

В.Г. Мирончук, д-р техн. наук,
Ю.Г. Змієвський, канд. техн. наук
Національний університет харчових технологій

МЕМБРАННА ДИСТИЛЯЦІЯ — ЕФЕКТИВНИЙ СПОСІБ КОНЦЕНТРУВАННЯ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

Проведений аналіз процесу мембранної дистиляції. Запропоновано новий підхід до комплексної переробки молочної сироватки, в якому передбачено концентрування фільтрату, отриманого на стадії ультрафільтрації, мембранною дистиляцією. Показано можливість поєднання в мембранно-дистиляційній установці процесу охолодження та концентрування цільових компонентів.

Ключові слова: мембранна дистиляція, лактоза, молочна сироватка.

The analysis process of membrane distillation. A new approach to the complex processing of whey, which include concentration of the filtrate, obtained at the stage of ultrafiltration, membrane distillation. The possibility of a combination of membrane-distillation plant process cooling and concentration of target components.

Key words: membrane distillation, lactose, whey.

Найкращою сировиною для виробництва молочного цукру, шляхом кристалізації лактози, є молочна сироватка. Проте, до її складу в середньому входить близько 95 % води, значну частину якої необхідно відділяти. Традиційним процесом згущення молочної сироватки до вмісту сухих речовин 50 – 60 % вважається випаровування під вакуумом. Оптимальна температура в процесі концентрування знаходиться в межах 55 – 60 °С, а тривалість обробки — не більше чотирьох годин [1].

Бажання підприємств скоротити енерговитрати, змушує науковців шукати нові підходи до раціоналізації енергетичних потоків та підвищення їх ефективності. В представленій роботі проаналізовано, як впливатиме процес мембранної дистиляції в разі включення її в технологічну схему комплексної переробки молочної сироватки.

Мембранна дистиляція — це процес, в якому гідрофобна пориста мембрана контактує з «гарячим» розчином, що концентрується, з одного боку і «холодним» пермеатом з іншого боку. Так як, пори не змочуються рідкою фазою і мембрана не впливає на рівновагу «рідина-пар», а тиск пари з температурою розчину пов'язаний залежністю 1, створюється основна рушійна сила — різниця тисків пари «гарячого» та «холодного» теплоносіїв. В результаті пароподібні молекули переносяться через пори в напрямку «холодної» сторони мембрани. Схематично це зображено на рис. 1.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{r}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

де p , T — тиск пари та температура «гарячого» та «холодного» розчину відповідно (індекс 1 відповідає «гарячому», а індекс 2 «холодному» розчину), r — теплота пароутворення, R — універсальна газова стала.

© В.Г. Мирончук, Ю.Г. Змієвський, 2012

Як видно з рис. 1, в механізмі масопередачі процесу мембранної дистиляції можна виділити три основні стадії [2 – 4]: 1) випаровування розчинника або леткого компонента в пору мембрани на боці з вищою температурою; 2) перенесення пароподібних молекул крізь пори гідрофобної мембрани; 3) конденсація розчинника або леткого компонента на боці з нижчою температурою.

При застосуванні зазначеного процесу необхідно забезпечити наступні вимоги [4]: 1) мембрана повинна бути пористою; 2) вона не повинна змочуватись; 3) всередині пор не повинно бути капілярної конденсації; 4) через пори мембрани повинен переноситись тільки пар; 5) мембрана не повинна змінювати рівновагу «рідина-пар» в процесі розділення компонентів; 6) хоча б одна сторона мембрани повинна безпосередньо контактувати з рідиною; 7) для кожного компонента рушійною силою масопередачі є градієнт парціального тиску в паровій фазі.

