

ОСОБЕННОСТИ ОПИСАНИЯ ПОТОКА ПЕРМЕАТА ТВОРОЖНОЙ СЫВОРОТКИ ЧЕРЕЗ НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ

Рассмотрены основные закономерности движения потока пермеата творожной сыворотки через полупроницаемую ультрафильтрационную мембрану. При традиционном подходе задача формализации описания процесса баромембранного разделения высокомолекулярных жидких полидисперсных систем может быть достаточно успешно решена только в частных случаях. Для нахождения более общих решений подобных задач требуется другой методологический подход, основанный на акцентированном применении последних достижений компьютерного моделирования и возможностей описания технологического процесса.

Ультрафильтрация, мембрана, поток, пермеат, закон Дарси, перенос, макромолекула, диффузионный слой.

Введение

Баромембранные методы разделения нашли свое широкое применение в различных областях технологии переработки жидких систем примерно во второй половине XX века, особенно при совершенствовании процессов водоподготовки [1]. На сегодняшний день в научной литературе представлено много теоретических выкладок и математических расчетов, касающихся разработки процессов баромембранного разделения высокомолекулярных полидисперсных жидких систем, но их практическая реализация в полном объеме пока не осуществлена.

Тем не менее во всем мире баромембранная технология и, в частности, ультрафильтрация находят все большее применение как метод переработки молочной сыворотки. Ультрафильтрационные мембраны достаточно эффективно извлекают из воды тонкодисперсные и коллоидные примеси, высокомолекулярные вещества, цисты, бактерии и вирусы. Вместе с тем они практически не задерживают растворенные соли, что позволяет сохранить естественный солевой состав пермеата. Различия в экспериментальных данных, которые возникают в процессе исследований, объясняются особенностями физико-химических характеристик разделяемых объектов и прежде всего недостаточным объемом информации об этих свойствах. Например, при разделении биологических смесей чаще всего состав разделяемой системы не может быть полностью определен. Сам же процесс их баромембранного разделения в большей степени, чем другие, осложнен концентрационной поляризацией. При технологическом расчете ультрафильтрационного оборудования возникают два основных вопроса: как падает поток пермеата в течение одного цикла разделения и как изменяется проницаемость мембран в течение длительного времени. Традиционно для их решения применяется тот или иной способ моделирования процессов, происходящих при фильтрационном разделении жидких систем.

Целью работы является обоснование целесообразности эмпирического подхода к разработке методологии описания процесса баромембранного разделения жидких высокомолекулярных полидисперсных систем, в частности, ультрафильтрации творожной сыворотки через нанопористые мембраны.

Материалы и методы исследований

Движение потока пермеата молочной сыворотки при градиенте давления dP/dx и малых значениях числа Re через нанопористую среду (например, через полупроницаемую ультрафильтрационную мембрану) прежде всего связано с изменением физико-химического состава дисперсной фазы, что в основном можно обусловить проявлением селективных свойств мембраны. Соответственно, плотность и вязкость пермеата меняются в зависимости от пройденного пути, измеренного от рабочей поверхности мембраны до слоя подложки. При этом в общем случае скорость движения потока может быть определена по известному закону Дарси:

$$V = k \frac{\rho}{\mu} \frac{dP}{dx}, \quad (1)$$

где k – коэффициент проницаемости нанопористой среды; ρ – плотность пермеата, кг/м^3 ; μ – вязкость пермеата; dP/dx – градиент трансмембранного давления.

Из приведенной формулы видно, что при неизменном градиенте давления скорость фильтрации изменяется в зависимости от плотности и вязкости потока пермеата. При отделении от потока частиц дисперсной фазы, в основном представляющих собой белковый комплекс, вязкость уменьшается быстрее, чем плотность. Как показали проведенные ранее экспериментальные исследования, в интервале температур 10–25 °С скорость фильтрации натуральной молочной сыворотки в 1,2–1,6 раза выше, чем соленой. С ростом температуры процесса баромембранного разделения это различие практически не существенно.

