

УДК 66.081.6: 637

## INVESTIGATION OF MILK WHEY NANOFILTRATION PROCESS

Yu. Zmievskii

National University of Food Technologies

---

**Key words:**

*Nanofiltration  
Whey  
Membrane  
Separation  
Selectivity*

**Article history:**

Received 16.01.2017

Received in revised form

02.02.2017

Accepted 21.02.2017

**Corresponding author:**

Yu. Zmievskii

**E-mail:**

[npuht@ukr.net](mailto:npuht@ukr.net)

---

**ABSTRACT**

The results of experimental investigation of nanofiltration process of milk whey with the use of OPMN-P nanofiltration membranes (Russia) are presented. A dead-end membrane cell with effective area of the membrane  $1.38 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$  has been used for the experiments. It was established that whey should be concentrated at the pressure of 1.5 MPa. Increase of the driving force does not lead to the increase of the membrane performance, due to the phenomenon of concentration polarization. Concentration ratio should be near 3. pH also affects the efficiency of the separation. The best results were obtained in the concentration of natural whey without artificial changes of active acidity, which corresponded to pH 4.52.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАНОФІЛЬТРАЦІЇ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

Ю.Г. Змієвський

Національний університет харчових технологій

У статті наведено результати експериментальних досліджень процесу нанофільтрації молочної сироватки на лабораторній установці тупикового типу з ефективною площею мембрани  $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Встановлено, що для концентрування молочної сироватки, за умов проведених експериментів, раціональним тиском є значення 1,5 МПа. Збільшення рушійної сили не призводить до зростання питомої продуктивності мембрани, що пов'язано з явищем концентраційної поляризації. Коефіцієнт концентрування повинен не перевищувати 3. Водневий показник (рН) середовища також впливає на ефективність процесу розділення; найкращі результати отримано при концентруванні натуральної молочної сироватки без штучної зміни активної кислотності, що відповідає значенню рН 4,52.

**Ключові слова:** нанофільтрація, молочна сироватка, мембрана, процес розділення, селективність.

**Постановка проблеми.** Мембранні процеси активно впроваджуються в харчову промисловість, що пов'язано з їх ефективністю й енергоощадністю,

дають змогу розділяти технологічні рідини на молекулярному рівні при низьких температурах, що не призводить до денатурації термолабільних сполук і забезпечує отримання їх високоякісних концентратів. У багатьох технологіях на кінцевому етапі застосовують процес сушіння. Для цього рідкі продукти згущують, як правило, у вакуум-випарних установках. Цей спосіб достатньо енергоємний унаслідок фазового переходу розчинника при його видаленні. За умов баромембранного розділення розчинник під дією тиску проходить крізь напівпроникну пористу перегородку (мембрану), що потребує значно менше енергії. При перероблянні молочної сироватки як спосіб попереднього концентрування (вміст сухих речовин змінюється від 6 до 17—22%) все частіше застосовують зворотний осмос або нанофільтрацію [1]. Обидва процеси мають свої переваги та недоліки. На етапі зворотного осмосу концентруються всі сухі речовини, а пермеат (фільтрат) — добре очищена вода з мінімальним вмістом розчинених компонентів — може застосовуватись для технологічних потреб підприємства без додаткового оброблення. Нанофільтрація потребує менших енерговитрат і дає змогу отримати частково демінералізовану (до 25—40%) молочну сироватку, адже у пермеат разом із розчинником переходять переважно одновалентні солі ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  тощо) [2]. Частково знесолена молочна сироватка має технологічні переваги під час її висушування: практично не залипає розпилювальний диск сушарки, зменшуються енерговитрати за рахунок зниження кількості зв'язаної води [3] тощо. Проте нанофільтраційний пермеат, окрім одновалентних солей, містить невелику кількість лактози, молочної кислоти та інших органічних сполук [4—7], а його хімічне споживання кисню (ХПК) може знаходитися в межах 200—1000 мг $O_2$ /дм $^3$ , що вимагає доочищення.

**Метою статті** є проведення спеціальних наукових досліджень для пошуку раціональних режимів і технологічних параметрів процесу нанофільтрації молочної сироватки.

