

УДК 628.166-926.214

## DEVELOPMENT OF A SCHEME FOR PROCESSING OF NANOFILTRATION PERMEATE

**V. Zakharov, Yu. Zmievskii, V. Myronchuk***National University of Food Technologies***Yu. Dzyazko***V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine***Key words:**

ozone,  
ozonation station,  
milk whey,  
nanofiltration permeate,  
organic compounds,  
dry matter,  
demineralization

**Article history:**

Received 29.04.2018

Received in revised form  
09.05.2018

Accepted 08.06.2018

**Corresponding author:**

saharoff.911@gmail.com

**ABSTRACT**

In the work was proposed and scientifically substantiated the method of efficient processing of nanofiltration permeate of milk whey, using ozonation and electro dialysis processes. In materials and methods is given the scheme and principle of operation of the device for experimental studies, which included an oxygen concentrator, an ozonizer, an ozonizing apparatus, a foam trapper, two glasses of Drexel and rotameter. The iodometric ozone determination method used in the studies is briefly described. According to the results of the work, the use of ozone in the contact apparatus is determined, which is 25%. In the course of new experiments, the total transmitted dose zone (TOD) was also defined, which provides removal of 96% organic compounds on the sorption filter. This parameter should be in the range of 20...28 mg/dm<sup>3</sup>. The dependence of the residual ozone C(O<sub>3</sub>) on the total transmitted dose of ozone (TOD) has been obtained. It was established that in order to achieve the aftereffect of making the microflora in the ozone-treated nanofiltration permeate impossible, the minimum amount of transmitted ozone (TOD) should not be less than 2,5 mg/dm<sup>3</sup>. The mechanism of oxidation of organic compounds by ozone and products of its decomposition is described. They are hydroxyl radicals OH and oxygen O<sub>2</sub>. According to the results of the work, was proposed a low-waste scheme for the processing of nanofiltration permeate of milk whey. The essence of the scheme is the processing of nanofiltration permeate at an ozonation station, for the removal of organic compounds. Further separation on reverse osmosis and obtaining a solution of mineral salts from the concentrate for mineralization and remineralization. The filtrate after the reverse osmosis station and the diluate after the electro dialysis station is offered to further process the residual ozone and be used for washing the equipment.

DOI: 10.24263/2225-2916-2018-23-13

## РОЗРОБЛЕННЯ СХЕМИ ПЕРЕРОБКИ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНОГО ПЕРМЕАТУ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

**В.В. Захаров**

**Ю.Г. Змієвський, канд. техн. наук**

**В.Г. Мирончук, д-р техн. наук**

*Національний університет харчових технологій*

**Ю.С. Дзязько, канд. хім. наук**

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України*

*У статті запропоновано і науково обґрунтовано спосіб ефективної переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки шляхом використання процесів озонування й електродіалізу. Визначено коефіцієнт використання озону в контактному апараті, який становить 25%. Отримано залежність залишкового озону  $C(O_3)$  від загальної переданої дози озону (TOD). Встановлено, що для досягнення постфекту унеможливлення розвитку мікрофлори в обробленому озоном нанофільтраційному пермеаті мінімальна кількість TOD не повинна бути меншою  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ . За результатами дослідження запропоновано маловідходну схему переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.*

**Ключові слова:** озон, станція озонування, молочна сироватка, нанофільтраційний пермеат, органічні сполуки, сухі речовини, демінералізація.

**Постановка проблеми.** Одна з найпотужніших галузей харчової промисловості України — молочна. Вона виробляє найрізноманітнішу продукцію, серед якої щомісяця, за даними Державної служби статистики України, виробляється в середньому 20 тис. тонн сирів. Під час їх виробництва утворюється велика кількість молочної сироватки. Залежно від виду продукту вихід сироватки стосовно до переробленого молока може складати: сир кисломолочний —  $80\pm 3\%$ ; сири натуральні —  $78\pm 3\%$ ; казеїн —  $75\pm 3\%$ ; сири знежирені, низької жирності та бринза —  $65\pm 3\%$  [1—5].

Ще у минулому столітті питання використання молочної сироватки було великою проблемою для галузі. Однак поява нового мембранного процесу — нанофільтрації (НФ) дала змогу частково вирішити ці завдання. НФ дає можливість сконцентрувати молочну сироватку до вмісту сухих речовин  $20\pm 3\%$  при одночасному її знесоленні на 25...30%. Отриманий у такий спосіб концентрат краще зневоднюється під час розпилювального сушіння та має поліпшені органолептичні властивості. Проте утворений НФ пермеат потребує подальшої переробки за рахунок високого значення хімічного споживання кисню (ХСК) та вмісту одновалентних іонів, що можуть у подальшому використовуватись у технологіях ремінералізації та домінералізації питної води. Це потребувало відповідних наукових досліджень, внаслідок відсутності ефективних технологій перероблення НФ пермеату.

