

**Агаркова Евгения Юрьевна, зав. лаб., к.т.н.,  
Рязанцева Ксения Александровна, н.с., к.т.н.,  
Шерстнева Наталья Евгеньевна, м.н.с.,  
Агарков Александр Александрович, аспирант**  
ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной  
промышленности» (Россия, г.Москва)

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

*Аннотация. В работе показана актуальность реализации мембранных технологий при обработке молочной сыворотки и сточных вод. Описаны различные современные методы извлечения компонентов сыворотки при помощи мембран, а также проблемы, снижающие эффективность данного процесса, в частности образования поляризационного слоя на поверхности мембран. Для снижения негативного воздействия концентрационной поляризации применяют различные методы: физический, химический, физико-химический и биохимический. Показана перспективность использования принципа вращения как элемента совершенствования мембранных технологий.*

*Ключевые слова: гидролиз, ферменты, трансмембранная фильтрация, сывороточный белок, лактоза.*

**Agarkova Evgenia Yuryevna, laboratory chief, Ph.D.,  
Ryazantseva Ksenia Aleksandrovna, scientist, Ph.D.,  
Sherstneva Natalya Evgenievna, research assistant,  
Agarkov Aleksandr Aleksandrovitch, postgraduate**  
All-Russian Dairy Research Institute (Russia, Moscow)

## **THE PERSPECTIVE TRENDS OF THE MEMBRANE TECHNOLOGIES IMPROVEMENT**

*Abstract. The urgency of the membrane technologies realization at milk whey and wastes treatment is shown in the work. The different up-to-date methods of whey components extraction by means of membranes reducing the efficiency of the mentioned process particularly formation of the polarized layer on the membrane surface is described. The different methods for reduction of concentrated polarization negative effect are used: physical, chemical, physical-chemical and biochemical. The prospectivity of the principle of rotation usage as the element of the membrane technologies improvement has been shown.*

*Key words: hydrolysis, ferment, transmembrane filtration, whey protein, lactose.*

Ввиду целого ряда причин в России ассортимент вырабатываемой из молочной сыворотки продукции ограничен, в то же время объемы получаемой сыворотки неуклонно растут, особенно подсырной. Этот факт связан с активным развитием сыродельческой отрасли в Российской Федерации, обусловленным санкционной политикой США, стран ЕС, Канады, Австралии и Норвегии [1,2]. До определенного момента основная часть сыворотки, порядка 70 %, сливалась в окружающую среду, а оставшиеся 30 % использовались на производство кормов для сельскохозяйственных животных. Данная ситуация начала меняться в сторону увеличения доли продуктов из молочной сыворотки пищевого назначения и ингредиентов, в том числе функциональных, только к началу XXI столетия. Это можно объяснить развитием рынка пищевого оборудования и новыми разработками технологий переработки молочной сыворотки, в том числе мембранных. Сдерживающим фактором внедрения мембранных технологий является достаточно высокая стоимость оборудования, представленного на рынке в основном зарубежными производителями. Российские производители переориентировались на переработку молока относительно недавно, ранее мембранные установки в молочном производстве использовались в целом для водоподготовки [2].

Молочная сыворотка является ценным вторичным продуктом производства сыра, творога и казеина, в нее переходит приблизительно 50 % сухих веществ молока, в том числе до 20 % белков. Необходимо увеличить процент использования сыворотки в пищевой отрасли в аспекте извлечения из нее биологически ценных нутриентов, таких как белки молока, поскольку белки молочной сыворотки обладают высокой пищевой ценностью благодаря сбалансированному составу незаменимых аминокислот. В дополнение к питательным свойствам, сывороточные белки используются в качестве функциональных ингредиентов в пищевых продуктах, главным образом благодаря их высокой растворимости, гелеобразованию, эмульгированию, пенообразованию, водоудерживающей способности. Выделение молочных белков позволяет перерабатывать их в ингредиенты с широким спектром функциональных характеристик, повышая тем самым ценность молока. Для этой цели могут быть реализованы мембранные технологии, а именно ультрафильтрационное концентрирование [2,3].

