Вестник ВГУИТ/ Proceedings of VSUET ISSN 2226-910X E-ISSN 2310-1202
DOI: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2026-3-80-89 Оригинальная статья/Research article
УДК 637.344.8 Open Access Available online at vestnik-vsuet.ru

Математическое моделирование процесса нанофильтрационного разделения подсырной сыворотки

Виталий Ю. Овсянников [1] ows2003@mail.ru 0000-0001-9388-6303
Константин А. Велитченко [1] tolbein123@mail.ru 0009-0008-1488-9847
Дина В. Ключникова [2] klyuchnikova.dv@rea.ru 0000-0002-5306-0328

1 Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия
2 Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный переулок, 36, г. Москва, 115054, Россия

Аннотация. Разработка функциональных напитков на основе сыворотки требует эффективного удаления минеральных солей, поскольку высокая минерализация ухудшает вкус и ограничивает пригодность продукта для людей с сердечно-сосудистыми и почечными заболеваниями. Нанофильтрация является наиболее перспективным методом деминерализации проницаемой жидкости, позволяющим одновременно концентрировать лактозу и селективно удалять одновалентные ионы. Однако этот процесс чувствителен к давлению, температуре и концентрации сухого вещества, а также осложняется концентрационной поляризацией и образованием осадков лактата кальция на мембране. В данной статье представлена математическая модель нанофильтрации ультрафильтрационной проницаемой жидкости из сыворотки. Эта модель учитывает миграцию ионов (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, PO_4^{3-} и лактата) через заряженную полиамидную мембрану, конвективно-диффузионный массоперенос в пограничном слое, равновесие образования комплекса CaL^+ и кинетику кристаллизации лактата кальция с увеличением гидравлического сопротивления осадка. Получены аналитические и численные решения для различных значений объемного расхода, концентраций компонентов в ретентате и фильтрате, степени деминерализации и индекса насыщения на поверхности мембраны. Экспериментальная проверка модели и реальных решений продемонстрировала ее адекватность. Критическим фактором, ограничивающим время фильтрации, определено пересыщение лактатом кальция, происходящее через 38 минут работы. Оптимальный коэффициент удержания кальция составляет 0,64, обеспечивая деминерализацию на 25-35% при коэффициенте концентрации 2,0-2,5. Модель может быть использована для выбора рациональных режимов нанофильтрации и прогнозирования загрязнения мембраны в промышленном производстве деминерализованных сывороточных основ для функциональных напитков.

Ключевые слова: подсырная сыворотка, нанофильтрация, мембрана, математическое моделирование.

Mathematical modeling of the process of nanofiltration separation of cheese whey

Vitaly Y. Ovsyannikov [1] ows2003@mail.ru 0000-0001-9388-6303
Konstantin A. Velitchenko [1] tolbein123@mail.ru 0009-0008-1488-9847
Dina V. Klyuchnikova [2] klyuchnikova.dv@rea.ru 0000-0002-5306-0328

1 Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia
2 Plekhanov Russian University of Economics, Stremyanny Lane, 36, Moscow, 115054, Russia

Abstract. The development of functional whey-based beverages requires efficient removal of mineral salts, as high mineralization impairs flavor and limits the product's suitability for individuals with cardiovascular and renal diseases. Nanofiltration is the most promising method for demineralizing permeable liquids, allowing for the simultaneous concentration of lactose and the selective removal of monovalent ions. However, this process is sensitive to pressure, temperature, and dry matter concentration, and is complicated by concentration polarization and the formation of calcium lactate precipitates on the membrane. This article presents a mathematical model for nanofiltration of ultrafiltration permeable liquids from whey. This model takes into account the migration of ions (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, PO_4^{3-}, and lactate) through a charged polyamide membrane, convective-diffusion mass transfer in the boundary layer, the equilibrium of CaL^+ complex formation, and the kinetics of calcium lactate crystallization with increasing sediment hydraulic resistance. Analytical and numerical solutions are obtained for various values of volumetric flow rate, component concentrations in the retentate and filtrate, the degree of demineralization, and the saturation index on the membrane surface. Experimental verification of the model and real solutions demonstrated its adequacy. The critical factor limiting the filtration time is calcium lactate supersaturation, which occurs after 38 minutes of operation. The optimal calcium retention coefficient is 0.64, providing 25-35% demineralization at a concentration coefficient of 2.0-2.5. The model can be used to select rational nanofiltration modes and predict membrane fouling in the industrial production of demineralized whey bases for functional drinks.)

Keywords: cheese whey, nanofiltration, membrane, mathematical modeling.

Введение

При производстве функциональных напитков деминерализованная сыворотка значительно расширяет диапазон вкусов и продлевает срок хранения.

Регулирование солевого состава пермеата молочной сыворотки имеет решающее значение при производстве функциональных напитков. Высокая минерализация напрямую ухудшает вкус фруктово-сывороточных напитков: при неполном удалении избытка солей конечный продукт приобретает выраженный солёный привкус, который не удаётся замаскировать даже кислыми фруктовыми добавками. Кроме того, низкое содержание натрия и хлоридов критически важно для людей с заболеваниями почек и сердечно-сосудистой системы.

Для цитирования
Овсянников В.Ю., Велитчекко К.А., Ключникова Д.В. Математическое моделирование процесса нанофильтрационного разделения подсырной сыворотки // Вестник ВГУИТ. 2026. Т. 88. № 3. С. 80–89. doi:10.20914/2310-1202-2026-3-80-89

For citation
Ovsyannikov V.Yu., Velitchenko K.A., Klyuchnikova D.V. Mathematical modeling of the process of nanofiltration separation of cheese whey. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2026. vol. 88. no. 3. pp. 80–89. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2026-3-80-89

© 2026, Овсянников В.Ю. и др. / Ovsyannikov V.Y. et al.
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Деминерализованная сыворотка расширяет диапазон достижимых вкусов и продлевает срок хранения готового продукта, а её сочетание с натуральными фруктовыми соками позволяет получить напиток с приятным кисло-сладким вкусом, высоким содержанием лактозы и полезными аминокислотами.

Наиболее эффективным методом деминерализации пермеата считается нанофильтрация, поскольку она одновременно концентрирует лактозу и удаляет одновалентные ионы [6, 7, 25]. Однако процесс чувствителен к давлению, температуре и исходной концентрации сухих веществ и требует предварительного математического моделирования [1, 2, 4, 5]. Моделирование позволяет рассчитать селективность мембраны по отношению к ионам калия, натрия и хлора, предсказать влияние движущей силы разделения на производительность мембраны и выбрать рациональную схему мембранной обработки.