**Мета статті:** розроблення схеми максимально повного використання нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.

**Матеріали і методи.** Установка для експериментальних досліджень наведена на рис. 1. Компресором, який вмонтований у корпус концентратора кисню 1, всмоктується повітря з навколишнього середовища. Спочатку повітря проходить грубий фільтр для відділення крупних завислих домішок, а потім на фільтр-осушувач, для зменшення вмісту вологи. Ці операції необхідні для збереження стабільної роботи концентратора кисню та озонатора. Далі відбувається концен-

трування кисню у повітрі до 90...95%. Отриманий кисневий концентрат надходить в озонатор 2. За рахунок електричного розряду у розрядній камері озонатора виробляється озон. Його вміст у газовій суміші складає близько 4...6%. Такий показник досягнуто саме завдяки застосуванню концентратора кисню. На цьому етапі отримується вже робоча озono-газова суміш, яка в подальшому і використовується для здійснення процесу озонування.

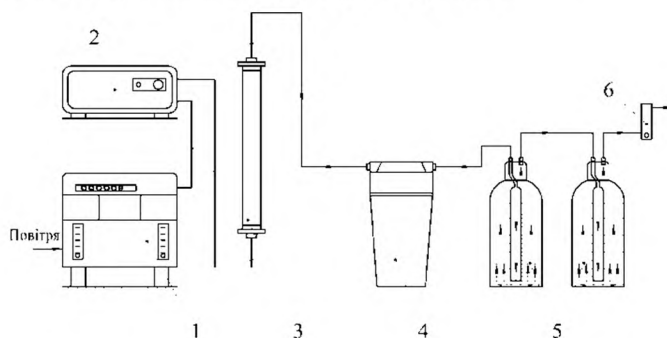
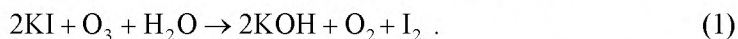
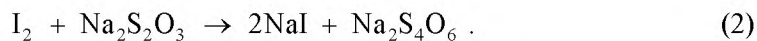


Рис. 1. Схема лабораторної установки для озонування

Процес озонування відбувався у контактній ємності 3. Це циліндричний реактор, висота корпусу якого 0,34 м, внутрішній діаметр 0,032 м. Загальний об'єм контактної ємності 0,5 дм<sup>3</sup>, робочий об'єм 0,4 дм<sup>3</sup>. Через з'єднувальну трубку озono-газова суміш надходила до нижньої частини контактної ємності, де встановлена сітка-розподільник, і потрапляла у робочий об'єм апарата. Проходячи через шар оброблюваного розчину, залишковий озон виходив з верхньої частини апарата, проходив через вловлювач піни 4 та дві склянки Дрекеля 5 з розчином калій йодиду (KI). Озон вступає у реакцію з калій йодидом, утворюючи еквівалентну кількість йоду. Реакцію, яка відбувається, можна представити формулою (1):



У подальшому кількість озону, яка надійшла до склянок Дрекеля, визначалась титруванням. Йод відтитровувався тиосульфатом натрію. Хімічна формула реакції має такий вигляд (2):



Безпосередню кількість озону визначали за формулою (3):

