

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ

**А.Ф. Зябрев к.т.н.,
Генеральный директор,
ЗАО Научно-производственное
предприятие «БИОКОН»**

Продолжение (Начало в №12, 2001 г.)

Микрофльтрация в молочной промышленности

Микрофльтрация молока – относительно новый для молочной промышленности мембранный процесс, при котором, как и при ультрафилтрации, разделение компонентов протекает под давлением в проточном режиме при скорости жидкости над мембраной 5 - 7 м/сек.

5.1. Микрофльтрация молока

Филтрация через керамические мембраны с порами 0,2 – 1,8 мкм позволяет удалять из молока бактерии. При микрофилтрации цельного молока задерживается одновременно и большая часть жира, при этом мембраны с размером пор 0,2 мкм удаляют 99,9 % жира, а мембраны с размером пор 1,4 мкм - 90 -98 %. Содержание бактерий в молоке, профильтрованном через мембраны с размером пор 1,4 мкм, снижается на два порядка. По сравнению с цельным молоком микрофилтрация обезжиренного молока протекает при значительно большей скорости. Например, при микрофиль-

сек., после чего смешивается в нужной пропорции с микрофилтратом молока. Данная технология позволяет значительно повысить качество пастеризации молока и снизить денатурацию белков по сравнению с обычной тепловой пастеризацией. Капитальные затраты на организацию процесса стерилизации молока «Бактокеч» составили \$2,161млн. при производительности 10000 л/ч, которую обеспечивали микрофилтрационная установка с поверхностью филтрации 23,4м² и установка высокотемпературной обработки смеси сливок и концентрата.

5.2. Микрофилтрация сыворотки

При микрофилтрации сыворотки удаляются бактерии, фосфолипиды и казеин. Этот процесс проводится перед ультрафилтрацией и позволяет повысить скорость потока и получить сывороточно-протеиновый концентрат высокого качества. Фирма «Tetra Pak Filtration System» для микрофилтрации сыворотки использует керамические мембраны «Мембракс» с размером пор 0,2 мкм. Скорость филтрации сыворотки составляет 90 – 100 л/м²/ч, при факторе концентрирования 10. При последующей ультрафилтрации подготовленной таким образом сыворотки в концентрате достигается содержание сухих веществ 22-25% и белка 19%. После сушки до влажности 4% получается высоко очищенный концентрат с массовой долей белка 85% и жира менее 0,4%.

5.3. Фракционирование казеина

Микрофилтрация обезжиренного молока через керамические мембраны с размером пор 0,2 мкм позволяет выделить казеиновые фракции. При этом в пермеат переходят сывороточные белки, лактоза и минеральные вещества. Использование диафилтрации позволяет получить концентрат, конкурирующий с казеином, выработанным традиционным способом.

5.4. Концентрирование сквашенного молока при производстве творога

При производстве творога из сквашенного молока применяются как полимерные мембраны в виде полых волокон фирмы «Ромикон» (США) или листовых мембран фирмы «ДДС»



Рис. 2. Микрофилтрационный модуль типа ММТ-8 с керамическими мембранами (поверхность филтрации 8 м²). Производительность по пермеату на обезжиренном молоке 8000 – 16000 л/ч для размера пор 0,8 мкм

(Дания), так и керамические мембраны «Carbosep» (Франция) или «Сегавег» (Франция).

Перед сквашиванием молоко пастеризуют при температуре 92 – 95 °С в течение 3-5 мин. Высокотемпературная пастеризация обеспечивает микробиологическую чистоту молока и снижает загрязнение мембран сывороточными белками. Пастеризованное молоко охлаждают, вносят закваску и сквашивают до рН 4,5-4,6, после чего сгусток перемешивают и направляют на термизацию. Процесс ультрафилтрации проводят при температуре 50 °С или 38 °С до фактора концентрирования 2,5-2,9 раз по объему. Следует отметить, что при ультрафилтрации сквашенного молока используют конструкции с увеличенным межмембранным каналом (более 2,5 мм). Скорость филтрации на полимерных мембранах составляет 20-25 л/м²/ч, а на керамических – 50 – 60 л/м²/ч. Керамические мембраны применяются с порогом задержки 70 кДа или с размером пор 0,2 мкм, при этом степень выделения белков составляет 91 %.