Цель исследований — разработка математической модели регулирования солевого состава пермеата, учитывающей миграцию ионов через заряженную мембрану, концентрационную поляризацию, образование лактата кальция и изменение гидравлического сопротивления осадка.

Материалы и методы

Исследование проводилось на ультрафильтрационном пермеате сыворотки со следующим химическим составом: общий белок – 0,01%, лактоза – 4,83%, жир – 0,0%, минералы – 0,72%, сухое вещество (СВ) – 5,56%. Сухое вещество пермеата представляет собой смесь минеральных солей и лактозы.

Для изучения механизма концентрационной поляризации использовались модельные растворы, приготовленные из следующего класса реагентов: хлорид натрия, хлорид калия, хлорид кальция, лактат кальция и ортофосфат натрия. Концентрации солей в отдельных растворах были выбраны эквимолярными содержанию соответствующих ионов в пермеате. Модельный раствор готовили смешиванием указанных солей в пропорциях, соответствующих ионному составу пермеата. Концентрации ионов в первом проницаемом растворе и 0,7% модельном растворе: хлорид – 67 и 65 мг/л соответственно; фосфор – 78 и 79 мг/л; калий – 130 и 129 мг/л; натрий – 42 и 40 мг/л; и кальций – 60 и 62 мг/л.

Нанофильтрация проводилась в лабораторной установке, включающей резервуар для концентрата, насос высокого давления, регулирующие клапаны, манометр, нанофильтрационную ячейку и резервуар для сбора фильтрата. Процесс проводился при температуре 20 °С, трансмембранном давлении 20 атм и тангенциальном расходе 1,2 м/с. Использовались нанофильтрационные мембраны Владипор ОПМН-П с диаметром пор 2–5 нм. После каждого эксперимента систему промывали.

Экспериментальное исследование проводили в три стадии. На первой исследовалась нанофильтрация отдельных солевых растворов (NaCl, KCl, $CaCl_2$, лактата кальция и ортофосфата натрия). На второй, проводилась фильтрация модельного раствора, имитирующего ионный состав фильтрата, варьируя концентрацией сухого вещества (1–2%) и значения pH в пределах диапазона для различных типов сыворотки. На третьей фильтровался фактический ультрафильтрационный фильтрат сыворотки с различным содержанием сухого вещества. В ходе экспериментов контролировалась объемная проницаемость мембраны, а также отбирались образцы фильтрата и концентрата для анализа. Проницаемость мембраны для дистиллированной воды определялась до и после фильтрации каждого раствора.

Результаты

Вводили одномерную x-координату, ориентированную перпендикулярно поверхности мембраны. Рассматривали мембрану в плоскости $x = 0$. В области $x < 0$ существует раствор, удерживаемый мембраной, в области $0 < x < l$ – сама мембрана толщиной l (приблизительно 10^{-6} метров), а область $x > l$ – фильтрат.

Уравнения модели выводили при допущениях: раствор разбавленный (ионы не взаимодействуют друг с другом), толщина мембраны однородная, температура постоянная, и внутри мембраны не происходят химические реакции. Предполагалось, что нагрузка на стенку равномерно распределена и постоянна по всему объему поры и может быть усреднена по объему.

Вводили следующие переменные: t – время, с; $C_i(x, t)$ – концентрация i-го компонента в точке x в момент времени t, моль/м³; $J_v(t)$ – объемный поток фильтрата, проходящего через единицу площади мембраны, м³/(м²·с); $N_i(x, t)$ – поток i-го компонента, моль / (м²·с). Рассматривались ионы Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, PO_4^{3-} и лактат-ион L^-, а также комплекс CaL^+, образованный кальцием с лактатом.

Использовали уравнение, описывающее миграцию каждого иона внутри пор мембраны [1, 4, 11]:

$$N_i(x) = -D\left(\frac{dC_i}{dx} + \frac{z_1 F}{RT} C_i \frac{d\varphi}{dx}\right) + J_v C_i \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, м²/с; z_i – ионный заряд; F = 96485 Кл/ моль – постоянная Фарадея, R = 8,314 Дж / (моль· К) – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К; $\phi(x)$ – электрический потенциал.

Проанализировав уравнение, можно отметить, что движение ионов определяется тремя механизмами: диффузией, миграцией заряженных ионов под действием электрического поля и конвекцией [10–13].

У полиамидной мембраны ОПМН-П электрический заряд отрицательный. Его поверхностную плотность обозначали σ_m, Кл/м^2. Суммарный заряд всех ионов внутри поры, должен компенсировать заряд стенок. Сумма $\sum_i z_i C_i(x)$ – это объемная плотность заряда ионов, Кл/м^3. Умножив на объем поры и разделив на площадь стенок, получили связь с σ_m. Упрощенно, для плоской мембраны толщиной l условие записывалось в виде электронейтральности внутри поры.

$$\sum_i z_i C_i(x) + \frac{\sigma_m}{F \cdot l} = 0 \text{ для всех } x \in (0,1) \quad (2)$$

Уравнение связало концентрации всех ионов в любой точке внутри поры. Показано, что из-за отрицательного заряда мембраны внутри поры должно быть больше положительных ионов, чем отрицательных. Поэтому положительные ионы (катионы) накапливаются в поре мембраны, а отрицательные (анионы) – вытесняются. Это явление отражает физико-химический феномен – доннановское исключение [3, 8, 9, 16].

Долю вещества, задерживаемого мембраной, характеризовали коэффициентом задержания.

$$R_i = C_i^f / C_i^g, \quad (3)$$

где C_i^f – концентрация компонента в фильтрате; C_i^g – концентрация компонента в растворе непосредственно у поверхности мембраны со стороны концентрата.

Если $R_i = 1$, вещество полностью задерживается и не попадает в фильтрат. Если $R_i = 0$, вещество свободно проходит через мембрану, как вода. Коэффициент удержания не является постоянной величиной; его значение зависит от скорости потока, концентрации, нагрузки на мембрану и других факторов. В нашем случае его принимали постоянным.