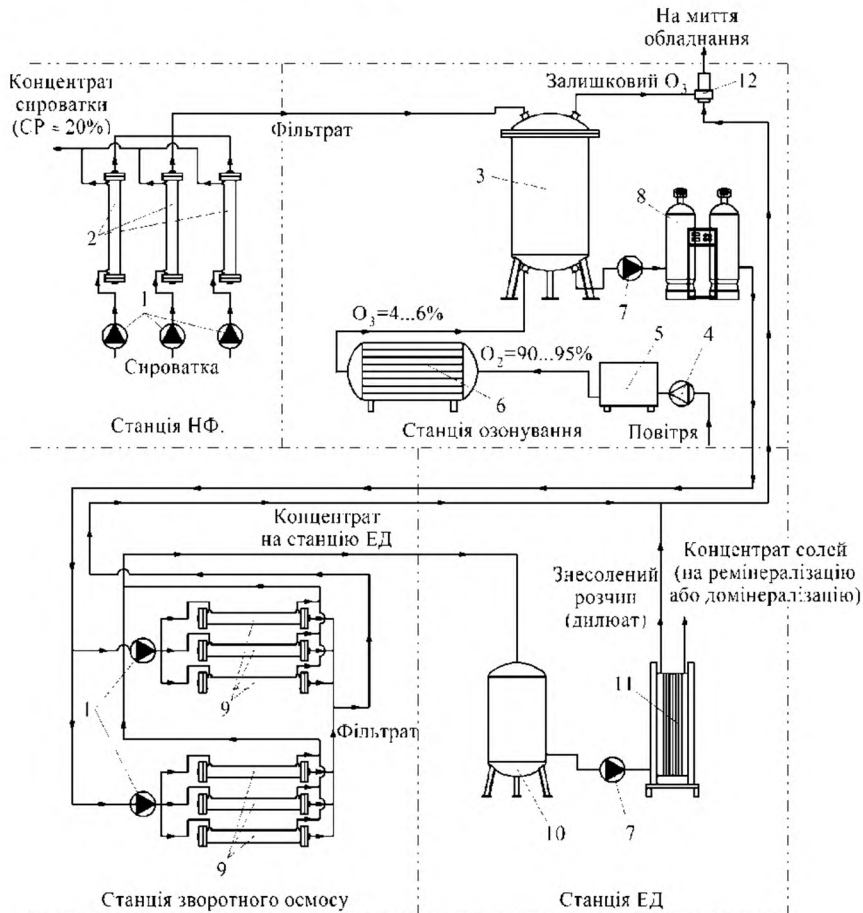
$$(O_3) = \frac{(CV)Na_2S_2O_3 \cdot M(O_3)_{екв.}}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_{II}} \quad (3)$$

де  $(CV)Na_2S_2O_3$  — концентрація розчину тиосульфату натрію;  $M(O_3)_{екв.}$  — еквівалентна маса озону;  $V_k$  — об'єм розчину залитий у склянку Дрекеля;  $V_{II}$  — об'єм піпетки, тобто кількість відібраного розчину (проба).

**Результати та їх обговорення.** На основі попередніх досліджень було запропоновано апаратурно-технологічну схему (рис. 2) переробки НФ пермеату [6].

Молочна сироватка після ванн направляється на станцію НФ, де відбувається її розділення на НФ пермеат і концентрат. Останній, із вмістом сухих речовин 20±3%, направляється на остаточне згущення у вакуум-випарні апарати

та сушитися. Отриманий НФ пермеат подається на станцію озонування, де він у контактній ємності обробляється озоном. Це сприяє окисленню органічних сполук та повній дезинфекції розчину. Встановлено, що поєднання процесу озонування та подальшої сорбційної очистки дає змогу зменшити ХСК у НФ пермеаті на 96% [7; 8]. Проте у попередніх дослідженнях не було визначено коефіцієнт використання озону в апараті озонування, передану дозу озону (TOD) та кількість залишкового озону ( $C(O_3)$ ) в обробленому НФ пермеаті, що потребувало проведення відповідних експериментів.



**Рис. 2. Схема використання НФ пермеату молочної сироватки:**

- 1 — насос високого тиску; 2 — апарат нанофільтрації; 3 — контактний апарат (апарат озонування); 4 — компресор для повітря; 5 — концентратор кисню; 6 — озонатор; 7 — насос; 8 — вугільний фільтр; 9 — апарат зворотного осмосу; 10 — збірник перед ЕД; 11 — апарат ЕД; 12 — змішувач; СР — сухі речовини; ЕД — електродіаліз

Під час досліджень процесу озонування застосовували НФ пермеат молочної сироватки, отриманий у лабораторних умовах. Продуктивність озонатора складала 0,2 г  $O_3$ /год, час обробки — 10 хв, температура НФ пермеату —  $20 \pm 2^\circ C$ . На реакцію окислення було використано 0,05 г/год. Встановлено, що коефіцієнт використання озону, склав всього 25%. Він виражає кількість озону, яка була розчинена в обробленому розчині та вступила у реакцію тосовно загальної

поданої кількості озону. Отримавши дані в ході нових експериментів, також було визначено TOD, який забезпечує видалення 96 % органічних сполук на сорбційному фільтрі за вказаних умов. Цей показник має бути в межах 20...28 мг/дм<sup>3</sup>. Враховуючи, що раціональним вважається коефіцієнт використання озону в межах 40...60% [9; 10], в подальшому слід забезпечити інтенсифікацію масообмінних процесів за рахунок конструктивних змін станції озонування для забезпечення більш повного процесу окислення. Ступінь використання озону залежить від його здатності розчинитися (розкладатись) та вступати у реакцію з іншими речовинами. Розкладання озону у воді відбувається в результаті ланцюгових реакцій, механізм ініціації яких полягає у дії розчинених речовин [10—13]. Може відбуватися як пряма реакція окислення озonom, так і окислення продуктами розпаду (рис. 3) в основному гідроксильними радикалами OH і киснем O<sub>2</sub>.

