

Ю.Г. ЗМІЄВСЬКИЙ, канд. техн. наук,

В.Г. МИРОНЧУК, д-р техн. наук

Національний університет харчових технологій

Д.Д. КУЧЕРУК, д-р хім. наук

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОНТАКТНОЇ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ В ПРОЦЕСІ ВИРОБНИЦТВА ЛАКТОЗИ

Представлені результати досліджень розділення молочної сироватки контактною мембранною дистиляцією (КМД) з метою отримання концентрованих розчинів лактози. Встановлено залежності питомої продуктивності мембран МФФК-3 в межах вмісту сухих речовин від 5 до 58 %.

Ключові слова: контактна мембранна дистиляція, лактоза, молочна сироватка

Представлены результаты исследований разделения молочной сыворотки контактной мембранной дистилляцией (КМД) с целью получения концентрированных растворов лактозы. Установлены зависимости удельной производительности мембран МФФК-3 в диапазоне сухих веществ от 5 до 58 %.

Ключевые слова: контактная мембранная дистилляция, лактоза, молочная сыворотка

The results of studies of separation of whey direct contact membrane distillation (DCMD) to obtain concentrated solutions of lactose. The obtained dependencies of the mass flux of membranes MFFK-3 in the range of dry matter from 5 to 58 %.

Keywords: direct contact membrane distillation, lactose, whey

На підприємствах молочної промисловості при виробництві білково-жирових продуктів (сир кисломолочний, сир твердий, казеїн) близько 90 % від об'єму переробленого молока переходить у молочну сироватку. Незважаючи на цінність компонентів (сироваткові білки, лактоза), що входять до її складу, молочна сироватка на переважній більшості підприємств зливається у каналізацію. Це пов'язано з використанням застарілих енергоємних технологій, які відомі більше 40 років [1].

Виробництво лактози передбачає проведення наступних етапів обробки молочної сироватки: освітлення (відділяються залишки казеїнового пилу та молочного жиру), очищення від баластних сполук (відділяються сироваткові білки, мінеральні речовини), згущення (збільшення концентрації лактози у розчині), отримання готового продукту (кристалізація лактози або висушування розчину). Останнім часом на перших двох і частково на третьому етапах все частіше застосовують мембранні процеси, а саме: мікро-, ультра-, нанофільтрацію, зворотний осмос, електродіаліз. Проте жоден з названих процесів не дозволяє отримувати висококонцентровані розчини з вмістом сухих речовин 50—60 %, як цього вимагає технологічний регламент. Тому на фінішному етапі згущення традиційно застосовують випарювання під вакуумом. Для цього використовують різні одно- та багатокорпусні вакуум-випарні установки, які за умовами кипіння можна поділити на циркуляційні та плівкові [2].

Останнім часом інтенсивно розвивається процес мембранної дистиляції (МД), про що свідчить збільшення кількості публікацій, присвячених дослідженням даного процесу [3]. Це

пов'язано з наступними перевагами: можливість концентрувати цільові компоненти до межі їх розчинності при невисоких температурах, відсутність в робочих камерах надлишкових тисків та розрідження (окрім вакуумної мембранної дистиляції), простота конструкцій установок, розвинута площа масообміну тощо. При контактній мембранній дистиляції (КМД) розчин, що концентрується (оскільки він має вищу температуру, для простоти будемо називати його «гарячим» та використовувати індекс 1 при позначенні його параметрів), та пермеат (відповідно «холодний» розчин та індекс 2 при позначенні його параметрів) контактують з гідрофобною пористою мембраною, але з різних сторін. Оскільки пори не змочуються рідкою фазою і мембрана не впливає на рівновагу «рідина-пар», створюється основна рушійна сила — різниця тисків пари «гарячого» та «холодного» теплоносіїв. В результаті розчинник випаровується в середину пори мембрани, переноситься до холодного розчину, де і конденсується. Таким чином, у разі концентрування нелетких речовин, парціальним тиском яких можна знехтувати, через мембрану переноситься лише розчинник (у нашому випадку — це вода).

Аналіз наукових публікацій показує, що дуже мало досліджень присвячено розділенню компонентів молочної сироватки КМД. В роботі [4] експериментально доведено, що після відділення білкових сполук з молочної сироватки, можна за допомогою контактної мембранної дистиляції отримати розчин з вмістом лактози до $300 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Зроблені також спроби [5] сконцентрувати сироваткові білки. Однак, низька питома продуктивність, а саме $1,7\text{—}0,312 \text{ дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ у межах масової частки сухих речовин $6,5\text{—}29 \%$ не дозволяють рекомендувати даний процес для промислових умов. Очевидно, що це пов'язано із змочуванням пор мембрани, адже сироваткові білки являються поверхнево-активними речовинами. Так, при концентруванні мембранною дистиляцією молока з наявним у ньому молочним жиром та білковими фракціями [6] спостерігалось паралельне зниження питомої продуктивності та селективності мембран. Тому відділення поверхнево-активних речовин є необхідною умовою для ефективного згущення лактози.

