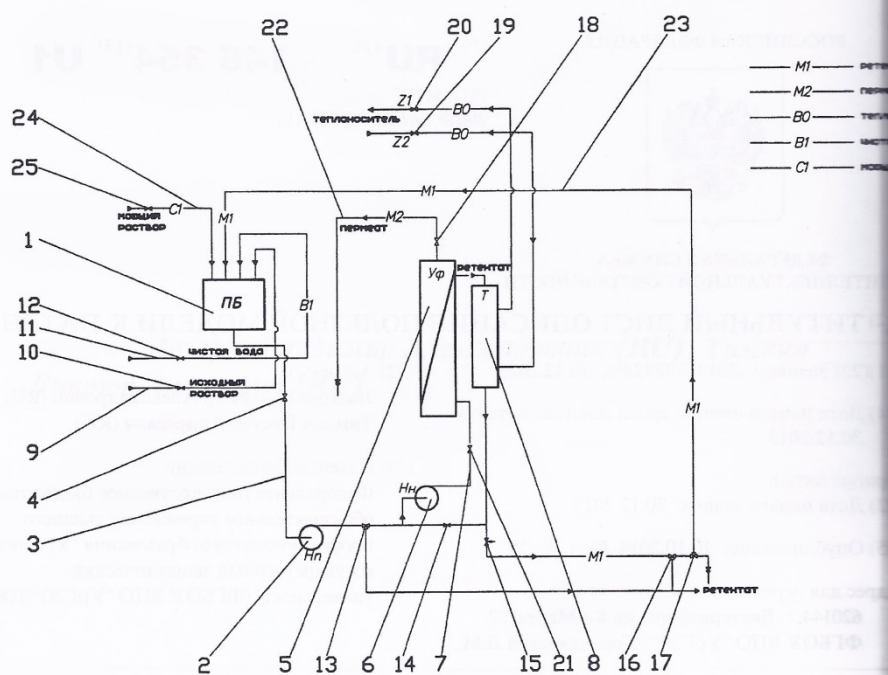
(72) Автор(ы):

Лазарев Владимир Александрович (RU),
Тимкин Виктор Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Уральский
государственный экономический
университет" (ФГБОУ ВПО "УрГЭУ") (RU)(54) **МЕМБРАННАЯ УСТАНОВКА РАЗДЕЛЕНИЯ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ МЕТОДОМ
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ**(57) **Формула полезной модели**

Мембранная установка разделения молочной сыворотки методом ультрафильтрации, содержащая питающий бак с исходным раствором, трубопровод подачи исходного раствора с нормально открытым запорным клапаном, блок ультрафильтрации, питающий насос со всасывающим трубопроводом, снабженным нормально открытым запорным клапаном, отличающаяся тем, что в блоке ультрафильтрации использованы керамические мембранные элементы, после питающего насоса установлен напорный насос, на линии отвода ретентата установлен теплообменник с задвижками, предназначенными для регулирования расхода теплоносителя в теплообменнике, трехходовой кран для переключения подачи раствора в трубопровод напорного насоса или на слив, на линии отвода ретентата установлены обратный клапан, препятствующий возникновению встречного потока ретентата при циркуляции раствора, и регулировочный клапан, а также два трехходовых крана, предназначенных для переключения подачи ретентата в питающий бак или слива в виде готового продукта, смонтированы трубопровод подачи чистой воды для промывки установки с нормально закрытым запорным клапаном и трубопровод подачи моющего раствора с нормально закрытым запорным клапаном.



RU 1 4 6 3 5 4 U 1

УТВЕРЖДАЮ:
Глава Крестьянского хозяйства
Аникьева А.В.

М.П.  А.А. Аникьев

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
ООО НПО «Мембрана»

М.П.  В.А. Тимкин

АКТ
о внедрении научно-технического объекта

г. Полевской

24.06.2014 г.

Комиссия в составе: председатель комиссии Н.К. Сабурова, технолог Крестьянского хозяйства Аникьева А.В.; члены комиссии: Н.А. Дацко, слесарь-наладчик Крестьянского хозяйства Аникьева А.В., Г.Б. Пищиков, директор Института питания и пищевых биотехнологий ФГБОУ ВПО УрГЭУ, профессор, д.т.н., С.Л. Тихонов, заведующий кафедрой пищевой инженерии ФГБОУ ВПО УрГЭУ, доцент, д.т.н., Л.А. Минухин, заведующий кафедрой пищевой инженерии аграрного производства ФГБОУ ВПО УрГАУ, профессор, д.т.н., составили настоящий акт в том, что результаты диссертационной работы В.А. Лазарева «Разделение и концентрирование молочной сыворотки на ультрафильтрационных и обратноосмотических мембранах» внедрены в Крестьянском хозяйстве Аникьева А.В.

Характеристика результатов внедрения

1. Объект внедрения: опытно-промышленная (пилотная) установка для переработки вторичного молочного сырья (молочной сыворотки); средняя производительность по исходной сыворотке 200 л/ч; исходный продукт - творожная сыворотка (кислотность - 78°Т, м.д.ж. - 0,3%, белок общий - 0,9%, лактоза - 4,3%, сухие вещества - 6,2%); конечные продукты - концентрат (кислотность - 65°Т, м.д.ж. - 3,3%, белок общий - 8,5%, лактоза - 4,3%); пермеат (кислотность - 47°Т, м.д.ж. - 0,0%, белок общий - 0,0%, лактоза - 4,3%); основной процесс - ультрафильтрация на керамических мембранах КУФЭ-19(0,01).

2. Документы на объект внедрения: паспорт установки 005.08-00.000 ПЗ, схема технологическая 005.08-00.000 ТЗ, чертежи 005.08-00.000 - 005.08-01.000 СБ.

3. Фактически полученный эффект внедрения: опытно-промышленная установка позволяет получать концентрат и пермеат, удовлетворяющие по физико-химическим и органолептическим показателя нормам стандартов и технических условий. Полученный концентрат используется для повышения пищевой ценности (по белку) кормовых смесей, а также в качестве белковой добавки в производстве колбас на мясоперерабатывающих предприятиях; полученный пермеат используется как основа для производства сокодержащих напитков на основе сыворотки. Ожидаемый годовой экономический эффект от использования установки составляет 200 т.р.

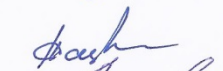
4. Возможности расширения области внедрения: установки данного типа могут быть использованы практически на любых предприятиях молочной промышленности, производящих творог и сыры.

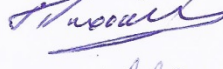
Председатель комиссии



Н.К. Сабурова

Члены комиссии:






Н.А. Дацко

Г.Б. Пищиков

С.Л. Тихонов

Л.А. Минухин