Несмотря на высокую эффективность извлечения молочного белка при мембранной фильтрации, накопление белковых частиц у поверхности мембраны вследствие концентрационной поляризации с последующим загрязнением остается ключевой проблемой. С увеличением концентрационной поляризации снижается селективность и удельная производительность мембраны, увеличиваются осмотическое давление и гидродинамическое сопротивление, что наносит ущерб эффективности разделения процесса [3].  $\beta$ -лактоглобулин в сыворотке является основным белком, который вызывает закупорку пор мембраны. Это может быть связано с гидрофобными взаимодействиями, электростатическими взаимодействиями и размером агрегации. Помимо загрязнения, есть еще ряд недостатков в традиционной

баромембранной фильтрации. Во-первых, после нескольких стадий диафильтрации все еще сохраняется некоторое количество лактозы и золы в продуктах концентрата сывороточного белка. Во-вторых, дорогостоящие мембранные материалы для фильтрации сыворотки следует заменять примерно каждый год, а большой расход чистящих средств для ежедневной мембранной промывки увеличивает стоимость концентрации и очистки сывороточного белка. В-третьих, предельная молекулярная масса для ультрафильтрации сыворотки составляет 10 кДа. Некоторые пептиды, такие как протеозные пептоны (PP) и аминокислоты из сыворотки, попадают в пермеат во время процесса ультрафильтрации. В-четвертых, процессы диафильтрации в несколько этапов увеличивают потребление дистиллированной воды [4,5].

Согласно литературным данным, для снижения негативного воздействия концентрационной поляризации применяют различные методы: физический, химический, физико-химический и биохимический [5]. Эффективность физической очистки зависит от механических сил, которые смещают и удаляют загрязнения с поверхности мембраны. Индуцированный поверхностный сдвиг является основным критерием контроля концентрационной поляризации [6].

Согласно исследованиям Smith S., ввод газа в поток обработки ультрафильтрата позволяет снизить концентрационную поляризацию и, следовательно, улучшить его прохождение через мембрану [7]. Впрыск воздуха может вызывать образование турбулентного течения потока жидкости, характеризующегося пульсацией потока и образованием вихрей на поверхности мембран, что обеспечивает необходимое усилие сдвига для уменьшения загрязнения.

Martínez-Hermosilla с соавторами исследовали двухфазный поток с инъекцией воздуха, чтобы повысить эффективность как микрофильтрации, так и ультрафильтрации сыворотки, при этом существенных изменений в структуре белков молочной сыворотки отмечено не было. Следовательно, такой прием усиливает эффективность мембранного процесса и может применяться при обработке сыворотки. Однако при впрыске воздуха в мембрану имеются недостатки, например, слишком мощный впрыск воздуха может повредить мембрану и вызвать изменения в гидродинамике около стенки мембраны [8].

Достаточно интересным путем интенсификации мембранных процессов представляется ферментативная обработка. Так, для решения проблемы закупорки пор мембраны белковыми частицами в процессе ультрафильтрации подсырной сыворотки Wang W.-q. с соавторами использовали фермент трансклутаминаза (ТГ) для сшивания сывороточных белков с целью увеличения их молекулярного веса. Они установили, что после ферментативного катализа повысились общая резистентность и устойчивость к загрязнению мембраны, обусловленное, главным образом, увеличением размера белковых частиц. Согласно проведенному исследованию, ТГ была иммобилизована на поверхности полиэфирсульфоновой мембраны с помощью инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с преобразованием Фурье, были определены эффективность ферментативной мембранной фильтрации и

механизм катализа сшивки белка и отделения его в процессе фильтрации подсырной сыворотки [9]. После сравнительного анализа с данными, полученными на чистой полиэфирсульфоновой мембране, были определены оптимальные условия для выделения белков молочной сыворотки: субстрат/ферментное соотношение ТГ 40 ед/г белка молочной сыворотки, температура 40 °С, продолжительность 60 минут при рН 5,0. В этих условиях скорость восстановления мембраны увеличилась на 15-20 %, а относительный поток проникновения жидкости через мембрану увеличился на 30-40% по сравнению с образцом без обработки ферментом (контроль). Наблюдаемое снижение скорости относительного потока через мембрану с течением времени было обусловлено главным образом снижением ферментативной активности на поверхности мембраны после 22 часов 45 минут непрерывной работы [9].

Для мембранной обработки при помощи ферментов могут быть использованы ферментативные реакторы. Их преимущества заключаются в снижении затрат благодаря повторному использованию фермента, более продолжительной работе, отсутствию необходимости в инактивации ферментов кислотой или высокотемпературной обработкой, что позволяет избежать побочных реакций [10]. Однако рециркуляция иммобилизованного фермента на поверхности мембраны и вызванное им загрязнение все еще ограничивают его широкомасштабное использование в процессе фильтрации сыворотки, кроме того, обработка сыворотки в ферментативном реакторе - процесс весьма дорогостоящий.