При низкой скорости трансмембранного потока и малых значениях концентрации частиц дисперсной фазы в разделяемой системе независимо от вида сыворотки для описания процесса баромембранного разделения вполне применим закон Дарси. Отклонение от прямой зависимости между скоростью фильтрации и градиентом трансмембранного давления проявляется прежде всего для больших скоростей потока пермеата. Обычно это считается верхней гра-

ницей применимости закона Дарси. Количественно этот предел, как правило, связывают с критическим значением числа Рейнольдса:

$$V_{кр} = \frac{m^n \text{Re}_{кр}}{a\sqrt{k}}, \quad (2)$$

где a , m , n – эмпирические коэффициенты.

Рассчитанные по формуле (2) для различных условий трансмембранного переноса пермеата критические значения числа Рейнольдса изменяются в достаточно широких пределах – от 5 до 13. Такой широкий диапазон изменения $\text{Re}_{кр}$ можно объяснить тем, что изменение линейного закона фильтрации носит монотонный характер и соответственно меняется, во-первых, в зависимости от гидравлических и структурных характеристик нанопористого материала. А во-вторых, большое значение имеют и физико-химические свойства разделяемой системы, особенно ее вязкость и плотность. С другой стороны, изменение линейности закона фильтрации может быть обусловлено еще и тем, что увеличение скорости движения пермеата в анизотропной нанопористой среде приводит к значительному росту силы инерции, особенно ее нормальной составляющей. Дело в том, что при движении пермеата по криволинейным, с переменным по площади поперечным сечением поровым каналам вектора скоростей частиц, дисперсной фазы и дисперсионной среды изменяются как по величине, так и по направлению. Очевидно, что при определенном сочетании параметров нанопористой среды, плотности и вязкости потока пермеата и даже относительно низкой скорости его трансмембранного переноса течение перестает быть ламинарным. Поэтому даже в случае переходного режима течения закон фильтрации уже должен быть представлен нелинейной зависимостью.

Следует отметить, что нарушение линейного закона фильтрации может наблюдаться и в области очень малых значений скоростей потока пермеата и градиентов давления, что в первую очередь связано с гидравлическими и структурными характеристиками самого нанопористого материала. Если принять во внимание тот факт, что его селективность будет во многом зависеть от физико-химических свойств пермеата, то достаточно точное значение нижней границы применимости закона Дарси можно установить, скорее всего, только в отдельных случаях. Например, в анизотропных полимерных обратноосмотических мембранах, имеющих очень малые поперечные размеры пор, вода как основной компонент пермеата, связываясь с материалом мембраны, может практически полностью перекрывать сечение поровых каналов. Для организации трансмембранного потока в таких нанопористых материалах требуется градиент давления, превышающий некоторое начальное значение. Для случая обратноосмотического баромембранного разделения натуральной молочной сыворотки это обусловлено, скорее всего, наличием в порах мембраны связанной воды. Она отличается по своим физическим свойствам от обычной, то есть свободной, и может характеризоваться как вязко-

пластичная жидкость, которая обладает соответствующей сдвиговой прочностью. При возникновении градиента давления, незначительно превышающего некий начальный градиент, определяемый этой сдвиговой прочностью, в нанопористых средах может происходить фильтрация, подчиняющаяся линейному закону Дарси. В известном смысле это можно считать нижней границей применимости линейного закона фильтрации.

В общем случае движение пермеата в нанопористой среде может иметь установившийся или неуставившийся характер. При ряде допущений [2], связанных с определением движущей силы и длительности процесса баромембранного разделения, движение, как правило, считают установившимся. При этом скорость движения потока пермеата принимают неизменяющейся во времени, то есть полагают, что она является лишь функцией координат пространства [2–4]. Соответственно, упругие свойства воды и нанопористой среды обычно не учитываются. В противном случае режим движения потока пермеата через нанопористую среду следует считать неуставившимся.

Одним из важнейших показателей трансмембранного переноса пермеата является действительная скорость его движения или фильтрации V_D , которая связана с теоретической скоростью фильтрации V_T соотношением:

$$V_D = \frac{V_T}{k_D}, \quad (3)$$

где k_D – действительная пористость среды или полупроницаемость мембраны, равная разности между полной пористостью и пористостью той части среды, которая не содержит сквозных каналов.

