

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ЗАХАРОВ ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 66.081.6; 628.316.6.094.3:637.1

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ МЕМБРАННИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ
НАНОФІЛЬТРАЦІЙНОГО ПЕРМЕАТУ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ**

05.18.12 – Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та
фармацевтичних виробництв

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, доцент

Змієвський Юрій Григорович

Національний університет харчових технологій МОН України, доцент кафедри технологічного обладнання та комп'ютерних технологій проектування

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Дубовкіна Ірина Олександрівна

Інститут технічної теплофізики НАН України, старший науковий співробітник відділу тепломасообміну в дисперсних системах

кандидат технічних наук

Гулієнко Сергій Валерійович

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, старший викладач кафедри машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв

Захист відбудеться «13» листопада 2019 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.058.02 Національного університету харчових технологій за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68, аудиторія А-311.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національному університеті харчових технологій за адресою 01601: м. Київ, вул. Володимирська, 68.

Автореферат розісланий «__» жовтня 2019 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.058.02

к.т.н., доц.

С.І. Літвинчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У ХХІ столітті визначальними тенденціями розвитку харчової промисловості стали: економія природних ресурсів, максимально можлива екологічність виробництва, якнайбільше використання вторинних сировинних ресурсів. Мембранні процеси та технології відповідають цим запитам завдяки своїй екологічності, можливості безреагентного оброблення сировини та відсутності фазових перетворень. Проте й досі існує ціла низка проблем, які пов'язані з використанням мембран для очищення та концентрування рідких харчових середовищ.

Розвитку теоретичних основ та удосконаленню апаратурного оформлення мембранних процесів присвячені роботи провідних науковців цієї галузі, таких як: Гуцалюк В.М, Брик М.Т., Ткачук С.П., Бурбан А.Ф., Більдюкевич О.В., Дитнерський Ю.І., Дейниченко Г.В., Дзязько Ю.С., Заболоцький В.І., Корнієнко Я.М., Кучерук Д.Д., Мельник Л.О., Драгинський В.Л., Ліпатов М.М. Balannec B., Duke M., Hinkova A., Kovacs Z., Vatai G., Vourch M. та багато інших.

Аналіз показує що, незважаючи на достатньо високий рівень розвитку мембранних технологій, все ще недостатньо вирішена проблема забруднення мембран органічними сполуками. Особливо гостро це питання стоїть у харчовій промисловості загалом та у молокопереробній зокрема. Це пов'язано з наявністю у більшості розчинів харчових виробництв органічних домішок, які прискорюють забруднення мембран, що знижує їх продуктивність. Розроблення нових технологій та технічних рішень для подолання проблеми забруднення мембран органічними сполуками на сьогодні є актуальним напрямом розвитку наукових досліджень в галузі мембранних технологій.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальних проблем інтенсифікації процесів зворотного осмосу та електродіалізу у процесах маловідходної переробки молочної сироватки за рахунок розробки способів попередньої підготовки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки та модифікування мембран.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до пріоритетних напрямків наукових робіт Національного університету харчових технологій, зокрема до тем: «Розроблення наукових основ технологічних процесів харчових, мікробіологічних і фармацевтичних виробництв із метою створення високоефективних технологій та обладнання, засобів механізації та автоматизації», в межах кафедральної теми «Інтенсифікація тепломасообмінних процесів з метою створення високоефективного обладнання харчових виробництв» (№ 0112U006800) кафедри технологічного обладнання та комп'ютерних технологій проектування та в межах держбюджетних тематик з прикладного дослідження Проблемної науково-дослідної лабораторії Національного університету харчових технологій «Розроблення технологій мікророзділення у процесах концентрування та очищення біологічних рідин»

(№ 0115U003030) та «Баро- та електромембранні процеси в технологіях очищення рідких середовищ харчової промисловості» (№ 0117U001247).

Мета та завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є інтенсифікація зворотноосмотичного та електродіалізного очищення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки шляхом використання попереднього оброблення нанофільтраційного пермеату озоном та за рахунок модифікування іонообмінних мембран.

