

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ МЕМБРАННОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ГИДРОЛИЗАТОВ МОЛОЧНЫХ БЕЛКОВ

Изучены методы расчета процессов мембранного фракционирования гидролизатов молочных белков. Исследована необходимая степень концентрирования, которая позволила бы получить продукт требуемого состава, нормализация исходного сырья учетом последующих потерь для найденной ранее расчетным путем необходимой степени концентрирования. Предложены расчетные формулы по определению мембранного фракционирования пептидных препаратов через полупроницаемые мембраны для получения препаратов с высокой степенью очистки от высокомолекулярных соединений.

Методический принцип, мембранное фракционирование, степень концентрирования, пептидный препарат.

Процесс мембранного фракционирования является сложным и до настоящего времени, несмотря на количество публикаций, еще недостаточно изученным. Особенно это касается молочного сырья, которое является гетерогенной биологической системой. Необходимость использования процесса мембранной обработки в молочной промышленности продиктована тем, что только она в состоянии изменить соотношения компонентов обрабатываемой системы на нативном уровне без введения компонентов извне. Возможности мембранной техники, ее значение и перспективы трудно переоценить. Как уже было отмечено, доказана возможность использования ультра- и нанофльтрации для фракционирования веществ, образующихся в результате гидролиза концентратов молочных белков, что открывает дополнительные, еще не использованные возможности, в частности, для создания продуктов с регулируемым соотношением основных компонентов при создании специализированных продуктов.

С нашей точки зрения, для решения вопроса по получению конечного продукта требуемого состава после процесса мембранной обработки необходимо решить две задачи: во-первых, определить необходимую степень концентрирования, которая позволила бы получить продукт требуемого состава с учетом всех факторов; во-вторых, правильно провести нормализацию исходного сырья с учетом последующих потерь для найденной ранее расчетным путем необходимой степени концентрирования.

Для практической реализации вышеперечисленных задач необходимо остановиться на учете в расчетных формулах основных параметров процесса мембранного фракционирования. Полученные данные формализованы в виде алгоритма и заложены в программу для ЭВМ, которая успешно использована на предприятии компании «Нутритек» (г. Истра). Для получения направленного пептидного профиля белковых гидролизатов в процессе мембранной обработки необходимо учитывать целый ряд факторов, а именно требуемое отношение низкомолекулярных фракций соответствующих диапазонов в готовом продукте, массовые доли диапазонов низкомолекулярной фракций, а также селективность мембран по отдельным компонентам. С учетом этих факторов определяются базовые элементы процесса мембран-

ного фракционирования.

Пусть через некоторое время t в резервуаре, имеющим $V-at$ литров раствора, содержится x кг вещества. В момент t концентрация вещества равна $\frac{x}{V-at}$ кг. За очень малый промежуток времени dt из резервуара вытекает adt литров раствора, и количество вещества в нем уменьшается за время dt на $\frac{x}{V-at} \cdot a \cdot (1 - \frac{l}{100}) dt$ кг или на $(-dx)$ кг.

Имеем дифференциальное уравнение:

$$-dx = \frac{x}{V-at} a \left(1 - \frac{l}{100}\right) dt, \quad (1)$$

$$-\frac{dx}{x} = a \left(1 - \frac{l}{100}\right) \frac{dt}{V-at}, \quad -\int_m^x \frac{dx}{x} = a \left(1 - \frac{l}{100}\right) \int_0^t \frac{dt}{V-at}, \quad (2)$$

$$-\int_m^x \frac{dx}{x} = a \left(1 - \frac{l}{100}\right) \left(-\frac{1}{a}\right) \int_0^t \frac{d \cdot (V-at)}{V-at} \quad (3)$$

$$\int_m^x \frac{dx}{x} = \left(1 - \frac{l}{100}\right) \int_0^t \frac{d(V-at)}{V-at}, \quad (4)$$

$$\ln x \Big|_m^x = \left(1 - \frac{l}{100}\right) \ln |V-at| \Big|_0^t, \quad (5)$$

$$\ln x - \ln m = \ln(V-at)^{1-\frac{l}{100}} \Big|_0^t, \quad (6)$$

$$\ln \frac{x}{m} = \ln(V-at)^{1-\frac{l}{100}} - \ln V^{1-\frac{l}{100}}, \quad (7)$$

$$\ln \frac{x}{m} = \ln \left| \frac{V-at}{V} \right|^{1-\frac{l}{100}}, \quad \frac{x}{m} = \left(\frac{V-at}{V} \right)^{1-\frac{l}{100}}, \quad (8)$$

Итак, $x = m \left(\frac{V-at}{V} \right)^{1-\frac{l}{100}}$ - формула для вычисле-

ния количества вещества, оставшегося в растворе.