При решении задач, связанных с теоретическим описанием модели процесса баромембранного разделения или трансмембранного переноса пермеата, следует учитывать, что действительная скорость фильтрации, определяющая перенос вещества с фильтрационным потоком, может изменяться за счет сорбции компонентов пермеата, разрушением материала нанопористой среды, формирования в подложке мембран биологических загрязнений и целого ряда других факторов. При наличии данных о коэффициенте проницаемости нанопористой среды скорость движения потока пермеата может быть достаточно точно найдена из уравнения (1). Однако более точным представляется определение действительной скорости потока пермеата с помощью специальных экспериментальных методов, основанных на введении в исходный поток пермеата каких-либо индикаторов и определении скорости их передвижения в условиях реального процесса баромембранного разделения конкретного типа жидкой полидисперсной системы (например, молочной сыворотки). В качестве индикаторов наиболее удобно использовать электролиты. Непрерывно или дискретно, с необходимым шагом, измеряя силу тока в цепи, можно определить изменение электропроводности пермеата в каналах нанопористого материала и соответственно

определить скорость трансмембранного переноса частиц дисперсной фазы. Обработка результатов исследований заключается в построении кривой, выражающей зависимость силы тока (или сопротивления) от времени. По этой кривой можно оценивать скорость фильтрации в режиме реального времени, что особенно важно при варьировании параметров процесса.

При разделении высокомолекулярных жидких полидисперсных систем, к которым относится молочная сыворотка, в первую очередь возникают проблемы с описанием процесса трансмембранного переноса белковых частиц. 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:

$$V = \tau_{\text{lim}}^{-1}; \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\tau}}{d\tau} = kC(C_{\Gamma} - C_{\tau}), \quad (5)$$

где V – скорость процесса адсорбции; τ_{lim}^{-1} – время формирования поверхностного слоя отложений; C_{∞} , C_{τ} – поверхностная концентрация белковых частиц дисперсной фазы в момент времени τ и при $\tau \rightarrow \infty$; 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:

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{dC}{d\tau}, \quad 0 < x < \delta; \quad (6)$$

$$\frac{dC_1}{d\tau} = k_1 C(C_{\Gamma 1} - C_1) - k_2 C_1; \quad (7)$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = k_3 C(k_4 C_{s1} - C_{s2}) - k_5 C_2, \quad (8)$$

где C_1 – концентрация частиц дисперсной фазы, необратимо закрепляющихся на поверхности; C_2 – концентрация частиц дисперсной фазы, обратимо закрепляющихся на поверхности; D – коэффициент диффузии; x – общая толщина слоя отложений; δ – толщина диффузионного слоя; k_i – кинетические константы процесса адсорбции ($i = 1, 2, \dots, 5$).

Представленная модель учитывает 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 по-

верхности, так и свойствами осаждающихся на ней молекул. Скорость диффузии макромолекул в направлении к поверхности мембраны определяется уравнением:

$$V_o = \frac{D}{\delta}, \quad (9)$$

где $\delta = \frac{\delta_n}{(v/D)^{1/3}}$ – толщина диффузионного слоя;

$\delta_n = \frac{2,4r}{\sqrt{R_e}}$ – толщина пограничного слоя; v – кинематическая вязкость; r – характеристический радиус поры; R_e – критерий Рейнольдса.

В таком случае процесс формирования необратимо закрепленного слоя белковых отложений на мембранной поверхности можно условно разделить на три стадии: диффузия макромолекул в растворе, адсорбция 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 математического описания процесса баромембранного разделения высокомолекулярных жидких полидисперсных систем заключается в том, что не всегда удастся в полной мере учесть влияние движения разделяемого потока вдоль мембранной поверхности на проницаемость некоторых нанопористых материалов.

