УДК 664.97; 66.081.63

БЕЗОТХОДНАЯ МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Wasteless Membrane Technology
of the Whey Processing

Тихонов С.Л., Лазарев В.А., Муратов А.А.
Tikhonov S.L., Lazarev V.A., Muratov A.A.

Ключевые слова:

переработка молока;
мембранная
технология;
молочная сыворотка;
ультрафильтрация;
обратный осмос

Реферат

В статье рассмотрены основные подходы к проблеме переработки вторичных сырьевых ресурсов молочной промышленности. Цель исследования – определение основных закономерностей процессов переработки молочной сыворотки баромембранными методами, определение на основании экспериментальных данных параметров ультрафильтрационного разделения и обратноосмотического концентрирования творожной и подсырной сыворотки. В качестве объектов исследования использовались свежая творожная и подсырная сыворотки, соответствующие требованиям ГОСТ Р 53438–2009.

Приведены результаты исследования процессов ультрафильтрационного разделения (УФ) и обратноосмотического концентрирования (ОО) молочной сыворотки в лабораторных и производственных условиях на установках, способных осуществлять работу в тангенциальном режиме, оснащенных модулями с плоскими полимерными и цилиндрическими керамическими ультрафильтрационными элементами, характеризующимися отсечками по молекулярной массе 10; 30; 50; 100; 150 кДа. Приведен авторский метод ультрафильтрации молочной сыворотки без ее предварительной подготовки на керамических мембранах КУФЭ-19(0,01) производства ООО «НПО «Керамикфилтр» (г. Москва). Установлено, что процесс ультрафильтрации эффективен до значений концентрации высокомолекулярных веществ в сыворотке $C = 8\%$ ВМВ при скорости потока $u \geq 1,5$ м/с, давлении $P = 0,3$ МПа, температуре $t = 20 \pm 5$ °С с применением керамических мембран КУФЭ-19(0,01). Определено, что процесс обратноосмотического концентрирования эффективен при температуре $t = 20 \pm 5$ °С, рабочем давлении $P = 2,0 - 2,4$ МПа для концентрации $C = 5 - 15\%$ СВ и при $P = 3,8 - 5,0$ МПа для концентрации $C = 15 - 22\%$ СВ с применением мембран МГА-80П, при этом сыворотка обессоливается на 20 %.

Разработана технологическая схема безотходной переработки молочной сыворотки: объем исходной подсырной сыворотки – 5,0 м³/ч; концентрация белка – 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 %.

Keywords:

milk processing;
membrane technology;
whey;
ultrafiltration;
reverse osmosis

Abstract

The research considers main approaches to the problem of the secondary resources reprocessing of the milk industry in the terms of whey generated in great volume while curd and cheese producing. The paper aim is to determine main process behavior issues of the whey processing by the baromembrane methods, to determine characteristics of the ultrafiltration separation and reverse osmosis concentration of the curd and cheese whey on the basis of the experimental data. As the science paper object the fresh curd and cheese whey satisfied the National State Standard of the RF 53438 – 2009 was used.

The research results of the whey ultrafiltration separation and reverse osmosis concentration processes in the laboratory conditions of the Ural State University of Economics and in the production conditions of the Peasant farm enterprise Anikeva A.V. (Polevskoy city) on the devices capable to perform in a tangential mode equipped by modules with flat and cylindrical ceramic UV elements characterized by a molecular weight cutoffs in 10; 30; 50; 100; 150 kDa. The author's solution of the whey ultrafiltration without its preliminary preparation on the ceramic membranes KUFE-19 (0.01), produced by the LTD «Keramikfiltr» (Moscow) are revealed. The UF process is established to be effective while the macromolecular substances concentration of whey values at $C = 8\%$ at flow speed $u \geq 1,5$ m/s, pressure $P = 0.3$ MPa, temperature $t = 20 \pm 5$ °C with using ceramic membranes KUFE-19 (0.01). The GS concentration process is determined to be effective at temperature $t = 20 \pm 5$ °C, the operating pressure $P = 2.0$ – 2.4 MPa for the concentration of $C = 5$ – 15% ; DM and $P = 3.8$ – 5.0 MPa for the concentration $C = 15$ – 22% using membranes MHA-80P, while the whey desalted by 20 %.