Пусть в момент времени t в резервуаре объем раствора равен $V-at$ литров и содержит веществ: первого - x_1 кг, второго - x_2 кг и третьего - x_3 , их селективность в процентах l_1, l_2, l_3 соответственно. Концентрация раствора равна $\frac{x_1+x_2+x_3}{V-at}$ кг в одном литре

раствора. В a литрах раствора будет содержаться веществ в количестве $\frac{x_1+x_2+x_3}{V-at}$ кг или

$$\frac{x_1}{V-at} + \frac{x_2}{V-at} + \frac{x_3}{V-at} \text{ кг.}$$

Если взять момент времени $t+dt$ то за время dt из объема $V-at$ литров раствора вытечет adt литров, и вещества уйдут в фильтрат в количестве, учитывая селективность:

$$\frac{ax_1}{V-at} \cdot (l_1 - \frac{l_1}{100}) dt + \frac{ax_2}{V-at} \cdot (l_2 - \frac{l_2}{100}) dt + \frac{ax_3}{V-at} \cdot (l_3 - \frac{l_3}{100}) dt \text{ кг или } (-dx_1) + (-dx_2) + (-dx_3) \text{ кг.}$$

Получаем систему дифференциальных уравнений.

$$\begin{cases} -dx_1 = \frac{ax_1}{V-at} (l_1 - \frac{l_1}{100}) dt, \\ -dx_2 = \frac{ax_2}{V-at} (l_2 - \frac{l_2}{100}) dt, \\ -dx_3 = \frac{ax_3}{V-at} (l_3 - \frac{l_3}{100}) dt \end{cases} \quad (9)$$

Продолжительность завершения процесса сорбции каждого отдельного вещества разная и будет зависеть от его массовой доли и селективности мембраны. Учитывая начальные условия для каждого отдельного вещества, решаем отдельно уравнение.

Рассмотрим случай расчета при неизменном объеме. Пусть в начале процесса концентрация раствора

равна $\frac{m}{V}$ кг вещества в литре раствора. Берем какой-либо момент времени t (отсчитывается от начала процесса) и пусть в момент t содержится в емкости x кг вещества (объем не изменяется, так как объем вытекания и вливания воды равны). Так как объем остается постоянным V , то концентрация раствора в момент t равна $\frac{x}{V}$ кг в одном литре. За промежуток

времени, равный dt (т.е. идущий после t) количество вещества существенно уменьшится на $-dx$. Так как концентрация раствора в течение очень малого промежутка времени dt остается неизменной, то она равна $\frac{x}{V}$ кг. За промежуток dt вытекает из раствора adt литров с концентрацией $\frac{x}{V}$, $\frac{\text{кг}}{\text{л}}$, и поэтому, учитывая селективность, в растворе содержится вещества $\frac{x}{V} a (l - \frac{l}{100}) dt$ кг. Следовательно, имеем дифференциальное уравнение:

ное уравнение:

$$-dx = \frac{x}{V} \cdot a \cdot (l - \frac{l}{100}) dt, \quad (10)$$

$$dx = -\frac{x}{V} \cdot a \cdot (l - \frac{l}{100}) dt; \quad \frac{dx}{x} = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{V} dt, \quad (11)$$

$$\int \frac{dx}{x} = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{V} \int dt + \ln C, \quad (12)$$

$$\ln x = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{V} \cdot t + \ln C, \quad \ln x - \ln C = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{V} \cdot t, \quad (13)$$

$$\ln \frac{x}{C} = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{V} \cdot t, \quad \frac{x}{C} = l^{-\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{V} \cdot t}. \quad (14)$$

Учитывая начальные условия, находим частное решение.