Для учета эффекта явления концентрационной поляризации применяли уравнение конвективной диффузии [6, 18, 22, 24]. В удерживаемой области, непосредственно на поверхности мембраны ($-\delta < x$) < 0, где δ – толщина пограничного слоя), формируется стационарное распределение концентрации. Уравнение равновесия [18, 20, 22, 24]:

$$J_v \frac{dC_i}{dx} - D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} = 0 \quad (4)$$

Вводили граничные условия процесса:

– на внешней границе пограничного слоя ($x = -\delta$) концентрация равна объемной: $C_i(-\delta) = C_{ir}$.

– на поверхности мембраны ($x = 0$) концентрация равна C_{ig} (неизвестная величина).

У поверхности мембраны всегда формируется слой с повышенной концентрацией задерживаемых веществ. Чем больше поток J_v и чем меньше коэффициент диффузии D_i, тем сильнее этот эффект.

Решая дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами, получаем решение в виде:

$$C_i(x) = C_i^r + \left(C_i^g - C_i^r\right)\exp\left(\frac{J_v(x+\delta)}{D_i}\right). \quad (5)$$

Данное решение полностью удовлетворяет сформулированным граничным условиям. При $x = -\delta$ экспонента равна 1, соответственно $C_i = C_{ir}$. При $x = 0$ экспонента равна $J_v(\delta)/D_i$ и $C_i = C_{ig}$.

Концентрация растет экспоненциально по мере приближения к мембране. Толщина пограничного слоя δ не входит в конечный результат, при введении коэффициента массопереноса. Подставляя $x = 0$ в решение и вводя коэффициент массопереноса $k_{mt,i} = D_i/\delta$ получали уравнение, описывающее явление концентрационной поляризации:

$$C_i^g = C_i^r \exp\left(\frac{J_v}{k_{mt,i}}\right). \quad (6)$$

Полученное уравнение показывает, что концентрация у поверхности мембраны экспоненциально растет с увеличением потока J_v и уменьшением коэффициента массопереноса $k_{mt,i}$. Коэффициент массопереноса показывает скорость отвода от мембраны обратным диффузионным потоком.

Для течения жидкости в плоском канале при ламинарном режиме использовали критериальную зависимость Шервуда:

$$Sh = \frac{k_{mt,i} d_h}{D_i} = 1{,}85\left(\mathrm{Re} \cdot Sc \frac{d_h}{L}\right)^{1/3}, \quad (7)$$

где d_h – гидравлический диаметр канала, м; $\mathrm{Re} = \rho u d_h / \mu$ – число Рейнольдса; $Sc = \mu/\rho D_i$ – число Шмидта; u – скорость тангенциального потока, м/с; L – длина канала, м; ρ – плотность раствора, кг/м^3; μ – динамическая вязкость раствора, Па×с.

Подставляя определения *Re* и *Sc*, получали:

$$k_{mt,i} = 1{,}85\left(\frac{D_i^2 u}{d_h L}\right)^{1/3}. \quad (8)$$

Коэффициент массопереноса растет с увеличением скорости потока и с увеличением коэффициента диффузии. Он уменьшается с ростом гидравлического диаметра и длины канала.

В растворе подсырной сыворотки при высоких концентрациях у поверхности мембраны, ионы кальция и лактата образуют комплекс [14]:

$$Ca^{2+} + L^{-} \Leftrightarrow CaL^{+}. \quad (9)$$

Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_1 = \frac{\left[CaL\right]^{+}}{\left[Ca^{2+}\right]\left[L^{-}\right]} = 15{,}8 \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}. \quad (10)$$

Константа равновесия K_1 показывает, в какой степени реакция сдвинута в сторону образования комплекса. Величина 15,8 показывает, что при равных концентрациях свободных ионов кальция и лактата в растворе, концентрация комплекса будет в 15,8 раз выше, чем в случае без учета взаимодействия. Общая концентрация кальция у мембраны C^g Ca является суммой из свободных ионов и комплекса [15, 21]:

$$C^g \text{ Ca} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}} + [\text{CaL}^{+}]. \quad (11)$$

Используя константы равновесия [CaL+] = $K_1[\text{Ca}^{2+}]_{free}$[L-], получали:

$$C^g \text{ Ca} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}} (1 + K_1[\text{L}^{-}]. \quad (12)$$

Концентрация свободного кальция:

$$\left[Ca^{2+}\right]_{free} = \frac{C^g_{Ca}}{1 + K_1 C^g_L}, \quad (13)$$

где C^g L = [L$^-$] – общая концентрация лактата у мембраны.

Для соли – лактат кальция $Ca(L)_2$ произведение растворимости определяется как:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}}\cdot[\text{L}^{-}]_2. \quad (14)$$

Если произведение текущих концентраций меньше K_{sp}, соль остается в растворе. В случае превышения произведением K_{sp}, начинается кристаллизация и выпадает осадок солей.

Условие формирования осадка:

$$\frac{\left[Ca^{2+}\right]_{free}\cdot\left[L^{-}\right]^2}{K_{sp}} > 1. \quad (15)$$

В процессах нанофильтрации из-за концентрационной поляризации концентрации у мембраны $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}}$ и [L$^-$] могут быть в 3–5 раз выше, чем в объеме раствора.

Для оценки кинетики роста осадка на поверхности мембраны использовали аналогию роста слоя осадка с ростом кристаллической фазы в теории кристаллизации. Допускали, что осадок однородный, он не смывается потоком, константа скорости не зависит от времени [17, 18, 22].

Скорость увеличения толщины осадочного слоя δ_f, м пропорциональна пересыщению:

$$\frac{d\delta_f}{dt} = k_{prec}\left(\frac{\left[Ca^{2+}\right]_{free}\cdot\left[L^{-}\right]^2}{K_{sp}} - 1\right)_{+}, \quad (16)$$

где k_{prec} – константа скорости осаждения, м/с, которая зависит от температуры, pH, гидродинамических условий и природы осадка. Символ (+) означает, что берется только положительная часть аргумента: если пересыщение меньше 1, осадок не растет. Если пересыщение больше 1, скорость роста пропорциональна разности между текущим пересыщением и 1.

Для ламинарного течения жидкости через однородную пористую среду переписывали закон Дарси в виде:

$$J_v = \frac{k_f}{\mu}\cdot\frac{\Delta P_f}{\delta_f} \quad (17)$$

где J_v – объёмная скорость потока (фильтрации), отнесённая ко всей площади фильтрации, м/с); k_f – удельная проницаемость осадка, м²; $\Delta P_f / \delta_f$ – градиент давления (считаем постоянным по толщине слоя).