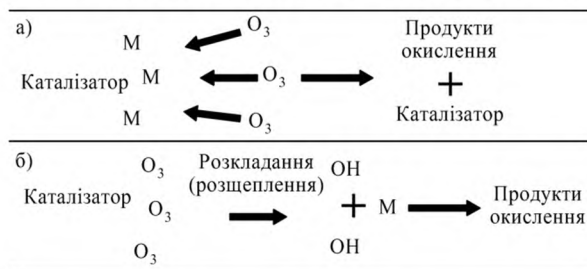
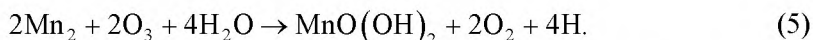


Рис. 3. а) пряме окислення озonom, б) непряме окислення продуктами розпаду озону

У разі прямого окислення відбувається окислення молекули органічної речовини озonom і на виході отримується продукт окислення та каталізатор (кисень). Найпростішим і найпоширенішим прикладом такої реакції є взаємодія озону з вуглецем, продуктами взаємодії буде двоокис вуглецю та кисень:



Або взаємодія з манганом чи залізом у водному розчині:



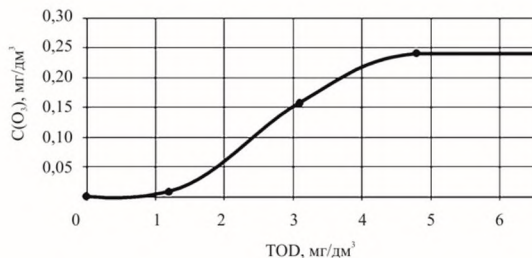
У випадку окислення продуктами розпаду озону у водних розчинах спочатку відбувається розпад озону на радикали та кисень, які в подальшому вступають у реакцію з органічними компонентами.

Окислені речовини в подальшому видаляються на вугільному фільтрі (рис. 2).

Вибір процесу озонування був обумовлений тим, що озон дуже потужний окислювач, набагато більш здатний до реакції, ніж двоатомний кисень. Вироблення озону відбувається на місці його застосування і без використання будь-яких додаткових реагентів. Разом з тим основним продуктом розпаду озону є кисень, який безпечний для людини. Безпечність озону була підтверджена FDA (Food and Drug Administration — Управління із санітарного нагляду за якістю харчових продуктів та медикаментів, США).

Оброблений розчин після станції озонування та фільтрування через шар активованого вугілля піддається концентруванню на станції зворотного осмосу. За рахунок попереднього видалення органічних компонентів, продуктивність мембран зворотного осмосу підвищується на 25...30% [14] порівняно із способом обробки без станції озонування. При цьому збільшується кількість одержаної

очищеної води. Отриманий концентрат йде на станцію електродіалізу (ЕД), де відбувається концентрування солей, які в подальшому можна використовуватись для домінералізації та ремінералізації питної води. Застосування ЕД обумовлене відсутністю фазового переходу оброблюваних речовин і напрямленою дією на мінеральні солі при проведенні процесу їх концентрування. Фільтрат після зворотного осмосу та дилуат після ЕД змішується із залишковим озonom, кількість якого може сягати 40...70% від початкових значень на станції озонування, та використовується для миття обладнання. Змішування із залишковим озonom необхідне з двох причин: по-перше, така схема надає можливість зекономити на встановленні деструктора озону для залишкової газової суміші; по-друге, така операція дає змогу наситити розчин озonom із залишковою концентрацією  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , що унеможливує розвиток патогенної мікрофлори у такій воді впродовж 30...60 хв [9; 10; 15] і забезпечує її використання для миття обладнання. Для визначення необхідних мінімальних значень TOD, за результатами експериментів, було побудовано графік залежності TOD від  $C(O_3)$  (рис. 4). З допомогою якого було встановлено, що для досягнення мінімально необхідної залишкової дози озону  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  загальна передана доза озону становить  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ .



**Рис. 4.** Співвідношення загальної переданої дози озону (TOD) до концентрації залишкового озону  $C(O_3)$  у НФ перематі

**Висновки.** Запропоновано схему обробки НФ пермеату, вагомою перевагою якої є практично повне використання компонентів молочної сироватки під час її переробки. Станція озонування дає змогу видаляти до 96% органічних сполук НФ пермеату, для цього слід забезпечити  $TOD = 20...28 \text{ мг/дм}^3$ . Встановлено, що коефіцієнт використання озону, при озонуванні НФ перемату знаходиться в межах 25%, а для мінімально необхідної залишкової дози озону  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  TOD має бути  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ . У подальшому запропонований спосіб переробки НФ пермеату молочної сироватки може бути застосований до широкого спектра розчинів, що утворюються в технологіях харчових виробництв, з метою їх обробки та повного використання.