The technological scheme of the wasteless whey is developed: the volume of the prime cheese whey is 5,0 m³/h, proteins concentration is 7,1 mg/l, lactose concentration – 49,3 mg/l, UV membranes selection of the crude protein – 0,975, GS membranes selection by lactose – 0,985, draft rate of the permeate on the UV stage – 90 %, on the GS stage – 75 %.

Актуальность

Приоритетным направлением развития пищевой промышленности в настоящее время является максимальное использование сырьевых ресурсов, в том числе вторичного сырья. Вторичные сырьевые ресурсы чаще всего представляют собой многокомпонентные водные минерально-органические растворы, содержащие большое количество полезных компонентов, которые целесообразно перерабатывать. Пример – молочная сыворотка, образующаяся при производстве творога и сыра и содержащая широкую гамму белков, лактозу, витамины, пектины и другие компоненты [4; 6-8; 10]. Низкое содержание этих веществ в исходной молочной сыворотке приводит к необходимости ее концентрирования перед дальнейшим использованием в производстве. Различные аспекты безотходной технологии переработки вторичных сырьевых ресурсов молочной промышленности развивали в своих работах ведущие отечественные ученые Н.Н. Липатов, А.Г. Храмцов, Л.А. Остроумов, В.Д. Харитонов, В.А. Лялин, А.Ф. Зябрев, А.А. Свитцов 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 с сохранением компонентов в нативном состоянии, при щадящих температурных условиях, без фазового перехода воды при минимальных энергетических затратах по сравнению с другими процессами [5; 9; 11]. К таким баромембранным процессам отно-

сятся микрофльтрация, ультрафльтрация (УФ), нанофльтрация и обратный осмос (ОО). Несмотря на очевидные преимущества, эти процессы до сих пор не нашли достаточно широкого применения в пищевых производствах, что объясняется, главным образом, недостаточной экспериментальной и теоретической базой проработки баромембранных процессов применительно ко многим пищевым средам, в том числе молочной сыворотке [5]. На основании анализа литературных источников был сделан вывод о том, что процесс переработки молочной сыворотки целесообразно осуществлять в две стадии:

- 1) методом ультрафльтрации с целью концентрирования высокомолекулярных компонентов;
- 2) методом обратноосмотического концентрирования пермеата ультрафльтрации с целью извлечения лактозы [1; 5; 7; 10].

Цель работы – определение основных закономерностей процессов переработки молочной сыворотки баромембранными методами с применением мембран отечественного производства; определение на основании полученных данных параметров ультрафльтрационного разделения и обратноосмотического концентрирования молочной сыворотки.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали свежую творожную и подсырную несоленую сыворотку с определенными физико-химическими параметрами (табл. 1).

Для выполнения работы применялись общепринятые, стандартные и оригинальные методы исследования. Физико-химические показатели

Таблица 1

Состав молочной сыворотки (средние значения), %

Параметр	Сыворотка творожная	Сыворотка подсырная
Белок общий	0,9±0,15	0,7±0,15
Лактоза	4,3±0,02	4,9±0,02
Жир	0,4±0,05	0,1±0,05
Минеральные вещества	0,7±0,05	0,6±0,05
Сухие вещества	6,2±0,22	6,4±0,22

определяли по стандартным методикам: массовую доли влаги, массовую долю казеинов, сывороточных белков, а также общее содержание белка – рефрактометрически и методом формольного титрования; в качестве арбитражного использовали метод Кьельдаля; массовую долю жира определяли кислотным методом Гербера; титруемую кислотность, массовую долю микроэлементов минеральных веществ – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе U-2900 Hitachi; массовую долю лактозы – методом Лоренса [2].