Відповідно до поставленої мети сформульовані наступні **завдання досліджень:**

- проаналізувати склад нанофільтраційного пермеату та розробити рекомендації щодо можливості його ефективного використання;
- обґрунтувати доцільність застосування процесу озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки, як способу попередньої підготовки розчину до зворотноосмотичного та електродіалізного очищення;
- визначити раціональні параметри процесу озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки;
- встановити вплив процесу озонування на інтенсифікацію очищення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки зворотним осмосом;
- розробити математичний опис процесу озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки;
- визначити інтенсивність процесу масоперенесення у модифікованих аніоно- та катіонообмінних мембранах та встановити їх вплив на інтенсивність електромембранного процесу;
- розробити апаратурно-технологічні схеми перероблення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки з використанням процесів озонування та мембранного розділення.

Об'єкт дослідження – процеси зворотного осмосу, електродіалізу, озонування.

Предмет дослідження – режими процесів озонування, зворотного осмосу, електродіалізу, характеристики модифікованих іонообмінних мембран, хімічний склад нанофільтраційного пермеату та його похідних розчинів.

Методи досліджень. В роботі використано теоретичні та експериментальні методи дослідження: фізичне моделювання процесів зворотного осмосу, електродіалізу та озонування; математичне і статистичне моделювання; фізико-хімічні аналізи, оцінка параметрів процесу.

Для дослідження структури мембран використовувались трансмісійна і сканувальна електронна мікроскопія, полум'яна фотометрія, вольт-амперні та потенціометричні вимірювання тощо.

Для визначення фізико-хімічних показників досліджуваних розчинів використовувалися загальноновживані сучасні методики та відповідне лабораторне обладнання.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше науково обґрунтовано та експериментально підтверджено ефективність попереднього поступового оброблення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки озонуванням та сорбцією, що підвищує

інтенсивність процесу зворотного осмосу при збереженні селективності мембран. Найбільш ефективного процесу досягнуто при питомих витратах озону $0,175 \dots 0,200 \text{ г}/(\text{дм}^3 \text{ пермеату})$;

- експериментально доведено, що поєднання процесів озонування і сорбції дозволяє видалити з нанофільтраційного пермеату молочної сироватки до $(95 \pm 1) \%$ органічних сполук та забезпечити підвищення швидкості процесу зворотного осмосу в межах $25 \dots 30 \%$;

- встановлено, що найбільш ефективний перебіг процесу озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки досягається при температурі $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, протягом часу оброблення $10 \dots 15 \text{ хв}$, мінімальній концентрації озону у озono-газовій суміші в межах $(1,2 \pm 0,2) \text{ мг}/\text{дм}^3$, при цьому кількість поданої на оброку озono-газової суміші має складати $75 \dots 87 \text{ дм}^3/(\text{дм}^3 \text{ пермеату})$;

- встановлено, що зменшення температури оброблюваного озonom нанофільтраційного пермеату молочної сироватки від $30 ^\circ\text{C}$ до $10 ^\circ\text{C}$ підвищується ефективність озонування в 1,5 рази;

- експериментально встановлено, що модифікування керамічних іонообмінних мембран гідратованим діоксидом цирконію та основним нітратом вісмуту інтенсифікує процес електродіалізу за рахунок підвищення їх здатності до перенесення іонів K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та Na^+ крізь мембрану.

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному:

- запропоновано спосіб попереднього оброблення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки з використанням озонування і подальшої сорбції на активованому вугіллі (Патент України на корисну модель № 113724);

- розроблено ймовірісно-статистичну модель для прогнозування та розрахунків процесу озонування;

- за результатами виконаних наукових досліджень запропоновано апаратурно-технологічну схему озонування НФ пермеату молочної сироватки, яка забезпечує зниження загального вмісту органічних речовин до $5 \pm 1 \%$ від початкової кількості та удосконалено існуючі схеми мембранного розділення молочної сироватки з використанням баромембранних та електродіалізного процесів. Ключовою відмінністю поєднання озонування та мембранних процесів стала можливість глибокого перероблення молочної сироватки;

- результати досліджень впроваджено у виробництво на молокопереробному підприємстві ПАТ «Городенківський сирзавод» (акт від 07.02.2018р.) та приватному виробничому підприємстві «Lorgus», м. Київ (акт від 15.02.2018р.), а також у навчальний процес Національного університету харчових технологій при вивченні фахових дисциплін, в курсовому та дипломному проектуванні (акт від 11.03.2019р.).

