

Классический и биполярный электродиализ в инновационных технологиях переработки творожной сыворотки*

Д-р техн. наук **И.А.ЕВДОКИМОВ¹**,
Л.И.ТОЛМАЧЕВ², **А.Д.БОНДАРЧУК²**,
В.А.КРАВЦОВ¹, **Б.А.ДАРЖАНИЯ¹**
¹Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь
² «Мембранинес Технологиос ЛТ», Литва

В последние десятилетия в инновационных мембранных технологиях эффективность процесса, ресурсо- и энергосбережение играют главенствующую роль при выборе оборудования, в том числе для электродиализа. В настоящее время с этой целью используются многокамерные плоскорамные модули, включающие один или несколько мембранных пакетов с ионообменными мембранами. Промежутки между мембранами обеспечиваются прокладками различной конструкции, чаще всего лабиринтно-сетчатыми. Прокладки выполняют также роль турбулизаторов потока для улучшения гидродинамики движения растворов в мембранном модуле, а также исключения отложений на мембранах и снижения концентрационной поляризации. Широкое применение метода электродиализа в различных областях промышленности, в том числе молочной отрасли, заставляет производителей мембранного оборудования искать пути совершенствования процесса по различным направлениям: улучшение гидродинамики процесса; создание новых типов прокладок; применение высокоселективных мембран; сокращение эксплуатационных расходов на обслуживание установок и др.

Анализ априорной информации и результаты собственных исследований позволили выделить наиболее перспективные пути совершенствования электромембранной техники и технологии.

Комплексный подход. Производство основного продукта должно сопровождаться использованием попутных

полезных и коммерчески ценных продуктов, например кислот (молочной), солей (фосфатов, хлоридов), образующихся в процессе электродиализа, с одновременным возвратом в технологический цикл максимально возможного объема потребляемой воды. Это в конечном итоге позволит снизить количество образующихся солевых концентратов и сточных вод, что значительно повысит экологичность производства.

Совершенствование процесса классического электродиализа. Известно, что повышение температуры при осуществлении деминерализации для некоторых растворов уменьшает вязкость и приводит к повышению эффективности процесса. Целесообразной представляется переработка более концентрированных растворов сыворотки (пермеата), что позволит уменьшить энергопотребление на перекачивание рабочих растворов, сократить время переработки и расходы на транспортировку конечного продукта.

Применение биполярного электродиализа. Возможность безреагентного раскисления кислой сыворотки (без добавления щелочи в продукт) дает дополнительную возможность повышения не только качества, но и безопасности конечного продукта для потребителя. Помимо отказа от применения дополнительных химических реагентов возникает возможность одновременно получать моющие (регенерационные) растворы для СІР-мойки.

Специалисты компании «Мембранинес Технологиос ЛТ» [1] большое внимание уделяют вопросам развития и инновационного применения метода электродиализа и технологий на его основе в различных отраслях. Разработка, изготовление и внедрение новых, специализированных видов электродиализного оборудования являются приоритетными направлениями компании [2, 3]. В отрасли 20-летний опыт производства и внедрения собственных электродиализных установок, практическая апробация на различных видах

сыворотки в рамках сотрудничества с Международной научно-исследовательской лабораторией электро- и баромембранных технологий СКФУ позволили предложить к промышленной реализации несколько инновационных технологических решений.

Во-первых, это **безреагентная технология переработки кислой сыворотки** с созданием электродиализной установки, в основе которой лежит комбинация классического и биполярного электродиализа. Отличительные особенности технологии:

- деминерализация и коррекция pH кислой сыворотки происходят непосредственно в процессе переработки без использования реагентов;
- переработка осуществляется в проточном (однопроходном) режиме с минимальным временем нахождения сыворотки в установке, что снижает риски изменения состава и микробиологических показателей продукта;
- процесс переработки кислой сыворотки проводится при низких значениях pH, что сокращает потери белка, исключает его выпадение в виде отложений на мембранах и, соответственно, увеличивает период работы установки, срок эксплуатации мембран и оборудования;
- требуемые для СІР-мойки реагенты могут производиться в этой же электродиализной установке из соли и обессоленной воды;
- объемы образующихся концентратов, подлежащих утилизации, значительно снижаются;
- образующийся в процессе переработки кислый концентрат представляет собой раствор молочной кислоты, который может использоваться для получения попутного продукта.

