



УДК 637.133.5

Влияние модификаторов на адсорбционные характеристики ацетатцеллюлозных мембран

Поздеева М.Г., Рябухова Т.О., Окишева Н.А.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФБГОУ ВПО СГТУ им. Гагарина Ю.А., Саратов

Поступила в редакцию 22.01.2013 г.

Аннотация

Разработаны мембраны на основе природного полимера ацетата целлюлозы с различными модификаторами для разделения вторичного молочного сырья с целью выделения ценных пищевых компонентов. Исследованы их адсорбционные и эксплуатационные характеристики: пористость; поток; фактор удерживания.

Ключевые слова: мембраны, вторичное молочное сырье, адсорбция, пористость, поток, фактор удерживания

Membranes based on natural polymer of cellulose acetate with various modifiers for separating secondary raw milk in order to select valuable food ingredients have been developed. Their adsorption and operational characteristics: porosity, permeability, and selectivity have been investigated.

Keywords: membrane, the secondary dairy raw materials, adsorption, porosity, permeability, and selectivity

Введение

Устойчивое развитие мировой цивилизации в значительной степени зависит от решения глобальных проблем человечества – обеспечения населения экологически чистыми продуктами питания и сохранения окружающей среды.

По данным статистики до 70% исходного пищевого сырья, содержащего белки и углеводы, переходит в отходы, которые являются ценными вторичными сырьевыми ресурсами [1].

Решение проблемы эффективной глубокой переработки таких ресурсов сдерживается отсутствием научных основ и отработанных технологий для разделения белково-углеводных смесей с целью извлечения из них всех полезных компонентов.

Большой практический интерес для молочной промышленности, как на ближайшую, так и на более отдаленную перспективу представляет освоение прогрессивных мембранных процессов, таких, как обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация и электродиализ, получивших практическое применение в странах с развитой молочной индустрией. Мембранные процессы основаны на фракционировании многокомпонентного жидкого субстрата с помощью мембран различной пористости, обеспечивающих разделение системы на фракции

«концентрат» и «фильтрат» в соответствии с размерами молекул компонентов. Использование мембранных процессов позволяет не только выделять тот или иной компонент из многокомпонентной системы, но и сконцентрировать его до определенного уровня без изменения нативных свойств, что обеспечивает возможность получения широкой гаммы продуктов заданного состава и свойств.

Среди белково-углеводных смесей особое место занимает вторичное молочное сырье (ВМС), в частности – молочная сыворотка. Для глубокой переработки ВМС наиболее перспективными методами являются ультра- и нанофильтрация, для реализации которых необходимы высокоэффективные избирательные пористые мембраны.

При разделении белково-углеводных смесей – вторичного молочного сырья (сыворотки), ставится задача фракционировать из смеси прежде всего все белки.

В молочной сыворотке содержатся белки с размерами частиц от 15 до 50 нм. Для выделения таких частиц необходимо, чтобы размеры пор фильтрационной мембраны перекрывали указанный диапазон размеров задерживаемых белков.

При этом важно, чтобы основное количество пор мембраны приходилось именно на заданный диапазон размеров, что позволит обеспечить высокий уровень селективности процесса фильтрации. При большом количестве пор с размерами больше 50 нм значительная часть белков будет проскакивать в пермеат и установка будет работать с низкой эффективностью. При значительном числе пор с размерами меньше 15 нм в белковом концентрате на поверхности мембраны может оказаться нежелательно высокое количество углеводов (лактозы), размеры частиц которых лежат в диапазоне 0,5-3,0 нм, что приведет к снижению степени чистоты белкового концентрата.

Ацетатцеллюлозные мембраны и их характеристики

Разработаны и синтезированы мембраны [2,3] на основе природного полимера ацетата целлюлозы с различными модификаторами (которые вводились с целью регулирования структуры, а следовательно, и свойств мембран): УАМ-СФ (ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембраны с наполнителем из бикарбоната натрия), УАМ-АУ (ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембраны с наполнителем из активного угля разной дисперсности) и УАМ-ЭС (ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембраны с протофильной добавкой – этиловым спиртом).

Исследованы структура, физико-механические, прочностные и эксплуатационные характеристики разработанных мембран. В процессе изучения таких эксплуатационных характеристик, как поток и фактор удерживания выявлено, что параллельно рабочему процессу протекает адсорбция компонентов белково-углеводной смеси на мембране [4].