Пусть концентрация раствора в начале процесса, т.е. количество вещества в одном литре, равно $\frac{x}{V}$, $\frac{\text{кг}}{\text{л}}$,

в момент времени t в емкости осталось y кг вещества, тогда концентрация раствора в этот момент будет равна $\frac{y}{A}$, $\frac{\text{кг}}{\text{л}}$. В момент dt уйдет в фильтрат adt литров раствора и согласно селективности, уйдет $\frac{y}{A} p(l - \frac{l}{100}) dt$ кг вещества или $-dy$ (так как y является убывающей функцией от времени, то dy - отрицательная величина, а $-dy$ положительная). Имеем дифференциальное уравнение:

$$-dy = \frac{y}{A} a (l - \frac{l}{100}) dt, \quad -\frac{dy}{y} = \frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} dt, \quad (15)$$

$$\frac{dy}{y} = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} dt, \quad \int \frac{dy}{y} = \int -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} dt + \ln C, \quad (16)$$

$$\ln y = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} t + \ln C, \quad \ln y - \ln C = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} t, \quad (17)$$

$$\ln \frac{y}{C} = -\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} t, \quad \frac{y}{C} = l^{-\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} t} \quad (18)$$

$$\text{Итак, } y = Cl^{-\frac{a \cdot (l - \frac{l}{100})}{A} t}.$$

В момент времени t в емкости $A-at$ литров раствора содержится вещества x кг, тогда в одном литре раствора содержится $\frac{x}{A-at} (l - \frac{l}{100})$ кг вещества, учитывая селективность. За время dt из емкости $A-at$ уйдет раствора adt литров, а вещества $\frac{x}{A-at} (l - \frac{l}{100}) dt$ кг или dx . Разделяя переменные и учитывая начальные условия $t_0; x_0=m$, получим:

$$-\int_{100}^x \frac{dx}{x} = (l - \frac{l}{100}) \cdot \left[-\int_0^t \frac{adt}{A-at} \right], \quad \int_{100}^x \frac{dx}{x} = (l - \frac{l}{100}) \cdot \int_0^t \frac{d \cdot (A-at)}{A-at}, \quad (19)$$

$$\ln \left| x \right|_{100}^x = \left(1 - \frac{l}{100} \right) \ln |A - at| - \ln A; \ln x - \ln 100 =$$

$$\left(1 - \frac{l}{100} \right) (\ln |A - at| - \ln A), \quad (20)$$

$$\ln \frac{x}{100} = \ln \left(\frac{A - at}{A} \right)^{1 - \frac{l}{100}}, \quad \frac{x}{100} = \left(\frac{A - at}{A} \right)^{1 - \frac{l}{100}}, \quad (21)$$

$$\text{Итак, имеем } x = 100 \cdot \left(\frac{A - at}{A} \right)^{1 - \frac{l}{100}}.$$

После ферментативного гидролиза в рабочей камере ферментатора содержится A литров раствора, представленного несколькими веществами разной селективности (вещество m_1 , кг с селективностью l_1 , %, второе m_2 , кг с селективностью l_2 , % и третье m_3 , кг с селективностью l_3 , %). За единицу времени скорость вытекания раствора равна а литров. Для нахождения продолжительности времени, за которое мы можем получить $\frac{m_1 l_1}{100}$, кг - первого вещества, $\frac{m_2 l_2}{100}$,

кг - второго вещества; $\frac{m_3 l_3}{100}$, кг - третьего вещества

полагаем, что в момент времени t в объеме $A - at$ литров будет содержаться веществ: первого x_1 , кг; второго x_2 , кг; третьего x_3 , кг и в одном литре будет содержаться $\frac{x_1 + x_2 + x_3}{A - at}$ кг трех веществ, а в a литрах

$\frac{x_1 + x_2 + x_3}{A - at}$ а кг, но уйдет в фильтрат, кг:

$$\frac{x_1 \left(1 - \frac{l_1}{100} \right) + x_2 \left(1 - \frac{l_2}{100} \right) + x_3 \left(1 - \frac{l_3}{100} \right)}{A - at} a, \quad (22)$$

или

$$\frac{ax_1 \left(1 - \frac{l_1}{100} \right)}{A - at} + \frac{ax_2 \left(1 - \frac{l_2}{100} \right)}{A - at} + \frac{ax_3 \left(1 - \frac{l_3}{100} \right)}{A - at}. \quad (23)$$