Вторая технология основана на **классическом электродиализе с комбинированным аппаратным модулем**, имеющим двух- и трехтрактные сборки мембранных пакетов с использованием ионообменных гетеро- или гомогенных мембран. При такой мембранной схеме переработка сыворотки происходит, как

*Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, договор МОН 03.G25.31.0241.

и в первой технологии, в проточном режиме. Процесс корректировки pH кислой сыворотки осуществляется с использованием реагентов, однако без непосредственного добавления щелочи в продукт, обессоливание большую часть времени ведется при низких значениях pH, и объем образующихся концентратов, подлежащих утилизации, значительно снижается.

Наиболее проблемными растворами с точки зрения электродиализного обессоливания являются концентраты сывороточных белков. В основе третьей разработанной технологии лежит **классический электродиализ с электромембранными аппаратами специальной конструкции**. Их отличительной особенностью является переработка раствора с концентрацией сухих веществ 40 %, при повышенных температурах рабочих растворов 50–55 °С в проточном режиме, т.е. с минимальным временем нахождения продукта в тракте. Следует учитывать, что кроме этого электромембранные аппараты в технологической схеме могут устанавливаться последовательно в три ступени, без использования промежуточных емкостей и дополнительных насосов (фото 1, 2).

Производство подавляющего большинства сывороточных продуктов предполагает использование в качестве сырья подсырной сыворотки. Получаемые в больших объемах виды кислой сыворотки (творожная, казеиновая) из-за неудовлетворительных органолептических и физико-химических показателей мало пригодны для производства ряда продуктов, в частности сухой сыворотки, концентратов сывороточных белков, лактозы (молочного сахара) и др. По нашему мнению, для кондиционирования кислых видов сыворотки наиболее приемлем метод электродиализа.

В России до 50 % общих ресурсов молочной сыворотки приходится на творожную сыворотку. Рассматривая ее состав и свойства, следует отметить, что наибольшую долю в сухом веществе занимает лактоза (около 70 %), которая частично сбраживается с образованием молочной кислоты, что отражается на кислотности сыворотки и образовании глюкозы (0,7–1,6 %). Достоинства творожной сыворотки заключаются в повышенном содержании белковых азотистых соединений (0,7–1,1 %), истинное количество которых зависит от способа осаждения белков при производстве творога. Содержание аминокислот и



Фото 1. Промышленная трехпакетная электродиализная установка



Фото 2. Промышленная электродиализная установка проточного типа

незаменимых свободных аминокислот (в основном за счет валина, фенилаланина, лейцина, изолейцина), соответственно, в 3,5 и 7 раз выше, чем в подсырной сыворотке.

Трудности с переработкой творожной сыворотки связаны с повышенной кислотностью и специфическим минеральным составом, так как в нее переходят практически все соли и микроэлементы, входящие в состав молока, вносимые в процессе технологической обработки и переходящие с поверхности оборудования. Из органических кислот в творожной сыворотке обнаружены молочная, лимонная, уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная и др. Например, в творожной сыворотке в 4,2 раза больше уксусной кислоты, чем в подсырной. Содержание летучих жирных кислот в ней также выше, чем в подсырной, что объясняется гидролизом жира в про-

цессе образования творожного сгустка. Химический состав творожной сыворотки делает ее перспективным сырьем для производства ингредиентов и пищевых продуктов.

Производство пищевой и фармацевтической лактозы стабильного качества напрямую зависит от состава и свойств исходного сырья. Для организации высокотехнологичного производства лактозы нами предлагается организовать в Ставропольском крае централизованный сбор различных видов лактозосодержащего сырья (сыворотка, пермеат), которое необходимо будет стандартизировать по содержанию основных показателей – массовой доле лактозы, белковых, минеральных и красящих веществ. Наибольшую проблему при производстве лактозы может создать переработка кислой сыворотки, в частности творожной.

Как было отмечено ранее, в силу повышенной кислотности и высокого содержания минеральных веществ творожная сыворотка нуждается в дополнительной обработке, в первую очередь необходимы частичная деминерализация и регуляция кислотности (раскисление). В настоящее время на молочных предприятиях раскисление осуществляется добавлением щелочного реагента. Несмотря на кажущуюся простоту и дешевизну этого метода раскисления, внесение щелочного реагента отрицательно влияет на состав и свойства получаемых продуктов, например, изменяя соотношение ионов Na:K, и на эффективность обессоливания, увеличивая энергозатраты на электродиализную обработку.