Метою представленої роботи було: встановлення залежності питомої продуктивності мембрани від вмісту сухих речовин та розміщення мембрани відносно поля гравітаційних сил.

1. Методи досліджень та лабораторні установки. Для досліджень процесу КМД було обрано гідрофобні пористі мембрани марки МФФК-3 («Владіпор», Росія) з середнім розміром пор $0,45 \text{ мкм}$ [7], які мають найбільшу продуктивність в порівнянні з іншими мембранами серії МФФК [8]. Даний тип мембран має достатню термічну і хімічну стійкість, а також пористість в межах $80\text{—}85 \%$ [7]. Вони характеризуються асиметричністю пористої структури по перерізу мембрани. В зв'язку з цим на процес КМД впливає орієнтація мембрани по відношенню до камери концентрування. Оптимальним вважається [8], коли активний шар розміщений в бік гарячої камери, тому в усіх експериментах ми дотримувались такого положення мембрани. Нами встановлено, що селективність мембран МФФК-3 по хлориду натрію (NaCl) в процесі КМД більше $99,7 \%$ [9].

1.1 Підготовка розчинів перед КМД.

1.1.1 Модельні розчини лактози готували шляхом розбавлення кристалічної харчової лактози у дистильованій воді з температурою $323 \pm 5 \text{ К}$.

1.1.2 Молочну сироватку, отриману на промисловому підприємстві при виробництві сиру кисломолочного, спочатку очищали від залишків молочного жиру та казеїнового пилу мікрофільтрацією. Для цього використовували циркуляційну установку з фільтрувальним елементом (BCCF, Aquafilter) патронного типу і діаметром пор 5 мкм . Циркуляція молочної сироватки по замкнутому контуру дозволяла формувати на поверхні фільтрувального елемента динамічну мембрану та затримувати зазначені компоненти. Сироватку відбирали після $20\text{—}25$ циклів. Далі фільтрат пастеризували, нагріваючи до $345 \pm 2 \text{ К}$ з витриманням протягом $15\text{—}20 \text{ с}$ та наступним різким охолодженням до температури $288\text{—}293 \text{ К}$. Сироваткові білки відділялись за допомогою типової ультрафільтраційної циркуляційної установки з плоскими мембранами УПМ-50 («Владіпор», Росія) круглої форми загальною площею $2,35 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$.

В зв'язку з тим, що ультрафільтраційні мембрани не затримують близько 5% наявних у молочній сироватці білкових сполук, останні в процесі контактної мембранної дистиляції під дією температури денатурують та осідають на поверхні мембран, що знижує ефективність процесу розділення. Тому, для відділення залишків білкових сполук, фільтрат, отриманий на

стадії ультрафільтрації нагрівали до температури 333 К, витримували 20 хв та фільтрували через фільтрувальний папір.

1.2 *Лабораторна установка для проведення досліджень* складалась з двох циркуляційних контурів: «гарячого» та «холодного». Її схема та принцип дії детально описані у роботі [9]. В залежності від мети експерименту «гарячий» розчин подавали у верхню або у нижню камеру мембранної комірки, яку розташовували у різних положеннях відносно поля гравітаційних сил (встановлювали горизонтально чи вертикально). Об'ємна швидкість розчинів складала 0,025 дм³/с. В даній роботі використовували два типи мембранних комірок: круглої та прямокутної форми. Кругла використовувалась при розділенні модельних розчинів лактози, а прямокутна — при розділенні ультрафільтратів молочної сироватки.

2. *Результати та їх обговорення.* Відомо, що поверхнево-активні речовини, до яких відносяться білкові сполуки та молочний жир, сприяють гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран, що призводить до проникнення рідкої фази у пори і припинення процесу КМД. Тому перед КМД зазначені сполуки відділялись описаним у розділі 1.1.2 способом. На першому етапі, використовуючи модельні розчини лактози визначили питому продуктивність мембран МФФК-3 в залежності від вмісту сухих речовин (рис. 1). Поступове зниження продуктивності J , що розраховується за формулою 1, пов'язане зі зниженням активності a^w води при зростанні концентрації лактози.

$$J = C_m F (p_1 a^w - p_2 a^w) \quad (1)$$

де p_1 , p_2 — парціальний тиск чистої води при температурі T_1 та T_2 відповідно, Па; C_m — коефіцієнт паропроникності мембрани, кг·м⁻²·с⁻¹·Па⁻¹; F — площа мембрани, м²; a^w — активність води у відповідному розчині.

