

664.93
Б87

О. В. БРЕДИХИНА

**БАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ВОДНО-БЕЛКОВО-ЛИПИДНЫХ РАСТВОРОВ
РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**



О.В. БРЕДИХИНА

**БАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ВОДНО-БЕЛКОВО-ЛИПИДНЫХ РАСТВОРОВ
РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**



O.V. BREDIHINA



**BAROMEMBRANE SEPARATION
OF WATER-PROTEIN-LIPIDIC SOLUTIONS
AT FISH-PROCESSING PLANTS**



Moscow • VNIRO Publishing • 2005

УДК 664.957:664.952

ББК 36.81

Б 11

Рецензенты: Заслуженный деятель науки РФ, д-р техн. наук, проф.
Карамзин В.А., д-р техн. наук, проф. Ким Г.Н.

Б 11 Бредихина О.В. Баромембранное разделение водно-белково-липидных растворов рыбоперерабатывающих предприятий: Монография.: М.: Издательство ВНИРО, 2005 - 204 стр.

В монографии приведены результаты аналитического и экспериментального исследования, выполненного автором при изучении баромембранного разделения водно-белково-липидных растворов (ВБЛР) рыбоперерабатывающих предприятий, закономерности при их баромембранном разделении.

Изложены аналитические исследования баромембранного разделения с переменной во времени проницаемостью мембраны для ВБЛР, образующихся на различных технологических операциях переработки рыбного сырья. Описана технология баромембранного разделения ВБЛР в целях их очистки и концентрирования, а также технология санитарной обработки мембранного оборудования.

Для научных и инженерно-технических работников, аспирантов и студентов по специальности технология рыбы и рыбных продуктов.

В 11 Bredikhina O.V. Baromembrane separation of water-protein-lipidic solutions at fish-processing plants: Monograph.: М.: VNIRO Publishing House, 2005 – 229 p.

The monograph presents the results of analytic and experimental research, carried out by the author at study of baromembrane separation of water-protein-lipidic solutions (WPLS) at fish-processing plants, as well as the mechanisms of their baromembrane separation.

The monograph presents analytic research of baromembrane separation with time-variable membrane permeability for WPLS, generated at different technological stages of primary fish products processing. The monograph presents the description of technology of baromembrane separation of WPLS for their purification and concentration as well as the description of membrane equipment sanitization technology.

It is intended for researchers, technical and engineering employees, post-graduates and students, specializing in fish and fish products technology.

ISBN 5-85382-317-5

© Бредихина О.В., 2005

© Издательство ВНИРО, 2005

© VNIRO Publishing, 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современный уровень развития рыбоперерабатывающей отрасли страны и состояние ее сырьевой базы требуют принципиально нового подхода к проблеме использования ресурсов. Требования современного рынка диктуют необходимость создания и внедрения в производство технологий, позволяющих максимально и комплексно извлекать все ценные компоненты сырья, превращая их в полезные продукты, а также исключать или уменьшать ущерб, наносимый окружающей среде в результате выбросов отходов производства в воздух, воду и почву.

Фундаментальным направлением в решении вопросов рационального использования природно-сырьевых ресурсов и охраны окружающей среды является перевод производства на замкнутые циклы. Одним из таких направлений является разработка и внедрение технологии баромембранного разделения неоднородных систем, образующихся при переработке рыбного сырья и являющихся отходами производства.

Существующие в настоящее время системы очистных сооружений рыбоперерабатывающих предприятий не обеспечивают полностью извлечения загрязняющих компонентов, а лишь позволяют снизить их концентрацию. Поэтому актуальным является вопрос о разработке технологии баромембранного разделения неоднородных систем в целях их очистки и концентрирования. Актуальность проблемы обусловлена также необходимостью разработки и развития научных основ процессов разделения и проектных расчётов оборудования.

Технология баромембранного разделения неоднородных систем с кинетической точки зрения является сложной и представляет собой последовательно выполняемые операции, направленные на получение либо очищенных от загрязнений, в том числе и микроорганизмов, растворов, либо растворов с сконцентрированным белково-липидным комплексом. Скорость процессов баромембранного разделения, в частности ультрафильтрации, зависит не только от рабочего давления, но и от гидродинамических условий в аппарате, природы и концентрации растворённых компонентов в раз-

деляемом растворе, его температуры, физических свойств раствора и других факторов.

Благодаря аналитическим и экспериментальным исследованиям, выполненным Ю.И. Дытнерским, В.П. Дубяга, Н.И. Николаевым, Н.Н. Липатовым, Н.П. Боевой, К.К. Полянским, В. Д. Волгиным, Ю.В. Космодемьянским, В.А., Лялиным, А.Г. Губановой, В.Л. Кудряшовым, А.В. Чагаровским, А.Н. Черкасовым, Л.П. Перепечкиным, С.В. Карпычевым, Б.А. Лобасенко, Н.С. Родионовой, Е.А. Фетисовым, Б.В. Щербиной, К. Kammer-meyer, S. T. Hwang, R. E. Lasey, Н. К. Lonsbale, R. L. Merson, R. W. Okey и другими, созданы научные основы баромембранного разделения различных неоднородных систем.

Анализ имеющейся информации по результатам экспериментальных и теоретических исследований показывает, что закономерности баромембранного разделения неоднородных различных систем имеют общий характер и принципы выражения, и могут быть описаны похожими зависимостями. Вместе с тем, сложность явлений, протекающих на границе мембрана - разделяемый раствор при баромембранном разделении, и недостаточность по этой причине полноты и четкости физических представлений о механизмах разделения затрудняет его аналитическое описание и создание обобщённой теории.

До настоящего времени недостаточно изучены кинетические закономерности баромембранного разделения неоднородных систем рыбоперерабатывающих предприятий с учётом их физико-химического, микробиологического, жира - и аминокислотного составов и реологических характеристик. Нет единого подхода к анализу механизма баромембранного разделения неоднородных систем, недостаточное развитие получило его аналитическое описание, отсутствует научное обоснование технологических режимов баромембранного разделения и санитарной обработки мембранного оборудования. Изложенное свидетельствует о необходимости дальнейшего развития научных основ и разработке технологии баромембранного разделения неоднородных систем рыбоперерабатывающих предприятий.

В этой связи автор полагает, что результаты выполненных им исследований актуальны и способствуют совершенствованию процессов переработки рыбного сырья и созданию технологий замкнутого цикла.

Целью настоящей книги является описание и обобщение результатов аналитического, экспериментального исследования и практической реализации, выполненных автором при разработке технологии баромембранного разделения неоднородных систем, образую-

щихся при переработке рыбного сырья и технологии санитарной обработки мембранного оборудования.

Большую помощь при подготовке и издании книги оказал директор ФГУП ВНИРО канд. биол. наук. Б.Н. Котенёв, за что автор выражает ему свою искреннюю признательность.

Автор приносит благодарность рецензентам: заслуженному деятелю науки РФ, д-ру техн. наук, проф. В.А. Карамзину и д-ру техн. наук, проф. Г.Н. Киму за полезные замечания и рекомендации, заведующей лабораторией кормовые продукты и БАВ ФГУП ВНИРО д-ру техн. наук Н.П. Боевой и сотруднику лаборатории А.И. Бочкарёву за внимание и практическую помощь при подготовке рукописи к изданию, а также всем сотрудникам лаборатории за поддержку.

Г Л А В А 1. НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-БЕЛКОВО-ЛИПИДНЫХ РАСТВОРОВ РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

Технологические процессы разделения жидких неоднородных систем играют важную роль во всех отраслях перерабатывающей промышленности. Научные и практические аспекты предусматривают анализ и изложение современного состояния технологии, техники и закономерностей баромембранного разделения жидких неоднородных систем, образующихся после переработки гидробионтов.

1.1. Общие сведения

Промышленная переработка гидробионтов представляет собой совокупность сложных последовательно выполняемых механических, гидромеханических, тепломассообменных, микробиологических, биохимических, биотехнологических и других специфических процессов, направленных на выработку качественных, биологически полноценных и безопасных в санитарном отношении пищевых, кормовых и технических продуктов.

Рыбоперерабатывающие предприятия являются крупными потребителями питьевой воды. В зависимости от мощности предприятия суточное потребление воды может составлять до 900 м³. Вода после её использования в технологических операциях переработки гидробионтов превращается в неоднородную жидкую систему, в которой дисперсионной средой служит вода, а дисперсной фазой - все вещества (взвешенные, поваренная соль, белково-липидный комплекс и др.), содержащиеся в растворенном и нерастворенном виде. Такую систему можно назвать *водно-белково-липидным раствором* (ВБЛР). Она образует основную часть производственных стоков предприятия.

Баромембранное разделение ВБЛР в целях их очистки для повторного (оборотного) использования и концентрирования белково-липидного комплекса является важной научной и практической задачей, которая посвящена извлечению из них органических веществ и доведению их до качественного товарного продукта или вторичного сырья. Решение этой задачи способствует также снижению отрицательного воздействия на экологию окружающей среды.

1.2. Классификация ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий

Классификация ВБЛР в общем случае представляет собой научно обоснованное распределение и объединение этих растворов в отдельные группы по наиболее существенным для их образования признакам. ВБЛР в зависимости от их вида можно разделить на три основные группы: вода после технологических операций, отработавший солевой раствор (тузлук) и рыбные бульоны. Каждая группа, в свою очередь, состоит из нескольких подгрупп, которые различаются видом технологического воздействия при образовании ВБЛР.

В *первую группу* ВБЛР входит вода после следующих технологических операций обработки рыбы и нерыбных объектов (гидробионтов):

- размораживания;
- разделки;
- мойки;
- отмокания соленых гидробионтов;
- промывания измельченной рыбы при производстве фарша.

Вторую группу ВБЛР составляют отработавший солевой раствор, образующийся при производстве полуфабрикатов, кулинарных изделий, пресервов, консервов, соленой и копченой рыбопродукции.

Третью группу ВБЛР представляет собой рыбные бульоны, которые образуются при варке и бланшировании в производстве кулинарных изделий, консервов, кормовой муки, при прессовании или центрифугировании вареного сырья в производстве кормовой муки.

Физико-химический состав ВБЛР зависит от вида производства, используемого сырья и технологических операций его переработки, применяемого при этом оборудования и нормативов предельно допустимых сбросов веществ в сети городской канализации или водные объекты. В табл. 1.1 приведены нормативные данные по физико-химическому составу ВБЛР предусмотренные Ведомственными нормами и правилами создания береговых производственных предприятий рыбного хозяйства (ВНП-10041-2002).

В сточных водах могут находиться также соли калия, кальция, магния, фосфора, натрия, различные витамины, никотиновая и пантотеновая кислота [36].

ВБЛР после каждой конкретной технологической операции на производстве и до смешивания их с другими стоками обладают коррозийными и пищевыми свойствами. Использование мембранной технологии для очистки и концентрирования этих растворов позволя-

ет получить пермеат и концентрат растворенных компонентов, которые можно использовать в основном производстве и при выработке кормовой продукции. Наиболее ценными ВБЛР по составу растворенных в них компонентов являются солевой раствор и рыбный бульон.

Солевой раствор (тузлук) используют при производстве соленой, кулинарной, копченой продукции, полуфабрикатов и консервов. Для посола тощей применяют меньшее количество соли, чем для посола жирной рыбы. По данным [135] расход свежей воды питьевого качества на посол рыбы и рыбопродукции составляет 0,4 м³ на 1 т сырья. При этом вся вода используется для приготовления солевого раствора. Солевой раствор за счет обменной диффузии в процессе обработки рыбы обогащается белково-минеральными веществами сырья, крупными взвесями (чешуя, обрезы мяса рыбы и т.д.).

Таблица 1.1.

Физико-химический состав ВБЛР

Состав производственных сточных вод	Рыбоперерабатывающее производство					
	консервное	копильное	кулинарное, в т.ч. фаршевое	мороженой рыбы	посола рыбы	жиромучное
Взвешенные вещества, мг/л, в т.ч. летучие	800 600	600 450	500 350	850 —	400 250	2000 1600
ХПК, мг/л	1600	1400	1800	1650	1000	3000
БПК _{полн.} , мг/л	1000	900	1200	1170	600	2000
Жиры, мг/л	500	400	600	500	120	1500
Хлориды, мг/л	400	1500	1000	400	2000	1000
Сульфаты, мг/л	16	10	—	—	66	24
Фосор (P ₂ O ₅), мг/л	9	15	12	10	—	50
Азот общий, мг/л	20	35	30	60	—	100
Азот аммонийный, мг/л	7	10	10	20	—	30
pH	7	7,7	7	7	7,3	6,8
Температура в зимний период, °C	12	12	12	12	12	12

Примечание. ХПК – химическое потребление кислорода; БПК_{полн.} – полное биологическое потребление кислорода; БПК₅ – биохимическое потребление кислорода с инкубацией в течение 5 сут.; pH – кислотность.

В [25] определено, что основными белками доброкачественных (по микробиологическим показателям) солевых растворов являются миофибриллярные белки, содержание которых составляет в среднем 49,8 % общего белка. Другие белки представлены саркоплазматическими белками и полипептидами, которых в солевых растворах в среднем соответственно 36,2 и 15,0 %.

Переход белков из рыбы в раствор увеличивается с повышением температуры. Так, например при посоле салаки увеличение температуры от -3 до 20 °С приводит к увеличению потери белка по отношению к массе свежей рыбы от 0,99 до 1,52 % [96].

Количество образующегося солевого раствора зависит от способа посола и качества сырья. При посоле тощей рыбы образуется больше солевого раствора, так как она теряет больше воды, чем жирная рыба. Последующий процесс биохимических изменений уменьшает потерю воды. Конечное содержание соли в рыбе оказывает минимальное влияние на количество солевого раствора, так как основное количество воды выделяется в первые дни после посола рыбы. Так, при посоле салаки сухой солью количество образующегося солевого раствора составляет до 33 % массы соленой рыбы [96].

Состав солевого раствора зависит также от вида и качества сырья, степени созревания соленой рыбы. Важнейшими компонентами отработанного солевого раствора являются соль, белки, жиры и азотистые небелковые вещества. В отработанном солевом растворе одновременно присутствуют разнообразные виды микрофлоры, попадающие в него с сырьем, солью, от контакта с оборудованием и воздухом.

В начале посола рыбы искусственный и натуральный солевые растворы имеют смешанную микрофлору, состоящую из микроорганизмов, присущих свежей рыбе, и привнесенных с солью. В количественном соотношении микроорганизмы соли в меньшинстве, так как рыба, поступающая на посол, несет значительно большую бактериальную нагрузку, чем соль. По данным различных источников количество микроорганизмов колеблется от 10^3 до 10^6 клеток в 1 мл солевого раствора. Единица площади поверхности ткани рыбы обсеменена в меньшей степени [101].

Доминирующую группу микрофлоры солевого раствора составляют галофильные (солерантные) микрококки и споровые формы бактерий, в небольших количествах присутствуют дрожжи, плесне-

вые грибы и представители рода *Corinebacter*, *Flabacterium*. В отработанном солевом растворе количество микроорганизмов возрастает, так как уменьшается отрицательное воздействие на них соли за счет защитных свойств белковых соединений и размножения солеустойчивых бактерий [99].

Солевые растворы, с массовой долей поваренной соли 12...16 %, обеспечивают подавление жизнедеятельности основного количества микроорганизмов, часть из них при этом сохраняется в неактивном состоянии, а оставшиеся микроорганизмы развиваются тем сильнее, чем становятся меньше концентрация поваренной соли и выше концентрация белковых веществ. Накопление микрофлоры и белковых веществ в солевом растворе, а также наличие патогенной и гнилостной микрофлоры делают необходимым его замену [101].

Отработанный солевой раствор представляет собой определенную ценность, так как в нем накапливаются органические вещества в растворенном виде и микроорганизмы, составляющие доброкачественную микрофлору. Данные [121] свидетельствуют о том, что при использовании солевых растворов, содержащих доброкачественную микрофлору, процессы созревания протекают интенсивнее. Кроме того, замена солевого раствора без его регенерации приводит к повышенному расходу поваренной соли, питьевой воды и преждевременному износу канализационных систем и как, следствие оказывает отрицательное воздействие на экологию.

Рыбный бульон образуется при варке и бланшировании гидробионтов в производстве кулинарных изделий, консервов и кормовой муки, прессовании или центрифугировании вареного сырья при производстве кормовой муки. Наиболее сложным и масштабным объектом в технологии мембранного разделения является рыбный бульон, образующийся при выработке рыбной кормовой муки.

Количество образующегося бульона зависит от способа производства рыбной кормовой муки, для выработки которой в настоящее время применяют прессово-сушильный и центрифужно-сушильный способы. Бульон образуется после варки рыбного сырья и его последующего прессования или центрифугирования. На выход бульона существенное влияние оказывает температура варки сырья. В табл. 1.2 и 1.3 приведены обобщенные опытные данные влияния температуры центрифугирования вареного сырья на количество и химический состав образующегося бульона.

**Влияние температуры центрифугирования
вареной рыбы на количество и состав бульона**

Температура центрифугирования, °С	Масса использованной рыбы, кг	Получено, кг		
		бульон	жом	жир
15	83	49	24	10
40	124...213,5	70,8...121,5	37,2...62	16...30
90	258	148,7	60,3	49

Сырьем служил светящийся анчоус с массовой долей жира 11,6...19,1 % и белка 9,5...11,3 %. При проведении опыта в измельченное сырье добавляли 21...25 % обезжиренного бульона, нагревали смесь в диапазоне температур от 15 до 90 °С и центрифугировали на трехфазной центрифуге HS-24ГР, закупленной в Японии. Выход обезжиренного бульона при разных режимах обработки составил в среднем до 58 % общей массы рыбного сырья смешанного с обезжиренным бульоном.

В табл. 1.3 приведены массовые доли состава рыбной массы светящегося анчоуса в зависимости от температуры. Из табл. 1.3 видно, что при повышении температуры смеси от 15 до 90 °С массовая доля белка в жоме светящегося анчоуса возрастает в 1,2 раза. Это можно объяснить тем, что при температуре 15 °С белки сырья малоподвижны, что сдерживает их переход в бульон. При нагреве сырья до 40 °С имеет место неполная коагуляция белков и часть их водорастворимой фракции при центрифугировании переходит в бульон. Нагрев сырья до 90 °С приводит к более полной коагуляции белков и как следствие к повышению их массовой доли в жоме. Все это подтверждается также значением массовой доли белка в бульоне. Так, при центрифугировании сырья при температуре 15 °С массовая доля белка в бульоне составляет 3,06 %, при разделении сырья при температуре 40 °С, белка в бульоне 5,25...6,0 %, а при 90 °С – 3,44 %.

**Химический состав светящегося анчоуса и вареной из него
рыбной массы в зависимости от температуры**

Температура центрифугирования, °С	Компоненты	Массовая доля, %			
		влага	жир	белок	зола
15	светящийся анчоус	73	14,5	10	1,8
	бульон	93,98	1,15	3,06	1,45
	жом	62,56	6,0	24,07	4,42
40	светящийся анчоус	74,53	11,57	11,3	2,67
	бульон	90,77	2,23	5,26	1,35
	жом	62,56	4,43	21,9	4,13
90	светящийся анчоус	67,6	19,1	9,5	2,88
	бульон	94,04	1,01	3,44	1,06
	жом	56,09	5,37	28,7	5,21

Сложность бульона как объекта разделения, в том числе и мембранного, состоит в том, что он содержит не белки, а продукты их гидротермического расщепления в виде полипептидов и пептидов, частично связанных с липидами, свободных аминокислот, низших аминов, хлористого аммиака и натрия. Кроме того, в бульоне может содержаться жира от 0,5 до 2,0 % и более.

1.3. Способы разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий

Способы разделения в целях очистки отработанных ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий разнообразны. Выбор конкретного способа зависит от характера составных частей раствора и физического состояния его фаз. При выборе способа очистки необходимо учитывать физические и химические свойства среды, размеры разделяемых частиц в растворе, тип фильтрующего элемента, температуру, при которой проводится разделение, стоимость оборудования, эксплуатационные расходы и др.

В настоящее время для очистки отработанных ВБЛР на рыбоперерабатывающих предприятиях применяют механический, физико-химический, электрохимический и мембранный способы очистки. Мембранное разделение ВБЛР под действием избыточного давления называют *баромембранным* способом очистки [13, 75, 71, 77, 117].

Механический способ применяют для удаления из отработанного раствора нерастворимых примесей, для чего применяют решета, сита, различные фильтры и др. [75, 37, 93, 123].

Для приготовления новых солевых растворов используют различные устройства, в которых наряду с растворением поваренной соли происходит очистка уже использованных растворов [2, 58, 75].

При использовании гидроциклонов для интенсификации очистки солевые растворы смешивают с адсорбентом (бентонитовой глиной) и после этого обрабатывают на гидроциклонах. Суммарный выход очищенных солевых растворов составляет до 17 % [76, 77]

Механический способ не обеспечивает полной очистки жидкости солевого раствора и применяется для его предварительной очистки.

В физико-химическом способе очистки отработанных ВБЛР наибольшее распространение получили адсорбционные и сорбционные методы, а также методы коагуляции и флотации, совмещаемые с отстаиванием и фильтрованием [3, 36, 54, 119].

При методе коагуляции применяют традиционные неорганические вещества, такие как соли трех- и двухвалентного железа, алюминия. Реагентная очистка воды с применением минеральных коагулянтов имеет такие серьезные недостатки, как значительный расход дефицитных реагентов и сложность их обработки [36].

За рубежом, в частности в Германии, применяют способ очистки вод, в котором в качестве флокулянтов используют водный раствор замещенного анионного крахмала, а для белковосодержащих вод - анионный флокулянт диоксид кремния [36]. Кроме того, за рубежом широко используют синтетические органические высокомолекулярные флокулянты, присутствие которых не препятствует использованию осажденной массы в кормовых целях. Широкое внедрение этих способов сдерживается малой доступностью и высокой их стоимостью [36].

Для очистки отработанных солевых растворов применяют метод, в котором адсорбционное разделение сочетается с термическим коагулированием белковой составляющей. При этом солевой раствор первоначально подвергается термообработке, а затем в осветленный раствор добавляют в качестве адсорбента активированный уголь. После выделения адсорбента солевой раствор подкисляют и направляют на восстановление в нем массовой доли поваренной соли. Эффект этого метода по очистке солевого раствора от белковых веществ составляет 80 %, а от взвешенных - 100 %.

Однако использование адсорбционного метода вызывает необходимость регенерации активированного угля и очистки теплооб-

менного оборудования, так как при нагревании солевого раствора внутренние поверхности оборудования покрываются слоем соли, что снижает эффективность очистки.

В [4] описан способ очистки солевого раствора методом концентрирования его до массовой доли соли в нем 26...27 % при пониженном атмосферном давлении или используя холод. При этом происходит выпадение в осадок азотистых веществ, которые удаляют фильтрованием, а очищенный солевой раствор разбавляют водой, фильтруют и используют повторно.

Схема очистки солевого раствора, описанная в [22], включает в себя добавление щелочи, отстаивание, слив осадка и нейтрализацию соляной кислотой. При использовании центрифуги выход очищенного по этой схеме солевого раствора составляет 70...75 % и более [22].

Электрохимический способ очистки ВБЛР включает в себя методы электрофлотации и электрокоагуляции [36]. Электрокоагуляционная очистка растворов позволяет добиться очистки от взвешенных веществ на 98, от жиров на 97 %. Применение электрохимического способа для очистки тузлука позволяет повторно использовать его в технологических процессах. При электрофлотационной очистке тузлука содержание взвешенных частиц в нём снижается на 71...77 %, жиров на 76...81 % [123].

Несмотря на ряд преимуществ, присущих электрохимическому способу перед механическим, он обладает существенным недостатком – высокой стоимостью очистки из-за повышенного расхода электроэнергии [36].

Все рассмотренные выше способы очистки ВБЛР предназначены для первичной обработки растворов. При этом в них сохраняется микрофлора, поэтому ВБЛР целесообразно регенерировать с обязательным удалением из них микроорганизмов. Для этой цели используют несколько методов регенерации солевых растворов, обеспечивавших инактивацию микробных бактерий. Например, в молочной отрасли применяют тепловую инактивацию микрофлоры рассола после посола сыров [122]. Пастеризация рассола при температуре 80...85°C обеспечивает коагуляцию белков и инактивацию вегетативных форм микроорганизмов. Недостатками тепловой инактивации, считаются неполное уничтожение микрофлоры, споровые формы которой сохраняют свою жизнестойкость, и ее высокая энергоёмкость.

Применение ультразвуковых колебаний с частотой $2 \cdot 10^5 \dots 2 \cdot 10^8$ Гц позволяет уничтожать кишечные, дизентерийные палочки и другие виды бактерий. Однако этот метод не позволяет полностью инактивировать бактерии.

Бактерицидным действием обладают ультрафиолетовые лучи, которые также способствуют коагуляции белковых веществ. Применение бактерицидного воздействия для очистки солевого раствора осложнено низким сроком службы источников излучения [15]. Для получения ультрафиолетового излучения используют бактерицидные лампы. Например, в установке фирмы "Ласка" (Австрия) солевые растворы очищают (обеззараживают) с помощью ультрафиолетовых лучей. Установка представляет собой набор кварцевых ламп, установленных по длине трубопровода, по которому циркулирует тузлук. Обработка тузлука продолжается в течение 10...15 мин, при этом обеззараживание обеспечивается на 99 % [26].

Перспективным в очистке, разделении, концентрировании ВБЛР является мембранный способ, основанный на баромембранных процессах – обратном осмосе, ультрафильтрации и микрофильтрации [23]. Преимущество баромембранного разделения по сравнению с другими способами разделения солевого раствора состоит в том, что этот способ протекает без энергоемких фазовых переходов при невысокой температуре, что особенно важно при обработке термолабильных продуктов.

В ряде случаев разделение растворов без изменения свойств составляющих их компонентов невозможно другими способами, кроме мембранного. Кроме того, он относительно прост в части технической реализации баромембранных процессов [35]. Основным рабочим органом оборудования для проведения баромембранного разделения в качестве фильтрующих перегородок служат полупроницаемые мембраны. Подробное описание процессов формирования селективно проницаемых мембран, их типов, технологии производства, области применения рассмотрены в [14, 30, 32, 34, 35, 72, 74, 109, 127].

Основными характеристиками полупроницаемых мембран, применяемых в практике, являются селективность φ (%) и проницаемость G (м³/с) [35]. Селективность характеризует разделяющую способность мембраны. Она определяется по формуле (%)

$$\varphi = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100, \quad (1.1)$$

где c_1 , c_2 – концентрации растворенного вещества соответственно в исходном растворе и пермеате, %.

Проницаемость мембраны по пермеату определяют по формуле

$$G = \frac{V}{S \cdot \tau}, \quad (1.2)$$

где V – объем пермеата, м³; S – площадь мембраны, м²; τ – продолжительность разделения, с.

Метод обратного осмоса заключается в фильтровании раствора под давлением через полупроницаемые мембраны пропускающие молекулы растворителя и полностью или частично задерживающие молекулы либо ионы растворенных веществ. При обратном осмосе для достижения приемлемой удельной производительности по пермеату, избыточное давление в аппаратах достигает 10⁷ Па [12, 13, 30, 32, 35, 109, 157, 172].

Ультрафильтрацию применяют для разделения растворов высоко- и низкомолекулярных соединений, а также для фракционирования и концентрирования высокомолекулярных соединений (ВМС). В отличие от обратного осмоса ультрафильтрацию применяют для разделения белковых систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя [35].

Отделение крупных коллоидных частиц или взвешенных микрочастиц раствора с помощью мембран называется микрофильтрацией [32, 35].

При ультра-и микрофильтрации осмотическое давление мало, а рабочее давление находится в диапазоне 10⁵...10⁶ Па [30, 35]. Диапазон диаметра задерживаемых частиц при обратном осмосе, ультрафильтрации и микрофильтрации составляет соответственно 0,001...0,001, 0,001...0,02 и 0,03...10 мкм [13, 35, 143].

Баромембранное разделение осуществляют в различных аппаратах, конструктивные схемы и принцип действия которых описаны в специальной литературе. Для баромембранного разделения растворов в пищевой промышленности используют четыре типа аппаратов, работающих под избыточным давлением – плоскораменные, трубчатые, рулонные и аппараты на основе полых волокон [30, 32, 34, 35, 74, 109, 157].

Особенность *плоскораменных аппаратов* – простота их конструкции. Недостатками таких аппаратов являются: невысокая удельная площадь поверхности мембран (60...300 м²/м³ объема аппарата), сложность герметизации отдельных узлов, высокая материалоемкость, ручная сборка аппаратов и замена мембран. Плоскораменные аппараты применяются в процессах микро-и ультрафильтрации и обратного осмоса.

Устройство *аппаратов трубчатого* типа определяется конструкцией комплектующих их мембранных элементов [35].

Преимуществами аппаратов трубчатого типа по сравнению с рамными являются: низкое гидравлическое сопротивление пермеата в связи с небольшой длиной дренажного канала; возможность использования для разделения растворов, содержащих взвешенные частицы; невысокие требования к предварительной очистке исходного раствора; хорошие гидродинамические условия работы мембраны; отсутствие застойных зон; удобство установки трубчатых элементов; надежная герметизация.

К недостаткам аппаратов этого типа относятся небольшая плотность укладки мембран, высокие требования к точности изготовления внутреннего диаметра корпуса и большой расход энергии по сравнению с плоскорамными.

Аппараты с трубчатыми мембранными элементами применяются для микро-и ультрафильтрации и обратного осмоса [30, 34, 35].

Рулонные аппараты для мембранного разделения ВБЛР имеют высокую удельную поверхность мембран ($300 \dots 800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ объема аппарата), малую металлоемкость. Большинство операций при сборке мембранных элементов может быть механизировано. В этих аппаратах относительно низкие потери давления, невысокая стойкость напорного корпуса аппарата [30, 32, 34, 35].

Недостатками аппаратов рулонного типа являются необходимость предварительной очистки исходного раствора, замена всего пакета полимерных мембран при повреждении хотя бы одной из них, а также высокое гидравлическое сопротивление. Аппараты с рулонными мембранными элементами применяются для обратного осмоса [30].

Аппараты на основе полых волокон нашли применение при разделении растворов ультрафильтрацией и обратным осмосом. К достоинствам данных аппаратов относятся: высокая удельная площадь поверхности мембран ($20 \dots 30$ тыс. $\text{м}^2/\text{м}^3$ объема аппарата), они легко собираются, удобны в эксплуатации, энергетически выгодны по сравнению с другими видами аппаратов. Например, для обеспечения стабильной работы плоскорамного ультрафильтрационного аппарата $Re = 180 \dots 200$, а для ультрафильтрационных аппаратов на основе полых волокон $Re = 20 \dots 30$ [35]. Однако отметим, что при эксплуатации этих аппаратов предъявляются очень высокие требования к предварительной очистке разделяемых растворов, а также при выходе из строя хотя бы одного полого волокна необходимо заменять весь пучок волокон или ультрафильтрационный аппарат.[35].

Из рассмотренных способов разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий и используемых в этих целях аппаратов наиболее перспективным, обеспечивающим высокую эффективность, как показала практика, может быть применение баромембранного разделения растворов ультрафильтрацией.

1.4. Основные закономерности разделения ВБЛР ультрафильтрацией

К числу закономерностей, необходимых для научного обоснования и расчёта технологических режимов ультрафильтрации ВБЛР относятся кинетические закономерности и закономерности трансмембранного массопереноса.

Баромембранное разделение раствора ультрафильтрацией с кинетической точки зрения является сложным процессом. Скорость ультрафильтрации зависит не только от рабочего давления, но и от гидродинамических условий в аппарате, природы и концентрации компонентов в разделяемом растворе, его температуры, физико-химических, реологических свойств и других факторов [92, 167].

Экспериментальные и аналитические исследования кинетических закономерностей процесса ультрафильтрации были выполнены Ю.И. Дытнерским, Н.И. Николаевым, Н.Н. Липатовым, Е.А. Фетисовым, Ю.В. Космодемьянским, В.А. Лялиным, Н.П. Боевой, К.К. Полянским, А.В. Чагаровским, С.В. Карпычевым, Б.А. Лобасенко, Е.Д. Максимовым, В.Д. Волгиным, Л.П. Перепечкиным, В.Л. Кудряшовым, Е.К. Катаевским, А.Г. Губановой, С.И. Кузнецовым, Б.В. Щербиной, К. Kammermeyer, S.T. Hwang, R.E. Lasey, H.K. Lonsbale, R.L. Merson, R.W. Okey и другими учеными.

Разработка методов расчета ультрафильтрации раствора неразрывно связана с механизмом его протекания. Один из методов состоит в том, чтобы, используя уравнения гидродинамики (уравнения Навье-Стокса и неразрывности потока) и массопереноса (конвективной и молекулярной диффузии) получить уравнение для расчета проницаемости, селективности, необходимой площади поверхности мембраны для фильтрации. Другой метод состоит в использовании основного уравнения массопередачи, с помощью которого определяют площадь рабочей поверхности мембран.

Представляет интерес метод расчета ультрафильтрации солевого раствора, на основе эмпирических корреляций [53, 154]. Он базируется на использовании уравнения материального баланса в сочетании с зависимостями проницаемости и селективности мембран

от концентрации растворенных компонентов в растворе и гидродинамических условий в аппарате при постоянных давлении и температуре.

Решение уравнений диффузии для условий, которые характерны при использовании аппаратов с плоскими мембранами, подробно приведено в [72], а описание механизмов массопереноса при мембранном разделении растворов – в [16, 32, 35, 63, 106, 109, 111].

Для расчета ультрафильтрации на пористых мембранах с ламинарным потоком разделяемого раствора используют гидродинамические теории. Одна из ранних теорий переноса компонентов раствора через мембрану под действием давления основана на модели пористой мембраны. Скорость потока, селективность и проницаемость такой мембраны определяются ее пористостью, размерами пор, их распределением и специфическим взаимодействием растворенных компонентов внутри пор, заполненных жидкостью. Основным уравнением этой теории является закон Дарси [63]:

$$\frac{Q}{St} = k \frac{\Delta P}{\mu l}, \quad (1.3)$$

где k – проницаемость, отражающая свойства пористой среды.

Капиллярная модель предполагает, что мембрана состоит из прямых цилиндрических капилляров одинаковых размеров.

В [34, 109, 112] для течения маловязких жидкостей рекомендуют использовать уравнение Хагена – Пуазейля в следующем виде:

$$G = \frac{R^2 F}{8\mu l} (\Delta p - \pi), \quad (1.4)$$

где G – проницаемость мембраны, $л/м^2 \cdot с$; R – средний радиус пор, $м$; F – пористость мембраны; μ – коэффициент динамической вязкости раствора, $Па \cdot с$; l – толщина мембраны, $м$; Δp – разность давления, $Па$; π – осмотическое давление, $Па$.

Для мембраны, имеющей поры неправильной формы, известно уравнение Козени – Кармана [106]

$$\frac{J}{St} = \frac{\Pi^3}{k'} (1 - \Pi)^2 S_0^2 \mu, \quad (1.5)$$

где J – объемный поток, $м^3/с$; S – площадь фильтрующей поверхности, $м^2$; t – продолжительность процесса, $с$; Π – пористость; μ – коэффициент динамической вязкости, $Па \cdot с$; k' – безразмерная

константа, зависящая только от пористой структуры, (подробно рассмотрена в [112]).

Уравнение (1.4), было модифицировано с учетом неправильной формы пор мембраны и ее эластичности, что рассмотрено в [27]:

$$G = k_1 \frac{R^2 F}{8\mu l} \exp\left(-\frac{\Delta p}{k_2}(\Delta p - \pi)\right), \quad (1.6)$$

где k_1 – коэффициент, учитывающий неправильность формы пор; k_2 – коэффициент, учитывающий эластичные свойства мембраны, численно равный перепаду давлений, для которого проницаемость мембраны максимальна, МПа.

Значения коэффициентов k_1 и k_2 были определены для мембран типа УАМ-200, УАМ-300, УАМ-500 при ультрафильтрации отработавшего рассола после посола мясного сыра [27].

При ультрафильтрации белковых растворов для определения проницаемости в общем случае используется следующая формула [106]:

$$G = \frac{\Delta p}{k_m + k_{oc}}, \quad (1.7)$$

где Δp – разность гидростатического давления по обе стороны мембраны, Па; k_m , k_{oc} – коэффициенты, учитывающие гидравлическое сопротивление прохождению растворителя, соответственно мембраны и осадка отложений на ее поверхности.

В [19, 35, 49, 59, 167] показано, что рост проницаемости мембраны при ультрафильтрации с повышением давления носит асимптотический характер.

Ультрафильтрация, осложненная явлениями неравновесной фильтрационной деформации [118], к числу которых относят засорение и усадку мембраны, описана в [49] на основе кинетической модели [74]. Выражение для определения проницаемости мембраны в этом случае имеет вид

$$G = \frac{d^2 f}{32\epsilon d_n} \exp\left(-\frac{p}{E}\right) \left[\xi + \frac{\Theta(p)}{\tau + 2\Theta(p)}\right] p \exp\left(-\frac{\tau}{\psi(p)}\right), \quad (1.8)$$

где d – условный средний размер пор мембраны, м; f – пористость мембраны; ϵ – коэффициент извилистости пор; ξ , E , Θ – эмпирические коэффициенты; τ – продолжительность процесса, с; ψ – константа засорения.

Выражение (1.8) описывает периодический процесс ультрафильтрации в диапазоне значений числа Рейнольдса $Re = 4000 \pm 100$.

В [57, 113, 130, 131] отмечается, что начальный период ультрафильтрация протекает в неустановившемся режиме. Математическая модель неустановившегося процесса ультрафильтрации приведена в [35]. При этом неустановившейся период процесса ультрафильтрации разбивается на ряд интервалов малой продолжительности, в течение которых он рассматривается как установившийся. В пределах каждого интервала времени и элемента объема мембранного канала рассчитываются уравнения материального баланса, определяющие величину слоя осадка на мембране.

Аналитическое решение задачи, описывающей неустановившийся процесс ультрафильтрации при постоянной скорости и 100%-ной селективности мембраны получено в [139].

В [57] при анализе закономерностей неустановившегося процесса ультрафильтрации, использованы уравнение нестационарной диффузии и уравнение материального баланса, вводя в них параметр, учитывающий взаимодействие вещества с мембраной.

Причины снижения интенсивности мембранной фильтрации могут быть различными и зависят от конкретных условий. В общем случае снижение скорости ультрафильтрации обусловлено уменьшением движущей силы процесса – разности давления на мембране и/или увеличением суммарного сопротивления на мембране [127, 142, 168].

Суммарное сопротивление ΣR на мембране при баромембранном разделении белковых растворов, схема которого показана на рис.1.1, обусловлено сопротивлением мембраны R_m , сопротивлением блокируемых пор R_n , сопротивлением адсорбции R_a , сопротивлением гелевого слоя $R_{г.с}$ и сопротивлением концентрационной поляризации $R_{к.п}$, т.е.

$$\sum R = R_m + R_n + R_a + R_{г.с} + R_{к.п}, \quad (1.9)$$

Величина R_m постоянна, поэтому изменение величины суммарного сопротивления зависит от других ее составляющих. Существенное снижение скорости ультрафильтрации может быть вызвано блокировкой пор и адсорбцией на мембране растворенных в разделяемом растворе веществ, которые приводят к увеличению R_n и R_a [129, 142, 166].

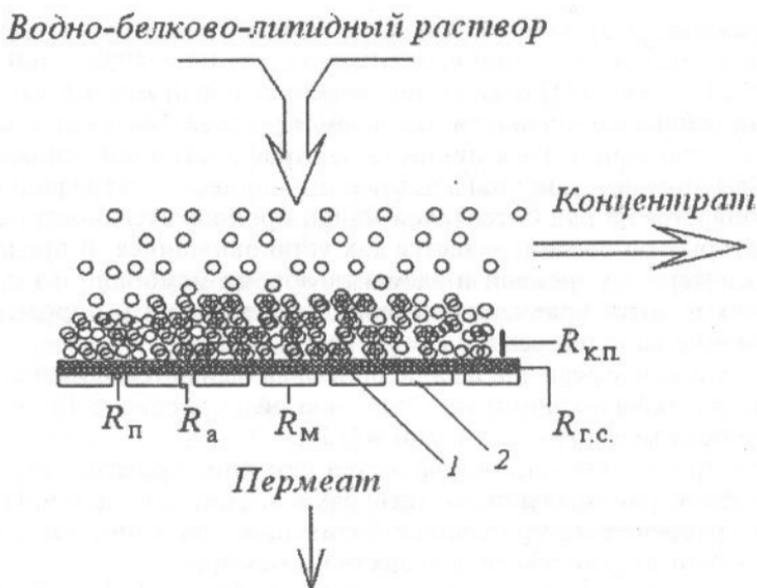


Рис. 1.1. Схема баромембранного разделения водно-белково-липидных растворов: 1-гелевый слой; 2-мембрана.

Особое значение имеет увеличение сопротивления концентрационной поляризации, возникающее в результате задержания мембраной растворённого вещества и отводом растворителя. Это приводит к накоплению растворённого вещества и образованию его слоя на поверхности мембраны с более высокой концентрацией, обладающей меньшей проницаемостью по отношению к растворителю, что определяет рост $R_{к.п.}$

В результате изучения адсорбции белковых веществ на поверхности мембраны [143, 153, 207] определены общие закономерности, позволяющие утверждать, что количество растворённого вещества, адсорбированного на мембране, зависит от свойств и концентрации растворённого вещества, материала мембраны, ионной силы и активной кислотности. Адсорбция увеличивается при повышении концентрации растворённых веществ. При обработке белковых растворов увеличение адсорбции наблюдается при значениях рН близких к изоэлектрической точке белка.

Концентрационная поляризация также служит причиной увеличения осмотического давления на поверхности мембраны, имеющего место при концентрировании высокомолекулярных веществ [140,

169]. Увеличение осмотического давления приводит к снижению движущей силы процесса ультрафильтрации. В конечном счете, концентрация растворенного вещества на поверхности мембраны может достигать таких значений, при которых имеет место гелеобразование, т. е. золь переходит в гель, обладающий сопротивлением $R_{г.с}$. Гелеобразование на мембране происходит, как правило, при концентрировании белковых растворов [124, 145].

Методам расчета и экспериментального определения концентрационной поляризации посвящен ряд исследований [27, 29, 31, 33, 34, 72, 106, 110, 123, 146, 155]. Количественное описание этого явления проводится на основе решения следующего уравнения конвективной диффузии для установившегося процесса [141]:

$$\frac{d(u_x c)}{dx_1} - \frac{d(\mathcal{G}_x c)}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right), \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) имеет следующие граничные условия
 $c = c_0$; $x = 0$;

$$\frac{dc}{dx} = 0; \quad x \rightarrow 0;$$

$$\mathcal{G}_x = (c - c_\phi) = D \frac{dc}{dx}; \quad x = 0$$

где x – координата, направленная по нормали от мембраны к оси симметрии канала; x_1 – продольная по потоку координата; u_x , \mathcal{G}_x – соответственно продольная и поперечная компоненты скорости; c , c_0 , c_ϕ – концентрация растворенных веществ соответственно в потоке, на входе в канал и пермеате; h – высота слоя канала; D – коэффициент диффузии.

Влияние концентрационной поляризации на рабочие характеристики мембран отрицательно, так как при этом повышается осмотическое давление, что приводит к снижению движущей силы процесса ультрафильтрации. Кроме того, возможно выпадение в осадок и осаждение на мембране трудно растворимых солей, гелеобразование высокомолекулярных белковых соединений [35, 55].

Исследованиями, описанными в [55, 132, 142, 150, 165], подтверждено, что при ультрафильтрации на мембранах возможны образования осадка отложений гидрата окиси железа, карбонатов и сульфатов кальция, магния, марганца, а также силикатов.

Присутствие в растворе и в осадке отложений на мембране солей фосфата калия приводит к снижению скорости фильтрации, и их влияние проявляется наиболее значительно при слабом рН-контроле. Образование минеральных отложений на мембране называют засаливанием, которое может иметь место и внутри структуры мембраны.

Интересны исследования осадка отложений на мембране, образовавшегося при баромембранном разделении молочной сыворотки. Результаты этих исследований приведены в [55, 149, 158]. Установлено, что структура осадка отложений на мембране состоит из двух слоев: плотного, разнокомпонентного, ближе к мембране и вязкого, который находится между плотным слоем и циркулирующим основным потоком раствора. При этом содержание б-лактоальбумина и в-лактоглобулина в молочной сыворотке соответственно 40,7 и 39,75 %; в вязком слое 23,1 и 34,4 %, в плотном слое 27,15 и 24,3 % исходного белка.

Методами электронной микроскопии изучена структура осадка, формирующегося на поверхности мембраны в процессе концентрирования молока обратным осмосом. Толщина слоя осадка отложений в данных экспериментах составляла 30...34 мкм [55, 144].

Уменьшение проницаемости мембраны по мере увеличения толщины слоя осадка отложений записывают в виде уравнения [86, 99]

$$\frac{G_n}{G_{no}} = (1 + k_2 h)^{-1} \quad (1.11)$$

где G_n – скорость фильтрации, м/с; G_{no} – скорость фильтрации при отсутствии осадка на поверхности, м/с; h – толщина слоя осадка на поверхности мембраны, м; k_2 – характерный коэффициент гидравлического сопротивления этого слоя, м⁻¹.

Коэффициент G_{no} определяется свойствами растворённого вещества, скоростью фильтрации G_n и разностью гидравлического давления. Например, в 86,131 предложено проводить расчёт k_2 по формуле

$$k_2 = \frac{5S^2 \mu (v_y c_2)^2 (1 - v_y c_2)^{-3} G_{no}}{\Delta p} \quad (1.12)$$

где S – удельная поверхность молекулы вещества, м²/м³; μ – коэффициент динамической вязкости растворителя, Па · с; v_y – удельный мольный объем, м²/кг; c_2 – концентрация гелеобразования, кг/м³; Δp – перепад давления, Па.

В [86] приведено выражение, определяющее рост толщины слоя осадка на мембране. Это выражение имеет вид

$$h = \frac{1}{k_z} \left[\left(1 + k_r \frac{g_{no}^2}{D} \tau \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right], \quad (1.13)$$

где D – коэффициент диффузии вещества в растворе, $\text{м}^2 / \text{с}$; τ – продолжительность процесса, с.

В [86] также приведено выражение для определения скорости ультрафильтрации на плоской мембране при изотермическом разделении раствора, содержащего одно растворенное вещество

$$g_n = g_{no} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{g} \right) \left(1 + \frac{2}{g} \right) \left(\frac{c_z}{c_0} \right)^2 \left(\frac{c_z}{c_0} - 1 \right)^{-3} \frac{h g_{no}^3 x}{u_0 D_z^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.14)$$

где h – полувысота канала, м; x – расстояние вдоль мембранного канала, м; u_0 – среднеинтегральная скорость жидкости на входе в канал, м/с; g – определяемый параметр; D_z – коэффициент диффузии растворенного вещества на поверхности слоя осадка отложений, $\text{м}^2 / \text{с}$; u_0 – продольная скорость течения раствора, м/с.

Выражение для определения проницаемости мембраны может быть получено также интегрированием уравнения материального баланса для бесконечно малого объема внутри пограничного слоя. Оно имеет следующий вид [34, 109, 172]:

$$G = k \ln \frac{c^* - c_\phi}{c - c_\phi} = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{c^* - c_\phi}{c - c_\phi} \right), \quad (1.15)$$

где k – коэффициент массопереноса, м/с; D – коэффициент турбулентной диффузии, $\text{м}^2 / \text{с}$; c , c_ϕ , c^* – массовые концентрации растворенного вещества соответственно в разделяемом растворе, пермеате и на границе раздела раствор – мембрана, % масс; δ – толщина диффузионного пограничного слоя, м.

Значения коэффициента массопереноса в (1.15) определяют из приближенного решения системы уравнений конвективной диффузии полученной методами теории подобия и анализа разностей в виде критериального уравнения [29, 139, 147, 156, 160, 161, 162]:

$$Sh = A Re^m Sc^n, \quad (1.16)$$

где $Sh = \frac{4k \cdot r_n}{D}$ – критерий Шервуда; A, m, n – опытные коэф-

фициенты, $Re = \frac{4g \cdot r_n \cdot \rho}{\eta}$ – критерий Рейнольдца; $Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D}$ –

критерий Штадта; k – коэффициент массопереноса, м/с; r_n – гидравлический радиус ультрафильтрационного канала, м; g – скорость потока в канале аппарата, м/с; ρ – плотность раствора, кг/м³; η – вязкость раствора, Па · с.

Уравнение (1.16) с достаточной точностью описывает массоперенос через мембрану при разделении растворов с низкомолекулярными веществами. При ультрафильтрации уравнение (1.16) может быть использовано для монодисперсных белковых растворов при исключении их денатурации и невысоких давлений в надмембранной зоне ультрафильтрационного аппарата [45, 127].

Количественные значения коэффициентов A, m, n уравнения (1.16) для различных режимов течения разделяемых растворов и видов ультрафильтрационных мембран приведены в [35, 29].

Из рассмотренного в подразд. 1.4 можно сделать вывод, что механизм мембранных баромембранных процессов, в том числе и ультрафильтрации, пока изучен недостаточно полно, поэтому, при разработке технологии баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий следует проводить необходимый объем экспериментальных исследований.

1.5. Образование осадка отложений на мембране при разделении ВБЛР

При баромембранном разделении ВБЛР основным составляющим элементом осадка отложений, образующегося на мембране, являются белковые вещества [136, 142, 148]. Характеристики осадка отложений (геометрические размеры, состав, физико-химические свойства и др.) зависят от условий его образования, свойств мембраны, взаимодействия белок – мембрана, влияния активной кислотности, массовой доли белков и солей, находящихся в растворе, основных технологических параметров процесса разделения (температуры, давления, скорости потока разделяемого раствора и др.).

1.5.1. Зависимость характеристик осадка белковых отложений от типа мембраны

На образование осадка белковых отложений на мембране существенное влияние оказывают ее физико-химические свойства, пористость и морфологические характеристики. Взаимодействие между белковыми веществами и мембраной обеспечивается электростатическим и гидрофобным (несмачиваемым водой) и другими эффектами [173].

Наибольшую распространенность имеют гидрофобные взаимодействия, при которых поверхности, имеющие большую гидрофобность, активнее реагируют с белковыми веществами концентрируемого раствора, что проявляется в активизации отложений и снижении потока пермеата [136, 174, 175].

Гидрофобность поверхности мембраны характеризуется углом смачиваемости θ . Чем больше этот угол, тем выше гидрофобность поверхности мембраны (табл. 1.4 [176]).

Таблица 1.4

Зависимость скорости фильтрации раствора от угла смачиваемости

Тип мембраны	Угол смачиваемости θ , град.	Снижение скорости фильтрации $\Delta\theta$, %
YM 5*	48	практически отсутствует
PTGS	60	12
PM 30	59	16
IRIS	58	24

* Гидрофильная мембрана на основе ацетатцеллюлозы

Пористость различных мембран неодинакова. Из [173] известно, что для микрофильтрационных мембран пористость варьируется в пределах 75...80 %, ультрафильтрационных и обратноосмотических – от 0,3 до 50 %. При фильтрации растворов через мембрану белковые отложения локализуются в местах пор там, где мембраны имеют большую пористость. Из-за того, что пористость мембран можно характеризовать также распределением пор по размерам (диаметру), то массоперенос растворителя через мембрану выше там, где диаметр пор больше. Данное явление было установлено при решении уравнения Хагена – Пуазейля для мембран с порами разного диаметра [173].

В [173] отмечено, что при ультрафильтрации белковых растворов около 50 % потока растворителя проходит через поры относи-

тельно большого диаметра, составляющих 20...25 % общего числа пор мембраны. Принимая во внимание соотношение модуля поляризации (c_m/c_b) со скоростью фильтрации \mathcal{G} и коэффициента массопереноса k можно утверждать, что локализация отложений белковых ингредиентов имеет место вблизи пор большого диаметра, т.е.:

$$\frac{c_m}{c_b} = \exp\left(\frac{\mathcal{G}}{k}\right), \quad (1.17)$$

где c_m , c_b – массовая доля белка, %, соответственно адсорбированного на мембране и в концентрируемом растворе.

Процесс образования белковых отложений на мембране для случая одноименно заряженных высокомолекулярных соединений (ВМС) и мембраны в первом приближении можно представить следующим образом.

Локальный диффузионный поток ВМС, который на первых стадиях процесса превосходит обратный конвективный поток, способствует преодолению электростатических сил отталкивания между мембраной и ВМС. При этом имеют место образование поляризационного слоя ВМС с последующими процессами гидрофобного взаимодействия мембрана – белок и агрегации ВМС. Когда результирующая всех сил верхних слоев агрегированных молекул больше локального напряжения сдвига, то поляризованный слой, закрепленный на мембране, можно характеризовать как слой отложений. Из выражения (1.17) следует, что линейное увеличение массовой доли белка в растворе обуславливает снижение скорости фильтрации, по экспоненциальному закону, определяя доминирующее значение концентрационного фактора.