В качестве альтернативы щелочному раскислению творожной сыворотки может выступить электродиализ с биполярными ионообменными мембранами. Теоретические аспекты применения биполярных мембран заключаются в следующем:

- высокая скорость диссоциации молекул воды в месте контакта катионообменного и анионообменного слоев при прохождении через мембраны электрического тока, в результате чего они являются источниками ионов H^+ и OH^- ;
- наличие двух противоположно заряженных слоев в биполярной мембране препятствует активной миграции через нее как анионов, так и катионов вследствие кулоновского отталкивания ионов раствора и ионогенных групп, локализованных в мембране;

● при создании электрического поля, действующего на разделенный мембраной раствор электролита, ионный ток через биполярную мембрану невозможен вследствие двойного доннановского исключения разноименно заряженных слоев мембраны, и на границе анионообменного и катионообменного слоев молекулы воды диссоциируют, создавая с катионитной стороны протоны, а с анионитной – гидроксил-анионы, которые и обеспечивают электрический ток «через» мембрану.

Если при укладке пакета мембран в электродиализной установке использовать униполярные мембраны наряду с биполярными, можно добиться защелачивания или раскисления поступающего раствора. При этом либо протоны, либо гидроксил-анионы попадают в поток концентрата и задерживаются в нем [4].

В последние годы электродиализ с биполярными мембранами применяется для получения деионизированной и сверхчистой воды, получения и глубокой очистки органических и неорганических веществ в химической и биохимической промышленности, для получения органических и неорганических кислот и оснований из соответствующих солей, в пищевой промышленности – для выделения органических кислот из растворов, образующихся при ферментативных процессах, коррекции pH фруктовых соков, технологических растворов химической промышленности [5]. При биполярном электродиализе риск и, соответственно, образование органического (белкового) отложения на поверхности мембран проявляются в большей степени из-за коррекции pH потоков. Например, это отмечено в процессе электроацидификации, в основе которого лежит свойство биполярных мембран вызывать диссоциацию молекул воды на границе раздела слоев ионообменного материала: ионы OH^- поступают в поток солевого раствора (концентрата), а ионы H^+ мигрируют в поток обезжиренного молока (при получении казеина) [6]. Поскольку применение раскисляющего реагента при обработке кислой сыворотки не требуется, метод раскисления с использованием биполярных мембран представляется перспективным с точки зрения экологической и экономической составляющих молочного производства.

В отличие от других промышленных растворов (минеральных солей, химических стоков, соков), творожная сыво-

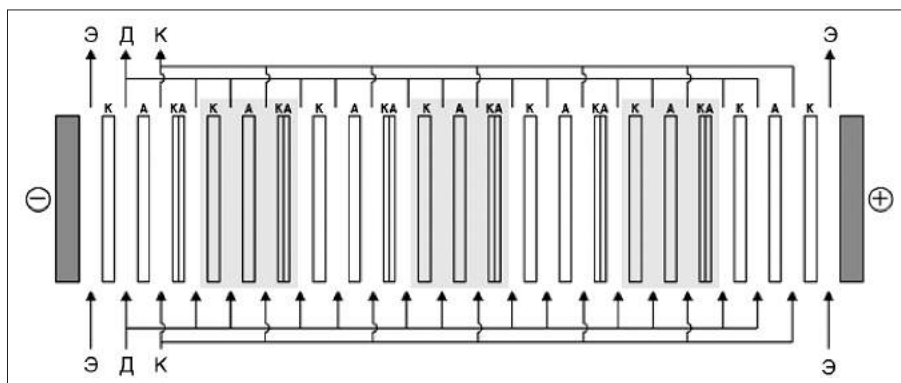


Рис. 1. Схема конфигурации мембранного модуля для раскисления и деминерализации творожной сыворотки.

Потоки: Э – электродный раствор; Д – дилуат; К – концентрат.

Мембраны: К – катионообменная; А – анионообменная; КА – биполярная

ротка характеризуется достаточно высокой буферной емкостью, что осложняет процесс ее нейтрализации [7]. Чтобы упростить раскисление, надо сначала проводить процесс деминерализации, когда буферная емкость снижается из-за частичного удаления ионов из сыворотки. Поскольку деминерализация является одним из этапов подготовки сыворотки к дальнейшей переработке, расходы реагента (в случае традиционного раскисления) или электроэнергии (при биполярном электродиализе) могут быть значительно сокращены.

Существующий опыт применения комплексной электродиализной обработки в пилотных и промышленных условиях на различных растворах показал перспективность этого направления. Нами изучены процессы комплексной безреагентной обработки творожной сыворотки, включающей электродиализное обессоливание и раскисление с применением классического и биполярного электродиализа [8].