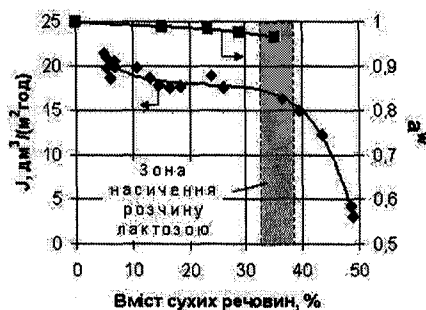


Рис. 1. Залежність питомої продуктивності J мембрани МФФК-3 та активності a^w води [10] від вмісту сухих речовин при КМД модельних розчинів лактози. $T_1 = 330 \pm 2$ К, $T_2 = 298$ К, об'ємна швидкість 56 дм³/год.

Активність води визначається за відомою формулою 2. Експериментальні значення a^w для водних розчинів лактози отримано в роботі [10] (рис. 1).

$$a^w = \frac{p^w}{p} \quad (2)$$

де p^w , p — парціальний тиск концентрованого розчину та чистої води відповідно, Па.

Різке зниження питомої продуктивності J спостерігається при досягненні вмісту сухих речовин 35 % і пояснюється початком кристалізації лактози.

Питома продуктивність J в межах сухих речовин 5—35 % зменшується швидше, ніж активність a^w води, що, очевидно, пов'язано з концентраційною поляризацією [11] та зміною теплофізичних властивостей розчину.

Для реальних розчинів наявність мінеральних речовин, органічних кислот тощо, збільшує розчинність лактози, тому за промислових умов, після відділення основної частини нецукрів (білкові сполуки, молочний жир, частина мінеральних речовин), розчини згущують до вмісту сухих речовин 50—60 % (в залежності від чистоти розчину).

Відомо, що при контактній мембранній дистиляції на швидкість масопередачі та питому продуктивність мембрани впливає її розміщення у полі гравітаційних сил (вертикальне, горизонтальне) [8, 12]. Найкращі умови створюються, коли напрямок природної конвекції співпадає з напрямком тепломасопередачі, тобто за розміщення «гарячої» камери під горизонтально розташованою мембраною. У роботі [8] за результатами експериментальних досліджень зроблено висновок, що питома продуктивність мембрани МФФК-3 (по дистильованій воді) при її вертикальному розміщенні має проміжне значення між максимальною (горизонтальне розміщення, гаряча камера знизу) та мінімальною (горизонтальне розміщення, гаряча камера зверху) питомою продуктивністю. При створенні промислових установок плоско-паралельного типу, необхідно враховувати вищезазначене. Адже за даними роботи [8] при горизонтальному розташуванні мембран 50 % їх робочої площі будуть мати найбільшу питому продуктивність, а інші 50 % відповідно найменшу.

Як бачимо з рис. 2, питома продуктивність мембрани МФФК-3 при вертикальному та горизонтальному (коли гаряча камера зверху) розміщенні співпадають. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що мембранно-дистиляційні установки з горизонтальним розміщенням мембран (за умов використання мембран МФФК-3) матимуть більшу продуктивність. Тому наступні експерименти проводились при горизонтальному розміщенні мембрани.



Рис. 2. Зміна питомої продуктивності мембрани МФФК-3 в залежності від вмісту сухих речовин ультрафільтрату молочної сироватки при КМД: 1 — горизонтальне розміщення мембранної комірки, «гаряча» камера знизу, 2 — горизонтальне розміщення мембранної комірки, «гаряча» камера зверху, 3 — вертикальне розміщення мембранної комірки. $T_1=333\text{ К}$, $T_2=298\text{ К}$.

Як видно з рис. 3, на початку процесу розділення, коли вміст сухих речовин у молочній сироватці (після відділення білкових сполук ультрафільтрацією) приблизно 5 %, питома продуктивність в середньому на 12 % вище, якщо «гаряча» камера знаходиться під мембраною, а не над нею. Проте ця розбіжність зменшується пропорційно збільшенню масової частки сухих речовин, що, очевидно, пов'язано із підвищенням в'язкості розчину. Останнє явище уповільнює перенесення речовини природною конвекцією у об'ємі робочої камери [13] і тому при досягненні у молочній сироватці 35—40 % сухих речовин положення «гарячої» камери відносно мембрани практично не впливає на питому продуктивність.