1.5.2. Влияние массовой доли белка в растворе на баромембранное разделение ВБЛР

Увеличение массовой доли белка в растворе снижает скорость фильтрации. Это обусловлено накоплением отложений на мембране и ростом величины сопротивления слоя отложений. Из [174, 175] известно, что с увеличением массовой доли белка c_b в концентрируемом растворе количество адсорбированного белка c_m на мембране возрастает и достигает некоторого равновесного значения c_m^* представляющего максимальную величину адсорбируемого на мембране белка. В диапазоне концентрации белка от 1 до 15 г/л на примере модельных растворов сывороточного альбумина BSA в *транс*-HCL

буфере рН 7,5 была установлена линейная зависимость между c_m и c_b [175], имеющая вид

$$c_m = c_m^* \frac{c_b}{k + c_b}, \quad (1.18)$$

Значение константы диссоциации k в опытах составляло 6,6 г/л. Методом двойного приближения установлено значение c_m^* равное 207 мг/см. Значения c_m^* для этого же белка, близкие к 100 мг/см, были получены при ультрафильтрации раствора на установке “Амикон ХМ 100 А” [177].

В диапазоне концентрации белка $c_b = 10 \dots 50$ г/л, на примере BSA, авторами [174] была установлена экспоненциальная зависимость массовой доли белка, адсорбированного на мембране от массовой доли белка в концентрируемом растворе. Эта зависимость имеет вид

$$c_m = c_m^* \left[1 - \exp(-0,42c_b^{0,05\tau}) \right], \quad (1.19)$$

где τ – продолжительность ультрафильтрации, мин.

Для определения равновесного количества отложений белка на мембране была предложена степенная зависимость

$$c_m^* = A \cdot c_b^n, \quad (1.20)$$

где A и n – эмпирические коэффициенты зависящие от характеристик белкового раствора (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Зависимость эмпирических коэффициентов A и n от рН солевого раствора

рН раствора	Эмпирические коэффициенты	
	A	n
2	0,14	0,77
4,7	0,22	0,44
7,2	0,09	0,65

В зависимости от массовой доли белка в растворе c_b варьируется продолжительность достижения максимального равновесного количества отложений c_m^* . При концентрации $c_b < 10$ г/л значение c_m^* не зависит от продолжительности разделения белкового раствора после 4 ч работы установки (рис. 1.2).

Для концентрации $c_b > 10$ г/л период достижения равновесного c_m^* более длительный. При ультрафильтрации раствора BSA при $c_b = 50$ г/л кривая адсорбции белка асимптотически приближается к соответствующему значению c_m^* после 14 ч непрерывной работы установки.

Таким образом, интенсивность образования слоя отложений изменяется с увеличением c_b . Общая тенденция для белковых растворов такова, что до определенной концентрации белка превалирует взаимодействие типа белок - мембрана, которое впоследствии существенно дополняется взаимодействиями белок - белок [178,179].

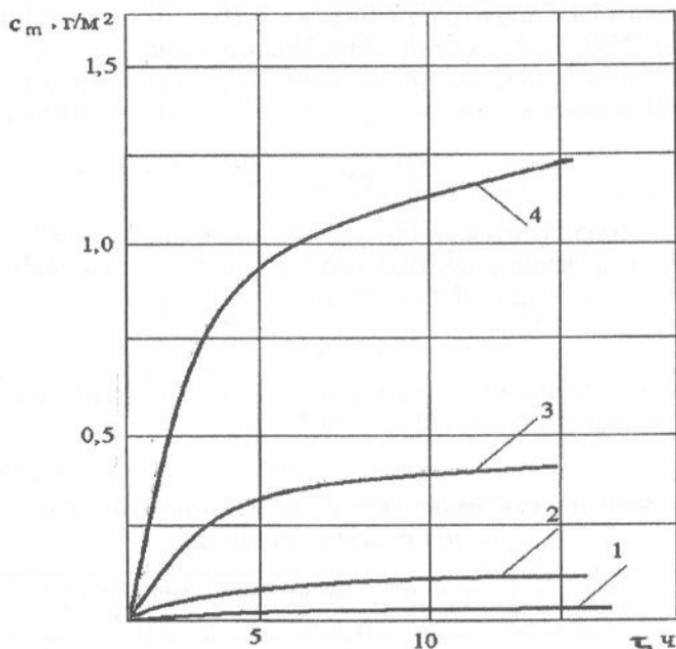


Рис.1.2. Динамика накопления отложений c_m на мембране в зависимости от концентрации c_b для BSA в фильтруемом растворе: 1 - 0,1 г/м²; 2 - 1,0 г/м²; 3 - 10,0 г/м²; 4 - 50 г/м².

Вопрос о диапазоне массовой доли белка в растворе, когда активность проявления межбелковых ассоциаций доминирует, раскрыты в [136, 174, 180, 181]. В этих работах было установлено, что интенсивность адсорбции белковых отложений существенно возрастает при $c_b > 50$ г/л. Активность межбелковых взаимодействий

может быть несколько сдвинута в зону меньшей концентрации в зависимости от вида белка, материала мембраны и т. п.

В [175,182,183] высказано предположение, что взаимодействие белок - мембрана инициирует межбелковые взаимодействия на мембране. При концентрациях $c_b \approx 10...50$ г/л отложения представляют собой высокомолекулярный гелевый слой, способный к структурообразованию.

Различие в характере концентрируемых белковых веществ по их коллоидной устойчивости в растворе и проявлению гидрофобных взаимодействий, молекулярной массе и другим свойствам также определяют границы концентрационных пределов, когда межбелковые взаимодействия становятся доминирующими. Следует полагать, что для белков с большой молекулярной массой, пониженной коллоидной устойчивостью, с большой гидрофобной поверхностью концентрационный барьер активизации взаимодействий белок - белок будет сдвинут в зону меньшей концентрации.

Изменение массовой доли белковых отложений на мембране c_m в зависимости от массовой доли β - лактоглобулина в растворе $0,1M$ фосфатного буфера (рН 6,6) показывает, что упомянутая точка перегиба на кривой адсорбции соответствует массовой доле белка около 4 % (см. рис.1.3).

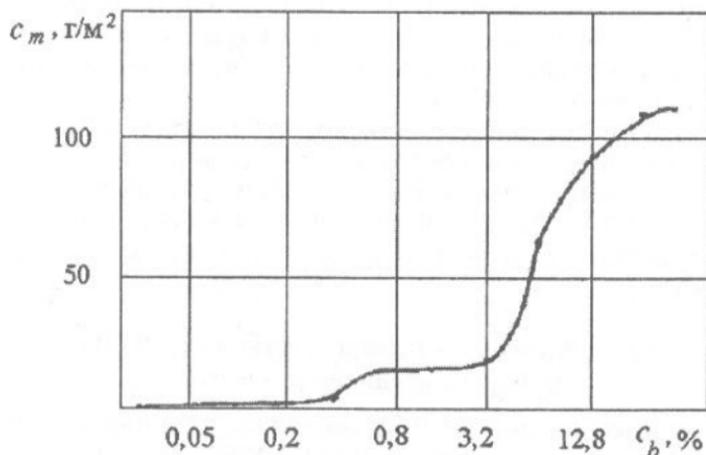


Рис.1.3. Зависимость массовой доли β - лактоглобулина в осадке отложений от его массовой доли в фильтруемом растворе.

Первая часть кривой, находящаяся в диапазоне малых значений массовой доли белка $c_b \approx 0,25...4 \%$, отражает протекание первого типа взаимодействий, как основного. При этом значение массовой доли белка c_m возрастает до 30 г/см. Последующее увеличение массовой доли белка c_m до 100 г/см и более, наблюдаемое при массовой доле белка в растворе $c_b > 4 \%$, обусловлено преобладанием взаимодействий белок – белок. Аналогичные картины изотерм адсорбции подтверждающих типичность процесса при возрастании c_b были получены для других белков, например, для α - лактоальбумина [179].

При баромембранном разделении гетерогенных белковых систем общий характер образования белковых отложений на мембране сохраняется. Количественный состав отложений зависит как от долевой пропорции отдельных белков в смеси, так и от их индивидуальных свойств.

В [184] показано, что при ультра- или микрофльтрации молока осадок отложений на мембране характеризуется градиентом концентрации. На основании послойного удаления отложений было установлено, что верхний слой, максимально удаленный от поверхности мембраны, содержит белки в той пропорции, в какой они существуют в исходном молоке (78 % казеин, 22 % сывороточные белки). В последующих слоях, располагающихся ближе к мембране, фракция, сывороточных белков возрастала и достигала 47 %. Причем, BSA - фракция, доля которой среди сывороточных белков, анализируемых в работе, была минимальной, составила в их отложениях около 50 %.

Анализ [179, 184] свидетельствуют, что во взаимодействии между белком и мембраной наиболее активны сывороточные белки, как более гидрофобные и термолабильные. При этом ассоциации между мембраной и BSA - фракцией проявляются в наибольшей степени, что в [184] связано с относительно высокой молекулярной массой (64000 BSA).

1.5.3. Влияние активной кислотности ВБЛР на баромембранное разделение

Активная кислотность ВБЛР существенно влияет на интенсивность мембранного разделения. В [136, 179] показано, что индекс относительного снижения F потока пермеата, зависит от pH разделяемого белкового раствора. Он определяется по формуле

$$F = 1 - \frac{I_1}{I_0}, \quad (1.21)$$

где I_1, I_0 – скорости потока пермеата чистого растворителя соответственно до фильтрации и после фильтрации белкового раствора, м/с.

Установлено, что значение F достигает максимума в области рН – растворов близких к изоэлектрической точке белков p^i . Зависимость F от рН для белков β - лактоглобулина, α - лактоальбумина и сывороточного белкового концентрата показана на рис. 1.4.

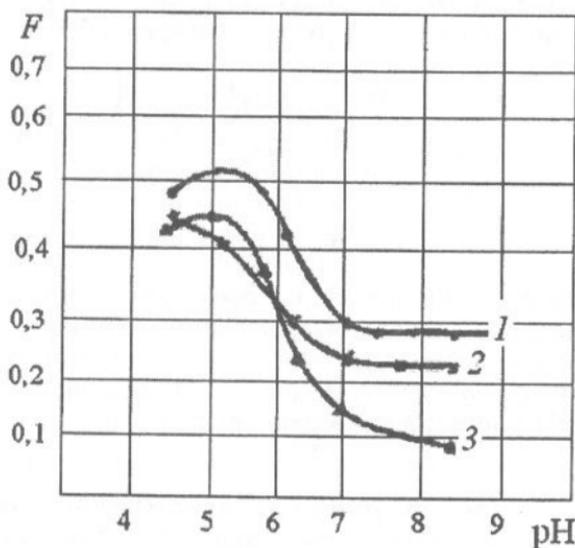


Рис.1.4. Зависимость индекса относительного снижения потока пермеата от рН для:
 1 – сывороточного белкового концентрата;
 2 – β - лактоглобулина; 3 – α - лактоальбумина.

Индекс относительного снижения потока пермеата характеризует уровень отложений, образуемых на мембране при фильтрации белковых растворов. Согласно [173, 182, 185, 186] массовая доля отложений c_m максимальна при рН равном p^i белкового раствора. Кривые накопления белковых отложений при различных значениях активной кислотности растворов на ультрафильтрационных мембранах, изготовленных из различных материалов, показанные на рис. 1.4 [173], с различным средним диаметром пор [185], свидетельствуют о сохранении общей тенденции зависимости изменения c_m от рН. Они иллюстрируют существенное влияние гидрофобности и пористости поверхности мембран на образование белковых отложений, отмеченных в подразд. 1.5.1.

Следствием изменения количества отложений при переменных значениях рН белковых растворов является изменение сопротивления слоя отложений R_a , являющегося определяющим фактором при баромембранной фильтрации белковых растворов. Гидравлическое сопротивление слоя отложений возрастает с увеличением массовой доли белка в растворе, подчиняясь экспоненциальному закону, приведенному в [174], и зависит от рН среды так же, как и c_m . Для дискретных значений рН были получены следующие зависимости:

$$R_a = R_a^* [1 - q \exp(-p \cdot c_b^m t)], \quad (1.22)$$

$$R_a = \frac{ac_b}{1 + bc_b}, \quad (1.23)$$

$$R_a^* = Ac_b^n, \quad (1.24)$$

где R_a – гидравлическое сопротивление слоя отложений, Па · с/м; R_a^* – максимальное гидравлическое сопротивление слоя отложений, определяемое при $c_m = c_m^*$, Па · с/м; c_b – концентрация белка в растворе, г/л; A, a, b, n, p, q, m – эмпирические коэффициенты, зависимость которых от рН раствора приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Зависимость эмпирических коэффициентов от рН раствора для уравнений (1.25)–(1.27)

рН	Эмпирические коэффициенты						
	$A \cdot 10^{-7}$	$a \cdot 10^{-7}$	b	n	p	q	m
2	76,7	–	–	0,36	0,36	0,62	–
4,7	87	–	–	0,12	0,6	0,9	0,01
7,2	–	232	1,16	–	0,5	0,7	0,03

Для заданных значений рН гидравлическое сопротивление слоя отложений R_a определяется величиной R_a^* . Согласно данным [174] R_a^* достигает максимума в области рН 4,7, близких к p^1 , т.е. тогда, когда c_m^* минимально. Такое несоответствие между массой отложений и сопротивлением слоя отложений предположительно является следствием изменения физических свойств слоя отложений в области рН, равной p^1 , например плотности, реологических характеристик и других свойств, определяющих существенное увеличение R_a^* .

В [174] определено, что в области нейтральных рН значение R_a^* минимально и не зависит от концентрации белка в растворе, в то время как с увеличением c_b массовая доля отложений c_m^* возрастает. Это свидетельствует также о неоднозначном влиянии c_m^* на R_a^* , и говорит об изменении свойств слоя отложений на мембране при различных рН, определяющих его сопротивление.

Следует полагать, что для различных белковых систем, мембран и мембранных процессов свойства слоя отложений имеют свои особенности и могут определяться индивидуально. Однако общие тенденции, обуславливающие снижение скорости фильтрации и увеличение отложений при рН близких к p^1 , могут быть определены увеличением электронейтральности частиц белка, снижением гидратации мицелл и общей коллоидной устойчивости, приводящей к активизации процессов ассоциации, агломерации и коагуляции белков в растворе и на мембране. Можно предположить, что коагулят белков, адсорбированный на мембране имеет более упорядоченную структуру, чем слой отложений при рН отличных от p^1 , что обеспечивает существенное увеличение R_a^* .

1.5.4. Влияние концентрации солей и минеральных веществ ВБЛР на баромембранное разделение

Известно, что органические полимерные материалы, помещенные в воду, обладают статическим зарядом, наличие которого обуславливает образование двойного сольватного слоя, состоящего из обратно заряженных ионов солей, находящихся в растворе. В растворах с низкой электропроводностью, таких как "чистая вода", толщина сольватного слоя может достигать нескольких нанометров [187]. При отрицательно заряженной поверхности мембраны ионы сольватного слоя имеют положительный статический заряд. При ультрафильтрации "чистой воды", полученной методом обратного осмоса, рН воды имеет значение 5,5, т. е. растворитель имеет положительный суммарный заряд и положительно заряженный сольватный слой на мембране обеспечивает сопротивление положительно заряженному диффузионному потоку растворителя. Добавление солей к чистому растворителю способствует разрушению сольватного слоя мембраны и снижению его сопротивления потоку растворителя.

При ультра- или микрофильтрации белковых растворов присутствие ионов солей проявляется другим образом. Следует отметить двойственное влияние растворимых солей на интенсивность процессов. Наличие моно-дивалентных солей в обрабатываемых

белковых растворах при рН близких к изоэлектрической точке белка p' , способствует снижению уровня отложений белка на мембране и увеличению потока фильтрата. Так, при ультрафильтрации модельных растворов BSA ($c_b = 10$ г/л), внесение в них CaCl_2 снижает гидродинамическое сопротивление слоя отложений R_a при рН 4,9...5,2. С повышением концентрации соли в растворе от 0 до 1,2 г/л значение R_a снижается с $12 \cdot 10^{-9}$ Па/м до $6 \cdot 10^{-9}$ Па/м [174].

Данное явление объясняется повышением растворимости белка при рН, равном p' . Ионы соли в растворе, взаимодействуя с белком, увеличивают его суммарный заряд, обуславливая взаимное отталкивание одноимённо заряженных частиц, повышение гидратного слоя молекул белка. И наоборот, при рН, отличном от p' , ионы внесённой соли обеспечивают снижение суммарного заряда молекул белка, их гидратного слоя, сил взаимного отталкивания, в целом коллоидной устойчивости в растворе.

На практике в целях снижения образования белковых отложений на мембране процессы ультра- или микрофильтрации белковых растворов целесообразно осуществлять при низких значениях концентрации солей, рН, отличном от p' . Несмотря на положительный эффект ионов солей, при рН, равном p' , процессы ассоциации белковых молекул превалируют над их диссоциацией, а ионы солей лишь частично компенсируют общий эффект разделения. При этом абсолютная величина сопротивления слоя отложений R_a при рН, равном p' , больше значения данного показателя при рН, отличном от p' . Согласно результатам, приведённым в [174, 177] сопротивление слоя отложений R_a при рН, равном p' , много больше, чем при значениях рН, отличных от p' . Так, при рН = p' и при концентрации ионов кальция 1,2 г/л значение Па/м, при рН, отличных от p' , и концентрации ионов кальция, близкой к нулю, величина R_a менее $1 \cdot 10^{-9}$ Па/м.

Эти результаты подтверждаются также данными приведёнными в [186, 188, 189, 190], о мембранном разделении белковых систем, таких, как молоко, сыворотка и др. В этих работах показано отрицательное влияние увеличения концентрации растворимых солей и минеральных веществ и снижение рН в направлении p' . Увеличение растворимости фосфорно - кальциевых солей при снижении рН от 6,6 до 4,5 приводит к уменьшению доли минеральных компонентов до 20 %, увеличению доли азотсодержащих компонентов до 15 % в отложениях на мембране при общем увеличении слоя отложений. Данные закономерности характерны для процессов ульт-

ра- или микрофльтрации рыбных и мясных бульонов, молочного сырья, культуральных сред и др. [184].

1.5.5. Влияние технологических параметров на баромембранное разделение ВБЛР

Технологическими параметрами баромембранного разделения ВБЛР являются: температура, давление, скорость потока разделяемого раствора в надмембранной зоне и др.

Увеличение температуры ВБЛР снижает их вязкость, интенсифицирует диффузию и улучшает условия массопереноса растворителя через мембрану, что обеспечивает повышение скорости мембранной фильтрации. Варьирование температурного фактора приводит к изменению условий образования осадка отложений на поверхности мембраны [184, 191].

По данным в [136] установлено, что при ультрафильтрации растворов BSA и PAA (полиакриловой кислоты с молекулярным весом 90000) с повышением температуры от 10 до 50 °С слой осадка отложений на мембране возрастает. Характер увеличения осадка отложений зависит от физико-химических свойств высокомолекулярных соединений.

Степень увеличения осадка отложений при ультрафильтрации BSA в диапазоне температуры 10...30 °С имеет линейный характер, а при 30...50 °С может быть описана уравнением второго порядка. Для растворов PAA при температуре 35 °С степень образования отложений характеризуется скачкообразным увеличением, обусловленным дегидратацией молекул PAA и повышением уровня гидрофобных взаимодействий [136].

Такая же тенденция прослеживается в реальных белковых системах. Повышение температуры мембранной фильтрации обеспечивает более активное снижение скорости потока пермеата по мере увеличения степени концентрирования. Это обусловлено увеличением отложений на мембране. Поэтому можно предположить, что с интенсификацией концентрирования белковой фазы при повышении температуры мембранного разделения увеличивается разность между диффузионным и конвективным потоками растворителя, приводящая к усилению процесса образования отложений.

В соответствии с законом Дарси снижение скорости фильтрации при мембранном разделении белковых систем обусловлено уменьшением движущей силы процесса и увеличением суммарного сопротивления на мембране

$$I_s = \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\sum R}, \quad (1.25)$$

где I_s – скорость потока пермеата через мембрану при мембранной фильтрации белкового раствора, м/с; Δp – перепад давления на мембране, н/м²; $\Delta \pi$ – изменение осмотического давления, н/м²; $\sum R$ – суммарное сопротивление потоку пермеата через мембрану {см. выражение (1.9)}, 1/м.

Для расчета осмотического давления π идеальных разбавленных растворов используют уравнение Вант-Гоффа

$$\pi = \frac{cRT}{M}, \quad (1.26)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; M – молекулярная масса растворенного вещества.

Для реальных растворов используют скорректированное уравнение

$$\pi = \left(\frac{RT}{M} \right) (b_1 c + b_2 c^2 + b_3 c^3 + \dots), \quad (1.27)$$

где b_1, b_2, b_3, \dots – коэффициенты, зависящие от размера коллоидных частиц, их формы, сил, действующих между ними, эффекта Доннана [169, 170].

Значения π для различных ВМС при их концентрации в растворе 400 кг/м³ приведены далее:

<i>ВМС</i>	<i>Осмотическое давление π, кПа</i>
Декстраны	710 [171]
Сывороточный альбумин BSA при pH 5,4	130 [170]
β - лактоглобулин при pH 6,6	260 [169]
Сывороточные белки	650 [152]

1.5.6. Способы снижения отложений на мембранах при баромембранном разделении ВБЛР

Снижение уровня отложений на мембранах при разделении ВБЛР, способствующее интенсификации процессов баромембранного разделения, может быть обеспечено подбором мембран, варьированием физико-химических характеристик ВБЛР, рационализацией технологических параметров процесса ультрафильтрации, дополнительными условиями, приводящими к снижению уровня отложений.

Из рассмотренного в подразд. 1.5.1...1.5.5 можно сделать вывод, что для баромембранного разделения наиболее целесообразно использовать гидрофильные мембраны с гомогенной проницаемостью и "постоянным" распределением пор по их диаметру. Перед процессом баромембранного разделения белковые растворы целесообразно подвергать деминерализации и обеспечить сдвиг рН растворов в кислую или щелочную сторону от p' , исходя из условия обеспечения одноименнозаряженного белка и поверхности мембраны.

При рационализации технологических режимов баромембранного разделения осуществляют подбор, как правило, трех основных параметров: рабочего давления Δp , скорости потока жидкости в фильтрующем канале \mathcal{Q} и температуры T . Выбор этих параметров индивидуален для конкретных условий и обусловлен конструктивными особенностями аппаратов, типом используемых мембран и свойствами ВБЛР.

Для разделения ВБЛР на обратноосмотической установке определяющим параметром является рабочее давление. Это связано с увеличением осмотического давления при наличии минеральных и углеводных составляющих, снижающего движущую силу процесса. Для обработки реального гетерогенного белкового раствора значение Δp принимают в диапазоне 200...300 кПа [192]. Последующее увеличение давления приводит к снижению скорости потока пермеата.

Для процессов ультра - микрофльтрации оптимальное давление составляет от 0,1 до 50 кПа и существенно зависит от конструкции аппаратов. При малых давлениях скорость фильтрации определяется в основном сопротивлением мембран R_m . При увеличении Δp влияние R_m снижается и скорость процесса определяется условиями массопереноса в системе.

Увеличение скорости потока \mathcal{Q} оказывает заметное воздействие на скорость фильтрации за счет улучшения диффузии и увеличения коэффициента массопереноса [192, 193, 194]. Рациональные значения параметра \mathcal{Q} для процессов обратного осмоса, ультра или микрофльтрации находятся в пределах от 3 до 12 м/с [189, 193, 195]. Увеличение скорости потока разделяемых ВБЛР лимитировано в основном, конструктивными особенностями аппаратов и увеличением энергозатрат [196].

В зависимости от технологических условий обработки температура мембранной фильтрации белковых систем варьируется от 10 до 60 °С. В общем случае температурный фактор играет положительную роль, способствуя улучшению условий массопереноса за счет снижения вязкости и интенсификации диффузионных процес-

сов. С увеличением температуры скорость фильтрации возрастает. Однако с ее увеличением степень образования отложений на мембране также возрастает, снижая положительное влияние температуры. Температурный фактор может оказывать существенное влияние на растворимость зольной составляющей белковых систем. Например, снижение растворимости фосфатов кальция, потеря их коллоидной устойчивости и осаждение на мембране при нейтральных и щелочных уровнях активной кислотности отрицательно влияет на скорость фильтрации. Увеличение температуры способствует получению слаборастворимых форм соли, увеличению уровня дополнительных зольных отложений [23,35,40].

Принимая во внимание структурирующее действие ионов кальция в белковых системах [198, 199], можно предположить, что происходит усиление процессов гелеобразования и структурирования белковых отложений, возрастание сопротивления R_a и снижение интенсивности процессов мембранного разделения. Очевидно, что при выборе температуры баромембранной фильтрации белковых систем должен быть учтен микробиологический фактор, обеспечивающий соблюдение санитарно-гигиенических требований к конечному продукту. Осуществление этих процессов при обработке реальных белковых систем при температуре 50...60 °С позволяет ингибировать рост микрофлоры, не вызывая при этом конформационных изменений белков [191, 200].

Уменьшение слоя осадка отложений на мембране и интенсификация процесса мембранной фильтрации могут быть достигнуты за счет проведения дополнительных приемов, создающих условия для, улучшения массопереноса. К таким приемам относится предварительное отделение загрязняющих агентов. Например, микрофильтрация молочной сыворотки перед ультрафильтрацией в целях удаления жирового компонента позволяет интенсифицировать ее на 30 % [208].

Улучшение условий массопереноса через полупроницаемую мембрану может быть достигнуто пульсирующей подачей фильтруемого раствора в установку, ультразвуковым воздействием и другими способами, приводящими к отслаиванию осадка отложений и уносу его в общий поток разделяемого раствора [201, 202, 203].

Толщина слоя осадка отложений на мембране может быть снижена в результате применения способа "обратной промывки" [204, 205, 206], который заключается в кратковременном увеличении давления в пермеатной линии, что обеспечивает прохождение пермеата через мембрану в обратном направлении, т. е. в фильтруемую среду.

Обратную промывку осуществляют с первых минут эксплуатации установки, когда процесс нестабилен и скорость фильтрации быстро снижается. Через 5...20 минут после начала процесса проводят кратковременную обратную промывку, восстанавливающую скорость потока близко к первоначальному. Способ рекомендован для микро - или ультрафильтрации. Давление в пермеатной линии при обратной промывке варьируется от 0,1 до 50 кПа.

В качестве дополнительного приема, позволяющего улучшить условия фильтрации и снизить слой осадка белковых отложений на мембране, может служить обработка мембран растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) и применение других веществ [173]. Это предположение основано на изменении гидрофобности и заряда мембран.

Согласно [209] предварительная обработка полимерных мембран из полисульфона, полиакрила, полиамида растворами ПАВ (ионил-фенол-полиэтилоксилат) позволяет увеличить скорость ультрафильтрации белковых растворов (модельный раствор BSA) на 15...20 %. Несмотря на то, что этот прием не нашел практического применения, исследования в этом направлении служат наглядным примером в оценки значимости взаимодействий между белками и мембраной.

1.6. Санитарная обработка мембран и оборудования

Технология санитарной обработки оборудования пищевого производства является неотъемлемой частью процесса производства качественных и безопасных в санитарном отношении продуктов. Главная цель санитарной обработки - поддержание оборудования в необходимом санитарно-гигиеническом состоянии, что достигается удалением остатков обрабатываемого продукта и других возможных загрязнений, представляющих питательную среду для микроорганизмов. В отношении мембранного оборудования санитарная обработка предусматривает не только удаление загрязнений и отложений с поверхности мембран, но и восстановление (регенерацию) ее проницаемости.

1.6.1. Регенерация полупроницаемых мембран

Регенерация полупроницаемых мембран представляет собой восстановление их свойств по проницаемости. Ее осуществляют очисткой поверхности и пор мембраны от загрязнения различными способами, которые выбирают в зависимости от природы и степени

загрязненности исходного раствора, типа аппарата и мембранного процесса, требований к качеству пермеата и т. д. [35].

В зависимости от вида воздействия на слой отложений мембраны в настоящее время известны следующие способы регенерации полупроницаемых мембран: механический, гидродинамический, физический и химический.

Механический способ регенерации мембран предусматривает механическое воздействие на рабочую поверхность мембраны твердыми частицами, не обладающими абразивными свойствами.

В аппаратах трубчатого типа наиболее часто применяется механический способ с использованием твердых частиц различных диаметра и формы, не обладающих абразивными свойствами, применение которых не должно приводить к повреждению поверхности мембраны. Например, шарики из эластичного или пористого материала, гранулы из поливинилового смолы, активированный уголь в виде порошка [43, 44, 75, 80, 81, 82]. Эти частицы с потоком воды попадают на мембрану, где за счет их трения о поверхность мембраны очищают ее от слоя отложений. Промывочная вода с частицами попадает из аппарата в резервуар в целях отделения частиц от загрязнения. Очищенные частицы могут быть вновь поданы потоком воды в аппарат.

Для повышения прочности поверхности мембран, разработан способ их термообработки идентичный первоначальному отжигу [78].

Недостатком механического способа является очистка от слоя отложений только поверхности мембран, в порах отложения остаются.

При *гидродинамическом способе* удаление слоя отложения происходит за счет создания соответствующей гидродинамической обстановки в аппарате, а именно турбулизацией потока промывной жидкости, промывкой газожидкостной эмульсией, насыщением потока водного раствора очищенным воздухом или углекислотой [41, 42], удалением загрязнений с поверхности мембран обратным потоком жидкости или газом [40].

Физический способ регенерации мембран заключается в воздействии на рабочую поверхность мембраны или на жидкость, находящуюся в контакте с поверхностью мембраны, ультразвукового, магнитного или электрического полей [35, 50, 83]. Недостатком этого способа является сложность применяемого для его осуществления оборудования.

Для регенерации мембран, используемых в пищевой промышленности, наибольшее распространение получил химический

способ, который предусматривает воздействие моющих растворов, содержащих химические вещества, на загрязненную поверхность мембраны [1, 7].

Моющие растворы должны обладать такими свойствами, как смачивающая и эмульгирующая способности, а также способность вызывать омыление жиров, пептизацию белков и растворение минеральных веществ [40]. Кроме того, растворы не должны оказывать отрицательного воздействия на физико-химические свойства мембран.

В настоящее время разработаны различные моющие препараты, предназначенные для обработки мембран. Для ацетатцеллюлозных мембран применяют универсальные препараты, в состав которых входят ПАВ и протеолитические ферменты. Подобные препараты работают в диапазоне температур от 30 до 60 °С, рН 8,0...9,0 и могут быть использованы также для других типов мембран, однако они отличаются высокой стоимостью [68].

Фирма "Хенкель" (Германия) выпускает ферментативные моющие средства "РЗ-Ультрасил 50", "РЗ-Ультрасил 53", а также щелочные моющие средства "РЗ-Ультрасил 10, 11", кислотные "РЗ-Ультрасил 75" и моюще-дезинфицирующее средство "РЗ-Ультрасил 25" [90].

В нашей стране для мойки ультрафильтрационных мембран разработаны препараты РОМ-АЦ-1 и РОМ-САФ-1.

"РОМ-АЦ-1" состоит из тринатрийфосфата, триполифосфата натрия или трилона Б, синтанола ДС-10 и карбоната натрия. Мойку мембран осуществляют 1%-ным раствором препарата с добавлением 0,3...0,5 %-ного раствора каустической соды.

"РОМ-САФ-1" содержит гидроксид натрия, поверхностно-активные вещества, электролит и комплексообразователи. Рекомендуемый 1%-ный раствор этого препарата имеет рН 12,8...12,9 [68].

На эффективность мойки оказывают влияние такие факторы, как концентрация моющего раствора, его температура, характер течения потока раствора в надмембранной зоне, рабочее давление и продолжительность обработки загрязненной поверхности.

Например, фирма "Хенкель" рекомендует проводить мойку аппаратов для ультрафильтрации и обратного осмоса при следующих параметрах: продолжительность для щелочных растворов 30...40 мин, для ферментных 60...90 мин, для кислотных 15...20 мин; температура моющего раствора 50...60 °С и скорость потока в надмембранной зоне 2,5 м/с. При наличии отложений на мембране предложено замачивать их на несколько часов в ферментном растворе. В ходе мойки необходимо поддерживать температуру 74...75 °С [88].

Препараты “РОМ-АЦ-1” и “РОМ-САФ-1” применяют при температуре моющего растворов 55...58 °С, что объясняется пониженной термостойкостью пластин в плоскосторонних отечественных установках [68].

Изучению процесса регенерации мембран и мойки мембранного оборудования, используемого в пищевой промышленности посвящены работы Ю.В.Космодемьянского, К. К. Полянского, В. И. Долниковского, Ж.И. Кузиной, Б.В. Щербины, Е.А. Денисюк, С.В. Карпычева и др. Однако, исследования, осуществленные этими авторами, были проведены в основном в молочной и мясной отраслях перерабатывающей промышленности.

В [24] для регенерации мембран после разделения отработанных рыбных тузлуков предлагают использовать промывку водой с последующей механической очисткой поверхности мембран шариками из губки (диаметр шариков равен диаметру трубки в трубчатых ультрафильтрационных блоках). Для мойки мембран после разделения сточной воды, образующейся в результате обработки креветок, в качестве моющего раствора используют 0,1 % - ный раствор кальцинированной соды [70]. Количественных данных о восстановлении проницаемости мембран в [70] не приводится.

1.6.2. Дезинфекция полупроницаемых мембран

Для дезинфекции полупроницаемых мембран баромембранных аппаратов используют химический способ, который заключается в прохождении дезинфицирующего раствора сквозь мембрану. При рециркуляции дезинфицирующего раствора обрабатываются рабочая поверхность мембраны, поры и подмембранная зона, а также обеспечивается дезинфекция всех составных частей мембранного аппарата и установки (насосов, трубопроводов и других частей) в целом.

Эффективность дезинфекции зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются концентрация дезинфицирующего раствора, его температура и бактерицидные свойства.

В [68] в качестве дезинфицирующего средства для мембран предлагается 1%-ный раствор лимонной кислоты в смешанный с 1 %-ным раствором формальдегида или 0,05%-ным раствором йодоформа.

Для дезинфекции мембранного оборудования используют также 0,3%-ный раствор перекиси водорода, 0,03%-ный раствор гипохлорида натрия и 0,05%-ный раствор универсального дезинфектанта РЗ-оксония [130].

В отечественной практике используют 0,002...0,003%-ные растворы дихлоризоцианурата натрия, в состав, которого входят 65 % хлора и 0,02...0,03%-ные растворы гипохлорита натрия. Эти растворы обладают бактерицидными свойствами по отношению не только к вегетативным, но и споровым формам микроорганизмов. Режимы обработки дезинфицирующими растворами следующие: температура раствора 20...30 °С, продолжительность обработки 10...15 мин при давлении 0,2 МПа [54, 85].

Технологическую ценность при регенерации солевых растворов, представляет пермеат, в котором должны отсутствовать гнилостные и патогенные микроорганизмы, поэтому, качество дезинфекции подмембранной зоны аппарата с последующим гарантированным удалением из нее дезинфектанта без нарушения условий стерильности имеет большое значение

Удаление дезинфицирующего раствора из подмембранной зоны осуществляют методом промывки через мембрану. Прошедшая через мембрану вода стерильна и ее присутствие под мембраной, а также в системах отвода и отбора пермеата не приводит к загрязнению подмембранной зоны.

С. В. Карпычевым получена формула зависимости для расчета продолжительности полного удаления дезинфектанта из подмембранной зоны [49]:

$$\tau = \frac{5V_n}{g \cdot F}, \quad (1.28)$$

где τ – продолжительность полного удаления раствора дезинфектанта, с; V_n – объем подмембранной зоны ультрафильтрационного аппарата, м³; g – скорость ультрафильтрации воды, м/с; F – площадь мембраны, м².

Таким образом, баромембранное разделение ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий актуально, так как направлено на решение важной научной и практической задачи, посвященной решению вопросов рационального использования природно-сырьевых ресурсов и охраны окружающей среды, а также созданию производств с замкнутыми циклами. Механизм баромембранного разделения ВБЛР пока изучен мало. Недостаточный объем или полное отсутствие данных по физико-химическому, микробиологическому и фракционному составу ВБЛР, влиянию основных технологических параметров на характеристики баромембранного разделения, растворению моющими растворами слоя

осадка отложений на мембране, закономерностям их регенерации вызывает необходимость проведения новых исследований, направленных на разработку научнообоснованной технологии баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий и санитарной обработки мембранного оборудования.

Г Л А В А 2. МЕТОДОЛОГИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВОДНО-БЕЛКОВО-ЛИПИДНЫХ РАСТВОРОВ

Разработка технологии баромембранного разделения ВБЛР ставит техническую задачу по контролю за их физико-химическим, микробиологическим, фракционным, жирокислотным, аминокислотным составом, а также по выявлению реологических характеристик в зависимости от технологических параметров разделения. Это определило цель и методологический подход к выполнению исследований.

2.1. Методологический подход к выполнению исследований

Методологический подход в настоящей работе основан на разработанной программно-целевой модели исследований (рис. 2.1). Настоящая модель состоит из комплекса последовательных и взаимосвязанных этапов выполнения и обобщения исследований по баромембранному разделению ВБЛР в целях их очистки и концентрирования.

Общий методологический подход к выполнению исследований состоял в следующем:

- изучении физико-химического, микробиологического, биохимического составов и структурно-механических характеристик ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий;
- обосновании способа и технологических режимов баромембранного разделения ВБЛР;
- обосновании способа и технологических режимов санитарной обработки оборудования после разделения ВБЛР;
- разработке технологии разделения ВБЛР с использованием ультрафильт-рации в целях рационального использования сырья;
- разработке технологии санитарной обработки мембранного оборудования;
- получении белково-липидного концентрата (БЛК) и изучении его кормовой и биологической ценности.

Объектом исследования служили следующие ВБЛР, образующиеся при переработке рыбы:

- вода после технологических операций переработки рыбного сырья: размораживания, мойки, разделки, отмокания соленой рыбы и др.;

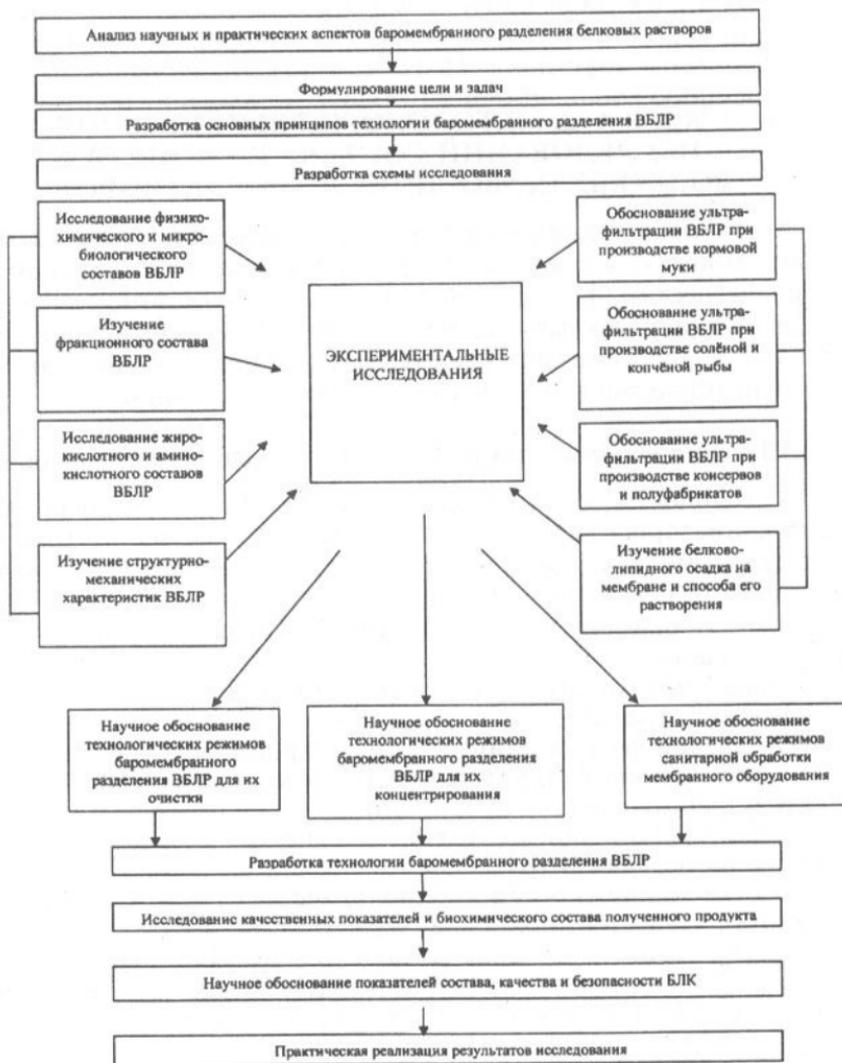


Рис. 2.1. Программно - целевая модель исследования

- отработавшие солевые растворы (тузлуки) после вкусового посола при производстве рыбных полуфабрикатов (ОСТ 1537-72), копчения рыбы – холодного и горячего (ТУ 15-03458-82, ТУ 15-03146-81), при выпуске рыбных консервов (ТУ 15-01 254-80), посола рыбы на механизированных линиях посола мелкой рыбы (табл. 2.1);

- подпрессовые рыбные бульоны, образующиеся при производстве кормовой муки из рыбных отходов.

Таблица 2.1

Использовавшееся оборудование в зависимости от исследованных ВБЛР

Виды ВБЛР	Оборудование
<p><i>Солевой раствор после посола при производстве:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • полуфабрикатов; • копчёной рыбопродукции; • консервов; • солёной рыбопродукции 	<p>Машина вкусового посола; линии Н2-ИТЛ-83; посольная ванна; машина вкусового посола МП-М; линия 233.И. -300-80 для посола мелкой рыбы</p>
<p><i>Вода после технологических операций:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • размораживания, мойки и разделки рыбы при производстве полуфабрикатов, копчёной продукции и консервов; • после отмокания рыбы при производстве копчёной продукции 	<p>Дефростеры погружного и оросительного типов; рыборазделочный конвейер; посольная ванна</p>
<p>Подпрессовый рыбный бульон при производстве кормовой муки</p>	<p>Рыбомучная установка</p>

При производстве рыбных полуфабрикатов используют смешанные виды рыб (палтус, треска, скумбрия, сазан, минтай и др.), а копченой рыбопродукции и консервов - один вид рыб (треска, скумбрия, палтус, толстолобик, горбуша, осетр и др.), обрабатывая их солевым раствором или водой. В производстве соленой рыбопродукции обрабатывают также один вид рыбы. Эти ВБЛР составляют основную часть стоков рыбоперерабатывающих предприятий. Например, на Московском рыбокомбинате при производстве полуфабрикатов и копченой рыбопродукции стоки солевого раствора или воды в среднем составляли:

в кулинарном цехе после размораживания рыбы в дефростере погружного типа РЗ-ИХД – 3 м³/ч, в дефростере для мелкой рыбы

типа Н 10-ИТА-112 – 3 м³/ч; после машины вкусового посола через 48 ч работы 7 м³ солевого раствора;

в копильном цехе после вкусового посола рыбы в ваннах 9,36 м³/сут, после отмокания рыбы в ваннах 1690,6 м³/сут.

Опыты проводили в Москве в жиромучном отделении Корвинского рыбокомбината, корпусе экспериментальных технологий и лаборатории кормовых продуктов и биологически активных веществ (БАВ) Федерального государственного унитарного предприятия “Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии” (ФГУП ВНИРО), лаборатории кафедры “Технологическое оборудование и процессы отрасли” Московского государственного университета прикладной биотехнологии (МГУПБ), а также на Московском, Мурманском и Керченском рыбокомбинатах (Украина), Клайпедском рыбоконсервном заводе (Латвия).

Баромембранное разделение ВБЛР проводили на пилотных установках с аппаратами плоскораменного и трубчатого типа БТУ 0,5/2 и на судовой опытно-промышленной установке А1-ИУС с использованием полимерных ультрафильтрационных мембран различных типов: УАМ-150, УАМ-300, УАМ-400, УПМ-П-450, А 15-0, Ф-1 и др., а также керамических мембран “Фильтр-Керамик” и металло-керамических мембран Trumem™.

2.2. Микробиологический состав ВБЛР

Микробиологический состав ВБЛР при баромембранном разделении изучали в центральных лабораториях Московского и Мурманского рыбообрабатывающих комбинатов, технологическом отделе Азово-Черноморского научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (АзчерНИРО).

Микробиологические исследования проводили по общепринятым методикам:

- отбор и подготовка проб к анализу по ГОСТ 26668-1 65 (СТ СЭВ 8013);

- определение общего количества микроорганизмов, наличие кишечной палочки и палочки протей в соответствии с Методическими указаниями по санитарно-микробиологическому контролю производства кулинарных изделий из рыбных и нерыбных объектов морского промысла и Методической инструкцией по санитарно-микробиологическому контролю производства рыбы горячего и холодного копчения.

Образцы водно-белково-липидных растворов отбирали для исследований с технологической линии при переработке различных видов рыбы: палтуса, трески, горбуши, осетра, толстолобика, ставриды, тюльки, хамсы и др. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.2.

При посоле рыбы поваренная соль в больших концентрациях задерживает развитие микроорганизмов, однако полностью их не уничтожает. Размножение микроорганизмов приводит к порче солевого раствора и готовой продукции. Обобщение результатов экспериментов показало, что наибольшее количество микроорганизмов содержится в солевом растворе при производстве рыбных полуфабрикатов и консервов. Это объясняется непродолжительным контактом (до 15 мин) разного по видовому составу рыбного сырья с соевым раствором в машине вкусового посола.

Таблица 2.2

Микробиологический состав БВЛР в зависимости от вида обрабатываемой рыбы

Вил БВЛР	Общее количество микроорганизмов в 1 г на 1 см ² поверхности	Наличие	
		кишечной палочки	палочки протей
<i>Солевые растворы после посола:</i>			
• палтуса при производстве полуфабрикатов	$(1,27...2,87) \cdot 10^5$	отсутствует	отсутствует
• трески при производстве копчёной продукции	$(0,8...1,28) \cdot 10^4$	выделена	то же
• ставриды при производстве полуфабрикатов	$6,4 \cdot 10^4$	отсутствует	то же
• рыбы при производстве солёной продукции	$(0,15...3,2) \cdot 10^4$	то же	то же
<i>Вода после технологической операции:</i>			
• отмокания солёной горбуши	$6,2 \cdot 10^4$	выделена	то же
• отмокание солёного осетра	$0,24 \cdot 10^4$	выделена	то же
• размораживания рыбы	$0,24 \cdot 10^4$	выделена	то же

Протеолитических форм микроорганизмов не было выявлено ни в одном из образцов солевого раствора, что подтверждало их доброкачественность [100].

При производстве соленой рыбопродукции на механизированных линиях посола солевые растворы используют более продолжительный период, чем при производстве полуфабрикатов, консервов и копченой продукции из рыбы.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.3. Определено число солеустойчивой микрофлоры, которое в солевых растворах с массовой долей NaCl 10...15% находилась в диапазоне $0,6 \cdot 10^3 \dots 9,0 \cdot 10^5$ колоний/мл.

Таблица 2.3

Зависимость микробиологического состава солевых растворов от типа используемой мембраны для разделения

Общее количество микроорганизмов, колоний/мл		Число солеустойчивой микрофлоры, колоний/мл	
до разделения	после разделения	до разделения	после разделения
<i>Мембрана типа УАМ - 150</i>			
$(0,53 \dots 0,9) \cdot 10^5$	70	$0,28 \cdot 10^5$	25
<i>Мембрана типа УАМ - 300</i>			
$0,4 \cdot 10^5$	60	$0,14 \cdot 10^5$	11
$0,3 \cdot 10^5$	2	$0,25 \cdot 10^5$	49
<i>Мембрана типа УАМ - 400</i>			
$5 \cdot 10^5$	6	$9,0 \cdot 10^5$	0
$7,5 \cdot 10^5$	7	$1,14 \cdot 10^5$	0
<i>Мембрана из сополимера А - 15 - 0</i>			
$1,2 \cdot 10^5$	67	$1,68 \cdot 10^5$	26
$3 \cdot 10^5$	98	$3,62 \cdot 10^5$	2
<i>Мембрана Ф - 1</i>			
$6 \cdot 10^5$	28	$3,0 \cdot 10^5$	62
$3,2 \cdot 10^5$	32	$4,2 \cdot 10^5$	75
<i>Мембрана ПСА - 1</i>			
$0,1 \cdot 10^5$	60	600	4

Эффективность мембранного разделения солевых растворов при их очистке от микроорганизмов высокая и не превышает 75 колоний/мл (см. табл. 2.3). Эти показатели соответствуют требованиям ГОСТ Р 51232 на питьевую воду.

2.3. Физико-химический состав ВБЛР

Для характеристики физико-химического состава ВБЛР были выбраны следующие показатели: цвет, запах, концентрация белка (общего азота), небелкового азота; концентрация NaCl; pH; содержание взвешенных частиц; эфирорастворимых веществ; концентрация сухого остатка растворенных компонентов; БПК; ХПК; температура раствора и светопропускание.

При изучении физико-химических показателей ВБЛР использовали общепринятые методики определения соответствия показателей массового состава установленных ГОСТ. Концентрацию белка (общий азот) определяли по методу Кьельдаля на приборе Kjel-Foss Automatic 16210 (Дания) [38, 39], а также использовали спектрофотометр СФ-15, массовую долю NaCl – по ГОСТ 23327-78; определение pH проводили с помощью pH-метра-340 и pH-метра Horiba (Япония) при температуре 21...24 °С. Содержание взвешенных веществ в отработанных солевых растворах определяли по методике, описанной в [25], сразу после отбора проб, для чего использовали мембранные фильтры № 3.

Физико-химический состав ВБЛР определяли в центральной лаборатории Московского рыбокомбината, в Лаборатории кормовых продуктов и БАВ ФГУП ВНИРО, Проблемной научно-исследовательской лаборатории электрофизических методов обработки пищевых продуктов и лаборатории кафедры “Технологическое оборудование и процессы отрасли” МГУПБ.

Исследования ВБЛР, образующихся при обработке рыбы, проводили в сырьевом цехе Коровинского рыбокомбината, мойку и разделку рыбы на котором осуществляли на поточной технологической линии Н2-ИТЛ-83. Физико-химический состав ВБЛР определяли после размораживания, мойки и разделки каждого вида рыбы отдельно, а именно: трески, скумбрии, палтуса, а также после мойки оборудования.

Для анализа отбирали средние пробы ВБЛР, которые были составлены из равных количеств жидкости, взятой через одинаковые промежутки времени в течение работы производственной смены. Отбор проб проводили после дефростера и в месте слива общего стока после разделочного конвейера и ополаскивания разделанной рыбы.

Эфирорастворимые вещества в ВБЛР определяли их многократной экстракцией петролиневым эфиром. Сухой остаток растворенных

веществ получали выпариванием профильтрованной пробы ВБЛР и ее высушиванием при температуре 103...105 °С до получения неизменной массы образца. Повторность исследований была 3...5 кратная.

Таблица 2.4.

**Физико-химический состав ВБЛР образовавшихся при
обработке рыбы на линии Н2-ИТЛ-83**

Показатели	Единица измерения	После размораживания	После разделочного конвейера
Цвет	–	серый	прозрачный
Запах	–	рыбный с лёгким запахом окисления	рыбный
Температура	°С	19...18	22...23
Взвешенные вещества	мг/л	0,12...0,58	0,13...0,08
Эфирорастворимые вещества	мг/л	0...0,2	0,13...0
Плотные вещества	%	0,04...0,15	0,12...0,05
Азот общий	%	0,02...0,02	0,02...0,008
Азот аммоничный	мг/л	0	0
БПК ₅	мг О ² /л	488...562	425...480
ХПК	мг О ² /л	690...825	582...692
pН	–	6,6...7,3	6,5...7,5

Для размораживания и мойки рыбы на линии Н2-ИТЛ-83, имеющей 10 рабочих мест, использовали чистую питьевую воду при среднем ее расходе и сливе в канализацию 15 м³/ч. Физико-химический состав ВБЛР образовавшихся в ходе исследований при обработке рыбы на линии Н2-ИТЛ-83, и стоков при мойке оборудования приведены в табл. 2.4 и 2.5.

Расход воды на санитарную обработку линии в конце каждой смены составлял 2,5...3 м³/ч.