6. Мембраны для ультра- и микрофилтрации

Производство мембран и оборудования с их использованием сосредоточено, в основном, в трех регионах: США, Западная Европа и Япония, на долю которых приходится около 97 % всего производства и 75 % закупок, связанных с мембранной техникой. В настоящее время в этих регионах в секторе мембранной техники занято около 100 фирм и предприятий, причем только 60 из них производят собственн мембраны и мембранные модули, а



Рис. 1. Керамические мембраны типа КМФЭ

трации обезжиренного молока через керамические мембраны из оксида алюминия марки «Мембракс» с размером пор 1,4 мкм скорость процесса составляет 500 - 700 л/м²/ч. При этом удаляется 99,7% бактерий.

Фирмой «Альфа-Лаваль» (Швеция) разработан процесс стерилизации молока, названный «Бактокеч». В соответствии с ним обезжиренное молоко подвергается микрофилтрации через керамические мембраны с размером пор 0,8 – 1,4 мкм. Полученный при этом концентрат, составляющий 5-10% от общего объема молока, смешивается с отделенными ранее сливками и подвергается высокотемпературной обработке при 130°С в течение 4

оставшиеся осуществляют проектирование оборудования с использованием мембран в качестве элементов промышленных установок.

Россия импортирует мембранную технику, главным образом, таких западных фирм как, "Миллипор" (США), "Амикон/Ромикон" (США), "Альфа-Лаваль" (Швеция), "APV" (Англия), "Тами" (Франция), "Мембрафлор" (Германия) и некоторых других компаний. В России также развивается мембранная техника и технология, хотя явно недостаточными темпами. Из производителей полимерных мембран в России следует отметить, в первую очередь, ЗАО НТЦ "Владипор" (г. Владимир, листовые и рулонные мембраны), ГП ВНИИПВ (г. Мытищи, полые волокна), ГНИИ "Кристалл" (г. Дзержинск, трубчатые мембраны).

Конкурентоспособное мембранное оборудование в России (хотя и в нем часто используются зарубежные мембраны и комплектующие) создано, в основном, для процессов водоподготовки, (компании "Национальные водные ресурсы" г. Москва, "Медиано-Фильтр" г. Москва и др.). Ультрафильтрация на отечественных полимерных мембранах фирмы "Владисарт" (г. Владимир) применяется в медицинской и пищевой отраслях промышленности.

В 70-х годах на мировом рынке появились керамические мембраны. Эти мембраны, создаваемые обычно на основе оксидов, нитридов и карбидов ряда металлов, предназначались для микро- и ультрафильтрации различных жидкостей, агрессивных по своей природе или требующих для повышения эффективности процесса разделения нагрева до температуры выше 100°C. Полимерные (органические) мембраны при таких режимах теряют свои свойства или разрушаются.

Основные свойства керамических мембран:

- устойчивость к действию высокой температуры;
- механическая прочность;
- стойкость к химическому и микробиологическому воздействию;
- стабильность структурных пор и возможность активного управления ими в процессе производства мембран;
- возможность использования обратных потоков через мембрану;
- высокая пропускная способность;
- длительный срок службы.



Рис. 3. Комплекс мембранного оборудования для микрофильтрации, ультра- и нанофильтрации для объемов сепарации 10 м² - 30 м². Может быть использован, например, для удаления микрофлоры из обезжиренного молока и последующего его концентрирования). Состоит из микрофильтрационного модуля ММТ-4 с керамическими мембранами (4 м²) и ультрафильтрационного модуля УМС-80 с рулонными мембранами (80 м²)

Применение керамических мембран, по сравнению с полимерными, приводит к снижению эксплуатационных расходов (в основном за счет более длительного срока службы), уменьшению габаритов и веса фильтровальной установки, что также несколько сокращает капитальные затраты.