Для пояснення експериментально встановленого факту було розраховане значення $Gr \cdot Pr$ (формула 4), значення якого представлені в таблиці. Відомо [13], що критичне значення $Gr \cdot Pr_{кр}$ знаходиться в межах $7 \cdot 10^5$, перевищення якого вимагає враховувати природну конвекцію, а режим руху в такому випадку не є ламінарним.

$$Gr \cdot Pr = \frac{g \beta_1 \Delta T d_e^3 \rho_1 C_1}{\nu_1 \lambda_1} \quad (3)$$

де Gr — критерій Грасгофа; Pr — критерій Прандтля; g — прискорення земного тяжіння, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$; β — коефіцієнт термічного розширення, К^{-1} ; d_e — еквівалентний діаметр, м ; ρ_1 — густина, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; C_1 — теплоємність, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; ν — кінематична в'язкість, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; λ — теплопровідність,

$\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $\Delta T = |T_m - T_1|$ (індекс m та 1 — відповідає температурі мембрани та «гарячого» розчину відповідно), $T_m = 0,5(T_1 + T_2)$. Фізичні властивості у виразі $\text{Gr}\cdot\text{Pr}$ вибирали при температурі $T = 0,5(T_m + T_1)$. Кінематична в'язкість та густина розраховувалась за формулою 4 та 5 [10], коефіцієнт теплопровідності λ_1 та теплоємності C_1 за даними робіт [14, 15]; при розрахунках приймалися $\lambda_1 = 0,664 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $C_1 = 3740 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, у зв'язку з відсутністю даних щодо значення коефіцієнта термічного розширення в для нашого розчину, його значення було взяте, як для чистої води [13] і дорівнювало $\beta_1 = 4,49\cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Формули 4 та 5 були отримані при дослідженні модельних розчинів лактози [10], тому що властивості ультрафільтрату молочної сироватки ще не вивчено в достатній мірі.



Рис. 3. Зміна питомої продуктивності мембран МФФК-3 в залежності від вмісту сухих речовин ультрафільтрату молочної сироватки при КМД за горизонтального розміщення мембранної комірки: 1 — «гаряча» камера знизу; 2 — «гаряча» камера зверху, $T_1=333 \text{ К}$, $T_2=298 \text{ К}$; 3 — «гаряча» камера знизу, $T_1=348 \text{ К}$, $T_2=313 \text{ К}$; 4 — «гаряча» камера знизу, $T_1=348 \text{ К}$, $T_2=298 \text{ К}$.

$$\nu = \frac{4,674 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(237,9 \cdot \frac{c}{T_1 - 198,25}\right)}{T_1 - 244,76} \quad (4)$$

$$\rho = 1094,9 + 350,1 \cdot c - 276,8 \cdot c^2 + 154,4 \cdot c^3 - 0,305 \cdot T \quad (5)$$

де c — концентрація лактози, $\text{кг}\cdot\text{кгH}_2\text{O}^{-1}$; T — температура, К .

Залежність $\text{Gr}\cdot\text{Pr}$ від концентрації лактози при $T_1=333 \text{ К}$, $T_2=298 \text{ К}$

c , %	$\nu \cdot 10^7$, $\text{м}^2\text{с}^{-1}$	ρ , кг м^{-3}	Pr	$\text{Gr} \cdot 10^{-4}$	$\text{Gr} \cdot \text{Pr} \cdot 10^{-4}$
5	6,50	1011	3,70	1,927	7,131
10	7,25	1029	4,20	1,548	6,504
15	8,20	1047	4,84	1,211	5,855
20	9,43	1066	5,66	0,9157	5,183
25	11,03	1085	6,74	0,6693	4,51
30	13,22	1105	8,23	0,4658	3,831
35	16,24	1126	10,29	0,3086	3,177

Незважаючи на те, що $\text{Gr}\cdot\text{Pr} < 7 \cdot 10^5$ (табл.) очевидно, що природна конвекція впливає на тепло- та масоперенесення, особливо при початковому вмісті сухих речовин. Адже, як видно з таблиці, значення $\text{Gr}\cdot\text{Pr}$ при вмісті сухих речовин 5 % у 2,25 рази більше, ніж при 35 %. Причиною такого явища є збільшення в'язкості розчину у 2,5 рази при зростанні частки розчинених речовин.