В момент времени $t + dt$ из объема $A - at$ литров уйдет adt литров раствора, т.е. вещества уйдет в фильтрат в количестве:

$$\frac{ax_1}{A - at} \cdot \left(1 - \frac{l_1}{100} \right) dt + \frac{ax_2}{A - at} \cdot \left(1 - \frac{l_2}{100} \right) dt + \frac{ax_3}{A - at} \cdot \left(1 - \frac{l_3}{100} \right) dt, \quad (24)$$

$$\text{или } -dx_1 + (-dx_2) + (-dx_3) \quad (25)$$

Получили три самостоятельных дифференциальных уравнения:

$$-dx_1 = \frac{ax_1}{A - at} \left(1 - \frac{l_1}{100} \right) dt, \quad (26)$$

$$-dx_2 = \frac{ax_2}{A - at} \left(1 - \frac{l_2}{100} \right) dt, \quad (27)$$

$$-dx_3 = \frac{ax_3}{A - at} \left(1 - \frac{l_3}{100} \right) dt. \quad (28)$$

Таким образом, для каждого вещества будет свое время завершения фильтрации, а затем будет уходить только вода. Учитывая начальные условия, для каждого отдельного вещества можем найти продолжи-

тельность фильтрации.

Для получения низкомолекулярных соединений направленного пептидного профиля в процессе нано-фильтрации необходимо учитывать целый ряд нижеперечисленных факторов:

K_{mp} - требуемое отношение низкомолекулярных соединений (двух диапазонов) в готовом продукте;

C_{O1} , C_{O2} - массовые доли 1-го и 2-го диапазонов низкомолекулярных соединений в исходном растворе, %;

R_1 , R_2 - селективность нанофильтрационных мембран по 1-му и 2-му диапазонам низкомолекулярных соединений.

С учетом этих факторов следует определить степень концентрирования нанофильтрацией ($n_{нф}$), а при необходимости, и кратность обработки ($N_{обр}$) получаемого раствора низкомолекулярных соединений. Очевидно, что для правильного решения поставленной технологической задачи следует использовать научно-обоснованную методику расчета процесса нанофильтрации, которая необходима для получения высокоочищенных от высокомолекулярных соединений растворов, в частности для получения гидролизатов, обладающих гипоаллергенными свойствами. Нами проделана работа по разработке методики расчета процесса нанофильтрации с использованием известных теоретических зависимостей.

Известно, что массовую долю низкомолекулярных соединений ($C_{нс}$) в низкомолекулярной фракции концентрата определяют по формуле:

$$C_{нс} = C_{Онс} n_{нф}^{R_{нс}}, \quad (29)$$

где $C_{Онс}$ - начальная концентрация низкомолекулярных соединений, %

$n_{нф}$ - кратность концентрирования, крат;

$R_{нс}$ - селективность по низкомолекулярным соединениям, %.

Следовательно, массовую долю низкомолекулярных соединений в фильтрате к концу процесса мембранной фильтрации ($C_{нсф}$) при $n_{нф}$ можно определить по формуле:

$$C_{нс} = C_{Онс} \cdot n_{нф}^{0,01R_{нс}} \cdot (1 - 0,01R_{нс}), \quad (30)$$

Если разбить низкомолекулярные соединения фильтрата на два диапазона с различной селективностью, соотношение между которыми необходимо направленно регулировать, то массовые доли 1-го и 2-го диапазонов в фильтрате после обработки исходного раствора мембранной фильтрацией можно определить по следующим формулам, аналогичным формуле (30):

$$C_1 = C_{O1} \cdot n_{нф}^{0,01R_1} \cdot (1 - 0,01R_1), \quad (31)$$

$$C_2 = C_{O2} \cdot n_{нф}^{0,01R_2} \cdot (1 - 0,01R_2), \quad (32)$$

Отношение двух выбранных диапазонов пептидов в фильтрате к концу процессов (K_k) будет равно:

$$K_k = \frac{C_{O1} (1 - 0,01R_1)^{(R_1 - R_2) \cdot 0,01}}{C_{O2} (1 - 0,01R_2)} \cdot n_{нф} \quad (33)$$

Если в процессе разделения используют дополнительную обработку получаемого фильтрата на тех

же мембранах, то данное соотношение определяют по формуле:

$$K_K = \frac{C_{O_1} (1 - 0,01R_1)^{(R_1 - R_2) \cdot 0,01 W_{\text{об}}}}{C_{O_2} (1 - 0,01R_2)} \cdot n_{\text{нф}}. \quad (34)$$

