

ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ЗАБРУДНЕННЯ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН ПРИ РОЗДІЛЕННІ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

**Киричук І.І., аспірант, Мирончук В.Г., д.т.н., проф., Змієвський
Ю.Г., к.т.н.**

(Національний університет харчових технологій)

На основі аналізу наукових публікацій та проведених експериментальних досліджень встановлено основні типи та механізм формування забруднення при розділенні молочної сироватки з використанням нанофільтраційних мембран ОПМН-П (ЗАТ НТЦ «Владіпор», Росія). Експериментально підтверджено, що осад формується на поверхні мембрани.

На сьогодні важливим завданням для молокопереробної галузі є забезпечення повного використання такого цінного вторинного продукту як молочна сироватка. Зважаючи на те, що вона містить цілий ряд корисних для організму людини речовин, доцільно створювати умови для раціонального їх використання.

Зазвичай, для розділення молочної сироватки використовують процес нанофільтрації. Це пов'язано, в першу чергу, з високою селективністю нанофільтраційних мембран до таких компонентів, як сироваткові білки та лактоза, та низькою селективністю до одновалентних іонів, що дозволяє одночасно підвищувати концентрацію цільових компонентів та видаляти до 35% мінеральних речовин [1].

Однак, в процесі розділення з часом спостерігається зниження продуктивності, що зумовлене насамперед забрудненням поверхні нанофільтраційних мембран. В результаті відбувається зростання опору масопереносу мембрани, що знижує потік пермеату крізь мембрану. У зв'язку з цим постає потреба в необхідності періодичного очищення поверхні мембран різними методами для відновлення їх початкових характеристик.

Забруднення – це негативне явище, спричинене утворенням шару розчинених речовин на поверхні мембрани або в її порах [2]. Механізм масопереносу та формування забруднень залежить від властивостей розчинених речовин, функціональних характеристик поверхні мембран, а також від взаємодії між ними. Зменшення потоку пермеату внаслідок забруднення може бути спричинене концентраційною поляризацією, адсорбцією, гелеутворенням, закупорюванням або перекриванням пор.

Оскільки молочна сироватка – це складана суміш, що складається з різних за властивостями та структурою компонентів, то забруднення нанофільтраційних мембран в даному випадку має складний характер. Тому метою даної роботи було вивчення механізму утворення забруднень та їх

складу після розділення молочної сироватки, що необхідно для визначення найбільш ефективних засобів регенерації нанофільтраційних мембран.

При розділенні молочної сироватки можна виділити такі основні типи забруднень мембран:

- органічні, до яких відносяться білки, лактоза та молочний жир
- неорганічні – мінеральні солі.

Білкові забруднення пов'язані з блокуванням пор мембрани як денатурованими, так і нативними білками. В молочній сироватці також присутні залишки денатурованого казеїну (казеїновий пил), які, в порівнянні з нативними його частками, у декілька тисяч разів більші за своїми розмірами. Тому вони здатні осідати під дією гравітаційних сил і, як наслідок, закупорювати пори мембран. Сироваткові білки, маючи значно менші розміри, менш схильні до осідання, хоча і не позбавлені цих властивостей взагалі [3].

Існує декілька причин зниження питомої продуктивності мембрани внаслідок забруднення білковими сполуками:

1. Вирівнювання градієнта гідродинамічного тиску на мембрані та осмотичного тиску білкового розчину у примембранному шарі. Це пояснюється збільшенням концентрації розчинених речовин, що призводить до зростання осмотичного тиску розчину. Однак, як показують експериментальні дослідження, це не може бути головною причиною різкого зменшення питомої продуктивності мембран.

2. Утворення на поверхні мембран гелю. При високій концентрації білків у примембранному шарі можливе утворення білкових гелів, які міцно зв'язуються з поверхнею. Процес гелеутворення на основі білкових сполук може розглядатись як звичайний процес кристалізації з миттєвою нуклеацією та наступним зростанням кристалітів.

