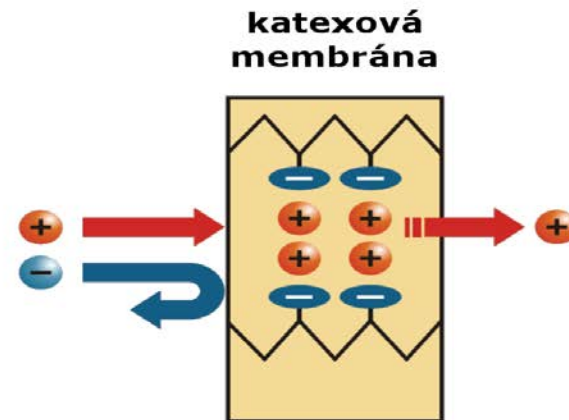
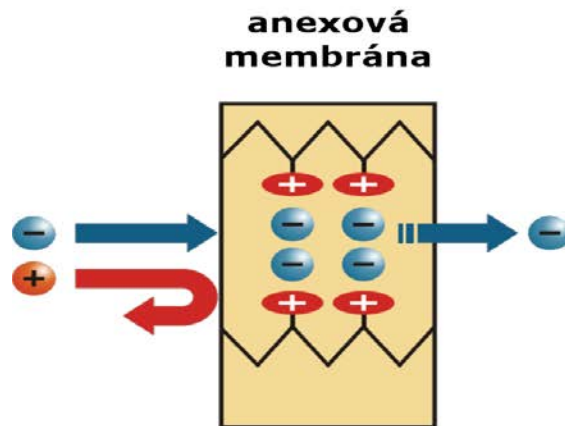


Odsolování syrovátky elektrodialýzou

Jan Kinčl
7.5.2013

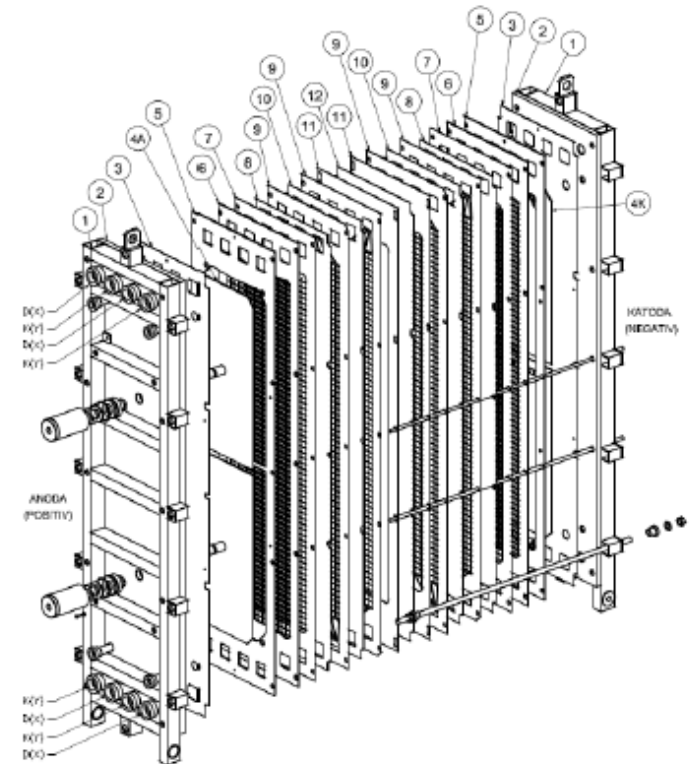
Iontovměnná membrána

- 2 základní typy
 - homogenní: výroba přímou polymerací monomeru s aktivními centry
 - heterogenní: výroba kompozitu – ionexová pryskyřice, inertní polymerní nosič, armující textilie
- Aktivní centra: kvartérní amin, sulfo-skupina
- Princip funkce: zabránění transportu stejně nabitých iontů
- Základní parametry: plošný a specifický odpor, permselektivita, tloušťka, rozměrové změny, mechanická pevnost