Процесс ультрафильтрации (УФ) изучали в лабораторных условиях и в условиях производства. Лабораторные исследования осуществлялись на предназначенной для этого установке (рис. 1). На данной установке 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 служит для подачи исследуемой сыворотки в УФ ячейку 1 и создания давления в установке. С помощью циркуляционного бака 3 объемом 50 дм³ происходит загрузка исходной сыворотки и последующая ее циркуляция 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 обеспечивает контроль давления в установке. Ротаметром 6 типа РС-5 определяли расход сыворотки. Вентиль регулировочный 7 типа РУ-160 предназначен для регулирования давления в установке; змеевик 8, выполненный из стали 12Х18Н10Т, – для регулирования температуры исследуемой сыворотки; термopapa 9 типа хромель-алюмель – для контроля температурного режима процесса УФ; милливольтметр 10 типа Ф-4214 – для контроля э.д.с. наводимой термopарой 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. Раздели-

тель 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.

Основными элементами лабораторной установки являются УФ ячейки 1, способные осуществлять работу в «тангенциальном» режиме: в цилиндрической ячейке (рис. 2а), представляющей собой цилиндрический аппарат диаметром 40 мм, длиной 890 мм, устанавливается трубчатый керамический мембранный элемент 4 длиной 800 мм; площадь мембраны в ячейке составляет $1,5 \times 10^{-2} \text{ м}^2$; в плоскокамерной ячейке (рис. 2б), 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 регулируется с помощью змеевика 8 и контролируется с помощью термopары 9 и милливольтметра 10. Прошедший через УФ мембрану пермеат отводится в мерный бак 4.

В экспериментах использовались следующие типы мембран: листовые полисульфонамидные – УПМ-20 и 50М; ацетатцеллюлозные – УАМ-50П и 100П производства ЗАО НТЦ «Владипор» (РФ, г. Владимир), а также керамическая мембрана серии КУФЭ на основе диоксида титана анатазной модификации с нанесенным селективным

Рис. 1. Схема установки для исследования процесса УФ:

- 1 – мембранные ячейки (плоскокамерная и цилиндрическая); 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

а) цилиндрическая ячейка:

- 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) плоскокамерная ячейка:

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

Рис. 2. УФ ячейки

слоем α оксида алюминия модификаций 0,01 и 0,02 производства ООО НПО «Керамикфилтр» (РФ, г. Москва). Мембраны характеризуются «отсечками» по молекулярной массе 10; 30; 50; 100; 150 кДа.

В производственных условиях работа осуществлялась на пилотной установке. В УФ аппарате установлены 14 элементов КУФЭ-19 (с размерами пор 0,01 и 0,02 мкм) производства ООО НПО «Керамикфилтр» с общей площадью мембран 3,34 м². Работа проводилась в «Крестьянском (фермерском) хозяйстве Аникеева А.В.» (Свердловская область, г. Полевской). Схема пилотной установки приведена ниже (рис. 3).

В ходе исследования замерялись две величины – проницаемость G и селективность ϕ мембран в процессе разделения при различных параметрах:

проницаемость мембран G [1; 3]:

$$G = Vn / (Fo \tau), \quad (1)$$

где Vn – скорость потока, м/с;

Fo – площадь, м²;

τ – время, с;

селективность мембран ϕ [1; 3]:

$$\phi = 1 - C_2 / C_o, \quad (2)$$

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

Исследование проводилось в лабораторных условиях и в условиях производства. Исследования осуществлялись на установке (рис. 4).

ОО аппарат 1 предназначен для разделения исследуемой сыворотки. Насос 2 типа Spek P45/120-80 с частотным преобразователем типа FRENIC-Eco F1S служит для подачи исследуемой сыворотки в 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 M0-1227 используют для контроля давления в установке. Расходомер вихревой 6 типа ЭВ 200

Рис. 3. Схема пилотной УФ установки:

1 – питающий бак; 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 для регулирования расхода теплоносителя в теплообменнике; 22 – линия отвода пермеата; 23 – трубопровод циркуляции раствора; 24 – трубопровод подачи моющего раствора; 4, 10, 12, 21, 25 – запорные клапаны

предназначен для определения расхода сывортки. Игольчатый клапан 7 типа VYC 147 предназначен для регулирования давления в установке; змеевик 8, выполненный из стали 12Х18Н10Т, – для регулирования температуры исследуемой сывортки; термopаpa 9 типа хромель-алюмель – для контроля температурного режима процесса УФ. Милливольтметр 10 типа Ф-4214 служит для контроля э.д.с. наводимой термopарой 9. Сосуд Дьюара 11, представляющий собой герметичную емкость из пенопласта с помещенным в нее льдом, обеспечивает учет влияния температуры окружающей среды при измерении температуры процесса разделения. Разделитель 12, представляющий собой металлическую мембрану, предназначен для исключения попадания сывортки в рабочие элементы манометра 5.

