



Praktické zkušenosti s odsolováním syrovátky

Tichovský Petr

Vedoucí útvaru inovací, technologií a řízení kvality

Moravia Lacto a.s.



PK ČR listopad 2014

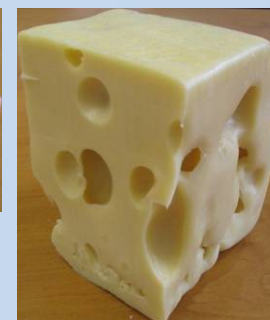
Moravia Lacto a.s.

- Člen skupiny Interlacto
- Zpracování 300 t mléka denně
- Cca 250 zaměstnanců
- Cca 150 t sladké syrovátky denně



Moravia Lacto a.s. - sortiment

- Čerstvé polotučné mléko, Farmářské mléko, Svačinové mléko
- Sladká smetana, Smetana ke šlehání
- Bílý jogurt, Jogurt finského typu
- Tvaroh tvrdý, jemný, měkký
- Sýry:
 - Eidam (polotvrdé a tvrdé) 30% a 45% tuku v sušině
 - Uzené sýry (obsah tuku v sušině 45%)
 - Moravan (moravský blok)
 - Sýry s tvorbou ok:
 - Montana (tvrdý sýr, 45% tuku v sušině)
 - Horácký sýr (polotvrdý sýr, 30% tuku v sušině)
 - Farmářský sýr (polotvrdý sýr uzený, 30% tuku v sušině)
 - Excelent (ochucené polotvrdé sýry, obsah tuku v sušině 45%)
 - Tavené sýry excelent (uzené tavené sýry s lomem balené do střev a vosku)
- Sušené výrobky:
 - Sušené odstředěné mléko
 - Sušená sladká syrovátka
 - Sušená demineralizovaná syrovátka (různý stupeň demineralizace)



Historie našeho odsolování

- 2009
 - Instalace elektrodialýzy
 - První zkoušky
 - Řešení kvality demi syrovátky podle požadavků zákazníka
- 2010
 - Optimalizace procesů souvisejících s demineralizací (přehřev syrovátky)
 - Garanní zkoušky po roce provozu
- 2011
 - Hledání alternativních zdrojů syrovátky
- 2012
 - Úprava technologických parametrů při zpracování syrovátky
- 2013
 - Částečná repase svazků
 - Optimalizace CIP procesu



Demineralizovaná syrovátka

- Sladká syrovátka – standardní kvalita zdroje
- Demineralizace až 90% minerálních látek
- Zásadní jsou požadavky zákazníka
- Využití
 - pro dětskou výživu
 - speciální výživa
 - produkty, kde chuť sladké syrovátky nevyhovuje
 - lepší standardizace obsahu minerálních látek ve finální produktu
 - Méně výrazná chuť



Demineralizovaná syrovátka

Změny v jednoduchých látkách

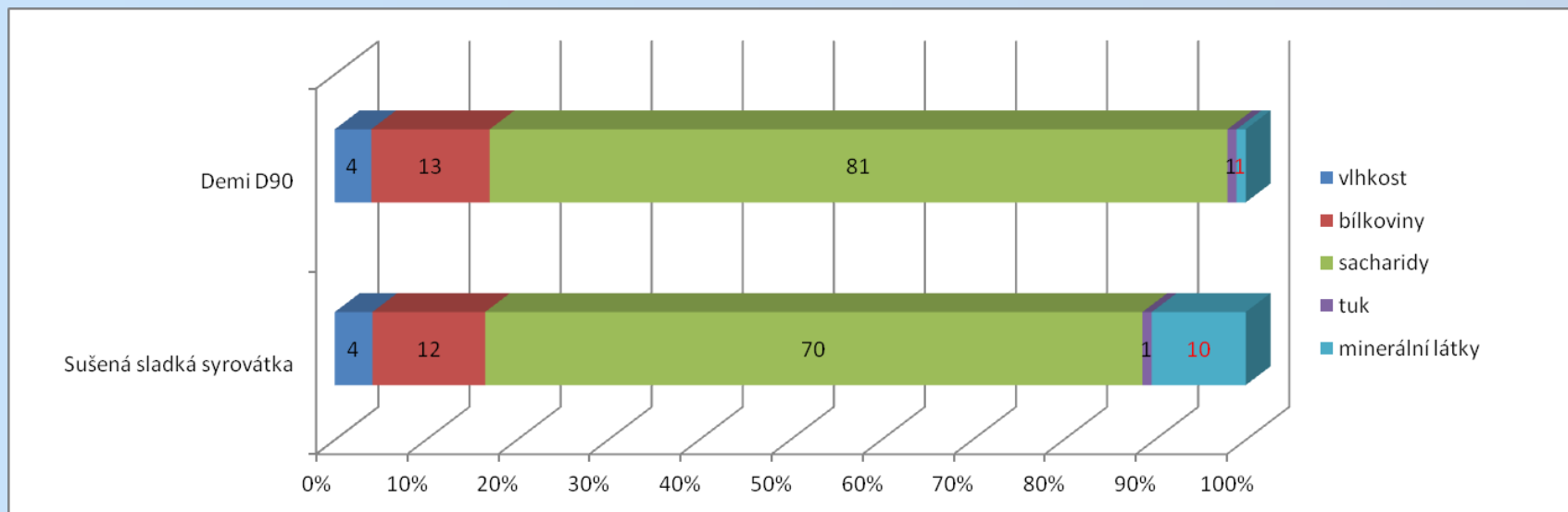
- snížení obsahu minerálních látek (až o 90% = D90)
- Na, K, Ca, Mg – různá rychlost transportu (podle elektrochemických vlastností membrány)
- další látky: fosfát, laktát, sírany, citráty, dusičnany, dusitany, ...

Změny v základních organických látkách:

- laktóza (část přechází do koncentráту), zvýšení koncentrace ve finálním produktu - způsobené odstraněním solí
- bílkoviny – žádné kvantitativní změny
- tuk
 - při elektrodialýze nežádoucí
 - afinita tuku k hydrofobnímu povrchu membrán
 - musí být menší než 0,1% - odstředěná syrovátka

Demineralizovaná syrovátka

Porovnání sladké a demineralizované syrovátky:



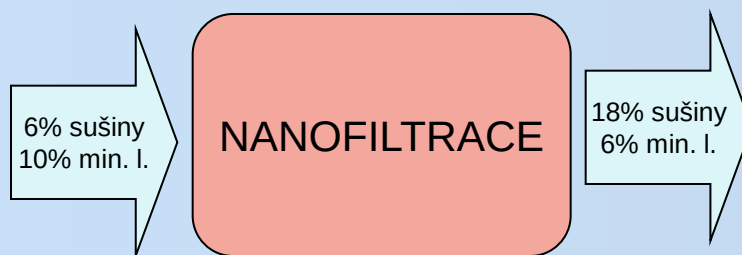
Demineralizovaná syrovátka

Požadavky zákazníků na demi syrovátku:

	Náš produkt	Zákazník 1	Zákazník 2	Zákazník 3	Zákazník 4
Popeloviny (%)	0,9	max. 1	max. 1	max. 1,5	max.1
Vlhkost (%)	2,9	max. 3,5	max. 3	max. 4	max. 4
Bílkoviny (%)	12,5	min. 12	min. 12	11,5 - 13,5	min. 12
pH	6,2	min. 6	min. 6	6,0 - 7,2	min. 6,0
CPM (KTJ/g)	100	max. 3000	max. 3000	max. 10 000	max. 1000

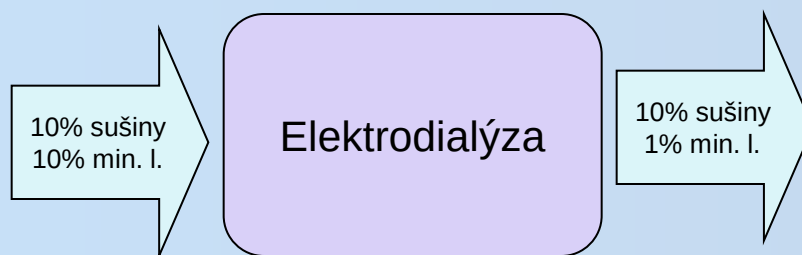
Přehled možných technologií demineralizace