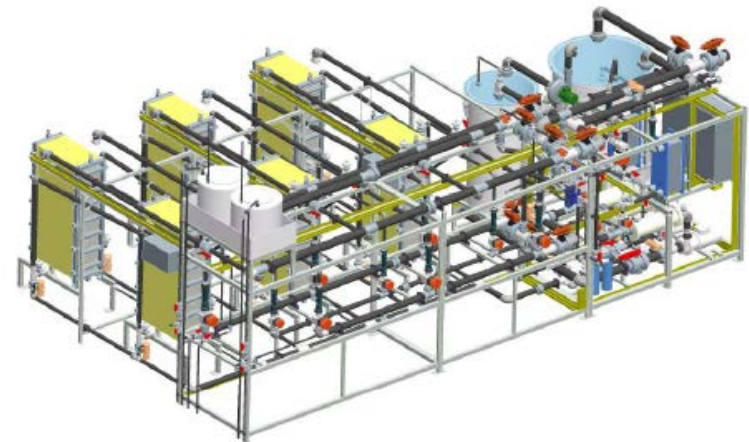
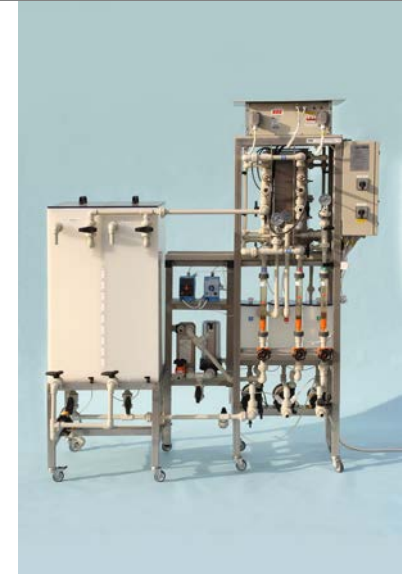
Elektrodialyzační modul

- Plate-and-frame uspořádání (typ kalolis)
- Střídání kation a anionvýměnné membrány (tloušťka do 0,5mm)
- Kanály jsou tvořeny plastovými rozdělovači (tloušťka do 1mm)
- Ploché elektrody na obou koncích svazku



Elektrodialyzační jednotky

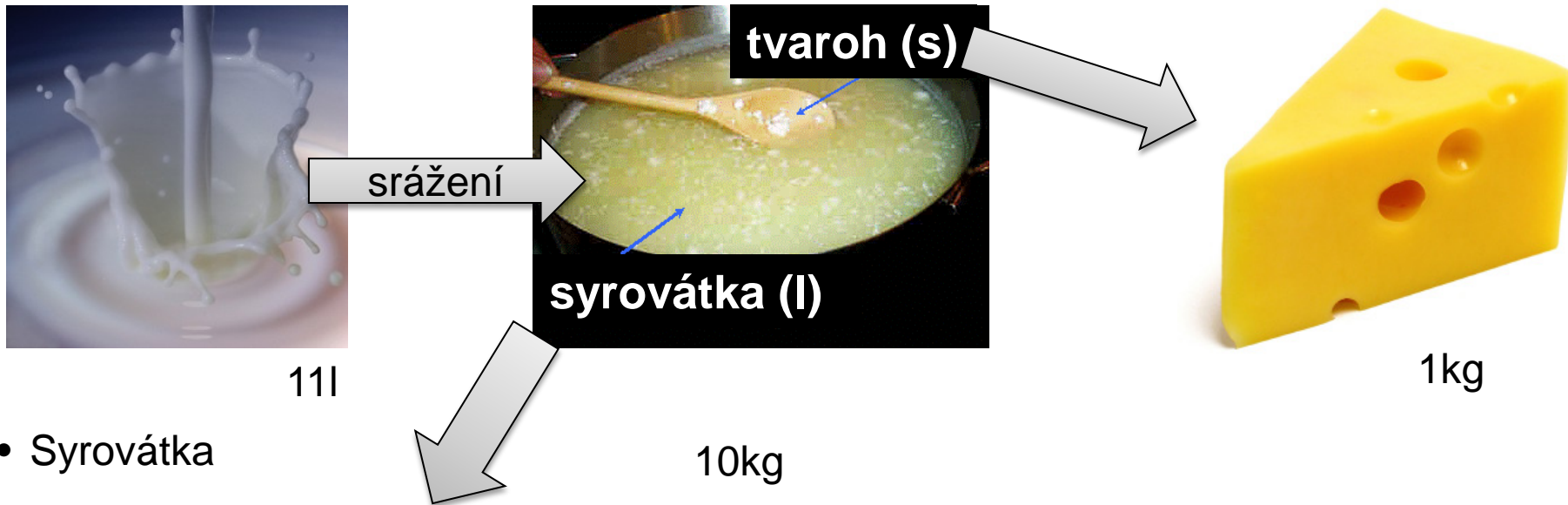
- Výroba několika velikosti ED zařízení:
 - laboratorní jednotka P EDR-Z/10-0.8
aktivní plocha 0,064m²
 - pilotní jednotka P1 EDR-Y/50-0.8
aktivní plocha 2m²
 - poloprovozní jednotka P2 2xEDR-X/100-0.8
aktivní plocha 18,88m²
 - provozní jednotky MEGA EWDU 2-6xEDR-II/250-0.8
aktivní plocha 208 až 624m²
- Snadný scale-up při shodných podmínkách:
typ membrány, šířka rozdělovače, napětí, teplota,
rychlost toku, doba odsolení vsádky, ředění a
kyselení koncentráту, neutralizace produktu



