БИОЛОГИЯ, БИОТЕХНОЛОГИИ И МЕДИЦИНА

УДК 664.001.5

**Бабенышев Сергей Петрович, Егоров Олег Иванович,
Шрамко Мария Ивановна, Евдокимов Иван Алексеевич,
Лодыгин Алексей Дмитриевич**

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ БАРОМЕМБРАННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МОЛОЧНЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

При баромембранном разделении жидких высокомолекулярных полидисперсных систем, в первую очередь, возникают проблемы с математическим описанием характера поведения частиц белковой природы. Представление селективного слоя в виде многослойных отложений на поверхности мембраны позволяет представить движение частицы дисперсной фазы через мембрану как многостадийный последовательный переход через каждый слой. Это дает возможность при разработке математической модели процесса применить метод графического анализа, принимая условия баромембранного разделения как фильтрование с образованием осадка.

Ключевые слова: полидисперсные системы, молочная сыворотка, баромембранное фракционирование, концентрирование, селективный слой.

**Babenyshev Sergey P., Egorov Oleg I., Shramko Maria I.,
Evdokimov Ivan A., Lodygin Alexey D.**

MATHEMATICAL FORECASTING OF BAROMEMBRANE FRACTIONATION AND CONCENTRATION OF DAIRY POLYDISPERSE SYSTEMS

When baromembrane division of liquid high-molecular polydisperse systems, first of all, there are problems with mathematical description of behavior character of particles of protein nature . Representation of the selective layer in a multilayer deposit on the surface of the membrane can imagine the motion of the particles of the dispersed phase through the membrane as sequential serial transition through each layer. It gives the possibility to use the method of graphic analysis, taking the conditions of baromembrane separation as filtration with sediment formation.

Key words: polydisperse systems, whey, baromembrane fractionation, concentration, selective layer.

Методы мембранного фракционирования и концентрирования находят широкое применение при обработке вторичного молочного сырья. При практическом применении в молочной промышленности проектировщикам и изготовителям мембранных установок приходится сталкиваться с определением поверхности мембранного разделения и своевременной регенерацией мембран, от которых напрямую зависит производительность и стоимость оборудования. Это особенно актуально для многочисленных российских молочных предприятий и стран СНГ, на которых используются различные технологии получения традиционного продукта – творога.

При рассмотрении теоретических предпосылок баромембранного разделения жидких высокомолекулярных полидисперсных систем (обезжиренного молока, молочной сыворотки), в первую очередь, возникают проблемы с математическим описанием процесса формирования белковых слоев на фильтрующей перегородке – мембране [1-3]. Поэтому целью статьи является теоретическое описание применения баромембранного процесса и создания математических моделей, позволяющих прогнозировать стабильную работу установки и своевременную регенерацию мембран в течение производственного цикла.

Известно, что глобулярная форма белковой макромолекулы при формировании адсорбционных слоев на мембранной поверхности может претерпевать структурные изменения, приводящие к ее частичной или полной денатурации. При этом скорость формирования слоя отложений на мембранной поверхности можно выразить в виде кинетических уравнений вида:

$$V_a = \tau_{\lim}^{-1} \quad (1)$$

$$\frac{dC_\tau}{d\tau} = K_1 C(C_\infty - C_\tau) \quad (2)$$

где V_a – скорость процесса адсорбции; $\tau^{-1}{}_{lim}$ – время формирования поверхностного слоя отложений; C_τ , C_∞ – поверхностная концентрация белковых частиц дисперсной фазы в момент времени τ и при $\tau \to \infty$; C – концентрация частиц дисперсной фазы в растворе (не зависит от времени).

Для описания сложной структуры слоя, формирующегося на мембране, чаще всего применяют диффузионно-кинетические модели адсорбции макромолекул на поверхности, например, гидрофобного материала:

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad 0 < x < \delta \quad (3)$$

$$\frac{dC_1}{d\tau} = \kappa_1 C\ (C_{\infty i} - C_i) - \kappa_2 \cdot C_i \quad (4)$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = \kappa_3 C\ \left(\kappa_4 C_{S1} - C_{S2}\right) - \kappa_5 C_2 \quad (5)$$

где $\boldsymbol{C_1}$ – концентрация частиц дисперсной фазы необратимо закрепляющихся на поверхности; $\boldsymbol{C_2}$ – концентрация частиц дисперсной фазы обратимо закрепляющихся на поверхности; $\boldsymbol{D}$ – коэффициент диффузии; x – общая толщина слоя отложений; δ – толщина диффузионного слоя; K_i, – кинетические константы процесса адсорбции ($i = 1…5$).