В первой серии экспериментов в качестве сырья использовалась обезжиренная творожная (около 6 % СВ) и концентрированная (около 20 % СВ) сыворотка (молкомбинат «Ставропольский»). В пилотной электродиализной установке при раскислении сыворотки и деминерализации использовали классическую конфигурацию модуля с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами (рис. 1).

Установлено, что скорость изменения pH натуральной и концентрированной творожной сыворотки в процессе комплексной электродиализной обработки значительно различается (рис. 2). Следует отметить, что скорость деминерализации на этапе раскисления

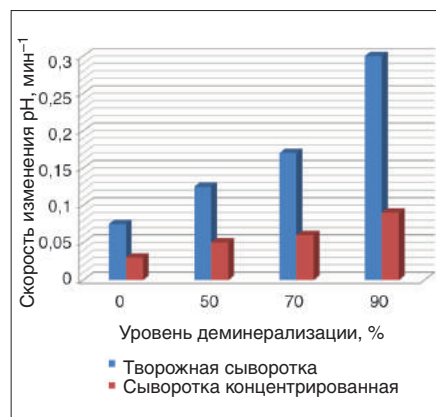


Рис. 2. Скорость изменения pH натуральной и концентрированной творожной сыворотки в процессе комплексной электродиализной обработки

практически постоянна и одинакова для натуральной и концентрированной сыворотки. Это объясняется тем, что из-за высокой буферной емкости концентрированная сыворотка показывает низкую скорость раскисления по сравнению с натуральной творожной сывороткой. Безусловно, увеличение продолжительности процесса электродиализной обработки из-за низкой скорости раскисления влечет за собой увеличение затрат электроэнергии. Однако при сравнении двух видов сырья необходимо учитывать разницу в содержании сухих веществ. Осаждение белка при биполярном электродиализе предположительно происходит в результате неэлектростатических взаимодействий между молекулами белка и белковыми частицами. По-видимому, формирование мембранного загрязнения происходит в сильнощелочной среде, в то время как изоэлектрические точки основных сывороточных белков, т.е. β -лактоглобулина и α -лактальбуми-

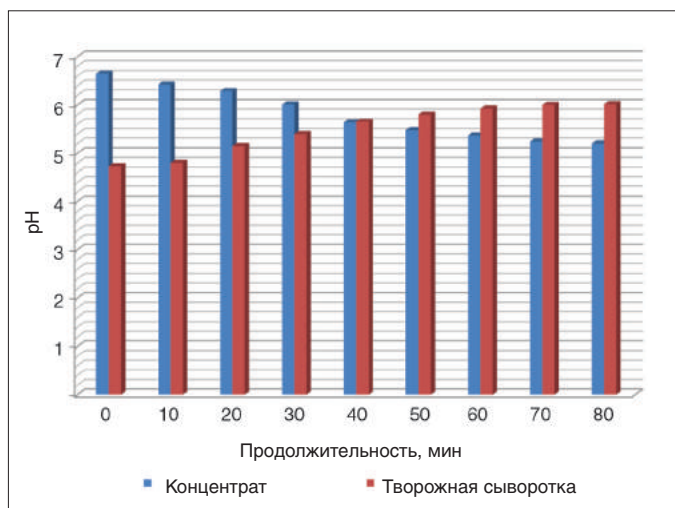


Рис. 3. Динамика изменения pH концентрированной творожной сыворотки и солевого концентрата в процессе комплексной электродиализной обработки

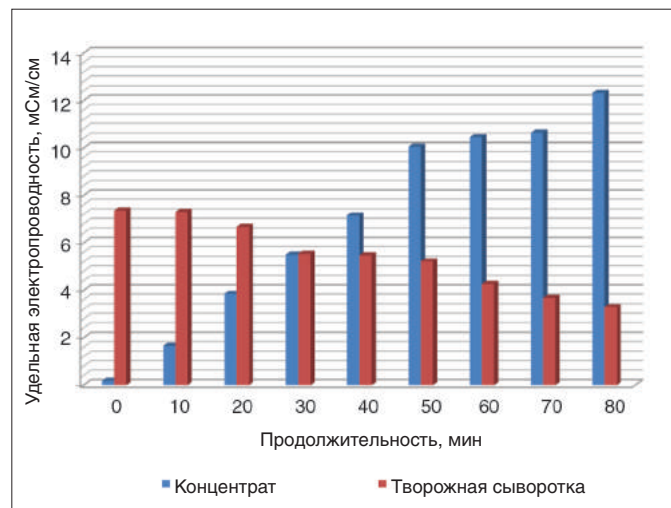


Рис. 4. Динамика изменения удельной электропроводности концентрированной творожной сыворотки и солевого концентрата в процессе комплексной электродиализной обработки

на, соответственно, 5,1 и 4,4 ед. pH. Второе значение достаточно близко к pH творожной сыворотки. Тот факт, что осаждение происходит в основном на поверхности биполярной мембраны, позволяет предположить, что особые условия в этой области оказывают важное влияние на формирование загрязнения.

