

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЕНЕРАЦИОННЫХ РАСТВОРОВ В ИОНООБМЕННОМ ПРОЦЕССЕ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

В.В. Шаталов, Т.И. Савельева, Л.П. Глухова

ФГУП ВНИИ химической технологии, Москва

Исследован процесс электродиализа получения кислых и щелочных регенерационных растворов в сорбционной технологии переработки молочной сыворотки. Показано, что использование электродиализа позволяет возвращать в технологический цикл до 97% азотной кислоты и гидроксида натрия.

Ключевые слова: регенерации, кислота, щелочь, электродиализ.

Process of electro dialysis of deriving of sour and alkaline reclaiming solutions in sorption technology of processing of lactic whey is explored. It is shown, that use of electro dialysis allows to revert in a work cycle up to 97 % of hydrogen nitrate and oxyhydroxide of sodium.

Keywords: recuperation, an acid, alkali, electro dialysis.

При производстве молочных продуктов в России получают ежегодно около 9 млн. тонн сыворотки, из них на промышленную переработку используют ~50%. Остальная сыворотка скармливается сельскохозяйственным животным или сбрасывается в водоемы, нанося значительный вред окружающей среде. Помимо чисто экономического ущерба от потери ценного молочного сырья, это приводит к серьезной экологической проблеме [1].

Для переработки молока и молочной сыворотки могут быть использованы мембранные методы – обратный осмос, ультрафильтрация, электромембранный – электродиализ и ионный обмен [1-4].

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. В случае использования сорбционной технологии для деминерализации молочной сыворотки недостаток заключается в необходимости периодической регенерации ионообменных смол, позволяющей возвращать сорбенты в рабочий цикл обессоливания сыворотки.

При восстановлении ионообменных свойств катионитов и анионитов образуются соответственно кислые и щелочные десорбционные растворы. Применение электродиализа для переработки этих растворов позволяет извлечь кислоту и щелочь и вернуть в технологический процесс в качестве регенерационных растворов для ионитов.

Исследованию подвергали десорбционные растворы после катионита КУ-2х8н и анионита АМх8. Кислый десорбат представлял собой 1н. раствор азотной кислоты, содержащей (в г-экв./дм³): нитраты натрия (0,16); кальция (0,15); калия (0,11); и магния (0,034). Кроме того, методом ИК-спектроскопии обнаружены С=О, С-О, СН₃ и СН₂- группы. Это связано, по всей вероятности, с денатурацией белков и лактозы.

Щелочной десорбат имел следующий состав, г-экв./дм³: гидроксил-ионы – 1,25; нитраты – 0,064; хлориды – 0,028; сульфаты – 0,025; фосфаты – 0,00063; натрий – 1,37.

Электродиализ проводили на макетной установке в трехкамерном электродиализном аппарате, оснащенном анионитовыми мембранами марки МАК-2 и МАЛ-2 и катионитовыми мембранами марки МКК-1 соответственно для кислых и щелочных десорбционных растворов. Процесс осуществляли в циркуляционном режиме при одновременном концентрировании получаемых кислоты и щелочи. Электродами служили платинированный титан (анод) и нержавеющая сталь (катод). Перерабатываемый раствор подавали в среднюю камеру аппарата.

В случае кислых растворов в качестве анолита использовали 0,05н. раствор азотной кислоты, католита – 0,3н. раствор гидроксида натрия. Схема электрохимической ячейки представлена ниже.

(-) нержав.сталь | NaOH | МАК-2 | кислый десорбат | МАЛ-2 | HNO₃ | платин. титан (+)

Использование электродиализного аппарата на основе трехкамерной ячейки позволяет избежать электрохимического восстановления нитрат-ионов на катоде. При наложении электрического поля (средняя плотность тока 800 А/м^2) в результате катодного процесса образуются гидроксил-ионы, которые переносятся через анионитовую мембрану МАК-2 в среднюю камеру аппарата. В десорбате, таким образом, происходит снижение концентрации кислоты, одновременно в анодной камере образуется и концентрируется азотная кислота вследствие электромиграции нитрат-ионов через анионитовую мембрану МАЛ-2 и электродного процесса образования H^+ -ионов.

Кинетика концентрирования азотной кислоты и нейтрализации кислого десорбата представлена на рис. 1.

После трех стадий концентрирования получен $\sim 3,4 \text{ н.}$ раствор азотной кислоты. В диализате после первого цикла кислота полностью отсутствует (рН раствора 7,9), после второго и третьего циклов остаточное содержание составляет 2,65 и 5,11 г/дм^3 азотной кислоты. Суммарный выход по току составил 36%, энергетические расходы – 8,7 $\text{кВт}\cdot\text{ч/кг}$ кислоты.

Для регенерации катионита КУ-2х8н требуется раствор кислоты с концентрацией 90-120 $\text{г/дм}^3 \text{ HNO}_3$. В этом случае достаточно двух стадий концентрирования и электрохимические показатели значительно улучшаются. Степень регенерации азотной кислоты достигает 97%.