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

Рис. 4. Схема установки для исследования процесса ОО:

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

Таблица 2

Физико-химический состав молочной сыворотки после ультрафильтрации (средние значения), %

Параметр	Сыворотка творожная		Сыворотка подсырная	
	Концентрат	Пермеат	Концентрат	Пермеат
Белок общий	8,45±0,15	Следы	6,82±0,15	Следы
Лактоза	4,27±0,02	4,25±0,02	4,92±0,02	4,95±0,02
Жир	3,30±0,05	Не обнаружено	1,04±0,05	Не обнаружено
Минеральные вещества	0,70±0,05	0,65±0,05	0,67±0,05	0,61±0,05
Сухие вещества	16,72±0,22	4,91	13,45±0,22	5,57

Принципом действия установки является разделение исследуемой сыворотки в ОО аппарате на два потока – поток, прошедший через мембрану (пермеат), и поток, оставшийся над мембраной (концентрат). 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 термпары 9 и милливольтметра 10. Прошедший через ОО мембрану пермеат отводится в мерный бак 4.

В ходе исследования замерялись две величины – проницаемость G и селективность ϕ мембран в процессе разделения при различных параметрах. Проницаемость мембран определялась по уравнению (1), селективность – по уравнению (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. В ОО аппарате установлен элемент ЭРО-80-475 (с мембраной МГА-80П) производства ЗАО «НТЦ Владипор». Работа проводилась на базе «Крестьянского (фермерского) хозяйства Аникеева А.В.» (Свердловская область, г. Полевской).

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

Результаты и их обсуждение

Ультрафильтрационное разделение. Схемы исследования влияния основных параметров на характеристики УФ мембран (проницаемость G и

селективность ϕ) по белковой фазе приведены на рис. 1–4. Полученные параметры, характеризующие состав концентрированной молочной сыворотки, сведены в табл. 2.

Зависимость $G(u)$ (рис. 5) показала следующее: проницаемость УФ мембран становится постоянной при скорости течения раствора над мембраной $u = 1,1–1,5$ м/с, что соответствует числам Рейнольдса при течении в трубчатой мембране КУФЭ (0,01) $Re = 4750–6500$ и в плоском канале $Re = 4450–7400$. Анализ зависимостей $G(P)$ и $\phi(P)$ показал, что предпочтительные характеристики имеют мембраны КУФЭ (0,01) и УПМ-50М. Исходя из этого последующие эксперименты проводились только с данными мембранами. Результаты анализа зависимостей $G(t)$ и $\phi(t)$ свидетельствуют о том, что проницаемость УФ мембран повышается с увеличением температуры, но ограничивается определенным интервалом t , зависящим от типа УФ мембраны и концентрации раствора (рис. 6). С ростом t селективность УФ мембран понижается, что можно объяснить частичным уносом в поры мембраны при повышенных скоростях фильтрации молекул белков вследствие их гидролиза.

Анализ зависимостей $G(C)$ и $\phi(C)$ (рис. 7) показал: проницаемость УФ мембран имеет тенденцию к снижению с ростом C , что соответствует закономерностям УФ. Установлено, что для молочной сыворотки отношение концентрата и пермеата составляет 1/10. Селективность УФ мембран практически не изменяется с ростом C , что объясняется уменьшением проницаемости и постоянными гидродинамическими условиями над мембраной.

Испытания УФ мембран на надежность проводились при непрерывной эксплуатации в течение 200 ч с перерывами на 45 мин для регенерации после 5–8 ч работы (рис. 8).