Для интенсификации мембранной обработки могут использоваться также динамические методы. Согласно литературным данным динамические или усиленные сдвиговые мембранные системы фильтрации подразделяются на три основных типа: система VSEP (Vibratory Shear Enhanced Processing), система с вращающимся диском, вращающаяся мембранная система. Динамическая или усиленная сдвиговая фильтрация создает высокую скорость сдвига на мембране движущейся частью, такой как диск, вращающийся рядом с неподвижными, вращающимися или вибрирующими мембранами без увеличения скорости прохождения потока через мембрану и сохранения постоянного трансмембранного давления [11].

Milton Chai с соавторами для разделения и концентрирования молочных белков из обезжиренного молока применяли процесс фильтрации с использованием мембранной системы с поперечными вибрационными полыми волокнами из поливинилиденфторида (PVDF) диаметром 0,04 мкм при низких рабочих температурах. Авторами была проанализирована эффективность разделения казеина, сывороточных белков и лактозы в сравнении с системой поперечного потока без вибрации. В результате исследований авторами было установлено, что с помощью поперечной вибрации с частотой 10,3 Гц мицеллы казеина не задерживались на поверхности мембраны при сохранении высокой степени перехода белков молочной сыворотки ( $\alpha$ -лактальбумина и  $\beta$ -лактоглобулина) и лактозы. Кроме того, наблюдалось незначительное повышение ТМД в течение 24-часового периода при обработке обезжиренного

молока вязкостью 12,93 сП (при 10 °С) с получением концентрата молочного белка высокой вязкостью (21,06 сП при 10 °С) при постоянной скорости потока пермеата 10 л/м<sup>2</sup>ч и 5 л/м<sup>2</sup>ч соответственно. При этом нативная структура сохранялась, в отличие от традиционной высокотемпературной обработки [12].

Одним из направлений использования мембранных процессов является обработка сточных вод молокоперерабатывающих предприятий. Производственные сточные воды на предприятиях молочной промышленности являются одним из самых распространенных источников загрязнения окружающей среды. Они образуются в процессе основного производства, при мойке технологического оборудования, транспортных емкостей и производственных помещений [13,14]. Состав взвешенных веществ сточных вод зависит от технологического цикла производства и, как правило, до 90 % приходится на органические вещества белкового происхождения. Ценные пищевые компоненты молока и молочных продуктов – жиры, белки, углеводы при попадании в сточные воды на стадии разложения выделяют высокотоксичные продукты, состоящие из меркаптанов, альдегидов, сероводорода и др. Сточные воды относятся к категории высококонцентрированных сточных вод нестабильного состава, характеризуются колебаниями ХПК в течение суток от 800 до 12000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Загрязненность сточных вод многократно возрастает в случае, если на предприятии не решена проблема утилизации молочной сыворотки, что может привести к перегрузке многих городских очистных сооружений и их неудовлетворительной работе [15,16].

За рубежом успешно используется для обработки сложных пищевых растворов, включая сточные воды молочных, животноводческих и целлюлозных предприятий мембранная фильтрационная система VSEP. Система VSEP имеет значительные преимущества по сравнению с обычными мембранными процессами (МФ, УФ, НФ, ОО) за счет вибрирующего мембранного механизма. Вибрационные колебания вызывают колебательно-поступательное вращение мембраны и ее корпуса, а инерция жидкости создает высокую скорость сдвига на мембране, независимо от потока подачи [6]. Процесс вибрации мембранного элемента предотвращает образование поляризационного слоя на мембране или значительно уменьшает степень загрязнения, что приводит к увеличению проницаемости и длительности работы.

При динамической фильтрации создается высокая скорость сдвига на поверхности мембраны за счет ее вращения или вибрации без увеличения скорости прохождения потока через мембрану или падения давления, что может являться альтернативой фильтрации с поперечным течением [11].

Matthieu Frappart с соавторами исследовали процесс очистки модели молочных смывных вод, а именно обезжиренного молока, разбавленного двумя объемами воды, с использованием динамической нанофильтрации с вращающимся дисковым модулем, с исходным значением ХПК 36000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, выделяя из него лактозу и молочные белки. Система фильтрации состояла из

металлического диска диаметром 14,5 см (гладкого или с лопастями), вращающегося рядом с круглой мембраной Desal 5 DK.