- Nanofiltrace
 - Demineralizace max. 30%
 - Výhodou je současné zahušťování během demineralizace
 - Odstranění zejména jednomocných iontů
 - Prakticky žádné ztráty bílkovin a laktózy



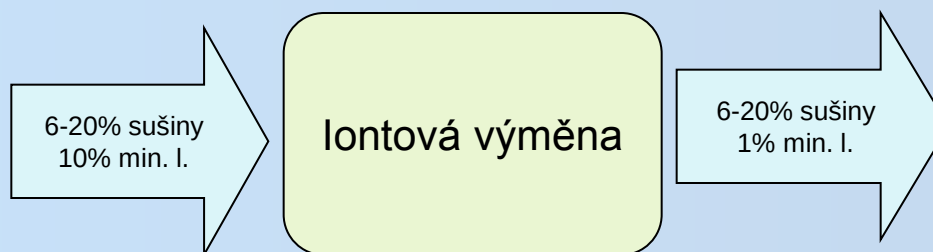
Přehled možných technologií demineralizace

- Elektrodialýza
 - Demineralizace až 90%
 - Šaržový proces
 - Dobrá flexibilita a řízení procesu



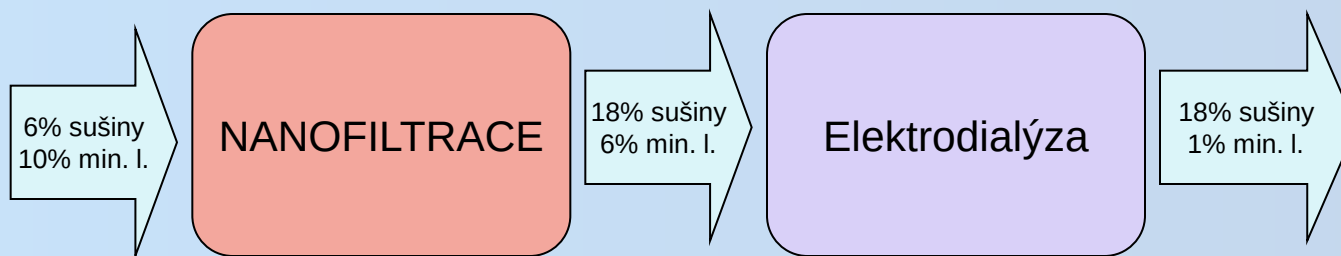
Přehled možných technologií demineralizace

- Klasická iontová výměna
 - Demineralizace až 90%
 - Iontoměniče katex a anex umístěné v samostatných reaktorech
 - Pouze šaržový proces, po vyčerpání iontoměniče je nutná regenerace
 - Nároky na procesní média a zařízení
 - Velká spotřeba vody



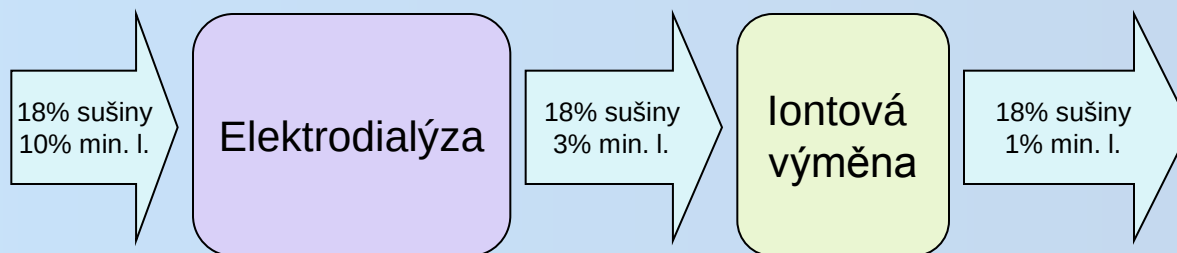
Přehled možných technologií demineralizace

- Kombinované procesy:
 - Nanofiltrace a elektrodialýza:
 - Nanofiltrací max. 50% odsolení
 - ED dokonční procesu na 90% odsolení
 - Výhodou je zahuštění syrovátky za současného odsolování



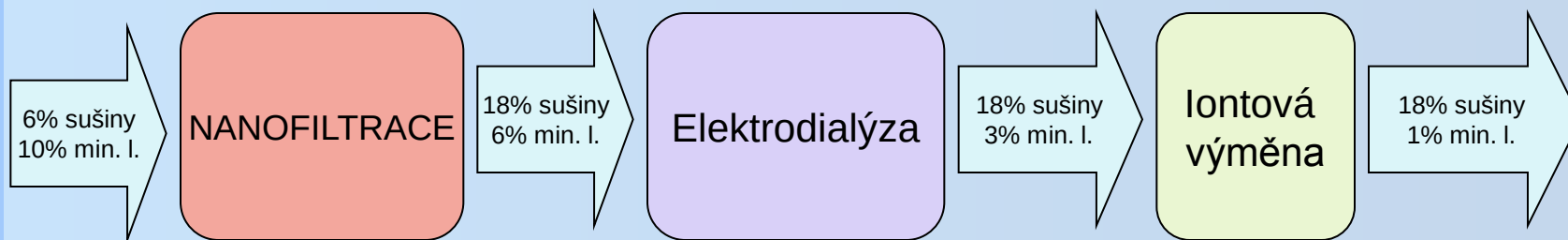
Přehled možných technologií demineralizace

- Kombinované procesy:
 - Elektrodialýza a iontová výměna
 - na ED max. 70% odsolení
 - iontová výměna dokončí proces na 90% odsolení
 - vhodné z důvodu rychlejšího odstranění vícemocných iontů
 - lepší řízení obsahu jednotlivých iontů



Přehled možných technologií demineralizace

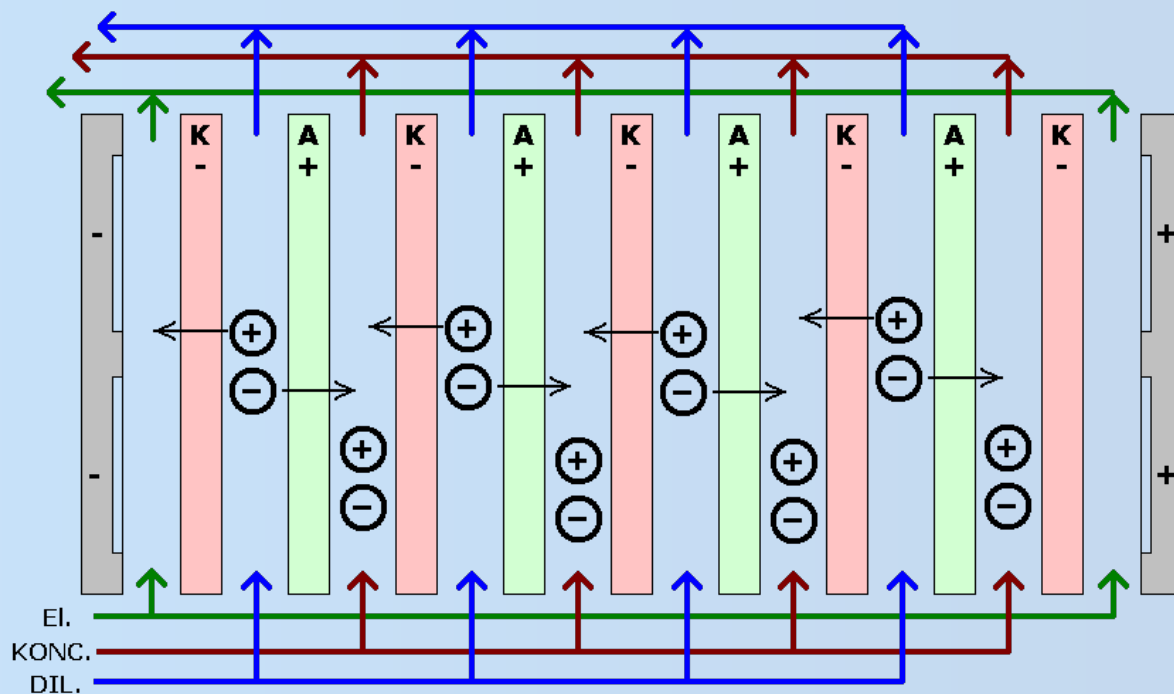
- Kombinované procesy:
 - Nanofiltrace, elektrodialýza a iontová výměna
 - kombinace obou předchozích variant
 - Zaručuje největší flexibilitu procesu
 - Nízké náklady na provoz, nutný velký objem produkce (více než 10 000 tun ročně)