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечена коректністю, повнотою та адекватністю результатів власних теоретичних та експериментальних досліджень в лабораторних і промислових умовах, із використанням сучасних методик досліджень. Результати наукових досліджень, їх оброблення, візуалізація та графічне представлення отримані за допомогою комп'ютерних програм MathCad,

AutoCad, КОМПАС, Autodesk Inventor, систем аналізу даних Curve Expert та Microsoft Excel, мови програмування Python.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні аналізу науково-технічних джерел за тематикою дисертаційної роботи, плануванні експериментів та постановці завдань досліджень. Особисто проведено експериментальні дослідження, опрацьовано отримані експериментальні результати та проведено їх аналіз. Здобувачем сформульовані основні положення, висновки та рекомендації. Розроблено наведені у роботі апаратурно-технологічні схеми вдосконалення процесів мембранного очищення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.

Автор висловлює вдячність доктору хімічних наук Дзязько Ю.С. за сприяння досліджень модифікованих мембран та співробітникам ПНДЛ НУХТ за всебічну допомогу.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались, обговорювались та були схвалені на міжнародних та всеукраїнських конференціях, конгресах, симпозіумах і семінарах, а саме: 81–84 міжнародних наукових конференціях молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті» (2015–2018 рр., Київ, НУХТ); Міжнародних науково-практичних конференціях «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (2015 та 2018 рр., Київ, НУХТ); III та IV Міжнародних науково-практичних конференціях «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (2016 та 2018 рр., Київ, НУХТ); Міжнародній науково-практичній конференції «Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості» (2016 р., Київ, НУХТ); Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємництва: наукові пошуки молоді» (2017 р., Харків, ХДУХТ); XII міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання» (2017р., Київ, КПІ); Другій міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні аспекти розвитку обладнання харчової і готельної індустрії в умовах сучасності»: (2017 р., Харків, ХДУХТ); V international research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO (2017, Chernivtsi, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University); Міжнародних науково-технічних конференцій «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції» (2017 та 2018 рр., Київ, НУХТ); «Scientific Conference of Young Scientists of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine» (2017, Kyiv, V.I. Vernadsky IGIC); 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (2018, Kyiv, KNUTD); Україно-Білоруській конференції «Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future» (2018 р., Київ, ІЗНХ) VIII Всеукраїнській студентській науково-технічній конференції «Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання» (2015 р., Тернопіль); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів

«Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємництва: наукові пошуки молоді» (2016 р., Харків, ХДУХТ).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 32 наукові роботи, з них: 3 статті, які індексується у міжнародній наукометричній базі даних SCOPUS; 6 статей у фахових журналах України; 2 статті у збірниках матеріалів конференцій; 20 тез доповідей та 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку бібліографічних посилань та додатків. Основний зміст дисертації викладено на 140 сторінках. Робота містить 46 рисунків і 18 таблиць. До роботи додається 5 додатків. Бібліографічний список використаних джерел містить 133 найменування, в тому числі 88 закордонних.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** науково обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи та розкрито її зв'язок з науковими програмами; сформульовано мету та завдання досліджень, наведено об'єкт, предмет, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача. Наведено дані про апробацію, публікації, структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі** наведено результати аналізу існуючих способів застосування мембранних процесів у молочній промисловості та мембранного очищення нанофільтраційного (НФ) пермеату молочної сироватки зокрема. Виявлено існуючі недоліки і проблеми застосування цих методів.

Проведено аналіз складу НФ пермеату молочної сироватки з метою визначення можливостей його ефективного використання. Встановлено, що органічна складова НФ пермеату складає 0,2...0,6 % та потребує видалення, оскільки несе негативний вплив на процес мембранного розділення внаслідок забруднення мембран. В свою чергу, мінеральний склад НФ пермеату за багатьма характеристиками відповідає рекомендаціям МОЗ України щодо його вмісту у питній воді, що має перспективи його використання для технологічних потреб, домінералізації та ремінералізації питної води.

Аналіз наукових джерел свідчить про те, що застосування озонування, як способу розщеплення органічних сполук, знаходить все більшого поширення.