**Матеріали і методи досліджень.** Експерименти проводились на лабораторній установці тупикового типу з ефективною площею мембрани  $1,38 \cdot 10^{-3}$  м $^2$ , принцип дії якої детально описано у [8]. Застосовували мембрану ОПМН-П (ЗАО НТЦ «Владипор», Росія). Температуру розчинів підтримували на рівні  $20 \pm 3$  °С. Використовували молочну сироватку з-під сиру кисломолочного, отриману на промисловому підприємстві. Для відділення залишків молочного жиру та казеїнового пилу її попередньо пропускали через мікрофільтр з розміром пор 5 мкм.

Розрахунок необхідних параметрів процесу здійснювали за нижченаведеними формулами.

1. Питома продуктивність  $J$  (дм $^3$ /(м $^2$  год):

$$J = \frac{3600 \cdot V}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де  $V$  — об'єм пермеату, дм $^3$ , отриманий за час  $\tau$ , с, з поверхні мембрани площею  $S$ , м $^2$ .

2. Селективність  $R$  (%):

$$R = \left(1 - \frac{C_n}{C_k}\right) \cdot 100, \quad (2)$$

де  $C_k, C_n$  — концентрація солей у концентрованому розчині та фільтраті (пермеаті), г/дм<sup>3</sup>.

3. Коефіцієнт концентрування  $k$ :

$$k = \frac{V_n}{V_k}, \quad (3)$$

де  $V_n, V_k$  — початковий та кінцевий об'єм розчину відповідно, дм<sup>3</sup>.

4. Питомі витрати енергії  $W$  (кВт/м<sup>3</sup> пермеату):

$$W = \frac{Q \cdot P}{1000 \cdot \eta \cdot V}, \quad (4)$$

де  $Q$  — об'ємна швидкість розчину, м<sup>3</sup>/с;  $P$  — тиск, Па;  $\eta$  — коефіцієнт корисної дії насоса,  $\eta = 0,8$ ;  $V$  — об'єм пермеату, м<sup>3</sup>. При розрахунках приймали, що розділення відбувалось на одному модулі довжиною 1 м з площею мембран 35 м<sup>2</sup>,  $Q = 4,9 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/с (лінійна швидкість без урахування наявних турбулізаторів 0,28 м/с).

Загальну концентрацію мінеральних речовин вимірювали за допомогою кондуктометра HANNA Instruments DIST 1 з автоматичним компенсатором температури. Максимальне значення шкали вимірювань цього приладу 2 г/дм<sup>3</sup>, точність вимірювань, що відображаються на дисплеї, —  $1 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>. Принцип дії кондуктометра базується на вимірюванні електропровідності і переведенні отриманих значень у загальну концентрацію солей.

Вміст сухих речовин визначали за допомогою рефрактометра УРЛ-1, лактозу визначали за йодометричним методом, кальцій, магній, натрій і калій — за допомогою методу полуменевої фотометрії.

**Результати і обговорення.** Дослідження із застосуванням мембрани ОПМН-П (Росія) при розділенні молочної сироватки показали, що при попередньому відділенні високомолекулярних сполук (білків) ультрафільтрацією робочий тиск можна піднімати до 5 МПа. Це не призводить до суттєвого ущільнення мембрани, а зростання питомої продуктивності має лінійний характер. Однак для цільної сироватки, з якої мікрофільтрацією відділявся молочний жир та залишки казеїнової фракції, раціональний робочий тиск так і не був встановлений [8].

На першому етапі досліджень розділяли модельний розчин лактози, що дало змогу отримати залежність, представлену на рис. 1.

З рис. 1 видно, що селективність мембрани ОПМН-П по лактозі в середньому 98,3%, що є досить високим показником і підтверджує доцільність її застосування для переробки молочної сироватки. Характер зниження питомої продуктивності пояснюється зростанням осмотичного тиску та в'язкості розчину зі зростанням вмісту сухих речовин. Очевидно, що подальше концентрування економічно не вигідне через низьку продуктивність, тому можна

рекомендувати, щоб коефіцієнт концентрування не перевищував значення три.