Elektrodialýza

separace iontů působením stejnosměrného elektrického napětí

- demineralizace roztoků s vyšším obsahem iontů
- odstranění až 90% solí z roztoku (v závislosti na produktu)



Procesní kapaliny

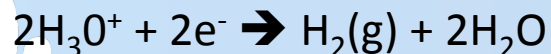
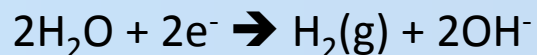
- **Diluát = syrovátka**
 - odsolované médium
 - parametry klasické sladké syrovátky
 - vstupní sušina podle technologických možností (10-20%)
- **Koncentrát**
 - sběr minerálních látek ze syrovátky
 - nutné stále ředit (udržovat koncentraci solí)
 - nutná regulace pH (zabránění srážení anorganických látek)
 - max. teplota 30°C
 - max. pH 7
 - elektrolytická vodivost podle parametrů



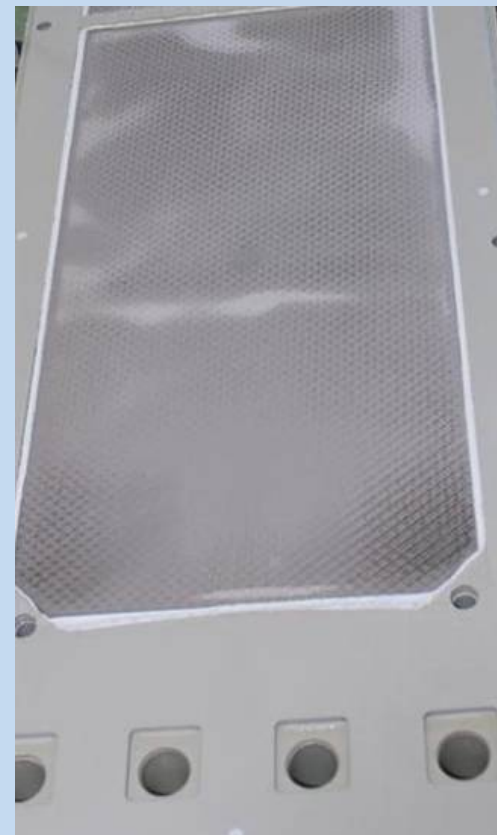
Procesní kapaliny

- **Elektrodový roztok**

- definované složení
- zprostředkování přenosu el. napětí z vodičů do kapaliny
- probíhá elektrolýza – vznik vodíku na anodě
- speciální režim provozu el. roztoku (odvětrávání, podtlak)
- el. roztok má oddělené potrubí od koncentrátu a diluátu
- pH < 5
- el. vodivost > 10 mS/cm



Teoreticky může vzniknout 170 l H₂ / hod.