Таблица 2.5

**Физико-химический состав стоков после мойки
оборудования линии Н2-ИТЛ-83**

Показатели	Единица измерения	После мойки дефростера	После мойки разделочного конвейера
Цвет	–	светло-серый	прозрачный
Запах	–	рыбный	без запаха
Температура	°С	20-23	20...23
Взвешенные вещества	мг/л	0,11...0,54	0,02...0,08
Эфирорастворимые вещества	мг/л	0...0,6	0...0,5
Плотные вещества	%	0,03...0,07	0,02...0,05
Азот общий	%	0,011...0,018	0,011...0,014
Азот аммоничный	мг/л	0	0
БПК ₅	мг О ₂ /л	298...356	278...298
ХПК	мг О ₂ /л	328...628	289...458
pH	–	6,5...7	5,8...7

Из табл. 2.5 видно, что стоки воды характеризовались невысокой степенью загрязненности (содержание взвешенных веществ изменялось в пределах 0,02...0,54 мг/л, эфирорастворимых веществ 0,08...0,12 мг/л, плотных веществ 0,02...0,7 %). Значения показателей БПК₅ и ХПК низкие и изменялись в пределах соответственно 278...356 и 289...628 мг О₂/л.

Физико-химический состав ВБЛР после размораживания, разделки и мойки трески, скумбрии и палтуса на поточной технологической линии Н2-ИТЛ-83 приведён в табл. 2.6...2.7.

Анализ этих таблиц показывает, что физико-химический состав ВБЛР зависит от вида сырья и операции, после выполнения которой эти ВБЛР образуются. Так, ВБЛР после размораживания по всем показателям имеют худшую характеристику, чем после разделки и мойки рыбы.

ВБЛР после обработки палтуса содержали меньшее количество взвешенных веществ, чем после обработки трески, однако они имели в своем составе эфирорастворимые вещества. Показатель ХПК изменялся от 582 до 825 мг О₂/л, что свидетельствовало о присут-

Таблица 2.6

Физико-химический состав ВБЛР на линии Н2-ИТЛ-83 после 6 ч ее работы

Вид сырья	Вид ВБЛР	Показатели									
		Т, °С	рН	Количество взвешенных веществ, мг/л.	Эфирорастворимые вещества, мг/л	Плотные вещества, %	Азот общий, %	Азот аммонийный, мг/л	БПК, мг О ₂ /л	ХПК, мг О ₂ /л	
Треска	после дефростера	20±2	6,6±0,5	0,58±0,05	-	0,04±0,01	0,02±0,01	-	512±50	766±75	
	после разделочного конвейера	23±2	6,5±0,5	0,12±0,01	-	0,12±0,01	0,01±0,05	-	460±50	692±65	
Скумбрия	после дефростера	18±2	6,9±0,6	0,21±0,02	-	0,15±0,02	0,02±0,01	-	488±45	69070	
	после разделочного конвейера	23±2	6,7±0,6	0,13±0,01	-	0,05±0,01	0,02±0,05	-	425±40	582±65	
Палтус	после дефростера	20±2	7,3±0,7	0,12±0,01	0,2±0,02	0,15±0,02	0,02±0,01	-	562±60	825±80	
	после разделочного конвейера	22±2	7,5±0,7	0,08±0,01	0,03±0,01	0,06±0,01	0,008±0,01	-	480±50	610±60	

Физико-химический состав ВБЛР на линии Н2-ИТЛ-83, после 3 ч ее работы

		Показатели									
Вид сырья	Вид ВБЛР	Т, °С	рН	Запах	Количество взвешенных веществ, мг/л.	Эфиростворимые вещества, мг/л	Плотные вещества, %	Азот общий, %	Азот аммонийный мг/л	БПК, мг О ₂ /л	ХПК, мг О ₂ /л
Треска	после дефростера	23±2	6,7±0,3	Рыбный	0,54±0,05	-	0,03±0,01	0,014±0,01	-	320±30	470±45
	после разделочного конвейера	23±2	6,0±0,2	Без запаха	0,3±0,01	-	0,02±0,01	0,014±0,01	-	280±25	375±46
Скумбрия	после дефростера	13±2	6,5±0,5	Рыбный	0,11±0,05	-	0,07±0,01	0,018±0,02	-	298±29	328±32
	после разделочного конвейера	23±2	5,8±0,4	Без запаха	0,02±0,01	-	0,02±0,01	0,011±0,02	-	278±25	289±31
Палтус	после дефростера	23±2	7,0±0,6	Рыбный	0,12±0,01	0,06±0,01	0,05±0,01	0,011±0,01	-	365±35	628±68
	после разделочного конвейера	23±2	7,0±0,6	Без запаха	0,08±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01	0,011±0,01	-	298±30	458±42

ствии в стоках как органических так и неорганических легкоокисляющихся компонентов.

Содержание взвешенных веществ изменялось в пределах 0,8...0,58 мг/л, плотных веществ 0,04...0,15 мг/л, азотистых веществ 0,008...0,02 %. Относительно невысокое значение БПК₅ (692...825 мг О₂/л) указывало на незначительное количество легкоокисляющихся органических веществ в ВБЛР.

Полученные данные при исследовании ВБЛР на Коровинском рыбокомбинате позволяют утверждать, что при определенном способе разделения ВБЛР их можно повторно использовать после очистки на технические нужды в технологических процессах рыбопромышленного производства.

Баромембранное разделение ВБЛР приводит к изменению их физико-химического состава. Так, после ультрафильтрации ВБЛР, образовавшийся после размораживания, разделки и мойки рыбы пермеат имеет физико-химические характеристики, приведенные в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Физико - химический состав ВБЛР после ультрафильтрации

Показатели	Единица измерения	После разделения ультрафильтрацией	Норма
Цвет	–	бесцветный, прозрачный	бесцветный, прозрачный
Запах	–	слабый рыбный	слабый рыбный
Взвешенные вещества	мг/л	0	не более 25
Эфирорастворимые вещества	мг/л	0	не более 25
Азот общий	%	38,5	не более 100
Азот аммоничный	мг/л	7,8	не более 18
БПК ₅	мг О ₂ /л	55,6	не более 80
ХПК	мг О ₂ /л	80,5	не более 160
pH	–	6,9	6,9...7,7
Общая бакобсеменность	кол/г	85,6	не более 100

Обобщенные результаты экспериментов по изучению массовой доли белка, NaCl и pH, приведенные в табл. 2.9, свидетельствуют о том, что массовая доля белка в солевых растворах и воде после технологических операций переработки рыбы составляет соответственно 0,07...0,36 и 0,04...0,07 %. Это позволяет утверждать, что изучаемые объекты представляют собой водные белковые растворы.

Часть исследований, проведенных совместно с А.Г. Губановой, показали, что наибольший объем отработавших солевых растворов образуется при производстве соленой рыбопродукции на механизированных линиях. Общий химический состав этих солевых растворов приведен далее.

Таблица 2.9

Массовая доля белка и NaCl и значение pH в солевых растворах и воде после технологических операций переработки рыбы

Вид ВБЛР	Массовая доля, %		pH
	белка	NaCl	
<i>Солевые растворы после посола рыбы при производстве:</i> • полуфабрикатов • солёной продукции • консервов	0,07	12,7	6,3...6,5
	0,36	11,4	6,4...6,5
	0,29	11,8	6,6
<i>Вода после технологических операций:</i> • размораживания рыбы • мойки рыбы • отмочания солёной рыбы	0,05...0,06	–	7,6
	0,04	–	7,4
	0,07	0,2	7

Общий химический состав солевых растворов

Общий азот, мг/л	2003...2400
Небелковый азот, мг/л	1776...2454
Содержание взвешенных веществ, мг/л	2000...12800
Содержание азота летучих оснований, мг/л	76,9...192
Массовая доля NaCl, %	13,5...16,5
Величина светопропускания, %	0
pH	7

Результаты этой части исследований приведены в табл. 2.10 и 2.11, из которых видно, что значения показателей физико-химического состава солевого раствора после его баромембранного разделения в целях очистки изменяются в широких диапазонах. Анализ физико-химических показателей солевых растворов показывает, что селективность по взвешенным веществам составляет 100 %. Солевые растворы после разделения были прозрачными бесцветными или имели несколько желтоватый оттенок и светопропускаемость 98...100 % против 0...4 % до их разделения.

Таблица 2.10

Зависимость физико - химического состава разделённого солевого раствора и его светопропускаемости от типа мембраны

Содержание взвешенных веществ, мг/л		Светопропускание, %		рН	
до разделения	после разделения	до разделения	после разделения	до разделения	после разделения
<i>Мембрана типа УАМ - 150</i>					
2000	0	0	97,5	6,6	6,7
7200	0	0	99,9	6,6	6,8
<i>Мембрана типа УАМ - 300</i>					
4000	0	3,0	100	6,8	6,9
12000	0	0	99,4	6,8	6,9
<i>Мембрана типа УАМ - 400</i>					
3000	0	4,0	100	6,6	6,7
3000	0	0	96,8	6,6	6,7
<i>Мембрана Ф - 1</i>					
1480	0	0	98,5	6,5	6,6
4800	0	0	96,7	6,5	6,6
<i>Мембрана из сополимера А - 15 - 0</i>					
16000	0	0	95	6,8	6,9
4000	0	0	96	6,7	6,7

Реакция среды рН при разделении находилась в диапазоне 6,6...6,9, незначительно увеличиваясь. Содержание массовой доли

NaCl в солевых растворах составляло 11,5...15 % и после их баромембранного разделения практически не изменялось.

Результаты обобщения содержания липидов в отработанных солевых растворах до и после их мембранного разделения приведены в табл. 2.11, из которой видно, что селективность по липидам составляет 73...98 % в зависимости от типа мембраны.

Общий химический состав рыбных подпрессовых бульонов определяли на двух рыбопромышленных предприятиях до и после мембранного разделения (табл. 2.12). на пилотной и на опытно-промышленной установке плоскорамного типа А1-ИУС.

Таблица 2.11

Характеристика солевых растворов до и после их разделения в зависимости от типа мембран

Содержание липидов, мг/л		Кислотное число, мг КОН/л		Оптическая плотность		Селективность, %
до разделения	после разделения	до разделения	после разделения	до разделения	после разделения	
<i>Мембрана типа УАМ - 150</i>						
300	39,6	0,39	0,28	0,45	0,21	86,6
700	198	0,39	0,22	0,47	0,20	71,7
<i>Мембрана типа УАМ - 300</i>						
6200	1080	0,59	0,38	0,97	0,61	82,5
6500	1070	0,76	0,46	1,08	0,62	83,5
<i>Мембрана типа УАМ - 400</i>						
1000	204	0,14	0,08	0,50	0,28	79,6
2000	480	0,19	0,08	0,78	0,40	76,0
<i>Мембрана из ПСА - 1</i>						
300	27,2	0,39	0,24	0,24	0,09	91,0
520	51,0	0,43	0,28	0,27	0,12	98,0
<i>Мембрана из сополимера А - 15 - 0</i>						
3000	800	0,12	0,08	0,51	0,31	73,4
6000	1460	0,14	0,08	0,69	0,40	75,6

**Общий химический состав рыбных подпрессовых бульонов,
БЛК и пермеата**

Вид ВБЛР	Массовая доля, %			
	сухих веществ	белковых веществ (Nx6,25)	липидов	минеральных веществ
<i>Коровинский рыбокомбинат</i>				
Рыбный бульон	10,5...14,7	3,6...6,1	3,5...9	0,9...1,1
БЛК	29,3...35,1	14,2...17,8	11,5...17,7	1,3...1,5
Пермеат	2,9...3,5	2,6...3,1	0	0,4...0,5
<i>Мурманский рыбокомбинат</i>				
Рыбный бульон	10...11,2	4,8...5,5	2,5...4,3	0,9...1,2
БЛК	30...35	12,5...15,5	16...20	1,0...1,5
Пермеат	3,5...4	2,8...3,1	0	0,3...0,5

Продолжительность концентрирования на пилотной установке составляла 3 ч. Каждый цикл концентрирования рыбных бульонов в количестве 15...20 т на установке А1-ИУС занимал 5...6 ч, а с учетом санитарной обработки установки в течение 1,5...2 ч – полную рабочую смену. Концентрирование проводили при температуре рыбного бульона 35...40 °С и рабочем давлении (0,45±0,05) МПа.

При мембранном концентрировании рыбный подпрессовый бульон разделяли на две фракции: белково-липидный концентрат (БЛК) и пермеат. БЛК имел светло-серый оттенок и сметанообразную консистенцию. Пермеат после мембранного разделения был прозрачным светло-коричневым. Для увеличения срока хранения БЛК консервировали концентратом жирных низкомолекулярных кислот в количестве 0,05 - 1 % массы БЛК.

Содержание сухих веществ в БЛК оказалось в 2,7...3 раза выше, а в пермеате в 3...3,3 раза ниже, чем в исходном рыбном подпрессовом бульоне после баромембранного разделения. В БЛК при ультрафильтрации переходят все липиды, растворенные белковые вещества, а также частично азотистые небелковые и минеральные вещества. Пермеат содержал молекулы низких пептидов и аминокислот, незначительное количество минеральных солей. Выход БЛК в среднем составил 10...15 % исходного рыбного подпрессового бульона.

Физико-химический состав подпрессового рыбного бульона по сухим веществам и общему азоту после его разделения на металлокерамических мембранах типа Tgumet™, при давлении в аппарате 0,15 МПа и температуре 50 °С приведен в табл. 2.13 и 2.14.

Таблица 2.13

Содержание сухих веществ в рыбном бульоне после разделения на мембранах типа Tgumet™

Вид ВБЛР	Размер пор мембраны, мкм	Сухие вещества	
		Массовая доля, %	Селективность, %
Бульон	0,2	2,65	44,3
Пермеат	0,2	1,75	
БЛК	0,2	5,15	
Бульон	0,2*	2,41	48,4
Пермеат	0,2*	1,25	
БЛК	0,2*	10,2	
Бульон	0,1*	2,41	57
Пермеат	0,1*	1	
БЛК	0,1*	15,7	
Бульон	0,05*	2,41	62
Пермеат	0,05*	1,2	
БЛК	0,05*	18,8	

*Разделение с турбулизацией потока исходного бульона

Содержание общего азота в рыбном бульоне после разделения на мембранах типа Tgmem™

Вид ВБЛР	Размер пор мембраны, мкм	Общий азот	
		Массовая доля, %	Селективность, %
Бульон	0,2	2,56	30
Пермеат	0,2	1,74	
БЛК	0,2	3,94	
Бульон	0,2*	3,35	70
Пермеат	0,2*	0,94	
БЛК	0,2*	8,5	
Бульон	0,1*	3,35	83
Пермеат	0,1*	0,94	
БЛК	0,1*	8,5	
Бульон	0,05*	3,35	89
Пермеат	0,05*	0,87	
БЛК	0,05*	10,28	

*Разделение с турбулизацией потока исходного бульона

Таким образом, исследования показали, что баромембранное разделение ВБЛР позволяет регулировать и контролировать физико-химический состав ВБЛР и их фракций – концентрата и пермеата.

2.4. Жиро-кислотный и аминокислотный составы ВБЛР

Для изучения кормовой ценности белково-липидного концентрата (БЛК) рыбного подпрессового бульона были обобщены исследования качественных показателей липидов по степени гидролиза (кислотное число) и окисления (перекисное и альдегидное числа, содержание оксикислот), а также состав жирных кислот липидов и аминокислотный состав белковых веществ по сравнению

с исходным рыбным подпрессовым бульоном. При определении качества и состава жирных кислот липиды извлекали экстракцией бинарным растворителем (хлором с метанолом), модифицированным методом Блая и Дайера.

Кислотное и перекисное числа и содержание оксикислот определяли стандартными методами, альдегидное число – по реакции взаимодействия карбонильных соединений с бензидином. Состав жирных кислот изучали методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе фирмы “Шимадзу” модели GC-16A, аминокислотный состав белковых веществ – на автоматическом аминокислотном анализаторе “Хитачи” модели KLA-3B с использованием стандартного метода анализа белковых гидролизатов. Показатели качества липидов подпрессового бульона и БЛК приведены в табл. 2.15.

Жиро-кислотный и аминокислотный составы определяли для исходных рыбных подпрессовых бульонов до и после мембранного концентрирования. Обобщение результатов исследований (состава и качества липидов, а также кормовой ценности белковых веществ) показали, что мембранное разделение практически не оказывает влияния на качество липидов подпрессового рыбного бульона: перекисное и альдегидное числа и содержание оксикислот не изменились, а некоторое увеличение кислотного числа можно объяснить внесением в БЛК жирных низкомолекулярных кислот в качестве консерванта. Результаты исследования жирокислотного состава подпрессового рыбного бульона и БЛК представлены в табл. 2.16.

Таблица 2.15

Показатели качества липидов подпрессового бульона и БЛК при исследовании жиро- и аминокислотного составов ВБЛР

Вид ВБЛР	Кислотное число, мг КОН/г	Перекисное число, %	Альдегидное число, мг коричневого альдегида в 100 г	Содержание оксикислот, %
Подпрессовый рыбный бульон	26,44	2,08	63,48	2,54
БЛК	48,2	1,66	75,5	2,78

Жиры- кислотный состав подпрессового рыбного бульона и БЛК, %

Наименование и индекс кислоты	Вид ВБЛР	
	Рыбный подпрессовый бульон	
*14:0	5,59	5,59
16:0	14,21	15,72
16:1 ω_7, ω_5	7,74	7,32
18:0	3,20	3,81
18:1 ω_{12}	14,56	15,57
18:2 ω_3, ω_6	2,30	2,38
18:4 ω_3, ω_1	3,56	2,67
19:1 ω_8, ω_{11}	1,08	1,19
20:1 $\omega_9, \omega_7, \omega_3$	8,82	6,87
20:4 ω_6, ω_3	1,33	1,54
20:5 ω_3	8,68	9,27
22:1 ω_{11}, ω_9	11,39	9,55
22:5 ω_6, ω_3	1,51	1,81
22:6 ω_3	10,23	10,88
Неидентифицированные	0,23	0,25
Сумма насыщенных	25,88	27,6
Сумма мононенасыщенных	45,97	41,15
Сумма полиненасыщенных	28,82	30,16

*14 – количество атомов С; 0 – число двойных связей

В липидах подпрессового рыбного бульона БЛК методом газожидкостной хроматографии было определено 26 компонентов жирных кислот. В зависимости от количественного соотношения основными жирными кислотами являются: миристиновая (14:0), пальмитиновая (16:0), пальмитолеиновая (16:1), олеиновая (18:1), эйкозеновая (20:1), эйкозапентаеновая (20:5), докозеновая (22:1), докозагексаеновая (22:6). Содержание полиненасыщенных жирных кислот в липидах подпрессового рыбного бульона и БЛК высокое

и составляет до 30,16 %. Этот факт очень важен для определения кормовой ценности продукта.

При обобщении результатов исследований аминокислотного состава белковых веществ в исходном бульоне и БЛК были идентифицированы и количественно определены 18 аминокислот (табл. 2.17).

Таблица 2.17

Аминокислотный состав подпрессового рыбного бульона и БЛК, %

Наименование вещества	Подпрессовый рыбный бульон	БЛК
Аспарагиновая кислота	7,81	8,03
Треонин	3,42	3,48
Серин	4,60	4,16
Глутаминовая кислота	15,90	16,34
Глицерин	16,41	14,87
Аланин	9,19	9,14
Цистин	0,85	1,02
Валин	3,42	3,55
Метионин	2,19	2,22
Изолейцин	2,48	2,64
Лейцин	5,53	5,95
Тирозин	0,94	1,26
Фенилаланин	2,77	2,80
Лизин	6,34	6,87
Аммиак	1,71	1,57
Гистидин	1,62	1,45
Аргинин	7,24	7,28
Пролин	7,60	7,37
Сумма незаменимых	27,98	29,79
Сумма заменимых	72,02	70,21

Анализ аминокислотного состава белковых веществ показал, что в исследованных растворах белки содержат все незаменимые аминокислоты, сумма которых составляет 28...29.

Отметим высокое содержание лизина (6,87 %) в БЛК, которое выше его нормы в аминокислотной шкале, рекомендованной Всемирной организацией здравоохранения, и составляет 5,5 % белка. Это способствует компенсации дефицита лизина при кормлении животных растительными кормами. Общая сумма незаменимых аминокислот и содержание лизина не снижаются при баромембранном разделении подпрессового рыбного бульона. Результаты исследований показали, что баромембранное разделение также не снижает содержания полинасыщенных жирных кислот в БЛК.

2.5. Реологические характеристики ВБЛР

Реологические характеристики являются фундаментальными свойствами биологических объектов. Они проявляются при механическом воздействии на обрабатываемый объект и характеризуют его сопротивляемость приложенным извне усилиям, обусловленную строением и структурой объекта. Эти характеристики были использованы для расчета технологических параметров течения потока ВБЛР в каналах мембраны при их разделении.

Обобщены и проанализированы сдвиговые характеристики ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий, которые относятся к жидкообразным системам. Эти системы не имеют статического предельного напряжения сдвига, т. е. их течение, начинается при сколь угодно малых напряжениях сдвига. Обычно эти системы, за исключением истинно вязких жидкостей, имеют слабую структурную сетку и обладают аномалией течения [20, 21].

Исследуемые ВБЛР обладают слабой структурной сеткой, которая разрушается при течении с высокими значениями градиентов скорости в надмембранном пространстве при их разделении или изменении температуры. Например, скорость потока растворов в надмембранном пространстве трубчатых мембранных аппаратов составляет не менее 3,5 м/с.

Сдвиговые характеристики ВБЛР характеризуют вязкостью. Коэффициент динамической вязкости μ (Па · с) определяли по методике, описанной в на вискозиметре Гепплера. Расчётная формула для вычисления имеет вид

$$\mu = k(\rho_{ш} - \rho) \cdot \tau,$$

где k – константа прибора ($k = 009747$), ρ_w – плотность материала шарика, кг/м^3 ($\rho_w = 2404 \text{ кг/м}^3$); ρ – плотность ВБЛР при температуре измерения, кг/м^3 ; τ – продолжительность перемещения шарика на фиксированном участке прибора, с.

Обобщённые результаты полученных коэффициента динамической вязкости и плотности солевого раствора (тузлука) и воды после технологических операций обработки рыбы при температуре 10...15 °С приведены в табл. 2.18

Таблица 2.18

Значения коэффициента динамической вязкости μ и плотности ρ ВБЛР при температуре 10...15 °С

Вид ВБЛР	Коэффициент динамической вязкости, $\mu \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	Плотность, $\rho, \text{кг/м}^3$
<i>Солевые растворы после посола рыбы при производстве:</i> • полуфабрикатов • копчёной продукции • консервов	2,66	1069
	2,29...2,8	1084...1122
	2,32	1069
<i>Вода после технологических операций:</i> • размораживания рыбы • мойки рыбы • отмокания солёной рыбы	1,35	1010
	1,3	1005
	1,4	1012

Для определения плотности ВБЛР использовали стандартные ареометры и денситометры. Сравнение полученных в ходе исследований значений плотности солевого раствора с расчетными по формулам для плотности водных растворов NaCl [11, 94] и табличными [53] показало, что их различие составляет 1,5...2 %. Изменение величины плотности солевого раствора обусловлено наличием в нем белковых веществ.

На рис. 2.2 и 2.3 показаны зависимости плотности ρ (кг/м^3) и коэффициента динамической вязкости μ ($\text{Па} \cdot \text{с}$) отработанного солевого раствора от температуры. Отметим, что плотность солевого раствора при производстве соленой продукции выше, чем плотность раствора при других видах рыбного производства. Это связано с тем, что массовая доля NaCl и белка в этом солевом растворе выше, чем в других.

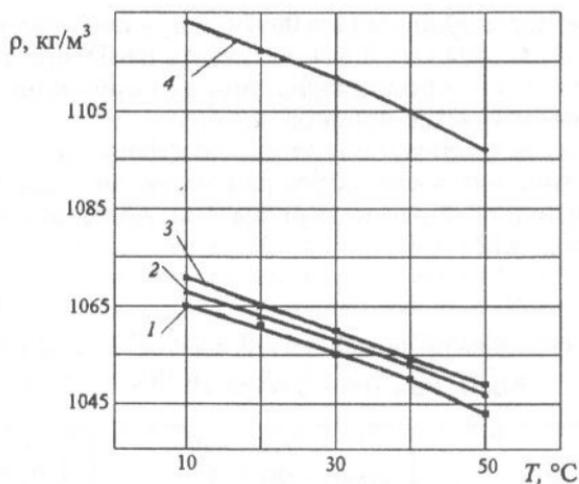


Рис. 2.2 Зависимость плотности солевого раствора от температуры при производстве:
 1 – копчёной рыбы, 2 – консервов, 3 – рыбных полуфабрикатов, 4 – солёной рыбы

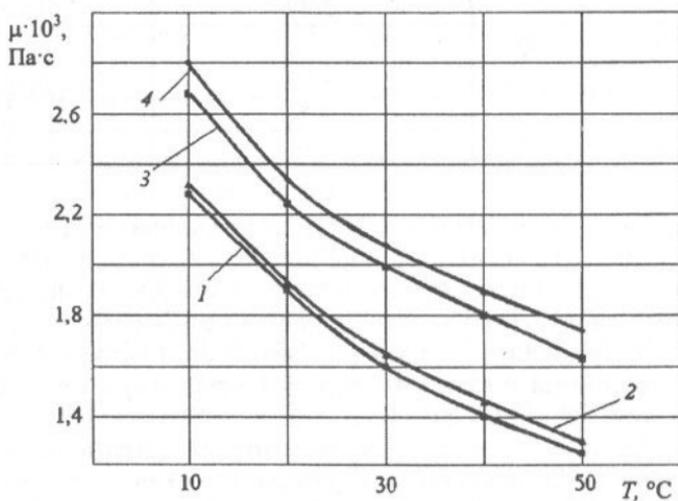


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента динамической вязкости солевого раствора от температуры при производстве:
 1 – копчёной рыбы, 2 – консервов, 3 – рыбных полуфабрикатов, 4 – солёной рыбы

Из рис. 2.2 и 2.3 видно, что с увеличением температуры плотность и вязкость солевого раствора уменьшаются. Например, увеличение температуры с 10 до 50 °С приводит к уменьшению плотности в 1,02 раза, а вязкости в 1,62 раза для солевого раствора при производстве полуфабрикатов.

В диапазоне температур 10...50 °С для солевого раствора и 10...70 °С для подпрессового рыбного бульона коэффициент динамической вязкости μ описывается зависимостью

$$\mu = a \exp(bT + dT^2), \quad (2.1)$$

где a , b и d – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 2.18; T – температура, °С.

Зависимости плотности и коэффициента динамической вязкости подпрессового рыбного бульона, БЛК и пермеата от температуры показаны соответственно на рис. 2.4 и 2.5

Таблица 2.18

**Значения эмпирических коэффициентов для расчета
коэффициента динамической вязкости ВБЛР**

Вид ВБЛР	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^4$	$/R_{\mu} /$
Подпрессовый рыбный бульон	2,037	-8,009	-1,064	0,995
БЛК	9,75	3,380	-1,9	0,996
Пермеат подпрессового рыбного бульона	1,37	-0,344	1,55	0,984
<i>Солевой раствор при производстве:</i>				
• полуфабрикатов	2,65	-18,3	1,06	0,998
• копчёной продукции	2,75	-20,9	0,98	0,999
• консервов	2,81	-20,8	1,06	0,997
• солёной продукции	3,32	-19,3	1,21	0,998

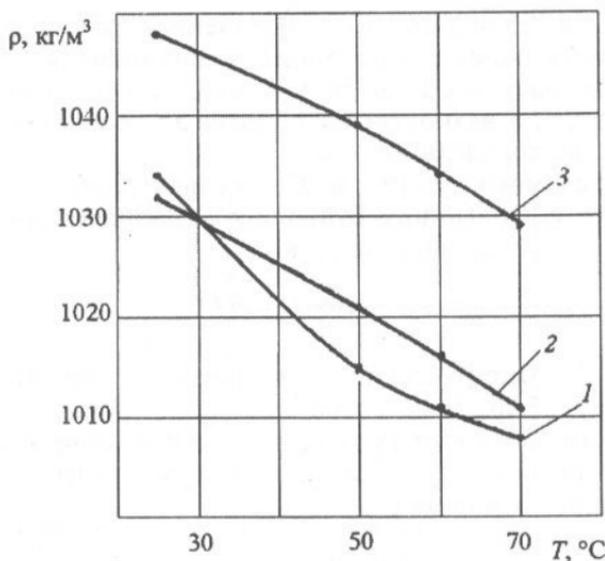


Рис. 2.4. Зависимость плотности подпрессового рыбного бульона от температуры:

1 – бульон; 2 – пермеат; 3 – БЛК

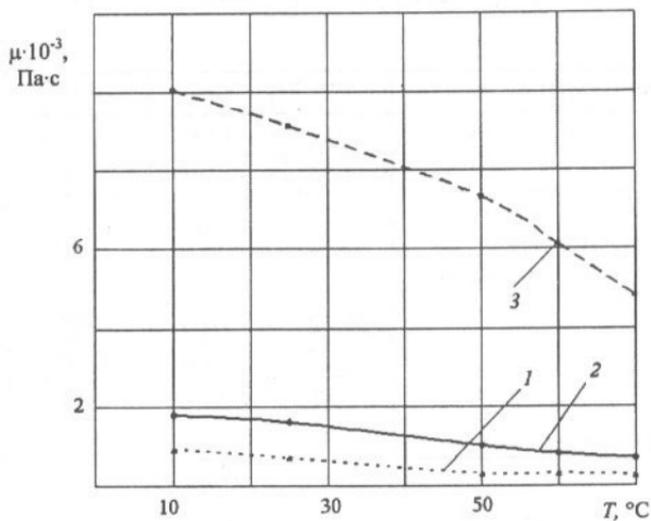


Рис. 2.5. Зависимость коэффициента динамической вязкости подпрессового рыбного бульона от температуры:

1 – пермеат, 2 – бульон, 3 – БЛК

Баромембранное разделение ВБЛР приводит к повышению концентрации в них общего азота. Коэффициент динамической вязкости μ исследованного солевого раствора с концентрацией общего азота до 4 г/л в определённом диапазоне температуры при производстве соленой рыбопродукции описывается зависимостью

$$\mu = a \exp(bc + dc^2), \quad (2.2)$$

где a , b и d – эмпирические коэффициенты значения, которых приведены в табл. 2.19, c – концентрация общего азота в солевом растворе, г/л.

Ошибка при расчете μ по формуле (2.2) составляет не более $\pm 1\%$.

Коэффициент динамической вязкости μ подпрессового рыбного бульона с массовой долей сухих веществ до 30% в диапазоне температуры 10...70 °С также описывается также зависимостью (2.2), но при этом в ней c – массовая доля сухих веществ, %. Значения эмпирических коэффициентов для этого случая приведены в табл. 2.20.

Таблица 2.19

**Значения эмпирических коэффициентов a , b и d
для расчета μ солевого раствора
с концентрацией общего азота до 4 г/л**

Температура солевого раствора, °С	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^2$	$d \cdot 10^3$	$/R_{\mu}/$
10	3,31	3,87	-2,41	0,998
20	2,73	1,24	3,83	0,992
30	1,23	8,67	-6,10	0,999
40	1,15	4,29	-0,005	0,995

Таблица 2.20

**Значения эмпирических коэффициентов a , b и d для расчёта под-
прессового рыбного бульона с массовой долей сухих веществ до 30%**

Температура подпрессового рыбного бульона, °С	$a \cdot 10^4$	$b \cdot$	$d \cdot 10^3$	$/R_{\mu}/$
10	4,13	0,24	-3,56	0,996
50	1,6	0,29	-4,96	0,998
70	0,77	0,33	-5,94	0,993

В результате проведенных экспериментальных исследований были определены микробиологический, физико-химический, жирокислотный и аминокислотный составы, а также реологические характеристики ВБЛР, изменение их свойств и состава при баромембранном разделении. Полученные результаты были использованы для разработки научно-обоснованной технологии баромембранного разделения ВБЛР в целях их очистки и концентрирования.

Г Л А В А 3. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ БАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-БЕЛКОВО-ЛИПИДНЫХ РАСТВОРОВ

Технология баромембранного разделения представляет собой комплекс взаимосвязанных последовательных операций, направленных либо на очистку, либо на концентрирование ВБЛР. Научное обоснование и разработка технологии баромембранного разделения проведены с учетом программно-целевой модели исследования, представленной в гл. 2.

3.1. Теоретические основы баромембранного разделения ВБЛР с переменной во времени проницаемостью мембраны

Аналитическое изучение баромембранного разделения ВБЛР основано на использовании закона Дарси [89], который для стационарной фильтрации однородных несжимаемых ньютоновских жидкостей имеет следующий вид:

$$\bar{u} = -\frac{k}{\mu} \nabla p, \quad (3.1)$$

где \bar{u} – вектор средней скорости точек жидкости в пористой среде; k – коэффициент проницаемости, зависящий от размера и формы пор (для данной формы пор он пропорционален квадрату их линейного размера); μ – коэффициент динамической вязкости жидкости; p – давление в точках жидкости; ∇ – оператор Гамильтона

($\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \bar{i} + \frac{\partial}{\partial y} \bar{j} + \frac{\partial}{\partial z} \bar{k}$, где x, y, z – декартовы координаты точек

жидкости, $\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$ – единичные векторы координатных осей).

Средняя скорость точек жидкости как и их мгновенная скорость подчиняется условию неразрывности, т. е.

$$\nabla \bar{u} = 0, \quad (3.2)$$

Таким образом, уравнения (3.1) и (3.2) образуют замкнутую систему уравнений для определения давления p и средней скорости ультрафильтрации \bar{u} .

При использовании уравнения (3.1) предполагается, что коэффициент проницаемости k является постоянной величиной или при учете деформации пористой среды некоторой функцией координат.

В промышленной практике баромембранное разделение сопровождается частичной, а иногда и полной закупоркой пор мембран молекулами растворенного в жидкости вещества (образованием осадка отложений), что приводит к уменьшению порового пространства мембраны. В этих случаях коэффициент проницаемости k уменьшается с течением времени, что приводит к уменьшению средней скорости ультрафильтрации и соответственно к снижению производительности баромембранного аппарата.

Таким образом, при переменном во времени коэффициенте проницаемости k процесс ультрафильтрации ВБЛР будет неустановившимся.

Процесс неустановившейся фильтрации описывается следующим уравнением [89]:

$$\frac{k}{\nu} \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} = -\frac{k}{\mu} \nabla p, \quad (3.3)$$

где $\nu = \mu/\rho$ – коэффициент кинематической вязкости ВБЛР, м²/с; ρ – плотность ВБЛР кг/м³.

При дальнейших расчетах необходимо знать начальный коэффициент проницаемости k_0 для используемой мембраны баромембранного аппарата. Этот коэффициент может быть найден из закона Дарси (3.1) экспериментально для случая одномерной фильтрации чистого растворителя (воды). Из (3.1) получим:

$$k_0 = \mu \cdot u_s \frac{h}{\Delta p}, \quad (3.4)$$

где u_s – средняя скорость ультрафильтрации воды, равная расходу воды через единицу поверхности мембраны (водопроницаемость по воде); h – толщина фильтрующей мембраны; Δp – перепад давления на толщине мембраны.

Из сравнения порядков величин слагаемых уравнения (3.3) следует, что ультрафильтрацию ВБЛР с большой степенью досто-

верности можно рассматривать как квазистационарный процесс, что позволяет использовать для ее изучения обычный закон Дарси [89], но с коэффициентом проницаемости, убывающим по определенному закону, который в общем случае имеет следующий вид:

$$k = k_0 - f(t, u), \quad (3.5)$$

где $f(t, u)$ – некоторая положительная функция, зависящая от времени и скорости ультрафильтрации.

При разделении однородных жидкостей $f(t, u) = 0$, а при ультрафильтрации ВБЛР, суспензий и эмульсий функция $f(t, u)$ должна быть монотонно возрастающей функцией времени и скорости, стремящейся в пределе к k_0 , так как с увеличением продолжительности процесса будет происходить постепенное уменьшение порового пространства мембраны в результате накопления в нем белкового отложения. Этот же процесс будет происходить и при увеличении скорости ультрафильтрации.

Вначале рассмотрим наиболее простой вид функции $f(t, u)$ отражающий прямую пропорциональную зависимость ее увеличения от времени и скорости:

$$f(t, u) = \sigma ut, \quad (3.6)$$

где σ – постоянный коэффициент пропорциональности. При этом Из этого неравенства следует, что при $0 \leq \sigma ut \leq k_0$.

Из этого неравенства следует, что при $t \rightarrow \infty$ скорость ультрафильтрации $u \rightarrow 0$.

Для коэффициента k из выражения (3.5) с учетом равенства (3.6) получаем выражение

$$k = k_0 - \sigma ut, \quad (3.7)$$

Подстановкой выражения (3.7) в уравнение (3.1) для случая одномерной фильтрации получим уравнение для определения скорости ультрафильтрации, решая которое находим:

$$u = \frac{k_0}{a + \sigma t}, \quad (3.8)$$

где

$$a = \frac{\mu h}{\Delta p}, \quad (3.9)$$

Отметим, что коэффициент σ является комплексным коэффициентом, интегрально отражающим как геометрическое строение мембраны (диаметр), так и состав и свойства разделяемого ВБЛР (размеры белковых частиц, их массовую долю и т. п.) и его температуру.

Результаты аналитического исследования были положены в основу научного обоснования технологических параметров баромембранного разделения ВБЛР. В этих целях был проведен анализ изменения скорости ультрафильтрации, определен комплексный коэффициент σ для полимерных и металлокерамических мембран при разделении в температурном диапазоне 10...70 °С различных по составу и свойствам ВБЛР.

3.2. Анализ изменения скорости ультрафильтрации при разделении ВБЛР

Одним из основных технологических параметров, характеризующих баромембранное разделение ВБЛР, является скорость ультрафильтрации. Изменение скорости ультрафильтрации ВБЛР экспериментально определено при их разделении с помощью аппаратов использующих полимерные и металлокерамические мембраны. Результаты исследований представлены графическими зависимостями на рис. 3.1...3.5.

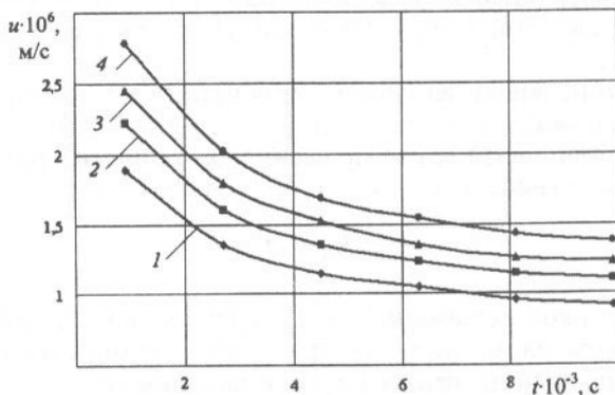


Рис. 3.1. Зависимость скорости ультрафильтрации солевого раствора от продолжительности процесса при производстве рыбных полуфабрикатов при температуре: 1 – 10 °С, 2 – 20 °С, 3 – 30 °С, 4 – 50 °С

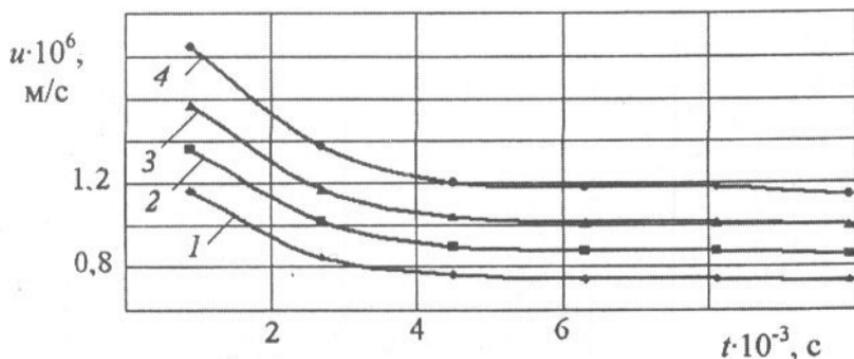


Рис. 3.2. Зависимость скорости ультраfiltrации солевого раствора от продолжительности процесса при производстве копчёной рыбы при температуре:
 1 – 10 °C, 2 – 20 °C, 3 – 30 °C, 4 – 50 °C

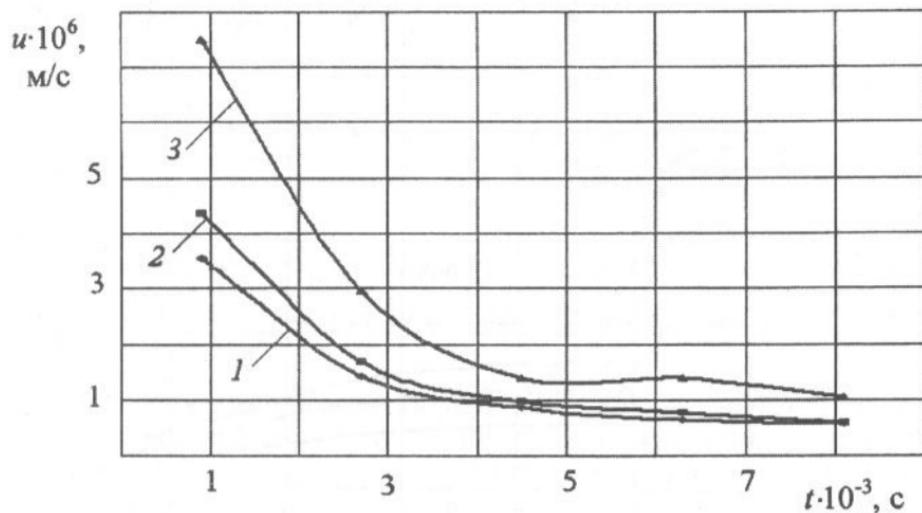


Рис. 3.3. Зависимость скорости ультраfiltrации солевого раствора от продолжительности процесса при производстве солёной рыбы при температуре:
 1 – 10 °C, 2 – 20 °C, 3 – 50 °C

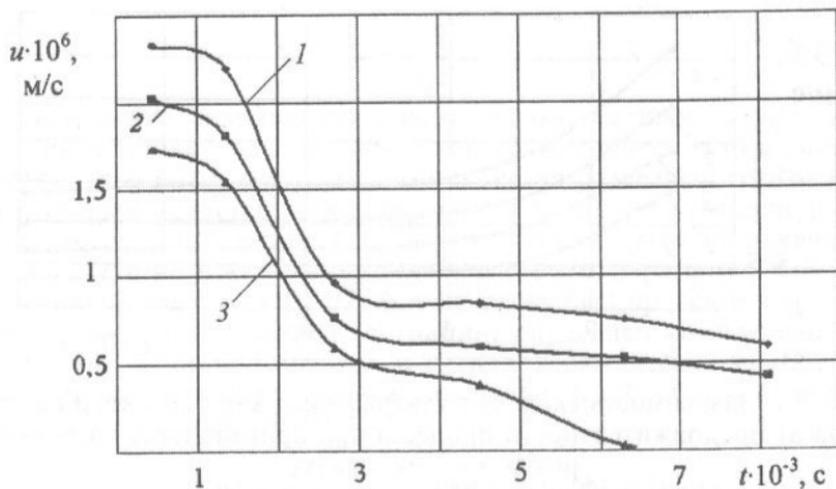


Рис. 3.4. Зависимость скорости ультраfiltrации рыбного бульона с массовой долей сухих веществ 3,25% (1), 17,25% (2) и 24,9% (3) от продолжительности процесса

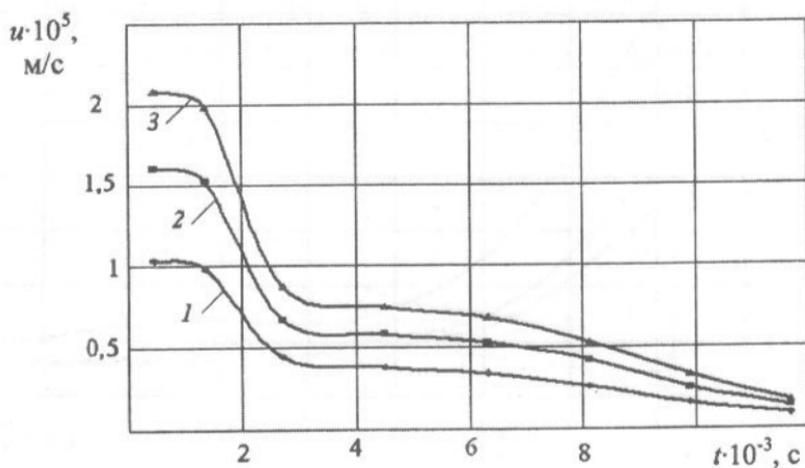


Рис. 3.5. Зависимость скорости ультраfiltrации рыбного бульона от продолжительности процесса при температуре разделения: 1 – 25 °C, 2 – 50 °C, 3 – 70 °C

Для анализа полученных теоретических и экспериментальных данных по баромембранному разделению ВБЛР с переменной во времени проницаемостью мембраны проведены эксперименты по ультрафильтрации чистой воды на установке, имеющей площадь мембраны $S = 6,9 \text{ м}^2$ и толщину $h = 10^{-5} \text{ м}$, при перепаде давления $\Delta p = 4 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Коэффициент динамической вязкости воды при температуре эксперимента $\mu = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Средняя скорость ультрафильтрации $u_v = 174 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч} = 4,83 \cdot 10^5 \text{ м/с}$. При этих данных начальное значение коэффициента проницаемости $k_0 = 1,21 \cdot 10^{18} \text{ м}^2$. Используем полученный результат для оценки порядка величины членов уравнения (3.3), применительно к баромембранному концентрированию ультрафильтрацией рыбного бульона на установке, обеспечивающей значения перечисленных параметров.

Баромембранное разделение проводили при температуре $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, коэффициент динамической вязкости бульона при этой температуре $\mu = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Замеряли средний расход (производительность установки) подпрессового рыбного бульона через определенные промежутки времени, и исходя из этого расхода определяли среднюю скорость ультрафильтрации на данном промежутке времени (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Зависимость скорости ультрафильтрации от времени концентрирования

Продолжительность концентрирования t , с	900	1800	3600	5400	7200	9000	10800	12600
Средняя скорость u 10^5 м/с	1,61	1,53	0,67	0,58	0,53	0,422	0,25	0,14

Так как средняя скорость ультрафильтрации ВБЛР на данном промежутке времени монотонно убывает с течением времени, то приведенные в табл. 3.1 значения этой скорости будут близки к их истинным значениям в средних точках каждого временного интервала. На рис. 3.6 изображен график, иллюстрирующий изменение скорости ультрафильтрации рыбного бульона за определенный промежуток времени, построенный для средних значений времени в каждом временном интервале при баромембранном разделении ВБЛР на мембране типа УПМ-П-450.

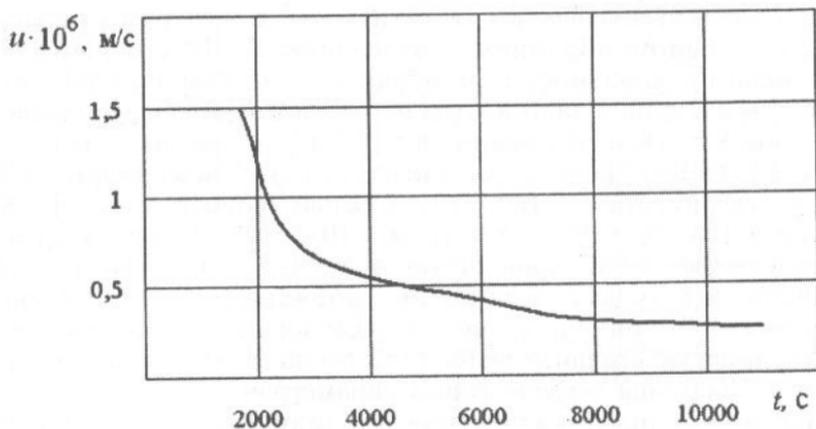


Рис. 3.6. Зависимость скорости ультраfiltrации подпрессового рыбного бульона от продолжительности процесса

На графике видно, что наибольшее изменение скорости ультраfiltrации происходит при $1350 \text{ с} \leq t \leq 2700 \text{ с}$ ($\Delta t = 1350 \text{ с}$). За это время скорость ультраfiltrации убывает на м/с . Поэтому порядок абсолютной величины производной $\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\Delta u}{\Delta t} = 0,637 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}^2$. На остальных промежутках времени порядки производной $\frac{\partial u}{\partial t}$ еще меньше. С учетом вычисленного значения начального коэффициента проницаемости k_0 величина $(k/v)(\partial u/\partial t) \sim 10^{-17} \text{ м/с}$. Порядки самой скорости u составляют величины, приведенные в табл. 3.1. Абсолютное значение величины $-\frac{k}{\mu} \nabla p = \frac{k \cdot \Delta p}{\mu \cdot h} \sim 10^{-5} \text{ м/с}$ (табл. 3.1), что соответствует порядку скорости ультраfiltrации u .

Значение коэффициента σ определяли для каждого временного интервала по результатам экспериментов с использованием выражения (3.8). Для этого из табл. 3.1 или графика на рис. 3.6, необходимо подставить в (3.8) значения средней скорости ультраfiltrации на определенном временном интервале и среднее значение времени t^* на каждом из этих интервалов.

Рассчитанные по выражениям (3.8) и (3.9) значения коэффициента σ и соответствующие им значения t^* приведены в табл. 3.2.

Зависимость коэффициента от средней продолжительности ультраfiltrации ВБЛР

t^* , с	450	1350	2700	4500	6300	8100	9900	11700
$\sigma \cdot 10^{15}$, м	0,11	0,04	0,057	0,04	0,032	0,032	0,046	0,072

При расчетах учитывались коэффициент динамической вязкости для подпрессового рыбного бульона $\mu = 1,03 \cdot 10^{-3}$ Па · с, начальный коэффициент проницаемости $k_0 = 1,21 \cdot 10^{-18}$ м², толщина мембраны $h = 10^{-5}$ м, перепад давления $\Delta p = 4 \cdot 10^5$ Па

Как видно из табл. 3.2 значения коэффициента σ незначительно отличаются друг от друга за исключением первого и последнего временных интервалов. Среднее из значений $\sigma = 0,054 \cdot 10^{-15}$ м. По этому значению σ построен график зависимости $u(t)$ в выражении (3.8) при значениях остальных параметров (см. табл.3.2). Этот график (кривая 1), наложенный на экспериментальный график, показанный на рис. 3.6 (кривая 2), представлен на рис. 3.7.

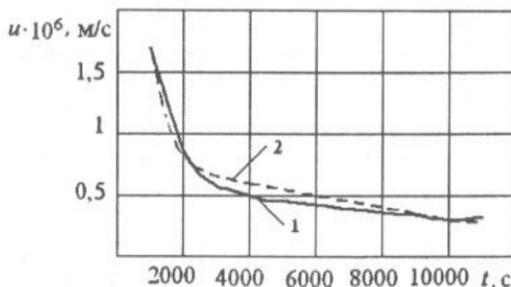


Рис. 3.7. Зависимость скорости ультраfiltrации подпрессового рыбного бульона от продолжительности процесса:
1 – расчётная; 2 – экспериментальная с использованием мембраны УПМ-П-450

Рассмотрим процесс концентрирования подпрессового рыбного бульона при использовании металлокерамических мембран TruMem™ с диаметром пор 0,2 и 0,4 мкм и площадью фильтрующей поверхности мембраны $S = 0,00258$ м² при толщине фильтрующего слоя $h = 8$ мкм и перепаде рабочего давления $\Delta p = 1,6 \cdot 10^5$ Па.

Как и в эксперименте по концентрированию подпрессового рыбного бульона с использованием мембраны УПМ-П-450 определялся начальный коэффициент проницаемости по формуле (3.4).

Для этого замерялась производительность (расход) мембраны по чистой воде и определялась средняя скорость фильтрации воды. Для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм было установлено, что $u_s=0,322$ м/с, а для мембраны с диаметром пор 0,4 мкм $u_s = 0,5426$ м/с. На основании этих данных коэффициент проницаемости для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм $k_0 = 1,61 \cdot 10^{-14}$ м², а для мембраны с диаметром пор 0,4 мкм $k_0 = 2,71 \cdot 10^{-14}$ м².

Затем были построены графики зависимости средней скорости ультрафильтрации от среднего значения времени на каждом временном промежутке, на котором измерялся расход рыбного бульона. Для этого использовались экспериментальные графические зависимости проницаемости G металлокерамической мембраны на единицу площади ее поверхности (удельной производительности) от продолжительности концентрирования на ней подпрессового рыбного бульона. Эти графики приведены на рис. 3.8 (для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм) и на рис. 3.9 (для мембраны с диаметром пор 0,4 мкм).