Представленные модели учитывают перенос макромолекул через диффузионный слой с последующим формированием необратимо и обратимо закрепленных слоев на поверхности. Кроме того, учитывается также и десорбция некоторой части этих макромолекул обратно в поток. При этом полагается, что адсорбция частиц дисперсной фазы на мембранной поверхности определяется как свойствами самой поверхности, так и свойствами осаждающихся на ней молекул. Скорость диффузии макромолекул в направлении к поверхности мембраны определяется уравнением:

$$V_\partial = \frac{D}{\delta} \quad (6)$$

где $\delta = \dfrac{\delta_n}{(\nu / D)^{1/3}}$ – толщина диффузионного слоя, $\delta_n = \dfrac{2,4r}{\sqrt{R_e}}$ – толщина пограничного слоя; в которых: ν – кинематическая вязкость; r – характеристический радиус поры; R_e – критерий Рейнольдса:

$$R_e = \frac{G \cdot r}{S \cdot \nu} \quad (7)$$

где G – расход разделяемой системы; S – площадь поперечного сечения поры.

Применительно к белковым растворам концентрация частиц дисперсной фазы на мембранной поверхности может быть найдена из следующей системы уравнений:

$$C_ч = C_{ч\infty}\left(1 - \varphi\left(\frac{\delta}{\sqrt{2D\tau}}\right) - \frac{\delta}{2\sqrt{\pi D}}\exp\left(-\kappa_6 C^0 \tau\right)\int_0^\tau \exp\left(\kappa_6 C^0\ \tau - \frac{\delta^2}{4D\tau}\right)\right)\frac{d\tau}{\sqrt{\tau^3}} \quad (8)$$

$$C_{бд} = \kappa_7 \exp\left(-\kappa_7 \tau\right)\int_0^\tau C\ (\xi)\exp\left(\kappa_7 \xi\right)d\xi \quad (9)$$

$$C_{нб} = C\ (\tau) - \kappa_7 \exp\left(-\kappa_7 \tau\right)\int_0^\tau C\ (\xi)\exp\left(\kappa_7 \xi\right)d\xi \quad (10)$$

где $\varphi\left(\dfrac{\delta}{\sqrt{2D\tau}}\right)$ – интеграл вероятности; C^0 – концентрация белка в зоне перемешивания; $C_{бд}$ – концентрация дезагрегированных молекул белка на мембранной поверхности; $C_{бн}$ – концентрация нативного белка на мембранной поверхности; ζ – изменяющаяся толщина прочно закрепленного слоя; K_6, K_7 – константы скорости адсорбции и денатурации соответственно.

В таком случае процесс формирования необратимо закрепленного слоя белковых отложений на мембранной поверхности можно условно разделить на три стадии: диффузия макромолекул в растворе, адсорбцию макромолекул на мембранной поверхности и структурные изменения макромолекул. При всех достоинствах такого математического описания сорбционно-диффузионных процессов при баромембранном разделении белковых растворов оно имеет и существенные ограничения. Основная трудность применения такого подхода для случая баромембранного разделения жидких полидисперсных систем заключается в том, что не учитывается движение разделяемого потока вдоль мембранной поверхности и перераспределение частиц дисперсной фазы в мембранном канале в направлении перпендикулярном оси этого потока.

Массоперенос частиц дисперсной фазы через мембрану для белковых растворов в общем виде описывается с помощью известных уравнений неравновесной термодинамики. Однако практическое их использование затруднительно, т. к. эта теория не дает объяснения самого механизма переноса. Поэтому для исследования процессов баромембранного массопереноса применяются две модели – диффузионная и ситовая. Диффузионная в большинстве случаев дает удовлетворительную сходимость в случае описания обратноосмотического разделения водных растворов низкомолекулярных веществ. Применительно к микрофильтрации и ультрафильтрации, как правило, используют модель молекулярно-ситового разделения. Такая модель подразумевает строгую связь селективности разделения с соотношением геометрических параметров частицы дисперсной фазы и самой поры, но при этом необходимо учитывать эффект образования примембранных граничных слоев воды с измененными структурными характеристиками:

$$K = \frac{D_ч}{D_n} = 0{,}17 \pm 0{,}03 \tag{11}$$

где $D_ч$, D_n – соответственно, средние условные диаметры частицы и поры.