Гидравлическое сопротивление осадка R_f выводили из уравнения:

$$J_v = \Delta P_f / \mu R_f \quad (18)$$

Из закона Дарси выражали k_f:

$$k_f = \frac{J_v \mu \delta_f}{\Delta P_f}. \quad (19)$$

Отсюда находили отношение δ_f / k_f :

$$\delta_f / k_f = \Delta P_f / J_v \mu. \quad (20)$$

Для пористой среды, гидравлическое сопротивление осадка записывали:

$$R_f = \delta_f / k_f, \quad (21)$$

где k_f – удельная проницаемость слоя осадка, м^2.

Эта величина характеризует, как легко жидкость протекает через слой осадка. Чем больше k_f, тем меньше сопротивление. Для рыхлого осадка k_f будет больше, для плотного – меньше.

Полное сопротивление R складывается из сопротивления чистой мембраны R_m (константа для конкретной мембраны) и сопротивления осадка R_f, которое растет со временем.

$$\text{R} = \text{R}_\text{m} + \text{R}_\text{f}. \quad (22)$$

Уравнение гидравлики мембранного процесса, отражающее объемный поток через мембрану записывали:

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu \cdot R_{total}}, \quad (23)$$

где ΔP – приложенное трансмембранное давление, Па; $\Delta\pi$ – осмотическое давление раствора, Па; μ – вязкость раствора, Па×с; R – полное гидравлическое сопротивление, м$^{-1}$, складывающееся из сопротивления мембраны и сопротивления осадка.

Для разбавленных растворов осмотическое давление вычисляли по формуле:

$$\Delta\pi = RT\sum_i \left(C_i^g - C_i^f\right) \qquad (24)$$

Концентрация у мембраны C_i^g выше, чем в фильтрате C_i^f, поэтому $\Delta\pi > 0$ и направлено против приложенного давления. Поскольку $C_i^f = (1\text{-}R_i)C_i^g$, то $C_i^g - C_i^f = RC_i^g$.

Отсюда:

$$\Delta\pi = RT\sum_i R_i C_i^g\,. \qquad (25)$$

Учитывая явление концентрационной поляризации, получили:

$$C_i^g = C_i^r \exp\left(\frac{J_v}{k_{mt,i}}\right). \qquad (26)$$

Осмотическое давление

$$\Delta\pi = RT\sum_i R_i C_i^r \exp\left(\frac{J_v}{k_{mt,i}}\right). \qquad (27)$$

Вязкость обрабатываемого раствора выражали экспоненциальной формулой [23, 24]:

$$\mu = \mu_w \exp\left(k_1 C_{Lac} + k_{2Lac}^2\right), \qquad (28)$$

где μ_w – динамическая вязкость воды, Па×с; k_1, k_2 – коэффициенты, (k_1 = 0,025 дм^3/г, k_2 = 0,0005 (дм^3/г)^2 получены экспериментально).

Дифференциальное уравнение изменения объема концентрата:

$$\frac{dV_r}{dt} = -J_v A_m\,, \qquad (29)$$

где V_r – объём жидкости, задерживаемой мембраной; J_v – объёмный поток пермеата через единицу площади мембраны, м/с; A_m – площадь мембраны, м².

Если поток и площадь не зависят от времени, то правая часть – константа. Интегрируя от начального момента t = 0 до произвольного момента t и обозначив $V_r(0) = V_0$ получим:

$$V_r(t) - V_0 = -J_v A_m \cdot t$$
$$\text{и } V_r(t) = V_0 - J_v A_m \cdot t \qquad (30)$$

Дифференциальное уравнение баланса массы компонента:

$$\frac{d}{dt}\left(V_r C_i^r\right) = -J_v A_m C_i^f\,. \qquad (31)$$

Перепишем как:

$$\frac{dC_i^r}{dt} = -\frac{J_v A_m}{V_r}\left(C_i^r - C_i^f\right). \qquad (32)$$

Концентрация в ретентате растет, если $C_i^f < C_i^r$, то есть если компонент частично задерживается. Если $C_i^f = C_i^r$, (компонент не задерживается), концентрация не меняется.

Подставляя выражение для C_i^f через C_i^g и C_i^g через C_i^r получим:

$$C_i^f = \left(1-R_i\right)C_i^g = \left(1-R_i\right)C_i^r \exp\left(\frac{J_v}{k_{mt,i}}\right). \qquad (33)$$

Подставляя выражение для C_i^f в уравнение баланса, получим ключевое уравнение для расчета изменения концентрации в ретентате во времени.

$$\frac{dC_i^r}{dt} = -\frac{J_v A_m}{V_r} C_i^r\left[1-\left(1-R_i\right)\exp\left(\frac{J_v}{k_{mt,i}}\right)\right]. \qquad (34)$$

Обозначим:

$$\alpha = 1-\left(1-R_i\right)\exp\left(\frac{J_v}{k_{mt,i}}\right). \qquad (35)$$

И тогда уравнение примет вид:

$$\frac{dC_i^r}{dt} = -\frac{J_v A_m}{V_r}\cdot\alpha_i C_i^r\,. \qquad (36)$$

Обращаясь к уравнению (31) перепишем уравнение (36):

$$\frac{dC_i^r}{dt} = -\frac{J_v A_m}{V_0 - J_v A_m t}\cdot\alpha_i C_i^r\,. \qquad (37)$$

Вводя $Q = J_v A_m$ – объемный расход пермеата запишется как:

$$\frac{dC_i^r}{dt} = -\frac{Q}{V0 - Qt}\cdot\alpha_i C_i^r\,. \qquad (38)$$

Путем несложных математических преобразований получим окончательное решение:

$$C_i^r(t) = C_{i0}^r\left(\frac{V_0}{V_0 - Qt}\right)^{-\alpha_i}, \qquad (39)$$

где $Q = J_v A_m$, а $\alpha_i = 1-\left(1-R_i\right)\exp\left(J_v/k_{mt,i}\right)$.