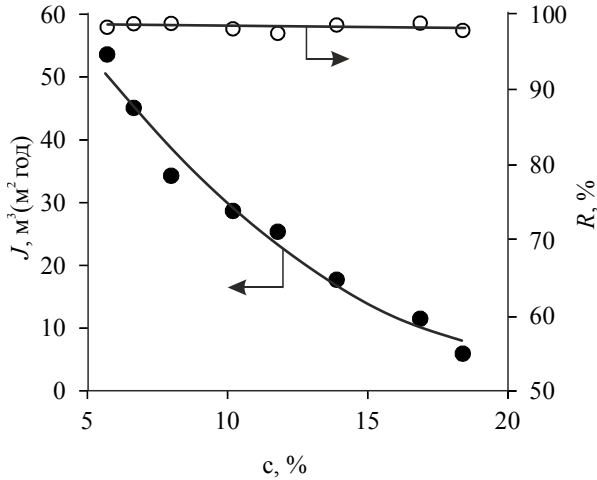


Рис. 1. Залежність питомої продуктивності (чорні маркери) і селективності (прозорі маркери) мембрани ОПМН-II (Росія) від концентрації лактози при розділенні модельного розчину лактози, робочий тиск 2,0 МПа

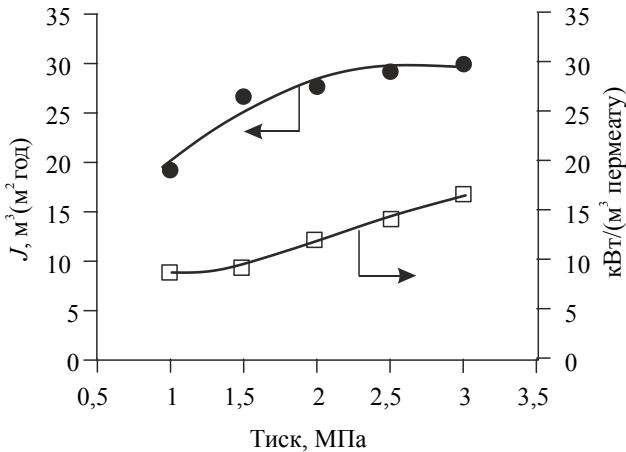


Рис. 2. Залежність питомої продуктивності  $J$  (чорні маркери) і питомих витрат енергії (прозорі маркери) від тиску в робочій камері

При розділенні молочної сироватки (рис. 2) питома продуктивність  $J$  практично не збільшується при тисках, що перевищують 1,5 МПа, що, ймовірно, пов'язано з явищем концентраційної поляризації та формуванням осаду на мембрані. Зростання рушійної сили прискорює процес накопичення високомолекулярних сполук біля поверхні розділення. Враховуючи низькі значення їх коефіцієнтів дифузії [9], можна припустити, що саме вони активно концентруються в примембранному шарі. До того ж білкові сполуки легко адсорбуються на полімері, перекриваючи таким чином вільну площу поперечного перерізу пор.

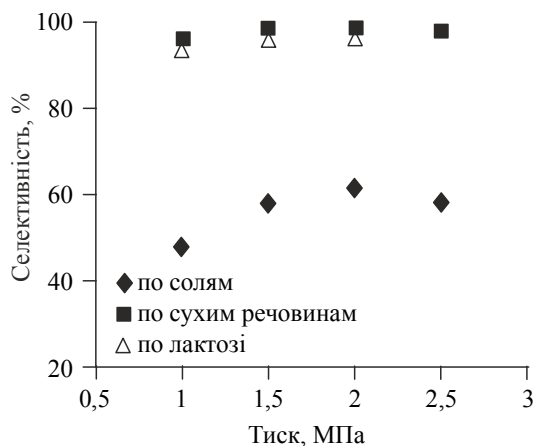


Рис. 3. Селективність мембрани ОПМН-II при розділенні молочної сироватки, коефіцієнт концентрування 3

У [9—10] показано, що мембрана при нанофільтрації молочної сироватки забруднюється у два етапи: спочатку формується осад з білкових сполук (утворюється так звана «динамічна» мембрана), а потім, при збільшенні концентрації розчину, починається перекривання пор «динамічної» мембрани.