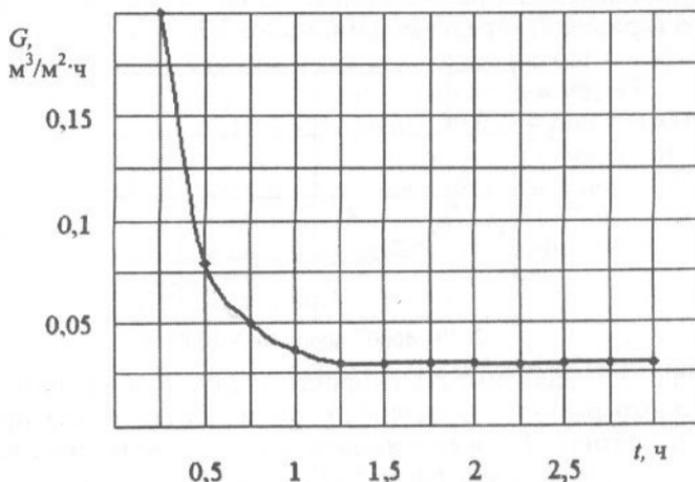


Рис. 3.8. Зависимость проницаемости от продолжительности концентрирования рыбного бульона на металлокерамической мембране с порами диаметром 0,2 мкм

Далее кривые на рис. 3.8 и 3.9 сдвигались влево на половину временного интервала, т. е. на 0,125 ч. Тем самым показанная на графиках удельная производительность относилась к средним значениям времени внутри каждого промежутка. Затем по удельной

производительности определяли среднюю скорость ультрафильтрации u (м/с), а ее продолжительность определяли в секундах. Построенные таким образом новые графики (линии 2) показаны на рис. 3.10 для мембраны с диаметром пор 0,2 мкм и на рис. 3.11 для мембраны с диаметром пор 0,4 мкм.

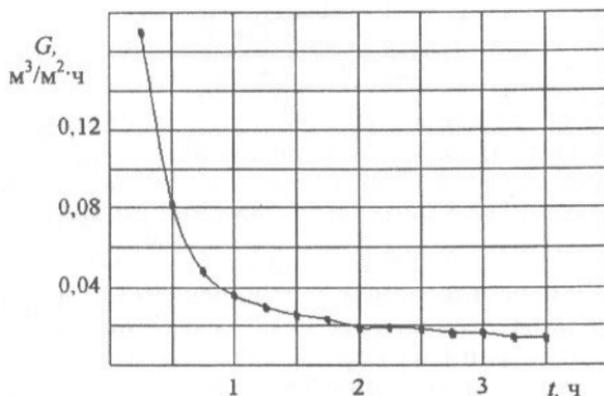


Рис. 3.9. Зависимость проницаемости от продолжительности концентрирования рыбного бульона на металлокерамической мембране с порами диаметром 0,4 мкм

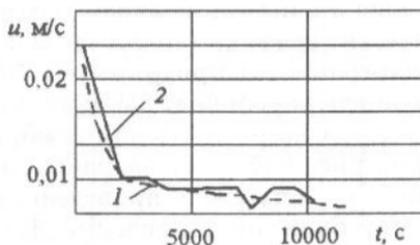


Рис. 3.10. Зависимость скорости ультрафильтрации рыбного бульона от продолжительности процесса: 1 – расчетная, 2 – экспериментальная при использовании металлокерамической мембраны с порами диаметром 0,2 мкм

Отметим, что линии 2 на рис. 3.10 и 3.11, являются экспериментальными графиками, как и кривые на рис. 3.8 и 3.9. При всем том экспериментальные точки на этих графиках относятся не к конечной точке соответствующего интервала времени, а к его средней точке.

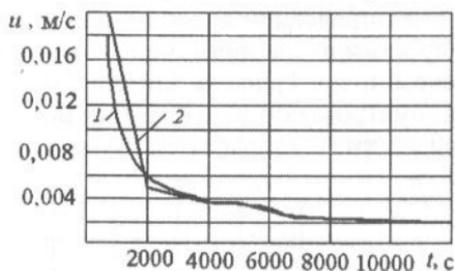
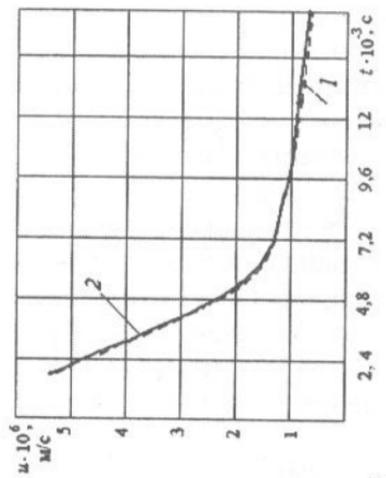


Рис. 3.11. Зависимость скорости ультрафильтрации рыбного бульона от продолжительности процесса:
 1 – расчетная, 2 – экспериментальная, при использовании металлокерамической мембраны с порами диаметром 0,4 мкм

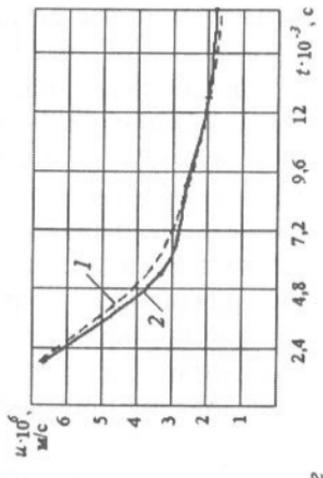
По графикам, приведенным на рис. 3.8 и 3.9, определялся коэффициент σ использованием соотношения (3.8) для нескольких экспериментальных точек. Для мембраны с порами диаметром 0,2 мкм этот коэффициент определялся для моментов времени t равных 450, 1350, 2250, 3150, 10350 с, а для мембраны с порами диаметром 0,4 мкм – для моментов времени 450, 1350, 2250, 3150 и 11250 с. Оказалось, что для мембраны с порами диаметром 0,2 мкм среднее значение коэффициента $\sigma = 0,114 \cdot 10^{-14}$ м, а для мембраны с порами диаметром 0,4 мкм – $\sigma = 0,23 \cdot 10^{-14}$ м.

После определения σ с использованием соотношения (3.8) были построены теоретические графики (линии 1) зависимости изменения скорости ультрафильтрации от продолжительности баромембранного разделения (концентрирования) рыбного бульона для разных мембран, представленных на рис. 3.10 для мембраны с порами диаметром 0,2 мкм, и на рис. 3.11 для мембраны с порами диаметром 0,4 мкм. Аналогичные расчеты были проведены для исследованных ВБЛР при их баромембранном разделении. Изменение скорости ультрафильтрации для отработанных солевых растворов после посола рыбы при производстве соленой продукции графически представлено на рис. 3.12.

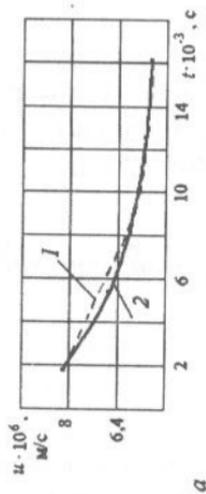
Результаты экспериментальных исследований показали, что скорость ультрафильтрации при разделении ВБЛР с течением времени снижается, это связано с образованием на мембранах осадка отложений растворенных в ВБЛР веществ. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений скорости ультрафильтрации ВБЛР с переменной во времени проницаемостью мембраны свидетельствует о их высокой сходимости. Это видно из графиков показанных на рис. 3.12 (кривые 1).



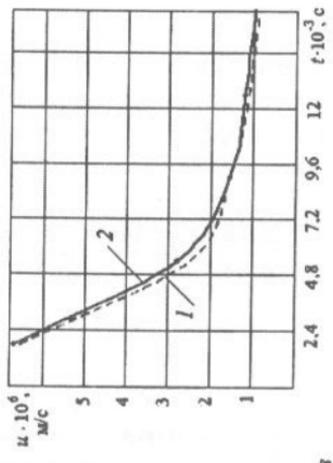
б



в



а



б

Рис. 3.12. Зависимость скорости ультраfiltrации солевого раствора после посола рыбы от продолжительности процесса (1 – расчетная, 2 – экспериментальная), при использовании мембраны типа: а – А-15-0, б – ПСА-1, в – Ф-1, г – УАМ-300

3.3. Исследование влияния на коэффициент σ технологических параметров баромембранного разделения ВБЛР

Коэффициент σ является важным показателем, определяющим технологический режим баромембранного разделения ВБЛР. Комплексное исследование позволило изучить зависимость этого коэффициента от вида применяемой мембраны, параметров разделения и массовой доли белка, NaCl и сухих веществ в растворе.

Для исследования зависимости σ от вида используемых мембран были проведены эксперименты по разделению одной и той же среды (солевой раствор после посола рыбы с постоянной массовой долей NaCl) на различных типах мембран. Объектом разделения служил солевой раствор при производстве соленой рыбы. При этом для всех мембран площадь фильтрующей поверхности $S = 2,5\text{ м}^2$. Результаты исследования приведены далее.

Зависимость σ от типа мембраны

<i>Тип мембраны</i>	$\sigma \cdot 10^{17}, \text{ м}$
Ф-1	4,57
УАМ-300	0,76
А-15-0	0,50
ПСА-1	13,5

Влияние массовой доли NaCl на σ для солевого раствора при производстве соленой рыбы и при использовании для разделения мембраны типа УАМ-300 при температуре раствора 10...15 °С приведено далее.

Зависимость σ от массовой доли NaCl

<i>Массовая доля NaCl, %</i>	$\sigma \cdot 10^{17}, \text{ м}$
10	0,3
15,5	0,7
21	1,33

В ходе экспериментов было исследовано влияние температуры на величину σ . Результаты определения σ в зависимости от температуры при разделении солевого раствора через мембрану типа Ф-1 (табл. 3.4) показывают, что с повышением температуры раствора σ уменьшается.

**Зависимость коэффициента σ от температуры раствора
для разных видов рыбной продукции**

Температура ВБЛР, °С	$\sigma \cdot 10^{17}$, м при производстве		
	полуфабрикатов	копчёной рыбы	солёной рыбы
10	10,7	16,2	8
20	9	14	6,8
30	8,1	12	4,57
50	7,2	10	3,8

Было исследовано влияние массовой доли белка и NaCl в отработанных солевых растворах на σ . Определено, что при ультрафильтрации солевого раствора через мембрану типа Ф-1 при производстве рыбных полуфабрикатов в диапазоне массовой доли белка $(7,6...9,8) \cdot 10^{-2}\%$ $\sigma = 0,412 \cdot 10^{-14}$ м.

Коэффициент σ был определен в ходе исследований для подпрессового рыбного бульона при его баромембранном концентрировании, а также было установлено влияние температуры и массовой доли сухих веществ в подпрессовом рыбном бульоне на коэффициент σ при его разделении на мембране типа УПМ-П-450. Результаты исследований приведены далее.

Зависимость σ от температуры подпрессового рыбного бульона

<i>Температура подпрессового рыбного бульона, °С</i>	<i>$\sigma \cdot 10^{17}$, м</i>
25	6,4
50	5,4
70	3,4

*Зависимость σ от массовой доли сухих веществ
в подпрессовом рыбном бульоне*

<i>Массовая доля сухих веществ, %</i>	<i>$\sigma \cdot 10^{17}$, м</i>
3,25	5,4
17,25	4,5
24,5	4,3

Исследования показали, что концентрирование подпрессового рыбного бульона в температурном диапазоне 25...70 °С приводит к снижению коэффициента σ , а увеличение массовой доли сухих веществ в бульоне при его концентрировании также снижает значение σ . Коэффициент σ является комплексным параметром, интегрально

отражающим как строение фильтрующего элемента (мембраны), так и состав ВБЛР, их свойства и технологические параметры баромембранного разделения.

В результате теоретических и экспериментальных исследований сделано научное обоснование технологических режимов баромембранного разделения ВБЛР, а также получено дальнейшее развитие теоретических основ баромембранного разделения ВБЛР с переменной во времени проницаемостью полимерных и металлокерамических мембран. Теоретические исследования адекватно отражают взаимосвязь технологических режимов баромембранного разделения ВБЛР. Проведен анализ изменения скорости ультрафильтрации при разделении различных по составу и свойствам ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий. Комплексный подход к физико-химическим явлениям, протекающим при баромембранном разделении, позволил показать развитие представлений о механизме разделения ВБЛР на основе полученных новых данных о коэффициенте σ , отражающих его зависимость от технологических параметров разделения ВБЛР.

Г Л А В А 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ БАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-БЕЛКО-ЛИПИДНЫХ РАСТВОРОВ

Закономерности баромембранного разделения ВБЛР в целях их очистки и концентрирования были изучены для воды после технологических операций размораживания, мойки, разделки рыбы, отмокания соленой рыбы, отработанных солевых растворов при производстве рыбных полуфабрикатов, консервов, копченой и соленой рыбопродукции и подпрессовых рыбных бульонов. Исследования этих закономерностей заключались в определении зависимости проницаемости мембран разных типов от рабочего давления, массовой доли белка, продолжительности ультрафильтрации, а также их селективности по растворенным компонентам в ВБЛР.

4.1. Техника и методика исследования закономерностей баромембранного разделения ВБЛР

Опыты проводили на специально разработанных экспериментальных стендах для ультрафильтрации и на опытно-промышленных установках. Для разработки технологии баромембранного разделения ВБЛР было использовано большое количество выпускаемых в настоящее время разных полимерных мембран, а также металлокерамические мембраны типа Tgumet™, разработанные научно-техническим центром (НТЦ) "Ультрам". Мембраны Tgumet™ представляют собой одно - или двухслойные пластины размером 285x285 мм, с нанесенным на них селективным слоем, например, диоксида титана. Исследование баромембранного разделения ВБЛР с использованием полимерных мембран проводили на нескольких экспериментальных стендах, схемы которых показаны на рис. 4.1 и 4.2.

Исходный раствор 8 (см. рис.4.1), предназначенный для ультрафильтрации, заливали в емкость 1 и за счет действия давления он переходил в разделительную ячейку 1б, в которой его термостатировали. Этот стенд позволял при проведении опытов по баромембранному разделению ВБЛР варьировать рабочее давление, температуру раствора и скорость его перемешивания.

Работа стенда заключается в том, что исходный подпрессовый рыбный бульон заливают в герметичную емкость 2 (см. рис. 4.2),

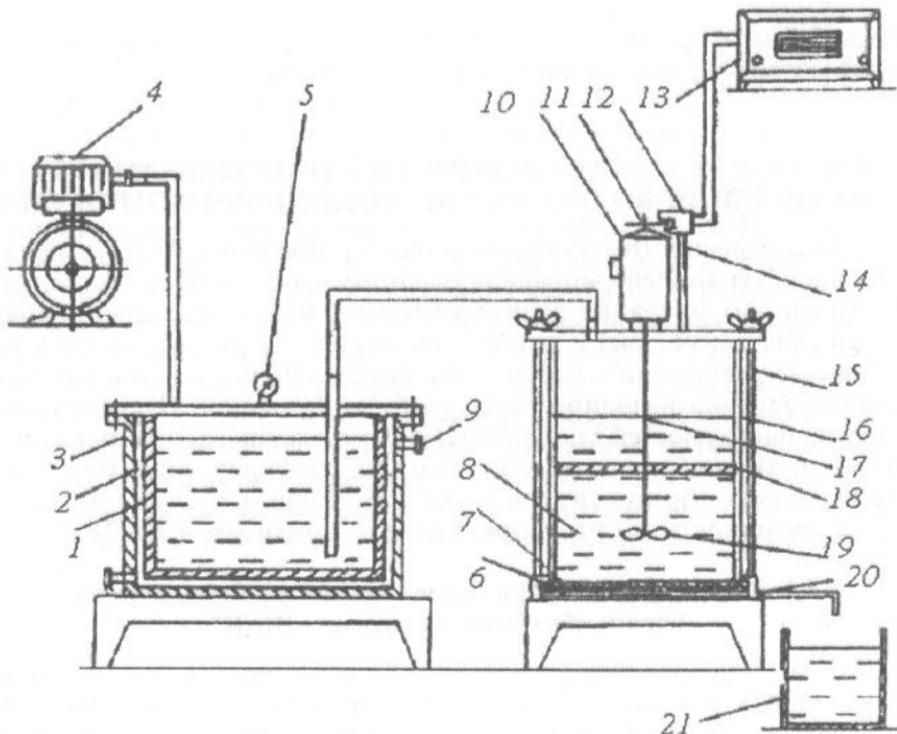


Рис. 4.1. Схема экспериментального стенда для ультраfiltrации ВБР: 1 – цилиндрическая емкость; 2 – рубашка; 3 – корпус; 4 – компрессор; 5 – манометр; 6 – прокладка; 7 – мембрана; 8 – исходный раствор; 9 – патрубок; 10 – электродвигатель; 11 – диск с 60 отверстиями; 12 – датчик ДФ-1УХЛ; 13 – тахометр цифровой ТЦ-3М; 14 – стойка; 15 – скоба; 16 – ячейка; 17 – вал мешалки; 18 – ограничительный диск; 19 – мешалка; 20 – штуцер; 21 – емкость для сбора пермеата

давление в которой создается за счет подачи в нее газа (азота). В результате разности давлений, возникающей по обе стороны мембраны 4, подпрессовый рыбный бульон разделяется. Исследования проводили в диапазоне рабочих давлений $0,1 \dots 0,25$ МПа при температурах $20 \dots 70$ °С с использованием магнитной мешалки 3 и без нее. Измерение объема пермеата, образовавшегося при разделении ВБР, определяли через равные промежутки времени.

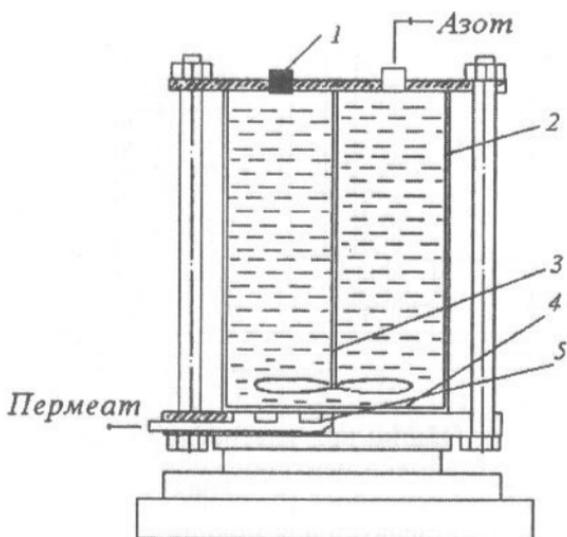


Рис. 4.2. Схема экспериментального стенда:
 1 – пробка; 2 – емкость; 3 – мешалка; 4 – мембрана;
 5 – канал для пермеата

Основным рабочим органом установки, показанной на рис. 4.3 являются металлокерамические мембраны, собранные в пакет в виде дисков, который жестко закреплен на полом валу мембранной центрифуги 5.

Для исследований использовали подпрессовые рыбные бульоны, нагретые до температуры 45...50 °С в котле с теплообменной рубашкой вместимостью 0,08 м³. Нагретый бульон заливали в резервуар для исходного раствора 2 (см. рис.4.3), и включали насос 1. В течение 5 мин рыбный бульон циркулировал по замкнутому контуру (резервуар для исходной раствора 2 – насос для подачи исходного раствора 1 – резервуар 2), перемешиваясь. Затем бульон подавался в рабочую емкость мембранной центрифуги 5, и он уже циркулировал по контуру: резервуар 2 – насос 1 – мембранная центрифуга 5 – резервуар 2. После проверки герметичности контура в системе с помощью насоса создавали рабочее давление, равное 0,05..0,07 МПа. Герметичность системы при работе обеспечивается уплотнительными вставками, расположенными между мембранами, а также уплотнениями, установленными в месте соединения вала и корпуса мембранной центрифуги.

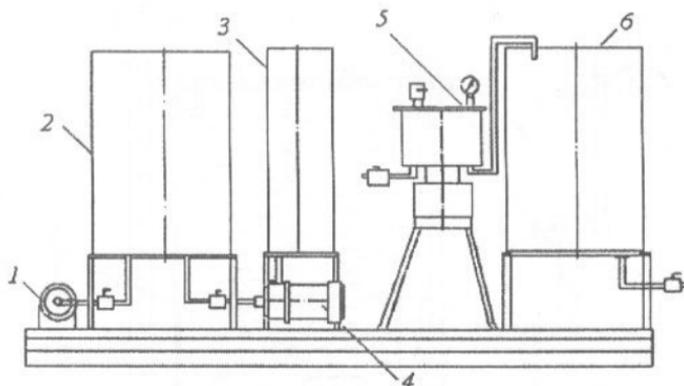


Рис. 4.3. Общий вид ультрафильтрационной установки центробежного типа:

1 – насос для подачи исходного раствора; 2 – резервуар для исходного раствора; 3 – резервуар для моющих средств; 4 – насос для подачи моющих средств; 5 – мембранная центрифуга; 6 – резервуар для пермеата

Затем включали центрифугу. Под действием давления бульон разделялся с помощью мембраны на БЛК и пермеат. Рабочее давление при разделении составляло 0,2 МПа; его контролировали по манометру, установленному на крышке мембранной центрифуги. Температуру бульона поддерживали постоянной с помощью теплообменной рубашки центрифуги.

После окончания процесса концентрирования остатки бульона сливали в емкости, а затем отбирали средние пробы концентрата и пермеата для последующего их анализа. После окончания работы остатки бульона из всей системы установки вытесняли водой, установку промывали моющим раствором и ополаскивали водой. Температура моющего раствора составляла 45...50 °С. Чистоту ополаскивания определяли визуально по чистоте воды.

Опытно-промышленная установка, схема которой показана на рис. 4.4, была укомплектована блоками, состоящими из трубчатых ультрафильтров типа БГУ 0,5/2 марки Ф-1. Блок ультрафильтров включает в себя семь уложенных параллельно друг другу стеклопластиковых трубок, внутренняя поверхность которых покрыта полупроницаемой селективной мембраной. При длине одного трубчатого ультрафильтра 2 м его фильтрующая поверхность составляет 0,5 м². В установке использовали пять блоков ультрафильтров.

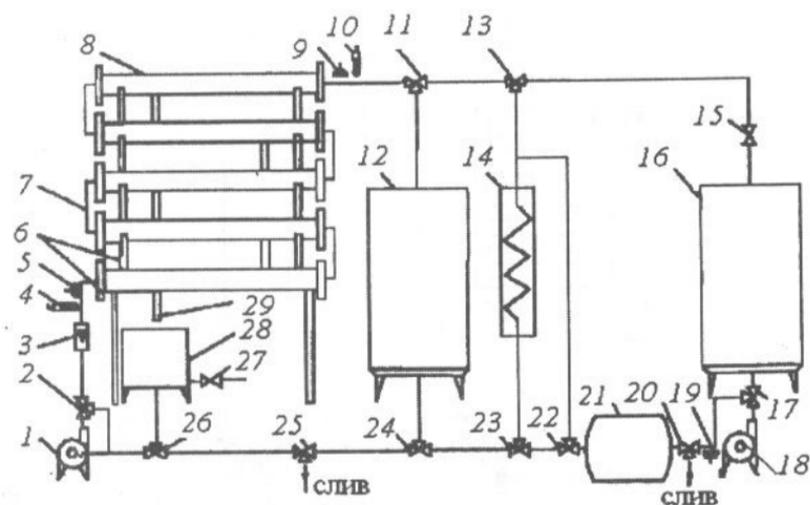


Рис. 4.4. Схема опытно-промышленной установки для ультраfiltrации ВБЛР:

1, 18 – насосы; 2, 11, 13, 17, 20, 22, 23, 24, 25, 26 – трёхходовые краны; 3 – расходомер; 4, 10 – термометры сопротивления; 5, 9, 19 – преобразователи давления; 6 – рама; 7 – калач; 8 – блок трубчатых ультраfiltrов; 12 – емкость для моющего раствора; 14 – теплообменник; 15, 27 – проходные краны; 16 – емкость для исходного раствора; 21 – фильтр предварительной очистки; 28 – сборник пермеата; 29 – патрубок

Установка работает следующим образом. Исходный ВБЛР из емкости 16 (см. рис. 4.4) насосом 18 подают на фильтр предварительной очистки 21. Далее очищенный раствор направляют на блок ультраfiltrов 8. Давление в установке регулируют с помощью трехходовых кранов 2, 15, 17. Пермеат отводят через патрубок 29 в сборник 28. Давление и температуру раствора контролируют преобразователями давления 5, 9, 19 и термометрами сопротивления 4 и 10, расход расходомером 3 постоянного перепада. Установка имеет циклический принцип работы, но может быть переключена без изменения конструкции на работу по непрерывной схеме [98].

На рис. 4.5 показана схема опытно-промышленной установки А1-ИУС плоскосторамного типа для ультраfiltrации подпрессового рыбного бульона. Основной частью установки является мембранный модуль, состоящий из 46 пластин, общей площадью 6,9 м².

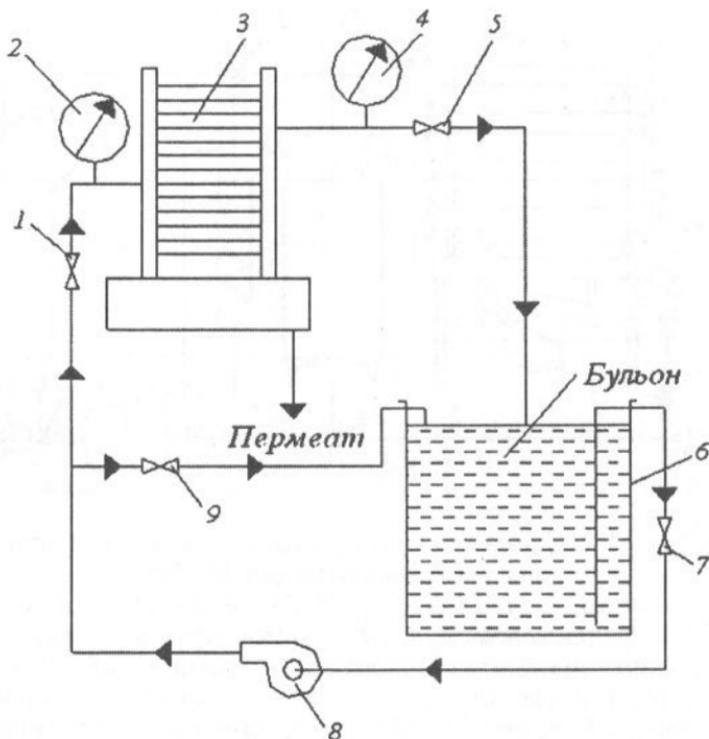


Рис. 4.5. Схема опытно-промышленной установки плоскостного типа А1-ИУС для ультраfiltrации подпрессового рыбного бульона: 1, 5, 7, 9 – краны; 2, 4 – манометры; 3 – ультраfiltrационный модуль; 6 – резервуар; 8 – насос

Бульон, предварительно очищенный от взвешенных веществ и обезжиренный на сепараторе, заливают в резервуар 6 (см. рис. 4.5). Из этого резервуара бульон насосом 8 подают в ультраfiltrационный модуль 3. Концентрирование бульона осуществляется при температурах $65...70^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,4...0,5$ МПа. При концентрировании бульон подают обратно в резервуар и циркулирует по замкнутому контуру. Пермеат собирают в отдельную емкость и используют для промывки установки перед ее санитарной обработкой.

4.2. Закономерности баромембранного разделения при очистке ВБЛР

Влияние рабочего давления на проницаемость мембран типа Ф-1 и УПМ-П-450 показано соответственно на рис. 4.6 и 4.7. Продолжительность ультрафильтрации составляла 4 часа.

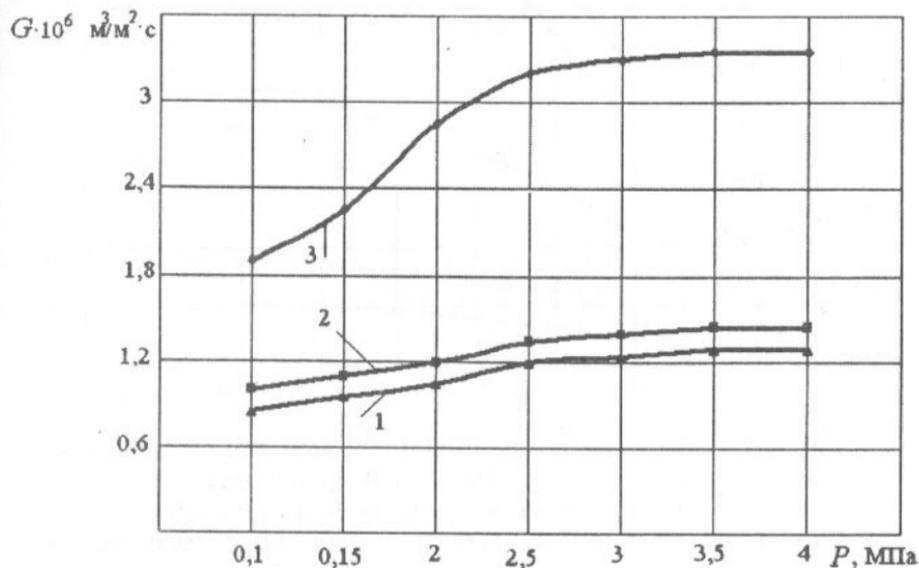


Рис. 4.6. Зависимость проницаемости мембраны типа УПМ-П-450 от давления для воды после:
1 – размораживания рыбы, 2 – отмокания соленой горбуши, 3 – отмокания соленого осетра

При действии давления на полимерную мембрану наблюдается ее деформация (усадка), которая приводит к снижению проницаемости мембраны [35, 105]. Опытами определено, что установившийся режим по проницаемости наступает через 1,5...2 ч. Поэтому все эксперименты проводили на предварительно усаженной в течение 2 ч мембране при рабочем давлении $1,96 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Повторяемость опытов ультрафильтрации ВБЛР была принята пятикратной [116]. Результаты обобщения экспериментальных исследований закономерностей баромембранного разделения представлены далее в виде среднеарифметических значений.

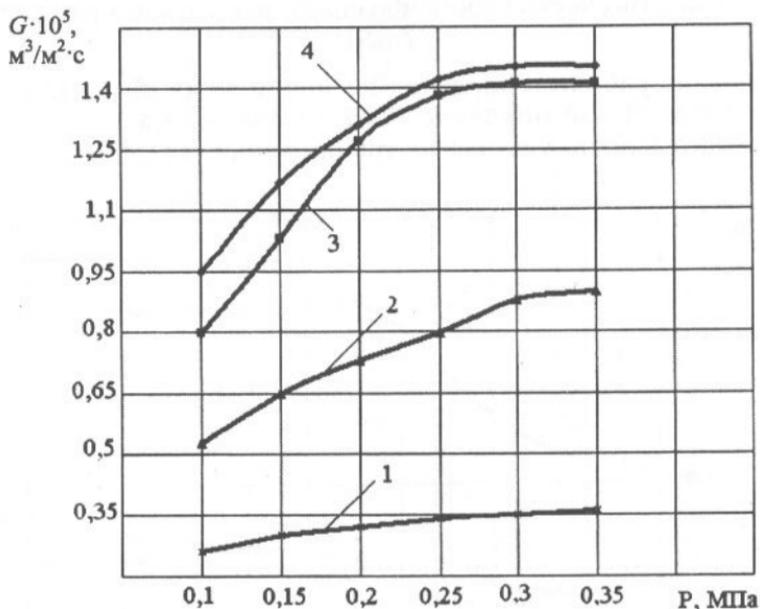


Рис. 4.7. Зависимость проницаемости мембран от давления для солевого раствора при производстве:
 1 – полуфабрикатов, 2 – копченой продукции,
 3 – воды после размораживания и 4 – отмокания соленой рыбы

Анализ экспериментальных исследований свидетельствует, что увеличение рабочего давления приводит к повышению проницаемости мембран. Аналогичный вывод сделан при изучении баромембранного разделения белковых растворов [27, 49, 105].

Увеличение рабочего давления с 0,09 до 0,3 МПа приводит к повышению проницаемости для солевого раствора при производстве полуфабрикатов и копченой продукции соответственно в 1,16 и 1,53 раза; для воды после размораживания и отмокания рыбы проницаемость мембраны при этом увеличивается соответственно в 1,61 и 1,45 раз.

В ходе исследований было установлено, что при ультрафильтрации чистых солевого раствора и воды в заданном диапазоне давления проницаемость мембраны выше, чем отработанных солевого раствора и воды после технологических операций. Снижение проницаемости мембраны связано с содержанием в воде после технологических операций органических и неорганических

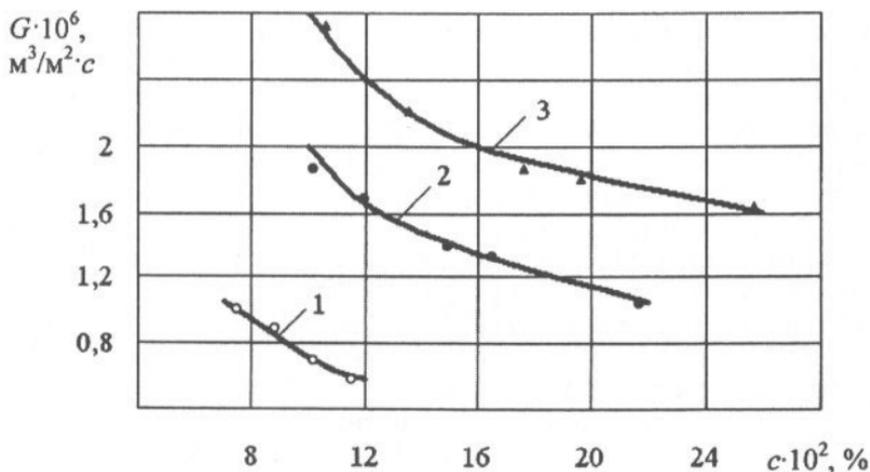


Рис. 4.8. Зависимость проницаемости мембраны от массовой доли белка при ультрафильтрации воды после отмокания соленой рыбы при давлениях: 1 – 0,1 МПа, 2 – 0,2 МПа, 3 – 0,3 МПа

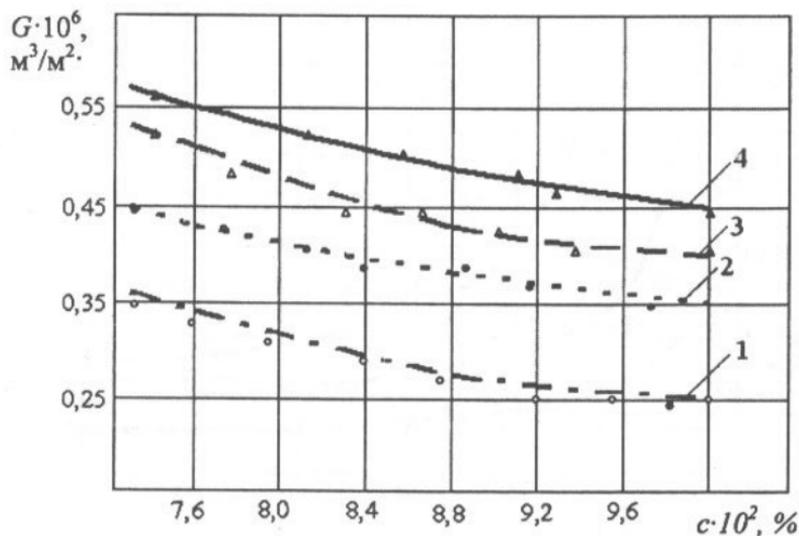


Рис. 4.9. Зависимость проницаемости мембраны от массовой доли белка при ультрафильтрации солевого раствора при производстве полуфабрикатов при давлениях: 1 – 0,1 МПа, 2 – 0,2 МПа, 3 – 0,3 МПа, 4 – 0,4 МПа

ких компонентов образовавшихся в результате контакта с рыбным сырьем.

Вид разделки сырья также оказывает влияние на проницаемость мембраны при ультрафильтрации. На рис. 4.6 показана зависимость $G = f(P)$ для воды после отмокания неразделанного сырья (кривая 2) и разделанного сырья (кривая 1). Исследовали воду после отмокания неразделанной горбуши, и после отмокания разделанного и отмытого сырья. Массовая доля белка в первом случае была выше. Проницаемость мембраны при ультрафильтрации воды после технологической операции оказалась выше, чем у солевого раствора (см. рис. 4.6 и 4.7). Это объясняется более высокой вязкостью отработанных солевых растворов (см. гл. 2).

Установлено, что рациональными значениями рабочего давления для баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий являются для отработанного солевого раствора 0,25...0,3 МПа, а для воды после технологических операций 0,2...0,3 МПа.

Результаты экспериментальных опытов по изучению влияния массовой доли белка в ВБЛР на проницаемость мембраны показаны на рис. 4.8 и 4.9.

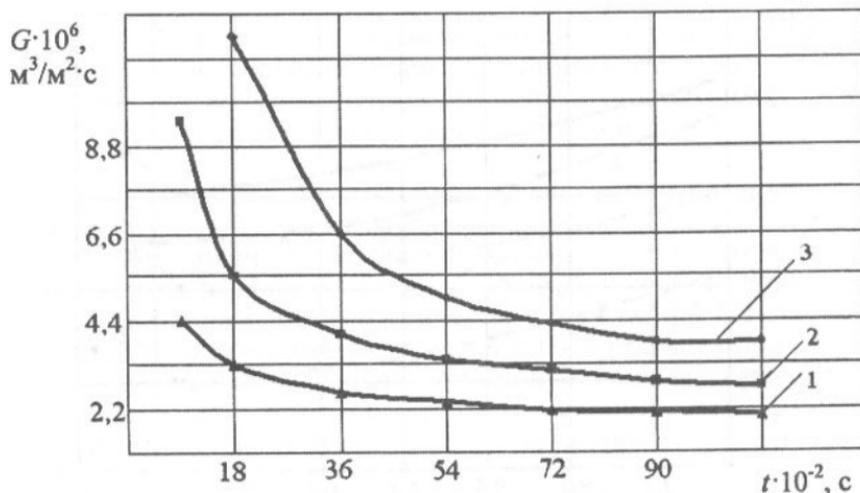


Рис. 4.10. Зависимость проницаемости мембраны от продолжительности ультрафильтрации солевого раствора при давлении 0,3 МПа при производстве:

1 – копченой рыбы, 2 – полуфабрикатов, 3 – соленой рыбы

Из графиков (см. рис. 4.8 и 4.9) видно, что увеличение массовой доли белка в разделяемых солевых растворах приводит к снижению проницаемости мембраны. Концентрирование по белку в 2...3 раза при рабочем давлении 0,3 МПа снижает проницаемость мембраны в среднем для солевого раствора после посола при производстве полуфабрикатов на 22 % (начальная массовая доля белка 0,08 %), воды после отмокания рыбы на 40 % (начальная массовая доля белка 0,07 %). Снижение проницаемости мембраны обусловлено явлениями, происходящими в ее структуре, на поверхности и вблизи поверхности мембраны. Эти явления связаны с тем, что в пограничном слое у поверхности мембраны происходит увеличение массовой доли белка.

В процессе эксплуатации ультрафильтрационных мембран их проницаемость снижается. На рис. 4.10 и 4.11 показаны зависимость проницаемости от продолжительности разделения $G=f(\tau)$ для отработанных солевых растворов и для воды после технологических операций переработки рыбы.

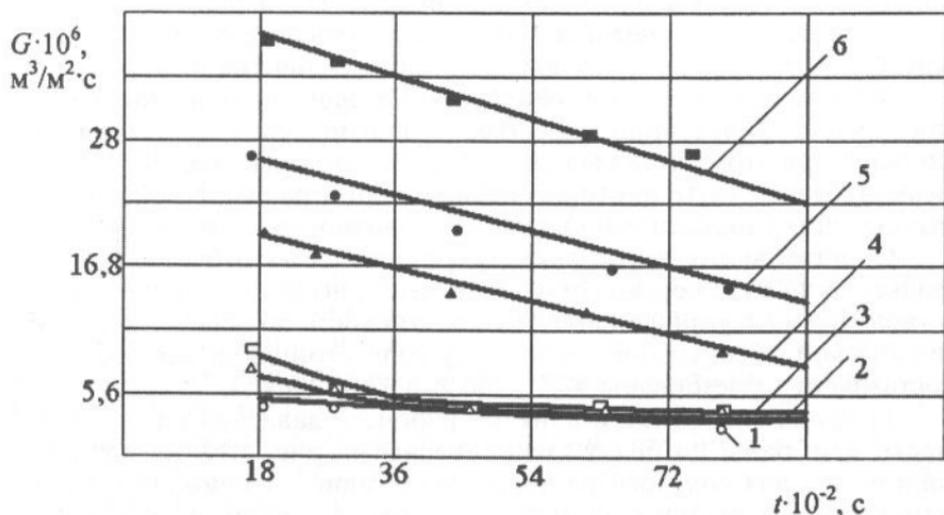


Рис. 4.11. Зависимость проницаемости от продолжительности ультрафильтрации солевого раствора [1, 2, 3] и воды после отмокания соленого осетра [4, 5, 6] при давлении:
1, 4 – 0,1 МПа, 2, 5 – 0,2 МПа, 3, 6 – 0,3 МПа

Анализ экспериментальных данных показал, что при ультрафильтрации проницаемость мембран при рабочем давлении 0,3 МПа в течение 6 ч снижается в среднем для солевого раствора при производстве полуфабрикатов, копченой и соленой продукции соответственно на 71,1, 52 и 71,7 %, а для воды после технологических операций – на 27,1%.

При ультрафильтрации воды после размораживания и отмокания соленой рыбы проницаемость мембран с течением времени также снижается. Это видно из сопоставления зависимости $G=f(\tau)$ для солевого раствора при производстве полуфабрикатов и для воды после отмокания соленой рыбы (см. рис. 4.11) в диапазоне рабочего давления 0,098...0,3 МПа.

Обобщенные результаты экспериментальных исследований по определению селективности мембран при баромембранном разделении ВБЛР в целях их очистки приведены в табл. 4.1 и 4.2.

Данные исследований показывают, что селективность мембраны по взвешенным веществам в растворе высока и составляет 100 %. Солевой раствор после разделения был прозрачным, бесцветным или с незначительным желтоватым оттенком со светопропускаемостью до 99 %, тогда как до разделения раствор имел нулевую светопропускаемость.

Реакция среды очищенного солевого раствора изменялась в диапазоне 6,5...6,9 и после разделения (очистки) практически не изменялась.

Массовая доля NaCl в очищенном солевом растворе (пермеате) после ультрафильтрации существенно не изменялась, селективность по NaCl при этом составляла 0,5...1,52 %. Это очень важно, так как пермеат может быть повторно использован и расход NaCl для восстановления (подкрепления) заданной плотности будет небольшим.

Отметим высокую разделяющую способность трубчатых ультрафильтров по микроорганизмам. Результаты исследования приведены в табл. 4.2, из которой видно, что селективность по общей микробиологической обсемененности и числу солеустойчивой микрофлоры составляет соответственно 97,5...100 % и 97,6...99,9 %.

Графики зависимости влияния рабочего давления на селективность мембраны по белку представлены на рис. 4.12, на которых видно, что для солевого раствора селективность мембраны выше, чем для воды использованной для размораживания и отмокания соленой рыбы.

При давлении 0,2 МПа селективность мембраны составляет для солевого раствора при производстве полуфабрикатов и копченой рыбопродукции соответственно 98,4 и 96,6 %, а для воды после отмокания и размораживания рыбы соответственно 84,4 и 92,7 %.

Таблица 4.1

**Селективность мембраны типа УПМ-П-450
по взвешенным веществам и массовой доли NaCl**

Взвешенные вещества, 10 ⁻³ , мг/л		Селективность, %	Массовая доля NaCl, %		Селективность, %
до очистки	после очистки		до очистки	после очистки	
1,48	0,0085	100	15,6	15,4	0,8
2	«	«	15,3	15	1,5
2,2	«	«	16,3	16,1	1,2
2,37	«	«	16,5	16,25	1,52
3,6	«	«	16,7	16,6	0,6
3,8	«	«	15,8	15,4	1,26
3,9	«	«	16,5	16,35	0,94
4,2	«	«	13,8	13,6	1,45
4,5	«	«	13,5	13,3	1,4
4,7	«	«	15,9	15,8	0,63
4,7	0,0073	«	15,7	15,6	0,63
4,8	0	«	16,5	16,45	0,5
9	«	«	13,9	13,7	1,4
12,8	0,012	«	15,6	15,5	0,6
—	—	«	13,5	13,30	1,4

Селективность мембраны УПМ-П-450 с увеличением рабочего давления при разделении ВБЛР возрастает (см. рис. 4.12), что можно объяснить увеличением толщины слоя геля на поверхности мембраны, который приводит к улучшению задержания растворенных в ВБЛР веществ [35].

Селективность мембран по азотистым соединениям при баромембранном разделении ВБЛР различна. На это указывают обобщенные результаты изучения селективности различных мембран по азотистым соединениям, летучим азотистым соединениям и по липидам при баромембранном разделении ВБЛР.

Диаграммы, показывающие изменение селективности мембран по азотистым соединениям при баромембранном разделении солевого раствора, приведены на рис. 4.13 и 4.14.

**Селективность мембраны УПМ-II-450
по бактериальной обсемененности**

Общая бактериальная обсеменённость, 10^{-3} , колоний/мл		Селектив-ность, %	Число солеустойчивой микрофлоры, 10^{-3} , колоний/мл		Селектив-ность, %	Светопропускаемость, %	
до очистки	после очистки		до очистки	после очистки		до очистки	после очистки
60	0,26	99,5	300	0,68	99,8	0	96
5,3	0,023	99,6	14	0,044	99,7	0	97,5
6	0,035	99,3	250	0,42	99,8	0	97,5
14	1	99,4	200	0,011	99,99	0	97,3
9	0,05	99,2	35	0,072	99,98	0	97,3
2,8	0,023	99	14	0,018	99,99	0	97,7
4	0,4	99,8	200,1	0,095	99,99	0	98
1,5	0,003	99,2	15,1	0,05	96,7	0	98
3	0,025	97,5	4	0,08	98	0	97
2	0,05	99,6	11	0,05	99,5	0	97,5
5	0,018	99	17	0,018	99,99	0	95
32	0,23	100	420	0,75	99,98	0	96,8
2,5	0,001	97,3	280	0,005	99,99	0	93,5
1,5	0,04	100	2	0,048	97,6	0	93
6	0	100	320	0,03	99,99	0	98,9

По общему азоту селективность мембран не превысила 46 % . Наибольшую селективность показала мембрана типа УАМ-150.

Селективность по белку достаточно высокая и составляет для мембран типа УАМ-150 и ПСА-1 около 100 %, для мембран типа УАМ-300, УАМ-400 и мембраны из сополимера соответственно 91, 75 и 87 %.

Селективность мембран по небелковому азоту (см. рис. 4.13) невысока и изменяется от 6 % для мембраны типа УАМ-150 до 20,1 % для мембраны из сополимера типа А-15-0.

Наибольшей селективностью по летучим азотистым соединениям в пределах 47...52 % обладают мембраны типа УАМ-150, УАМ-300 и мембрана из полисульфонамида типа ПСА-1; для мембран типа

УАМ-400 и из сополимера селективность составляет соответственно 37 и 32 % о чем свидетельствует диаграмма на рис. 4.14.

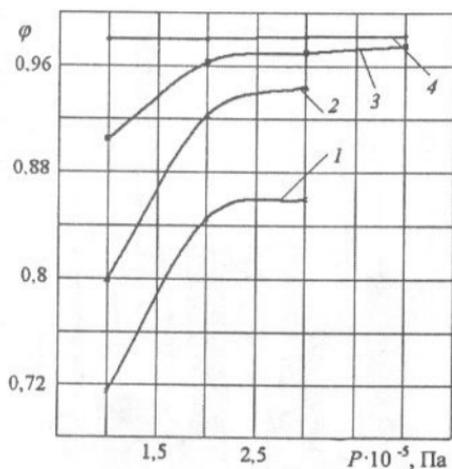


Рис. 4.12. Зависимость селективности по белку мембраны УПМ-П-450 от рабочего давления при разделении воды после отмокания (1) и размораживания (2), солевого раствора при производстве копченой рыбы (3) и рыбных полуфабрикатов (4)

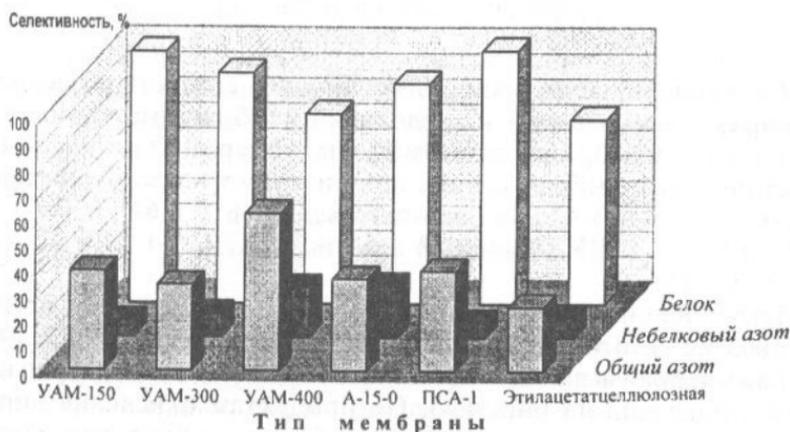


Рис. 4.13. Диаграмма изменения селективности мембран по азотистым соединениям при баромембранном разделении солевого раствора

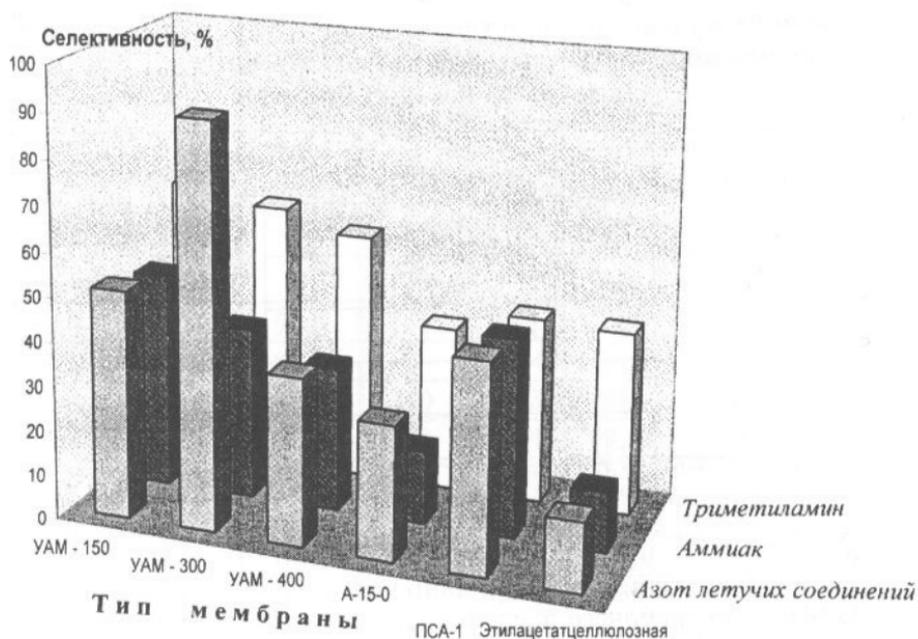


Рис. 4.14. Диаграмма изменения селективности по летучим азотистым соединениям при баромембранном разделении солевого раствора

Наименьшую селективность по летучим азотистым соединениям из применяемых в ходе исследований мембран имеет этилацетатцеллюлозная мембрана, селективность которой составляет 16 %. Селективность мембран по аммиаку и триметиламину составляет для мембран типа YAM-150 соответственно 48, 7 и 64 %, для YAM-300 38 и 60 %, для YAM-400 32 и 54 %, для ПСА-1 44 и 42 %, для A-15-0 15 и 37 %.

Исследования показали, что селективность мембран по липидам высока, в опытах она изменялась в диапазоне 57...98 %. Диаграмма, показывающая изменение селективности мембран по липидам, приведена на рис. 4.15. По продуктам окисления липидов и гидролиза липидов селективность мембран составляла соответственно 38...60 % и 27...98 %. Для исследованных типов мембран значение селективности по липидам составляло от 74,5 % (мембрана типа A-15-0) до 95 % (мембрана типа ПСА-1).

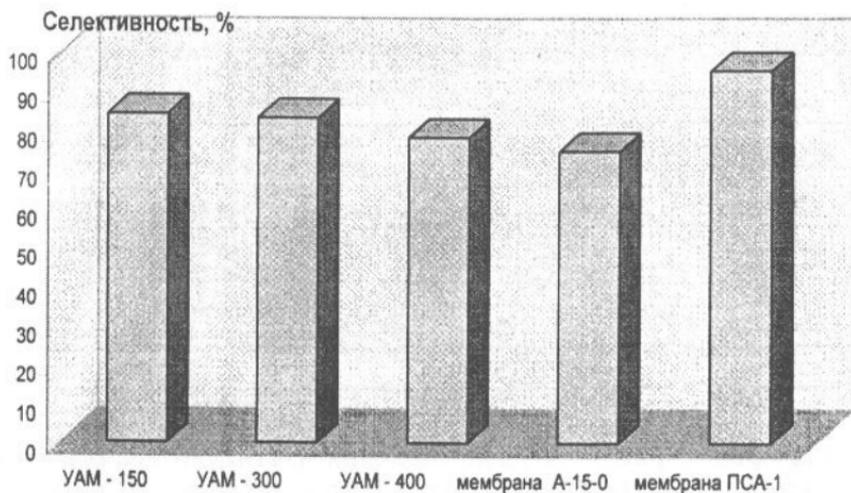


Рис. 4.15. Диаграмма изменения селективности по липидам при баромембранном разделении солевого раствора с использованием мембран различного типа

Таким образом, были определены закономерности снижения проницаемости при ультрафильтрационном разделении ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий. Кроме того, было установлено, что с течением времени на всех типах исследованных мембран накапливаются различные загрязнения (отложения), содержащиеся в разделяемых ВБЛР в растворённом состоянии, что требует проводить очистку мембран. Замедление процесса загрязнения мембран достигается различными способами, в частности, интенсификацией баромембранного разделения ВБЛР.