Поэтому целью данной работы явилось изучение механизма адсорбционного взаимодействия полимерных мембран с растворами белков.

Изучен основной процесс – ультрафильтрации (определены основные эксплуатационные характеристики) с использованием разработанных мембран. Основными эксплуатационными характеристиками фильтрационных мембран являются их поток (производительность) и фактор удерживания (избирательная способность по целевым компонентам). Поэтому оптимизация мембран должна сводиться к обеспечению их максимальной избирательной способности и приемлемой производительности.

В качестве сырья для мембранного разделения использовали вторичное молочное сырье (молочную сыворотку и пахту), очищенное от жира в поле

центробежных сил. Исходное сырьё отвечало требованиям ТУ 4992-85 «Сыворотка молочная. Технические условия».

Исследование процесса ультрафильтрации молочной сыворотки и пахты проводили на лабораторной установке с ультрафильтрационной ячейкой типа ФМОГ-200 под давлением 0,1 – 0,5 МПа при температуре 20 – 50 °С.

Турбулизацию смеси над мембраной обеспечивали с помощью магнитной мешалки.

Режим движения разделяемой смеси в надмембранной зоне оценивали по формуле:

$$Re_m = nd^2\rho/\mu, \quad (1)$$

где, n – частота вращения мешалки, c^{-1} ; d – диаметр мешалки, м; ρ – плотность молочной сыворотки (пахты), $кг/м^3$; μ – коэффициент динамической вязкости молочной сыворотки (пахты) при 20°С, Па·с.

Производительность мембран определяли в соответствии с ГОСТ Р 50110–92 «Мембраны полимерные. Метод определения производительности плоских ультрафильтрационных мембран» по формуле:

$$Q = V/St, \text{ л/м}^2\text{ч}, \quad (2)$$

где V – объем фильтрата, л; S – рабочая поверхность мембраны, $м^2$; t – продолжительность фильтрации, ч.

Был изучен также фактор удерживания по белку разработанных полимерных полупроницаемых мембран. Под фактором удерживания понимали способность мембран задерживать растворенное в смеси вещество (сывороточный белок).

Количественное значение фактора удерживания мембран определяли по формуле:

$$B = [(c_1 - c_2)/c_1] \cdot 100\%, \quad (3)$$

где c_1 – концентрация белка в исходной смеси, %; c_2 – концентрация белка в пермеате, %.

Определение количества белка проводили рефрактометрическим методом в соответствии с ГОСТ 25179-90.

В табл. 1 приведены рабочие характеристики разработанных фильтрационных мембран из ВАЦ с различными модифицирующими добавками.

Таблица 1. Характеристики ультрафильтрационных мембран на основе вторичных ацетатов целлюлозы

| Характеристика | Типы мембран | | | |
|---------------------------------------|--------------|-------------|-----------|-----------|
| | УАМ-500 | УАМ-СФ | УАМ-АУ | УАМ-ЭС |
| Толщина, мм | 0.05-0.1 | 0.05 – 0.83 | 0.05-0.3 | 0.05-0.2 |
| Проницаемость, л/м ² ·мин | | | | |
| - по воде | 3.1 | 5.5 | 4.8 | 7.3 |
| - по сыворотке | 0.32 | 0.42 | 0.5 | 0.6 |
| Селективность по белку, % | 62 | 72 | 89 | 90 |
| Рабочее давление, МПа | 0.15 | 0.1 - 0.5 | 0.1 - 0.5 | 0.1 - 0.5 |
| Механическая прочность, не менее, МПа | 17 | 20 | 25 | 30 |

Примечание: УАМ-500 – промышленная мембрана ЗАО НТЦ «Владипор» (ближайший промышленный аналог); УАМ-СФ – наполненная бикарбонатом натрия; УАМ-АУ – наполненная активным углем, УАМ-ЭС – с протофильной добавкой – этиловым спиртом.

Сорбция компонентов сыворотки мембранами

В ходе изучения процесса ультрафильтрации наблюдалось, с течением времени, снижение производительности мембран, по видимому это связано с адсорбцией компонентов ВМС на полимерной мембране, не только на поверхности самой мембраны, но и в объеме пор. В результате происходит «закупорка» пор, следовательно, уменьшается их эффективный диаметр.