Aplikace elektrodialýzy

- Pitná a užitková voda – odstranění dusičnanů a fluoridů z podzemních vod, bóru z mořské vody
- Chemický průmysl – recyklace HCl, čištění H_2SO_4 od kovů, recyklace hnojiv, separace kys. mléčné, výroba kys. citronové, glukonové, jantarové, aminokyselin
- Farmacie – výroba antibiotik, odsolování carnitinu
- Papírenství – recyklace vody z bělení
- Potravinářství – stabilizace vína, snížení kyselosti ovocných džusů, snížení solnosti odstředěného mléka, odsolování šťávy z cukrové řepy, **výroba odsolených syrovátkových prášků**

Syrovátka



- Syrovátka

- odpad při výrobě sýra (na 1kg sýra je třeba 11l mléka a odpadá 10l syrovátky)
- zdroj cenných nutričních látek: cukry (laktóza), bílkoviny, peptidy, aminokyseliny, vitamíny, ...
- několik typů: renet=sladká, kys. mléčné=kyselá, přidaná kyselina=kaseinová
- zkrmuje se: škoda i problém (v ČR i EU rapidně padají počty prasat)

Výroba odsolených syrovátkových prášků

- Odstředění – snížení koncentrace tuků a kaseinového prachu na $<0,1\text{g/l}$ pro naturální syrovátku
- Pasterace – snížení počtu mikroorganismů
- Zahuštění – membránovými procesy (NF, RO) či odparkou
- **Elektrodialýza – odsolení na 4, 2.5 či 1% popele v sušině**
- Odparka – zahuštění před sušárnou
- Sušárna – sprejová, usušení na prášek
- Balení a expedice

Výroba a užití odsoleného syrovátkového prášku

• Vstupy

- syrovátka (naturální, koncentrovaná NF, RO, EV)
- UF permeát syrovátek
- matečné roztoky po krystalizaci laktózy

• Produkty

- DWP-50 4% popele v sušině
- DWP-70 2.5% popele v sušině
- DWP-90 1% popele v sušině

• Užití

- koncentrované mlékárenské produkty
- syrovátkové a mléčné nápoje
- náhrada mléka ve zmrzlinách, čokoládách,
- zakysané mléčné produkty
- výživa pro kojence – náhrada mateřského mléka
- kondenzované mléko
- cukrovinky, sušenky
- hotová jídla
- výchozí surovina pro některé bioreakce (biotechnologie, farmacie)