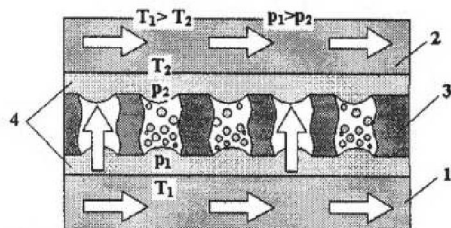


Рис. 1. Схематичне зображення процесу мембранної дистиляції:

- 1 — «гарячий» розчин; 2 — «холодний» розчин; 3 — гідрофобна мембрана;
- 4 — дифузійні шари T_1 , T_2 — температура «гарячого» та «холодного» розчину відповідно; p_1 , p_2 — парціальний тиск пари «гарячого» та «холодного» розчину

Перші спроби розділяти компоненти молока та молочної сироватки мембранною дистиляцією були зроблені ще у 1987 році [5, 6], проте впровадження у виробництво не відбулось. Очевидно, це пов'язано з необхідністю відділяти білкові сполуки, які гідрофілізують поверхню мембрани і погіршують її роздільні властивості [7]. На той час мембранні процеси, такі як ультрафільтрація, не набули широкого поширення внаслідок високої вартості та низької якості мембран. Однак, науково обґрунтовано, що ультрафільтрація в порівнянні з іншими методами відділення з молочної сироватки білків є найефективнішою [8]. Тому на сьогодні, в час інтенсивного впровадження сучасних технологій у виробництво, мембранні процеси займають провідне місце у процесі розділення рідких харчових середовищ на молекулярному рівні.

Відома схема, яка вже може називатись традиційною (серед схем з використанням мембранних процесів), для переробки молочної сироватки передбачає наступну послідовність операцій: після очищення сироватки від залишків молочного жиру та казеїнового пилу, відділяють білкові сполуки ультрафільтрацією при температурі 50 – 55 °С, отриманий фільтрат згущують нанофільтрацією до вмісту сухих речовин 18 – 20 % при температурі 20 °С, далі при такій же температурі електродіалізом відділяють необхідну кількість мінеральних солей, після чого її подають у вакуум-випарну установку, де доводять вміст сухих речовин до 50 – 60 % [9] і далі направляють на процес кристалізації лактози. Згущення сироватки перед електродіалізом дозволяє знизити витрати енергії на знесолення, адже електропровідність розчину за таких умов зростає [10, 11].

До недоліків такої схеми можна віднести неефективне використання підведеного до молочної сироватки тепла, адже при охолодженні фільтрату до 20 °С відведена енергія ніде не використовується і вивільняється у навколишнє середовище. Тому нами запропоновано замінити нанофільтрацію на мембранну дистиляцію [12].

Таким чином, сироватка, очищена від залишків молочного жиру та казеїнового пилу, підігрівається до 50 – 55 °С та подається на ультрафільтрацію. Отриманий концентрат сироваткових білків йде на потреби виробництва, а фільтрат, через теплообмінний апарат з температурою 60 °С надходить у мембранно-дистиляційну установку, де вміст сухих речовин збільшується від 4,0 – 5,5 % до 20 – 25 %. Випаровування води та теплопередача через мембрану призводить до охолодження продукту. Ведення процесу з наявністю охолоджувальної води з температурою в межах 5 – 10 °С дозволяє отримувати розчин із заданим вмістом сухих речовин та температурою 20 °С і подавати його безпосередньо на електродіаліз, минаючи теплообмінник, що розміщений після мембранного-дистилятора. Необхідна кількість енергії для нагрівання сироватки до 60 °С забезпечується вторинною парою вакуум-випарної установки, що не потребує додаткових витрат енергії.

Тому доцільно провести аналіз роботи мембранно-дистиляційної установки, в якій одночасно відбувається підвищення вмісту сухих речовин та охолодження молочної сироватки. Авторами

науково обґрунтовано та експериментально підтверджено [2, 10] доцільність спрямування теплоносіїв у одному напрямку, тобто прямотечією, тому в даній роботі розглядався саме такий варіант.