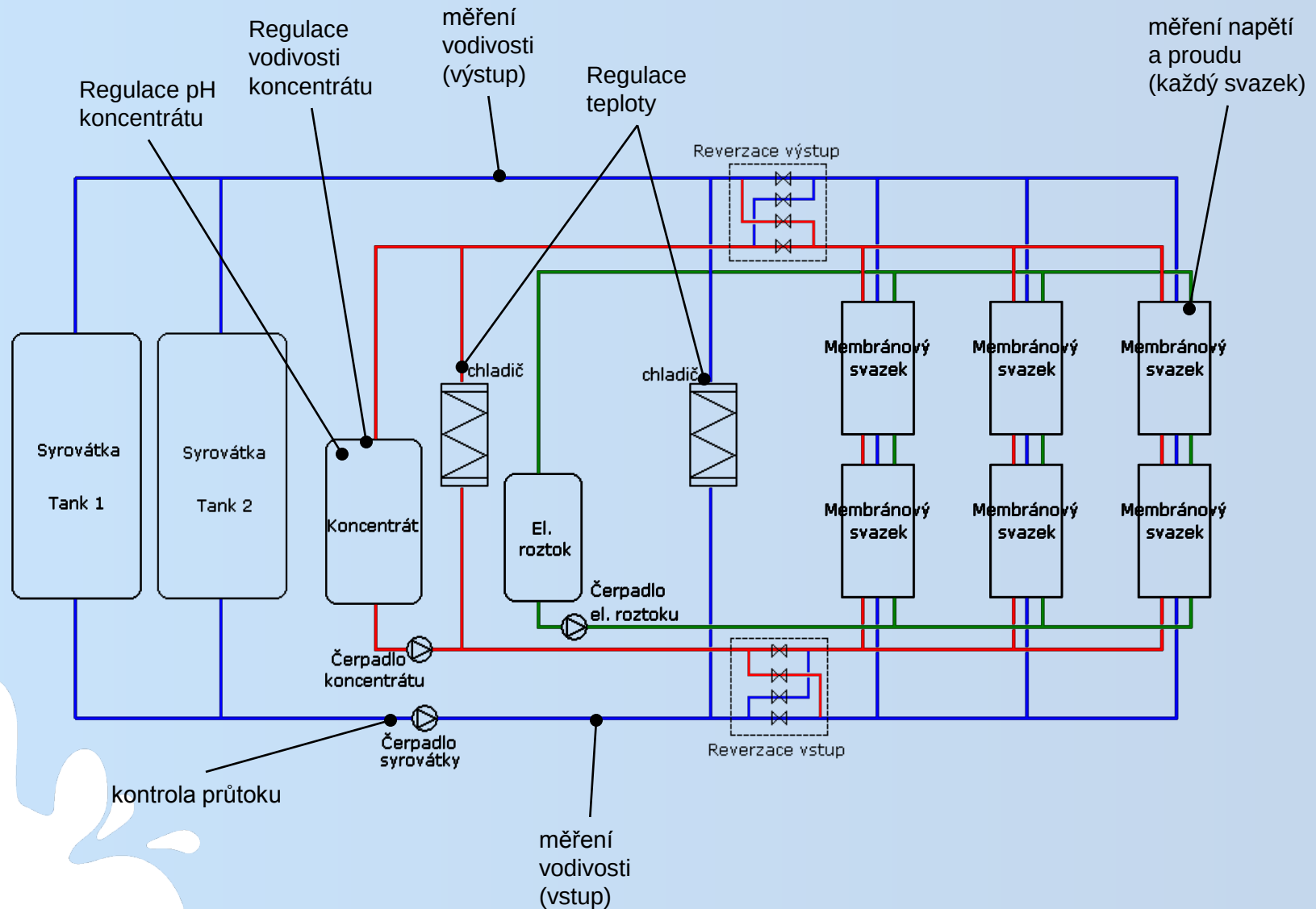


Zajištění bezpečnosti provozu

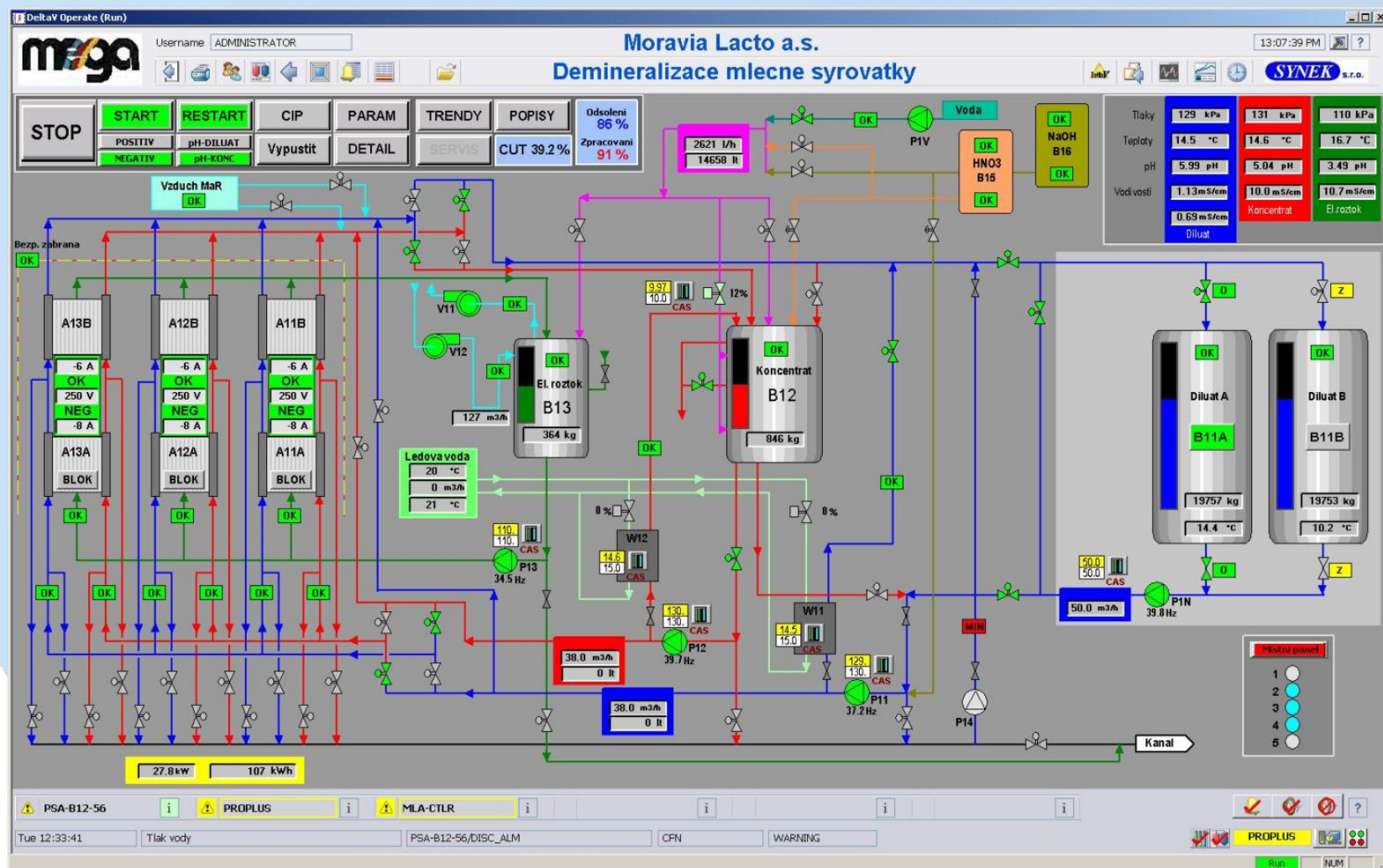
- Bezpečnost pracovníků
- Prevence napalování svazků
- Ochlazování membrán

- Provoz pouze za splnění základních podmínek:
 - uzavřený prostor elektrodialyzačních svazků
 - minimální průtok médií (6,5 m³/hod.)
 - funkční odvětrávání nádrže el. roztoku (vygenerovaný H₂)