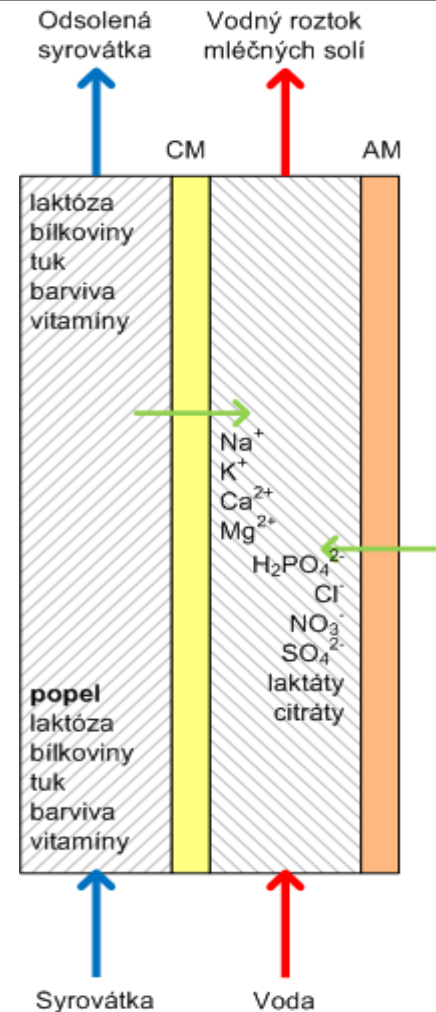
Výroba a užití odsoleného syrovátkového prášku

- Vstupy
 - syrovátka (naturální, koncentrovaná NF, RO, EV)
 - UF permeát syrovátek
 - matečné roztoky po krystalizaci laktózy
- Produkty
 - DWP-50 4% popele v sušině
 - DWP-70 2.5% popele v sušině
 - DWP-90 1% popele v sušině



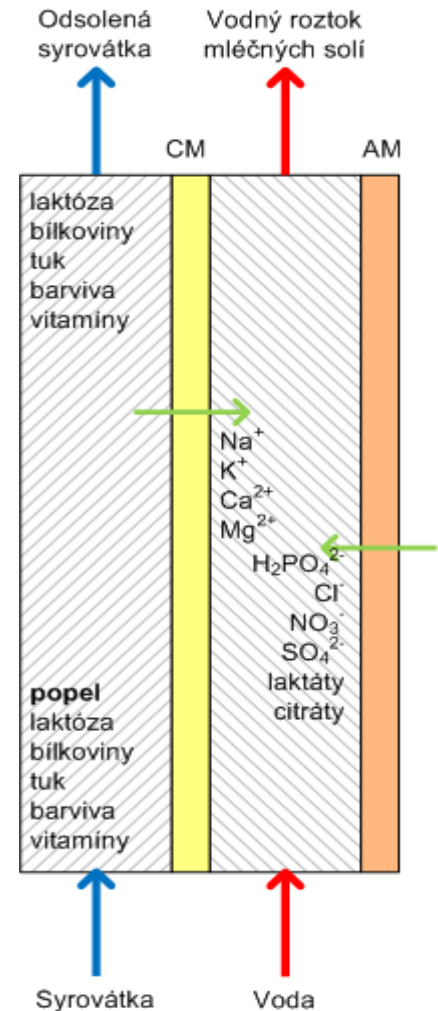
Odsolení syrovátky elektrodialýzou

- Hnací síla: elektrické pole
- Přes CM přechází kationty (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , ...) a přes AM anionty ($H_2PO_4^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , laktáty, citráty, ...) do koncentrátu
- Nenabité látky zůstávají (laktóza, bílkoviny, ...)



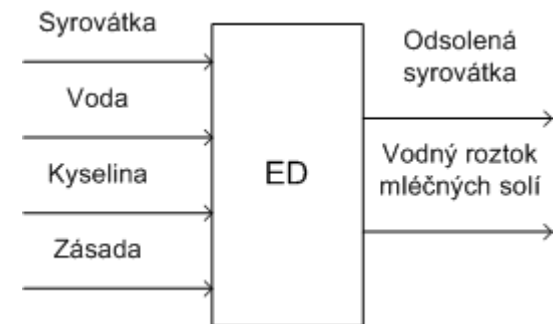
Odsolení syrovátky elektrodialýzou

- Popel není zcela odstraněn – produkty, rovnováha
- Mírné ztráty nenabitých látek – laktóza, bílkoviny, ...
- Fouling membrán – významný a složitě popsatelný odpor
- Snížená životnost membrán
- Nutnost častého CIP – omezení foulingu i sanitace