Для моделювання зміни температури та питомої продуктивності мембран вздовж робочих каналів було обрано коміркову модель [10], згідно якої камера була умовно поділена на зони (комірки). В межах кожної зони приймалась модель «ідеального перемішування», кінцеві параметри i -ої були початковими даними для наступної $i+1$ -ої комірки. Тепловий баланс довжині каналу можна представити у вигляді системи лінійних рівнянь:

$$\begin{cases} Q_1 C_1 (T_1^1 - T_1^0) = k \cdot x (T_2^1 - T_1^1) + J \cdot r \cdot x \\ Q_2 C_2 (T_2^0 - T_2^1) = k \cdot x (T_2^1 - T_1^1) + J \cdot r \cdot x \\ Q_1 C_1 (T_1^2 - T_1^1) = k \cdot x (T_2^2 - T_1^2) + J \cdot r \cdot x \\ Q_2 C_2 (T_2^1 - T_2^2) = k \cdot x (T_2^2 - T_1^2) + J \cdot r \cdot x \\ \dots \\ Q_1 C_1 (T_1^i - T_1^{i-1}) = k \cdot x (T_2^i - T_1^i) + J \cdot r \cdot x \\ Q_2 C_2 (T_2^{i-1} - T_2^i) = k \cdot x (T_2^i - T_1^i) + J \cdot r \cdot x \end{cases} \quad (2)$$

де $x = F/n$, F — загальна площа мембрани у камері, m^2 , n — кількість комірок, Q_1, Q_2 — масові витрати «гарячого» та «холодного» теплоносія відповідно, kg/s ; C_1, C_2 — питома теплоємність гарячого та холодного теплоносія, $Dж/(kg \cdot K)$; k — коефіцієнт теплопередачі, $Вт/(m^2 \cdot K)$; r — теплота пароутворення, $Dж/kg$.

Послідовне розв'язання системи рівнянь 2 дозволяє знайти значення температури розчину на виході з i -ої комірки. Результати розрахунків представлені на рис. 2. Прийнято допущення, що зміни фізико-хімічних властивостей розчину по довжині каналу відсутні, початковий вміст лактози 5 та 25 %. Властивості розчинів лактози взяті з роботи [13].

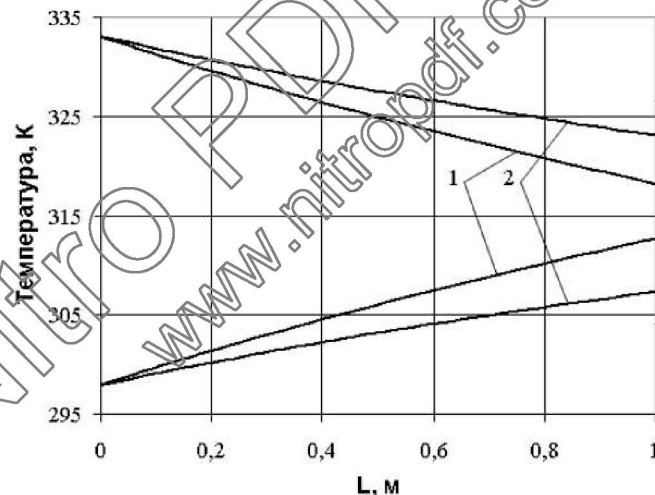


Рис. 2. Зміна температури по довжині каналу:
1 — розчин лактози (5 %)/вода; 2 — розчин лактози (25 %)/вода. $T_1^0 = 333 K$; $T_2^0 = 298 K$

Якщо прийняти, що продуктивність J знаходиться у прямопропорційній залежності від різниці температур, то, як показують розрахунки, J буде знижуватись в середньому на 9 — 10 % та на 4 — 6 % на кожні 10 см довжини камери за умови вмісту лактози 5 та 25 % відповідно. Це пояснюється різною питомою продуктивністю мембрани при розділенні таких розчинів [10].

Очевидно, що більша середня різниця температур сприяє збільшенню кількості тепла, перенесеного за рахунок теплопередачі, що негативно впливає на економічні показники. Тому запропоновано використовувати прямо-протитечійний спосіб підведення води у камери

мембранно-дистиляційної установки (рис. 3). Тобто розділити установку, наприклад, на три секції і забезпечити протікання у кожній із них, але воду з найнижчою температурою направляти на останню, потім перед останню та першу секції. Зміну температур молочної сироватки та води, за умов реалізації описаної схеми, зображено на рис. 3. В представленій роботі не розглядаються особливості інженерних рішень для створення надійних мембранно-дистиляційних установок з прямо-протічєю розчинів у камерах.