Согласно полученным в ходе исследования данным полисульфонамидная мембрана УПМ-50М сохраняет стабильные характеристики только в первые 50 ч работы, затем проницаемость

Рис. 5. Зависимость проницаемости УФ мембран от скорости течения молочной сыворотки над мембраной при $P = 0,3$ МПа; $t = 20$ °C; $C = 0,8$ % ВМВ

1) $C = 1,9$ % ВМВ; 2) $C = 1,3$ % ВМВ;
3) $C = 2,5$ % ВМВ; 4) $C = 0,8$ % ВМВ

Рис. 6. Зависимость селективности УФ мембран от температуры, при $u = 1,5$ м/с и $P = 0,3$ МПа

Рис. 7. Зависимость проницаемости УФ мембран от концентрации при $u = 1,5$ м/с; $P = 0,3$ МПа; $t = 20$ °C

Рис. 8. Зависимость селективности и проницаемости УФ мембран от времени эксплуатации при $P = 0,3$ МПа; $C = 0,8$ % ВМВ; $t = 20$ °C

мембран неуклонно снижается и после 80–100 ч работы приближается к нулю. Это происходит в связи с образованием труднопроницаемого слоя на поверхности мембраны, обусловленного наличием тонкодисперсной фазы в исходной сыворотке и узкими межмембранными каналами рулонных элементов. Хорошо зарекомендовала себя керамическая мембрана КУФЭ (0,01), для которой селективность и проницаемость оставались практически постоянными.

Таким образом, по результатам исследований УФ разделения молочной сыворотки можно сделать следующие выводы:

- скорость потока сыворотки над поверхностью мембраны u должна быть не менее 1,5 м/с;
- рабочее давление должно находиться в пределах $P = 0,3$ МПа;
- процесс УФ не требует повышения температуры выше окружающей среды, т. е. его желательно проводить при $t = 20 \pm 5$ °C;

- процесс УФ целесообразно осуществлять до концентрации высокомолекулярных веществ $C = 8\%$ ВМВ (пропорция концентрата ВМВ и пермеата составляет 1/10);

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

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

Результаты исследования влияния основных параметров (рабочее давление, температура, концентрация и гидродинамические условия над мембраной) на характеристики ОО мембран (селективность ϕ и проницаемость G) представлены ниже (рис. 9–12).

Результаты исследований показали, что зависимость $G(P)$ для молочной сыворотки заметно отклоняется от прямолинейной (рис. 9). Особенно отчетливо отклонения проявляются на начальном и конечном участках зависимости. Нелинейность $G(P)$ на начальном участке при малых значениях P объясняется, как следует из теории обратного осмоса, влиянием встречного капиллярно-осмотического потока, которое ослабевает по мере роста G . Причем, как показали исследования, влияние капиллярно-осмотического потока тем заметнее, чем выше концентрация сыворотки (рис. 9, графики 3–4).

Режим, при котором зависимость $G(P)$ имеет линейный характер, достигается в определенном диапазоне значений рабочего давления (0,5–1,75 МПа для $C = 5\%$ СВ и 1,0–1,85 МПа для $C = 10\%$ СВ).

Превышение определенной величины давления приводит к заметному спаду $G(P)$ (рис. 9, графики 1–4), что является следствием влияния на процесс концентрационной поляризации, вызванной повышенными значениями потока пермеата, и его преобладанием над скоростью диффузии в пограничном слое.

При создании на мембране перепада давления наблюдается резкий рост селективности мембраны (рис. 10). При этом 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, учитывая зависимость $G(P)$ (см. рис. 9) диапазону давлений, в котором наиболее ярко проявляется влияние встречного капиллярно-осмотического потока. Можно сделать следующий вывод: селективность мембраны повышается с уменьшением влияния на процесс ОО таких факторов, как диффузия в порах мембраны и встречный капиллярно-осмотический поток. Достигается это за счет увеличения проницаемости мембраны G , что приводит к подавлению факторов, снижающих селективность.