Аналіз розрахунку питомих витрат енергії показує, що при тисках 1,0 та 1,5 МПа їх значення мало відрізняються, однак тривалість розділення (табл. 1), тобто зменшення початкового об'єму сироватки у три рази при тиску 1,5 Мпа, на 60% менша. Це, у свою чергу, впливає на розміри обладнання та його кінцеву вартість. Виходячи з отриманих результатів, раціональним для застосування можна вважати тиск 1,5 МПа.

Таблиця 1. Тривалість триразового концентрування молочної сироватки

Тиск, МПа	1,0	1,5	2,0	2,5
Тривалість концентрування, хв	443	281	262	339

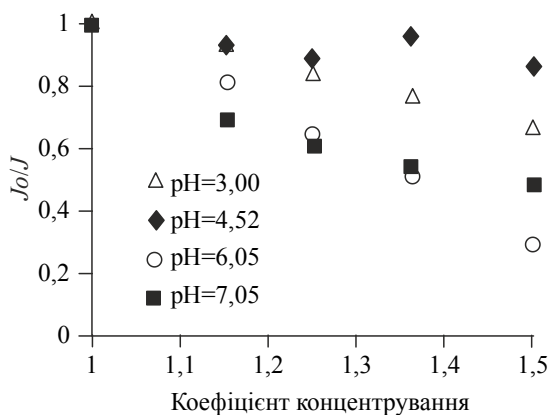
Визначення селективності мембрани ОПМН-II по основним компонентам (сухі речовини, лактоза, мінеральні солі) показало, що в концентраті залишається в середньому 97 та 95% сухих речовин і лактози відповідно. Низька селективність по мінеральним речовинам (на рівні 56%) обумовлена наявністю значної кількості одновалентних солей у молочній сироватці, які легко проникають крізь мембрану. При збільшенні концентрації сухих речовин у 3 рази ступінь знесолення буде складе 36 %.

У табл. 2 представлено склад основних катіонів, які містяться в пермеаті, отриманому в процесі нанофільтрації молочної сироватки. Великий вміст одновалентних іонів ( $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ ) обумовлений властивостями нанофільтраційних мембран, причому їх селективність по одновалентних іонах знаходиться в межах 40—60%, а по двовалентних — 90—95% [11]. Такі особливості дають змогу розглядати отриманий пермеат як сировину, а не стічні води [12].

*Таблиця 2. Вміст мінеральних речовин у нанofільтраційному пермеаті молочної сироватки*

Тиск, МПа	Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Na <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>
1,0	58,3	23,9	379,0	701,9
1,5	12,2	6,4	186,1	357,9
2,0	97,7	44,7	376,8	586,2
2,5	62,6	15,8	289,0	536,8

Також важливим фактором, який може впливати на ефективність розділення, є рН середовища.



**Рис. 4. Залежність відносної питомої продуктивності мембран від коефіцієнта концентрування при різних значеннях рН**

З рис. 4 видно, що найбільш стабільний потік пермеату спостерігався при рН 4,52, що практично відповідало рН вихідної сироватки. Очевидно, що це пов'язано з ослабленням заряду білкових сполук, адже відомо, що ізоелектрична точка для сироваткових білків знаходиться в межах рН 4,6. За таких умов також послаблюється взаємозв'язок між органічними та неорганічними компонентами, що дає змогу підвищити рівень демінералізації [13]. При значеннях рН 7,05 перед експериментом спостерігалось розшарування розчину, що скоріше за все призвело до осідання білкових сполук на мембрані та збільшення опору масоперенесенню. Введення хімічних реагентів не призвело до позитивних ефектів при нанofільтрації молочної сироватки. До того ж це збільшує вартість її оброблення, також існує ймовірність погіршення якості кінцевого продукту, тому доцільним є розділення натуральної сироватки без штучної зміни рН середовища.

**Висновки**

Встановлено, що раціональним тиском для проведення процесу нанofільтрації молочної сироватки з використанням мембрани ОПМН-П (Росія) є 1,5 МПа, ступінь концентрування 3 без зміни рН середовища. Орієнтовні питомі витрати енергії за таких умов будуть становити 9,3 кВт/(м<sup>3</sup> пермеату).

Мінеральний склад пермеату в основному представлений одновалентними іонами, що надає можливість розглядати його як сировину, а не стічні води.