Когда концентрационная поляризация пренебрежимо мала, т. е. $J_v << k_{mt,i}$, то $exp(J_v/k_{mt,i}) \approx 1$ и $\alpha_i \approx 1\text{-}(1\text{-}R_i)\cdot 1 = R_i$. Решение имеет вид:

$$C_i^r(t) = C_{i0}^r\left(\frac{V_0}{V_0 - Qt}\right)^{R_i}. \qquad (40)$$

Концентрация i-го компонента в ретентате растет по степенному закону с показателем степени R_i. Чем больше R_i, тем быстрее растет концентрация. Для полностью задерживаемого компонента (R_i = 1) $C_i^r = C_i^0\cdot(V_0/V_r)$ – обратная пропорциональность объему. Для компонента, который свободно проходит (R_i = 1), концентрация не меняется.

Концентрация в фильтрате запишется следующим образом:

$$C_i^f(t) = \left(1-R_i\right)C_{i0}^r\left(V_0/\left(V_0 - Qt\right)\right)^{R_i}. \qquad (41)$$

Уравнение степени деминерализации:

$$DR(t) = 1 - \sum_i C_i^f(t) \sum_i C_i^{0\,-1}. \quad (42)$$

Степень деминерализации показывает долю минеральных солей, удаленных из раствора. Суммирование ведется по всем ионам, которые считаются «минеральными»: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, PO_4^{3-}, L^-. Лактоза и белок не входят в сумму, так как они не являются минеральными веществами. Если $DR = 0$, то это означает, что деминерализации не произошло. Если $DR = 1$ означает полное удаление всех солей.

Рассматривая процесс без учета концентрационной поляризации формулу (42) преобразуем с учетом подстановки выражения для C_i^f:

$$DR = 1 - \sum_i (1 - R_i) C_i^0 \cdot CR^{R_i} \cdot \sum_i C_i^{0\,-1}, \quad (43)$$

где $CF = V_0 / V_r$ – коэффициент концентрирования.

Так можно определить, какой степени деминерализации можно достичь при заданном концентрировании.

Обсуждение

Ввиду сложности получения аналитических зависимостей, осуществляли решение уравнений численными методами с получением графических зависимостей.

На рисунке 1 показано изменение величины объемного потока фильтрата во времени.

Расход максимален в первые несколько минут процесса, затем начинает постепенно снижаться. Вначале преобладает концентрационная поляризация: удерживаемые компоненты накапливаются на поверхности мембраны, увеличивая осмотическое давление и снижая движущую силу процесса. Позже, когда раствор лактата кальция становится пересыщенным, начинает проявляться эффект осаждения. Осадок создает дополнительное гидравлическое сопротивление, и расход продолжает снижаться, но более постепенно [6, 17, 22, 24].

На рисунке 2 показан характер изменения объема ретентата во времени.

Кривая уменьшение обьёма ретентата имеет почти линейный начальный участок, затем наклон постепенно снижается. Скорость падения обьёма определяется произведением площади мембраны на текущее значение потока $J_v(t)$. По графику удобно оценить время достижения заданной степени концентрирования.

На рисунке 3 показан характер изменения концентрации лактозы во времени.

Лактоза полностью удерживается мембраной, её концентрация в ретентате увеличивается по мере удаления воды [18]. Увеличение нелинейное, немного замедляется из-за уменьшения движущей силы процесса и увеличения вязкости раствора. График позволяет отслеживать соотношение концентраций в зависимости от содержания сухого вещества.

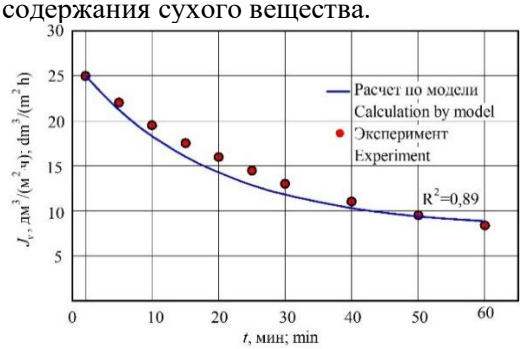


Рисунок 1. Изменение величины объемного потока фильтрата во времени

Figure 1. Change in the volumetric flow rate of the filtrate over time

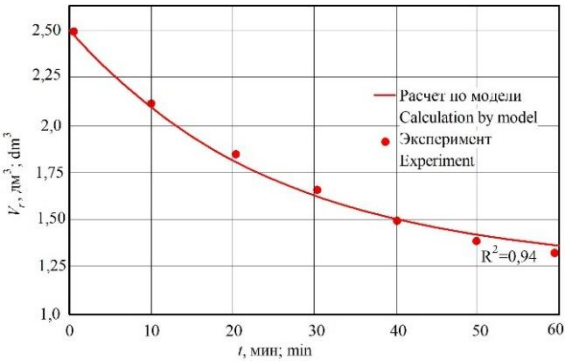


Рисунок 2. Характер изменения объема ретентата во времени

Figure 2. The nature of changes in the volume of retentate over time

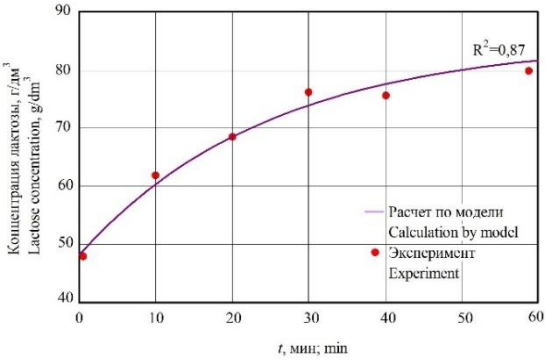


Рисунок 3. Характер изменения концентрации лактозы во времени

Figure 3. The nature of changes in lactose concentration over time

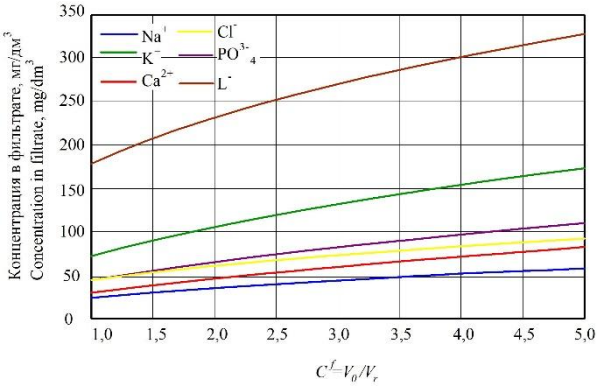


Рисунок 4. Изменение концентрации ионов, входящих в состав пермеата подсырной сыворотки