Рис. 9. Зависимость проницаемости ОО мембран от рабочего давления при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 10. Зависимость селективности ОО мембран от рабочего давления при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Увеличение рабочего давления приводит к тому, что селективность ОО мембран достигает максимальной величины $\phi_{\text{МГА-100П}} = 0,977$; $\phi_{\text{МГА-80П}} = 0,968$ (см. рис. 6, горизонтальные участки). Как показали исследования, давление при этом практически совпадает с диапазоном давления, соответствующего линейному характеру $G(P)$ (см. рис. 9). Высокие значения селективности на данном участке зависимости $\phi(P)$ достигаются, на наш взгляд, в результате оптимальной скорости потока пермеата. Дальнейший рост рабочего давления (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» (см. рис. 10).

Исследование влияния температуры разделяемой сыворотки на проницаемость G и селективность мембраны ϕ проводилось в ограниченном интервале температур от 15 до 40 °С, так как более высокие температуры вызывали необратимые изменения физико-химических свойств сыворотки. Как показали результаты экспериментов, проницаемость G с увеличением температуры существенно повышается (рис. 11, графики 1, 2). Это хорошо согласуется с результатами исследований и объясняется снижением вязкости как пермеата в порах мембраны, так и исследуемой сыворотки, что приводит к уменьшению влияния концентрационной поляризации из-за повышения коэффициента диффузии D_0 и, как следствие, к улучшению отвода растворенных

веществ от поверхности мембраны. Однако повышение температуры исследуемой сыворотки приводит к резкому снижению селективности ϕ мембраны (рис. 11, графики 3, 4). Такое значительное снижение ϕ никак не согласуется с результатами исследований, но может быть объяснено с позиций теории поверхностных сил, согласно которой повышение температуры ведет к снижению толщины полимолекулярных адсорбционных слоев воды (связанной воды), что объясняется разрушением сетки H -связей, ответственной за структурное дальное действие.

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 результаты исследования, зависимость $G(C)$ имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации, что соответствует закономерностям мембранного разделения растворов (рис. 8). Снижение проницаемости связано с увеличением осмотического давления и уменьшением скорости диффузии в надмембранном слое при повышении концентрации сыворотки. Особенно заметное снижение G наблюдается при достижении концентрации растворенных веществ $C \geq 17,5$ –20 % СВ (рис. 12, графики 1–4), что, по-видимому, можно считать пределом ОО концентрирования. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при увеличении рабочего давления до 2 МПа график зависимости $G(C)$

Рис. 11. Зависимость проницаемости и селективности ОО мембран от температуры при $P = 1,5$ МПа и $C = 5$ % СВ

Рис. 12. Зависимость проницаемости и селективности ОО мембран от концентрации при $t = 20$ °С

на участке концентрации 12,5–20 % СВ становится более пологим, и даже при высоких значениях концентрации $C > 15$ % СВ проницаемость G может иметь достаточно большие значения. Высокое значение давления P при малых концентрациях C приводит к большим величинам концентрационной поляризации и, соответственно, к непропорциональным по сравнению с изменением рабочего давления значениям G (рис. 12, графики 3, 4). Зависимость селективности ОО мембран от концентрации растворенных веществ $\phi(C)$, как показали исследования, практически не изменяется с ростом концентрации (рис. 12, графики 5–8), что объясняется, на наш взгляд, уменьшением проницаемости G с увеличением C . При увеличении рабочего давления P селективность мембран понижается (рис. 12, графики 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 (табл. 3).

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

Из проведенного анализа влияния основных технологических параметров на характеристики процесса ОО концентрирования молочной сыворотки можно сделать следующие выводы:

- рабочее давление в процессе 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 $C = 15–22$ % СВ;

- процесс ОО не требует повышения температуры выше окружающей среды, т. е. процесс желательно проводить при $t = 20 \pm 5$ °С;

- процесс ОО эффективно использовать до концентрации сухих растворенных веществ (лактоза) $C = 20$ % СВ;

- процесс ОО целесообразно осуществлять с применением мембраны МГА-80П, при этом сыровотка обессоливается примерно на 20 %.

Технологические параметры процесса переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов

Технологические параметры рассчитывали на примере переработки молочной сыворотки в производственных условиях ООО «Юговской комбинат молочных продуктов» (Пермский край, Пермский р-н, пос. Юг). Принципиальная схема линии переработки молочной сыворотки на основе мембранных методов представлена на рис. 13.