4.3. Интенсификация баромембранного разделения при очистке ВБЛР

В качестве способов интенсификации процесса ультраfiltrации ВБЛР были изучены турбулизация потока раствора и модификация рабочей поверхности мембраны раствором антистатического дезинфектанта. Турбулизацию потока разделяемых растворов осуществляли двумя способами: применением слоя зернистого материала, состоящего из различных твердых частиц, и увеличением скорости потока в надмембранной зоне. В табл. 4.5. приведены характеристики зернистого материала использовавшегося в экспериментах.

Характеристики зернистого материала для турбулизации потока ВБЛР

Материал	Форма частиц	Характерный размер, мм	Плотность, кг/м ³
Стекло	сферическая	2...5	2500
Сталь	«»	4,5...5	7850
Полимеры	«»	1	–
Полимеры	кубическая	1x1x1	–
Резина	кубическая	1x1x1	1500

Для предотвращения распределения частиц по всему объему раствора в разделительной ячейке экспериментального стенда был установлен ограничительный диск (см. рис. 4.1). Частота вращения мешалки в опытах изменялась в диапазоне 0,14...0,42 с⁻¹, температура разделяемого раствора поддерживалась в пределах 18...20 °С.

На рис.4.16 и 4.17 показаны зависимости проницаемости мембраны от продолжительности обработки и значения Re ($Re = \frac{n \cdot d_m \cdot \rho}{\mu}$,

где d_m – диаметр мешалки) для солевого раствора после посола рыбы при производстве полуфабрикатов. При обобщении данных, полученных в ходе исследований, было определено, что применение зернистого материала приводит к повышению проницаемости мембран. Однако разные материалы действуют не одинаково. Это наглядно прослеживается на графиках, показанных на рис. 4.16.

В исследованном диапазоне параметров разделения наибольшее увеличение проницаемости мембраны было получено при использовании стеклянных частиц диаметром 2 мм, резиновых размерами 1x1x1 мм и полимерных диаметром 1 мм. После разделения солевого раствора в течение 2 ч при частоте вращения мешалки 0,42 с⁻¹ увеличение проницаемости мембраны составляло для каждого конкретного опыта соответственно на 80,4, 77,9 и 74 %, по сравнению со значением проницаемости мембраны при ультрафильтрации без применения частиц.

Увеличение проницаемости мембраны при ультрафильтрации солевого раствора с использованием слоя зернистого материала происходит при увеличении Re быстрее, чем его разделение без слоя

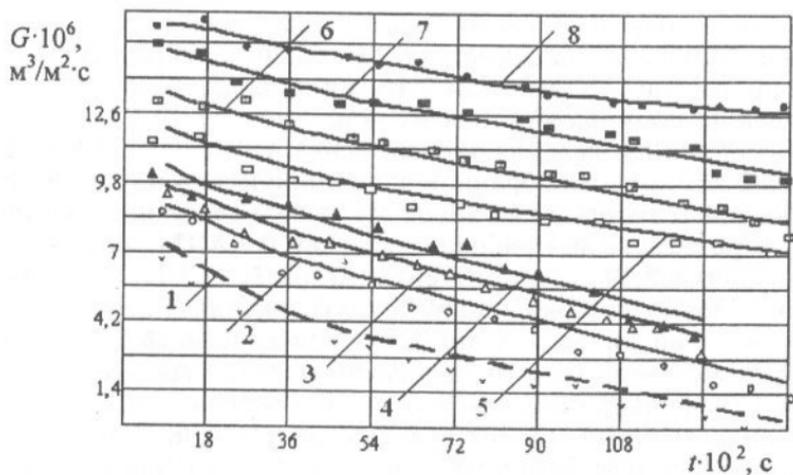


Рис. 4.16. Зависимость проницаемости мембраны от продолжительности ультраfiltrации солевого раствора: 1 – без зернистого материала; 2 – стекло диаметром 2 мм; 3 – металл диаметром 4 мм; 4 – металл диаметром 2,5 мм; 5 – полимеры диаметром 1 мм; 6 – полимеры кубической формы 1x1x1 мм; 7 – резиновые частицы кубической формы 1x1x1 мм; 8 – стекло диаметром 2 мм

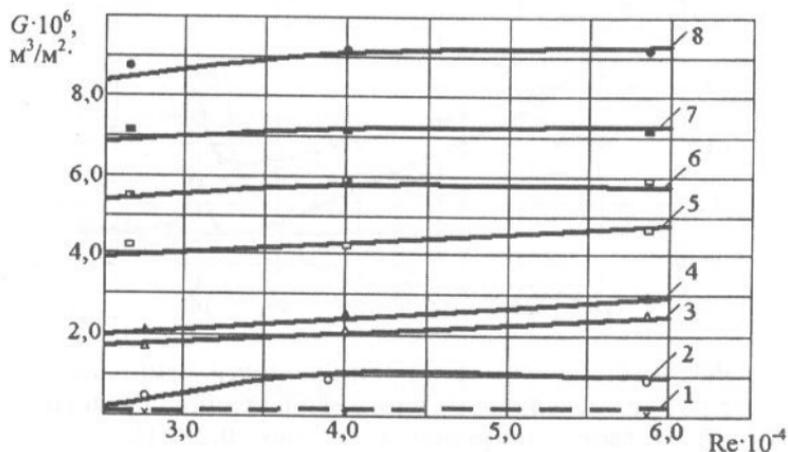


Рис. 4.17. Зависимость проницаемости мембраны от Re при ультраfiltrации солевого раствора

зернистого материала. Увеличение Re больше $4 \cdot 10^4$ при использовании частиц из стекла диаметром 2 мм, резиновых размерами $1 \times 1 \times 1$ мм и полимерных диаметром 1 мм не приводит к существенному повышению проницаемости мембраны.

Методика проведения эксперимента по увеличению скорости потока ВБЛР в надмембранной зоне в процессе ультрафильтрации отработанных солевых растворов состояла в следующем. Исходный раствор разделяли при рабочем давлении 0,2 МПа, частоте вращения мешалки $0,14 \text{ с}^{-1}$ и при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. После снижения проницаемости мембраны до 60 % по сравнению с первоначальной резко увеличивали частоту вращения мешалки до $16,67 \text{ с}^{-1}$.

Было установлено, что увеличение частоты вращения мешалки при ультрафильтрации приводит к увеличению проницаемости мембраны в данный момент времени по сравнению с предыдущим значением для отработанных солевых растворов при производстве полуфабрикатов в 1,46 раза, после посола сельди 1,73 раза (рис. 4.18). Резкое увеличение частоты вращения мешалки приводит к турбулизации надмембранного слоя с повышенной концентрацией растворенных компонентов (белка и др.), что, в свою очередь, приводит к росту проницаемости используемой мембраны.

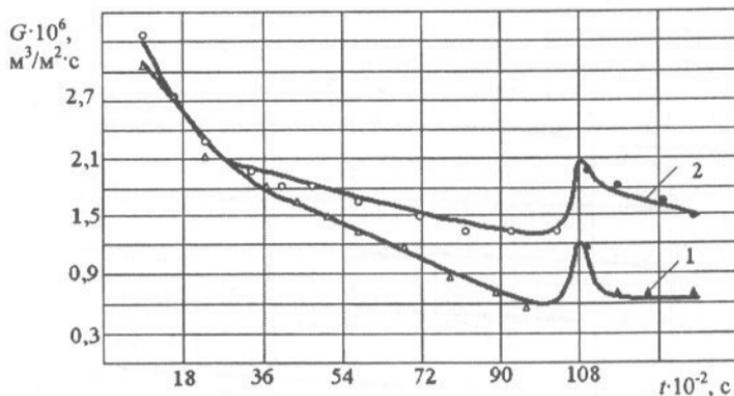


Рис. 4.18. Зависимость проницаемости мембраны от продолжительности ультрафильтрации солевого раствора при рабочем давлении 0,2 МПа:

1 – при производстве рыбных полуфабрикатов;

2 – после посола сельди;

(о, Δ – $Re = 2,13 \cdot 10^4$), (\bullet , \blacktriangle – $Re = 4,23 \cdot 10^4$)

Следовательно, создание турбулентного потока разделяемого раствора в надмембранном пространстве при ультрафильтрации приводит к повышению проницаемости мембран.

Одним из коллоидно-химических методов регулирования поверхностных явлений, происходящих при контакте жидкостей и твердых тел (подложек и др.), является нанесение (адсорбция) ПАВ из раствора на поверхность тела. Адсорбционные слои меняют (модифицируют) поверхностные свойства тела. В зависимости от ориентации ионов ПАВ в адсорбционной среде модифицирование может приводить как к гидрофилизации, так и к гидрофобизации поверхности тел [45,91,99].

В ходе исследований было изучено влияние модификации мембран на их проницаемость при ультрафильтрационном разделении отработанных солевых растворов. Для модификации мембран использовали раствор антистатического дезинфектанта, выбор которого основывался на использовании влияния электрического заряда обработанной поверхности мембраны, который препятствует адсорбции одноименно заряженных участков макромолекул белка и одновременно обеспечивает дезинфекцию мембран.

На рис. 4.19 показаны графики обобщенных результатов исследований влияния модификации антистатическим дезинфектантом рабочей поверхности мембран на их проницаемость при рабочем давлении 0,35 МПа.

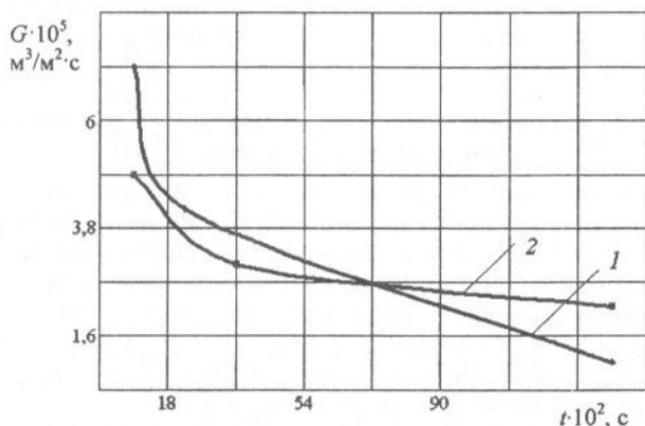


Рис. 4.19. Зависимость проницаемости мембрана типа УПМ-П-450 от продолжительности ультрафильтрации солевого раствора: 1 – без обработки, 2 – после обработки

Для ультрафильтрационного разделения использовали солевые растворы после посола рыбы при производстве полуфабрикатов. Перед использованием мембрана типа УПМ-П-450 была обработана 0,5%-ным раствором антистатического дезинфектанта в течение $(6...9) \cdot 10^2$ с. Температура раствора для модификации мембраны составляла 25 °С. Ультрафильтрацию проводили при постоянном рабочем давлении, равном 0,3 МПа и постоянной частоте вращения мешалки, равной $0,14 \text{ с}^{-1}$.

Из рассмотренного следует, что проницаемость мембраны с модифицированной рабочей поверхностью снижается медленнее по сравнению с мембраной, у которой рабочая поверхность немодифицирована. После 3 ч работы проницаемость мембраны с немодифицированной рабочей поверхностью снижается в 1,5 раза быстрее, чем мембраны с модифицированной рабочей поверхностью. Причина этого заключается, вероятно, во взаимодействии (отталкивании) разноименно заряженных участков макромолекул белка в растворе отработанного солевого раствора и модифицированной рабочей поверхности мембраны. Роль электрического заряда на поверхности адсорбента рассмотрена также в [47].

Однако начальная проницаемость модифицированной мембраны типа УПМ-П-450 ниже, чем немодифицированной (см. рис. 4.19). Это связано с тем, что обработка антистатическим дезинфектантом приводит к закупориванию части пор поверхности мембраны и, естественно, к снижению ее проницаемости. Применение модификации мембран, используемых для ультрафильтрации солевого раствора замедляет снижение производительности мембран, что увеличивает продолжительность ее устойчивой работы.

4.4. Закономерности баромембранного разделения при концентрировании ВБЛР

Закономерности баромембранного разделения ВБЛР были исследованы при концентрировании подпрессового рыбного бульона. На рис. 4.20...4.22 показаны характерные зависимости проницаемости разных мембран от продолжительности баромембранного разделения рыбного подпрессового бульона. Было установлено, что с увеличением продолжительности баромембранного разделения проницаемость мембран снижается. При ультрафильтрации ВБЛР в течение 3 ч проницаемость мембран снижается в среднем в 4...6 раз.

На продолжительность процесса ультрафильтрации существенное влияние оказывает также массовая доля сухих веществ в рыбном подпрессовом бульоне, его температура и рабочее давление при разделении.

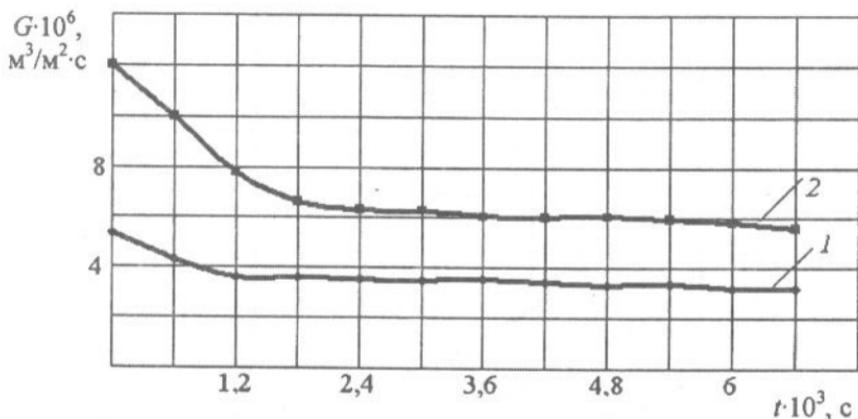


Рис. 4.20. Зависимость проницаемости металлокерамических мембран от продолжительности ультрафильтрации подпрессового рыбного бульона при диаметре пор: 1 – 0,05 мкм; 2 – 0,07 мкм

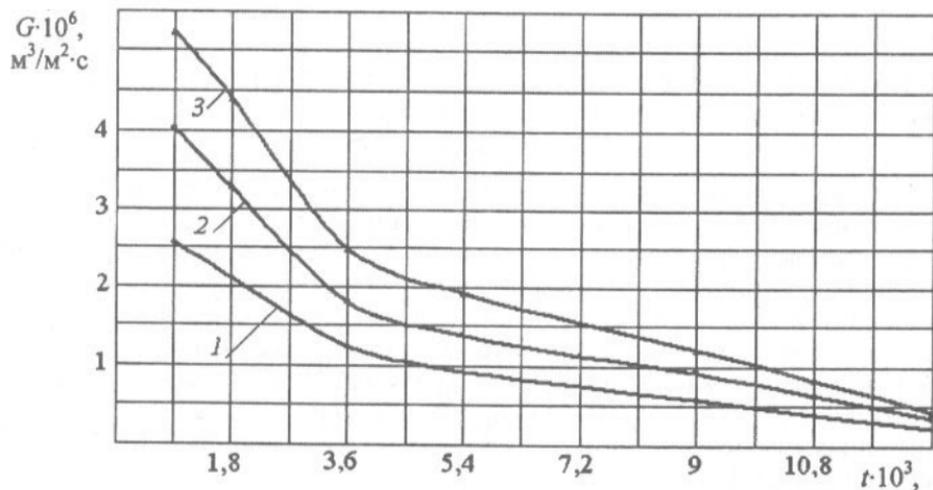


Рис. 4.21. Зависимость проницаемости мембраны типа УПМ-П-450 от продолжительности ультрафильтрации подпрессового рыбного бульона при температуре 25 (1), 50 (2) и 70 °С (3)

$G \cdot 10^6$,
 $M^3/M^2 \cdot c$

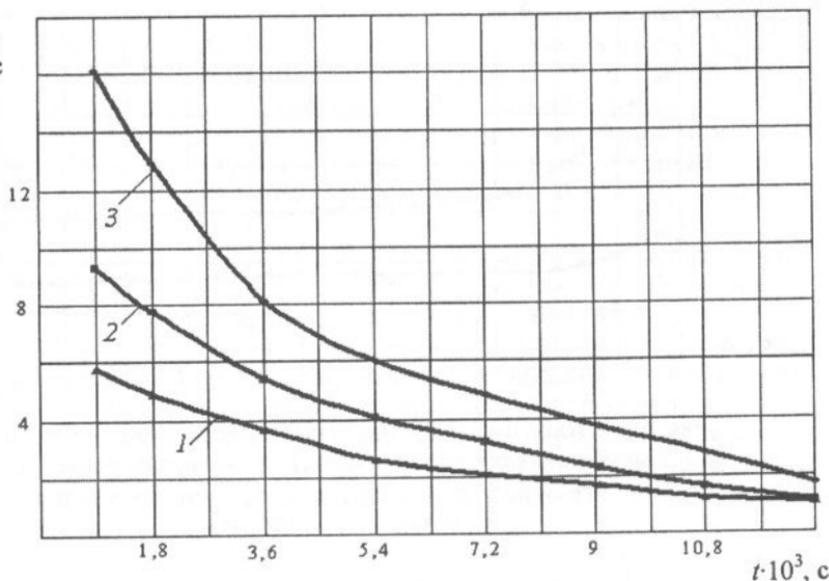


Рис. 4.22. Зависимость проницаемости мембраны типа УПМ-П-450 от продолжительности ультраfiltrации подпрессового рыбного бульона при массовой доле сухих веществ 3,25 (1), 17,25 (2) и 24,9 % (3)

С увеличением массовой доли сухих веществ в разделяемом растворе ухудшаются рабочие характеристики мембран: удельная производительность и селективность. При концентрировании повышается осмотическое давление раствора, а, следовательно, снижается движущая сила разделения и увеличивается вязкость, в результате чего уменьшается коэффициент массоотдачи. По этим же причинам удельная производительность мембран может снизиться до столь малых значений, что использование баромембранных процессов для практических целей становится нецелесообразным [35].

График зависимости проницаемости мембраны типа УПМ-П-450 от массовой доли сухих веществ при разделении подпрессового рыбного бульона показан на рис. 4.23.

Установлено, что увеличение массовой доли сухих веществ в подпрессовом рыбном бульоне приводит к снижению проницаемости мембран. Увеличение массовой доли сухих веществ в рыбном подпрессовом бульоне с 3,25 до 24,5 % при температуре разделения

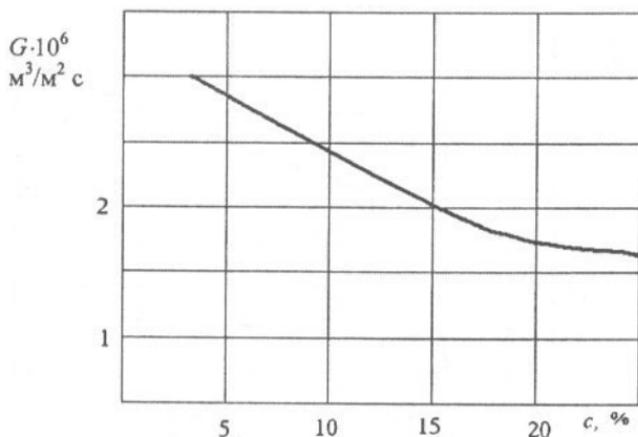


Рис. 4.23. Зависимость проницаемости мембраны типа УПМ-П-450 от концентрации сухих веществ подпрессовом рыбном бульоне

50 °С снижает проницаемость мембраны типа УПМ-П-450 в 2,5 раза. При значениях массовой доли сухих веществ в бульоне 35 % и более в результате концентрационной поляризации образуется гелевый слой, что нарушает нормальную работу мембранного аппарата. Аналогичные закономерности отмечены также в исследованиях [27, 35, 49, 105]. Поэтому правильный выбор рабочего диапазона массовой доли сухих веществ (концентрации растворенных компонентов) является важной предпосылкой рациональной эксплуатации мембранных аппаратов.

В ходе исследований было определено, что баромембранное разделение подпрессового рыбного бульона в целях его концентрирования целесообразно прекращать при достижении в БЛК массовой доли сухих веществ 32...35 %. Кроме того, было установлено, что выход БЛК при ультрафильтрации составляет в среднем около 25 % объема использованного бульона. Массовая доля липидов и белковых веществ в БЛК возрастает по сравнению с исходным бульоном соответственно в 3 и 2,5 раза без изменения их качественных показателей, что позволяет применять БЛК для получения полноценных кормовых продуктов.

Рабочее давление и температура являются определяющими параметрами баромембранного разделения рыбного подпрессового бульона, что иллюстрируют графики зависимостей, показанные на рис. 4.24 и 4.25.

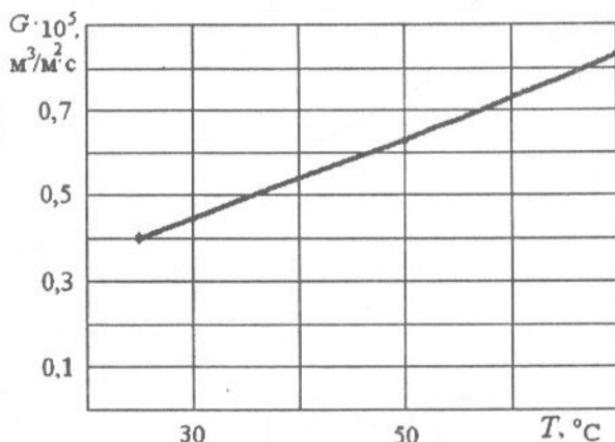


Рис. 4 24. Зависимость проницаемости мембраны типа УПМ-П-450 от температуры подпрессового рыбного бульона при его ультрафильтрации в течении 3 ч

Влияние температуры подпрессового рыбного бульона на проницаемость мембран исследовалось в диапазоне 25...70 °С. Было установлено, что повышение температуры с 25 до 70 °С при рабочем давлении 0,4 МПа и и продолжительности разделения ВБЛР 3 ч увеличивает проницаемость мембраны в 2,1 раза. Это объясняется тем, что снижается вязкость пермеата, а также уменьшается влияние концентрационной поляризации [35].

Выбор рабочего давления зависит от вида баромембранного процесса, природы и концентрации разделяемого раствора, типа используемой мембраны, конструкции аппарата, гидравлического сопротивления межмембранного канала и дренажа и др. Увеличение рабочего давления при баромембранном разделении подпрессового рыбного бульона с 0,1 до 0,5 МПа приводит к увеличению проницаемости мембран (рис. 4.25).

При увеличении проницаемости, обусловленной повышением рабочего давления в мембранном аппарате, на поверхности мембраны образуется гель, и как следствие, концентрация растворенных веществ у поверхности мембраны становится постоянной, не зависящей от рабочего давления. При этом проницаемость мембраны становится практически постоянной. Это, вероятно, связано с тем, что повышение рабочего давления приводит к увеличению толщины слоя геля и его уплотнению и, следовательно, к возрастанию сопротивления протеканию через него растворителя.

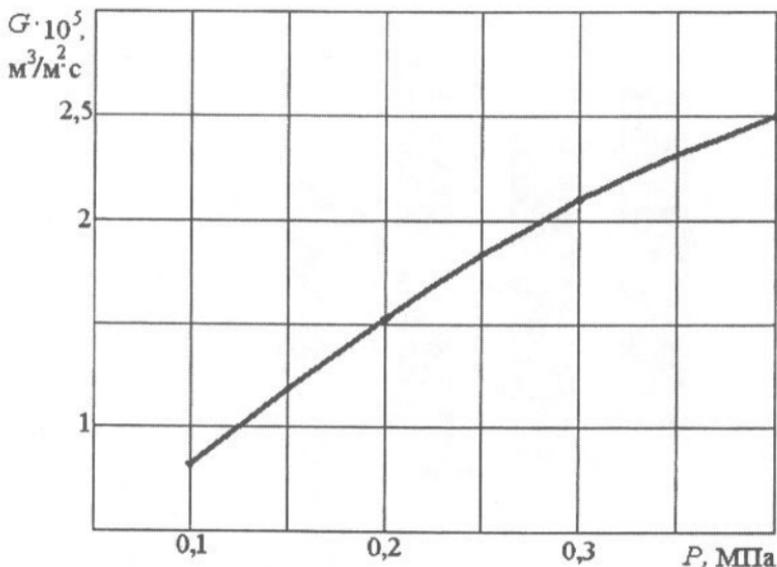


Рис. 4 25. Зависимость проницаемости мембраны типа УПМ-П-450 от рабочего давления при продолжительности ультрафильтрации 3 ч и массовой доли сухих веществ 3,25 %

Изменение селективности мембран при баромембранном разделении рыбного подпрессового бульона показано на рис. 4.26 и 4.27. Данные по изменению селективности приведены по результатам исследований на Мурманском и Коровинском рыбокомбинатах.

При ультрафильтрации подпрессового рыбного бульона с использованием полимерной мембраны типа УПМ-П-450 в белково-липидный концентрат из исходного бульона переходят практически все липиды, растворенные белковые вещества и частично азотистые небелковые и минеральные вещества. В полученном пермеате содержатся молекулы низших пептидов, аминокислот и незначительное количество минеральных веществ. Выход БЛК при проведении исследований составлял в среднем 10...15 % исходного количества разделяемого подпрессового рыбного бульона.

Установлено, что с уменьшением диаметра пор мембраны возрастает массовая доля липидов в белково-липидном концентрате. После разделения на мембране с порами диаметром 0,1 мкм массовая доля липидов в белково-липидном концентрате составляет 1,4 %, а на мембране с порами диаметром 0,05 мкм - 4,56 %.

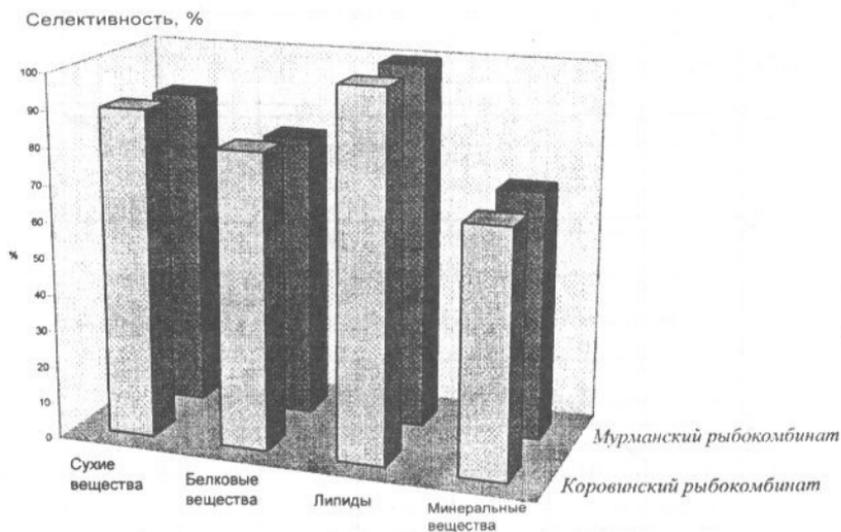


Рис. 4.26. Диаграмма изменения селективности мембраны типа УПМ-II-450 при баромембранном разделении подпрессового рыбного бульона

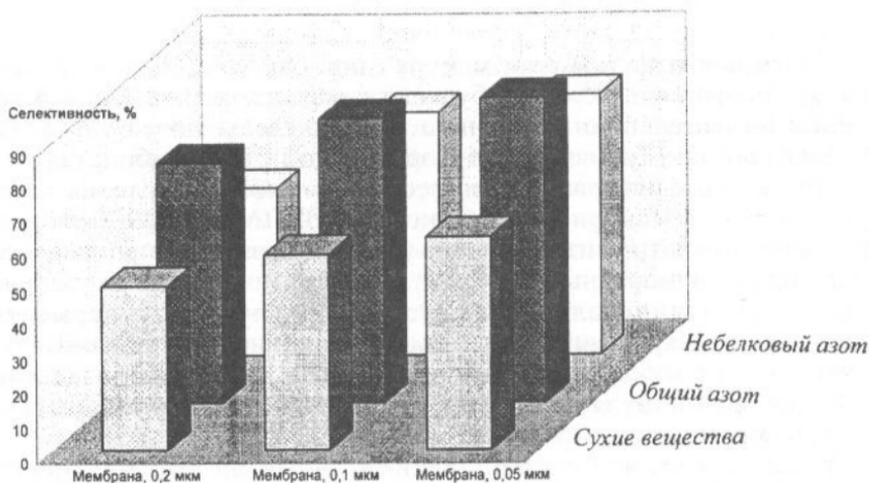


Рис. 4.27. Диаграмма изменения селективности металлокерамических мембран при баромембранном разделении подпрессового рыбного бульона

При баромембранном разделении подпрессового рыбного бульона в целях концентрирования на мембране с порами диаметром 0,05 мкм происходит увеличение содержания азотистых белковых веществ в БЛК. Это видно из данных, приведенных в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Состав азотистых веществ в подпрессовом рыбном бульоне после его разделения на мембране с порами диаметром 0,05 мкм

Вид ВБЛР	Концентрация, мг%		
	общий азот	небелковый азот	белковый азот
Рыбный бульон	1,42	1,25	0,17
БЛК	1,7	1,38	0,32
Пермеат	0,85	0,8	0,05

Экспериментально определено влияние диаметра пор металлокерамических мембран при ультрафильтрации рыбного подпрессового бульона. Результаты исследования приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Состав рыбного бульона после ультрафильтрации

Диаметр пор мембраны, мкм	Вид ВБЛР	Массовая доля, %		
		влага	сухие вещества	
			всево	липиды
0,1	рыбный бульон	91,1	8,9	1,3
	БЛК	89,6	10,4	1,4
	пермеат	95,6	4,4	0,15
0,09	рыбный бульон	93,1	6,9	0,3
	БЛК	91,1	8,9	1,43
	пермеат	94,5	5,5	0,17
0,07	рыбный бульон	77,7	22,3	1,4
	БЛК	71,6	28,4	5,1
	пермеат	89,6	10,4	отсутствует
0,05	рыбный бульон	82,8	17,2	1,23
	БЛК	72,3	27,7	4,56
	пермеат	89	11	отсутствует

В ходе исследований было установлено, что уменьшение диаметра пор металлокерамических мембран при ультрафильтрации приводит к повышению их селективности по сухим веществам, общему азоту и небелковому азоту (см. рис. 4.26). Уменьшение диаметра пор металлокерамических мембран с 0,2 до 0,05 мкм увеличивает селективность по сухим веществам в 1,3, общему азоту в 1,27 и небелковому азоту в 1,6 раза.

4.5. Закономерности массопереноса при баромембранном разделении ВБЛР

В качестве аналитической функции описывающей закономерности массопереноса при баромембранном разделении ВБЛР приняты выражения, выведенные в [63, 145, 146, 154]. Проницаемость и селективность мембран при этом можно определять по следующим формулам:

$$\frac{\Delta P}{G \cdot \mu_x} = \frac{\beta \cdot c_\phi}{\mu_x} + \psi, \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{1-\varphi} = h + (1 - \varphi_{\max}) \exp\left(-\frac{qG}{D}\right), \quad (4.2)$$

где β – коэффициент, учитывающий трение растворенного вещества о мембрану и растворитель в разделяемом растворе, c^{-1} ; ψ – постоянная мембраны, m^{-1} ; φ_{\max} – коэффициент, учитывающий максимальную селективность; μ_x – характеристическая вязкость, kg/m^3 ; q – коэффициент, учитывающий эффективную толщину мембраны, m .

Для определения селективности мембран используют формулу из [145]

$$\varphi = 1 - \frac{c_z}{c_\phi}, \quad (4.3)$$

где c_z , c_ϕ – соответственно граничная и фазовая концентрация растворенного вещества в пермеате, kg/m^3 .

Согласно (1.18) экстраполяция функции $G = f(\ln c)$ до значения $G \rightarrow 0$ при постоянной скорости циркуляции разделяемого раствора дает значение c_z , а угол наклона – коэффициент массопереноса [49].

Обработкой полученных данных методом из [49] были определены значения граничной концентрации белка для исследуемых ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий при разных значениях рабо-

чего давления. Данные табл. 4.6 показывают, что с увеличением рабочего давления значение граничной концентрации повышается.

Таблица 4.6

Граничная концентрация белка в ВБЛР

Вид ВБЛК	Граничная концентрация c_1 , кг/м ³			
	Рабочее давление $\Delta p \cdot 10^{-5}$, Па			
	0,98	1,98	2,94	3,92
<i>Солевой раствор после посола рыбы при производстве:</i> • рыбных полуфабрикатов • копчёной продукции	18,90	23,80	28,30	32,20
	11,20	12,80	14,73	24,50
<i>Вода после технологической операции:</i> • размораживания рыбы • отмокания солёной рыбы	1,08	2,23	4,07	—
	1,79	5,27	7,41	—

Формула (4.1) выражает зависимость между переменными

$\frac{\Delta P}{G\mu_x}$ и $\frac{c_\phi}{\mu_x}$, так β и ψ как коэффициенты являются постоянными

для данной системы мембранного разделения. Поэтому коэффициенты формулы (4.1) можно определить из экспериментальной зави-

симости $\frac{\Delta P}{G\mu_x} = f\left(\frac{c_\phi}{\mu_x}\right)$. Формула (4.2) устанавливает зависимость

между переменными величинами $\frac{1}{1-\phi}$ и $\frac{G}{D}$, так как ϕ_{\max} и q явля-

ются постоянными для данной системы.

В результате обработки полученных зависимостей, графики которых показаны на рис. 4.28 и 4.29, методом наименьших квадратов были определены численные значения эмпирических коэффициентов формулы (4.1).

Общим для ВБЛР является присутствие в них фракций белков с большой молекулярной массой, которые составляют 50...70 % общего содержания белка [25].

Расчеты выполнены для ВБЛР с белками трески, для которых коэффициент диффузии $D = 1,1 \cdot 10^{-11}$ м²/с, а характеристическая вязкость $\mu_x = 0,217$ кг/м³ [35].

Коэффициенты формулы (4.2) были определены для ВБЛР при обработке на ЭВМ экспериментальных зависимостей $\frac{1}{1-\varphi} = f\left(\frac{G}{D}\right)$.

Графики этой зависимости для отработанных солевых растворов при производстве копченой рыбопродукции представлены на рис. 4.30.

Средние значения коэффициентов φ_{\max} и β для ВБЛР при их разделении в течение 4...6 ч на установке с трубчатыми ультрафильтрами БТУ 0,5/2 марки Ф-1 в диапазоне рабочих давлений 0,98...3,92 МПа и 0,98...2,94 МПа соответственно для солевого раствора и воды после размораживания и отмокания рыбы представлены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Коэффициенты φ_{\max} и β при ультрафильтрации ВБЛР в течение 4...6 ч на установке с трубчатыми ультрафильтрами Ф-1

Вид ВБЛР	φ_{\max}	$\beta \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$
Солевой раствор после посола рыбы: • при производстве полуфабрикатов; • копченой рыбы	77,0	12,6-15,7
	48,0	2,20-2,45
Вода после технологической операции: • размораживания рыбы • отмокания рыбы	9,04-0,64	0,64
	18,04	1,40-2,73

Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями проницаемости и селективности мембран при разделении ВБЛР не превышает соответственно 5 %, а селективность соответственно 6 %.

В ходе экспериментальных исследований баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий в определенных диапазонах рабочих давлений, продолжительности разделения, значений массовой доли белка при температуре 20 °С была выведена следующая общая зависимость коэффициентов q и ψ .

Для солевого раствора посола при производстве:

а) рыбных полуфабрикатов:

$$q = (0,359\tau^{0,154}) \cdot 10^{-5}, \text{ м} \quad (4.4);$$

$$\psi = (0,513\tau^{0,268}) \cdot 10^{10}, \text{ м}^{-1} \quad (4.5);$$

б) копченой рыбы:

$$q = (0,172\tau) \cdot 10^{-9} + 1,054 \cdot 10^{-5}, \text{ м} \quad (4.6);$$

$$\psi = 1,25 \cdot 10^{10} + (0,18\tau^{1,551}) \cdot 10^5, \text{ м}^{-1} \quad (4.7);$$

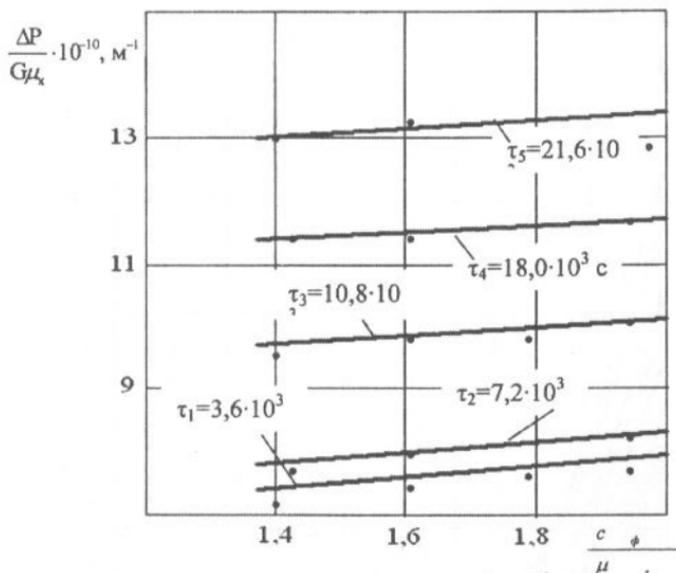


Рис 4.28. Графики зависимости $\frac{\Delta P}{G\mu_s} = f\left(\frac{c_\phi}{\mu_s}\right)$ для воды после размораживания рыбы

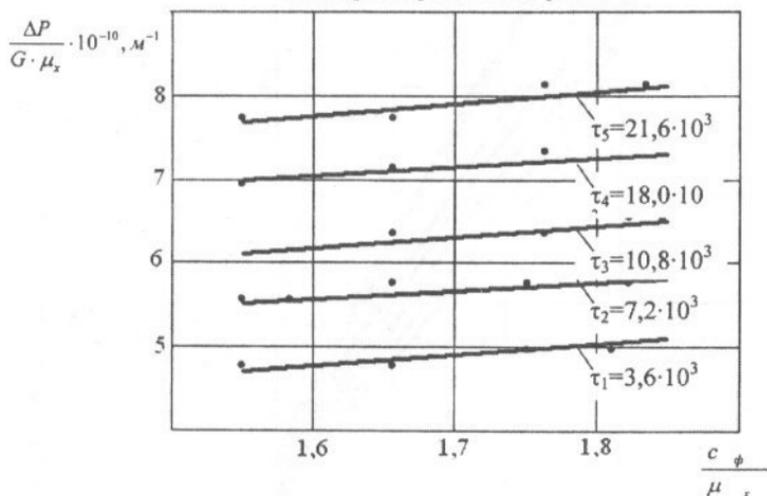


Рис 4.29. Графики зависимости $\frac{\Delta P}{G\mu_s} = f\left(\frac{c_\phi}{\mu_s}\right)$ для воды после отмокания соленой рыбы

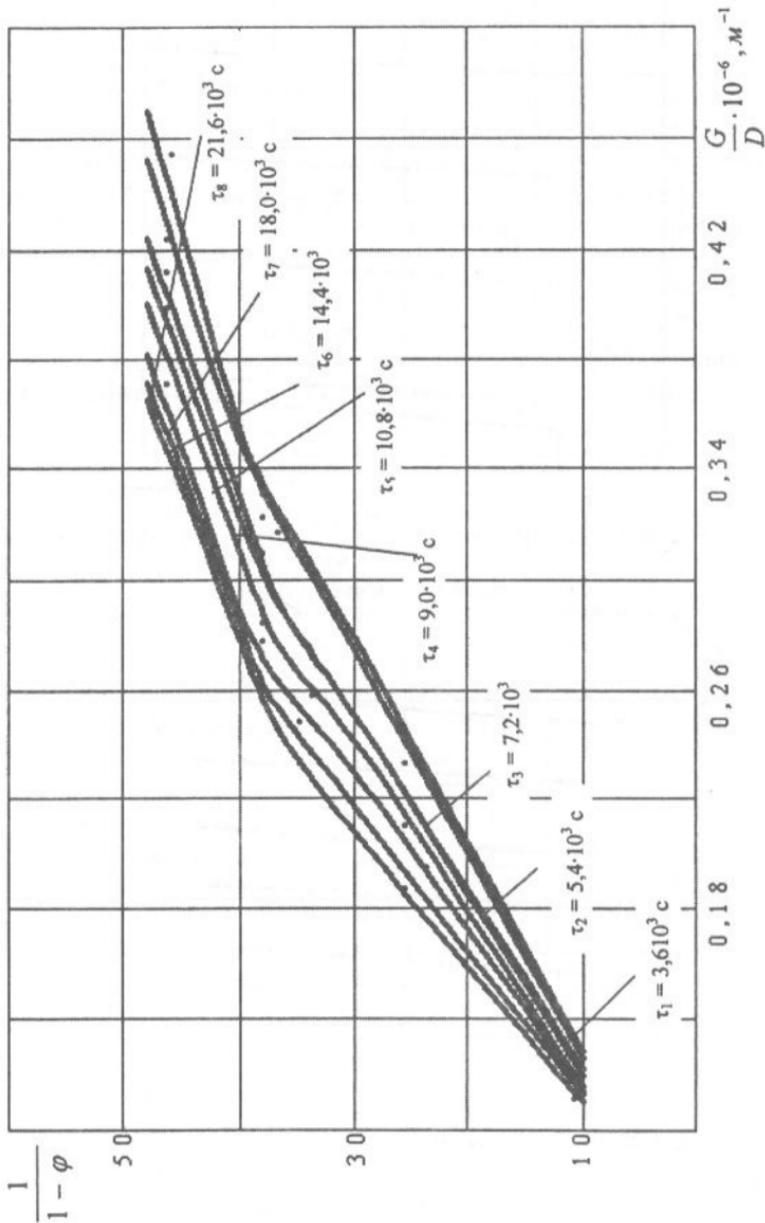


Рис. 4.30. Графики зависимости $\frac{1}{1-\varphi} = f\left(\frac{G}{D}\right)$ для отработанного солевого раствора при производстве копченой рыбы

Для воды после технологических операций:

а) размораживания рыбы

$$q = (0,074\tau^{0,371}) \cdot 10^{-6}, \text{ м} \quad (4.8);$$

$$\psi = (0,214\tau^{0,409}) \cdot 10^{10}, \text{ м}^{-1} \quad (4.9);$$

б) отмокания соленой рыбы

$$q = (0,063\tau) \cdot 10^{-9} + 1,204 \cdot 10^{-6}, \text{ м} \quad (4.10);$$

$$\psi = (0,15\tau^{0,621} - 1,2) \cdot 10^{10}, \text{ м}^{-1} \quad (4.11);$$

где τ – продолжительность мембранного разделения ВБЛР, с.

Расхождение между экспериментальными значениями q , ψ и определенными по формулам (4.4)...(4.11) не превышают соответственно 9,3 %.

Таким образом, в результате исследований были научно обоснованы, экспериментально подтверждены и разработаны технологические параметры баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий. Исследованы способы интенсификации процесса ультрафильтрационного разделения ВБЛР при их очистке. Установлены закономерности массопереноса с переменной во времени проницаемостью мембраны при баромембранном разлении ВБЛР.

Г Л А В А 5. НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ САНИТАРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕМБРАННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Разработка технологии санитарной обработки мембранного оборудования включает в себя проведение комплексных исследований, направленных на восстановление (регенерацию) свойств ультрафильтрационных мембран. Научное обоснование технологии санитарной обработки мембран заключается в последовательном комплексном изучении природы осадка отложений, образующихся на мембране, подбора наиболее эффективного способа его удаления с мембран с установлением технологических параметров и режимов санитарной обработки

5.1. Исследование осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах

Исследование осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах состояло из двух частей: загрязнение мембран в результате разделения ВБЛР и обработка загрязненных мембран специальными растворами в целях определения физической природы веществ, адсорбированных на рабочей поверхности мембраны.

Объектами исследований были загрязнения в виде осадка отложений, полученных в результате баромембранного разделения следующих ВБЛР:

- солевых растворов после посола рыбы при производстве рыбных полуфабрикатов с массовой долей белковых веществ 0,05 % и поваренной соли 12,5 % в растворе, и после посола тихоокеанской сельди с массовой долей белковых веществ 0,38 % и поваренной соли 16,5 % в растворе;
- подрессового рыбного бульона с массовой долей сухих веществ 3,25...24,9 %.

Часть исследований по изучению природы осадка отложений на мембране после разделения солевого раствора была выполнена совместно с Б. В. Щербиной.

Эти исследования проводили на экспериментальном стенде, основной частью которого является ультрафильтрационная ячейка вместимостью 150 мл (рис. 5.1).

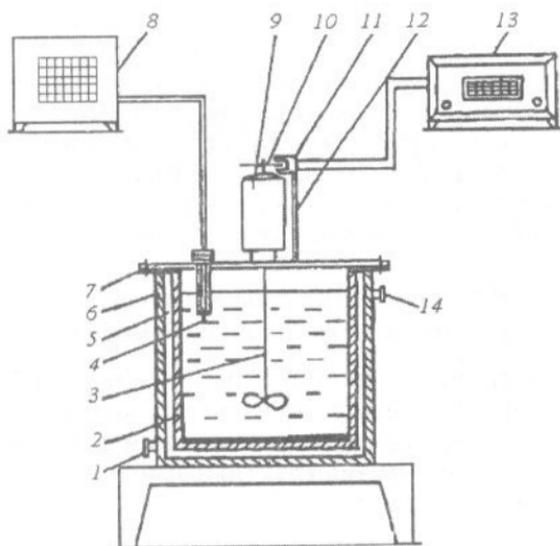


Рис.5.1. Экспериментальный стенд для исследований осадка отложений на мембранах:

1, 14 – патрубки; 2 – ёмкость; 3 – мешалка; 4 – термopара; 5 – рубашка; 6 – корпус; 7 – крышка; 8 – автоматический потенциометр; 9 – электродвигатель; 10 – диск с 60 прорезями; 11 – датчик ДХ-1УХЛ; 12 – стойка; 13 – цифровой тахометр

Исследования проводили по следующей методике. Исходный раствор при непрерывном перемешивании разделяли в течение 48 ч под давлением 0,3 МПа. Затем концентрат сливали и мембрану вынимали из ячейки. Визуально определяли, что на поверхности мембраны имеется осадок отложений. Природу содержащихся в осадке отложений веществ определяли способом цветовой обработки поверхности мембраны, для чего применяли раствор амидо-черный. Выбор данного реактива был определен его реакцией на наличие белковых веществ [103].

Для сравнения с загрязненной мембраной цветовой обработке подвергали чистую мембрану.

Цветовая обработка мембран показала, что в осадке отложений на мембране содержатся белковые вещества. Такой вывод был сделан после того, как промывка водой загрязненной рабочей поверхности мембраны, обработанной раствором реактива, не привела к изменению ее цвета.

Это свидетельствует о том, что на поверхности мембраны слой белковых веществ не смывается. Кроме того, на пермеатной (оборотной) стороне мембраны по цветовой реакции также были обнаружены адсорбированные из раствора белковые вещества.

Таким образом, при разработке технологии санитарной обработки ультрафильтрационных мембран, используемых для разделении ВБЛР, необходимо учитывать, что в осадке отложений содержатся белковые вещества.

5.2. Разработка способа очистки ультрафильтрационных мембран

Очистку ультрафильтрационных мембран осуществляют разными способами, эффективность применения которых обусловлена природой и свойствами разделяемого раствора, характеристиками используемой мембраны и конструктивными особенностями технологического оборудования.

5.2.1. Гидродинамический и механический способы очистки ультрафильтрационных мембран

Исследования по очистке мембран водой проводили на установке трубчатого типа с использованием ультрафильтров типа БТУ 0,5/2 марки Ф-1. Предварительно загрязненные при баромембранном разделении солевого раствора при производстве рыбных полуфабрикатов (массовая доля белковых веществ и поваренной соли соответственно 0,04 и 11,5 %, общее количество микроорганизмов $28,7 \cdot 10^7$ колоний в 1 мл) мембраны, подвергались гидродинамической очистке потоком воды со скоростью 4,5 м/с. Результаты исследований гидродинамического способа очистки мембран приведены в табл. 5.1.

Анализ результатов эксперимента показал, что при промывке трубчатых ультрафильтров потоком горячей воды их проницаемость восстанавливается на 31,2...49 % по сравнению с первоначальным значением водопроницаемости мембран до разделения ВБЛР.

Совместно с А.Г. Губановой были проведены исследования по использованию механического способа очистки мембран после баромембранного разделения ВБЛР. Для разделения использовали отработанный солевой раствор при производстве копченой рыбопродукции, который имел массовую долю поваренной соли 13,5...15,6 %, концентрацию белковых веществ $(8,29...31,9) \cdot 10^2$ мг/л и общее число микроорганизмов $(1,5...3) \cdot 10^3$ колоний/мл). Солевой раствор после предварительной фильтрации обрабатывали в трубчатой ульт-

**Зависимость проницаемости мембран
от температуры при гидродинамическом способе
их очистки при рабочем давлении 0,2 МПа**

Температура ВБЛР, °С	Водопроницаемость мембраны, м ³ /м ² · ч	
	начальная	после ультрафильтрации и промывки водой
45	0,21	0,064
50	0,20	0,081
45	0,19	0,074
45	0,19	0,069
50	0,16	0,078

рафильтрационной установке с фильтрующей поверхностью 2,5 м² в течение 6 ч при рабочем давлении (0,3±0,05) МПа.

Начальная водопроницаемость мембраны составляла 0,031 м³/м² · ч. При ультрафильтрации раствора удельная производительность установки по пермеату снизилась с 0,0183 до 0,01 м³/м² · ч.

После окончания процесса ультрафильтрации установку ополаскивали водой температурой 50...60 °С. Затем установку промывали водой при температуре 45 °С с добавлением в нее частиц круглой формы диаметром 0,005...0,006 м из пищевой резины. При скорости потока 4...4,5 м/с, давлении 0,3±0,05 МПа продолжительность обработки составляла 0,75 ч. После очистки трубчатых ультрафильтров частицы резины вместе с потоком воды попадали в расходную емкость.

Механическая очистка трубчатых ультрафильтров восстанавливала их водопроницаемость на 45...50 % и составляла 0,0149...0,0155 м³/м² · ч. Было установлено, что использование гидродинамического и механического способов очистки ультрафильтрационных мембран при разделении ВБЛР недостаточно эффективно.

5.2.2. Химический способ очистки ультрафильтрационных мембран

Исследование химического способа очистки ультрафильтрационных мембран сводилось к подбору рецептур моющего раствора с различной концентрацией химических веществ и их композиций в зависимости от степени растворения осадка отложений на рабочей поверхности мембраны после разделения ВБЛР.

Основными требованиями к разрабатываемому способу очистки мембран были следующие: исключение вредного воздействия химического состава на организм человека; высокая степень растворения осадков отложений на ультрафильтрационных мембранах; обеспечение удаления остатков отработанных ВБЛР и других веществ, которые могли стать питательной средой для бактерий; отсутствие коррозионного влияния на трубопроводы, насосы и другие части установки для разделения ВБЛР; максимальное восстановление проницаемости мембран по сравнению с первоначальной.

При подборе химических веществ и их композиций учитывались следующие их свойства: смачивающая и эмульгирующая способность; способность вызывать омыление жиров, набухание и пептизацию белков; смываемость с оборудования, хорошая растворимость в воде; способность поддерживать пену; стойкость при хранении; действие на прокладочный материал узлов установки; отсутствие вредного воздействия на мембрану.

В соответствии с вышеизложенным и предварительными исследованиями осадков отложений на ультрафильтрационных мембранах для их обработки были выбраны кислотный и щелочной растворы с добавлением в кислотный раствор ПАВ.

Кислотные моющие растворы химически очень активны. Они взаимодействуют с разными загрязнителями, органическими веществами, осаждают белки и т. д. Однако реакционная способность кислот к разным неорганическим и органическим веществам неодинакова. По степени уменьшению силы взаимодействия кислот с разными веществами их располагают в следующей последовательности: азотная, сульфаминовая, соляная, фосфорная [50].

Для разработки химического способа очистки мембран после ультрафильтрации отработанных солевых растворов были взяты азотная и фосфорная кислоты. Выбор этих кислот был обусловлен тем, что они сравнительно дешевы, доступны и при использовании для очистки мембран их 1...2% - ные растворы не выделяют ядовитые пары, а также то, что воздействие азотной кислоты в процессе набухания белков приводит к увеличению их массы на 70 % [50].