Узагальнення даних вітчизняних та закордонних досліджень дозволило сформулювати гіпотезу, що попереднє оброблення розчинів харчових виробництв озоном з подальшим очищенням адсорбцією крізь шар активованого вугілля сприятиме інтенсифікації зворотноосмотичного концентрування зазначених розчинів.

Обґрунтовано актуальність проведення досліджень по модифікуванню іонообмінних мембран з метою набуття ними нових властивостей, які дозволять інтенсифікувати мембранні процеси.

Науково обґрунтовано об'єкт та предмет досліджень, сформульовані основні завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** наведені методи досліджень, будова та принцип роботи експериментальних установок, методики оброблення експериментальних даних.

Дослідження процесу озонування НФ пермеату молочної сироватки проводились на власне розробленій експериментальній установці, принципова схема якої наведена на рис. 1 та згідно розробленої методики.

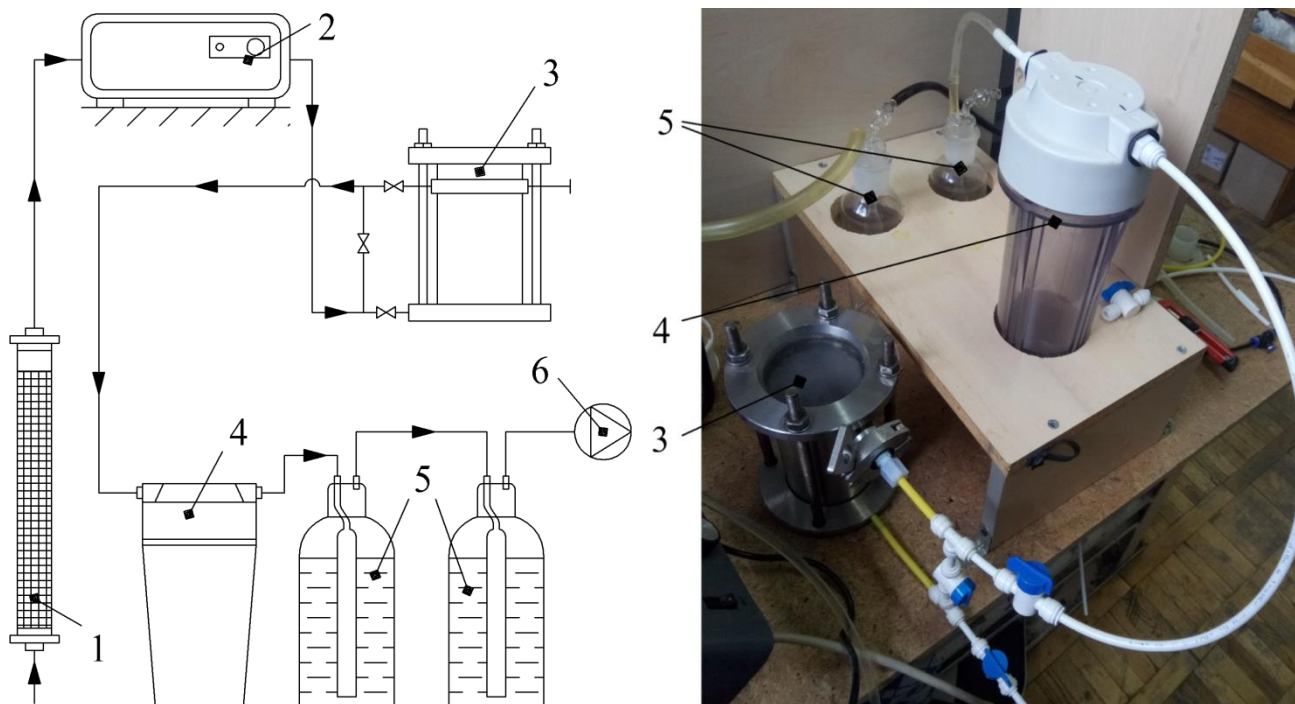


Рис. 1. Експериментальна установка для дослідження озонування:

1 – осушувач повітря; 2 – озонатор; 3 – реактор для озонування; 4 – ємність для уловлення піни; 5 – склянки Дрекслея з йодидом калію; 6 – вакуум-насос

Осушувач із внутрішнім діаметром 32 мм, був заповнений силікагелем з висотою 300 мм. В озонаторі за рахунок електричного розряду з кисню генерувався озон. Реактор для озонування мав корисний об'єм 500 мл. За рахунок окислювальних властивостей озону відбувалося розщеплення органічних речовин. Непрореагований озон утилізувався в склянках Дрекслея, завдяки реакції з йодидом калію. Кількість непрореагованого озону визначали шляхом титрування тіосульфатом натрію з додаванням крохмалю.