### **Література**

1. *Храмцов А.Г.* Интенсивная технология молочного сахара / А.Г. Храмцов, И.А. Евдокимов. — Москва : ДеЛи принт, 2004. — 277 с.
2. *Змієвський Ю.Г.* Порівняльний аналіз процесів нанофільтрації та зворотного осмосу при розділенні молочної сироватки / Ю.Г. Змієвський, І.І. Киричук, В.Г. Мирончук // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. — 2013. — Вип. 43. — Том. 2. — С. 137—141.
3. Исследование процесса сушки наноконцентратов творожной сыворотки / Д.М. Костюков, В.Г. Куленко, Н.Я. Дыкало и др. // Молочнохозяйственный вестник. — 2012. — № 3(7). — С. 72—76.
4. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose / R. Atra, G. Vatai, E. Bekassy-Molnar, A. Balint // Journal of Food Engineering. — 2005. — V. 67. — P. 325—332.
5. Dairy Processing Handbook / Ed. G. Bylund. — Lund: Tetra Pak Processing Systems AB, 1995. — 442 p.
6. *Bidhendi G.N.* Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry / G.N. Bidhendi, T. Nasrabadi // Pakistan Journal of Biological Sciences. — 2006. — V. 9. — № 5. — P. 991—994.
7. *Костюков Д.М.* Совершенствование процесса производства сухой деминерализованной творожной сыворотки: дис. ... кандидата техн. наук: 05.18.12 / Костюков Дмитрий Михайлович. — Москва, 2016. — 151 с.
8. Experimental study of the effect of high pressure on the efficiency of whey nanofiltration process using an OPMN-P membrane / V.G. Myronchuk, I.O. Grushevskaya, D.D. Kucheruk, Yu.G. Zmievskii // Petroleum Chemistry. — 2013. — V. 53, Issue 7. — P. 439—443.
9. *Тенфорд Ч.* Физическая химия полимеров. — Москва : Химия, 1965. — С. 772.
9. *Zmievskiy Yu.* Determination of nanofiltrated membrane mass transfer resistance after separation of whey / Yu. Zmievskiy, V. Myronchuk, D. Kucheruk // Journal of Food Science and Packaging Technology. — 2012. — V.1. — P. 33—38.
10. Химическая очистка нанофильтрационных мембран после разделения молочной сыворотки / Ю.Г. Змиевский, И.И. Киричук, В.Г. Мирончук, Д.Д. Кучерук // Мембраны и мембранные технологии. — 2014. — Т. 4, № 2. — С. 149—155.
11. *Енциклопедія мембран: в 2 т. / [упоряд. М.Т. Брик].* — Київ : Вид. дім «Кисво-Могилянська академія», 2005. — 658 с.
12. *Zmievskii Yu.G.* Membrane treatment of wastewater obtained after the whey processing / Yu.G. Zmievskii, I.I. Kirichuk, V.G. Mironchuk // Journal of Water Chemistry and Technology. — 2014. — V. 36, № 6. — P. 309—316.
13. A study of demineralization of whey by nanofiltration membrane / K. Pan, Q. Song, L. Wang, B. Cao. // Desalination. — 2011. — V. 267. — P. 217—221.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОФИЛЬТРАЦИИ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ**

**Ю.Г. Змиевский**

*Национальный университет пищевых технологий*

*В статье приведены результаты экспериментальных исследований процесса нанофильтрации молочной сыворотки на лабораторной установке тупи-*

кового типа с эффективной площадью мембраны  $1,38 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Установлено, что для концентрирования молочной сыворотки в условиях проведенных экспериментов рациональным давлением является значение 1,5 МПа. Увеличение движущей силы не приводит к росту удельной производительности мембраны, что связано с явлением концентрационной поляризации. Коэффициент концентрирования должен находиться в пределах 3. Водородный показатель (рН) среды также влияет на эффективность процесса разделения; лучшие результаты были получены при концентрировании натуральной молочной сыворотки без искусственного изменения активной кислотности, что соответствовало значению рН 4,52.

**Ключевые слова:** нанофильтрация, молочная сыворотка, мембрана, процесс разделения, селективность.