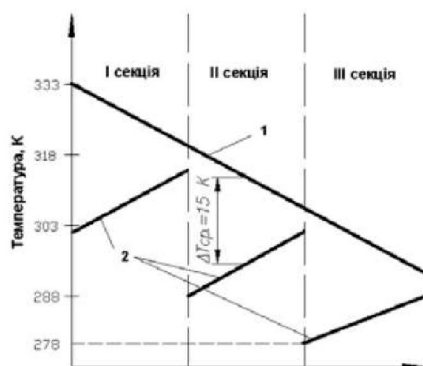


Рис. 3. Схематичне зображення зміни температури молочної сироватки (1) та води (2) за умов їх прямо-протічійного руху

З рис. 3 видно, що середня різниця $\Delta T_{ср}$ температур у кожній секції приблизно дорівнює 15 градусам. Тому для даного випадку проаналізуємо (рис. 4) зміну рушійної сили, тобто різниці тисків пари, від зміни величини середньої температури $T_{ср}$, що розраховується за формулою 3.

$$T_{ср} = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (3)$$

де T_1 та T_2 — температура «гарячого» та «холодного» розчину відповідно.

Парціальний тиск водяної пари розраховували за відомою формулою Антуана:

$$p = \frac{10^{36,4}}{760} \cdot 10^5, \text{ Па} \quad (4)$$

Як бачимо з рис. 4, за умови однакової різниці температур, але різної $T_{ср}$, рушійна сила змінюється. Нелінійний характер кривої пояснюється непропорційним зростанням парціального тиску пари при збільшенні температури, що видно з рівняння 4.

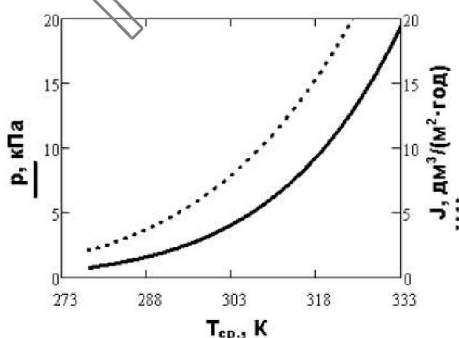


Рис. 4. Залежність різниці тисків пари та питомої продуктивності мембран МФК-3 від середньої температури $T_{ср}$, за умови, що різниця температур складає 15 К.

Питому продуктивність мембран для процесу мембранної дистиляції розраховували за формулою 5:

$$J = 3,6 \cdot \frac{C_m}{\rho} (p_1 - p_2) \quad (5)$$

де J — питома продуктивність мембран, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$; C_m — коефіцієнт паропроникності мембран, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$; ρ — густина води при $T_{\text{сп}}$; p_1, p_2 — тиск парів з «гарячого» та «холодного» боків мембрани відповідно, Па.

У попередніх роботах [10, 14] авторами було визначено коефіцієнт паропроникності C_m для мембрани МФФК-3 (Росія), який дорівнює $4,23 \cdot 10^{-7} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$. Розраховані за рівнянням 5 значення представлені на рис. 4. При розрахунку не було враховано активність a_w води у молочній сироватці в зв'язку з тим, що значення a_w близькі до 1 при такій кількості сухих речовин.

Таким чином, можна підрахувати кількість води, що можна випарувати з молочної сироватки при одночасному її охолодженні у мембранно-дистиляційній установці. За відомою формулою 6 для 1 кг сироватки визначимо, кількість енергії Q , що відводиться:

$$Q = mC(T_n - T_k) = 1 \cdot 4,082 \cdot (323 - 293) = 123 \text{ кДж} \quad (6)$$

де m — маса сироватки, кг; $C = 4,082 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ — теплоємність молочної сироватки [1], T_n, T_k — початкова та кінцева (після охолодження) температура відповідно, К.