Адсорбция исследовалась интерферометрическим методом для модельных растворов β -аланина, альбумина и метионина, т.к. эти вещества входят в состав всех молочных продуктов, в частности вторичного молочного сырья (пахты и молочной сыворотки). Изотермы избыточной адсорбции β -аланина и альбумина на УАМ-СФ и УАМ-АУ были получены ранее [5]. Представлялось интересным сравнить эти данные с адсорбцией компонентов молочной сыворотки на мембранах, модифицированных этиловым спиртом.

На рис. 1 и 2 приведены изотермы избыточной адсорбции β -аланина и метионина на мембранах, модифицированных углем и этиловым спиртом при 293 К, а также альбумина – на мембранах, модифицированных гидрокарбонатом натрия и активным углем при 293 К.

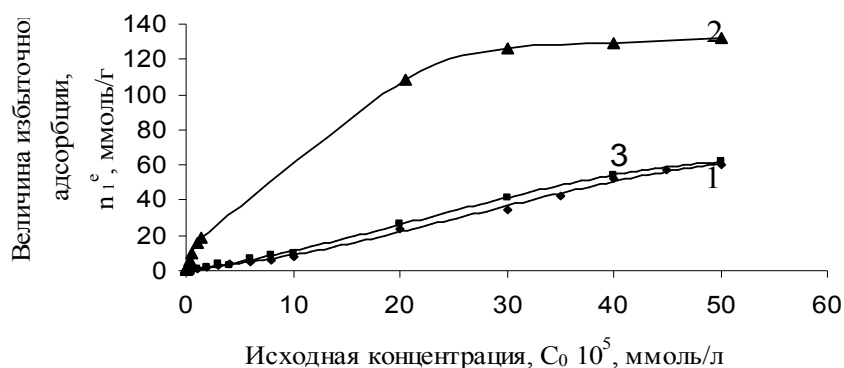


Рис. 1. Изотерма избыточной адсорбции β -аланина (1 – на мембране из 7% раствора ВАЦ в ацетоне с содержанием этилового спирта 15% об. ($n_1^e \cdot 10^4$); 2 – на мембране, наполненной мелкой фракцией активного угля ($n_1^e \cdot 10^3$) и метионина (3 – на мембране из 7% раствора ВАЦ в ацетоне с содержанием этилового спирта 15% об. ($n_1^e \cdot 10^4$))

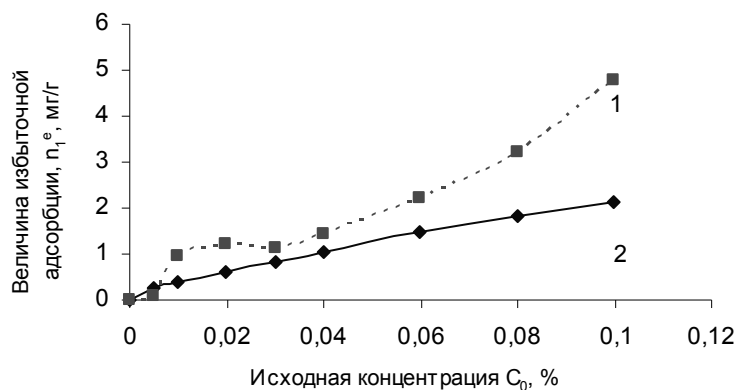


Рис. 2. Изотермы адсорбции альбумина: 1 - мембраны модифицированы NaHCO_3 , ($n_1^e \cdot 10^5$); 2 - мембраны модифицированы активным углем ($n_1^e \cdot 10^3$)

Как следует из рисунков, адсорбция компонентов на мембранах, модифицированных активным углем на порядок выше, чем на УАМ-СФ и УАМ-ЭС мембранах. Это связано, по-видимому, с увеличением площади удельной поверхности адсорбента при модифицировании мембраны активным углем.

На рис.3 приведены экспериментальные изотермы избыточной адсорбции треонина, изолейцина и фенилаланина на мембранах, модифицированных гидрокарбонатом натрия при 293 К.