В биотехнологический сектор промышленности на Западе, где полимерные мембраны занимают доминирующие позиции, в последнее время все более активно проникают керамические. Это происходит вследствие того, что керамические мембраны можно многократно стерилизовать паром, и они в меньшей степени способствуют коагуляции

белков на поверхности мембран. (поверхность керамических мембран – 112,2 м²). Керамические мембраны широко применяются при фильтрации промышленных сточных вод, в частности в Германии, где сильно развита металлообрабатывающая промышленность.

Объем продаж мембран и мембранного оборудования непрерывно увеличивается с ежегодным темпом роста примерно на 10-12%. Например, в 1986 г. мембранный рынок составлял \$3,2 млрд., в 1990 г. – \$6,1 млрд., а в конце 90-х годов должен был составить, по оценкам экспертов, около \$10-11 млрд. Объем продаж керамических мембран в 1988 г. составил \$32 млн., в 1993 г. – \$40 млн. Ожидалось, что объем продаж в 1999 г. составит около \$450 млн. Однако этого не произошло, что было обусловлено высокой стоимостью керамических мембран, превышавшей в 3-5 раз стоимость полимерных мембран (для керамических мембран цены составляли - \$1800 - \$2500 за 1 кв. метр поверхности мембраны). Последующие оценки были более скромные. Предсказывают, что объем продаж неорганических мембран в 2003 г. составит \$228 млн. при доле керамических мембран 70%.

В России в настоящее время существуют небольшие производства (300-500 м²/год) конкурентоспособных неорганических мембран, например ООО "НПО "Керамикфильтр" (г. Москва, трубчатые керамические мембраны) и ГУП НПЦ "Ультрам" (г. Москва, листовые металлокерамические мембраны).

7. Конструкция и принцип работы фильтровальных систем «БИОКОН» для концентрирования молока и сыворотки

Фильтрационные системы «БИОКОН» представляют собой два вида однотипных изделий - фильтровальные аппараты и фильтровальные модули, отличающиеся, главным образом, своими масштабными показателями (размером и весом).

В качестве фильтрующего материала (фильтровального элемента) используются полимерные мембраны в виде рулонных мембранных элементов (тип ЭРУ) или керамические мембраны в виде одноканальных или многоканальных



Рис. 4. Микрофильтрационная установка МФС-4Х20-3Х10

(поверхность керамических мембран – 112,2 м²). Производительность по пермеату – 12000... 15000 л/ч (для керамических мембран с размером пор 0,2 мкм)

трубчатых керамических элементов типа КМФЭ (рис.1). Размер пор или порог задержки фильтрующего материала составляет: для керамических мембран: 0,03 мкм, 0,2 мкм, 0,8 мкм, 1,2 мкм, для полимерных мембран: 500, 10000, 20000, 50000 дальтон.

Фильтровальный аппарат состоит из цилиндрического корпуса с торцевыми фланцами, выполненными из нержавеющей стали. Внутри корпуса вставляются трубчатые керамические фильтрующие элементы или рулонные мембранные элементы. Герметизация фильтрующих элементов в аппарате осуществляется в торцевых фланцах за счет резиновых колец. На корпусе фильтровального аппарата и торцевых фланцах имеются патрубки и штуцера для подвода фильтруемой среды, отвода фильтрата (пермеата) и концентрата.

Фильтровальный модуль состоит из одного или нескольких фильтровальных аппаратов, циркуляционного насоса (как правило, центробежного типа), питающего центробежного насоса (по необходимости), теплообменного устройства, входного и выходного коллекторов, несущей рамы, вентилях, манометров, расходомеров (по необходимости), вспомогательной емкости (по необходимости), соединительной быстроръемной арматуры, силового пульта (рис. 2 и 3).

Фильтровальный модуль построен по принципу циркуляционной петли для создания режима фильтрации в поперечном потоке (тангенциальной фильтрации).