На начальной стадии концентрирования скорость потока пермеата при трансмембранном давлении (ТМД) 4000 кПа и температуре 45 °С находилась в диапазоне от 130 л/ч·м<sup>2</sup> для гладкого диска при 1000 об/мин и до 230 л/ч·м<sup>2</sup> с использованием диска с лопастями при 2000 об/мин. В последнем случае значение ХПК пермеата было минимальным и уменьшалось с увеличением ТМД на 2600 кПа со значения 60 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> до 22 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. В процессе концентрирования при ТМД 4000 кПа и 2000 об/мин с лопастями скорость потока пермеата уменьшалась с увеличением объемного фактора концентрирования (VRR) до 7,54; но все еще составляла 100 л/ч·м<sup>2</sup>. Максимальный VRR, достигнутый при использовании диска с лопастями 6 мм, вращающимися со скоростью 2000 об/мин, составил 14,3 что соответствует 38 % сухих веществ в концентрате.

Данные результаты были сравнены с работой мембранной системы VSEP, в которой использовалось то же разбавленное обезжиренное молоко с той же мембраной Desal 5 DK при той же температуре 45 °С. Было установлено, что вращающийся диск обеспечивает лучшую производительность, чем VSEP, благодаря более высокой скорости сдвига мембраны [17,18].

Те же ученые с коллегами исследовали процесс очистки модели молочных смывных вод с использованием обратного осмоса с усилением сдвига на вибрационном и вращающемся дисковых модулях. Начальная ХПК и электропроводность были, соответственно, 36000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и 2000 мСм/см. Авторы сравнили характеристики вибрационного модуля VSEP и одного вращающегося диско-стационарного мембранного модуля, оснащенного такой же мембраной Desal AG (Osmonics). Скорость сдвига мембраны варьировалась путем изменения частоты вибрации в VSEP и скорости вращения диска или добавления радиальных лопастей в другой модуль. Во всех тестах ХПК пермеата был ниже 15 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Скорости потоков пермеата достигали максимума 180 л/ч·м<sup>2</sup> при трансмембранном давлении 4 МПа при начальной концентрации с VSEP на его резонансной частоте и с диском, снабженным лопастями высотой 6 мм, вращающимися со скоростью 2000 об/мин. Проводимость пермеата упала с 60 мСм/см при 1 МПа до 18 мСм/см при 4 МПа. Соответствующие потоки пермеата при максимальном достигнутом ОФК (равном 8) составляли 55 л/ч·м<sup>2</sup> для VSEP и 60 л/ч·м<sup>2</sup> для вращающегося диска при ТМД 4 МПа. Проводимость пермеата возрастала экспоненциально с VRR с 18 до 210 мСм/см для вращающегося диска и до 250 мСм/см для VSEP. Однако средняя проводимость собранного пермеата варьировала от 38 мСм/см при максимальной скорости сдвига до 60 при более низких скоростях сдвига. Вышеизложенные результаты исследований показывают, что системы фильтрации с использованием динамического воздействия позволяют эффективно очистить сточные воды с высоким начальным значением ХПК с помощью одного этапа обратного осмоса [19].

*Выводы.*

*Возрастающие объемы получения молочной сыворотки, а также загрязнение окружающей среды промышленными пищевыми стоками диктуют поиск новых решений в области переработки сыворотки с целью извлечения ценных компонентов и безопасной очистке сточных вод. Для этого с успехом могут применяться мембранные методы.*

*Выявлена необходимость совершенствования процесса мембранной обработки пищевых сред, связанная с накоплением белковых частиц у поверхности мембраны вследствие концентрационной поляризации с последующим ее загрязнением.*

*Проведен обзор основных методов интенсификации мембранных процессов как при извлечении компонентов молочной сыворотки, так и при очистке сточных вод. Для этого может проводиться ферментативная обработка, в том числе и при помощи реакторов, имеющих достаточно высокую стоимость*

*Показано, что для интенсификации мембранной обработки могут использоваться также динамические методы с использованием систем вибрации, систем с вращающимся диском, вращающихся мембранных систем. Данные методы более выгодны, чем ферментативные, с точки зрения ценовых затрат.*