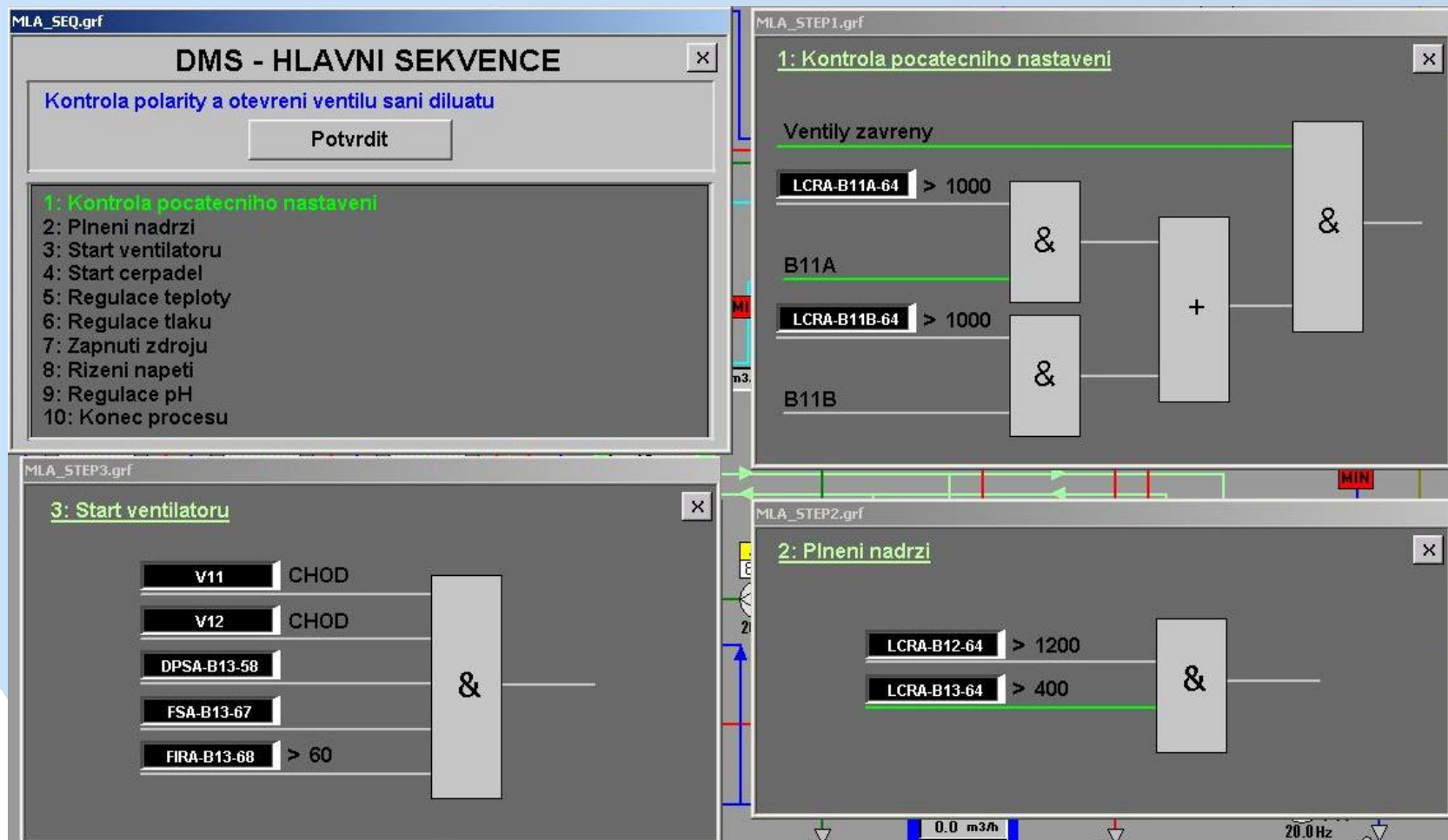




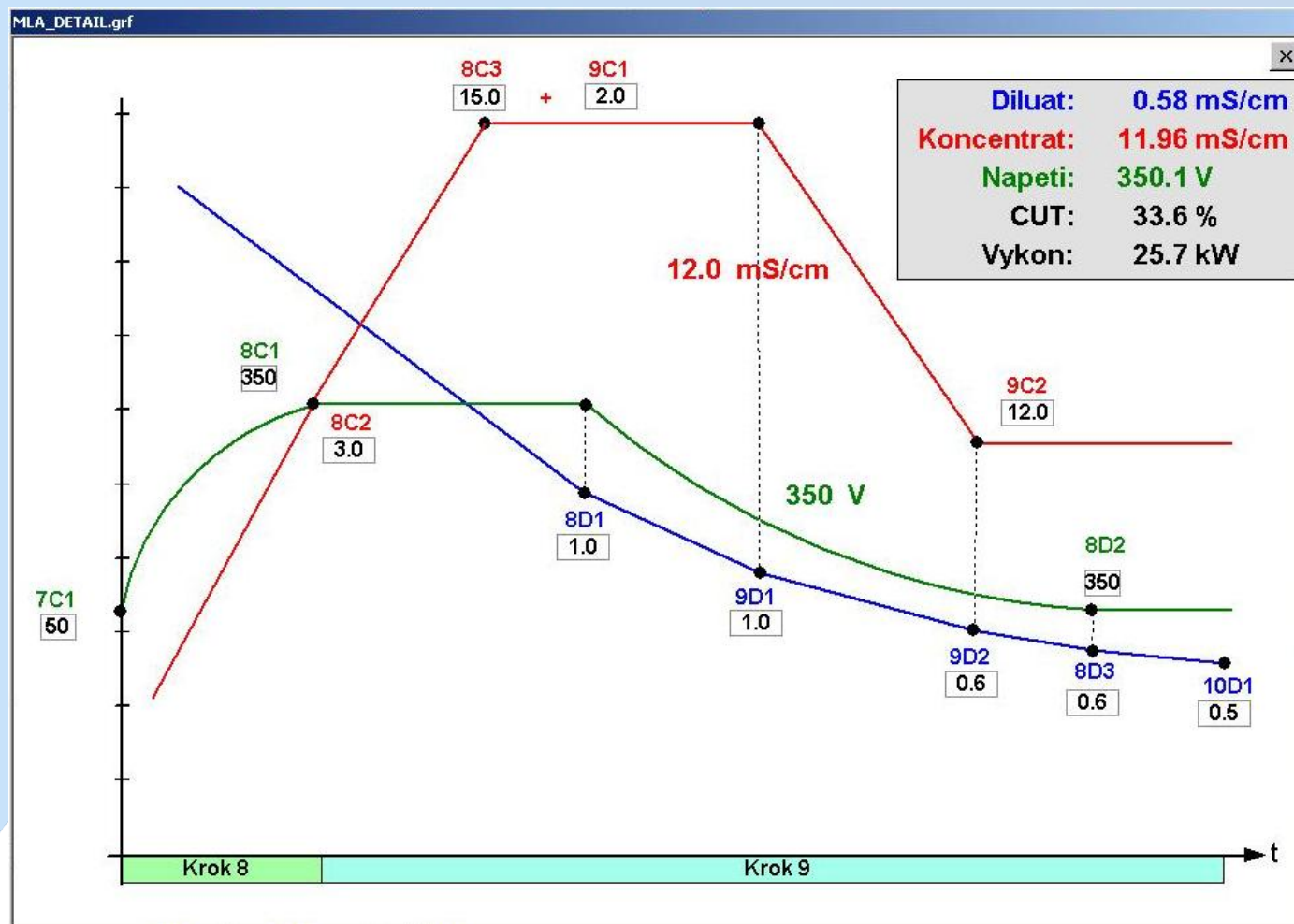
Technologie elektrodialýzy



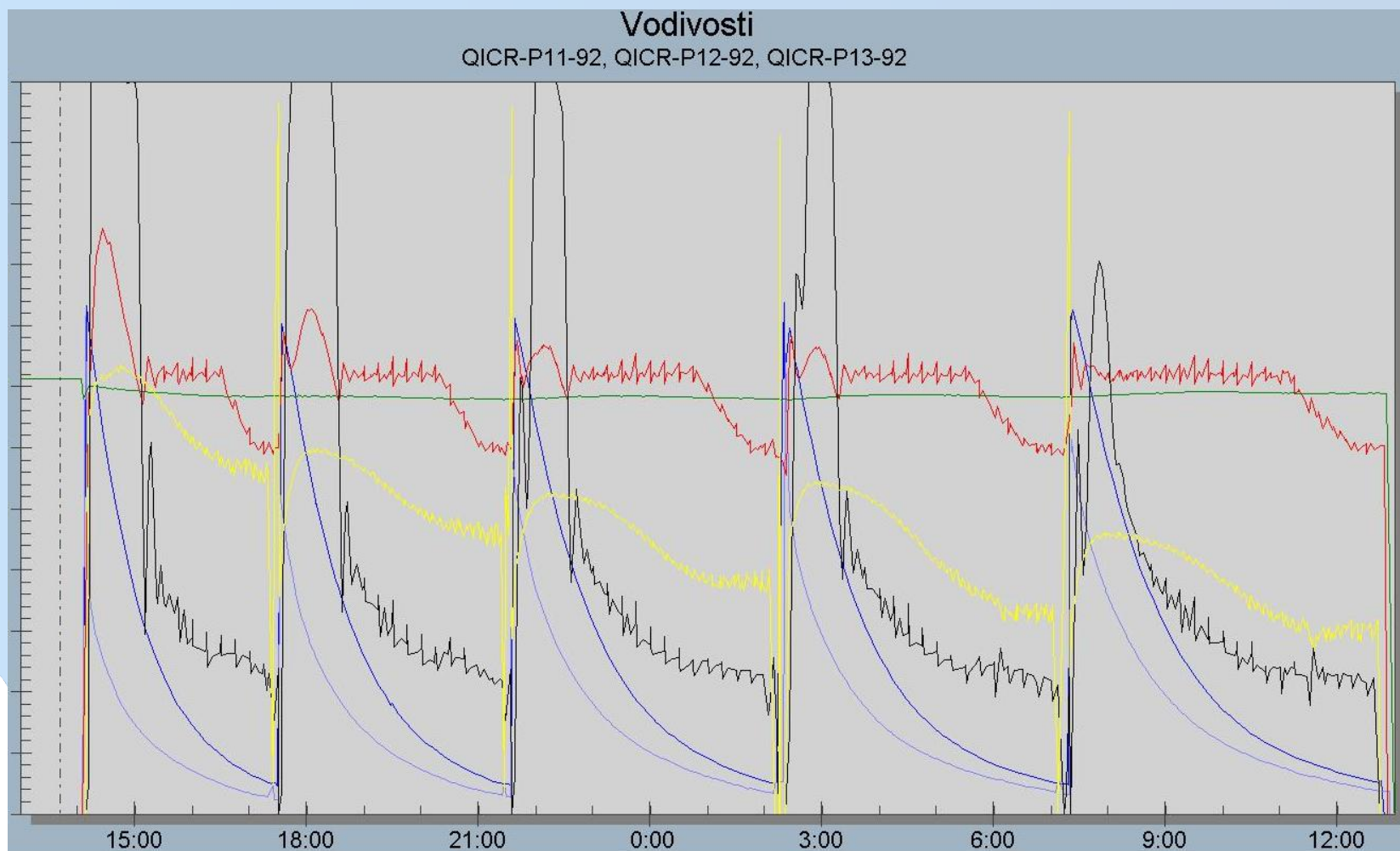
Technologie elektrodialýzy



Technologie elektrodialýzy



Technologie elektrodialýzy



Technologie elektrodialýzy

MLA_DATA.grf

Parametry procesu DETAIL X

KROK	DILUAT		KONCENTRAT		EL. ROZTOK	
	Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
1	1 Retencni objem	700	1 Retencni zpozdeni	100		
2	1 Pocatecni objem	5000	1 Pocatecni objem	100	1 Pocatecni objem	6000
3	1 Nulovy objem A/B	40 40	1 Nulovy objem C/E	35 35	1 Minimalni prtok vzduchu	10
4	1 Pocatecni/Max frekvence	30 40	1 Pocatecni/Max frekvence	35 45	1 Pocatecni/Max frekvence	20 45
	2 Pracovni prtok nastriku	30 30				
5	1 Pracovni teplota	15.0	1 Pracovni teplota	15.0		
6	1 Pracovni tlak	100.0	1 Pracovni tlak	100.0	1 Pracovni tlak	100.0
	2 Tolerance tlaku	1.0	2 Tolerance tlaku	15.0	2 Tolerance tlaku	1.0
	3 Minimalni prtok	16.0	3 Minimalni prtok	10.0	3 Minimalni vodivost	1.0
7	1 Min. prtok vody	10	1 Pocatecni napeti	50	1 Maximalni proud	200.0
8	1 Vodivost napeti 1	1.0	1 Pracovni napeti	350	Dokumentace  RESET	
	2 Koncove napeti	350	2 Pocatecni vodivost	3.0		
	3 Vodivost napeti 2	0.6	3 Pracovni vodivost	15.0		
9	1 Vodivost redeni 1	1.0	1 Tolerance vodivosti	2.0		
	2 Vodivost redeni 2	0.2	2 Vodivost redeni 2	12.0		
	3 Pracovni pH	6.0	3 Pracovni pH	5.5		
	4 Pulz davkovani	20	4 Pulz davkovani	20		
	5 Delka prodlevy	10	5 Prodleva davkovani	20		
	6 Vodivost davkovani	0.5 0.1				
10	1 Koncova vodivost	0.5			CIP	
	2 Cas profuku 1	20	2 Cas profuku 1	20	1 Udrzovaci objem	700
	3 Cas profuku 2	20	3 Cas profuku 2	20	2 Minimalni objem	500
	4 Prodleva profuku	10			3 Minimalni tlak	50.0