Figure 4. Change in the concentration of ions included in the composition of cheese whey permeate

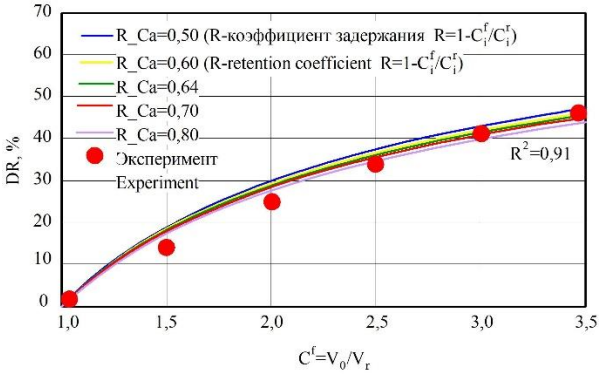


Рисунок 5. Чувствительность степени деминерализации к изменению селективности мембраны по кальцию: C_i^f – измеренная концентрация в фильтрате, C_i^r – измеренная концентрация в ретентате

Figure 5. Sensitivity of the degree of demineralization to changes in membrane selectivity for calcium: C_i^f is the measured concentration in the filtrate, C_i^r is the measured concentration in the retentate

На рисунке 4 показано изменение концентрации ионов, входящих в состав пермеата подсырной сыворотки.

В проницаемой жидкости концентрация каждого иона увеличивается с ростом коэффициента концентрации C^f. Натрий и калий образуют практически идентичные кривые, но абсолютные значения калия выше из-за его более высокого содержания в исходном растворе. Кальций, который удерживается сильнее, увеличивается медленнее и остается ниже уровней натрия и калия. Лактат-ион, имеющий самый низкий коэффициент удержания (0,38), наиболее активно высвобождается в фильтрат и достигает максимальных концентраций.

На рисунке 5 показана чувствительность степени деминерализации к изменению селективности мембраны по кальцию.

Показано, как меняется *DR* в зависимости от коэффициента задержания кальция RCa^{2+}. При увеличении *R* с 0,50 до 0,80 степень деминерализации монотонно снижается для любого фиксированного момента времени. Экспериментальное значение *R* = 0,64 соответствует красной кривой. В рабочем диапазоне C^f = 2,0…2,5 эта кривая даёт *DR* около 25–35%, и экспериментальные точки хорошо ложатся на неё. Попытка повысить селективность до 0,7–0,8 даёт только незначительный выигрыш в *DR* (5–7%) отвеличины существенного увеличения C^f, что невыгодно энергетически. Снижение *R* ниже 0,6 приводит к резкому падению *DR*.

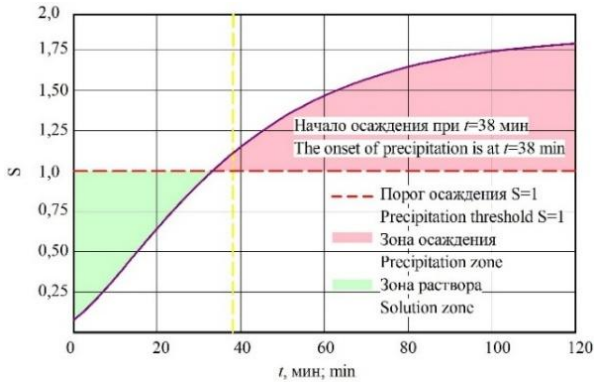


Рисунок 6. Изменение индекса насыщения раствора лактата кальция у поверхности мембраны

Figure 6. Change in the saturation index of calcium lactate solution at the membrane surface

На графике показаны две разные области: зеленая ($S < 1$) соответствует стабильному раствору, а красная ($S > 1$) – области кристаллизации. Горизонтальная пунктирная линия при $S = 1$ указывает на предел насыщения. Вертикальная пунктирная линия показывает момент достижения этого предела; приблизительно через 38 минут. До этого момента кристаллизация отсутствует. После 38 минут индекс насыщения переходит в красную область и достигает максимума приблизительно 1,8. Значение *S* рассчитано для области вблизи мембраны, где локальные концентрации в 2–3 раза выше массовых концентраций из-за концентрационной поляризации. Используя график, можно прогнозировать начало загрязнения и корректировать режим работы, чтобы отсрочить или предотвратить необратимое осаждение.

Заключение

В результате была разработана комплексная математическая модель нанофильтрации пермеата молочной сыворотки. Эта модель объединяет электростатические эффекты заряженной мембраны, концентрационную поляризацию, комплексообразование и процессы кристаллизации.

Полученные уравнения позволяют количественно рассчитать динамику концентрации всех важных ионов, объемный расход фильтрата, изменения вязкости и осмотического давления, а также степень деминерализации в зависимости от параметров процесса.

Было установлено, что снижение производительности мембраны происходит в два этапа. На первом этапе доминирует концентрационная поляризация, приводящая к увеличению осмотического давления и снижению движущей силы. На втором этапе, после достижения предела растворимости лактата кальция на поверхности мембраны, начинается кристаллизация, создающая дополнительное гидравлическое сопротивление и вызывающая более постепенное снижение потока. Расчеты показали, что порог насыщения достигается примерно через 38 минут, что служит критическим показателем для определения режима промывки.

Было обнаружено, что степень деминерализации очень чувствительна к селективности мембраны по отношению к кальцию.

Может использоваться в качестве инженерного инструмента для проектирования и оптимизации мембранных установок. Она позволяет рассчитывать время достижения определенного уровня концентрации, прогнозировать начало осаждения, оценивать остаточное содержание натрия и хлорида в проницаемой мембране и интеллектуально выбирать такие параметры, как давление, расход и частота очистки мембраны.

Результаты данного исследования обеспечивают научную и методологическую основу для промышленного производства деминерализованных сывороток, пригодных для производства функциональных сывороточно – фруктовых с контролируемым минеральным составом, отвечающих здоровым пищевым потребностям различных групп населения.