Щоб підвищити вміст сухих речовин у фільтраті, отриманому на стадії ультрафільтрації, з 4,0 – 5,5 % до 20 – 25 % необхідно видалити близько 0,7 – 0,75 кг вологи з кожного кілограму сироватки. Таким чином, необхідна кількість тепла на ці потреби складає 1750 – 1850 кДж, враховуючи, що коефіцієнт пароутворення $r = 2500 \text{ кДж}/\text{кг}$. Коефіцієнт корисної дії процесу мембранної дистиляції суттєво залежить від питомої продуктивності мембран і для МФФК-3 за умови значень продуктивності, що зображені на рис. 4, знаходиться в межах 50 % [10]. Отже, не менше 3,5 % від об'єму молочної сироватки, яка видалється перед електродіалізом, можна випарувати у мембранно-дистиляційній установці за рахунок тепла, що зазвичай не використовується.

Висновки. Включення мембранної дистиляції в процес переробки молочної сироватки дозволяє зменшити навантаження на вакуум-випарні установки, раціонально використовувати енергію вторинної пари. В разі створення нових потокових ліній по переробці молочної сироватки за описаною схемою, випарні установки будуть мати меншу продуктивність, габарити та металосмість.

В разі використання мембранно-дистиляційної установи у якості теплообмінного апарату, можна випарувати до 3,5 % від об'єму охолоджуваної сироватки за рахунок енергії, що відводиться.

ЛІТЕРАТУРА

1. Храмцов А.Г. Интенсивная технология молочного сахара / А.Г. Храмцов, И.А. Евдокимов. — М.: ДеЛи принт, 2004. — 277 с.
2. Mironchuk V. Separation of whey by membrane distillation / V. Mironchuk, Yr. Zmievskiy, D. Kucheruk // Book of abstracts International conference «Ion transport in organic and inorganic membrane», Krasnodar, 2011, p.235 – 236.
3. *Енциклопедія мембран*: в 2 т. / [упоряд. М.Т. Брик]. — К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005.— Т.1. — 2005. — 658 с.
4. Брык М.Т. Мембранная дистилляция / М.Т. Брык, Р.Р. Нигматулин // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 12. — С. 1114-1129.
5. Kimura S. Transport phenomena in membrane distillation / S. Kimura, S.-I. Nakao, S.-I. Shimatani // J. of Membr. Sci. — 1987. — V. 33. — P.285 – 298.
6. Chlubek N. Concentration of dairy wastes by membrane distillation / N. Chlubek, M. Tomaszewska // Environ. Prot. Eng. — 1987. — № 1. — V.13. — P.17 – 23.

7. Hausmann A. Direct Contact Membrane Distillation of Dairy Process Streams / A. Hausmann, P. Sanciole, T. Vasiljevic and other // Membranes. — 2011. — № 1, p. 48 — 58.
8. Гуцалюк В.М. Концентрування та очищення розчинів біополімерів харчового призначення ультрафільтрацією: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних і фармацевтичних виробництв» / В.М. Гуцалюк. — К., 1996. — 42 с.
9. <http://www.mega.cz/molocnaja-promyslennost.html> / останнє звернення 1.09.2011 р.
10. Змієвський Ю.Г. Застосування електродіалізу і мембранної дистиляції в процесі переробки молочної сироватки: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / Ю.Г. Змієвський. — Київ, 2010.
11. Mironchuk V. Use electrodialysis and membrane distillation in lactoserum processing / Yr. Zmievskiy, D. Kucheruk // Book of abstracts International conference «Ion transport in organic and inorganic membrane», Krasnodar, 2009, p.244 — 245.
12. Пат. 43665 У Україна МПК⁶ С 13 К 5/00. Спосіб виробництва концентрату лактози / Змієвський Ю.Г., Мирончук В.Г., Кучерук Д.Д.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. №u200903109;заявл.02.04.2009;опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.
13. Полянський К.К. Кристаллизация лактозы в производстве молочных продуктов: дис. ... доктора техн. наук: 05.18.04 / Полянський Константин Константинович. — Воронеж, 1981. — 331 с.
14. Змієвський Ю.Г. Визначення основних характеристик гідрофобної мікрофільтраційної мембрани марки МФФК-3 при мембранній дистиляції / Ю.Г.Змієвський, В.Г.Мирончук, Д.Д. Кучерук // Харчова промисловість. — 2010. — № 9. — С. 90 — 94.

Одержана редколлегиею 12.09.2011 р.