Содержание ионов кальция и магния в диа-

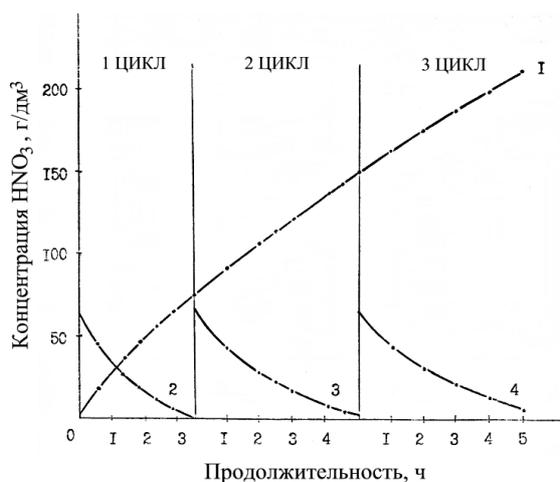


Рис. 1. Кинетика концентрирования азотной кислоты и нейтрализации кислого десорбиционного раствора; 1 – концентрирование HNO_3 , 2-4 – нейтрализация кислого десорбиционного раствора

лизате зависит от остаточной концентрации кислоты. Распределение относительно исходной их концентрации в десорбиционном растворе составляет по циклам соответственно 60 и 38; 73 и 64; 94 и 100%.

В регенерированную кислоту переходит незначительное количество катионов: содержание Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ в анолите составило соответственно 0,03; 0,02; 0,04; 0,06% от их исходной концентрации, что составляет в мг/дм^3 – 4,0; 0,35; 7,75; 17,0.

ИК-спектры показывают наличие C=O , CH_3 и CH_2 - групп во всех растворах кроме католита.

Присутствие солей жесткости в десорбиционном растворе приводит к образованию осадка как в объеме раствора, так и на поверхности мембраны МАК-2. В обоих случаях он состоит из соединений кальция, на поверхности мембраны – это в основном карбонат и гидроксид кальция, в растворе – фосфат кальция. В качестве примесей осадки содержат: Mg – 5%; P, Pb, Ba, Zn $\sim 1\%$; Fe – 0,1%. Присутствуют, кроме того, в незначительных количествах Mn (0,01-0,02%), Ni, Ti, Cu (0,001-0,006%).

Полученные результаты показывают, что при наличии в десорбиционном растворе солей жесткости необходимо предварительное их удаление или периодическое промывание камер электродиализного аппарата раствором кислоты.

Переработка щелочных десорбиционных растворов методом электродиализа проводилась в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.

Процесс осуществляли в гальваностатическом режиме при плотности тока 500 А/м^2 до получения в тракте католита щелочи необходимой концентрации – 70-80 $\text{г/дм}^3 \text{ NaOH}$ и практически полного удаления ее из перерабатываемого десорбата (в тракте дилюата достигали рН 1,7-1,9).

Анализ чистоты полученной щелочи с концентрацией 72-74 $\text{г/дм}^3 \text{ NaOH}$ показал, что содержание примесей-анионов невелико и для хлор-ионов составляет 30 мг/дм^3 , сульфат- и нитрат-ионы практически отсутствуют. Выход по току щелочи составляет 73%, расход электроэнергии – 6-7 $\text{кВт}\cdot\text{ч/кг}$ NaOH . Степень регенерации гидроксида натрия достигает 95-97%.

Таким образом, на основании проведенных стендовых испытаний по электродиализной

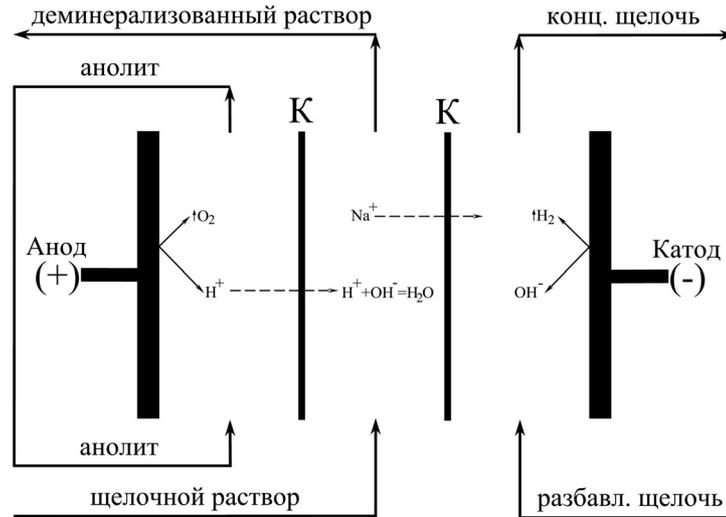


Рис. 2. Схема электродиализа при получении щелочи;
К – катионитовая мембрана

переработке десорбционных растворов можно сделать заключение о том, что возможно получение регенерационных растворов кислоты и щелочи необходимой концентрации. При этом обеспечивается практически полный возврат (до 97%) этих реагентов в технологический процесс.

Литература

1. Евдокимов И.А., Володин Д.Н., Дыкало Н.Я. Электродиализ – перспективный метод переработки молочной сыворотки. Перераб. молока. 2001. №2, с5-7.
2. Храпцов А.Г., Нестеренко П.Г. Безотходная технология в молочной промышленности / Под ред. А.Г. Храпцова. М.: Агропромиздат, 1989, 279с.
3. Сенкевич Т., Ридель К.-Л. Молочная сыворотка: переработка и использование в агропромышленном комплексе; Пер. с нем. М.: Агропромиздат, 1989, 270с.
4. Bazinet Laurent, Ippersiel Denis, Gendorn Christine, Rene-Paradis Josee, Tetrault Claudia, Beaudry Jocelyne, Britten Michel, Mahdavi Behzad, Amiot Jean, Lamarche Francois. Bipolar membrane electroacidification of demineralized skim milk. J. Agr. And Food Chem. 2001. 49, №6, с.2812-2818.