Provozní parametry elektrodialýzy

- Membrány Ralex CMH-PES a AMH-PES produkované MEGA a.s.
- Plate-and-frame uspořádání svazku – obvyklé v ED, dobrá čistitelnost i opravy
- Vsádkový proces – 4 vsádky denně po 4,5h = 20h odsolování denně
- Mezi vsádkami čištění reverzací polarity
- Jednou denně CIP trvající 4h
- Neutrální elektrolyt omývající elektrody – odstranění vyvíjených plynů (H₂ a O₂)
- Nízká teplota 15°C omezující růst bakterií v syrovátce při jejím zpracování
- Feed-and-bleed vedení koncentrátu – ředění vodou, případně i kyselení – zabránění srážení CaHPO₄
- Kontrola procesu měřením vodivostí a pH, ukončení na vodivosti odpovídající cílové koncentraci popela v sušině
- Neutralizace syrovátky po odsolení – snížení titrační kyselosti a zvýšení pH na hodnoty podobné mléku



Rozdělení syrovátek do kategorií

- Dle typu syrovátky
 - sladká ze srážení rennetem při výrobě sýrů
 - kyselá ze srážení kyselinou mléčnou vznikající z laktózy přirozeným kvašením
 - kaseinová ze srážení minerální kyselinou
 - slaná s významným množstvím přidaného NaCl
- Dle technologie koncentračního stupně před ED
 - naturální bez zahuštění
 - nanofiltrovaná
 - zahuštěná RO nebo odparkou
- Dle stupně odsolení produkovaného DWP
 - DWP-50
 - DWP-70
 - DWP-90
- Matice 4x3x3 vyplňována naměřenými a vyhodnocenými daty

Výkon elektrodialýzy

C_{TS} [kg/m ² .h]	Zahuštění	sladká	slaná*	kyselá	kaseinová
DWP-50	naturální	2.70	0.57	1.15	
	NF	13.53	1.78	2.98	4.60
	RO/EV	4.62	0.85	1.98	
DWP-70	naturální	1.64	0.50	0.73	
	NF	4.83	1.11	1.69	2.22
	RO/EV	2.53	0.63	1.30	
DWP-90	naturální	0.67	0.41	0.53	
	NF	1.77	0.57	1.26	0.88
	RO/EV	1.08	0.45	0.83	

* salinita odpovídá míchané syrovátce z výroby sýra Niva

- Výkon klesá se stupněm odsolení.
- Výkon se mění v závislosti na typu syrovátky, nejlepší NF, druhá EV/RO, třetí naturální.
- Výkon se mění v závislosti na typu, nejlepší sladká-kyselá-kaseinová-slaná.

Výkon elektrodialýzy

C_{TS} [kg/m ² .h]	Zahuštění	sladká	slaná*	kyselá	kaseinová
DWP-50	naturální	2.70	0.57	1.15	
	NF	13.53	1.78	2.98	4.60
	RO/EV	4.62	0.85	1.98	
DWP-70	naturální	1.64	0.50	0.73	
	NF	4.83	1.11	1.69	2.22
	RO/EV	2.53	0.63	1.30	
DWP-90	naturální	0.67	0.41	0.53	
	NF	1.77	0.57	1.26	0.88
	RO/EV	1.08	0.45	0.83	

* salinita odpovídá míchané syrovátce z výroby sýra Niva

- Výkon klesá se stupněm odsolení.
- Výkon se mění v závislosti na typu syrovátky, nejlepší NF, druhá EV/RO, třetí naturální.
- Výkon se mění v závislosti na typu, nejlepší sladká-kyselá-kaseinová-slaná.