Требуемую степень концентрирования для вышеуказанных случаев после соответствующих преобразований определяют по формулам:

$$n_{\text{нф}} = \exp \left(\frac{\ln [K_K \cdot C_{O_2} (1 - 0,01R_2)] - \ln [C_{O_1} (1 - 0,01R_1)]}{0,01(R_1 - R_2)} \right), \quad (35)$$

$$n_{\text{нф}} = \exp \left(\frac{\ln [K_K \cdot C_{O_2} (1 - 0,01R_2)] - \ln [C_{O_1} (1 - 0,01R_1)]}{0,01(R_1 - R_2)} \right), \quad (36)$$

Однако при расчете в вышеприведенных формулах учитывается отношение K_K , которое характеризует массовую долю низкомолекулярных фракций в фильтрате к концу процесса. Нам же необходимо определить все технологические параметры для требуемого отношения выбранных диапазонов $K_{\text{тр}}$ всего объема получаемого фильтрата.

Для начала процесса разделения отношение выбранных диапазонов (K_I) равно:

$$K_I = \frac{C_{O_1}}{C_{O_2}} \quad (37)$$

Требуемое отношение выбранных диапазонов для всего объема получаемого раствора определяют по формуле:

$$K_{\text{тр}} = \frac{K_I + K_K}{2} \quad (38)$$

После проведенных преобразований получим:

$$K_K = \left(2K_{\text{тр}} - \frac{C_{O_1}}{C_{O_2}} \right). \quad (39)$$

Формулы (38) и (39) после преобразований будут выглядеть следующим образом:

$$n_{\text{нф}} = \exp \left(\frac{\ln \left[\left(2K_{\text{тр}} - \frac{C_{O_1}}{C_{O_2}} \right) \cdot C_{O_2} (1 - 0,01R_2) \right] - \ln [C_{O_1} (1 - 0,01R_1)]}{0,01(R_1 - R_2)} \right) \quad (40)$$

$$n_{\text{нф}} = \exp \left(\frac{\ln \left[\left(2K_{\text{тр}} - \frac{C_{O_1}}{C_{O_2}} \right) \cdot C_{O_2} (1 - 0,01R_2) \right] - \ln [C_{O_1} (1 - 0,01R_1)]}{0,01(R_1 - R_2) N_{\text{об}}}} \right) \quad (41)$$

Из формулы (41) кратность обработки рабочего раствора.

$$N_{\text{об}} = \frac{\ln \left[\left(2K_{\text{тр}} - \frac{C_{O_1}}{C_{O_2}} \right) \cdot C_{O_2} (1 - 0,01R_2) \right] - \ln [C_{O_1} (1 - 0,01R_1)]}{\ln n_{\text{нф}} \cdot 0,01(R_1 - R_2)} \quad (42)$$

В том случае, когда определена $N_{\text{об}}$ при $n_{\text{нф}}$, которая не равна целому числу ее, соответственно, округляют, в сторону увеличения.

Вышеприведенные формулы позволяют рассчитать процесс мембранной фильтрации (в части фильтрата), который может идти по низкомолекулярным соединениям.

Предложены расчетные формулы по определению мембранного фракционирования пептидных препаратов через полупроницаемые мембраны для получения препаратов ФГМБ с высокой степенью очистки от высокомолекулярных соединений.

Список литературы

1. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. - Л.: Химия, 1987. - 576 с.
2. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. - М.: Изд-во химической литературы, 1962. - 846 с.
3. Васильев Ф.В. К вопросу оптимизации аминокислотного состава поликомпонентных продуктов с использованием методов вычислительной математики / Ф.В. Васильев, И.А. Глотова, Л.В. Антипова // Хранение и переработка сельхозсырья. - 2002. - № 2. - С. 58-61.

ОАО «Нутринвестхолдинг»,
125167, г. Москва, Ленинградский пр-т, 37А, стр. 14

SUMMARY

V.I. Kruglik

Methodical principles of calculation of processes membrane fractional hydrolyzed dairy fibers

Methods of calculation of processes membrane fractional hydrolyzed dairy fibers are studied. Necessary degree concentration which would allow receiving a product of demanded structure, normalization of initial raw materials by the account of the subsequent losses for the necessary degree found earlier settlement way concentration is investigated. Settlement formulas by definition membrane fractional peptides preparations through seminontight membranes for reception of preparations with high degree of clearing of high-molecular connections are offered.

Methodical principle, membrane fractional, degree concentration, peptide a preparation.