Из всего многообразия жидких систем наиболее изучены те, у которых дисперсионной средой является вода. При этом есть данные [5, 6], доказывающие влияние явлений, происходящих непосредственно у поверхности пор, на скорость течения в них воды, обусловленного перепадом давления. Ее уменьшение в сравнении со скоростью Пуазейлевского течения можно объяснить увеличением вязкости, вызванным ориентированием молекул воды вблизи границы раздела фаз. Это косвенно подтверждается эффектом нарушения структуры воды при температуре около 65–67 °С, когда ее вязкость в капиллярах становится одинаковой со значениями в объеме. Увеличение скорости течения в порах гидрофобной среды обычно связывают со снижением вязкости пристенного слоя воды и граничное условие, при котором скорость жидкости на поверхности равна нулю, заменяют условием течения со скольжением, вводя в уравнение Хагена-Пуазейля соответствующую поправку в виде коэффициента скольжения. Вместе с этим в работе [7] отмечается существование особых областей, характеризующихся резким изменением вязкости в объеме жидкости на значительном расстоянии от поверхности. Сложность физико-химического состава и соответственно свойств реально используемых, например, в молочной промышленности жидких систем ставит под сомнение возможность учесть этот фактор введением в уравнение Хагена-Пуазейля или Дарси некоторого среднего значения вязкости. Кроме этого, необходимо принять во внимание тот факт, что в процессе баро-

мембранного разделения жидких полидисперсных систем (например, молочной сыворотки) имеют место концентрационная поляризация, биологическое и механическое загрязнение мембранной поверхности [8, 9]. Необходимость химической мойки и регенерации мембран еще более осложняет практическое использование различных теоретических моделей в проектировочных и технологических расчетах баромембранного оборудования, используемого в промышленности.

Результаты и их обсуждение

Для решения этих проблем нами предлагается методика, основанная на экспериментальном методе исследования процесса ультрафильтрации конкретных жидких полидисперсных систем. Алгоритм его реализации можно представить в виде формализованной схемы (рис. 1). Научная концепция данного подхода базируется на том, что, во-первых, в настоящее время в связи с повсеместным распространением средств программного обеспечения для быстросействующих ПЭВМ задача математической обработки экспериментальных данных может быть решена практически без существенных затрат на это времени и средств. А во-вторых, создание и обработка информационной базы результатов таких исследований с использованием интернет-ресурсов позволяет не только получить и использовать в дальнейшей экспериментальной работе достаточно большой набор эмпирических корреляций, описывающих основные закономерности процесса баромембранного разделения самых различных систем, но и использовать такие данные для дальнейшей разработки основ его теории. В основе предлагаемого методического подхода к разработке процессов баромембранного разделения существенную роль играет эмпирический

способ. Однако при этом воспроизводимость полученных результатов будет во многом зависеть от стереотипности его проведения по всем известным параметрам: тип установки, марка мембраны, трансмембранное давление, скорость разделяемого потока в канале баромембранного аппарата и пр. Для эффективного масштабирования процесса весьма перспективно использование пилотных установок.

Практическая реализация предлагаемой методики показала ее перспективность при фракционировании сложных жидких биологических смесей. Фракционирование было достигнуто многоступенчатым баромембранным разделением с применением пары «однородных» мембран. Под термином «однородные» мы подразумеваем мембраны, изготовленные одним производителем в одной серии по одинаковой технологии из одной партии материала и различающиеся только по селективности. Это дает возможность получить достаточно близкие значения физико-химических параметров мембран, при этом их коэффициенты задержания находятся в приемлемом диапазоне. Следует отметить, что для достижения достаточного уровня воспроизводимости получаемых результатов селективность каждой мембраны должна быть близка к 100 %. Определение верхнего предела селективности связано с рядом сложностей, зависящих от условий эксперимента: концентрации калибранта, состава буфера, pH среды и т.д. Однако, несмотря на указанные трудности, анализ результатов экспериментальных исследований показывает, что полномасштабная реализация предлагаемого подхода позволит создать достаточно большую базу эмпирических данных, статистическая обработка которых может сгладить неизбежные расхождения полученных данных.