3. Адсорбція білкових сполук на поверхні мембрани. Морфологія білкового забруднення значно залежить від рН та складу електроліту. На сьогодні, з технічної точки зору, відсутня можливість спостерігати за накопиченням забруднюючого шару, тому для пояснення цього механізму використовуються певні гіпотези. Згідно однієї з них [4] адсорбція білків на поверхні мембран відбувається внаслідок перекривання подвійних електричних шарів білку та поверхні мембрани і, відповідно, перерозподілу заряду в них, що супроводжується зневодненням взаємодіючих поверхонь за рахунок підвищення їх іонної сили і майже необоротних структурних перетворень адсорбованих білків. Вони здатні адсорбуватись під дією різних за своєю природою сил, а саме: іонних, Ван-дер-Ваальсових, гідрофобних і т.п. сил, що залежить від їх хімічних та структурних властивостей [4, 5]. Проте, степінь адсорбції залежить від локальної білкової концентрації [6]. Структурні зміни в білкових молекулах, що відбуваються внаслідок адсорбції призводять до необоротного забруднення мембрани. Вважається, що збільшення гідрофільності поверхні мембран має зменшувати величину білкового забруднення [7].

В молочній сироватці знаходиться до 0,1% молочного жиру. Як показують дослідження, його наявність призводить до зниження питомої продуктивності мембран майже в два рази. Тому молочний жир перед нанофільтрацією відділяють (залишок жиру не повинен перевищувати 0,05%). Також варто відмітити, що молочний жир в сироватці більш диспергований, ніж в молоці, і розподілений по всьому об'ємі, що не призводить до швидкого розшарування розчину [3].

Часто перед нанофільтрацією молочну сироватку додатково розділяють за допомогою ультрафільтрації. В такому випадку в сироватці залишаються в основному лактоза та мінеральні речовини. Лактоза при високих концентраціях може кристалізуватись на поверхні мембрани, хоча автори робіт [8, 9], які вивчали склад осаду після нанофільтрації молока, цього не відзначають.

Відкладання осаду мінеральних речовин на поверхні нанофільтраційних мембран пов'язане з концентраційною поляризацією [10], коли у примембранному шарі концентрація розчинених речовин більша, ніж у основному потоці. В зв'язку з тим, що більша частина полівалентних іонів, до яких відноситься кальцій, фосфати і т.п. іони, затримуються мембраною, досить часто настає момент, коли розчин біля поверхні мембрани перенасичується зазначеними сполуками і починається кристалоутворення та подальший ріст кристалів. Прийнято вважати, що механізм зародження кристалів на поверхні мембрани відноситься до гетерогенної кристалізації, тобто утворення зародків нової фази відбувається на вже існуючих центрах кристалізації [11]. Перед початком процесу росту осаду на мембранах йде стадія утворення зародків нової фази, яка складається з утворення їх певного числа за час індукційного періоду.

Для більш детального вивчення механізму утворення забруднення після розділення молочної сироватки були проведені експериментальні дослідження з використанням нанофільтраційних мембран ОПМН-П (ЗАТ НТЦ «Владіпор», Росія). Для дослідів використовували цільну молочну сироватку (без попередньої обробки), сироватку після видалення молочного жиру та коагульованого казеїну мікрофільтрацією, а також сироватку після мікро- та ультрафільтрації. Молочна сироватка була сконцентрована в 2 рази при тиску 5 МПа. Методика дослідження та лабораторне устаткування детально описано в роботі [3].

Результати експериментальних досліджень представлені у вигляді графічної залежності у координатах $1/J - V$ (рис. 1), де J – питома продуктивність, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; V – об'єм пермеату, м^3 . На графіку прямі лінії, згідно теорії фільтрування, відображають забруднення, які формуються на поверхні мембрани. Як видно, найбільше забруднення мембрани спостерігається у випадку розділення цільної молочної сироватки. Це зумовлене наявністю молочного жиру та білків, які утворюють динамічну мембрану. Фракції казеїну та рівномірно розподілені фракції молочного жиру в об'ємі сироватки приводять до їх контакту з поверхнею мембрани, що сприяє блокуванню пор [3]. Забруднення утворене на нанофільтраційній

мембрані після розділення сироватки, яка підлягала попередній обробці мікро- та ультрафільтрацією, є найменшим і зі збільшенням концентрації практично не зростає.