Для отримання озону використовували озонатор фірми «Digidrol», марки AW 0,5. Продуктивність по озону складала 0,25 г O_3 /год при використанні для отримання озону повітря і 0,50 г O_3 /год при використанні кисню.

Для дослідження зворотньоосмотичних процесів було використано баромембранну комірку непроточного типу (dead-end) з ефективною площею мембрани $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Вона застосовувалась для визначення питомої продуктивності та селективності мембран при розділенні НФ пермеату молочної сироватки.

Експериментальна установка для проведення мембранного розділення електродіалізом представлена на рис. 2. Для електродіалізу використовували

мембранну комірку (рис. 3), яка складалася з: катодного (концентраційного) (I); дилуатного (II); концентраційного (III) та анодного (IV) відділень.

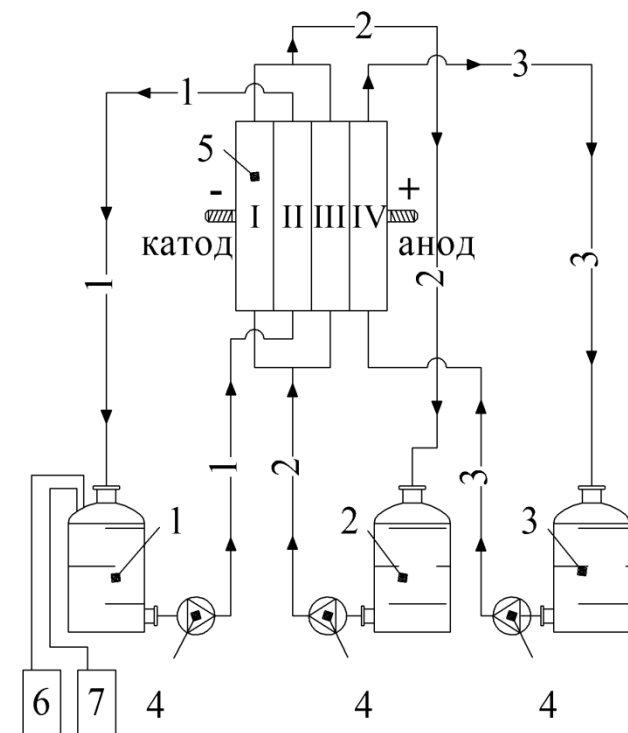


Рис. 2. Експериментальна установка для дослідження процесу електродіалізу:

- 1 – резервуар з робочим розчином;
- 2 – резервуар з розчином концентрату;
- 3 – резервуар, що містить аноліт; 4 – насоси;
- 5 – електродіалізна комірка; 6 – рН-метр;
- 7 – кондуктометр.
- 1- – робочий розчин; -2- – концентрат;
- 3- – аноліт

Електроди були виготовлені з платинованого титану. Ефективна площа мембрани складала $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, відстань між мембранами становила 0,01 м. Установка працювала в гальваностатичному режимі від джерела постійного струму PPT 65-49. Електропровідність та рН рідини вимірювали за допомогою кондуктометра HI 9932 (Hanna Instruments) і рН-метра И-160 МІ відповідно. Для циркуляції розчинів через камери електродіалізатора були використані насоси AN.18 IP 44 фірми KNF. Об'єм циркуляційного потоку розчину через дилуатне відділення II складав $5 \text{ см}^3/\text{с}$. Розчин HCl (0,1 М, 1 дм^3) циркулював одночасно через катодне I та концентраційне відділення III. Розчин H_2SO_4 (0,1 М, $0,5 \text{ дм}^3$) проходив через анодну камеру IV. Транспорт іонів через мембрани досліджувався при варіюванні величини густини

струму від 9 до $44 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Об'єм робочого розчину складав $1,5 \text{ дм}^3$.

Застосовували керамічні іонообмінні мембрани модифіковані субстратами, які містили у своєму складі наступні елементи: $\text{ZrO}_2 = 68 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \%$ та $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2 \%$. Товщина готової модифікованої мембрани становила 2,7 мм.