Výkon elektrodialýzy

C_{TS} [kg/m ² .h]	Zahuštění	sladká	slaná*	kyselá	kaseinová
DWP-50	naturální	2.70	0.57	1.15	
	NF	13.53	1.78	2.98	4.60
	RO/EV	4.62	0.85	1.98	
DWP-70	naturální	1.64	0.50	0.73	
	NF	4.83	1.11	1.69	2.22
	RO/EV	2.53	0.63	1.30	
DWP-90	naturální	0.67	0.41	0.53	
	NF	1.77	0.57	1.26	0.88
	RO/EV	1.08	0.45	0.83	

* salinita odpovídá míchané syrovátce z výroby sýra Niva

- Výkon klesá se stupněm odsolení.
- Výkon se mění v závislosti na typu syrovátky, nejlepší NF, druhá EV/RO, třetí naturální.
- Výkon se mění v závislosti na typu, nejlepší sladká-kyselá-kaseinová-slaná.

Produkt

- Snížení hmotnosti vsádky syrovátky v řádu jednotek % kvůli odstranění solí i vody (hydratovaný obal)
- Menší ztráty (jednotky %) organických složek: laktóza, bílkoviny, tuk
- Snížení anorganických iontů (popel), organických iontů (kyselina mléčná, citronová apod.) i NPN (močovina)

Varianty ED zařízení

- Dva základní typy membrán = selektivita iontů
 - homogenní – velké rozdíly v transportu iontu (nízké odpory pro malé ionty, vysoké odpory pro velké ionty), křehké, nesmí vyschnout
 - heterogenní – vyšší odpory pro všechny ionty, robustní, může vyschnout
- Zapojení = výkon vs. mikrobiologie
 - dlouhé vsádky při nízké teplotě
 - krátké vsádky (či feed-and-bleed) při vysoké teplotě

Limity ED zařízení = výzkum a vývoj

- Mechanická a elektrická stabilita
 - omezená velikost svazků (počet párů)
 - úkapy ze zařízení, přetoky mezi komorami
 - tvorba úzkých míst s velkým vývojem teploty
 - zkratové proudy
- Zanášení
 - bílkoviny, tuk, peptidy, fosforečnan vápenatý
 - optimalizace čištění



Limity ED zařízení = výzkum a vývoj

- Výkon
 - snižování elektrických odporů membrán
 - zvyšování účinné plochy
 - snižování mezní vrstvy a nánosů
- Sole ze syrovátky
 - zásadní problém pro komerční uplatnění
 - vypouštění (limity), hnojení (jen v létě)
 - hledání dalších využití pro sole



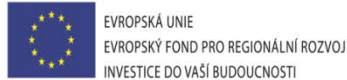
Představení firmy

- Výzkumná, inženýrsko-technologická společnost (status výzkumné společnosti dle Rámce společenství pro státní podporu výzkumu, vývoje a inovací č. 2006/C 323/01)
- Základní a aplikovaný výzkum a inovační aktivity v oblasti membránových procesů
- Dceřiná firma MEGA a.s.
- Vznik v říjnu 2008 z výzkumné divize MEGA a.s.
- Sídlo ve Stráži pod Ralskem
- 55 zaměstnanců
- Spolupráce s českými i zahraničními partnery (univerzity, výzkumné ústavy, průmysl)



Představení firmy: stavba Membránového Inovačního Centra

- Výzkumné Membránové inovační centrum (MIC I.)
 - OP VaVpl
 - základní a aplikovaný výzkum



- Transferové Membránové inovační centrum (MIC II.)
 - OPPI – Prosperita
 - technologický vědecký park, transferové pracoviště



Představení firmy: stáže

- Studentům nabízíme spolupráce při bakalářských, diplomových a disertačních pracích
- Praktické práce (návrh experimentu, měření, vyhodnocení) v oblasti elektromembránových procesů – aplikace ve vodě, potravinářství, farmacii, automotive
- Modelování elektromembránových procesů (modely toku, transportu solí přes membrány, foulingové vrstvy, odporů, zkratových proudů)
- Rešeršní bakalářské práce





Pod Vinicí 87

471 27 Stráž pod Ralskem

Tel,fax: +420 487 888 653, 102

Web: <http://www.membrain.cz>

E-mail: info@membrain.cz



Děkuji za pozornost.