Якщо порівняти рушійну силу, а саме різницю тисків пари при однаковій різниці температур, але різній середній температурі, то отримаємо наступне: при $\Delta T = 35 \text{ К}$, $\Delta p = 16390 \text{ Па}$, якщо $T_1 = 333 \text{ К}$, $T_2 = 298 \text{ К}$; $\Delta p = 30500 \text{ Па}$, якщо $T_1 = 348 \text{ К}$, $T_2 = 313 \text{ К}$. Це пояснює різну питому продуктивність за умови однакового значення ΔT (лінія 1 та 3 рис. 3). Збільшення перепаду температур призводить до збільшення температурної поляризації та теплових втрат.

ПРОЦЕСИ ТА ОБЛАДНАННЯ

Наприклад, при $\Delta T = 50$ К ($T_1 = 348$ К, $T_2 = 298$ К) та $\Delta T = 35$ К ($T_1 = 348$ К, $T_2 = 313$ К) уявна (тобто розрахована по ΔT на вході в камеру, а не по ΔT на поверхні протилежних сторін мембрани) рушійна сила відрізняється на 12,3 %, однак питома продуктивність зростає лише на 8,5 % (рис. 3).

При наближенні вмісту сухих речовин до межі розчинності лактози теплова поляризація може призвести до початку процесу її кристалізації. Однак, лінійна залежність питомої продуктивності (рис. 3) вказує на відсутність цього негативного явища.

Висновки. Експериментально встановлено, що за допомогою КМД можна сконцентрувати ультрафільтрат молочної сироватки до вмісту сухих речовин 50—58 %, що дозволяє рекомендувати зазначений процес у технологіях виробництва лактози. Показано, що мембранно-дистиляційні установки, в яких використовуються мембрани марки МФФК-3, мають більшу продуктивність за умови горизонтального розміщення мембран.

Подяки. Представлена робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України, номер державної реєстрації №0108U011256.

ЛІТЕРАТУРА

1. Храмцов А.Г. Молочный сахар / А. Г. Храмцов. — М.: Пищ. пром-ть, 1972. — 192 с.
2. Обладнання підприємств переробної та харчової промисловості / [Мирончук В.Г., Гулий І.С., Пушанко М.М. та ін.]; під ред. В.Г. Мирончука. — [2-е вид.]. — Вінниця: Нова книга, 2007. — 648 с.
3. El-Bourawi M.S. A framework for better understanding membrane distillation separation process (Review) / M. S. El-Bourawi, Z.Ding, R.Ma, M. Khayet // J.Membr.Sci. — 2006. — V. 285. — P. 4—29.
4. Chlubek N. Concentration of dairy wastes by membrane distillation / N. Chlubek, M. Tomaszewska // Environ. Prot. Eng. — 1987. — № 1. — V. 13. — P. 17-23.
5. Christensen K. Using direct contact membrane distillation for whey protein concentration / K. Christensen, R. Andresen, I. Tandskov // Desalination. — 2006. — V. 200. — P. 523—525.
6. 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.
7. Мембраны. Фильтрующие элементы. Мембранные технологии ЗАО НТЦ Владипор: каталог. — Владимир, 2005. — 22 с.
8. Гунько С.М. Комплексна мембранна технологія концентрування яблучного соку: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.18 «Мембрани і мембранні технології». / С.М. Гунько. — Ялта, 2001.
9. 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.
10. Полянский К.К. Кристаллизация лактозы в производстве молочных продуктов: дис. ... доктора техн. наук: 05.18.04 / Полянский Константин Константинович. — Воронеж, 1981. — 331 с.
11. Енциклопедія мембран: в 2 т. / [упоряд. М.Т. Брик]. — К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005. — Т.1. — 2005. — 658 с.
12. Брык М.Т. Мембранная дистилляция / М.Т. Брык, Р.Р. Нигматулин // Успехи химии. — 1994. — Т. 63. — № 12. — С. 1114—1129.
13. Теплофизический справочник: в 2 т. / [Под общ. ред. В.Н. Юрнева, П.Д. Лебедева.]. — М., «Энергия», 1976.—Т.2. — 1976. — 896 с.
14. Бывальцев Ю.А. Теплопроводность водных растворов лактозы / Ю.А. Бывальцев, Б.Г. Перлыгин, К.К. Полянский // Изв. вузов. Пищ. технология. — 1974. — № 1. — С. 70—72.
15. Бывальцев Ю.А. Теплоемкость водных растворов лактозы / Ю.А. Бывальцев, Б.Г. Перлыгин, К.К. Полянский // Изв. вузов. Пищ. технология. — 1974. — № 4. — С. 159—161.

Одержана редколлегією 21.02.2011 р.