Фильтруемая жидкость подается в модуль питающим насосом. Внутри модуля фильтруемая жидкость насосом непрерывно прокачивается по циркуляционному контуру, образуемому соединенными последовательно (для керамических мембран) или параллельно (для полимерных мембран) несколькими фильтровальными аппаратами, теплообменником и циркуляционным насосом. Часть раствора с частицами, размер которых меньше размера пор, под действием давления (0,5 – 3,5 кгс/см²) проходит через поверхность фильтрующих элементов и непрерывно выводится из модуля. Эта часть называется пермеатом. В модуль постоянно подается фильтруемая жидкость.

Частицы, размер которых больше размера пор, задерживаются селективным слоем и накапливаются внутри циркуляционного контура. Эта часть называется концентратом (или

ретенатом). Осадок, образующийся в надмембраной, непрерывно смывается циркуляционным потоком, скорость которого составляет 4-7 м/с для керамических мембран и 1-1,5 м/с для полимерных мембран.

Промышленные системы "БИОКОН" проектируются из нескольких фильтрационных модулей, управляющих вентилей и системы автоматического контроля (рис.4). Компания "БИОКОН" располагает "ноу-хау" по проектированию крупных промышленных систем с учетом выбора оптимального типа мембран и масштабов фильтрационной системы для конкретного продукта и предприятия.

Компания "БИОКОН" производит широкую гамму фильтрационных систем.

8. Результаты применения фильтрационных систем "БИОКОН" при обработке молока и сыворотки

8.1. Концентрирование цельного коровьего молока на ультрафильтрационных мембранах рулонного типа

Цельное коровье молоко в количестве 40 – 60 л для каждого опыта нагревали до 60 °С, затем охлаждали до 50 °С.

Испытания проводились на пилотной мембранной установке "БИОКОН" (внутренний объем - 7 л), включающей:

- фильтрационный аппарат типа APC-5 с ультрафильтрационным рулонным элементом типа ЭРУ-100-1016 с поверхностью 5 м² с мембраной из полисульфонамида с порогом задержки 50 кДа;
- центробежный циркуляционный насос (расход 25 м³/час при напоре 5 кгс/см²);
- питающий насос;
- циркуляционную емкость (30 л);
- теплообменник.

В каждом опыте концентрировали молоко до фактора концентрирования 3 или 5 раз по объему, после чего пермеат возвращали в циркуляционную емкость и проводили процесс ультрафильтрации при постоянном ФК в течение 5 часов. Температура процесса ультрафильтрации составляла 42-55 °С. Результаты опытов приведены в табл. 8.1.

Очистка и регенерация мембран проводилась по традиционной методике с использованием раствора едкого натра с добавлением гипохлорита натрия до первоначальной водопрооницаемости мембранного элемента 210 – 240 л/м²/ч.

На основе расчетов процесса ультрафильтрации молока выбраны несколько схем соединения мембранных модулей в установке. На-

Таблица 8.1. Результаты ультрафильтрации и концентрирования молока на пилотной установке с рулонным мембранным элементом ЭРУ-100-1016

Номер опыта	Фактор концентрирования	Давление Р _{вх.} / Р _{вых.} , атм.	Температура, °С	Скорость фильтрации, л/м ² /ч	Сухие вещества, %		
					Молоко исходное	Конце нтрат	Пермеат
1	5	5,0 / 3,5	45 - 50	16,0 – 14,4	10,7	23,3	4,27
2	5	3,5 / 2,0	47 - 54	14,4 – 10,9	10,9	27,5	4,75
3	3	5,0 / 3,5	44 - 55	21,8 – 19,5	10,4	17,2	4,27
4	3	3,5 / 2,0	42 - 53	24,8 – 22,5	10,4	16,5	3,51

пример, для производительности 5000 л/ч при концентрировании молока в 2 раза до массовой доли сухих веществ 18-19 % достаточно двух ступеней по 80 м² в каждой. При концентрировании в 5 раз необходимо уже 3 ступени с общей поверхностью мембран 240 м².

ЗАО "БИОКОН" поставляет аналогичные установки, управляемые в автоматическом режиме, молочным заводам в Иране.