Исходные данные для расчетов: объем исходной подсырной сыворотки – 5,0 м³/ч; концентрация белка общего – 7,1 мг/л; концентрация лактозы – 49,3 мг/л; селективность УФ мембран по белку общему – 0,975; селективность ОО мембран по лактозе – 0,985; доля отбора пермеата на стадии УФ – 90%, на стадии ОО – 75%.

В УФ модуле применялись мембраны КУФЭ-19(0,01), в ОО модуле – мембраны ЭРО-100-475. Сыворотка подавалась в УФ модуль непосредственно после сыроизготовителя, без предварительной подготовки. Концентрат из модулей УФ и ОО подавался в смеситель. Полученный продукт имел сливочную структуру (содержание сухих веществ – более 17 %, в том числе белка – более 2 %). Показатели конечного продукта, %:

белок общий – $2,15 \pm 0,15$;
лактоза – $14,95 \pm 0,02$;
жир – $0,20 \pm 0,05$;
минеральные вещества – $0,67 \pm 0,05$;
сухие вещества – $17,97 \pm 0,22$;
кислотность – 19,50 °Т.

Расчет экономических показателей, учитывающий все статьи расходов, показал, что срок окупаемости линии составит 18 месяцев.

Таблица 3
Селективность обратноосмотических мембран при $P = 1,5$ Мпа и $t = 20$ °С

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

Рис. 13. Технологическая схема линии переработки молочной сыворотки:

1 – исходная сыворотка; 2 – раствор лактозы; 3 – белковый концентрат; 4 – холодная вода; 5 – раствор для мойки;
6 – концентрат лактозы; 7 – чистая вода; 8 – концентрированная сыворотка; УФ – установка ультрафильтрации;
ОО – установка обратного осмоса; То – теплообменник; См – смеситель

ВЫВОДЫ

1. Процесс УФ целесообразно использовать до значений концентрации высокомолекулярных веществ в сыворотке $C = 8\%$ ВМВ при следующих параметрах: $u \geq 1,5$ м/с; $P = 0,3$ МПа; $t = 20 \pm 5$ °С.

Керамическая мембрана КУФЭ (0,01) может быть рекомендована как наиболее предпочтительная для разделения молочной сыворотки без какой-либо предварительной подготовки.

2. Процесс ОО целесообразно проводить при температуре $t = 20 \pm 5$ °С. Рабочее давление процесса должно быть в пределах $P = 2,0\text{--}2,4$ МПа для концентрации $C = 5\text{--}15\%$ СВ и $P = 3,0\text{--}5,0$ МПа для концентрации $C = 16\text{--}22\%$ СВ. Данный процесс целесообразно использовать до концентрации сухих растворенных веществ (лактоза) $C = 20\%$ СВ с применением мембраны МГА-80П; сыворотка обессоливается на 20 %.

Библиографический список

1. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
2. Методы исследования молока и молочных продуктов / под общ. ред. А.М. Шалыгиной. М.: КолосС, 2000. 368 с.
3. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи, 2007. 208 с.
4. Храмов А.Г., Нестеренко П.Г. Безотходная переработка молочного сырья. М.: КолосС, 2008. 200 с.
5. Тимкин В.А., Гальчак И.П., Лазарев В.А., Минухин Л.А. Разработка баромембранной технологии переработки молочной сыворотки // Аграрный вестник Урала. 2013. № 7 (113). С. 35–37.
6. Тимкин В.А., Лазарев В.А. Производство концентрата молочной сыворотки баромембранными методами // Переработка молока. 2014. № 5 (176). С. 32–34.
7. Arunkumar A., Etzel M.R. Negatively charged tangential flow ultrafiltration membranes for whey protein concentration // Journal of Membrane Science. 2015. № 475. P. 340–348.
8. Baldasso C., Barros T.C., Tessaro I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration // Desalination. 2011. № 278. P. 381–386.
9. Myronchuk V.G., Grushevskaya I.O., Kucheruk D.D., Zmievskii Yu.G. Experimental Study of the Effect of High Pressure on the Efficiency of Whey Nanofiltration Process Using an OPMNP Membrane // Petroleum Chemistry. 2013. № 53. P. 439–443.
10. Nath A., Chakraborty S., Bhattacharjee C., Chowdhury R. Studies on the separation of proteins and lactose from casein whey by cross-flow ultrafiltration // Desalination and Water Treatment. 2015. № 54. P. 481–501.
11. Yee K.W.K., Wiley D.E., Bao J. Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: Operability under constant operating conditions // Journal of Membrane Science. 2007. № 290. P. 125–137.