Учитывая опыт пилотных испытаний на производственной базе «Мембранинес Технологиос ЛТ» и непосредственно на зарубежных предприятиях (Беларусь, Литва, Польша, Чехия, Нидерланды), вторую серию экспериментов проводили на электродиализной проточной установке. Использовался горизонтальный тип аппарата с противотоком диалюата и концентрата, с двухтактным вариантом сборки. В отличие от первой серии экспериментов для проточной установки использовали только концентрированную творожную сыворотку (Минский молзавод № 1). В процессе комплексной электродиализной обработки изучались процессы раскисления и деминерализации концентрированной сыворотки и контролировались два параметра: активная кислотность pH и удельная электропроводность.

Результаты исследований показали, что с течением времени (80 мин) происходит раскисление концентрированной творожной сыворотки за счет биполярного электродиализа, при этом возрастает pH концентрата (рис. 3). В тот же промежуток времени одновременно наблюдается и обессоливание продукта, что характеризуется снижением удельной электропроводности концентрированной творожной сыворотки (рис. 4).

Особенностями электродиализных проточных установок, применяемых нами во второй серии экспериментов, являются низкие перепады в сравнении с классическим электродиализом. Это обеспечивается за счет соблюдения нескольких условий в течение всего технологического процесса электродиализа: незначительного давления в потоке как продукта ($P=0,08$ бар), так и концентрата ($P=0,05$ бар); обеспечения постоянного расхода продукта (80 л/ч) на протяжении всего процесса электродиализной обработки; стабильной температуры продукта 19,5–21,0 °C и концентрата 19,2–21,0 °C.

Следует отметить, что как и в классическом электродиализе в процессе электродиализной обработки концентрированной творожной сыворотки в проточной установке понижалось содержание сухих веществ с одинаковой скоростью, например, в трех различных образцах, соответственно, от 23,5 до 21,0 %, от 26,0 до 23,5 %, от 25,3 до 23,0 %.

Таким образом, разработанные и апробированные инновационные технические решения на основе электромембранных технологий, базирующихся на принципах классического и биполярного электродиализа, можно эффективно применять в процессах деминерализации и корректировки pH молочной сыворотки с меньшим потреблением электроэнергии, получением чистой воды, реагентов для мойки (кислот, щелочей) и одновременным снижением объемов сбрасываемых сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. www.milt.lt.
2. Chichirova, N. D. Electromembrane Recycling of Highly Mineralized Alkaline Blowdown Water from Evaporative Water Treatment Plants at Thermal Power Stations / N. D. Chichirova [et al.] // *Thermal Engineering*. Vol. 63. № 14. 2016. P. 1045–1049.
3. Чичирова, Н.Д. Электромембранная утилизация высокоминерализованных щелочных продувочных вод испарительной водоподготовительной установки тепловых электрических станций / Н.Д. Чичирова [и др.] // *Надежность и безопасность энергетики*. 2015. № 4. (31). С. 41–45.
4. Bazinet, L. Bipolar-membrane electro dialysis: Applications of electro dialysis in the food industry / L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel // *Trends Food Sci. Technol.* 1998. Vol. 9. № 3. P. 107–113.
5. Zabolotskii, V. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electro dialysis / V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov // *Desalination. Elsevier B.V.* 2014. Vol. 342. P. 183–203.
6. Chen, G.Q. Removal of lactic acid from acid whey using electro dialysis / G.Q. Chen [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* 2016. Vol. 158. P. 230–237.
7. Донских, А.Н. Технология творожной сыворотки: предпосылки к разработке / А.Н. Донских [и др.] // *Вестник СевКавГТУ*. 2010. № 2 (23). С. 60–62.
8. Kravtsov, V.A. Investigation of acid whey processing by bipolar electro dialysis / V.A. Kravtsov [et al.] // *Ion transport in organic and inorganic membranes*. – Krasnodar: KubSU, 2016. P. 161–162.