При этом для полимерной мембраны предполагается наличие некоего распределения величины D_n, тогда так называемый коэффициент селективности может быть рассчитан следующим образом:

$$\phi\left(\frac{D_ч}{D_n}\right) = 1 - \frac{\int_0^\infty f\left(D_ч\right) {D_ч}^4 X\left(\frac{D_ч}{D_ч}\right) dD_ч}{\int_0^\infty \left(D_n\right) {D_n}^4 dD_n} \tag{12}$$

где f(D) – дифференциальная функция распределения среднего условного пор мембраны по размерам; X – коэффициент просеивания:

$$X\left(\frac{D_ч}{D_n}\right) = 2\left(1 - \frac{D_ч}{D_n}\right)^2 - \left(1 - \frac{D_ч}{D_n}\right)^4 \tag{13}$$

Известно, что в ходе проведения баромембранного разделения различных жидких высокомолекулярных полидисперсных систем в результате проявления эффекта концентрационной поляризации может произойти полная блокировка пор и остановка процесса за счет образования гелеподобных структур, как на поверхности мембраны, так и внутри пор. При этом предполагается возможность обратимой адсорбции макромолекул на поверхности мембраны при ультрафильтрации в условиях интенсивной турбулизации белковых растворов, что приводит к увеличению проницаемости мембраны. Тогда можно считать, что:

$$G = \frac{G_0\left(1 + \sum_i \alpha_i \frac{C_i}{K_i}\right)}{1 + \sum_i \frac{C_i}{K_i}} \tag{14}$$

где G, G_0 – проницаемость мембраны по частицам дисперсионной среды и частицам дисперсной фазы соответственно; C_i – концентрация частиц дисперсной фазы в надмембранной зоне аппарата; K_i – константа сродства частицы дисперсной фазы к поверхности мембраны ; α_i – коэффициент, характеризующий степень проникновения частиц дисперсионной среды через слой адсорбированных частиц дисперсной фазы. Надо отметить, что такой подход к вопросу определения проницаемости

мембраны имеет ряд ограничений. Одно из основных заключается в том, что не учитывается влияние на процесс баромембранного разделения белковых растворов электростатических взаимодействий в системе «мембрана – молекула белка». К тому же нельзя не учитывать, что наличие в белковом растворе различных солей приводит к уменьшению свободной электростатической энергии молекулы белка, что неизбежно приведет к росту вероятности ее попадания в поровое пространство мембраны. Очевидно, что разработка универсальной модели процесса баромембранного разделения жидких полидисперсных систем при существующем уровне знаний в этой области может оказаться трудноразрешимой проблемой. Однако если учесть анизотропность как самой мембраны, так и в целом системы «мембрана – слои обратимых и необратимых отложений – граничная примембранная зона», то ее вполне можно моделировать путем представления в виде совокупности последовательных слоев с независимым распределением пор по размерам в каждом слое. Такой принцип хорошо зарекомендовал себя при моделировании традиционных фильтрационных процессов, осуществляемых в тупиковом режиме [4,5]. Если установить зависимость коэффициента проницаемости каждого слоя, например, от среднего условного диаметра частицы дисперсной фазы $f_i(D_ч)$ вероятность ее прохождения через единичный слой можно охарактеризовать величиной $(1- f(D_ч))$, тогда вероятность прохождения этой частицы через всю систему «мембрана-слои обратимых и необратимых отложений-граничная примембранная зона» будет представлена как:

$$1- f_i(D_ч)=(1- f_i(D_ч))^k \quad (15)$$

где k – количество слоев, через которые проходит частица.

Такие модели фильтрации часто используются для описания частных случаев баромембранных процессов [5]. При этом, как правило, пользуются методом графического анализа, принимая условия процесса фильтрования с образованием осадка в виде соотношения:

$$\frac{\tau}{V} = 0,5K\frac{\mu}{\Delta P}V + \frac{1}{Q_0} \quad (16)$$

где τ – продолжительность процесса ; V – удельный объем фильтрата; K – константа интенсивности возрастания сопротивления фильтрации; ΔP – рабочее давление; μ – динамическая вязкость раствора; Q_0 – удельная проницаемость слоя в начале процесса.