Написання ймовірно-статистичної математичної моделі для прогнозування і розрахунку процесу озонування відбувалось у програмному середовищі Python версії 2.7.15.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень процесу озонування НФ пермеату молочної сироватки.

У зв'язку з тим, що органічні компоненти НФ пермеату молочної сироватки негативно впливають на продуктивність мембран, було запропоновано здійснювати їх окислення за допомогою озонування з їх подальшим видаленням на фільтрах з активованим вугіллям.

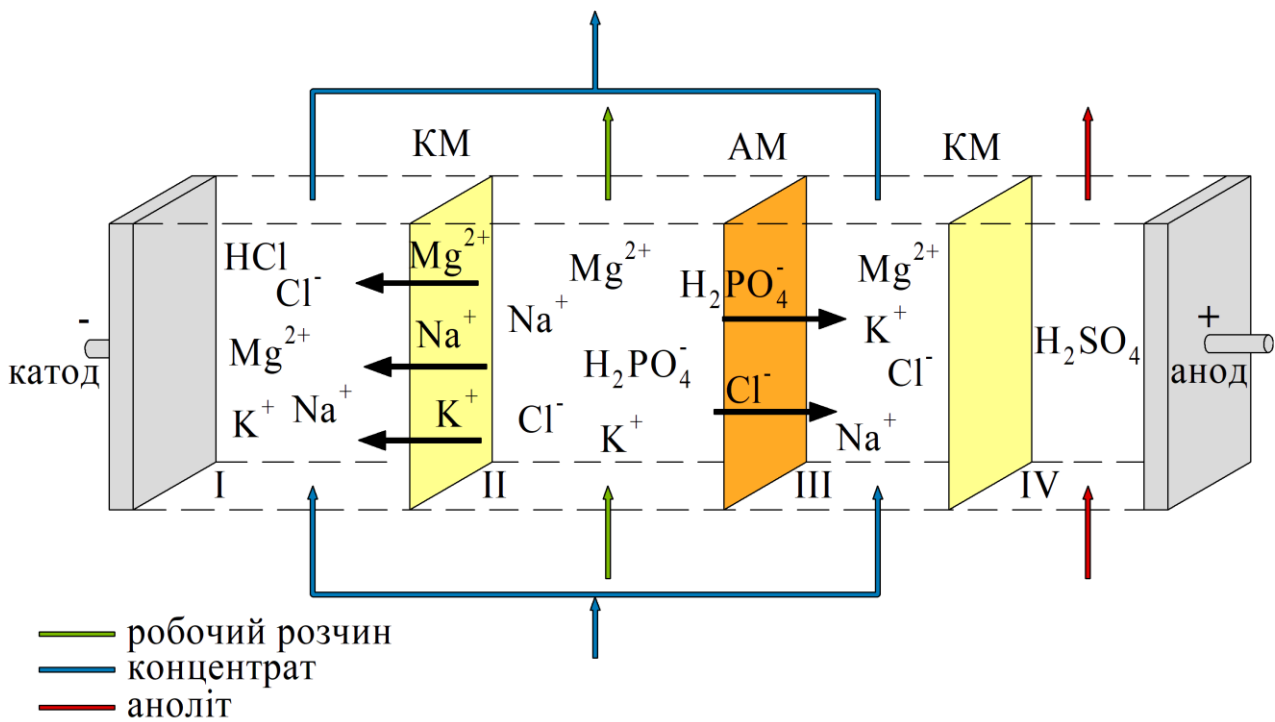


Рис. 3. Фізична модель транспортування іонів у мембранній комірці електродіалізатора:

I – катодне відділення; II – ділюатне відділення; III – концентраційне відділення; IV – анодне відділення; KM – катіонообмінна мембрана; AM – аніонообмінна мембрана

Результати проведених досліджень показали, що в процесі озонування НФ пермеату молочної сироватки відбувається розщеплення органічних речовин.