#### ЛІТЕАТУРА

1. Храмцов А.Г. Рациональная переработка и использование молочного белково-углеводного сырья / А.Г. Храмцов, П.Г. Нестеренко // Молочная промышленность. — М., 1998. — 105 с.
2. Храмцов А.Г. Справочник технолога молочного производства. Технологии и рецептуры. Продукты из обезжиренного молока, пахты и молочной сыворотки: в 5 т. / А.Г. Храмцов, С.В. Василисин. — С.-Пб. : ГИОРД. — 2004. — Т. 5. — 276 с.
3. Юкало А.В. Білки казеїнового комплексу молока корови (*Bos taurus*) як попередники біологічно активних пептидів [Текст] / А.В. Юкало, Л.А. Сторож, В.Г. Юкало // Біотехнологія. — 2012. — Т. 5, № 4. — С. 21—33.



4. Храмов А.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки: учебное пособие / А.Г. Храмов, П. Г. Нестеренко. — М. : Дели принт, 2004. — 578 с.
5. Храмов А.Г. Феномен молочной сыворотки / А.Г. Храмов. — СПб. : Профессия, 2011. — 804 с.
6. Пат. 113724 Україна, МПК (2006) C02F 1/78 (2006.01). Спосіб очищення стічних вод молокопереробних підприємств / Ю.Г. Змієвський, В.В. Захаров, Л.В. Корнієнко, В.Г. Мирончук; власник НУХТ, вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601. Номер заявки: у 2016 08502; дата подання заявки: 02.08.2016; дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.02.2017; опубліковано: 10.02.2017, Бюл. № 3.
7. Озонування рідин молочної промисловості / В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, І.М. Білецька, В.Г. Мирончук. // Наукові праці Національного університету харчових технологій. — Київ. — 2017. — Том 23, № 5, Ч. 1. — С. 124—130.
8. Захаров В.В. Обработка промышленных стоков молокопереработных предприятий озоном. Попередні результати. / В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, В.Г. Мирончук // Вісник харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка «Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних і харчових виробництв». — Харків, 2016. — С. 167—173.
9. Коженев В.Ф. Установки для озонирования воды. — М. : Стройиздат, 1968. — 171 с.
10. Degremont. Технический справочник по обработке воды. Том 1. / [L. Andriamirado, D. Asensi, S. Vaig та ін.]. — СПб. : Новый журнал, 2007. — 878 с.
11. Degremont. Технический справочник по обработке воды. Том 2. / [L. Andriamirado, D. Asensi, S. Vaig та ін.]. — СПб. : Новый журнал, 2007. — 920 с.
12. Луин В.В. Физическая химия озона. / В.В. Луин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. — М. : Издательство Московского университета, 1998. — 578 с.
13. Shigezo N. Ozone Contribution in Food Industry in Japan / N. Shigezo, H. Takahara. // Ozone: Science and Engineering. — 2006. — №28. — С. 425—429.
14. Ozonation of nanofiltration permeate of whey before processing by reverse osmosis / [Y.G. Zmievskii, V.V. Zaharov, O.S. Rudenko та ін.]. // Acta periodica technologica. — 2017. — № 48. — С. 315—323.
15. ДСТУ 2.2.4-171-10. «Вода питна. Вимоги та контроль».

## РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОГО ПЕРМЕАТА МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

**В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, В.Г. Мирончук**  
Национальный университет пищевых технологий  
**Ю.С.Дзязько**

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины*

*В работе предложен и научно обоснован способ эффективной переработки нанофильтрационного пермеата молочной сыворотки путем использования процессов озонирования и электродиализа. Определен коэффициент использования озона в контактном аппарате, который составляет 25%. Получена зависимость остаточного озона  $C(O_3)$  от общей передаваемой дозы озона (ТОД). Установлено, что для достижения постэффекта предотвращения развития микрофлоры в обработанном нанофильтрационном пермеате минимальное количество ТОД не должна быть меньше  $2,5 \text{ мг/дм}^3$ . По результатам работы предложено малоотходную схему переработки нанофильтрационного пермеата молочной сыворотки.*

**Ключевые слова:** озон, станция озонирования, молочная сыворотка, нанофильтрационный пермеат, органические соединения, сухие вещества, деминерализация.