Литература

1 Huliienko S.V., et al. Simulation of reverse osmosis process: novel approaches and development trends // Journal of Engineering Sciences. 2022. V. 9. № 2. P. F6–F36. doi: 10.21272/jes.2022.9(2).f2

2 Huliienko S.V., Korniienko Y.M., Gatilov K.O. Modern trends in the mathematical simulation of pressure-driven membrane processes // Journal of Engineering Sciences. 2020. V. 7. № 1. P. F1–F21. doi: 10.21272/jes.2020.7(1).f1

3 Xu R., Zhang Z., Deng C. et al. Micropollutant rejection by nanofiltration membranes: a mini review dedicated to the critical factors and modelling prediction // Environmental Research. 2024. V. 244. P. 117935. doi: 10.1016/j.envres.2023.117935

4 Huliienko S., Muzyka S. Mathematical modeling of nanofiltration: the latest trends and developmental perspectives // Proceedings of the 4th International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering». Lviv, 2023. P. 45–46.

5 Al Kholif M., Hermana J., Bilad M.R., Chao H.P. Comprehensive updates on recent advances, fouling mechanisms, and future perspectives of nanofiltration // Journal of Water Process Engineering. 2024. V. 58. P. 105565. doi: 10.1016/j.jwpe.2024.105565

6 Dhillon P.K., Singla P. Advances in non-thermal membrane processing for nutrient recovery in dairy industry // Sustainable Membrane Technology for Food and Bioprocessing. Taylor & Francis, 2024. Chapter 12.

7 Юрова Е.А., Кобзева Т.В., Фильчакова С.А. Деминерализованная молочная сыворотка как основное сырье для производства продуктов специализированного питания // Пищевая промышленность. 2022. № 3. С. 64–67. doi: 10.52653/PPI.2022.3.3.015

8 Suárez E., Lobo A., Alvarez S. et al. Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration // Desalination. 2009. V. 241. № 1–3. P. 272–280. doi: 10.1016/j.desal.2007.11.089

9 Мельникова Е.И., Богданова Е.В., Павелева Д.А. Исследование минерального профиля пермеата молочной сыворотки на различных стадиях мембранной фильтрации // Вестник ВГУИТ. 2024. Т. 86. № 1. С. 112–118.

10 Cuartas-Uribe B., Alcaina-Miranda M.I., Soriano E. et al. Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem–Spiegler and Donnan Steric Partioning models // Separation and Purification Technology. 2007. V. 56. № 1. P. 38–46. doi: 10.1016/j.seppur.2007.01.015

11 Cuartas-Uribe B. et al. Application of nanofiltration models for the prediction of lactose retention using three modes of operation // Journal of Food Engineering. 2010. V. 99. № 3. P. 284–292. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.03.003

12 Vatsa S., Kumar M., Ghanghas N. et al. Nanofiltration: principles, process modeling, and applications // Membrane Technologies for Heavy Metal Removal from Water. CRC Press, 2021. P. 151–168.

13 Chandrapala J., Duke M.C., Gray S.R. et al. Strategies for maximizing removal of lactic acid from acid whey – addressing the un-processability issue // Separation and Purification Technology. 2017. V. 172. P. 489–497. doi: 10.1016/j.seppur.2016.09.005

14 Bargeman G., Guerra Miguez O., Westerink J.B., ten Kate A. Chloride retention model for concentrated solutions containing sodium chloride and sodium sulfate based on thermodynamic considerations // Desalination. 2023. V. 549. P. 116562. doi: 10.1016/j.desal.2022.116562

15 Van der Horst H.C., Timmer J.M.K., Robbertsen T., Leenders J. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: model for mass transport // Journal of Membrane Science. 1995. V. 104. № 3. P. 205–218. doi: 10.1016/0376-7388(95)00022-4

16 Sivaranjanee R., Mahalaxmi S. Nanofiltration // Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment. Elsevier, 2022. Chapter 9.7.1.

17 Титов С.А., Овсянников В.Ю., Ключникова Д.В., Велитченко К.А. Концентрационная поляризация при нанофильтрации ультрафильтрационного пермеата молочной сыворотки // Индустрия питания. 2026. Т. 11. № 2. С. 45–54. doi: 10.29141/2500-1922-2026-11-2-5

18 Храмцов А.Г. Формирование закономерностей молекулярно-ситового разделения молочного белково-углеводного сырья для продуктов нового поколения // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. 2015. № 5. С. 197–204.

19 Пономарева Е.И., Титов С.А., Жданов В.Н. и др. Контроль активности воды в технологии лактулозосодержащей сыворотки // Пищевые системы. 2021. Т. 4. № 3. С. 186–193. doi: 10.36107/spfp.2021.191

20 Антипова Л.В., Титов С.А., Жданов В.Н., Карпак А.Н. Использование измерений внутреннего трения для исследования ультра- и нанофильтрации модифицированной творожной сыворотки // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 298–303. doi: 10.20914/2310-1202-2018-4-298-303

21 Casado-Coterillo C., Garea A., Irabien A. et al. Modeling of lactic acid rejection from lactose in acidified cheese whey by nanofiltration // Journal of Dairy Science. 2023. V. 106. № 7. P. 4533–4544. doi: 10.3168/jds.2022-22502

22 Ozel B., McClements D.J., Arikan O. et al. Challenges in dried whey powder production: quality problems // Food Research International. 2022. V. 160. P. 111682. doi: 10.1016/j.foodres.2022.111682

23 Шохалова В.Н., Кузьмин А.А., Дыкало Н.Я. и др. Нанофильтрация творожной сыворотки: теоретические и практические аспекты // Молочная промышленность. 2014. № 11. С. 65–66.

References

1 Huliienko S.V., Korniienko Y.M., Muzyka S.M., Holubka K. Simulation of reverse osmosis process: novel approaches and development trends // Journal of Engineering Sciences. 2022. V. 9. № 2. P. F6–F36. doi: 10.21272/jes.2022.9(2).f2

2 Huliienko S.V., Korniienko Y.M., Gatilov K.O. Modern trends in the mathematical simulation of pressure-driven membrane processes // Journal of Engineering Sciences. 2020. V. 7. № 1. P. F1–F21. doi: 10.21272/jes.2020.7(1).f1

3 Xu R., Zhang Z., Deng C. et al. Micropollutant rejection by nanofiltration membranes: a mini review dedicated to the critical factors and modelling prediction // Environmental Research. 2024. V. 244. P. 117935. doi: 10.1016/j.envres.2023.117935

4 Huliienko S., Muzyka S. Mathematical modeling of nanofiltration: the latest trends and developmental perspectives // Proceedings of the 4th International Scientific Conference «Chemical Technology and Engineering». Lviv, 2023. P. 45–46.