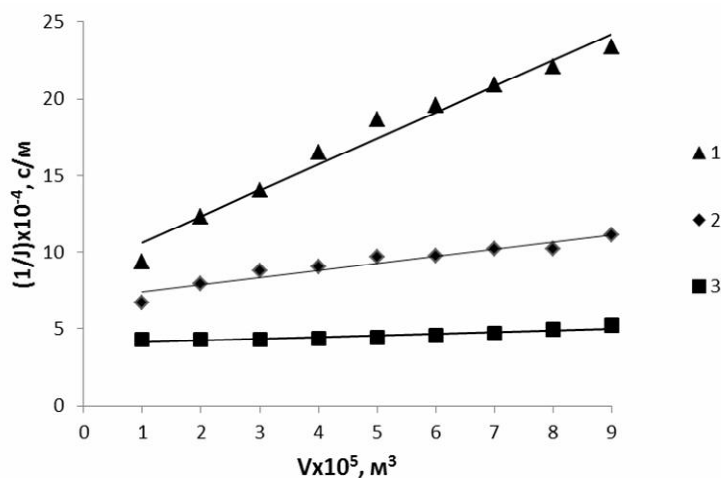


Рис. 1. Визначення механізму забруднення мембрани ОПМН-П при розділенні молочної сироватки

1 – цільна молочна сироватка; 2 – сироватка після мікрофільтрації; 3 – молочна сироватка після мікро- та ультрафільтрації)

Отже, згідно результатів експериментальних досліджень забруднення при розділенні молочної сироватки формується на поверхні мембрани. Причинами його виникнення можуть бути концентраційна поляризація, адсорбція, утворення осаду та шару гелю. Для зменшення забруднення нанофільтраційних мембран молочну сироватку доцільно піддавати попередній обробці.

Список літератури

1. H.C. van der Horst. Concentrating and demineralization of whey by nanofiltration. Annual Report // NIZO, Ede. – 1994. – P. 20–25.
2. Fouling in Nanofiltration / Schäfer A.I., Andritsos N., Karabelas A.J., Hoek E.M.V., Schneider R., Nyström M. // Nanofiltration – Principles and Applications / Elsevier. – 2004. – Chapter 20. – P. 169–239.
3. Экспериментальное исследование влияния высокого давления на эффективность процесса нанофильтрации молочной сыворотки при использовании мембран ОПМН-П / В. Г. Мирончук, И. О. Грушевская, Д. Д. Кучерук, Ю. Г. Змиевский // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – № 1. – Т. 3. – С. 3–8.
4. Jones K.L. Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline / K.L. Jones, C.R. O'Melia // Journal of Membrane Science. – 2002. V. 193. – P. 163–173.
5. Robertson B.C. Protein adsorption in asymmetric ultrafiltration membranes with highly constricted pores / B.C. Robertson, A.L. Zydney // Journal of Colloid and Interface Science. - 1990. – V. 134. – P. 563–575.

6. Bowen W.R. Properties of microfiltration membranes: Flux loss during constant pressure permeation of bovine serum albumin / W.R. Bowen, Q. Gan // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1991. – V. 38. – P. 688–696.

7. Tracey E.M. Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes / E.M. Tracey, R.H. Davis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1994. – V. 167. – P. 104–116.

8. Rice G. Fouling of NF membranes by dairy ultrafiltration permeates / G. Rice, A. Barberdairy salts by a nanofiltration membrane / G. Rice, A.R. Barber, A.J. O'Connor, G.W. Stevens, S.E. Kentish // *Separation and Purification Technology*. – 2011. – V. 79. – P. 92–102.

10. Енциклопедія мембран: в 2 т. / [упоряд. М.Т. Брик]. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – Т.1. – 658 с. – ISBN 996-518-341-9.

11. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация / Первов А.Г. – М.: Издательство ассоциации строительных вузов, 2009. – 232 с.

Аннотация

«Определение механизма загрязнения нанофильтрационных мембран после разделения молочной сыворотки»

На основании анализа научных публикаций та проведенных экспериментальных исследований было установлено основные виды и механизм образования загрязнения при разделении молочной сыворотки с использованием нанофильтрационных мембран ОПМН-П (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия). Экспериментальным путем подтверждено, что осадок образуется на поверхности мембраны.