Щелочные моющие растворы активно взаимодействуют с жиром. При этом образуются мыла, которые обладают смачивающими и эмульгирующими свойствами. Активность моющих растворов усиливается с повышением щелочности и температуры. Щелочи оказывают также существенное влияние на процесс набухания и пептизации белков [46].

Для исследований процесса очистки ультрафильтрационных мембран после разделения отработанных солевых растворов были выбраны каустическая сода NaOH и препарат РОМ-САФ-1, разработанный в Государственном научном учреждении Всероссийском научно-исследовательском институте молочной промышленности (ГНУ ВНИМИ).

ПАВ снижают поверхностное натяжение растворов и играют большую роль в образовании эмульсий. Величина снижения поверхностного натяжения зависит от концентрации в моющем растворе ПАВ [50]. При разработке способа очистки ультрафильтрационных мембран в качестве ПАВ использовали раствор синтанола ДС-10.

5.3. Аналитическое исследование растворения осадка отложений на мембране

Химический способ очистки мембран основан на обработке их рабочей поверхности моющими растворами. Взаимодействие химических реагентов моющего раствора с поверхностью мембраны приводит к растворению отложений, образовавшихся на ней в результате разделения ВБЛР, и удалению их вместе с потоком моющего раствора. Изменение средней скорости растворения осадка отложений на мембране подчиняется кинетическому уравнению вида

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = -\alpha \cdot \vartheta, \quad (5.1)$$

где α – коэффициент пропорциональности, ϑ – средняя скорость растворения осадка отложений, $\frac{\%}{c}$, $\vartheta = \frac{d\eta}{d\tau}$, η – степень растворения осадка отложений, %.

Степень растворения осадка отложений определяется по формуле

$$\eta = \frac{m_n - m_k}{m_n} 100, \quad (5.2)$$

где m_n , m_k – масса осадка отложений до и после обработки мембраны моющим раствором, кг.

Решение уравнения (5.1) при условии $\tau = 0$ и $\vartheta = \vartheta_0$, где ϑ_0 – начальная скорость растворения осадка $\vartheta_0 \left(\frac{d\vartheta}{d\tau} \right)_0$, имеет вид:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 \cdot e^{-\alpha \tau} \quad (5.3)$$

Интегрированием выражения (5.3) при условии $\eta_{(0)} = 0$ получаем

$$\eta = \frac{\mathcal{G}_0}{\alpha} \cdot (1 - e^{-\alpha \tau}), \quad (5.4)$$

Выражение (5.4) запишем в следующей форме:

$$\eta = k \cdot (1 - e^{-\alpha \tau}), \quad (5.5)$$

где $k = \frac{\mathcal{G}_0}{\alpha}$.

Основными параметрами, влияющими на степень растворения отложений на мембране, являются концентрация химических веществ в моющем растворе и его температура. Учет влияния этих параметров может осуществляться введением корректирующих коэффициентов в выражение (5.5). Предполагается, что коэффициенты в выражении (5.5) также зависят от концентрации химических веществ в моющем растворе c и его температуры T . В этом случае выражение (5.5) будет иметь вид

$$\eta = k(c, T)[1 - e^{-\alpha(c, T)}], \quad (5.6)$$

При обработке осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах моющими растворами, содержащими несколько компонентов, выражение (5.6) приобретает следующий вид:

$$\eta = \sum_{i=1}^n k_i(c, t) \cdot [1 - e^{-\alpha_i(c, t)}], \quad (5.7)$$

где n – число компонентов в моющем растворе.

Зависимость коэффициентов k и α от концентрации химических веществ в моющем растворе и его температуры в выражении (5.7) может быть представлена в безразмерной форме в следующем виде

$$k = A \left(\frac{c}{c_1} \right)^m \left(\frac{T}{T_1} \right)^n, \quad (5.8)$$

$$\alpha = B \left(\frac{c}{c_1} \right)^d \left(\frac{T}{T_1} \right)^p, \quad (5.9)$$

где c_1 и T_1 – соответственно единичная концентрация химических веществ в моющем растворе ($c = 1\%$) и единичная температура моющего раствора ($T_1 = 1^\circ\text{C}$).

Эмпирические коэффициенты k и α , а также их зависимость от концентрации химических веществ в моющем растворе и его температуры были определены на основе обобщения результатов проведенных исследований.

5.4. Исследование растворения осадка отложений на мембране

Растворение осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах исследовали на вновь созданном экспериментальном стенде, схема которого показана на рис. 5.1. Методика экспериментальных исследований включала две части: подготовку осадка отложений на мембране и растворение осадка отложений.

Для подготовки осадка отложений использовали установку плоскостороннего типа фирмы "Пасилак" (Дания). В качестве фильтрующей перегородки применяли ультрафильтрационные мембраны типа ДДС с площадью фильтрующей поверхности $0,15 \text{ м}^2$. Исследования проводили в секторе моющих и дезинфицирующих средств лаборатории ГНУ ВНИМИ.

Солевой раствор после посола при производстве полуфабрикатов с массовой долей белковых веществ $0,05 \%$, NaCl $11,5 \%$ и температурой $18,5^\circ\text{C}$ обрабатывали на установке "Пасилак" в течение $3,5 \text{ ч}$. После ультрафильтрации загрязненную мембрану высушивали в сушильном шкафу при температуре $30...35^\circ\text{C}$ до постоянной массы. С высушенной мембраны механически счищали осадок отложений, в котором методом Кьельдаля на установке типа Kjel-Foss Automatic 16210 (Дания) определяли общее содержание белковых веществ. В экспериментах содержание белка в высушенном осадке отложений изменялось в диапазоне $0,25...0,3 \%$.

Высушенный осадок отложений развешивали на навески массой по $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, для чего использовали аналитические весы по ГОСТ 24104 с пределом взвешивания $0...200 \text{ г}$ и погрешностью не более $0,00002 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ и весы типа ВЛКТ-160 по ГОСТ 24104 с погрешностью измерения не более 10^{-6} кг .

Образцы осадка отложений закладывали в емкость 2 экспериментального стенда (см. рис. 5.1) и заливали моющим раствором. Для исследования процесса растворения осадка отложений на ультрафильтрационной мембране после разделения солевого раствора использовали моющие растворы на основе азотной HNO_3 и фосфорной H_3PO_3 кислот в диапазоне изменения концентрации $0,25...1 \%$, а для моющего щелочного раствора на основе NaOH и POM-САФ-1 – $0,5...1 \%$.

Обработку осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах осуществляли также с помощью ПАВ (синтанол ДС-10), которое добавляли в моющие растворы на основе кислот. В экспериментах были использованы ПАВ с концентраций 0,1...0,02 %. Эти моющие растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Осадок отложений на ультрафильтрационных мембранах обрабатывали моющими растворами с температурой 40...70 °С продолжительностью $(9,0...72) \cdot 10^2$ с и $Re = 96,6$. Изотермические условия опыта достигались термостатированием емкости за счет рубашки 5 (см. рис. 5.1). Время опыта фиксировали секундомером с погрешностью 0,2 с.

Предварительными исследованиями было определено, что обработку осадка отложений на мембране необходимо проводить последовательно в два этапа. На первом этапе мембрану обрабатывать моющими растворами на основе кислоты, на втором – на основе щелочи. В связи с этим эксперименты были проведены с использованием моющих растворов на основе кислоты, на основе кислоты и ПАВ, а также на основе щелочи.

После воздействия моющим раствором на основе кислоты на осадок отложений полученную эмульсию фильтровали и высушивали на фильтровальной бумаге в сушильном шкафу до получения постоянной массы. По массе осадка отложений до и после обработки его моющим раствором определяли степень растворения осадка отложений по формуле:

$$\eta = \frac{m_n - m_k}{m_n} 100,$$

где m_n , m_k – масса осадка отложений на мембране соответственно до и после обработки моющим раствором, кг.

Растворение осадка отложений мембраны проводили следующим образом. Образцы осадка отложений закладывали в емкость 2 экспериментального стенда (см. рис. 5.1) и в нее заливали определенный моющий раствор на основе кислоты. После обработки кислотным моющим раствором емкость промывали, а осадок отложений высушивали на фильтровальной бумаге, после чего определяли степень его растворения. Далее оставшуюся массу осадка отложений опять закладывали в емкость 2 и обрабатывали моющим раствором на основе щелочи; осадок отложений высушивали и определяли аналогично вышеизложенному степень его растворения. Проведенные экспериментальные исследования

с моющими растворами на основе кислот, кислоты и ПАВ позволили определить концентрацию кислоты и ПАВ, температуру и продолжительность обработки, при которых степень растворения осадка отложений достигала максимального значения.

5.5. Закономерности растворения осадка отложений на мембране

Основными параметрами, влияющими на эффективность растворения осадка отложений на мембране являются концентрация химических веществ в моющем растворе, его температура и продолжительность обработки.

5. 5. 1. Растворение осадка отложений на мембране кислотными моющими растворами

Исследования позволили подобрать требуемые концентрации кислоты и ПАВ, обеспечивающие увеличение растворимости осадка отложений. На рис. 5.2...5.6 показаны зависимости степени растворения осадка отложений на мембранах при разделении ВБЛР от концентрации кислоты, кислоты и ПАВ в моющем растворе и его температуры при постоянной продолжительности его применения.

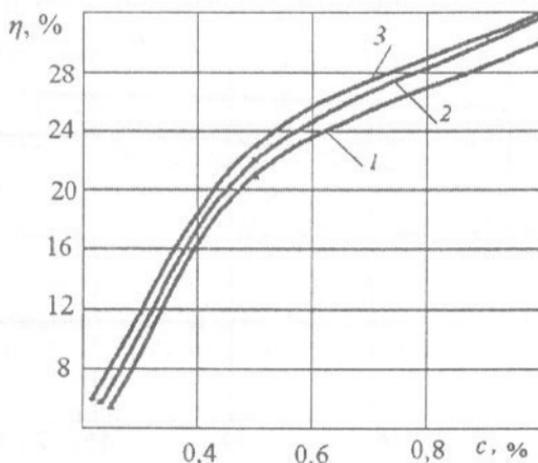


Рис. 5.2. Зависимость степени растворения осадка отложений от концентрации фосфорной кислоты в моющем растворе при $t = 63 \cdot 10^2$ с и разной температуры моющего раствора:
1 — $T = 40$ °C; 2 — $T = 50$ °C; 3 — $T = 60$ °C

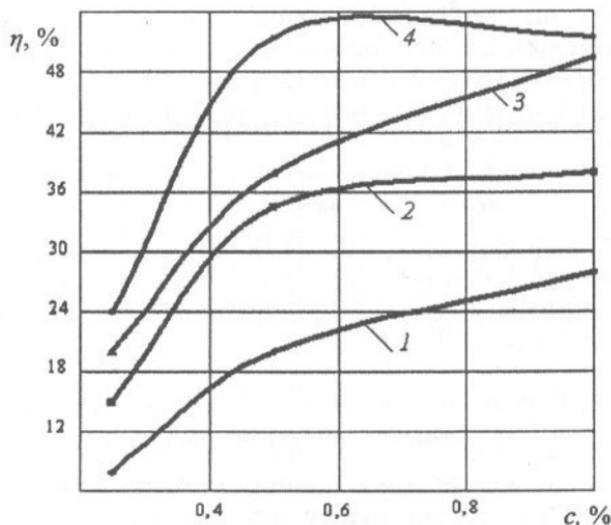


Рис. 5.3. Зависимость степени растворения осадка отложенный на мембране от концентрации HNO_3 и ПАВ в моющем растворе при $\tau = 72 \cdot 10^2$ с:
 1 – HNO_3 ; 2 – $\text{HNO}_3 + 0,01\%$ -ный ПАВ;
 3 – $\text{HNO}_3 + 0,015\%$ -ный ПАВ; 4 – $\text{HNO}_3 + 0,02\%$ -ный ПАВ

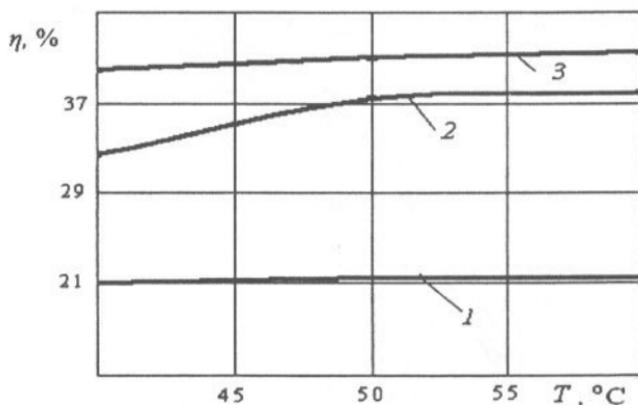


Рис. 5.4. Зависимость степени растворения осадка отложенный на мембранах от температуры моющего раствора на основе H_3PO_4 концентрацией при $\tau = 72 \cdot 10^2$ с:
 1 – $0,5\% + 0,01\%$ -ный ПАВ; 2 – $0,5\% + 0,15\%$ -ный ПАВ;
 3 – $0,5\% + 0,02\%$ -ный ПАВ;

Установлено, что эффективность растворения осадка отложений на мембранах не имеет существенной зависимости от вида используемой в моющем растворе азотной или фосфорной кислоты.

Исследования показали, что увеличение концентрации кислоты приводит к повышению степени растворения осадка отложений также, как, например, увеличение концентрации HNO_3 и H_3PO_4 с 0,25 до 1 % при температуре моющего раствора 50 °С и продолжительности обработки мембран $63 \cdot 10^2$ с степень растворения осадка отложений повышается соответственно с 8 до 28 % и с 7 до 32 %. Обработка осадка отложений мембран моющими растворами на основе HNO_3 или H_3PO_4 и ПАВ также приводит к увеличению степени растворения осадка отложений (см. рис. 5.3).

Добавление в 1% - ный моющий раствор на основе HNO_3 и ПАВ (синтанол ДС-10) в исследованном диапазоне концентраций (0,01...0,02 %) при температуре 50 °С и продолжительности обработки мембран $t = 72 \cdot 10^2$ с приводит к увеличению степени растворения осадка отложений в 1,6...2,5 раза по сравнению с моющим раствором на основе кислоты без ПАВ.

Эксперименты позволили установить, что наибольшее значение степени растворения 50 % осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах достигается при обработке их моющим раствором с 0,5...1%-ной концентрацией азотной или фосфорной кислоты с добавлением ПАВ концентрацией 0,02 %.

На рис. 5.4 и 5.5 видно, что с увеличением температуры моющего раствора на основе азотной или фосфорной кислоты повышается эффективность растворения осадка отложений. В исследованном диапазоне температур, концентрации и продолжительности обработки мембран степень растворения осадка отложений достигала для моющих растворов на основе азотной кислоты 29 %, а на основе фосфорной 32 %.

Установлено, что степень растворения осадка отложений повышается при увеличении температуры моющего раствора и концентрации в нем ПАВ. Изменение температуры 1%-ного моющего раствора азотной кислоты с 40 до 60 °С и концентрации ПАВ с 0,01 до 0,02 % при продолжительности обработки $\tau = 72 \cdot 10^2$ с приводит к растворению осадка отложений на 50 %, а для аналогичного раствора на основе фосфорной кислоты на 51 %.

Зависимость $\eta = f(T)$ для моющих растворов с ПАВ (см. рис. 5.4...5.5) свидетельствуют о существенном увеличении степени растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах по сравнению со степенью растворения осадка отложений

при использовании моющих растворов без ПАВ. Например, увеличение температуры моющего раствора на основе фосфорной кислоты и ПАВ с 40 до 60 °С и продолжительности обработки мембран $72 \cdot 10^5$ с по сравнению с применением моющего раствора на основе только фосфорной кислоты приводит к увеличению степени растворения осадка отложений при концентрации ПАВ 0,01 % в 1,52...1,77 раза, при концентрации 0,015 % в 1,9 раза, при концентрации 0,02 % в 2,32...2,38 раза.

В ходе исследований было установлено, что при увеличении температуры моющего раствора с 50 до 60 °С не наблюдается повышения степени растворения осадка отложений и составляет для моющих растворов с 0,5%-ной концентрацией азотной или фосфорной кислоты и 0,02%-ной концентрации ПАВ соответственно 50 и 51 %.

С повышением температуры моющего раствора возрастает его физико-химическая активность, улучшается массообмен между отложением на мембране и моющим раствором, снижается поверхностное натяжение на границе раздела фаз (моющий раствор – загрязнение), уменьшается кинетическая вязкость, что усиливает турбулентность потока моющего раствора [50].

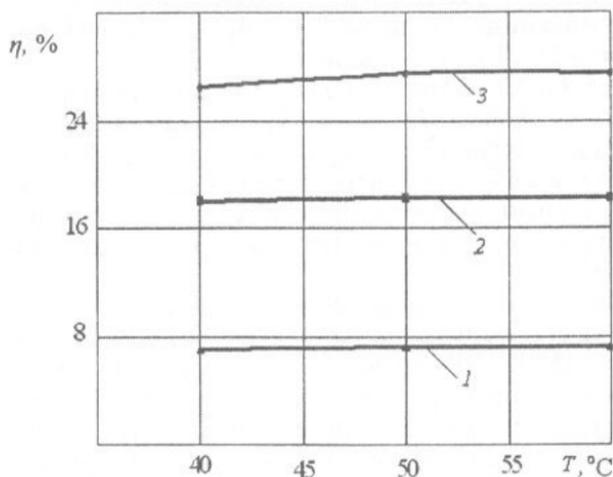


Рис. 5.5. Зависимость степени растворения осадка отложений на мембранах от температуры моющего раствора на основе HNO_3 концентрацией при $t = 72 \cdot 10^2$ с:
1 – 0,25 %; 2 – 0,5 % и 3 – 1 %

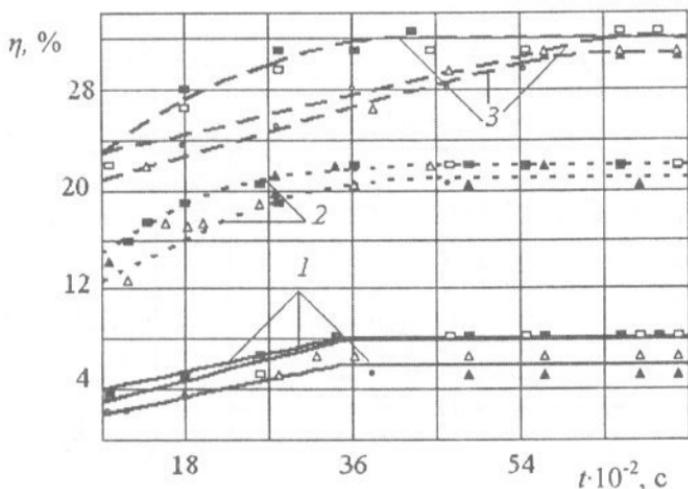


Рис. 5.6. Зависимость степени растворения осадка отложений от продолжительности обработки мембран моющим раствором на основе фосфорной кислоты с концентрацией:

1 — — — — — 0,25 %; 2 — — — — — 0,5 %; 3 — · — · — · — 1 %

при температуре 40 °С (▲, △), 50 °С (●, ○), 60 °С (■, □):

▲, ■, ● — расчет; △, □, ○ — эксперимент

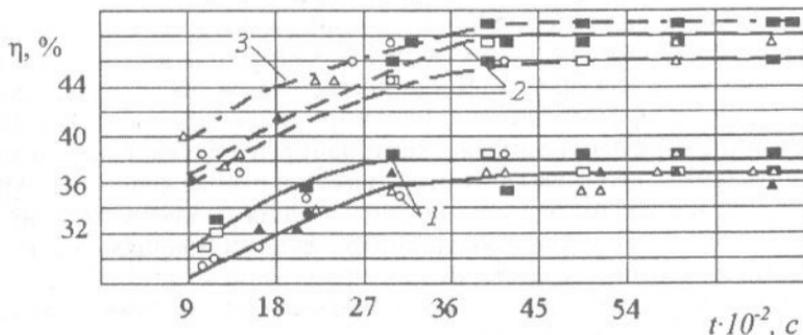


Рис. 5.7. Зависимость степени растворения осадка отложений от продолжительности обработки моющим раствором на основе 1% - ной азотной кислоты с содержанием ПАВ:

1 — — — — — 0,01 %; 2 — — — — — 0,015 %; 3 — · — · — · — 0,02 %

при температуре 40°(▲, △), 50 °С (●, ○), 60 °С (■, □):

▲, ■, ● — расчет; △, □, ○ — эксперимент

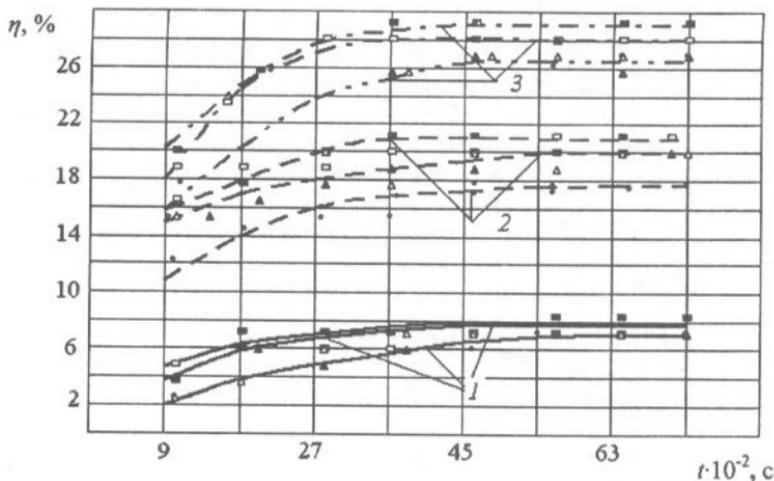


Рис. 5.8. Зависимость степени растворения осадка отложений от продолжительности обработки мембран моющим раствором на основе азотной кислоты с концентрацией:

1 — 0,25 %; 2 — 0,5 %; 3 — 1 %
 при температуре 40 °C (▲, Δ), 50 °C (•, ○), 60 °C (■, □):
 ▲, ■, • — расчет; Δ, □, ○ — эксперимент

Продолжительность обработки — один из основных факторов, определяющих эффективность растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах. Часть исследований была направлена на определение эффективности растворения осадка отложений в зависимости от продолжительности обработки мембран моющими растворами на основе только кислот, а также на основе кислот и ПАВ. Характерные зависимости степени растворения осадка отложений от продолжительности обработки мембран разными моющими растворами показаны на рис. 5.6...5.9.

Экспериментально было установлено, что увеличение продолжительности обработки мембран приводит к увеличению степени растворения осадка отложений до определенного максимального значения. При обработке мембран 0,25, 0,5 и 1%-ными моющими растворами на основе азотной и фосфорной кислоты при температуре 50 °C эти максимальные значения соответствуют продолжительности обработки мембран соответственно $63 \cdot 10^2$, $54 \cdot 10^2$, $45 \cdot 10^2$ с и $36 \cdot 10^2$, $54 \cdot 10^2$ и $63 \cdot 10^2$ с, что, вероятно, связано с избытком химических веществ в моющем растворе.

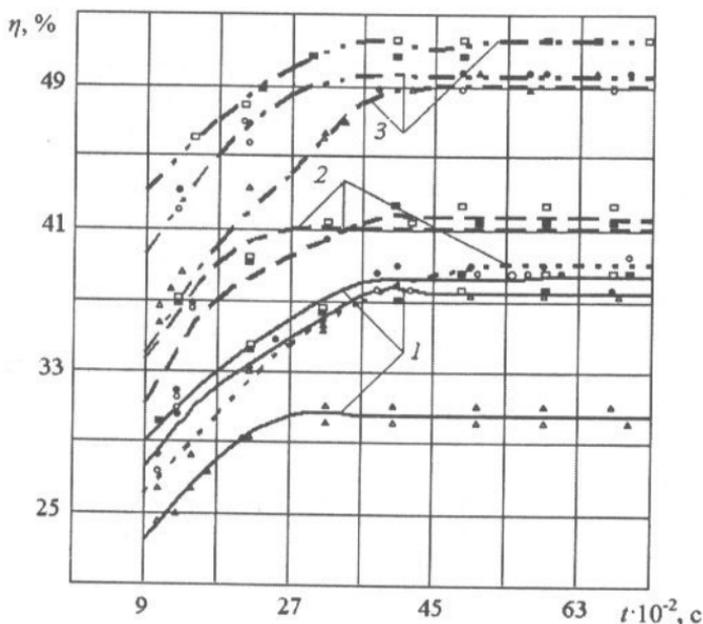


Рис. 5.9. Зависимость степени растворения осадка отложений от продолжительности обработки моющим раствором на основе 1% -ной фосфорной кислоты с содержанием ПАВ:

1 — — — — 0,01 %; 2 — — — — 0,015 %; 3 — ······ — 0,02 %
 при температуре 40 °С (▲, △), 50 °С (•, ○), 60 °С (■, □):
 ▲, ■, • — расчет; △, □, ○ — эксперимент

Применение при температуре 60 °С моющих растворов на основе 1% -ной азотной кислоты и 0,02%-ной концентрацией ПАВ; на основе 0,5% -ной фосфорной кислоты и 0,02%-ной концентрацией ПАВ при увеличении продолжительности обработки мембран свыше $36 \cdot 10^2$ с не повышает степени растворения осадка отложений.

Характерные зависимости скорости растворения осадка отложений на мембранах ($\vartheta = \frac{d\eta}{d\tau}$) приведены на рис. 5.10 и 5.11.

Продолжительность обработки осадка отложений на мембранах зависит от концентрации химических веществ в моющем растворе, увеличение которой приводит к повышению степени растворения осадка отложений и уменьшению необходимой продолжительности воздействия на него (растворения). Если не удавалось растворить

50 % массы осадка отложений при обработке его моющим раствором на основе 0,25%-ной азотной или фосфорной кислоты с добавлением 0,02%-ного ПАВ за определенный период и при заданной температуре, то при обработке мембран моющим раствором на основе 0,5%-ных растворов этих кислот и ПАВ с температурой 50 и 60 °С степень растворения отложений, равная 50 %, достигалась соответственно в течение $36 \cdot 10^2$ и $27 \cdot 10^2$ с.

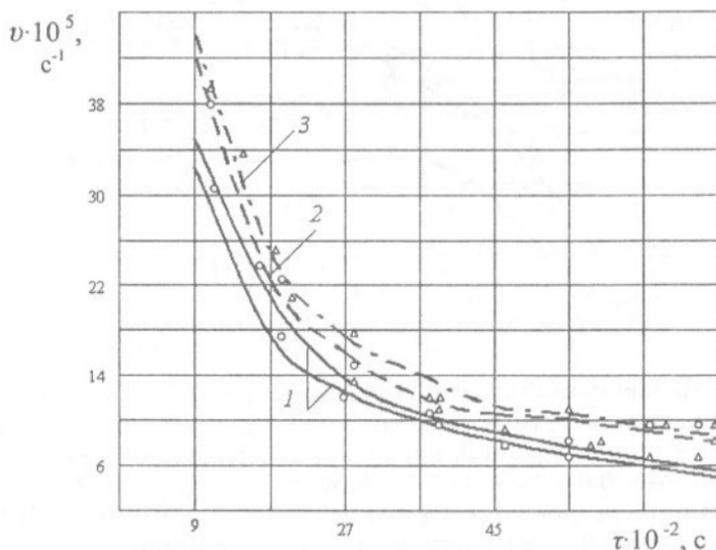


Рис. 5.10. Зависимость скорости растворения осадка отложений от продолжительности обработки мембраны моющим раствором на основе 1%-ной азотной кислоты и концентрацией ПАВ в моющем растворе:
 1 – 0,01 %; 2 – 0,015 %; 3 – 0,02 %

В ходе исследований было установлено, что эффективность растворения осадка отложений на мембране зависит от температуры моющего раствора – чем она выше тем меньше продолжительность обработки мембран. Например, около 40 % осадка отложений остается на мембране после обработки моющим раствором на основе 0,5%-ной фосфорной кислоты с добавлением 0,02%-ной концентрацией ПАВ в течение $63 \cdot 10^3$ с при температуре 40 °С, а при температуре 60 °С та же степень растворения осадка отложений достигает через $18 \cdot 10^2$ с.

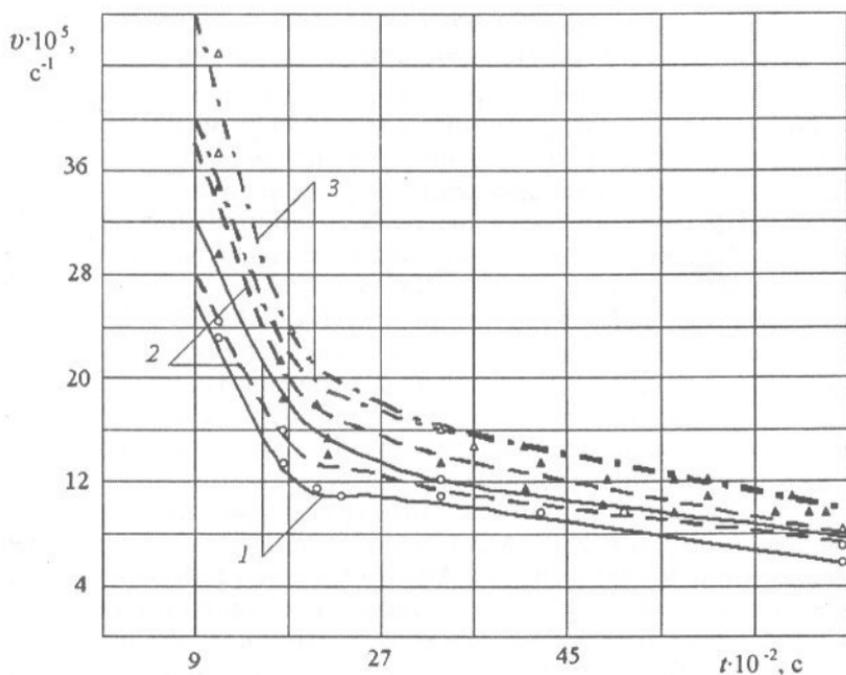


Рис. 5.11. Зависимость скорости растворения осадка отложений от продолжительности обработки мембраны моющим раствором на основе 0,5%-ной фосфорной кислоты и концентрацией ПАВ в моющем растворе:
 1 – 0,01 %; 2 – 0,015 %; 3 – 0,02 %
 при температуре 40 °С (○), 50°С (●), 60°С (Δ)

Экспериментальные исследования показали целесообразность применения моющих растворов на основе азотной и фосфорной кислоты и ПАВ для растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах после разделения отработанных солевых растворов после посола рыбы. Было установлено, что в определенных концентрациях кислот и ПАВ в моющем растворе, его температуре и продолжительности обработки степень растворения осадка отложений составляет 50...51 %, а также то, что эффективность растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах после разделения отработанных солевых растворов не зависит от вида кислоты (азотная или фосфорная), используемой для приготовления моющего раствора.

5.5.2. Растворение осадка отложений на мембране щелочными моющими растворами

Эффективность растворения осадка отложений при санитарной обработке ультрафильтрационных мембран помимо использования моющих растворов на основе кислот и ПАВ определялась также применением моющих растворов на основе щелочей NaOH и РОМ-САФ-1 при их последовательном применении.

Для исследований были приготовлены моющие растворы на основе 0,5% - ной азотной кислоты с добавлением 0,02% - ной ПАВ, а также 0,5% - ной и 1% - ной концентраций NaOH и РОМ-САФ-1.

Результаты экспериментальных исследований эффективности растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах моющими растворами на основе щелочи были получены после обработки моющим раствором 0,5% - ной азотной кислоты и 0,02% - ной концентрации ПАВ.

При изучении влияния концентрации моющих растворов на основе NaOH и РОМ-САФ-1 было установлено, что увеличение концентрации NaOH и РОМ-САФ-1 в моющем растворе приводит к повышению эффективности растворения осадка отложений. Так, для 0,5% - ного и 1% - ного растворов этих щелочей при продолжительности обработки $63 \cdot 10^2$ с и температуре моющего раствора 60 °С составляет соответственно 54 и 61 %, 74 и 86 %.

Анализ экспериментальных данных показал, что при применении щелочи типа РОМ-САФ-1 степень растворения осадка отложений увеличивается по сравнению с моющим раствором на основе NaOH (рис. 5.12).

Эксперименты также показали, что при повышении температуры моющего раствора на основе щелочей степень растворения отложений на мембранах увеличивается. Так, для моющих растворов на основе 0,5% - ных NaOH и РОМ-САФ-1 при температурах 50...70 °С и продолжительности обработки $72 \cdot 10^2$ с степень растворения осадка отложений составила соответственно 53; 54; 57 % и 72; 74; 76 %. Для разных температур моющих растворов было установлено, что наибольшее значение степени растворения отложений достигается обработкой мембран моющим раствором на основе РОМ-САФ-1. Например, после обработки мембран в течение $36 \cdot 10^2$ с моющим раствором на основе 1% - ного РОМ-САФ-1 при температуре 70 °С степень растворения осадка отложений возрастает в 1,52 раза по сравнению с обработкой мембраны моющим раствором на основе NaOH.

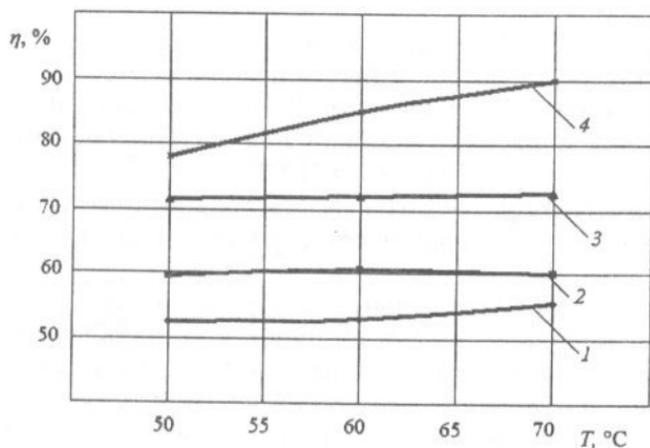


Рис 5.12. Зависимость степени растворения осадка отложений от температуры моющего раствора на основе:
 1 – 0,5% - ного NaOH, 2 – 1% - ного NaOH, 3 – 0,5% - ного POM-CAF -1, 4 – 1% - ного POM-CAF -1 при обработке в течение $\tau = 73 \cdot 10^2$ с

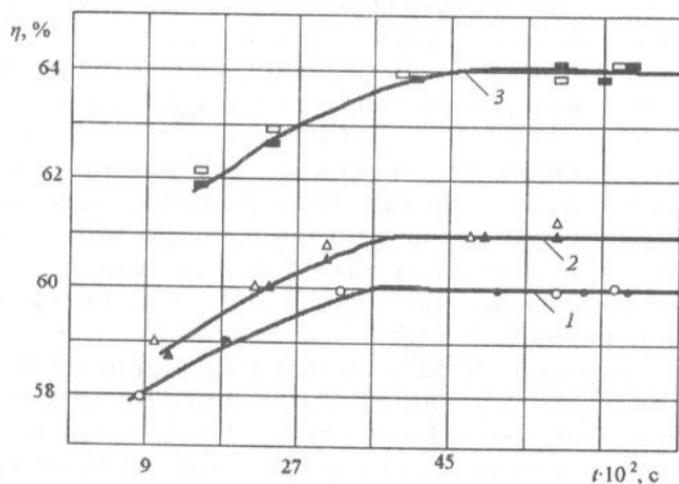


Рис 5.13. Зависимость степени растворения осадка отложений от продолжительности его обработки моющим раствором на основе 1% - ного NaOH при температуре:
 1 – 50 °С, 2 – 60 °С, 3 – 70 °С, (о, Δ, □ – эксперимент, •, ▲, ■ – расчет)

Анализ зависимостей $\eta = f(t)$ и $\vartheta = f(t)$, графики которых показаны на рис. 5.13...5.15, при обработке мембран щелочными моющими растворами показывает, что они носят такой же характер, как и при обработке мембран моющим растворами на основе азотной или фосфорной кислот и ПАВ.

Отметим, что продолжительность обработки осадка отложений на мембранах с увеличением концентрации NaOH и РОМ-САФ-1 уменьшается.

Снижение продолжительности обработки мембран для достижения максимальной степени их очистки установлено также и при увеличении температуры моющего раствора на основе щелочи. Так, степень растворения отложений на 80 %, моющим раствором на основе 1% - ного РОМ-САФ-1 при его температуре 50 °С достигалась через $72 \cdot 10^2$ с, а при температуре 60 °С – через $90 \cdot 10^2$ с.

Экспериментально определили, что применение моющего раствора на основе 1% - ного РОМ-САФ-1 при температуре 70 °С после обработки мембран моющим раствором на основе 0,5% - ной азотной кислоты с добавлением 0,02% - ной концентрации ПАВ при температуре 50 °С приводит практически к полному растворению осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах после разделения отработанных солевых растворов.

Таким образом, изучение влияния концентрации химических веществ в моющих растворах, их температур и продолжительности обработки мембран показало что, эффективность растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах после разделения ВБЛР возрастает с увеличением концентрации химических веществ и температуры моющего раствора. Графики кинетических зависимостей, характеризующие изменение скорости растворения осадка отложений на мембране показаны на рис. 5.16 и 5.17.

Изменение скорости растворения осадка отложений на мембране после баромембранного разделения ВБЛР может быть охарактеризовано коэффициентами k и α из выражения 5.5, учитывающими влияние концентрации химических веществ в моющем растворе и его температуру. Числовые значения этих коэффициентов были определены по методу наименьших квадратов, причем k выбирался по последней точке при $\tau \rightarrow 0$.

Значения A, m, n, B, d, p из выражений (5.8) и (5.9), для определения коэффициентов k и α были рассчитаны на основе аналитических

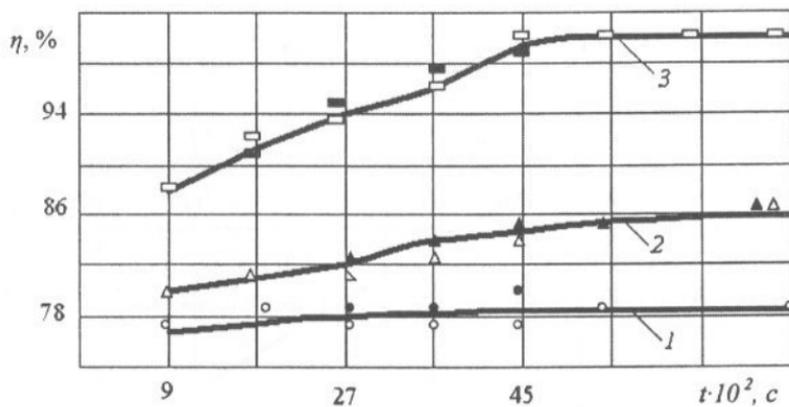


Рис 5.14. Зависимость степени растворения осадка отложений от продолжительности обработки моющим раствором на основе 1% - ного РОМ-САФ - 1 при температуре:
 1 - 50°C, 2 - 60°C, 3 - 70 °C
 (о, Δ , \square - эксперимент, \bullet , \blacktriangle , \blacksquare - расчет)

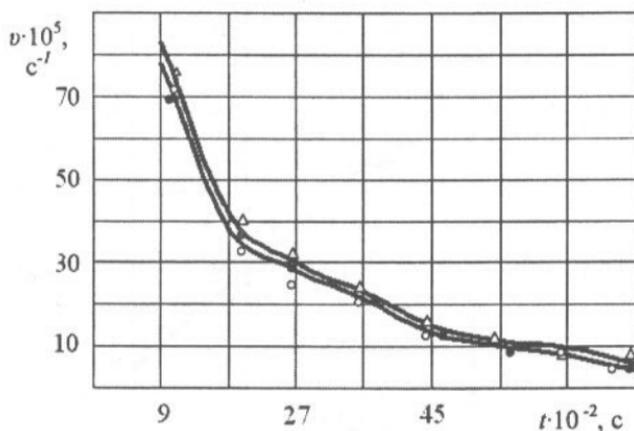


Рис 5.15. Зависимость скорости растворения осадка отложений от продолжительности обработки мембраны моющим раствором на основе 0,5% - ного РОМ-САФ-1 при температуре:
 о - 50 °C, \bullet - 60 °C, Δ - 70 °C

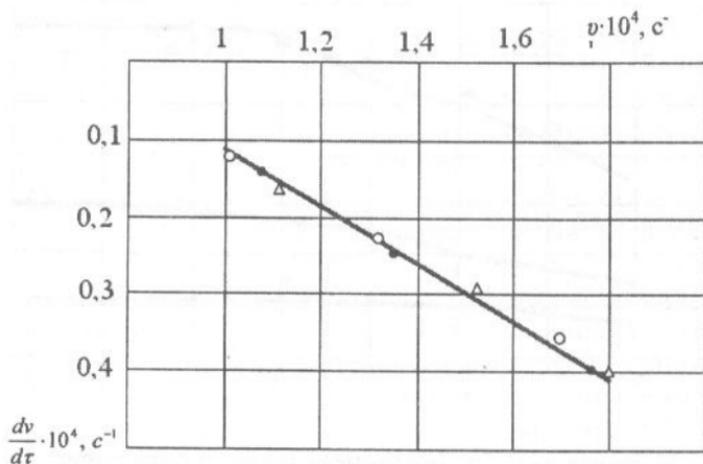


Рис. 5.16. Кинетические зависимости скорости растворения осадка отложений на мембране при обработке его моющим раствором на основе 0,5% - ного РОМ-САΦ-1 при температуре: о – 50 °С, • – 60 °С, Δ – 70 °С

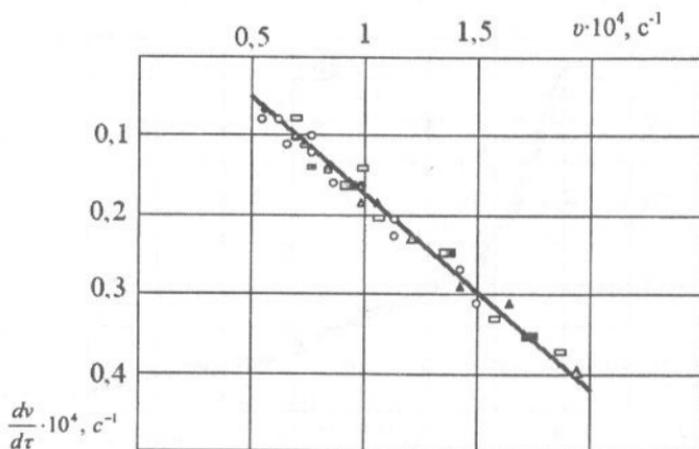


Рис. 5.17. Кинетические зависимости скорости растворения осадка отложений на мембране при обработке моющим раствором на основе 1%-ной HNO_3 с добавлением ПАВ 0,01...0,02 % при температуре 40...60 °С

и экспериментальных исследований растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах с использованием ЭВМ методом наименьших квадратов с выравниванием [52, 107]. Их значения приведены в табл. 5.2

Графики зависимости коэффициентов k и α от температуры для моющих растворов на основе азотной и фосфорной кислоты и РОМ-САФ – 1 показаны на рис. 5.18...5.20.

Эмпирические коэффициенты A , m , n , B , d , p из выражений (5.8) и (5.9) были определены для моющих растворов на основе 0,25...1% - ной азотной или фосфорной кислоты с добавлением 0,01...0,02% - ной концентрации ПАВ при температуре 40...60 °С, а также 0,5...1% - ной щелочи при температуре 50...70 °С (см. табл. 5.2).

Расхождения между экспериментально определенными значениями коэффициентов k и α и их значениями, рассчитанными по формулам (5.8) и (5.9) не превысили 10 %.

Таблица 5.2

Расчетные значения эмпирических коэффициентов для моющих растворов с разным составом химических веществ

Основа моющего раствора	Коэффициенты					
	A	m	n	$B \cdot 10^3$	d	p
Фосфорная кислота	14,93	1,12	0,23	5,65	0,14	-0,36
Азотная кислота	8,3	0,03	0,33	0,44	0,37	0,3
0,25% -ная азотная кислота + ПАВ	79,82	0,71	0,4	8,19	0,08	-0,38
0,5% -ная азотная кислота + ПАВ	206,59	0,53	0,15	0,5	0,09	0,37
1% -ная азотная кислота + ПАВ	111,44	0,36	0,15	0,57	0,06	0,3
0,25% -ная фосфорная кислота + ПАВ	127,6	0,7	0,31	1,31	0,02	0,18
0,5% -ная фосфорная кислота + ПАВ	132	0,48	0,22	0,69	0,11	0,29
1% -ная фосфорная кислота + ПАВ	76,76	0,29	0,19	0,32	0,04	0,44
1% -ный NaOH	27,07	0,17	0,2	0,75	-0,03	-0,39
1% -ный РОМ-САФ-1	15,38	0,25	0,43	0,24	0,03	0,43

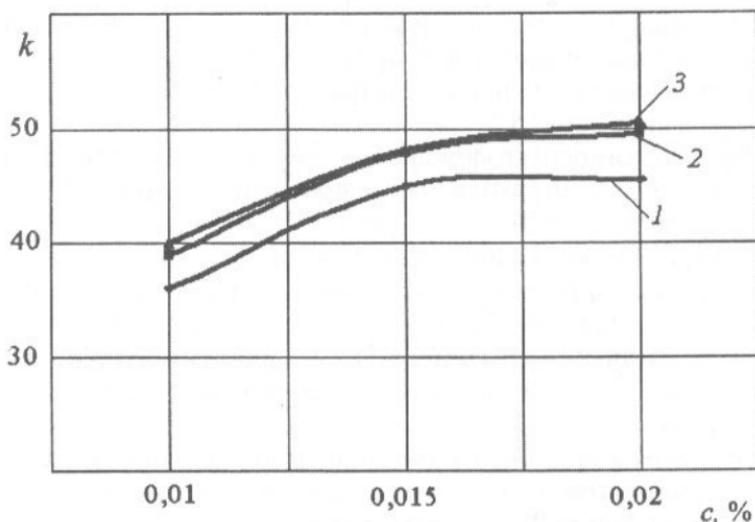


Рис. 5.18. Зависимость коэффициента k от концентрации ПАВ в моющем растворе на основе 1% - ной азотной кислоты при температуре: 1 – 40 °C; 2 – 50 °C; 3 – 60 °C

5.6. Закономерности регенерации ультрафильтрационных мембран.

Под регенерацией ультрафильтрационных мембран понимается восстановление их первоначальных свойств по проницаемости и селективности [35]. Были проведены исследования по изучению восстановления первоначальной проницаемости мембран при разделении ВБЛР.

Исследования проводились в кулинарном и копильном цехах Московского рыбокомбината, корпусе экспериментальных технологий ФГУП ВНИРО, в жировых цехах Коровинского и Мурманского рыбокомбинатов. Для разработки технологических режимов и определения закономерностей регенерации мембран использовались ультрафильтрационные установки: трубчатого типа, укомплектованные мембранными блоками типа БТУ 0,5/2 марки Ф-1 с фильтрующей поверхностью 2,5 м², опытно-промышленная установка А1-ИУС плоскорамного типа с площадью фильтрующей поверхности 6,9 м² и опытно-промышленные установки с металлокерамическими мембранами при давлении моющего раствора 0,15...0,35 МПа.

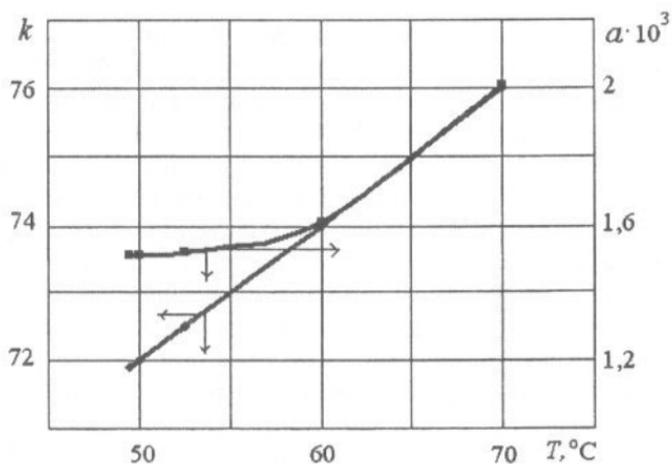


Рис. 5.19. Зависимость коэффициентов k и α от температуры моющего раствора на основе 0,5% - ного РОМ-САФ - 1

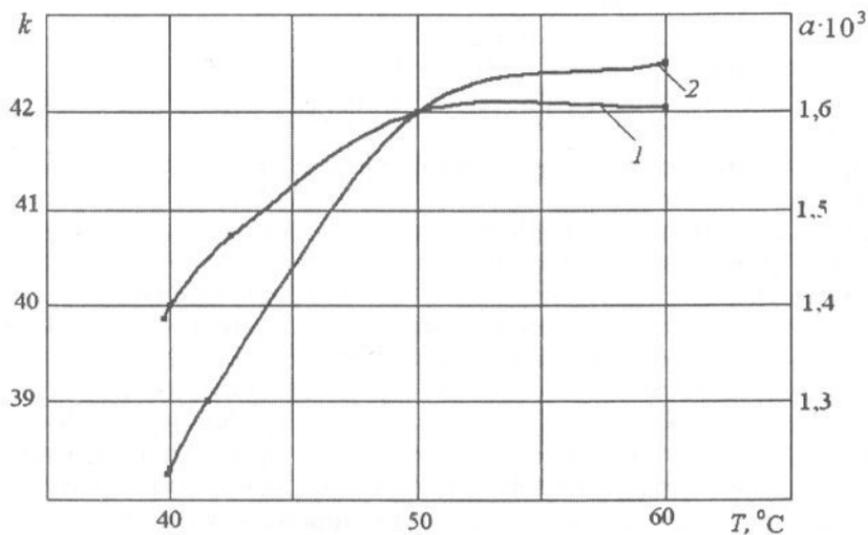


Рис. 5.20. Зависимость коэффициентов k и α от температуры моющего раствора на основе фосфорной кислоты концентрацией:
 1 – 0,5% -ной с добавлением 0,015 % ПАВ и
 2 – 1% -ной с добавлением 0,015 % ПАВ

Продолжительность и последовательность обработки ультрафильтрационных мембран моющими растворами выбиралась по результатам экспериментального исследования растворения осадка отложений на мембране.

Методика исследования закономерностей регенерации ультрафильтрационных мембран на примере отработанных солевых растворов содержала последовательно выполняемые следующие операции:

1. Промывка установки водой для удаления дезинфицирующего раствора после расконсервации ультрафильтрационных мембран.

2. Ультрафильтрация отработанных солевых растворов при давлении 0,35 МПа в течение $(19,8...21,6 \text{ с}) \cdot 10^2$.

3. Промывка установки водой для удаления остатков разделяемого ВБЛР.

4. Обработка ультрафильтрационных мембран кислотным моющим раствором при давлении 0,3...0,35 МПа.

5. Промывка установки водой для удаления моющего раствора на основе азотной или фосфорной кислоты.

6. Обработка ультрафильтрационных мембран щелочным моющим раствором при давлении 0,3...0,35 МПа.

После каждой из этих операций определялась проницаемость мембран по методике описанной в [35].

Продолжительность промывки установки водой выбиралась из следующих условий:

при удалении остатков дезинфицирующего раствора – до исчезновения запаха хлора;

при удалении остатков ВБЛР – до определения визуально выхода чистой воды из концентратной линии установки;

при удалении остатков кислотного или щелочного моющих растворов – по реакции фенолфталеина или индикаторной бумаге для промывной воды на нейтральную среду.

В качестве примера рассмотрим восстановление водопроницаемости расконсервированных трубчатых ультрафильтрационных мембран после их обработки моющими растворами при давлении 0,35 МПа. Трубчатые ультрафильтрационные мембраны обрабатывали моющими растворами после разделения на них отработанных ВБЛР в течение 6 ч. Было определено, что проницаемость трубчатых ультрафильтрационных мембран после 6 ч работы при давлении $0,3 \cdot \text{МПа}$ составляет не более 30 % от ее первоначального значения.