5 Al Kholif M., Hermana J., Bilad M.R., Chao H.P. Comprehensive updates on recent advances, fouling mechanisms, and future perspectives of nanofiltration // Journal of Water Process Engineering. 2024. V. 58. P. 105565. doi: 10.1016/j.jwpe.2024.105565

6 Dhillon P.K., Singla P. Advances in non-thermal membrane processing for nutrient recovery in dairy industry // Sustainable Membrane Technology for Food and Bioprocessing. Taylor & Francis, 2024. Chapter 12.

7 Юрова Е.А., Кобзева Т.В., Фильчакова С.А. Деминерализованная молочная сыворотка как основное сырье для производства продуктов специализированного питания // Пищевая промышленность. 2022. № 3. С. 64–67. doi: 10.52653/PPI.2022.3.3.015

8 Suárez E., Lobo A., Alvarez S. et al. Demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by means of nanofiltration // Desalination. 2009. V. 241. № 1–3. P. 272–280. doi: 10.1016/j.desal.2007.11.089

9 Мельникова Е.И., Богданова Е.В., Павелева Д.А. Исследование минерального профиля пермеата молочной сыворотки на различных стадиях мембранной фильтрации // Вестник ВГУИТ. 2024. Т. 86. № 1. С. 112–118.

10 Cuartas-Uribe B., Alcaina-Miranda M.I., Soriano E. et al. Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem–Spiegler and Donnan Steric Partioning models // Separation and Purification Technology. 2007. V. 56. № 1. P. 38–46. doi: 10.1016/j.seppur.2007.01.015

11 Cuartas-Uribe B., Alcaina-Miranda M.I., Soriano E. et al. Application of nanofiltration models for the prediction of lactose retention using three modes of operation // Journal of Food Engineering. 2010. V. 99. № 3. P. 284–292. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.03.003

12 Vatsa S., Kumar M., Ghanghas N. et al. Nanofiltration: principles, process modeling, and applications // Membrane Technologies for Heavy Metal Removal from Water. CRC Press, 2021. P. 151–168.

13 Chandrapala J., Duke M.C., Gray S.R. et al. Strategies for maximizing removal of lactic acid from acid whey – addressing the un-processability issue // Separation and Purification Technology. 2017. V. 172. P. 489–497. doi: 10.1016/j.seppur.2016.09.005

14 Bargeman G., Guerra Miguez O., Westerink J.B., ten Kate A. Chloride retention model for concentrated solutions containing sodium chloride and sodium sulfate based on thermodynamic considerations // Desalination. 2023. V. 549. P. 116562. doi: 10.1016/j.desal.2022.116562

15 Van der Horst H.C., Timmer J.M.K., Robbertsen T., Leenders J. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: model for mass transport // Journal of Membrane Science. 1995. V. 104. № 3. P. 205–218. doi: 10.1016/0376-7388(95)00022-4

16 Sivaranjanee R., Mahalaxmi S. Nanofiltration // Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment. Elsevier, 2022. Chapter 9.7.1.

17 Титов С.А., Овсянников В.Ю., Ключникова Д.В., Велитченко К.А. Концентрационная поляризация при нанофильтрации ультрафильтрационного пермеата молочной сыворотки // Индустрия питания. 2026. Т. 11. № 2. С. 45–54. doi: 10.29141/2500-1922-2026-11-2-5

18 Храмцов А.Г. Формирование закономерностей молекулярно-ситового разделения молочного белково-углеводного сырья для продуктов нового поколения // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. 2015. № 5. С. 197–204.

19 Пономарева Е.И., Титов С.А., Жданов В.Н. и др. Контроль активности воды в технологии лактулозосодержащей сыворотки // Пищевые системы. 2021. Т. 4. № 3. С. 186–193. doi: 10.36107/spfp.2021.191

20 Антипова Л.В., Титов С.А., Жданов В.Н., Карпак А.Н. Использование измерений внутреннего трения для исследования ультра- и нанофильтрации модифицированной творожной сыворотки // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 298–303. doi: 10.20914/2310-1202-2018-4-298-303

21 Casado-Coterillo C., Garea A., Irabien A. et al. Modeling of lactic acid rejection from lactose in acidified cheese whey by nanofiltration // Journal of Dairy Science. 2023. V. 106. № 7. P. 4533–4544. doi: 10.3168/jds.2022-22502

22 Ozel B., McClements D.J., Arikan O. et al. Challenges in dried whey powder production: quality problems // Food Research International. 2022. V. 160. P. 111682. doi: 10.1016/j.foodres.2022.111682

23 Шохалова В.Н., Кузьмин А.А., Дыкало Н.Я. и др. Нанофильтрация творожной сыворотки: теоретические и практические аспекты // Молочная промышленность. 2014. № 11. С. 65–66.

Сведения об авторах

Виталий Ю. Овсянников д.т.н., профессор, кафедра машин и аппаратов производственных процессов, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, ows2003@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-9388-6303

Константин А. Велитченко ассистент, кафедра физики, энергетики и технической механики, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, tolbein123@mail.ru
https://orcid.org/0009-0008-1488-9847

Дина В. Ключникова директор центра пищевых биотехнологий, к.т.н., доцент, кафедра пищевых технологий и биоинженерии, Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный переулок, д. 36, г. Москва, 115054, Россия, klyuchnikova.dv@rea.ru
https://orcid.org/0000-0002-5306-0328

Information about authors

Vitaly Y. Ovsyannikov Dr. Sci. (Engin.), professor, Machines and apparatus for production processes department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, ows2003@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-9388-6303

Konstantin A. Velitchenko Assistant, Physics, energy and technical mechanics department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, tolbein123@mail.ru
https://orcid.org/0009-0008-1488-9847

Dina V. Klyuchnikova Director of the Center for Food Biotechnology, Cand. Tech. (Engin.), assistant professor, Department of Food Technology and Bioengineering, Plekhanov Russian University of Economics, Stremyanny Lane, Building 36, Moscow, 115054, Russia, klyuchnikova.dv@rea.ru
https://orcid.org/0000-0002-5306-0328

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 11/07/2026 **После редакции** 28/07/2026 **Принята в печать** 10/08/2026

Received 11/07/2026 **Accepted in revised** 28/07/2026 **Accepted** 10/08/2026