Řízení obsahu minerálních látek

Obsah minerálních látek nemůžeme měřit on-line

Elektrolytická vodivost:

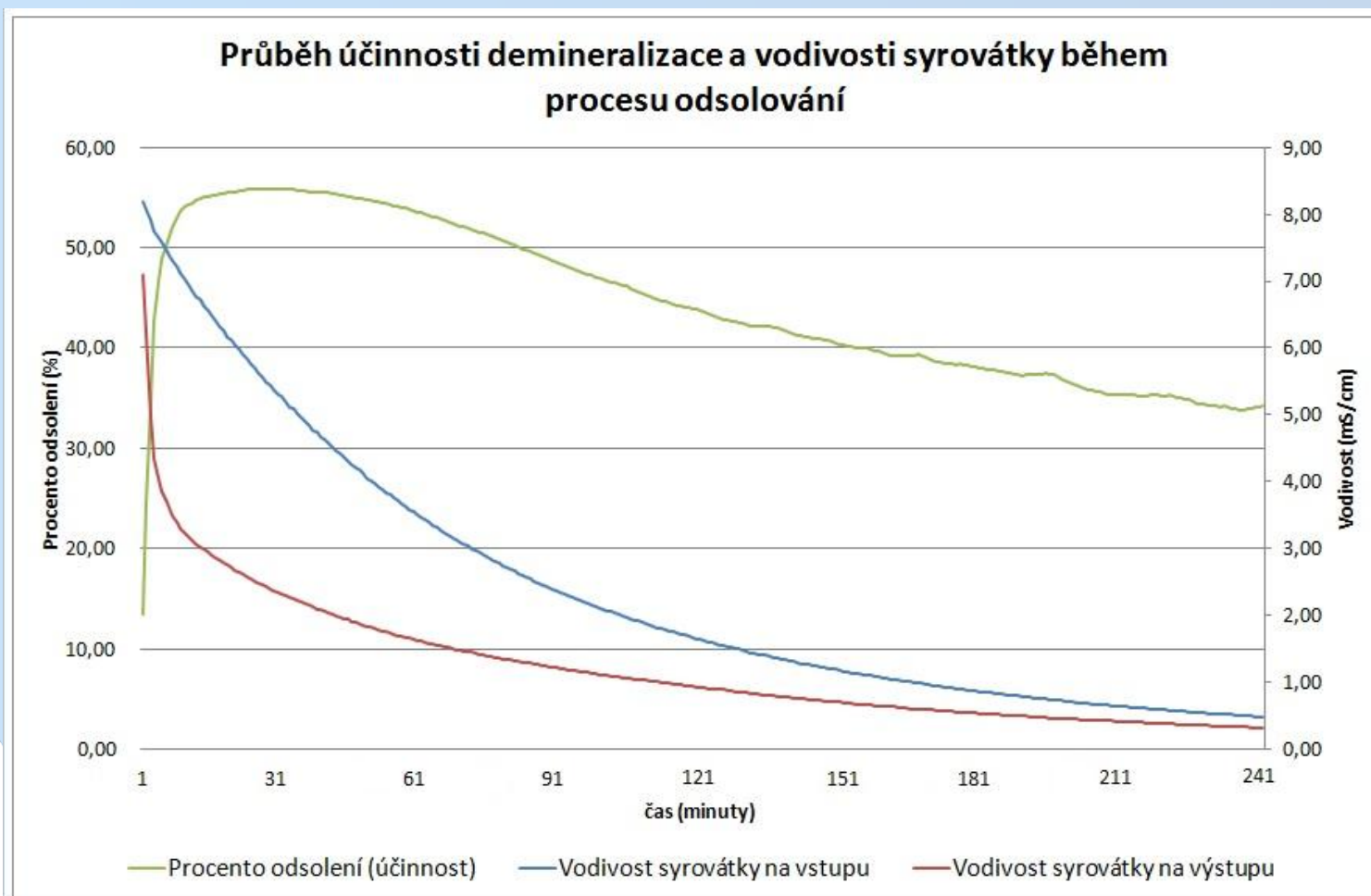
- je dána obsahem disociovaných iontů v roztoku
- ionty solí (Na, K, Ca, Mg, PO₄³⁻, Cl⁻, NO₃⁻, atd...)
- organické kyseliny (k. mléčná, metabolity mikroorganismů)
- ovlivněno dále sušinou syrovátky, pH syrovátky, teplotou, ...

médium	Elektrolytická vodivost
Pitná voda	0,5 mS/cm
Destilovaná voda	0,1 mS/cm
ultra čistá voda	0,05 µS/cm
Sladká syrovátka 10% sušiny	9,5 mS/cm
Sladká syrovátka 17% sušiny	11,5 mS/cm
Odsolená syrovátka 90%	0,9mS/cm
Roztok NaOH 2%	90mS/cm

Vyhodnocení účinnosti elektrodialýzy

Parametr	Popis	Rozsah paramteru
CUT	Aktuální účinnost	Aktuální situace
CUT při 5 mS/cm syrovátky	CUT je měřen vždy ve stejném bodě	Aktuální situace
CUT (plocha)	Integrál CUT za celou šarži	Šarže
Kg zpracované sušiny / 1 hodinu	Celková účinnost jedné šarže	Šarže
Kg odstraněných solí / 1 hodinu	Vyžaduje komplikovanější rozbor	Šarže
Kg vyrobeného produktu / 1 den	Celková účinnost výrobního oddělení	Výrobní den