8.2. Микробиологический контроль процесса концентрирования молока на ультрафильтрационных мембранах рулонного типа

Микробиологический контроль процесса

Таблица 8.2.1. Результаты микробиологического анализа проб, отобранных на пилотной ультрафильтрационной установке

Номер опыта	Молоко исходное	Количество микрофлоры, кол./мл					
		Установка после мойки и регенерации		Установка через 2 дня		Установка через 4 дня	
		Зона концентрата	Зона пермеата	Зона концентрата	Зона пермеата	Зона концентрата	Зона пермеата
1	7,1 10 ⁷	4,6 10 ³	70	4,83 10 ⁵	2,54 10 ⁴	-	-
2	4,0 10 ⁸	4 ^{*)}	3 ^{*)}	1,42 10 ⁵	1,22 10 ⁵	1,27 10 ⁵	0,87 10 ⁵
3	4,8 10 ⁷	1,14 10 ⁵	14	1,06 10 ⁵	1,49 10 ⁵	-	-
4	3,58 10 ⁸	2,2 10 ⁴	0	-	-	-	-

Примечание: ^{*)} - проводилась двукратная мойка раствором щелочи.

ультрафильтрации на полимерных мембранах важен как с точки зрения асептики продукта, так и с точки зрения сохранения селективных свойств самой мембраны и ресурса ее работы.

В опытах, описанных выше в разделе 8.1, молоко перед процессом ультрафильтрации не пастеризовалось традиционным методом (75 °С в течение 5 сек.), поэтому обсемененность исходного молока была очень высокой и

ультрафильтрационной установки более суток необходимо вводить в нее дезинфицирующие растворы.

Влияние некоторых дезинфицирующих растворов на микробиологические показатели исследовали в условиях, описанных выше. После окончания процесса мойки в установку заливали дистиллированную воду и отбирали пробы из зоны концентрата (из циркуляцион-

Таблица 8.2.2. Результаты микробиологического анализа проб, отобранных на ультрафильтрационной установке после ее мойки, регенерации и простаивания при использовании дезинфицирующих растворов

Использование дезинфицирующего раствора	Количество микрофлоры в установке, кол./мл						
	исходное	после мойки и регенерации		через 3 дня		через 6 дней	
		Зона концентрата	Зона пермеата	Зона концентрата	Зона пермеата	Зона концентрата	Зона пермеата
Нет	4,8 10 ⁷	1,14 10 ⁵	14	1,06 10 ⁵	1,49 10 ⁵	1,27 10 ⁵	0,87 10 ⁵
Хлоргексидин	4,8 10 ⁷	23	0	0	0	6	0
Виркон	4,8 10 ⁷	70	0	34	0	-	-

составляла 10⁷–10⁸ мл⁻¹. В конце процесса концентрирования после 5 часов работы при температуре 45-50°С содержание микрофлоры составило в концентрате 1,9 10⁴ мл⁻¹, в пермеате - 1,3 10³ мл⁻¹.

После окончания процесса мойки и регенерации в установку заливали дистиллированную воду и отбирали пробы из зоны концентрата (из циркуляционной емкости) и из зоны пермеата для микробиологического анализа. Установка, заполненная водой, стояла в течение нескольких дней. После 2-х и 4-х дней простоя снова в тех же местах отбирались пробы на микробиологический анализ. Результаты микробиологического анализа проб приведены в табл. 8.2.1.

ной емкости) и зоны пермеата для микробиологического анализа. После отбора проб воду сливали и заливали в установку 0,05% р-р хлоргексидина или 1 % р-р препарата "Виркон" ("КРКА", Словения). С дезинфицирующим раствором установка работала 5 минут в циркуляционном режиме, а затем выключалась. Проводили экспозицию в течение 1 часа, после чего раствор сливали и заливали дистиллированную воду. Лабораторная установка стояла 6 дней, после чего отбирали пробы воды. Результаты анализа приведены в табл. 8.2.2.

Применение в качестве дезинфицирующего средства 0,05 % раствор хлоргексидина позволило предотвратить нарастание микрофлоры в процессе простоя установки в течение 6 – 7 дней. 1% раствор "Виркона" менее эффективен, однако также может быть использован для стерилизации установки между циклами ультрафильтрации.

(Продолжение следует)

Список литературы имеется в редакции