После промывки мембран водой температурой $45...50 \text{ }^\circ\text{C}$ (по рекомендациям ГНУ ВНИМИ) в течение $9 \cdot 10^2 \text{ с}$ для удале-

ния остатков ВБЛР их водопроницаемость восстанавливается до $17,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Обработка мембран моющим раствором на основе 0,5%-ной азотной кислоты и 0,02% - ного ПАВ при температуре 50°C в течение $45 \cdot 10^2 \text{ с}$ с последующим ополаскиванием водой при давлении 0,2 МПа от остатков кислотного моющего раствора приводила к восстановлению водопроницаемости мембран до $20,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$. Затем мембраны обрабатывали моющим раствором на основе РОМ-САФ-1 в течение $54 \cdot 10^2 \text{ с}$. Для удаления от остатков щелочного моющего раствора мембраны промывали при давлении 0,2 МПа. Их водопроницаемость после обработки моющим раствором и промывания водой составила $31,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$. При производственной проверки отмечалось увеличение производительности трубчатых ультрафильтрационных мембран после перерыва в работе в течение нескольких часов (около 8 ч) после регенерации мембран, что объясняется, по-видимому, их структурно-механическими свойствами [95, 102]. В этом примере водопроницаемость трубчатых ультрафильтрационных мембран после перерыва в работе (около 8 часов) увеличилась с $31,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ до $34 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Результаты исследований восстановления водопроницаемости трубчатых ультрафильтрационных мембран, загрязненных при баромембранном разделении ВБЛР, после их обработки моющими растворами при давлении 0,3...0,35 МПа приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Зависимость восстановления водопроницаемости мембран от давления моющих растворов

Давление ΔP , МПа	Водопроницаемость мембран, $G \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$		
	после промывки водой	после обработки кислотным моющим раствором	после обработки щелочным моющим раствором
0,035	17,8	20,3	31,06
0,15	21,8	24	42,78
0,25	22	26	50,4
0,35	23,1	27,7	52,6

При исследованиях было определено, что с увеличением давления моющего раствора водопроницаемость трубчатых ультрафильтрационных мембран повышается. Например, повышение давления моющего раствора с 0,03 до 0,3 МПа увеличивает водопроницаемость мембран в 1,7 раза. Повышение давления моющего раствора с 0,25 до 0,35 МПа не дает существенного увеличения водопроницаемости мембран.

Изменение водопроницаемости трубчатых ультрафильтрационных мембран в зависимости от продолжительности их обработки моющим раствором на основе азотной кислоты и РОМ-САФ-1 показано на рис. 5.21.

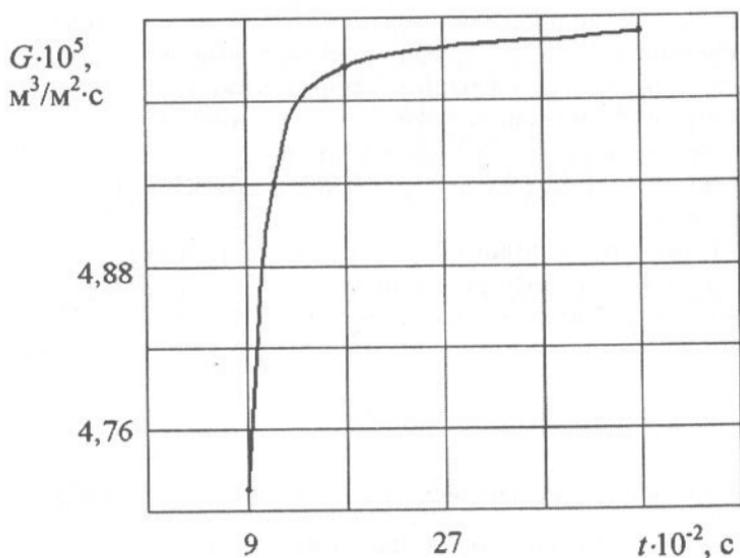


Рис. 5.21. Зависимость восстановления водопроницаемости трубчатых ультрафильтрационных мембран от продолжительности их обработки моющими растворами при давлении 0,25 МПа

При исследовании повышения водопроницаемости мембран от продолжительности их обработки было определено, что увеличение продолжительности обработки моющими растворами приводит к повышению водопроницаемости мембран. Наибольшее увеличение водопроницаемости мембран происходило в течение $18 \cdot 10^2$ с.

Последующее увеличение продолжительности обработки мембран приводит к незначительному росту их водопроницаемости.

На рис. 5.21 видно, что после обработки мембран моющими растворами в течение $18 \cdot 10^2$ с их проницаемость восстанавливается до $50,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, а после обработки в течение $45 \cdot 10^2$ с – до $50,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$. Следовательно, обработку моющими растворами ультрафильтров при разделении отработанных солевых растворов необходимо проводить в течение $18 \cdot 10^2$ с. Эта продолжительность обработки мембран значительно меньше чем продолжительность растворения осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах, определенная в подразд. 5.5, что, вероятно, обусловлено разными гидродинамическими условиями в установке трубчатого типа и экспериментальном стенде.

Таким образом, можем констатировать, что в результате проведенных исследований были научно обоснованы и экспериментально определены основные закономерности растворения осадка отложений на мембранах после разделения на них ВБЛР, показано влияние температуры и концентрации химических веществ в моющем растворе на степень растворения осадка отложений на мембранах, а также разработана технология санитарной обработки мембран после разделения ВБЛР.

Г Л А В А 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ БАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВБЛР

Исследования и эксперименты, рассмотренные в гл. 2...5, создали основу для обоснования технологических параметров и режимов и разработки технологии баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий, которая включает в себя следующее: технологию баромембранного разделения в целях очистки ВБЛР; технологию баромембранного разделения в целях концентрирования сухих веществ ВБЛР и технологию санитарной обработки оборудования предназначенного для баромембранного разделения ВБЛР.

Технология баромембранного разделения в целях очистки разработана для ВБЛР с массовой долей белка до 0,5 % и образующихся при технологических операциях размораживания, разделки, мойки, посола, отмокания соленой рыбы и др. Технологию баромембранного разделения в целях концентрирования сухих веществ разработана для ВБЛР, образующихся после бланширования и варки рыбного сырья при производстве консервов и кормовой муки.

6.1. Технология баромембранной очистки ВБЛР

Потребление и сброс воды в канализацию после технологических операций, выполняемых при переработке рыбы на рыбоперерабатывающих предприятиях, осуществляется по схеме, приведенной на рис. 6.1. Наибольший интерес для практического использования представляют отработанные солевые растворы, используемые при посоле рыбы. Эти же растворы представляют и наибольшую сложность для баромембранного разделения в целях их очистки.

Для очистки ВБЛР разработана технологическая схема потребления, воды, ее очистки и очистки отработанных солевых растворов, приведенная на рис. 6.2. Она отличается от существующей схемы использованием двустадийного разделения ВБЛР: на первой стадии

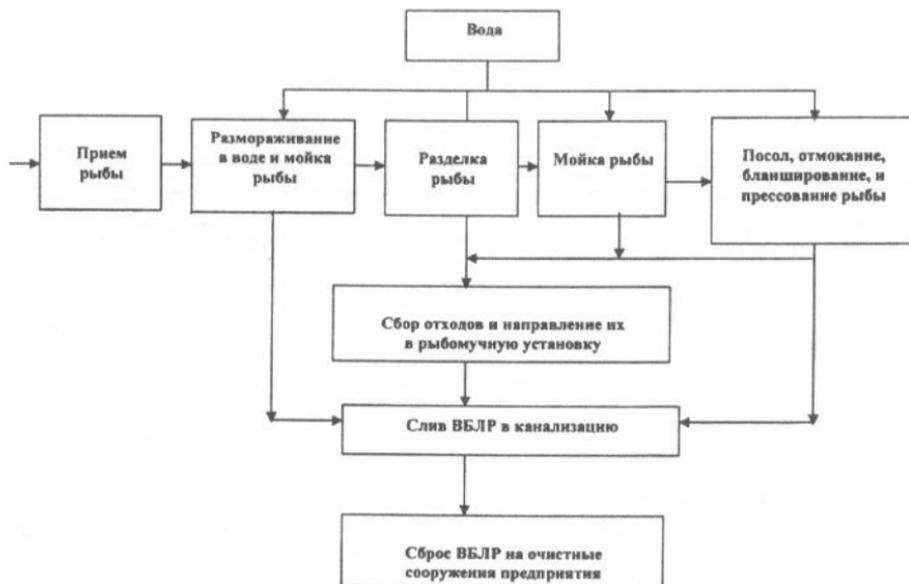


Рис.6.1. Схема использования воды на рыбоперерабатывающих предприятиях страны

ВБЛР предварительно очищают на фильтрах (на этой стадии от ВБЛР отделяют крупные взвешенные вещества и белково-жировые взвеси, которые направляют либо в рыбомучную установку, либо в сборник для кормовых продуктов); на второй стадии проводят локальное пооперационное баромембранное разделение в целях очистки ВБЛР с получением после разделения (ультрафильтрации) белкового концентрата и пермеата. Пермеат, полученный в результате очистки отработанной при технологических операциях воды, представляет собой очищенную воду, а полученный в результате очистки отработанных солевых растворов – очищенный по микробиологическим и физико-химическим показателям солевой раствор.

Пермеат, полученный после очистки солевого раствора при добавлении в него NaCl до требуемой плотности повторно используют для посола рыбного сырья. Микробиологический состав ВБЛР после баромембранной очистки соответствует нормативным требованиям. Числовые значения по микробиологическому составу ВБЛР

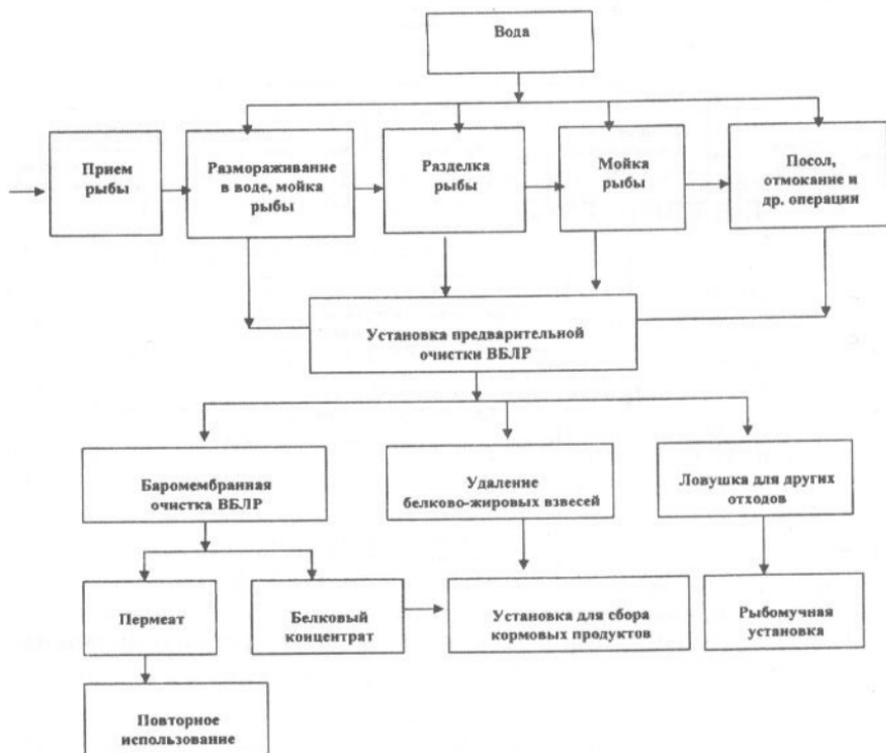


Рис.6.2. Технологическая схема баромембранной очистки ВБЛР

после их баромембранной очистке были представлены в табл. 2.3. Технологические режимы баромембранной очистки ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий на установке, укомплектованной трубчатыми ультрафильтрами типа БТУ 0,5/2 марки Ф-1 приведена в табл.6.1.

На основе проведенных исследований баромембранной очистки ВБЛР был разработан способ восстановления отработанных солевых растворов, новизна и оригинальность которого подтверждена авторским свидетельством № 1223879. Технология, построенная на основе описанных в этой книге способов и методов баромембранного разделения ВБЛР в целях их очистки, реализована в разработанных технологических инструкциях и была испытана на Московском, Корвинском и Керченском рыбокомбинатах.

**Технологические режимы баромембранной очистки ВБЛР
при температуре 8...12 °С**

Технологическая операция	Давление на входе в аппарат, МПа	Скорость потока, м/с
<i>Отработанная вода после технологических операций</i>		
Предварительная очистка на фильтрах	–	–
Баромембранная очистка	0,25...0,3	3,5
<i>Отработанные солевые растворы</i>		
Предварительная очистка на фильтрах	–	–
Баромембранная очистка	0,25...0,4	3,5...4,5

6.2. Технология баромембранного концентрирования ВБЛР

Технология баромембранного концентрирования ВБЛР предназначена для получения белково-липидного концентрата из рыбного бульона, образующегося при производстве кормовой рыбной муки прессово-сушильным или центрифужно-сушильным способами. Данная технология реализована в разработанной технологической инструкции. Новизна и оригинальность разработанного способа концентрирования ВБЛР защищена патентом РФ на изобретение № 2232522. Технологическая схема получения белково-липидного концентрата с применением баромембранного разделения показана на рис. 6.3.

Обработку подпрессового рыбного бульона проводят сразу после его отделения от жома. Исходный бульон перед баромембранным концентрированием должен по органолептическим показателям соответствовать свежеполученному продукту. В случае остановки технологической линии по производству кормовой рыбной муки бульон допускается выдерживать в обогреваемом паром бункере-накопителе или других теплообменных аппаратах емкостного типа с теплообменной рубашкой. Температура бульона должна быть не ниже 55 °С, а продолжительность его выдерживания не превышать 4 ч.

Белковые взвеси из бульона, вышедшего из-под пресса или из накопительных емкостей, отделяют на горизонтальной осадительной центрифуге или на фильтрах. Отделенные белковые взвеси

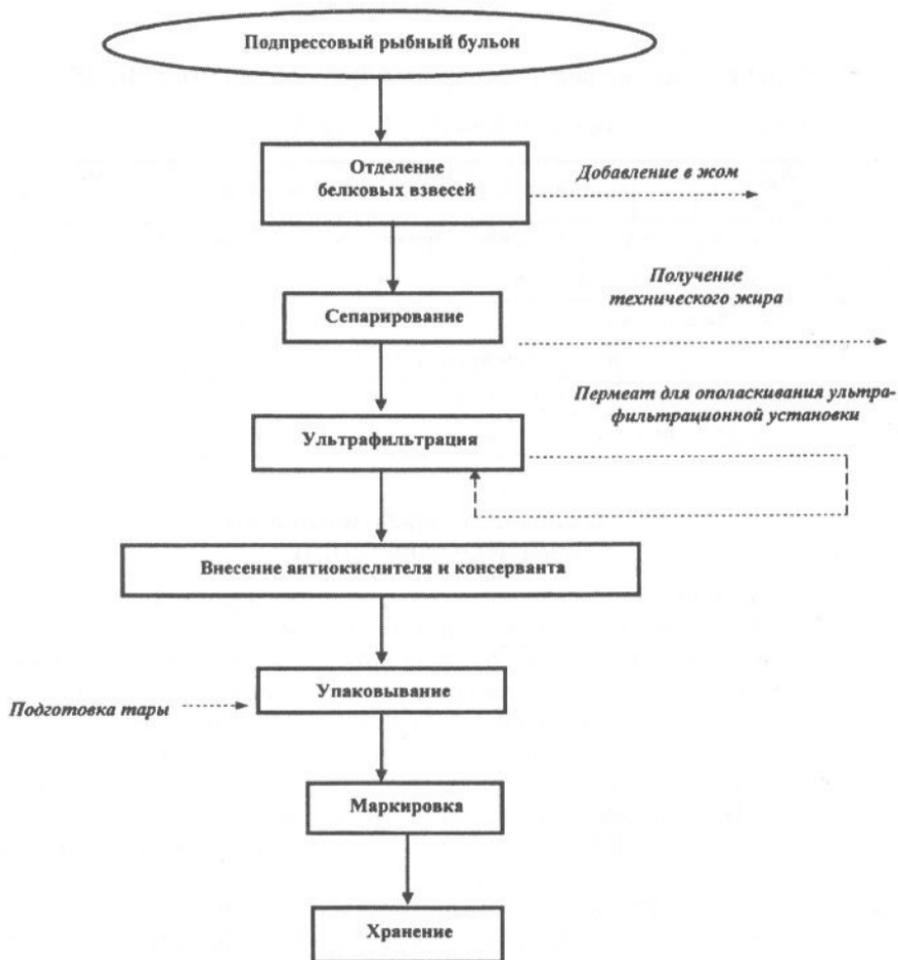


Рис. 6.3. Технологическая схема производства белково - липидного концентрата из подпрессового рыбного бульона

добавляют в жом при производстве кормовой рыбной муки, а бульон перекачивают в промежуточную емкость с подогревом.

После подогрева бульона до температуры 90...95 °С его сепарируют. Для увеличения выхода жира в бульон добавляют воду температурой 90...95 °С в количестве 10...15 % массы сепарируемого

бульона. Объем добавляемой воды необходимо регулировать так, чтобы потери жиромассы с отходящими водами составляли не более 1 %.

Жир собирают в накопительные емкости для дальнейшей обработки. Обезжиренный рыбный бульон с температурой 50 °С не менее, насосом подают в ультрафильтрационную установку, оборудованную металлокерамическими мембранами марки Trumem™ с порами диаметром не более 0,05 мкм. Рабочее давление ВБЛР при ультрафильтрации должно составлять не более 0,5 МПа. Температуру бульона при баромембранном концентрировании необходимо поддерживать постоянной.

Процесс концентрирования считается законченным, если массовая доля сухих веществ в концентрате 30...35 %. Для снижения окислительных реакций в концентрате его перемешивают и добавляют антиокислитель (ионол) в количестве 0,05...0,1 % массы концентрата.

Полученный продукт упаковывают в полиэтиленовые многооборотные бочки предельной вместимостью 50 л. Упакованный концентрат хранят в хорошо проветриваемом сухом помещении при температуре около 0 °С. Срок хранения концентрата, стабилизированного антиокислителем в законсервированном виде, составляет не более 3 мес. при температуре 0 °С.

Пермеат, полученный при баромембранном разделении ВБЛР, собирают в емкость и используют для промывания баромембранного оборудования перед его санитарной обработкой.

6.3. Технология санитарной обработки баромембранного оборудования

Технология санитарной обработки баромембранного оборудования представляет собой совокупность последовательно выполняемых операций, направленных на регенерацию мембран. Технология санитарной обработки разработана для мембранного оборудования предназначенного для разделения отработанных солевых растворов и для подпрессовых рыбных бульонов. Технологическая схема санитарной обработки баромембранного оборудования, предназначенного для разделения в целях очистки отработанных солевых растворов, показана на рис. 6.4.

Основным компонентом моющих растворов является вода, которая должна соответствовать ГОСТ Р 51232 - 98 на питьевую воду. Для умягчения воды применяют трилон Б (при использовании водопроводной воды с повышенным содержанием солей кальция и магния), комплексообразователь для растворенного железа – ок-

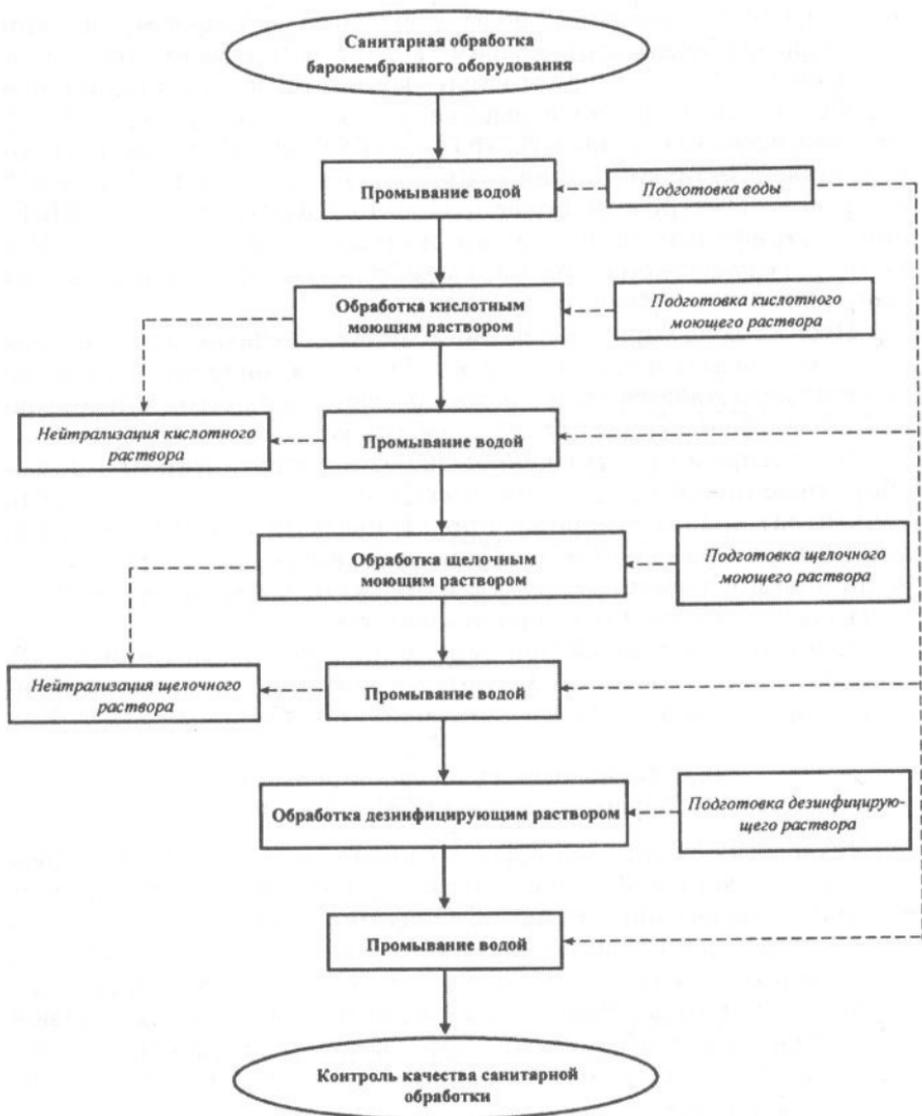


Рис. 6.4. Технологическая схема санитарной обработки баромембранного оборудования после очистки отработанных солевых растворов

сизтиладендифосфоновая (ОЭДФ) кислота концентрацией 0,01 %, а также возможно использование водоподготовительных установок.

В основе этой технологии лежит разработанный автором способ регенерации ультрафильтрационных мембран, который предусматривает следующие последовательно выполняемые основные операции.

1. После окончания работы баромембранного оборудования его промывают водой температурой 40...45 °С для удаления остатков разделяемого раствора при давлении 0,2 МПа в течение $(0,9...1,8) \cdot 10^3$ с, и скорости потока 3,5 м/с. Расход вода на промывку составляет 0,06 м³/м².

2. Баромембранное оборудование обрабатывают моющим раствором на основе 0,4...0,5% - ной азотной кислоты с добавлением 0,02...0,025% - ого раствора синтанола ДС-10 с температурой 50 °С. Продолжительность обработки баромембранного оборудования моющим раствором не должна превышать $1,8 \cdot 10^3$ с при давлении 0,25 МПа и скорости потока моющего раствора 3,5 м/с. Расход кислотного моющего раствора на обработку мембран составляет 0,04 м³/м².

3. Для удаления кислотного моющего раствора мембраны баромембранного оборудования промывают водой температурой 40...45 °С при давлении 0,2 МПа в течение $(0,9...1,8) \cdot 10^3$ с и скорости потока воды 3,5 м/с. Расход воды на промывку мембран составляет 0,06 м³/м².

4. После удаления остатков моющего раствора на основе кислоты и промывания водой мембраны обрабатывают щелочным моющим раствором на основе 1% - ного РОМ-САФ-1 температурой 60...65 °С. Продолжительность обработки щелочным моющим раствором на основе 1% - ного раствора РОМ-САФ-1 составляет $1,8 \cdot 10^3$ с при давлении 0,25 МПа и скорости потока раствора 3,5 м/с. Расход моющего раствора на основе 1% - ного РОМ-САФ-1 при обработке мембран равен 0,04 м³/м².

5. Для удаления щелочного моющего раствора мембраны баромембранного оборудования промывают водой с температурой 40...45 °С при давлении 0,2 МПа в течение $(0,9...1,8) \cdot 10^3$ с. Скорость потока воды при промывании составляет 3,5 м/с, а ее расход 0,06 м³/м².

Технологические режимы санитарной обработки трубчатых ультрафильтров с площадью фильтрующей поверхности 2,5 м² после ультрафильтрации солевых растворов в течение $36 \cdot 10^3$ с приведены в табл.6.2.

**Технологические режимы санитарной обработки
трубчатых ультрафильтров**

Технологическая операция	Температура, °С	Давление, МПа	Скорость потока, м/с	Продолжительность обработки, с	Расход раствора, м ³ /м ²
1. Промывание водой для удаления остатков ВБЛР	45...50	0,2	3,5	900	0,06
2. Обработка 0,5% - ным раствором азотной кислоты с добавлением ПАВ (синтанола ДС-10)	50	0,25	3,5	1800	0,04
3 Промывание водой для удаления остатков кислотного моющего раствора	45...50	0,2	3,5	900	0,06
4. Обработка 1% - ным моющим раствором РОМ-САФ-1	70	0,25	3,5	1800	0,04
5. Промывание водой для удаления остатков щелочного моющего раствора	45-50	0,2	3,5	900	0,06
6. Обработка дезинфицирующим 0,003% - ным раствором дихлоризоцианурат натрия	18	0,2	3,5	900	0,04
7. Промывание водой для удаления дезинфицирующего раствора	18	0,2	3,5	900	0,06

Для поддержания санитарно-гигиенических условий в баромембранном оборудовании его необходимо ежедневно после мойки дезинфицировать. В качестве дезинфектанта рекомендуются 0,003...0,005% - ный раствор дихлоцианурата натрия или 0,02...0,03% - ные растворы гипохлорита натрия не влияющие на свойства мембран в отличие от растворов хлорной извести, соединения кальция в котором способны осажаться на мембранах.

Обработку мембран баромембранного оборудования дезинфицирующими растворами осуществляют при температуре 20...25 °С в течение 10...15 мин при давлении 0,2...0,25 МПа. При длительном простое баромембранного оборудования его рекомендуется заполнять раствором дезинфектанта.

Способ регенерации ультрафильтрационных мембран после разделения отработанных ВБЛР был реализован в разработанных технологических инструкциях и испытан на Московском рыбокомбинате. В результате проведенных испытаний разработанного способа регенерации ультрафильтрационных мембран их проницаемость восстанавливается до 90...92 %.

Технологическая схема санитарной обработки баромембранного оборудования после концентрирования подпрессовых рыбных бульонов приведена на рис. 6.5.

Обработку моющим раствором ультрафильтрационной установки типа А1-ИУС, укомплектованной мембранами УПМ - П - 450, после концентрирования подпрессовых рыбных бульонов, осуществляют в два этапа.

Первый этап предусматривает использование пермеата, на основе которого, готовят моющий раствор с применением гидроокиси натрия и ПАВ.

На втором этапе применяют моющий раствор на основе РОМ-САФ-1 или гидроокиси натрия с добавлением ПАВ (синтанол ДС-10). Моющий раствор для второго этапа готовят на основе подготовленной смягченной воды.

Технологические параметры санитарной обработки баромембранного оборудования должны быть следующими: температура моющего раствора 55...60 °С и рабочее давление его потока (0,35±0,5) МПа; продолжительность первого этапа санитарной обработки 15...20 мин, второго – 50...60 мин; после обработки мембран моющим раствором промывка установки водой в течение 15...20 мин; обработка дезинфицирующим раствором в течение 15...20 мин.

Таблица 6.3

Состав моющего и дезинфицирующего растворов для очистки мембран после концентрирования подпрессовых рыбных бульонов

Наименование вещества	Концентрация, %	pH	Расход на одну мойку, м ³
<i>Первый этап санитарной обработки</i>			
Гидроокись натрия ПАВ (синтанол ДС-10)	0,5	12...12,5	4
	0,015-0,020		
<i>Второй этап санитарной обработки</i>			
РОМ-САФ-1	0,5...1	12...12,5	1,5...2
Гидроокись натрия ПАВ (синтанол ДС-10)	0,5...1	12...12,5	1,5...2
	0,015...0,02		
<i>Дезинфекция</i>			
Гипохлорид натрия (марка А)	0,02...0,03	6,9...7	1,0...1,5
Дихлоризоцианурат натрия	0,005...0,1	6,3...6,5	1,0...1,5

Контроль качества санитарной обработки баромембранного оборудования после разделения подпрессовых рыбных бульонов осуществляют в соответствии с действующими нормами по контролю качества санитарной обработки технологического оборудования, установленного на рыбоперерабатывающих предприятиях

6.4. Методика оценки затрат энергии на ультрафильтрацию ВБЛР и регенерацию мембран

Основная часть энергии, потребляемая опытно-промышленной установкой, укомплектованной трубчатыми ультрафильтрами типа БТУ 0,5/2 марки Ф-1, расходуется на создание в надмембранном пространстве потока разделяемого раствора со скоростью, достаточной для снижения до необходимого уровня концентрационной поляризации.

Регенерация мембран после разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий требует дополнительных затрат энергии,

поэтому с практической точки зрения важно оценить суммарные затраты энергии на ультрафильтрацию и регенерацию мембран, сравнимые с затратами энергии на получение 1 м³ пермеата.

Определение затрат энергии на ультрафильтрацию и регенерацию мембран проводилось по результатам исследований баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий на установке, укомплектованной трубчатыми ультрафильтрами типа БТУ 0,5/2 марки Ф-1.

Затраты энергии E на получение 1 м³ пермеата при ультрафильтрации отработанных ВБЛР определяются суммой затрат энергии на ультрафильтрацию и регенерацию мембран соответственно E_{yf} и E_p

$$E = E_{yf} + E_p, \quad (6.1)$$

При ультрафильтрации энергия в основном расходуется на создание течения в надмембранном пространстве. Оценка затрат энергии на "продавливание" 1 м³ пермеата через мембрану показала, что они в 10³...10⁴ раз меньше, чем затраты энергии на создание течения в надмембранном пространстве, отнесенные к 1 м³ получаемого пермеата. Поэтому затраты энергии на "продавливание" 1 м³ пермеата через мембрану принято не учитывать [112].

Для определения затрат энергии при ультрафильтрации ВБЛР воспользуемся следующим выражением, приведенным в [112]:

$$E_{yf} = \lambda \frac{\rho g_{yf}^3}{8G}, \quad (6.2)$$

где ρ – плотность разделяемого раствора, кг/м³, g_{yf} – скорость потока разделяемого раствора в надмембранном пространстве, м/с, λ – коэффициент гидравлического сопротивления, определяемый по формуле Блазиуса

$$\lambda = \frac{0,3164}{Re^{0,25}}$$

После преобразований выражение (6.2) примет вид

$$E_{yf} = \frac{0,049_{yf}^{2,75} \rho^{0,25} \mu^{0,25}}{d^{0,25} G}, \quad (6.3)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости разделяемого раствора, Па · с, d – диаметр трубчатого ультрафильтра, м.

При регенерации трубчатых ультрафильтров затраты энергии расходуются на создание течения моющего раствора в надмембранном пространстве и могут быть определены по следующей формуле

$$E_p = \frac{\mathcal{G}_m S \Delta p \tau_m}{V_n}, \quad (6.4)$$

где \mathcal{G}_m – скорость потока моющего раствора в надмембранном пространстве, м/с; S – площадь поперечного сечения трубчатого ультрафильтра, м²; Δp – давление моющего раствора на входе в ультрафильтре, Па; τ_m – продолжительность мойки трубчатых ультрафильтров, с.

Принимая во внимание, что $S = \frac{\pi d^2 z}{4}$, $\Delta p = \frac{0,3164}{Re^{0,25}} \frac{l}{d} \rho_m \frac{\mathcal{G}_m^2}{2}$, $Re = \frac{\mathcal{G}_m d \rho}{\mu_m}$, а продолжительность мойки определяется из выражения

$$\tau_m = \tau_{on} + \tau_k + \tau_{щ}, \quad (6.5)$$

где τ_{on} – продолжительность промывки водой трубчатых ультрафильтров для удаления остатков продукта и моющего раствора, с; τ_k , $\tau_{щ}$ – продолжительность обработки трубчатых ультрафильтров соответственно кислотным и щелочным моющими растворами, с.

После преобразования формула (6.4) будет иметь вид

$$E_p = \frac{0,869 \mathcal{G}_m d^{0,75} l z \rho_m^{0,75} \mu_m^{0,75} \tau_m}{V_n}, \quad (6.6)$$

где z – число фильтрующих трубок в ультрафильтре; Re – критерий Рейнольдса; l – длина трубчатого ультрафильтра, м; ρ_m , μ_m – соответственно плотность, кг/м³ и коэффициент динамической вязкости, Па · с, моющего раствора; V_n – объем пермеата разделяемого раствора, м³.

Для регенерации трубчатых ультрафильтров применяют 0,5% - ный раствор HNO₃ с добавлением 0,02% - ого ПАВ при температуре 50 °С и 1% - ный раствор РОМ-САФ-1 при температуре 70 °С.

Значения плотности и коэффициента динамической вязкости моющих растворов на основе кислот и щелочи при расчете затрат энергии на ультрафильтрацию ВБЛР и регенерацию мембран

приняты равными значениям для воды. Предполагается линейная зависимость продолжительности мойки трубчатых ультрафильтров от продолжительности ультрафильтрации. Эта зависимость с точностью до 3,03 % и продолжительности до $36 \cdot 10^3$ с, при рабочем давлении для ультрафильтрации ВБЛР до 0,35 МПа, скорости потока в надмембранном пространстве 4 м/с и давлении моющего раствора 0,25 МПа, а также скорости потока моющего раствора 3,5 м/с для отработанных солевых растворов имеет вид

$$\tau_{.м} = 0,175\tau_{\text{уф}} + 0,9 \cdot 10^3, \quad (6.7)$$

Второе слагаемое ($0,9 \cdot 10^3$ с) в формуле (6.7) – постоянная величина по своему значению равная продолжительности промывки трубчатых ультрафильтров для удаления остатков ВБЛР после их ультрафильтрации.

С учетом (6.3), (6.6) и (6.7) расчетная формула для определения затрат энергии на ультрафильтрацию ВБЛР и регенерацию трубчатых ультрафильтров может быть записана в следующем виде:

$$E = \frac{0,049_{\text{уф}}^{1,75} \rho^{0,75} \mu^{0,75}}{d^{0,25} G} + \frac{[0,8699_{\text{м}}^{2,75} d^{0,75} l \rho_{\text{м}}^{0,75} \mu_{\text{м}}^{0,25} (0,175\tau_{\text{уф}} + 0,9 \cdot 10^3)]}{V_n}, \quad (6.8)$$

Результаты определения затрат энергии на ультрафильтрацию и регенерацию мембран от их продолжительности графически представлены на рис.6.6. При составлении этих графиков использованы экспериментальные данные разделения отработанных солевых растворов после посола рыбы при производстве из нее полуфабрикатов.

Результаты исследований показали, что с увеличением продолжительности работы ультрафильтрационной установки до $36 \cdot 10^3$ с, затраты энергии на ультрафильтрацию и регенерацию, сопоставимые с получением 1 м³ получаемого пермеата, возрастают. Это связано с тем, что проницаемость трубчатых ультрафильтров в процессе работы снижается.

6.5. Оценка отходности технологии баромембранного разделения ВБЛР

Технология баромембранного разделения ВБЛР может служить одним из этапов (или одной из частей) для создания замкнутых технологических циклов переработки рыбного сырья (гидробионтов),

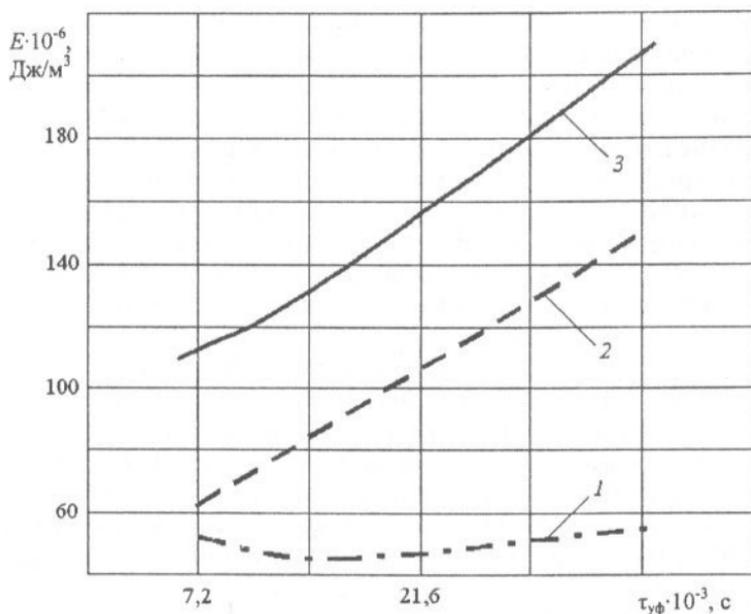


Рис. 6.6. Зависимость затрат энергии на регенерацию мембран (1), ультрафильтрацию (2) и суммарные затраты на них (3) от продолжительности ультрафильтрации отработанных солевых растворов

которые снижают антропогенную нагрузку на окружающую среду и позволяют решать экологические проблемы. При создании и разработке технологий переработки гидробионтов необходима их комплексная эколого-экономическая оценка.

Для оценки технологических процессов переработки сырья биологического происхождения по степени мало- и безотходности используют различные методики. Критерием количественной оценки технологий переработки гидробионтов по степени их мало- и безотходности может быть показатель отходности $K_{отх}$, который напрямую зависит от масштабов потребления природно-сырьевых ресурсов и массы получаемых при этом отходов с учетом степени их опасности [43].

$K_{отх}$ – интегральная величина характеризующая производство, процесс и технологию с точки зрения их соответствия современным требованиям рационального природопользования. Он учитывает степень замкнутости технологического процесса или производства

на “входе” и “выходе” по отношению к окружающей среде, а также интенсивность их воздействия на окружающую среду.

Степень замкнутости процесса или производства в целом по отношению к окружающей среде определяется отношением массы произведенной продукции к израсходованной на ее получение массе природно-сырьевых ресурсов. К произведенной относятся основная и побочная продукция, изготавливаемые на конкретном предприятии из отходов производства, а также масса отходов, реализуемых для других производств или отраслей промышленности, для которых они являются либо исходным сырьем для получения основной продукции, либо готовой продукцией, как, например, корм для домашних животных и птицы.

Учитывая, что технология переработки гидробионтов, как правило, многостадийна, а также то, что однотипные производства могут дополняться различными процессами переработки отходов, количественная оценка технологии по степени мало- и безотходности может быть выполнена для целевого производства с учетом процессов, связанных с получением основной и побочной продукции, улавливанием и обезвреживанием вредных отходов.

Кроме того, показатель отходности может быть применен для оценки действующих или разрабатываемых технологических процессов поточных линий переработки гидробионтов при различных вариантах использования вторичных сырьевых ресурсов, а также для классификации технологий и производств по степени мало- и безотходности и определения тех из них, которые подлежат выводу из технологического цикла.

Так, например показатель отходности большинства производств пищевой промышленности оценивают по уровню потерь сырья и готовой продукции. Эти потери выражают содержанием в них сухих веществ, а также величиной окисляемости по биологической потребности в кислороде (БПК) и химической потребности в кислороде (ХПК), являющихся общепринятыми обобщающими величинами загрязненности сточных вод, газообразных и твердых отходов.

Для определения $K_{отх}$ известна формула, характеризующая уровень потерь сырья и продукции [64]:

$$K_{отх} = \frac{П_{ф}}{П_{н}} < 1, \quad (6.9)$$

где $П_{ф}$ – фактические потери сухих веществ определяемые экспериментально путем суммирования величин их загрязненнос-

ти в единицах ХПК или БПК в сточных водах, газообразных и твердых отходах; P_n – нормативная величина потерь в единицах ХПК или БПК.

Для обобщенной характеристики предприятия могут служить показатели отходности как для основной технологии, так и для систем очистки, используемых на предприятии для обработки сточных вод, газообразных и твердых отходов. С учетом специфики технологии баромембранного разделения ВБЛР в целях их очистки по обобщенной характеристике загрязненности ХПК и БПК определяли показатель эффективности очистки K_o по формуле [64]

$$K_o = \frac{P_{\phi}^3}{P_{ост}} < 1, \quad (6.10)$$

где P_{ϕ}^3 – фактическая загрязненность отходов производства в единицах ХПК и БПК, попадающих в окружающую среду; $P_{ост}$ – суммарная остаточная загрязненность очищенных до нормативных показателей отходов производства.

Для расчета показателя отходности при очистке ВБЛР ультрафильтрацией было сделано следующее допущение: величина $P_{ост}$ после отдельных технологических операций не должна превышать суммарную величину БПК или ХПК, которая определена ведомственными нормами и правилами создания береговых производств и предприятий рыбного хозяйства (ВСН-10041-2002).

Современные технико-экономические и санитарные требования, предъявляемые к производству, в том числе и рыбоперерабатывающему, не позволяют создать полностью бессточные, безотходные предприятия по переработки гидробионтов. В [64] наряду с понятиями “малоотходные” и “безотходные” производства введено понятие “производство переходное к безотходному”. Это понятие применимо к тому производству, которое наряду с обеспечением рационального использования природно-сырьевых ресурсов (сырья, воды, топливно-энергетических) обеспечивает защиту окружающей среды в пределах действующих медико-санитарных норм. Для предприятий с таким производством значения показателя отходности по основной технологии, а также по системам очистки сточных вод и отходов должны быть меньше единицы, т. е. $K_{отх} < 1$ и $K_o < 1$. В этом случае количество загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду, не превышает нормативных величин, установленных в законодательном порядке органами по регулированию, использованию и охране окружающей среды с учетом сохранения экологического равновесия в данном регионе [64].

Оценка показателя отходности была проведена на основе экспериментальных исследований по баромембранному разделению ВБЛР в целях их очистки, которые образовывались при работе поточной технологической линии по производству рыбных полуфабрикатов на Коровинском рыбокомбинате.

Изменение показателя отходности до и после баромембранного разделения ВБЛР представлено в виде диаграмм на рис. 6.7. На рис. 6.7, а показано изменение показателя отходности в результате баромембранной очистки ВБЛР, образующихся при переработке различных видов рыбы, а на рис. 6.7, б, в, г – образующихся при переработке конкретного вида сырья.

ВБЛР, образующиеся при работе поточной технологической линии, сливают из дефростера по окончании процесса размораживания и мойки рыбы, а также после разделки и окончательной мойки рыбы. Было определено, что общий почасовой слив отработанных ВБЛР на линии составляет $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ при обработке любого вида сырья, а удельное значение этой величины составило $4,3 \dots 5 \text{ м}^3/\text{т}$. Расход воды на санитарную обработку линии в конце каждой смены в среднем составлял $2,5 \dots 3 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В результате исследований было установлено, что показатель отходности до и после баромембранного разделения отработанных ВБЛР меньше единицы ($K_{отх} < 1$ и $K_o < 1$), а также определено, что очистка ВБЛР ультрафильтрацией снижает показатель отходности при переработке различных видов рыбы по БПК₅ в $5,2 \dots 9,5$ раз, а по ХПК в $4,7 \dots 9,6$ раз. Оценка показателя отходности при обработке конкретных видов рыбы показала, что K_o снижается по БПК₅ в $5 \dots 10,2$ раз, а по ХПК в $3,5 \dots 10,4$ раз.

Таким образом, значения показателя отходности свидетельствует о высокой степени очистки ВБЛР при использовании технологии баромембранного разделения. Количественную оценку технологии баромембранного разделения ВБЛР по показателю отходности можно рассматривать как один из путей анализа ресурсосбережения и экологической культуры производства на предприятиях по переработке гидробионтов.

6.6. Методика оценки стоимости затрат на ультрафильтрацию ВБЛР и регенерацию мембран

Удельные затраты энергии и материалов на ультрафильтрацию и регенерацию мембран зависят от выбранной продолжительности непрерывной работы ультрафильтрационного аппарата.

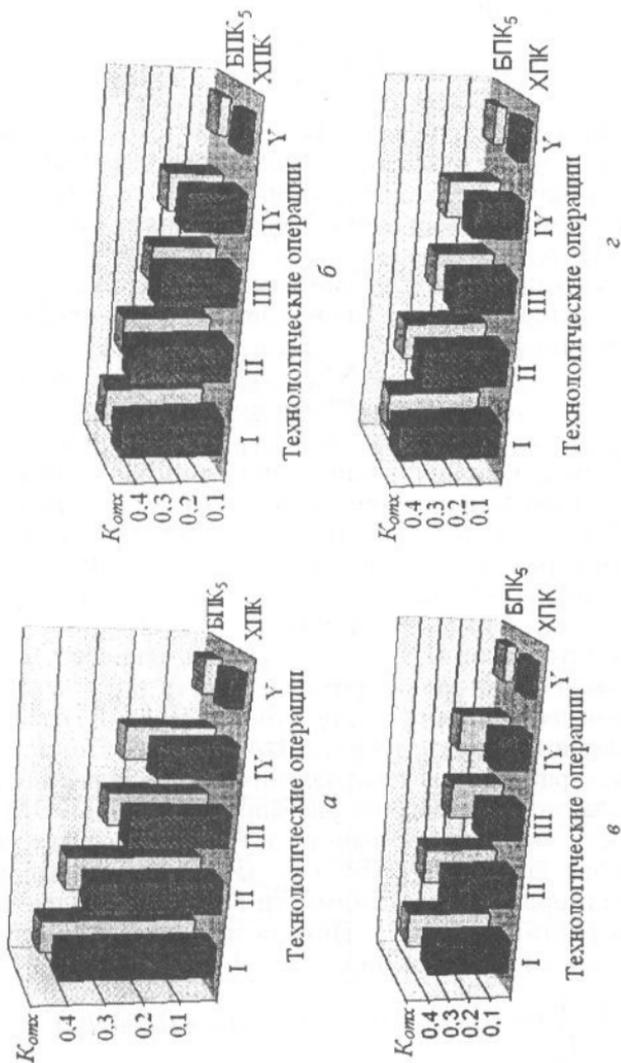


Рис. 6.7. Диаграмма изменения показателя отходности при переработке: а – разных видов рыбы; б – палтуса; в – скумбрии; г – трески на технологических операциях размораживания (I), разделки (II), мойки дефростера (III), мойки разделочного конвейера (IV) и баромембранной очистки ВБЛР (V)

Поэтому представляет интерес изучение изменения суммарной удельной стоимости указанных затрат в зависимости от продолжительности баромембранного разделения, которая может быть определена по формуле

$$C = C_1 + \sum_{j=1}^n C_{2j}, \quad (6.11)$$

где C_1 – стоимость удельных затрат энергии на ультрафильтрацию и регенерацию, руб./м³; $\sum C_{2j}$ – стоимость материалов, отнесенных к единице объема получаемого фильтрата, за период ультрафильтрации, руб./м³; j – порядковый номер компонента раствора, включая воду (см. табл. 6.2).

Величины C_1 определена по данным, приведенным в подразд. 4.5. Затраты на материалы для мойки и дезинфекции мембран могут быть рассчитаны по формуле

$$\sum_{j=1}^n C_{2j} = \frac{\sum q_j F c_j \psi_j}{V_n}, \quad (6.12)$$

где q_j – расход моющего или дезинфицирующего раствора на 1 м² рабочей поверхности мембраны, м³/м²; F – площадь фильтрующей поверхности, м²; c_j – относительное содержание химических веществ в растворе, кг/м³; ψ_j – стоимость 1 кг химических веществ, в том числе и воды, руб./кг; V_n – объем пермеата, полученного за время ультрафильтрации, м³.

Стоимость материалов C_{2j} после ультрафильтрации отработанных солевых растворов будет равна сумме стоимости воды на промывку ультрафильтров для удаления остатков ВБЛР ($j = 1$); стоимости моющего раствора на основе HNO₃ и ПАВ ($j = 2$); стоимости воды на промывку ультрафильтров для удаления моющего раствора на основе кислот; стоимости моющего раствора на основе РОМ-САФ-1 ($j = 4$); стоимости воды на промывку ультрафильтров для удаления моющего раствора на основе РОМ-САФ-1 ($j = 5$); стоимости дезинфицирующего раствора ($j = 6$) и стоимости воды для удаления дезинфицирующего раствора ($j = 7$). Исходя из этого, формулу (6.12) можно записать в следующем виде:

$$\sum_{j=1}^7 C_{2j} = \frac{1}{V_n} (C_{21} + C_{22} + C_{23} + C_{24} + C_{25} + C_{26} + C_{27}), \quad (6.13)$$

где C_{21} , C_{22} , C_{23} , C_{24} , C_{25} , C_{26} , C_{27} – стоимости химических веществ входящих в состав моющих растворов, руб., определяются по формуле (6.12).

Приняв во внимание, что при $\tau_{\text{уф}} = 0$, $q_2 = 0$ и $q = 0$, а также, полагая, что расход моющего раствора линейно зависит от $\tau_{\text{уф}}$, с учетом экспериментальных данных о расходе моющего раствора после ультрафильтрации ВБЛР в течение $36 \cdot 10^3$ с, получим следующие зависимости:

для моющего раствора на основе HNO_3 и ПАВ $q_2 = 1,11 \cdot 10^{-6} \tau_{\text{уф}}$;

для моющего раствора на основе РОМ-САФ-1 $q_4 = 1,11 \cdot 10^{-6} \tau_{\text{уф}}$.

В качестве дезинфектанта применяли 0,003% - ный раствор дихлоризоцианурата натрия и установили, что расход дезинфицирующего раствора не зависит от продолжительности ультрафильтрации $\tau_{\text{уф}}$.

На рис. 6.8 приведены графики зависимости стоимости удельных затрат энергии и материалов для ультрафильтрации и регенерации трубчатых ультрафильтров (в ценах 2000 г.) от продолжительности очистки отработанных солевых растворов после посола рыбы при производстве из нее полуфабрикатов. На графиках показано, что с увеличением продолжительности ультрафильтрации затраты энергии на ультрафильтрацию и регенерацию возрастают, так как с увеличением продолжительности ультрафильтрации снижается проницаемость мембран.

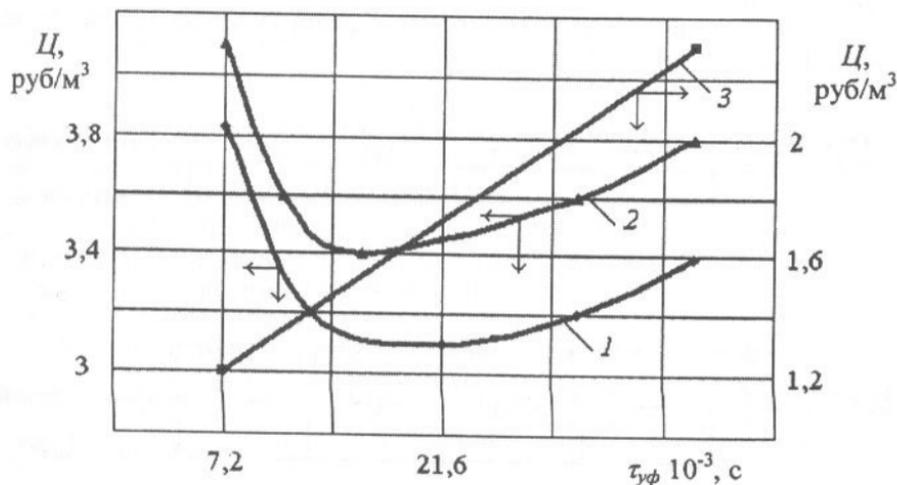


Рис.6.8. Зависимость стоимости удельных затрат: суммарных (1), на материалы для регенерации мембран (2) и на энергию (3) от продолжительности ультрафильтрации солевого раствора

Суммарные затраты на материалы ΣC_{2j} с увеличением продолжительности ультрафильтрации до $21,6 \cdot 10^3$ с снижаются. Увеличение продолжительности ультрафильтрации до $36 \cdot 10^3$ с приводит к росту затрат на материалы. Отметим, что стоимость материалов по своему значению превышает стоимость затрат на энергию для ультрафильтрации ВБЛР и регенерации мембран. Анализ зависимости $C = f(\tau_{\text{уф}})$ показывает, что она имеет минимум, который можно считать рациональным значением продолжительности ультрафильтрации равной $18 \cdot 10^3$ с для разделения отработанного солевого раствора.

Таким образом, рассмотренная в подразд. 6.6 методика позволяет проводить оценку стоимости затрат энергии для ультрафильтрации ВБЛР и регенерации мембран, стоимости материалов для регенерации мембран, а также определять рациональную продолжительность баромембранного разделения ВБЛР.

6.7. Методика инженерного расчета ультрафильтрационного аппарата

В современных действующих непрерывно установках баромембранное разделение ВБЛР может произойти за счет однократного прохождения раствора через мембрану по схеме, изображённой на рис. 6.9, а или многоступенчатого его рециркулирования по схеме, показанной на рис. 6.9, б.