Účinnost CUT

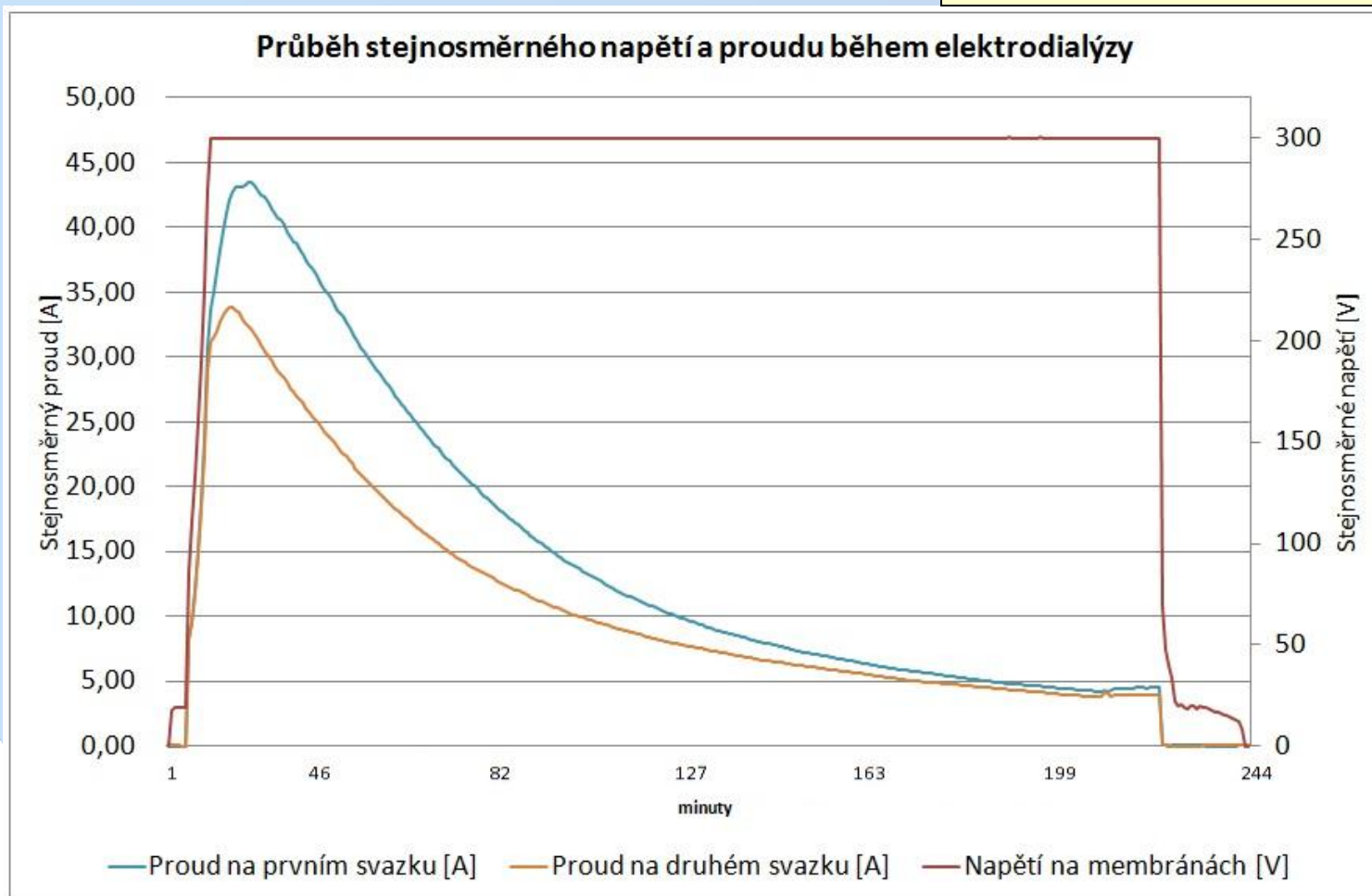


$$\% \text{ odsolení (CUT)} = \frac{\text{vodivost před ED} - \text{vodivost po ED}}{\text{vodivost před ED}} \cdot 100$$

Vyhodnocení výkonu



Na grafu je ideální průběh napětí a proudu během jedné šarže.



Technické parametry elektrodialýzy

- Elektrická část:
 - Max. napětí 400 V; max. el. proud 120 A
 - 7,5 kW (D a K); 2,2 kW (E)
 - 3 DC zdroje 38 kW
- Čerpací část:
 - max. tlak ve svazku 250 kPa
 - 10 m³ / hod. (D a K); 1,5 m³ / hod. (E)
- Celková kapacita zařízení:
 - 6 svazků
 - 10 t sušiny / den
 - skutečný výkon ovlivněn řadou parametrů
 - okamžitý průtok 40 m³ / hod.
 - skutečný výkon cca 120 kWh / 1t sušiny



Technologické detaily

SNIŽOVÁNÍ VÝKONU MEMBRÁN

- Fouling
 - zanášení povrchu membrán velkými molekulami s nábojem
 - snižování odporu membrány
 - zpomalení transportu iontů membránou

bílkovina	pH isoel. bodu	náboj v syrovátce pH $\approx$ 6,3
α -kasein	4,1	neg.
β -kasein	5	neg.
κ -kasein	4,1	neg.
β -laktoglobulin	5,2	neg.
α -laktalbumin	4,3	neg.
Serum albumin	4,7	neg.

Technologické detaily

SNIŽOVÁNÍ VÝKONU MEMBRÁN

- Fouling – regenerace membrán
 - reverzace polarity během procesu
 - přepnutí toků diluátu a koncentráту
 - změna polarity elektrického pole ve svazku
 - uvolnění bílkovin z povrchu membrány do koncentráту
 - okamžité zvýšení účinnosti CUT až o 25%
 - ztráty syrovátky do koncentráту – zanedbatelné
 - četnost reverzace polarity
 - po každé šarži
 - během jedné šarže (1x až 2x) – v případě větší šarže
 - 1x za den – v případě výroby D50

Technologické detaily

SNIŽOVÁNÍ VÝKONU MEMBRÁN

- Scaling
 - vytváření nerozpustných sraženin na / v membráně
 - převážně fosforečnan vápenatý
 - částečná regenerace je možná podle typu sloučeniny a jejího fyzikálního charakteru
 - může poškodit vnitřní strukturu membrány
 - nelze odstranit reverzací polarity

Technologické detaily

FOSFOREČNAN VÁPENATÝ

- Přechod PO_4^{3-} a Ca^{2+} ze syrovátky do koncentrátu
- Chemie fosforečnanu:
 - orthofosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 - rozpustnost závisí na pH prostředí – lépe v kyselém
 - rozpustná forma $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – kyselé prostředí
- Způsobuje scalling
- Nutné udržovat kyselé prostředí koncentrátu – dávkování HNO_3
- Porucha regulace pH = okamžité snížení výkonu svazku
- Na povrchu membrány – lehce odstranitelné
- Uvnitř membrány - Může poškodit vnitřní strukturu

Technologické detaily

SNIŽOVÁNÍ VÝKONU MEMBRÁN

- Poisoning
 - působení chemických látek, které reagují s iontově výměnnými skupinami v membráně
 - kovalentní vazba a anex nebo katex
 - nevratné poškození membrány
 - může dojít k obrácení polarity membrány
 - jediné řešení je výměna membrány
 - oxidační látky (některé kyseliny, peroxid vodíku)

Technologické detaily

TEPLOTA

- vyšší teplota = růst bakterií; vyšší el. vodivost; vyšší výkon
- nižší teplota = prevence MIO růstu; nižší výkon
- optimální teplota 15-25°C
- ztráty el. výkonu ve formě tepla = ohřívání médií – je nutné chladit
- chaldič diluátu a koncentrátu
- el. roztok se dochlazuje přes membrány pomocí D a K
- tepelná roztažnost
 - negativní vliv prudkých změn teploty
 - netěsnost svazku způsobuje úkapy nebo vnitřní přetoky (zkrat, napalování)

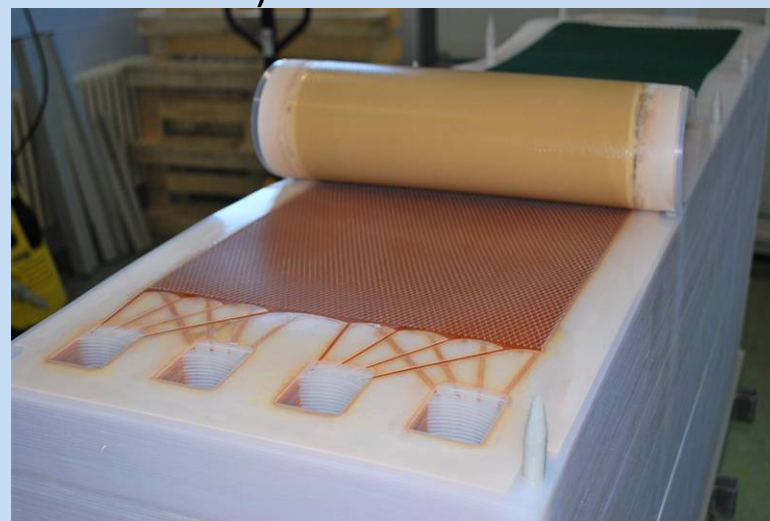


Technologické detaily

TEPLOTA

- teplota během procesu transportu iontů v membráně
 - zdroj tepla pro diluát a koncentrát
 - výrazně vyšší teploty než mají média
 - způsobeno vnitřním el. odporem membrány
 - tepelné poškození membrány – v extrému až protržení, propálení
 - tepelné poškození může pokračovat dále na celý svazek
 - změna barvy membrány (anex více než katex)