Рис. 1. Схема реализации методики экспериментального способа исследования процесса ультрафильтрации жидких систем

Выводы

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что при традиционном подходе

задача формализации описания процесса баромембранного разделения высокомолекулярных жидких полидисперсных систем может быть достаточно ус-

пешно решена только в частных случаях. Для нахождения более общих решений подобных задач, скорее всего, нужен несколько другой методологический подход, основанный прежде всего на акцентированном применении компьютерной техники и возможностей описания технологического процесса с использованием, например, нейронных сетей. Такой подход будет способствовать в первую очередь ин-

тенсификации практического применения баромембранного разделения высокомолекулярных полидисперсных жидких систем, например, творожной сыворотки, что позволит значительно расширить базу эмпирических данных о закономерностях процесса и на основе их анализа углубить теоретические разработки в этом научном направлении.

Список литературы

1. Futsealer, H. Recent developments in ultrafiltration systems for processes and potable water / H. Futsealer, H. van Daltsen, D. Weijenberg // *Euromembrane'99*. – 1999. – V. 1. – P. 67–70.
2. Бабеньшев, С.П. Особенности формализации описания потока пермеата молочной сыворотки через нанопористую среду / С.П. Бабеньшев, И.А. Евдокимов // *Хранение и переработка сельхозсырья: сб. науч. тр.* – № 7. – Ставрополь: Сев-КавГТУ, 2008. – С. 37–39.
3. Бабеньшев, С.П. Определение давления в канале баромембранного аппарата / С.П. Бабеньшев, Г.А. Витанов, А.Г. Скороходов // *Механизация и электрификация сельского хозяйства: сб. науч. тр.* – № 7. – Ставрополь: СтГАУ, 2007. – С. 9–10.
4. Бабеньшев, С.П. Расчет радиальной скорости частицы дисперсной фазы в канале баромембранного аппарата со спиралевидным турбулизатором потока / С.П. Бабеньшев, Г.А. Витанов, А.Г. Скороходов // *Механизация и электрификация сельского хозяйства: сб. науч. тр.* – № 7. – Ставрополь: СтГАУ, 2007. – С. 11–12.
5. Chen, C. Study on nanofiltration for purifying fructo-oligosaccharides: II. Extended pore model / C. Chen, Z. Zhao // *Journal of Membrane Science*. – V. 258. – № 1–2. – P. 8–15.
6. Cussler, E.L. Distillation with nanoporous or coated hollow fibers / E.L. Cussler, J.P. DeRocher // *Journal of Membrane Science*. – V. 257. – № 1–2. – P. 3–10.
7. Loney, N.W. Mathematical modeling of transdermal drug-delivery systems: Analysis and applications / N.W. Loney, M. Fernandes // *Journal of Membrane Science*. – V. 256. – № 2. – P. 184–192.
8. Clark, M. Filtration of lake natural organic matter: Adsorption capacity of a polypropylene microfilter / M. Clark, M. Koh // *Journal of Membrane Science*. – V. 256. – № 2. – P. 169–175.
9. Kwon, B. Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterizations, flux decline, and transport parameters / B. Kwon, N. Park // *Journal of Membrane Science*. – V. 258. – № 1–2. – P. 43–54.

ФГБОУ ВПО «Ставропольский государственный аграрный университет»,
355017, Россия, г. Ставрополь, пер. Зоотехнический, 12.
Тел./факс: (8652) 35-22-82
e-mail: inf@stgau.ru

SUMMARY

S.P. Babenyshev, P.S. Chernov, D.S. Mamay, D.V. Kharitonov

THE PECULIARITIES OF DESCRIPTION OF WHEY PERMEATE MOTION THROUGH A NANOPOROUS MEMBRANE

The basic regularities of whey permeate motion through a semipenetrable ultrafiltration membrane have been considered. Using a conventional approach the task to formalize the description of the process of baromembrane separation of highly-molecular liquid poly-disperse systems can be successfully solved only in particular cases. To find common solutions of similar problems another methodological approach based on the applications of advanced achievements of computer modeling and the possibility to describe a technological process is needed.

Ultrafiltration, membrane, flow, the permeate, Darcy's law, transmission, macromolecule, diffusion layer.

Stavropol state agrarian university
12, Zootechnichesky side street, Stavropol, 355017, Russia
Phone/Fax: (8652) 35-22-82
e-mail: inf@stgau.ru