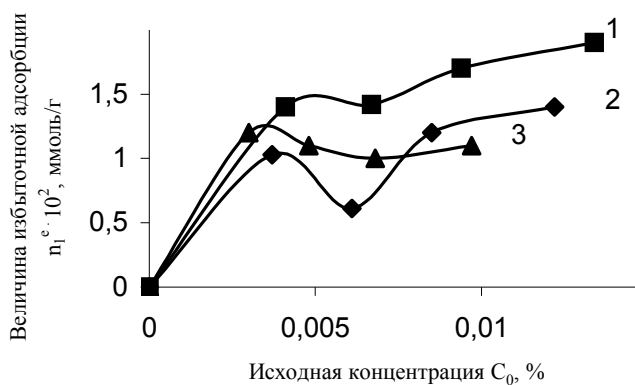


Рис. 3. Изотерма избыточной адсорбции треонина (1); изолейцина (2); фенилаланина (3) на мембране из 7%-ного исходного раствора с содержанием NaHCO_3 – 1 мас. %.

Рис. 1-3 показывают, что ход изотерм не противоречит теоретическим представлениям об адсорбции: адсорбция аминокислот с большей молекулярной массой происходит активнее. Все компоненты молочной сыворотки адсорбируются мембранами в той или иной степени, но адсорбция на УАМ-АУ мембранах наибольшая. Поэтому использование в процессах разделения белково-молочной смеси УАМ-АУ-мембран может приводить к снижению эффективности процессов разделения, из-за сильных адсорбционных взаимодействий в таких системах. Наоборот, применение мембран, модифицированных спиртом, предпочтительнее, т.к. адсорбция компонентов молочной сыворотки на них минимальная.

Заключение

Таким образом, установлено, что величина дисперсионного взаимодействия в системах аминокислота-вода-мембрана зависит от значения молекулярных масс адсорбируемого вещества, природы и структуры адсорбента. Разработанные мембраны имеют невысокую стоимость, изготовлены на основе природного полимера, совместимы с пищевыми продуктами, обладают достаточно хорошими эксплуатационными характеристиками и могут быть рекомендованы для промышленного использования.

Список литературы

1. Храмов А.Г., Нестеренко П.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки / Учебное пособие. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 587 с.

2. Пат. 2283583 Российская Федерация, МПК А 01 J 11/00, В 01 D 71/16, А 23 С 9/142 . Смесь для формования ацетатцеллюлозной ультрафильтрационной мембраны /Седелкин В.М., Денисов А.М., Суркова А.Н., Пачина О.В., Коннова Л.В., Поздеева М.Г., Дорошенко Л.М., Рамазаева Л.Ф.; заявитель; патентообладатель ГОУ ВПО Саратовский государственный технический университет .-№ 2005104773; заявл. 21 февраля 2005 г.; опубл. 20.09.2006, Бюл. № 26 . С. 1.

3. Пат. 2287929 Российская Федерация, МПК А 01 J 11/00, А 23 С 9/142 . Смесь для формования ацетатцеллюлозной ультрафильтрационной адсорбционной мембраны (варианты) /Седелкин В.М., Рамазаева Л.Ф., Денисова Г.П., Суркова А.Н., Дорошенко Л.М., Поздеева М.Г.; заявитель; патентообладатель ГОУ ВПО Саратовский государственный технический университет .-№ 2004134859; заявл. 29 ноября 2004 г.; опубл. 27.11.2006, Бюл. № 33. - С. 1.

4. Седелкин В.М., Рябухова Т.О., Окишева Н.А., Поздеева М.Г. Адсорбция белка на мембранах из вторичного диацетата целлюлозы, наполненных древесным углем //Журнал прикладной химии.-2007.-Т.80, № 1. - С.59-62.

5. Седелкин В.М., Суркова А.Н., Денисова Г.П., Рамазаева Л.Ф. Адсорбция аминокислот на мембранах из вторичного ацетата целлюлозы//Журнал прикладной химии.- 2005. - Т. 78, №8. - С.1292-1295.

Поздеева Марина Геннадьевна – к.т.н., доцент кафедры «Машины, аппараты пищевых производств и теплотехника» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета, Саратов

Рябухова Татьяна Олеговна, к.х.н., доцент кафедры «Физическая и органическая химия» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета, Саратов

Окишева Наталья Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры «Физическая и органическая химия» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета, Саратов

Pozdeeva Marina G. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of «Machines and Mechanisms of Food industry and Heat Engineering» of Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University, e-mail: Pozdeevamg@mail.ru, Saratov

Ryabuhova Tatyana O. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of «Physical and Organic Chemistry» of Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University, Saratov

Okisheva Natalya A. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of «Physical and Organic Chemistry» of Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University, Saratov