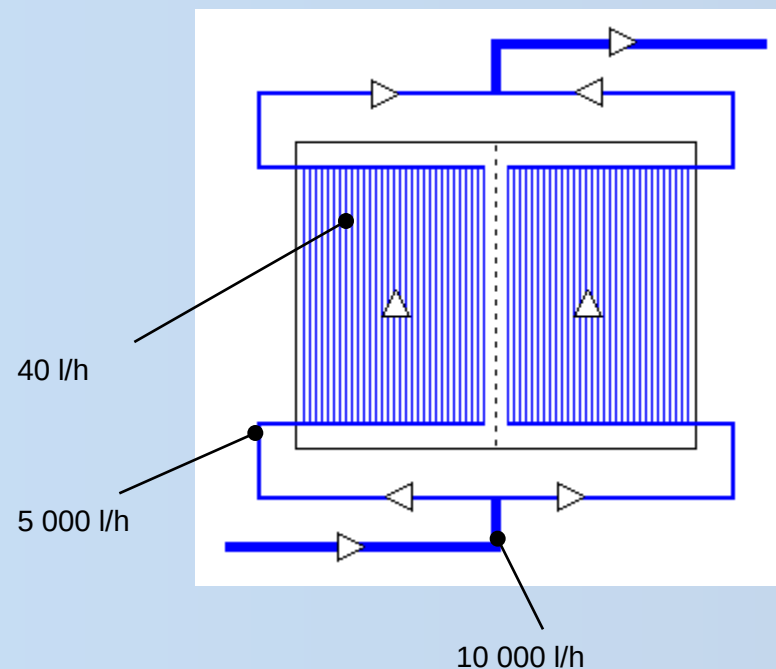
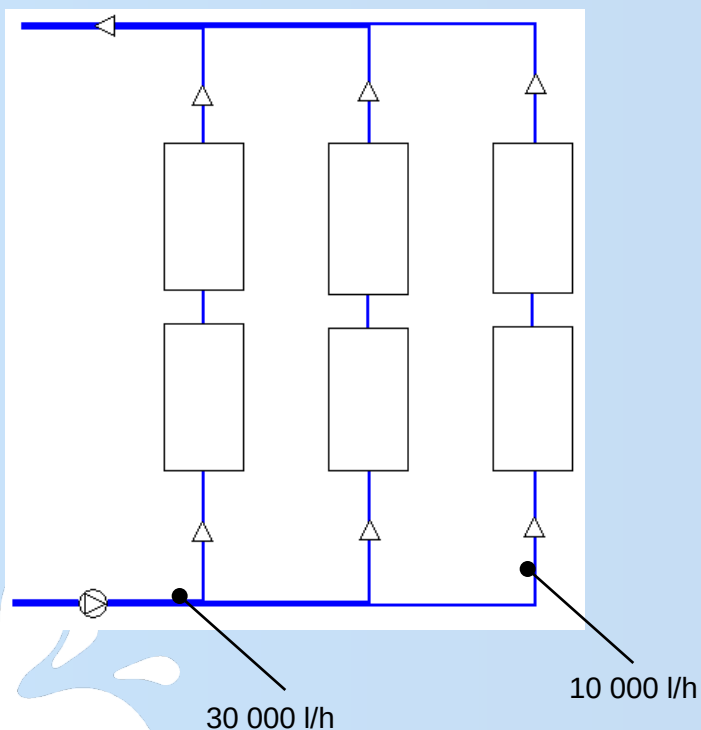
Teplota - pokračování



Technologické detaily

PRŮTOKY

- nutný dostatečný průtok, aby se zabránilo poškození svazků
- turbulentní proudění
- odvod nadbytečného tepla



Čištění elektrodialýzy

Čištění CIP sekvencí:

- pravidelné čištění každých 24 hodin (cca po 4 šaržích)
- působení kyseliny dusičné (2%) – odstranění minerálních látek
- působení hydroxidu sodného (2%) – odstranění tuků a bílkovin
- působení kyseliny dusičné (1%) – uvedení membrán do kyselého prostředí
- mezi každým čisticím roztokem se zařízení propláchnou vodou
- teplota max. 30°C – odpovídá teplotní stabilitě membrán (vyšší teploty způsobují tvarovou deformaci svazků)
- doba působení cca 30 min. – vzhledem k nízké teplotě
- celková doba CIP procesu 4 hodiny

Čištění elektrodialýzy

Prodloužený CIP proces:

- odstranění hůře rozpustných organických látek
- zejména prodloužené působení NaOH (až 10 hod.)
- nutné řízení teploty – ohřívání roztoku čerpáním
- negativní působení NaOH
 - dlouhodobé vystavení NaOH narušuje strukturu membrány
 - zvětšování mikropórů v membráně
 - snížení mechanické odolnosti membrány

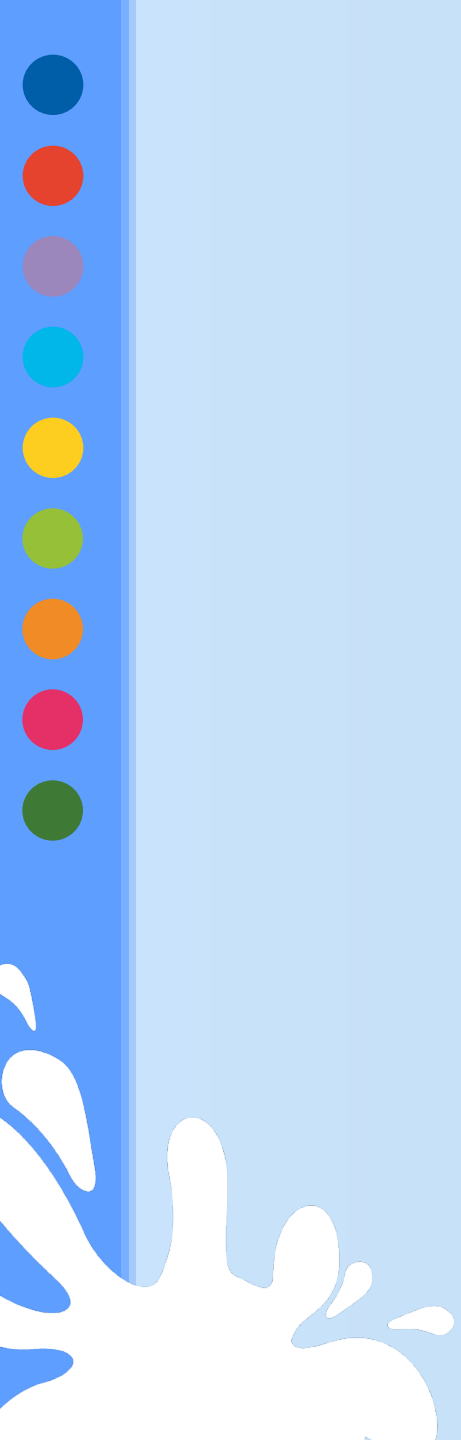
Čištění elektrodialýzy

Revize svazků – mechanické čištění:

- alespoň 1x ročně
- mechanické odstranění sraženin na membránách
- revize příp. výměna poškozených membrán
- kontrola stavu elektrod
- revize svazku cca 4 dny
 - náročná manipulace, otevírání / uzavírání svazku
 - 250 párů membrán = 500 ks membrán + 500 ks rozdělovačů z obou stran = 2000x kontrola a čištění u jednoho svazku
 - špatné složení svazku = vše provést znova

Časový harmonogram provozu

- 20 h provoz (4 šarže) + 4 h čištění (CIP)
- během CIP revize povrchu svazků, oplach povrchů svazků
- 1x týdně prodloužený CIP, čištění filtrů
- 1x měsíčně kontrola dotažení svazků
- 1x za 3 měsíce – výměna filtrů na vodu
- 1x ročně revize svazků – stav membrán, rozdělovačů, elektrod



Děkuji za pozornost