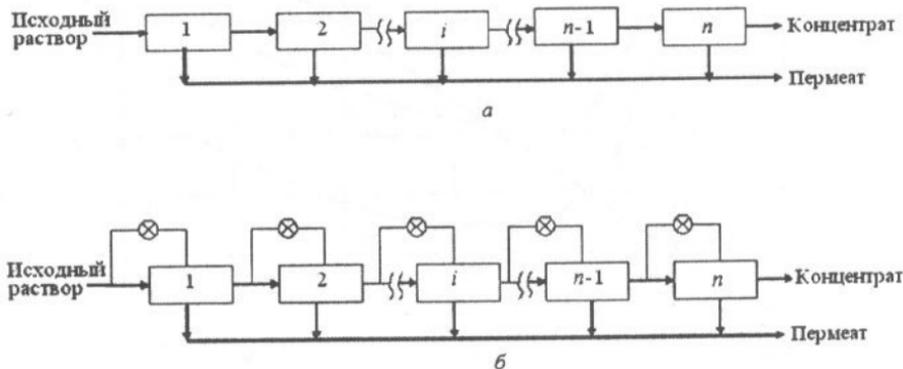


Рис. 6.9. Схемы организации аппаратного оформления баромембранного разделения при однократном прохождении ВБЛР через мембрану (а) и многоступенчатом их рециркулировании (б)

Исходный раствор закачивают насосом в ультрафильтрационную установку, которая состоит из нескольких ступеней (1, 2, ..., i , ..., $n-1$, n). Каждая ступень содержит один или несколько параллельных трубчатых ультрафильтров. При однократном прохождении раствора через мембрану скорость его течения в надмембранном пространстве поддерживается постоянной на всех ступенях. При многоступенчатом рециркулировании требуемая скорость течения раствора получается благодаря использованию рециркуляции раствора на каждой ступени.

В основу методики инженерного расчета ультрафильтрационного аппарата для разделения отработанных ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий положены полученные зависимости, приведенные в гл. 4. Определяемыми величинами в этих расчетах являются удельная производительность мембран (проницаемость), селективность по растворенному компоненту (белку) и площадь мембраны. Основная расчетная единица – мембранная трубка длиной l .

Общий баланс массы на i -й ступени процесса разделения будет следующий:

$$m_i = m_{i+1} + (m_n)_i, \quad (6.14)$$

а общий баланс массы растворенного вещества в растворе для той же ступени разделения будет определяться по формуле

$$m_i \cdot c_i = m_{i+1} c_{i+1} + (c_n)_i (m_n)_i, \quad (6.15)$$

где m_i , m_n – массовый расход соответственно исходного раствора и пермеата, кг/с; c_i , c_n – концентрация растворенного вещества соответственно в исходном растворе и пермеате, кг/м³.

При известных значениях c и разности давления Δp можно определить проницаемость трубчатого ультрафильтра по формуле (4.1), значение коэффициентов в которой определяется по формулам (4.4...4.11) и из табл. 4.9.

Объемный расход пермеата определяют по формуле

$$V_m = G_i F_i, \quad (6.16)$$

где F_i – площадь мембранной трубки данной ступени разделения, м²;

$$F_i = \pi d l, \quad (6.17)$$

где d – внутренний диаметр мембранной трубки, м; l – длина мембранной трубки, м.

Массовый расход пермеата на i -й ступени процесса разделения определяем по формуле

$$(m_n)_i = (V_n)_i \rho_i, \quad (6.18)$$

где ρ_i – плотность разделяемого раствора, кг/м³.

Так как массовый расход пермеата является известной величиной, то массовый расход концентрата можно определить из формулы (6.14). Определяя концентрацию c_{i+1} из формулы (6.15) и подставляя значение m_{i+1} из (6.14), находим:

$$c_{i+1} = \frac{c_i m_i - (c_n)_i (m_n)_i}{m_i - (m_n)_i}, \quad (6.19)$$

Массовый расход пермеата на i -й ступени процесса разделения определяем по формуле

$$(m_n)_i = \sum_{i=1}^n (m_n)_i, \quad (6.20)$$

где n – число ступеней разделения.

Концентрация растворенного вещества в пермеате из i -й ступени разделения представляет собой отношение между массовыми расходами растворенного вещества и растворителя и определяется по формуле

$$(c_n)_i = \frac{\sum_{i=1}^n (c_n)_i (m_n)_i}{\sum_{i=1}^n (m_n)_i}, \quad (6.21)$$

После вычисления проницаемости мембран, их селективности по растворенному веществу и площади поверхности мембран каждой ступени разделения общую площадь поверхности мембран установки определяем как сумму площадей мембран всех ступеней разделения, т. е.

$$F = \sum_{i=1}^n F_i, \quad (6.22)$$

Рассмотренная методика инженерного расчета ультрафильтрационного аппарата была проверена на созданной опытно-промышленной установке, с трубчатыми ультрафильтрами типа БТУ 0,5/2 марки Ф-1 для баромембранного разделения ВЛБР рыбоперерабатывающих предприятий. По результатам испытаний этой установки на Московском рыбокомбинате признано, что установка для ультрафильтрации отработанных солевых растворов работоспособна, параметры и характеристики установки соответствуют расчетным данным и исходным требованиям на ее разработку и она может быть использована для очистки ВЛБР рыбоперерабатывающих предприятий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие рыбоперерабатывающей отрасли сопровождается непрерывным ростом воздействия производства на окружающую среду. Антропогенные нагрузки на биосферу должны иметь разумные пределы, превышение которых ведет к нарушению равновесия в природе и к дисбалансу в экологических системах. Применяемые ныне технологические процессы переработки гидробионтов в большинстве своем многоотходные. Поэтому в настоящее время приоритетной задачей является разработка технологий комплексной переработки гидробионтов и оценка воздействия их на экологию окружающей среды.

Данная монография отражает современное состояние в области исследования и практической реализации технологии баромембранного разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий и является итогом многолетней работы автора. В результате теоретических и экспериментальных исследований получили дальнейшее развитие научные основы баромембранного разделения ВБЛР с установлением взаимосвязи их состава и свойств с режимными параметрами в целях повышения его эффективности. Изучен и физически обоснован механизм баромембранного разделения ВБЛР на основе феноменологического подхода и экспериментально-аналитического изучения кинетики скорости ультрафильтрации с переменной во времени проницаемостью мембраны.

Автором разработана технология баромембранного разделения ВБЛР в целях их очистки или концентрирования. Эта технология обеспечивает комплексное использование отходов, образующихся на различных технологических операциях переработки рыбного сырья, а также снижает их отрицательное воздействие на экологию окружающей среды. Разработанная технология прошла производственную проверку на Московском, Мурманском, Коровинском и Керченском рыбокомбинатах.

Технология баромембранного разделения в целях очистки разработана для ВБЛР с массовой долей белка до 0,5 % и образующихся при размораживании, разделке, мойке, посоле рыбы, отмокания соленой рыбы и др. Эффективность баромембранного разделения солевых растворов с массовой долей NaCl 10...15 % при

их очистки от солеустойчивой микрофлоры, достаточно высока. Число солеустойчивой микрофлоры после очистки отработанных солевых растворов снижается соответственно с $0,6 \cdot 10^3 \dots 9 \cdot 10^5$ до 75 колоний/мл. Эти показатели соответствуют требованиям ГОСТ Р 51232 на питьевую воду.

Солевые растворы после баромембранного разделения прозрачные бесцветные или имеют несколько желтоватый оттенок со светопропускаемостью 98...100 % против 0...4 % до их разделения. Селективность мембран по взвешенным веществам при очистке ВБЛР составляет 100 %, а по липидам – 73...98 % в зависимости от типа используемых мембран. Реакция среды рН и содержание массовой доли NaCl в солевых растворах после их баромембранного разделения практически не изменяется.

Технология баромембранного разделения ВБЛР в целях их очистки позволяет осуществлять важные технические мероприятия по сокращению объема сбрасываемых в водоемы сточных вод, а также применению оборотного и повторного использования воды для технологических и вспомогательных нужд на рыбоперерабатывающих предприятиях.

Вовлечение в сферу производства огромных ресурсов промышленных отходов (вторичного сырья) равносильно расширению сырьевой базы рыбоперерабатывающей промышленности при одновременной экономии затрат труда, а выпуск дополнительной продукции из вторичного сырья означает снижение издержек производства на единицу конечной продукции при тех же затратах на сырье. Научными изысканиями доказано, а практикой подтверждено, что при комплексном использовании сырья можно высокоэффективно использовать практически все отходы основного производства и побочные продукты пищевой промышленности [43].

Технология баромембранного разделения в целях концентрирования разработана для комплексного использования ВБЛР, образующихся после бланширования и варки рыбного сырья при производстве консервов и кормовой муки. Эта технология обеспечивает получение БЛК, который по жирно - и аминокислотному составу представляет ценный кормовой продукт. Содержание полинасыщенных жирных кислот в липидах БЛК составляет до 30,16 %. Выход БЛК в среднем достигает 10...15 % исходного подпрессового рыбного бульона.

Неотъемлемой и самостоятельной частью баромембранного разделения ВБЛР является санитарная обработка баромембранного оборудования, технология которой также разработана автором.

Режимные параметры и регламент санитарной обработки баромембранного оборудования в разработанной технологии позволяет восстанавливать проницаемость мембран по сравнению с исходной до 90 %.

Таким образом, результаты и рекомендации, полученные на основе проведенных исследований, могут быть использованы при создании и повышении эффективности технологий переработки гидробионтов. Технология баромембранного разделения ВБЛР может служить одним из этапов для создания замкнутых технологических циклов комплексной переработки гидробионтов, которые снижают отрицательное воздействие их на окружающую среду и позволяют решать экологические проблемы. Проведенная оценка отходности технологии баромембранного разделения ВБЛР свидетельствует о высокой степени их очистки, а также позволяет рассматривать ее как один из путей анализа ресурсосбережения и экологической культуры производства на рыбоперерабатывающих предприятиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 1057530 СССР, МКИ С П Д 1/66 Т. С. Моргунова, Ж. И. Маневич, А.Н. Моргунова / Моющее средство "РОМ-Ц-1" для очистки ацетатцеллюлозных мембран. – Оpubл. 30.11.83. Бюл. Открытия. Изобретения. № 44. С. 106.
2. А. с. 568429 СССР, МКИ А 23 В 4/02. Б.Н. Никитин / Приготовление и восстановление солевых растворов. Оpubл. Бюл. Открытия. Изобретения. № 30. С. 110.
3. А. с. 888902 СССР, МКИ А 23 В 4/02. Д.А. Саков / Устройство для приготовления и регенерации тузлука. Оpubл. Бюл. Открытия. Изобретения. № 32 С. 86.
4. А. с. 865254 СССР, МКИ А 23 В 4/02. А.Н. Кренов, А.Н. Красильников / Установка для приготовления и регенерации тузлуков. Оpubл. Бюл. Открытия. Изобретения. № 31 С. 110.
5. А. с. 719589 СССР, МКИ А 23 В 4/02 В.П.Скачков, Г.С. Жиров А.И. Бригада / Способ регенерации рыбных тузлуков. Оpubл. 10.03.80. Бюл. Открытия. Изобретения. № 32. С.56.
6. *Агамичев С.П., Смирнов В.А., Терпугов Г.В.* Расчет скорости накопления и величины слоя осадка на мембране при проведении процесса микрофльтрации / Тез. докл. На IУ Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. – М.,1987. Т.4. – С. 89 - 91.
7. *Алагезян Р.Г* Моющие и дезинфицирующие средства в молочной промышленности // Легкая и пищевая промышленность. – М., 1981. С. 70 - 71.
8. *Безяев И., Быкова В., Герасимов Г., Школьников С.* Способ регенерации рыбных тузлуков //Рыбное хозяйство. 1963. № 10. – С. 61 - 63.
9. *Борисочкина Л.И., Гудович А.В.* Производство рыбных кулинарных изделий. - М.: Агропромиздат, 1985. - 223 с.
10. *Боева Н.П.* Научное обоснование комплексной технологии кормовой муки из нетрадиционных объектов промысла. Автореф. диссертации д-ра техн. наук. – М.: ВНИРО, 2002. – 52 с.
11. *Брейтшнайдер С.* Свойство газов и жидкостей. – М.: Химия, 1966. – 535 с.

12. Брок Т. Мембранная фильтрация. – М.: Мир. 1987. – 464 с.
13. Брухис Л.В. Способы и устройства для очистки сточных вод рыбообработывающих предприятий. / Обзор. информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Обработка рыбы и морепродуктов. – М.: 1979. – 37 с.
14. Будницкий Г.А., Перепечкин Л.П., Костров Ю.А. и др. //Химические волокна. 1976. № 6. – С.9 - 16.
15. Валиков В.И. Средства и методы стерилизации, применяемые в медицине. – М.: Медицина, 1973. – 361 с.
16. Волгин В.Д. Некоторые вопросы механизма разделения жидких растворов мембранными методами. – М.: МИХМ, 1968.
17. Володин Г.А., Казаков В.Б. и др. К анализу и разработке установок для ультрафильтрации молочных продуктов. /Сб. научн. тр. ВНИЭКИПродродмаш. – М., 1979. № 53. С. 3 - 7.
18. Воскресенский И.А. Посол, копчение и сушка рыбы. – М.: Пищевая промышленность, 1966. – 563 с.
19. Высоцкий С.С. Растворы высокомолекулярных соединений. – М.: Госхимиздат. 1960. – 132 с.
20. Горбатов А.В. Реология мясных и молочных продуктов. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 384 с.
21. Горбатов А.А., Маслов А.М., Мачихин Ю.А., Мачихин С.А., Табачников В.П., Косой В.Д. Структурно-механические характеристики пищевых продуктов. – М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1982. – 296 с.
22. Губанова А.Г., Носков В.И. Метод регенерации тузлука // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Обработка рыбы и морепродуктов. – М.: 1988. С. 9 - 12.
23. Губанова А.Г., Скачков В.П. Способ сохранения тузлука в межпутинный период // Рыбное хозяйство, 1978. № 1. – С.11 - 12.
24. Губанова А.Г., Егорова Н.И. и др. Ультрафильтрационная очистка тузлуков // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Обработка рыбы и морепродуктов. 1985. Вып. 1. – С. 7 - 10.
25. Губанова А.Г. Разработка способов регенерации тузлуков и методов оценки их качества: Автореф. диссертации канд. техн. наук. – М.: ВНИРО, 1987. – 24 с.
26. Гудович А.В. Современное состояние и тенденции развития оборудования для кулинарного производства. // Обзор. информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Технологическое оборудование для рыбной промышленности. – М., 1987. – 81 с.
27. Денисюк Е.А. Разработка процесса мембранной очистки и регенерации рассола с целью снижения объема жидких стоков от мясоперерабатывающих предприятий. Автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: МТИММП, 1980. – 20 с.

28. *Дмитриев Б.А.* Исследование концентрационной поляризации и его учет в процессах разделения растворов обратным осмосом. Автореф. диссертации канд. техн. наук. – М.: 1980. – 20 с.
29. *Должиковский В.И.* Концентрирование пермеатов молочной сыворотки на аппаратах обратного осмоса рулонного типа: Автореф. диссертации канд. техн. наук. – М.: МТИММП, 1988. – 22 с.
30. *Дубяга В.П., Перепечкин Л.П.* и др. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с.
31. *Дьямари И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы – М.: Мир, 1974. – 456 с.
32. *Дытнерский Ю.И.* Мембранные процессы разделения. – М.: Химия, 1975. – 232 с.
33. *Дытнерский Ю.И., Качаров Р.Г.* // ТОХТ. 1976. Т.10. № 2. – С. 307 - 310.
34. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. – М.: Химия. 1978. – 351 с.
35. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы – М.: Химия. 1986. – 272 с.
36. *Ефимов В.Н.* Очистка промышленных отходов рыбообработывающих предприятий. // Обзор. информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Технологическое оборудование для рыбной промышленности. – М.: 1985. – 62 с.
37. *Жужиков В.А.* Фильтрация. Изд. 3-е. – М.: Химия, 1971. – 419 с.
38. *Журавская Н.К., Алехина Л.Т., Отрященкова Л.М.* Исследования и контроль мяса и мясопродуктов. – М.: Агропромиздат. 1985. – 296 с.
39. *Заяс Ю.Ф.* Качество мяса и мясопродуктов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 480 с.
40. Заявка 55-39259 Япония, МКИ В 01 Д 31/00. Промывка обратным потоком ультрафильтрационного разделителя. Оpubл. 07.03.81. Бюл. Изобретения в СССР и за рубежом. № 2-315
41. Заявка 54-10098 Япония, МКИ В 01 Д 13/00. Очистка полупроницаемых мембран от загрязнений. – Оpubл. 07.03.81. Бюл. Изобретения в СССР и за рубежом. № 2-315.
42. Заявка 54-50649 Япония, МКИ В 01 Д 13/00. Очистка фильтрующих мембран для воды или жидкости – Оpubл. 07.11.80. Бюл. Изобретения в СССР и за рубежом. № 2-230.
43. Вторичные сырьевые ресурсы пищевой и перерабатывающей промышленности АПК России и охрана окружающей среды. / Справочник под ред. Е.И. Сизенко. – М.: Пищепромиздат, 1999. – 468 с.
44. Заявка 49-15703 Япония. МКИ В 01 Д 13/00 Очистка обратноосмотических и ультрафильтрационных мембран. – Оpubл. 13.04.81. Бюл. Изобретения в СССР и за рубежом. № 2-301.

45. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкостей и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
46. *Золотухин Ю.П.* Циркуляционная мойка молочного оборудования – М.: Пищепромиздат, 1963. – 158 с.
47. *Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сусим Б.Д.* Поверхностные явления в белковых системах. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
48. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1966. – 575 с.
49. *Карпычев С.В.* Регенерация рассолов при посоле сыра мембранными методами. Автореф. диссертации. канд. техн. наук. – М.: МТИММП, 1986. – 17 с.
50. *Кирютин Г.В., Молочников В.В.* Мойка и дезинсекция технологического оборудования предприятий молочной промышленности. – М.: Пищевая промышленность. 1976. – 118 с.
51. *Константинова О.В., Красильников В.И., Смирнов Н.Н.* и др. Некоторые закономерности переноса при ультрафильтрации органических веществ. // Тез. докладов III Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. – Черкассы, 1981. – Ч. I. – С. 39 - 40.
52. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. – М.: Наука, 1974. – С. 668 - 675.
53. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, пер. / Под ред. А.А. Гавделя, А.М. Пономаревой – Л., 1983. – 232 с.
54. *Кузина Ж.И.* Повышение санитарно-гигиенического состояния производства / Молочная промышленность. 1987. № 2. – С.11 - 13.
55. *Кузина Ж.И., Павлова И.В.* Современное состояние санитарной обработки ультрафильтрационных мембран. // Обзор. информ. АгроНИИТЭТИММП. Серия Молочная промышленность – М., 1988. – 24 с.
56. *Кузьмин Ю.И., Лялин В. А., Двинский Б.М.* Применение мембранных методов в молочной промышленности. // Обзор. информ. АгроНИИТЭТИММП. Серия. Молочная промышленность. – М.: 1981. – 36 с.
57. *Куликов Л.И.* Производство муки жира и белково-витаминных препаратов в рыбной промышленности – М.: Пищевая промышленность, 1971. – 264 с.
58. *Кудрина Р. Н., Никитин В.Н.* Регенерация тузлука в процессе вкусового посола рыбы // Рыбное хозяйство. 1980. № 11. – С. 10 - 12.
59. *Лайтфут Э.* Явления переноса в живых системах. – М.: Мир, 1977. – 518 с.
60. *Лейбовский М.Г.* Современное оборудование для мембранных методов разделения смесей. // Обзор. информ. ЦИНТИХимнефмаш. – М., 1975. – 52 с.

61. *Липатов Н.Н., Марьин В.А., Фетисов Е.А.* Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 168 с.
62. *Лобасенко Б.А.* Интенсификация баромембранных процессов на основе отвода поверхностного концентрата задерживаемых компонентов. Автореф. диссертации д-ра техн. наук. – Кемерово, 2001. – 31 с.
63. *Лонсдейл Х.К.* Теория и практика обратного осмоса и ультрафильтрации. Технологические процессы с применением мембран. – М.: Мир, 1976. – С.131 - 196.
64. *Лисенкова Л.Л.* Расчётно-аналитическая оценка экологичности производства молочных продуктов. // Доклады РАСХН № 1, 1995. – С. 39 - 41
65. *Матов Б.М.* Флотация в пищевой промышленности. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 167 с.
66. Методическая инструкция по санитарно-микробиологическому контролю производства кулинарных изделий из рыбы и нерыбных объектов морского промысла. – Л., 1978. – 37 с.
67. Методическая инструкция по санитарно-микробиологическому контролю производства рыбы горячего и холодного копчения. – М., 1980. – 24 с.
68. *Моргунова Т.С., Кузина Ж.И.* Средства для мойки ультрафильтрационных мембран. // Молочная промышленность. 1985. – № 2. – С. 16 - 17.
69. *Морозов Н.П.* Сброс и утилизация отходов рыбоперерабатывающих предприятий. // Рыбное хозяйство. 1981. № 2. – С. 75 - 77.
70. *Мрочков К.А., Кузнецов С.И.* Исследование производственных вод Мурманского рыбообрабатывающего комбината и их регенерация методом ультрафильтрации. // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Обработка рыбы и морепродуктов. Вып. 2. – М.: 1986. – С. 11 - 16.
71. *Мукатова М.Д., Кузнецов С.И.* Возможные пути очистки производственных стоков. // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Обработка рыбы и морепродуктов. Вып. 9. – М., 1984. – С.3 - 10.
72. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. – М.: Химия, 1980. – 232 с.
73. Оборудование для стерилизации запасов воды, очистки сточных вод и мойки оборудования. Экспресс-информ. АгроНИТЭ-ИММП. Серия Мясная промышленность. – М.: 1987. – С.10 - 11.
74. *Огибалов П.Ш., Мирзаджанзаде А.Х.* Механика физических процессов. – М.: МГУ, 1976. – 367 с.

75. *Огородникова А.А.* Обзор регенеративных методов очистки сточных вод рыбной промышленности. // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Обработка рыбы и морепродуктов. Вып. 10. – М., 1983. – С.2 - 12.

76. *Осятинский А.А.* Разработка устройств и способов осветления тузлука в линиях смешанного посола рыбы. Автореф. диссертации канд. техн. наук. Вып. 10. М., – ВНИРО, 1975. – 18 с.

77. *Осятинский А.А.* Применение гидроциклонов для очистки тузлуков линий смешанного посола рыбы. // Рыбное хозяйство. 1974. – № 3. – С. 6 - 8.

78. Патент Л 481761, Австрия. МКИ А 2 С 21/00. Оpubл. 11.03.77. Бюл. Изобретения в СССР и за рубежом. – № 49.

79. Патент № 52-69017 Япония. МКИ В 01 Д 13/00. Очистка мембран, применяемых в трубчатых аппаратах обратного осмоса. Оpubл. 10.01.79.

80. Патент № 54-99602 Япония. МКИ В 01 Д 13/00. Очистка полупроницаемых мембран от загрязнений. Оpubл. 7.03.81.

81. Патент № 52-121104. Япония. МКИ В 01 Д 13/00. Промывка трубчатого фильтрующего элемента. Оpubл. 01.05.79.

82. Патент № 52-69017 Япония. МКИ В 01 Д 13/00 Очистка мембран, применяемых в трубчатых аппаратах обратного осмоса. Оpubл. 10.01.79.

83. Патент № 102589 США МКИ В 01 Д 31/00 Система вибрационной очистки для мембран обратного осмоса и ультрафильтрации без их разрушения. Оpubл. 03.03.81.

84. Патент № 172405 Нидерланды. МКИ В 01 Д 13/00; В 01 Д 31/00. Промывка мембранного модуля. Оpubл. 01.09.83.

85. *Павлова Н.В.* Моющие и дезинфицирующие средства для мембранной технологии // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИММП. Серия Молочная промышленность. Вып. 2. – М.: 1987. – С. 11 - 14.

86. *Поляков С.В., Максимов Е.Д.* К расчету процесса ультрафильтрации в плоском канале при образовании ила на поверхности мембран. // ТОХТ. 1986. – Т. XX. – № 4. – С. 448 - 453.

87. Процессы и аппараты рыбообрабатывающих производств / Н.В. Стефановская, В.М. Стефановский, В.И. Карпов и др. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 237 с.

88. *Рогов И.А., Горбатов А.В.* Новые физические методы обработки мясopодуктов. – М.: Пищевая промышленность, 1966. – 304 с.

89. Развитие исследований по теории фильтрации в СССР (1917 – 1967). Институт проблем механики АН СССР, институт гидродина-

мики СО АН СССР, ВНИИ гидротехники им. Б.Е. Веденеева, ВНИИ природных газов. – М.: Наука, 1969. – 545 с.

90. Рекомендации по мойке мембранного оборудования // Экспресс - информ. АгроНИИТЭИММП. Серия Молочная промышленность. Зарубежный опыт. 1987. Вып. 21. – С 2 - 13.

91. *Ребиндер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. Ч. I. – М.: Наука, 1978. – 366 с.

92. *Романенко Ю.К.* Расчет удельной производительности ультрафильтрационных мембран с применением метода анализа размерностей // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. – Владимир, 1981. – С. 87 - 83.

93. *Романков П.Г., Курочкина М.И.* Гидромеханические процессы химической технологии. – М.: Химия, 1974. – 288 с.

94. *Ре Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. / Справочное пособие; Под ред. Б.И.Соколова. Изд.3-е перераб. и допол. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

95. *Свицков А.А. Орлов Н.С., Кузнецов А.Е.* Полупроницаемые мембраны в биотехнологии. // Обзор. информ. ОНТИТЭИмикробиопром. Серия Общие вопросы микробиологической промышленности. – М., 1983. – 40 с.

96. *Сикорский З.* Технология продуктов морского происхождения. – М.: Пищевая промышленность, 1974. – 520 с.

97. *Сотова О.В., Кузина Ж.И. Павлова И.В., Щербина Б.В.* Санитарная обработка ультрафильтрационных мембран, применяемых при очистке рыбных тузлуков. // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИРХ. Серия Обработка рыбы и морепродуктов. Вып. 2. – М., 1988. – С.6 - 9.

98. *Сотова О.В., Прусаков Ю.А., Карпычев С.В., Бредихин С.А.* Установки для ультрафильтрации технологических жидкостей рыбоперерабатывающих предприятий // Экспресс-информ. ЦНИИТЭИРХ сер. Технологическое оборудование для рыбной промышленности. Вып. 5. – М., 1988. – 7 с.

99. *Старов В.М., Горбатьюк В.И.* Послойное формирование динамических мембран // Химия и технология воды. Т. 5. 1983. – № 5 – С. 387.

100. *Сыромятникова М.Г.* Методы микробиологических и санитарных исследований рыбных продуктов. – Владивосток.: Дальневост. книж. изд-во, 1964. – 160 с.

101. *Семёнов Е.В., Карамзин В.А., Новикова Г.Д.* Методы расчёта гидромеханических процессов в пищевой промышленности. – М.: Издательство МГУПП, 2002. – 502 с.

102. *Трусов Л. И.* Новые мембраны Trumet и Ruumet, основанные на гибкой керамике. // Мембраны. 2002. – № 11. – 46 с.
103. *Федченко В.А., Дытнерский Ю.И., Дубяга В.П.,* и др. Фильтрующие элементы с полупроницаемыми мембранами и фильтры на их основе. – М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1977. – С.4 - 5.
104. *Фетисов Е.А., Лялин В.А.* Основные направления в создании оборудования для гиперфильтрации. – М.: ЦИНТИЭИЛегпишемаш, 1976. – 44 с.
105. *Фетисов Е.А.* Оптимальное давление ультрафильтрации и его экспериментальное определение. Рукопись Деп. ЦНИИТЭИММП 26.684.295 м-84Д.
106. *Филиппович Ю.Б., Егорова Т.А., Себастьянова Г.А.* Практикум по биохимии. – М.: Просвещение, 1975. – 318 с.
107. *Фридман В.М.* Ультразвуковая химическая арматура. – М.: Машиностроение, 1967. – 210 с.
108. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. – М.: Мир, 1967. – 544 с.
109. *Хванг С.Т. Камермейер К.* Мембранные процессы разделения. Под ред. Дытнерского Ю.И. – М.: Химия, 1981. – 464 с.
110. *Хемминг Р.В.* Численные методы. – М.: Наука, – 1982.
111. *Чагаровский А.В.* Исследование технологического процесса производства домашнего сыра из концентрата обезжиренного молока, полученного ультрафильтрацией. Автореф. диссертации канд. техн. наук. – М.: МТИММП, 1979. – 25 с.
112. *Черкасов А.И., Железнов В.П., Мгедашивили Б.В.* и др. О влиянии соотношения размеров частиц и поры на селективность мембран // Коллоидный журнал. Т. 40. 1978. – № 6. – С. 1155 - 1160.
113. *Черкасов А.И.* Концентрационная поляризация и её влияние на процессы ультра - и микрофильтрационного разделения // Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. Т. I. – М, 1987. – С. 1120.
114. *Черкасов А.И., Чечина В.В., Свентинский Е.Н.* и др. Исследование структуры ультрафильтрационных мембран методами ЯМР и двойного лучепреломления. // Коллоидный журнал. Т.43. 1981. – № 2. – С.382 - 385.
115. *Шаукат Хаят.* Разработка процесса мембранной очистки препаратов пепсина с целью повышения растворимости. Автореф. диссертации канд. техн. наук. – М.: МТИММП, 1987. – 16 с.
116. *Шенк Х.* Теория инженерного эксперимента. – М.: Мир, 1972. – 381 с.

117. *Шифрин Е. М., Хосид Е. В.* Очистка сточных вод предприятий рыбообработывающей промышленности. – М.: Пищевая промышленность, – 1977.
118. *Шейхман Ю. М.* Фильтрация малоцентрированных суспензий. – М.: АН СССР, 1961. – 211 с.
119. *Шифрин С. М., Иванов Г. В., Мишуков Б. Г.* и др. Очистка сточных вод предприятий мясной и молочной промышленности. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 272 с.
120. *Шифрин С. М.* и др. Лабораторные исследования по очистке тузлука методом электролитической коагуляции. // Сб. научных трудов ЛИСИ. Межвузовский сборник. – Ленинград, 1979. – С. 145 - 150.
121. *Щербина Б. В., Денисюк Е. А.* Мембранный метод очистки использованных заливочных рассолов // Мясная индустрия СССР. 1981. № 7. – С. 18 - 20.
122. *Щербина В. В., Карпычев С. В.* Технология и аппаратное оформление процесса регенерации отработанного рассола при посоле сыров. // Обзор. информ. ЦНИИТЭИММП. – М., 1983. – 43 с.
123. *Щербина Б. В., Бражников А. М., Макарова Н. В.* и др. Предприятия молочной промышленности и окружающая среда. // Обзор. информ. ЦНИИТЭИММП. Серия Молочная промышленность. – М.: 1985. – 56 с.
124. *Щербина Б. В.* Принципы регенерации мембран // Тезисы докладов Всесоюзного научно-практического семинара «Перспективные направления использования мембранной технологии в отраслях пищевой промышленности». – М., 1988. – С. 65 - 66.
125. *Родионова Н. С.* Развитие физико-химических и биотехнологических основ производства функциональных молочных продуктов. Автореф. диссертации д-ра техн. наук. – Воронеж., 2000. – 41 с.
126. *Элленгорн С. М.* Совершенствование процесса ультрафильтрации молока и расчета ультрафильтрационных установок непрерывного действия. Автореф. диссертации канд. техн. наук. – М.: МТИММП, 1987. – 16 с.
127. *Aimar P., Baklouti S.* Membrane-solute interactions: influence on pure solvent transfer during ultrafiltration. // J. of Membrane Science, v. 29. 1986. – p. 207 - 224.
128. *Baker R.J.* Factors affecting flux in cross flow filtration. // Desalination, v. 53. 1985. – p. 81 - 93.
129. *Blatt N.F., Dravid A., Michaels A.S., Nelsen L.* Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences and control techniques // Membrane Science and Technology . N.Y. Plenum press, 1970. – p. 47.

130. *Blackshean P.L. Sr.* On Transport of Heat. Mass and Momentum Transfer in Blood Due to Particular Motion – Bioengineering Memo 1951. – №1 / Depant. of Mech Eng. Univers of Minnessoto – Minneapolis.
131. *Bruin S.* Overview of concentration polarization in ultrafiltration. // *Desalination*, 1980. v. 35, – p. 223 - 242.
132. *Brown C.G. Tulin M.P. van Dyke P.* On the Gelling of High Molecular Weight Impermeable Solutes during Ultrafiltration in American Inst. of Chem. Eng., 1971. – p. 114 - 180.
133. *Z. Bucrowska, J. Dabrowska* Charakterystyka sciekow przemysturybnego. *Car. Woda i technika sanitazma*, v. 29. 1955. – № 10, p. 357.
134. *Chodynieski A., Zaleski S.* *Zentrallblatt fur Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und hygiene*, 1966. – s. 452 - 456.
135. *Choe T.B., Masse P., Verdier A.* Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solutions: polyacrylic acid and bovine serum albumin. // *J. of Membrane Science*, v. 26. 1986. – p. 17 - 30.
136. *Die Nachnung*, 1987 – № 10, – s. 1033 - 1035.
137. *Dresner L.* Boundary-Layer build-up in the desalination of salt water by reverse osmosis – Oak Ridge Hatl. Lab. Report / 1963. – № 3621.
138. *Dejmek P.* Concentration polarization in ultrafiltration of macromolecules: Ph. D. /Thesis Lund Institute of Thechnology / 1975.
139. *Doshi M.R.* Limiting flux in ultrafiltration of macromolecular solutions. / ACS Symposium Series 281. Reverse Osmosis and Ultrafiltration. Washington D.C. 1985. – p. 209 - 224.
140. *Erik R. Ghristensen, Kurt W. Plaumann* Waste reuse: ultrafiltration of industrial and municipal wastewaters. *J. WCF* v. 53, – № 7. – p. 1206 - 1212.
141. *Fane A.G. Fell C.J.D.* A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. // *Desalinations*, v. 62. 1987. – p. 117 - 136.
142. *Gekas V., Hallstrom B.* Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow. I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations. // *J. of Membrane Science*, v. 30. 1987. – p. 53 - 170.
143. *G. Jonsson and C.E. Boesen* Water and solute transport throng cellulose acetate reverse osmosis membranes. // *Desalination* v. 17, 1975. – № 2. – p. 145 - 165.
144. *Gill W.N. Sher M. A.I.* *Chem. Eng. Journal*, 1961. – № 7. – p.61.
145. *Gill W N.* Convective Diffusion in Laminar and Turbulent Hyperfiltration Systems. – In *Surface and Colloidar Scince*: v. 4 – New York, 1971.

146. *Glover P.A., Brooker B.E.* The structure of the deposit formed on the membrane during the concentration of milk by reverse osmosis. // *J. of Dairy Research*, v. 41. 1970. – p. 89 - 93.

147. *Glover F.A.* Ultrafiltration and Reverse Osmosis for the Dairy Industry. / *Technical Bulletin NIRD*. 1985. – 207 pp.

148. *Goralczyk A:* Praca dyplomowa inżynierska pod kierunkiem D.S. Tilgnera Polytechnic Gdanska. – Gdansk 1955.

149. *Gupta V.K., Reuter H.* Studies on ultrafiltration of whey for the manufacture of whey protein concentrate. // *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte*, b. 39. 1987. - № 1. – s. 39 - 50.

150. *H. Niemi, S. Raimoaho and S. Palosaari.* Modeling and simulation of ultrafiltration and reverse osmosis. // *Acta Polytechnica Scandinavica, chemical technology and metallurgy series*, v. 17. 1986. – 32 pp.

151. *Jonsson G.* // *Desalination*, v.53. 1984. – p. 61 - 77.

152. *Mattiasson E.J.* The role of macromolecular adsorption in fouling ultrafiltration membranes. // *J. of Membrane Science*, v. 16. 1983. – p. 23 - 36.

153. *Madsen K.F.* *Hyperfiltration and Ultrafiltration in Plate-and-Frame System* – Amsterdam – Oxford – New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1977. – 387 p.

154. *Michaels A.S.* Ultrafiltration In: -Progress in Separation and Purification, E.C. Perry, ed - Inter science. – New York, 1968. p. 306 - 319.

155. *Meuser F. Smolnik U.-D.* Anwendung der Membranfiltrationstechnik zur Ausarbeitung des Prozeßwassers bei der weizer Stärkegewinnung. Heft 5. – Berlin.: Technische Universität Berlin, 1979. – 99 s.

156. *Nisbet T.Y. Thorn T.M. Wood P.W.* Observation on the fouling of polysulphone ultrafiltration membranes by acid whey // *N.Z.J. Dairy Sci and Technical*. v. 16. 1981. – № 2. – p. 113 - 120.

157. *Kernsormembranen und Ihre Einsatzmöglichkeiten in den Lebensmittel und Biotechnologie - Lebensmittel-Industrie.* // *BRD*, 1987. T. 34, – № 6. – p. 252 - 254.

158. *Kozinski A.A., Lightfoot E.N.* Ultrafiltration of Proteins in Stagnation Flow, *Am. Inst. Chem. Eng. Journ.* 1971, – № 17. – p. 81.

159. *Linton W.H. Jr. Sherwood T.R.* *Chem. Eng. Progr.*, 1950. – № 46, – p. 258.

160. *Kozinski A.A., Lightfoot E.N.* Ultrafiltration of Proteins *Am. Inst. Chem. Engrs, Journ.* 1972. – № 18. p. 1030 - 1040.

161. *Meat Industry*, v. 60. 1987. – № 10. – p. 22.

162. *Lee D.N., Miranda M.G.* Scanning electron microscope studies of membrane deposits from whey ultrafiltration // *J. Food Technol.* v. 10. 1975. – № 2. – p. 139 - 146.

163. *Sharwood T.R.* Salt Concentration at Phase Boundaries in Desalination by Reverse Osmosis.-Ind. S. Eng. Chem. Fundam., v. 4. 1965. – № 2. – p.113 -118.
164. *Suki A., Fane A.G., Fell C.J.D.* Modeling fouling mechanism us in protein ultra filtration // Journal of Membrane Science, v. 27. 1986. – p. 181 - 193.
165. *Reesmeier B., Kroner K.N.* Studies on secondary layer formation and its characterization durango cross flow filtration of microbial cells. // J. of Membrane Science, v. 34. 1987. – p. 245 - 266.
166. Reverse Osmosis and Synthetic Membtanes ed. Sourirajan S. Ottawa, National Research Council of Canada, 1977. – 620 p.
167. *Turker M., Hubble J.* Membrane fouling in a constant flux ultrafiltration. //J. of Membrane Science, v. 34. 1987. – p. 267 - 281.
168. *Van Den Berg G.B., Hanemaaijer J.H.* Ultrafiltracion of protein solutions: the role of protein association in rejection and osmotic pressure. // J. of Membrane Science, v. 31. 1987. – p. 307 - 320.
169. *Vilker V.L., Colton C.K., Smith K.A.* Concentration polarization in protein ultrafiltration. II Theoretical and experiment study of albumin ultra filtrated in an unstirred cell. // J. of Colloid Interface Science, v. 79. 1981. – p. 548 - 566.
170. *Wijmans J.G.* et. al. Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration. // J. of Membrane Science, v. 22. 1985. – p. 117 - 135.
171. *Wit V. N.* Ultrafiltration of cheese whey and some functional properties of the resulting whey protein concentrate Neth. - Milk Dairy J., 1975. v. 29. – p. 198 - 211.
172. *Fane A.G., Fell C.J.D.* A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. // Desalination, v. 62. 1987. – p. 117 - 136.
173. *Aimar P.* Membrane-solute interactions: influence on pure solvent transfer during ultrafiltration. // J. of Membrane Science, v. 29. 1986. – p. 207 - 224.
174. *Tarker M., Hubble J.* Membrane fouling in a constant-flax ultrafiltration cell. // J. of Membrane Science, v. 34. 1987. – p. 267 - 281.
175. *Fane A.G., Fell C.J.D., Kim K.J.* The effect of surfactant pretreatment on the ultrafiltration of proteins. // Desalination, v. 53. 1985. – p. 37 - 55.
176. *Fane A.G., Fell C.J.D., Waters A.G.* Ultrafiltration of protein solutions through partially permeable membranes – the effect of adsorption and solution environment. // J. of Membrane Science, v. 16. 1983 – p. 211 - 224.

177. *Fane A.G., Fell C.J.D., Suki A.* The effect of pH and ionic environment on the ultra filtration of protein solutions with retentive membranes. // *J. of Membrane Science*, v. 16. 1983. – p. 195.

178. *Nilsson J.L.* Fouling of an ultrafiltration membrane by a dissolved whey protein concentrate and some whey proteins. // *J. of Membrane Science*, v. 36. 1988. – p. 147 - 160.

179. *Busby T.F., Ingham K.C.* Separation of macromolecules by ultrafiltration removal of polyethylene glycol from human albumin. // *J. of Biochemical and Biophysical Methods*, v. 2. 1980. – p. 191.

180. *Mattiasson E.* The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes. // *J. of Membrane Science*, v. 16. 1983. – p. 23.

181. *Fane A.G., Fell C.J.D.* A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. // *Desalination*, v. 62. 1987. – p. 117 - 136.

182. *Fleer G.J., LYK Lema J.* Adsorption from solutions at the solid-liquid interface. / Academic Press. New York. 1983. – 420 pp.

183. *Vetier C., Bennasar M., Fuente B.T.* Study of the fouling of a mineral micro filtration membrane using scanning electron microscopy and physicochemical analyses in the processing of milk. // *J. of Dairy Research*, v. 55. 1988. – p. 381 - 400.

184. *Hanenaaijer J.H. et. al.* Characterization of clean and fouled ultrafiltration membranes. // *Desalination*, v. 68. 1988. – p. 93 - 108.

185. *Patel R.S.* Deposit formation on a hollow fiber ultrafiltration membrane during concentration of skim milk. // *Milchwissenschaft*, b. 40. 1985. – № 10, – s. 592 - 595.

186. *Norde W.* The behavior of biological materials at solid. Liquid surfaces-physicochemical aspects. Fundamentals and applications of surface phenomena associated with fouling and cleaning in food processing. / Proceedings of the Tylosand Conference, Long University, Lund, Sweden, 1981. – 1498 pp.

187. *Gupta V.K., Reuter B.* Studies of ultrafiltration of cheese whey for the manufacture of whey protein concentrates. // *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte*, b. 39. 1987. – № 1. – s. 39 - 50.

188. *Patel R.S., Renter H.* Fouling of hollow fiber membrane during ultrafiltration of skim milk. // *Milchwissenschaft*, 1985, b. 40. – № 12 – p. 731 - 733.

189. *Tarnowski V.R., Jensen P.* Effect of heat pretreatments on ultrafiltration flux in Cottage cheese whey processing. // *Dairy Science Abstracts*, v. 49. 1987. – № 5. – 2780 pp.

190. *Glover F.A.* Ultrafiltration and reverse osmosis for the dairy industry. / Technical Bulletin NIRD, 1985. – 207 pp.

191. *Gekas V., Hallstrom B.* Mass transfer in the membrane concentration layer under turbulent cross flow. 1. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations. // *J. of Membrane Science*, v. 30. 1987. – p. 153 - 170.

192. *Chiang B.H., Cheryan M.* Ultrafiltration of skim milk in hollow fibers. // *J. of Food Science*, v. 51. H 2. 1986. – p. 340 - 344.

193. *Van Den Berg G. B., Smolders C. A.* Flux decline in membrane processes. // *Filtration and Separation*, v. 25. 1988. – № 2. – p. 115 - 121.

194. *Pal D., Cheryan M.* Application of reverse osmosis in the manufacture of Khoa. Process optimization and product quality. // *J. of Food Science and Technology*, v. 24. 1987. – № 9 - 10, – p. 233 - 238.

195. *Suki A., Fane A.G., Fell C.J.D.* Modeling fouling mechanisms in protein ultra filtration. // *J. of Membrane Science*, v. 27. 1986. – № 2. – p. 181 - 193.

196. *Patika J., Jelen P.* Calcium chelation and other pretreatments for flux improvement in ultrafiltration of Cottage cheese whey. // *J. of Food Science*. v. 35. 1987. – № 5. – p. 1241 - 1244.

197. *Fox P.F., Mulvihill D.M.* Functional properties of caseins, caseinates and casein co-precipitates. / *Proceedings of IDF Symposium, Physico-chemical aspects of dehydrated protein-rich milk products Denmark, 1983.* – 356 pp.

198. *Visser J.* Effects of pH and temperature on the milk salt system. // *Netherlands Milk and Dairy Journal*, v. 40. 1986. – p. 351 - 368.

199. *Gekas V., Hallstrom B., Tragardh G.* Food and dairy applications: the state of art. // *Desalination*, v. 53. 1985. – p. 95 - 127.

200. *Bauser H.* et. al. Control of concentration polarization and fouling of membranes in medical, food and biotechnical applications. // *J. of Membrane Science*, v. 27. 1984. – № 2. – p. 195 - 202.

201. *Cheryan M., Chiang B.H.* Performance and fouling behavior of hollow fibre and spiral wound ultrafiltration modules processing skim milk. // *Dairy Science Abstracts*, v. 49. 1987. – № 4. – p. 2099.

202. *Choe T.B., Masse P., Verdier A.* Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solutions: polyacrylic acid and bovine serum albumin. // *J. of Membrane Science*, v. 26. 1986. – p. 17 - 30.

203. *Abulaour A.G.*, et. al. Parametric evaluation of flux decline during ultrafiltration of protein solutions. // *Desalination*, v. 68. 1988. – p. 35 - 44.

204. *Deqian R.* Cleaning and regeneration membranes. // *Desalination*, v. 62. 1987. – p. 363 - 371.

205. *Matsumoto K., Kavahara M., Ohya H.* Cross-flow filtration of yeast by micro porous ceramic membrane with backwashing. // *J. of Fermentation Technology*, v. 66. 1988. – № 2. – p. 199 - 205.

206. *Patel R.S., Reuter H.* Deposit formation on a hollow fiber ultrafiltration membrane during concentration of skim milk. // *Milchwissenschaft*, 1985, b. 40, – № 10. – s. 592 - 595.

207. *Merin N., Gordin S., Tanny G.B.* Microfiltration of sweet whey. // *J. of Dairy Science Technology*, v. 18. 1983. – p. 153 - 160.

208. *Choe T.B., Masse P.* Flux decline in batch ultra filtration concentration polarization and cake formation. // *J. of Membrane Science*, v. 26. 1986 – p. 1 - 15.

209. *Probst R.F., Leung W.-F.* Alliance Determination of Diffusivity and Gel Concentration in Macromolecular Solutions by Ultrafiltration // *The Jour. of Phyc. Chem.*, v. 83. 1979. – № 9. – p. 1228 - 1232.

210. *Chudacek M.W., Fane A.G.* The dynamic of polarization in unstirred and stirred ultrafiltration. // *J. of Membrane Science*, v. 21. 1984. – № 2. – p. 145- 160.

211. *Fans A.G.* Factors affecting flux and rejection in ultrafiltration. // *J. of Separation Process Technology*, v. 4. 1983. – № 1. – p. 15.

212. *Green G., Biltfort G.* Fouling of ultrafiltration membranes: lateral migration and the panicle trajectory model. // *Desalination*, v. 35. 1980. – p. 129 - 147.

213. *Heinemann P., Howell J.A., Bryan R.A.* Microfiltration of protein solution: effect of fouling on rejection. // *Desalination*, v. 68. 1988. – p. 243 - 250.

214. *Malmberg R., Holm S.* Producing low-bacteria milk by micro filtration. // *Food Focus*, 1987. – № 3. – p. 16 - 17.

215. *Nakao S., Wijmans J.G., Smolders C.A.* Resistance to the permeat flux in unstirred ultrafiltration of dissolved macromolecular solutions. // *J. of Membrane Science*, v. 26. 1986. – p. 165 - 178.

216. *Riesmeier B., Kriner K.H.* Studies on secondary layer formation and its characterization during cross-flow filtration of microbial cells. // *J. of Membrane Science*, v. 34. 1987. – p. 245 - 266.

217. *Rios G. M.* Basic transport mechanisms of ultrafiltration in the presence of fluidized particles. // *J. of Membrane Science*, v. 34. 1987. – p. 331 - 343.

218. *Tarker M., Hubble J.* Membrane fouling in a constant-flax ultrafiltration cell. // *J. of Membrane Science*, v. 34. 1987. – p. 267 - 281.

219. *Van Den Berg G.B.* Ultrafiltration of protein solutions: the role of protein association in rejection and osmotic pressure. // *J. of Membrane Science*, v. 31. 1987. – p. 307 - 320.

220. *Wijmans J.G. et. al.* Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration. // *J. of Membrane Science*, v. 22. 1985. – p. 117 - 135.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Научные и практические аспекты разделения водно-белково-липидных растворов рыбоперерабатывающих производств	8
1.1. Общие сведения	8
1.2. Классификация ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий	9
1.3. Способы разделения ВБЛР рыбоперерабатывающих предприятий	14
1.4. Основные закономерности разделения ВБЛР ультрафильтрацией	20
1.5. Образование осадка отложений на мембране при разделении ВБЛР	28
1.5.1. Зависимость характеристик осадка белковых отложений от типа мембраны	29
1.5.2. Влияние массовой доли белка в растворе на баромембранное разделение ВБЛР	30
1.5.3. Влияние активной кислотности на баромембранное разделение ВБЛР	34
1.5.4. Влияние концентрации солей и минеральных веществ ВБЛР на баромембранное разделение	37
1.5.5. Влияние технологических параметров на баромембранное разделение ВБЛР	39
1.5.6. Способы снижения отложений на мембранах при баромембранном разделении ВБЛР	40
1.6. Санитарная обработка мембран и оборудования	43
1.6.1. Регенерация полупроницаемых мембран	43
1.6.2. Дезинфекция полупроницаемых мембран	46
Глава 2. Методология выполнения исследований состава и свойств водно-белково-липидных растворов	49
2.1. Методологический подход к выполнению исследований	49
2.2. Микробиологический состав	52
2.3. Физико-химический состав ВБЛР	55
2.4. Жиро - кислотный и аминокислотный составы ВБЛР	66
2.5. Реологические характеристики ВБЛР	70

Глава 3. Научное обоснование технологических режимов баромембранного разделения водно-белково-липидных растворов	77
3.1. Теоретические основы баромембранного разделения ВБЛР с переменной во времени проницаемостью мембраны	77
3.2. Анализ изменения скорости ультрафильтрации при разделении ВБЛР	80
3.3. Исследование влияния на коэффициент s технологических параметров баромембранного разделения ВБЛР	90
Глава 4. Закономерности баромембранного разделения водно-белково-липидных растворов	93
4.1. Техника и методика исследования закономерностей баромембранного разделения ВБЛР	93
4.2. Закономерности баромембранного разделения при очистке ВБЛР	99
4.3. Интенсификация баромембранного разделения при очистке ВБЛР	109
4.4. Закономерности баромембранного разделения при концентрировании ВБЛР	114
4.5. Закономерности массопереноса при баромембранном разделении ВБЛР	122
Глава 5. Научное обоснование технологических режимов санитарной обработки мембранного оборудования	128
5.1. Исследование осадка отложений на ультрафильтрационных мембранах	128
5.2. Разработка способа очистки ультрафильтрационных мембран	130
5.2.1. Гидродинамический и механический способы очистки ультрафильтрационных мембран	130
5.2.2. Химический способ очистки ультрафильтрационных мембран	131
5.3. Аналитическое исследование растворения осадка отложений на мембране	133
5.4. Исследование растворения осадка отложений на мембране	135
5.5. Закономерности растворения осадка отложений на мембране	137
5.5.1. Растворение осадка отложений на мембране кислотными моющими растворами	137
5.5.2. Растворение осадка отложений на мембране щелочными моющими растворами	146
5.6. Закономерности регенерации ультрафильтрационных мембран	152

Глава 6. Практическая реализация технологии баромембранного разделения ВБЛР	158
6.1. Технология баромембранной очистки ВБЛР	158
6.2. Технология баромембранного концентрирования ВБЛР	161
6.3. Технология санитарной обработки баромембранного оборудования	163
6.4. Методика оценки затрат энергии на ультрафильтрацию ВБЛР и регенерацию мембран	169
6.5. Оценка отходности технологии баромембранного разделения ВБЛР	172
6.6. Методика оценки стоимости затрат на ультрафильтрацию ВБЛР и регенерацию мембран	176
6.7. Методика инженерного расчета ультрафильтрационного аппарата	180
Заключение	183
Список литературы	186

150

Научное издание

Бредихина Ольга Валентиновна

**Баромембранное разделение
водно-белко-липидных растворов
рыбоперерабатывающих предприятий**

Монография

Редактор В. А. Савостик

Корректор А. А. Котов

Подписано в печать 17.12.04 г. Формат 60x84 1/16.
Заказ № 676. Усл. печ. листов 12,75. 2005 г. Тираж 1000.

Издательство ВНИРО

107140, г. Москва, ул. Верхняя Красносельская, 17

Тел.: (095) 264-65-33

Факс: (095) 264-91-87

Отпечатано в ГУП «Вышневолоцкая типография»
171163, г. Вышний Волочёк Тверской обл., ул. Екатерининская, 51