При всей обоснованности такого подхода к моделированию сложной системы, каковой представляется «мембрана – слои отложений – граничная примембранная зона», необходимо отметить, что при этом никак не учитывается кинетика межслойных переходов частицы дисперсной фазы. Это связано прежде всего с тем, что точных данных о механизме взаимодействия в системе «белковая макромолекула – мембрана» до настоящего времени нет. Следует отметить, что дальнейшее развитие и совершенствование технологии производства полупроницаемых мембран привело к появлению нового поколения – керамических и металлокерамических мембран. Основное отличие таких мембран от полимерных аналогов заключается в отсутствии деформации под действием рабочего давления, изотропности структуры с постоянной пористостью и в меньшем разбросе размеров пор. По нашему мнению, для металлокерамических мембран следует отдать предпочтение ситовой модели механизма разделения, с учетом того, что наиболее распространенные разновидности ситовой модели, как правило, не в полной мере учитывают как взаимодействия в комплексе «мембрана – разделяемая система», так и закономерности движения и перераспределения частиц дисперсной фазы в примембранной зоне под действием полей физических сил.

Апробация технологии концентрирования молочной сыворотки и обезжиренного молока была осуществлена в условиях ООО «Провинция» (Ставропольский край) с использованием пилотной ультрафильтрационной установки с керамическими мембранами Tami Industries (Германия). В процессе мембранного концентрирования изменялось содержание сухих веществ (СВ) молочного сырья: от 8,7 % СВ в обезжиренном молоке до 22,4 % СВ в ретентате (рис. 1); от 6,1 % СВ в сыворотке до 18,2 % СВ в ретентате (рис. 2).

Визуально структура продукта с использованием полученных ретентатов молочного сырья напоминала мажущийся мягкий творог (рис. 3).

Таким образом, практическая реализация разработанных теоретических положений при расчете производительности установки и определении момента начала регенерации мембран показала, что предложенные математические модели корректно описывают процесс баромембранного концентрировании молочного сырья и могут быть использованы при прогнозировании работоспособности мембранных установок.

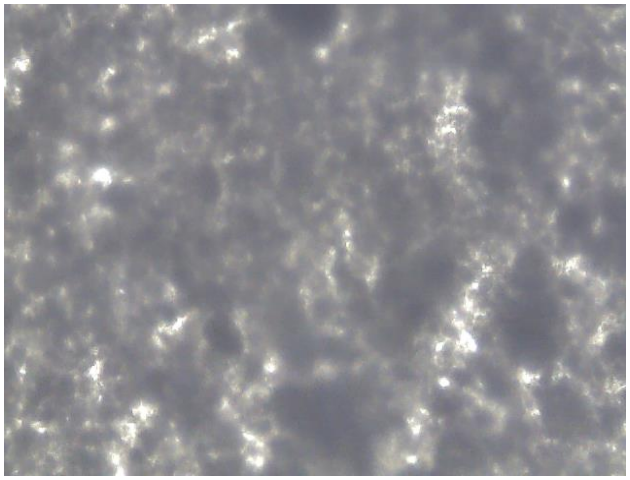

Рис. 1. Ретентат обезжиренного молока

Рис. 2. Ретентат сыворотки

Рис. 3. Внешний вид продукта

Литература

1. Бабенышев С. П., Витанов Г. А., Скороходов А. Г. Определение давления в канале баромембранного аппарата // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2007. – № 7 – С. 9–10.

2. Бабенышев С. П., Витанов Г. А., Скороходов А. Г. Расчет радиальной скорости частицы дисперсной фазы в канале баромембранного аппарата со спиралевидным турбулизатором потока // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2007. – № 7 – С. 11-12.

3. Бабенышев С. П., Евдокимов И. А. Особенности формализации описания потока пермеата молочной сыворотки через нанопористую среду // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2008. – № 7. – С. 37–39.

4. Девиен М. Течения и теплообмен разреженных газов.- М.: Изд-во иностр. литературы, 1962. – 346 с.

5. Слезкин Н. А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости.- М.: Гостехиздат, 1955. – 530 с.