*Переработка смывных молочных вод и молочной сыворотки при помощи мембранных методов экономически целесообразны с точки зрения возможности получения дополнительного количества продуктов кормового или пищевого назначения и снижения нагрузки на очистные сооружения.*

#### Список литературы

1. Донская Г. А., Фриденберг Г. В. Молочная сыворотка в функциональных продуктах // Молочная промышленность. 2013. № 6. С. 52-54.
2. Агаркова Е.Ю., Кручинин А.Г., Агарков А.А., Харитонов В.Д. Перспективы использования динамического мембранного модуля фильтрации UF-RDM для концентрирования белков подсырной сыворотки // Сыроделие и маслоделие. 2019. № 6. С. 54-56.
3. Золотарёв Н.А., Федотова О.Б., Агаркова Е.Ю. Гидролизаты творожной сыворотки для творожных эмульсионных продуктов // Молочная промышленность. 2017. № 8. С. 36-38.
4. Маневич Е.Б., Кузина Ж.И., Маневич Б.В., Косьяненко Т.В., Кручинин А.Г., Евдокимов И.А. Регенерация ультрафильтрационных мембран при производстве творога // Молочная промышленность. 2015. № 7. С. 31-32.
5. Mohammad A.W., Ng C.Y., Lim Y.P., Ng G.H. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control // Food bioprocess technol. 2012. Vol 5. Iss. 4. P. 1143-1156.
6. Cui Z., Chang S., Fane A. The use of gas bubbling to enhance membrane processes // Journal of Membrane Science. 2003. Vol. 221. № 1-2. P. 1-35.

7. Smith S., Cui Z. Gas-slug enhanced hollow fibre ultrafiltration an experimental study // *Journal of Membrane Science*. 2004. Vol. 242. № 1-2. P. 117-128.
8. Martínez-Hermosilla A., Hulbert G., Liao W. Effect of Cottage Cheese Whey Pretreatment and 2- phase Crossflow Microfiltration/Ultrafiltration on Permeate Flux and Composition // *Journal of Food Science*. 2000. Vol. 65. № 2. P. 334-339.
9. Wang W.-q., Han X., Yi H., Zhang L.-w. The ultrafiltration efficiency and mechanism of transglutaminase enzymatic membrane reactor (EMR) for protein recovery from cheese whey // *International Dairy Journal*. 2018. Vol. 80. P. 52-61.
10. Baldassarre S., Babbar N., Van Roy S., Dejonghe W., Maesen M., Sforza S., Elst K. Continuous production of pectic oligosaccharides from onion skins with an enzyme membrane reactor // *Food Chemistry*. 2018. Vol. 267. P. 101-110.
11. Jaffrin M. Y. Dynamic filtration with rotating disks, and rotating and vibrating membranes: an update // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2012. Vol. 1(2). P. 171-177.
12. Chai M., Ye Yun, Chen Vicki Separation and concentration of milk proteins with a submerged membrane vibrational system // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol 524. P. 305-314.
13. Кузина Ж. И., Маневич Б. В., Харитоновна Е. Б. Ферментная мойка для регенерации ультрафильтрационных установок // *Молочная промышленность*. 2016. № 12. С. 63-65.
14. Маневич Б.В., Кузина Ж.И., Косьяненко Т.В. Аспекты безопасного и эффективного использования средств санитарной обработки на молочных предприятиях // *Переработка молока*. 2019. № 3. С. 37-39.
15. Чернова О.К., Саинова В.Н. Поиск эффективной технологии очистки сточных вод молочной промышленности // *Современные проблемы науки и образования*. 2010. № 6.
16. Дятлова Т.В., Певнев С.Г., Федоровская Т.Г. Очистка сточных вод молокозаводов // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2008. № 2. С. 12-17.
17. Cui Z., Chang S., Fane A. The use of gas bubbling to enhance membrane processes // *Journal of Membrane Science*. 2003. Vol. 221. № 1-2. P. 1-35.
18. Frappart, Matthieu. Treatment of dairy process waters modelled by diluted milk using dynamic nanofiltration with a rotating disk module / Matthieu Frappart, Omar Akoum, Lu Hui Ding, Michel Y. Jaffrin // *Journal of Membrane Science*. 2006. Vol. 282. P. 465-472.
19. Frappart Matthieu, Jaffrin Michel, Hui Lu Ding Reverse osmosis of diluted skim milk: Comparison of results obtained from vibratory and rotating disk modules // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 60. P. 321-329.