Bibliography

1. Dytnerskiy Ju.I. Baromembrannye processy. Teorija i raschet. M.: Himija, 1986. 272 s.
2. Metody issledovanija moloka i molochnyh produktov / pod obshh. red. A.M. Shalyginoj. M.: KolosS, 2000. 368 s.
3. Svitcov A.A. Vvedenie v membrannye tehnologii. M.: DeLi, 2007. 208 s.
4. Khramtsov A.G., Nesterenko P.G. Bezothodnaja pererabotka molochnogo syr'ja / M.: KolosS, 2008. 200 s.
5. Timkin V.A., Gal'chak I.P., Lazarev V.A., Minuhin L.A. Razrabotka baromembrannoj tehnologii pererabotki molochnoj syvorotki // Agrarnyj vestnik Urala. 2013. № 7 (113). S. 35–37.
6. Timkin V.A., Lazarev V.A. Proizvodstvo koncentrata molochnoj syvorotki baromembrannymi metodami // Pererabotka moloka. 2014. № 5 (176). S. 32–34.
7. Arunkumar A., Etzel M.R. Negatively charged tangential flow ultrafiltration membranes for whey protein concentration // Journal of Membrane Science. 2015. № 475. P. 340–348.
8. Baldasso C., Barros T.C., Tessaro I.C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration // Desalination. 2011. № 278. P. 381–386.
9. Myronchuk V.G., Grushevskaya I.O., Kucheruk D.D., Zmievskii Yu.G. Experimental Study of the Effect of High Pressure on the Efficiency of Whey Nanofiltration Process Using an OPMNP Membrane // Petroleum Chemistry. 2013. № 53. P. 439–443.
10. Nath A., Chakraborty S., Bhattacharjee C., Chowdhury R. Studies on the separation of proteins and lactose from casein whey by cross-flow ultrafiltration // Desalination and Water Treatment. 2015. № 54. P. 481–501.
11. Yee K.W.K., Wiley D.E., Bao J. Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: Operability under constant operating conditions // Journal of Membrane Science. 2007. № 290. P. 125–137.

**Тихонов
Сергей Леонидович**

Tikhonov
Sergei Leonidovich

Тел./Phone: (343) 221-17-38
E-mail: tihonov75@bk.ru

*Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой пищевой инженерии
Уральский государственный экономический университет
620144, РФ, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45*

*Doctor of Technical Science, Professor, Head of the Engineering Department
Ural State University of Economics
620144, Russia, Ekaterinburg, 8 March St. / Narodnoy Voli St., 62/45*

**Лазарев
Владимир Александрович**

Lazarev
Vladimir Alexandrovich

Тел./Phone: (343) 221-17-26
E-mail: lazarev.eka@gmail.com

*Кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры пищевой инженерии
Уральский государственный экономический университет
620144, РФ, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45*

*Candidate of Technical Science, Associate Professor of the Engineering Department
Ural State University of Economics
620144, Russia, Ekaterinburg, 8 March St. / Narodnoy Voli St., 62/45*

**Муратов
Аскар Аронович**

Muratov
Ascar Aronovich

Тел./Phone: (7142) 28-02-55
E-mail: naukakipu@kineu.kz

*Кандидат сельскохозяйственных наук, проректор по научной работе
Костанайский инженерно-экономический университет им. М. Дулатова
110001, Казахстан, г. Костанай, ул. Чернышевского, 59*

*Candidate of Agricultural Science, Pro-rector for research
Kostanay Engineering and Economics University n.a. M. Dulatov
110001, Kazakhstan, Kostanay, Chernyshevskogo St., 59*