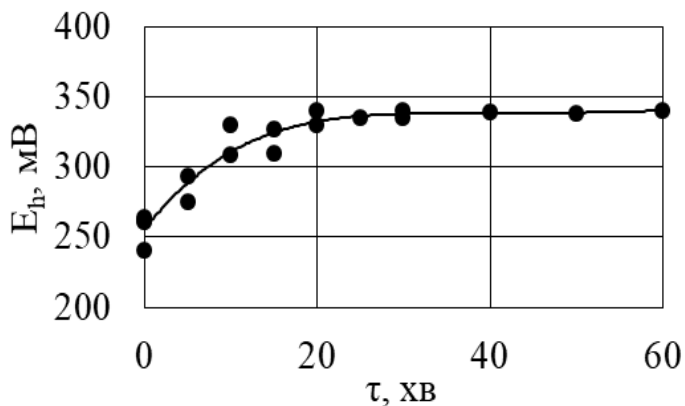


Рис. 4. Залежність окисно-відновного потенціалу (E_h) від часу оброблення (τ) НФ пермеату молочної сироватки

Експериментальним шляхом встановлено раціональні параметри та режими роботи станції озонування НФ пермеату молочної сироватки. Найбільше значення показника окисно-відновного потенціалу в результаті озонування НФ пермеату молочної сироватки досягається протягом 10...15 хв оброблення (рис. 4). В цьому випадку витрати озono-газової суміші на процес складають 75...87 дм³/(дм³ пермеату). Це забезпечує сталі продуктивність

озонатора та витрати енергії на процес. На продуктивність озонатора впливає температура повітря, яке використовують для генерації озону (рис. 5).

Найбільшій продуктивності озонатора, за умов експерименту, досягається при температурі повітря 12...14 °С.

Результати досліджень показали, що температура оброблюваного НФ пермеату, в значній мірі, впливає на кількість розчиненого озону (рис. 6). Разом з тим, частина розчиненого озону в кількості до $(2,0 \pm 0,5) \%$ не вступає в реакцію і деактивується активованим вугіллям.

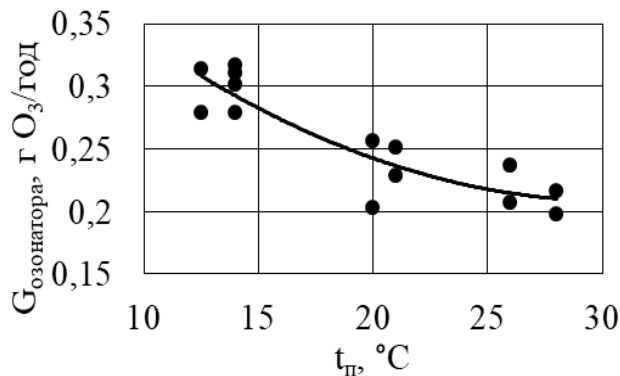


Рис. 5. Залежність продуктивності озонатора ($G_{\text{озонатора}}$) від температури використаного повітря (t_p)

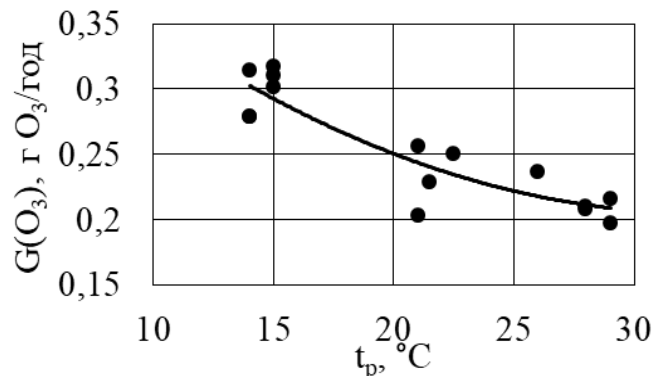


Рис. 6. Залежність кількості розчиненого озону $G(\text{O}_3)$ від температури оброблюваного розчину (t_p)

Встановлено, що кількість озону, яка витрачається на окислення органічних сполук, складає $0,175 \dots 0,200$ г O_3 /(дм³ пермеату).

З метою розрахунку та визначення раціональних параметрів проведення процесу озонування на базі алгоритму Баєса розроблена математична ймовірнісно-статистична модель. Для налаштування якої значення розчинності озону ($Y, \%$) були поділені на класи, категорії за його ефективністю застосування, які наведені в таблиці 1.

Для кожного набору параметрів (температури і концентрації озону в озono-газовій суміші) розраховується ймовірність їх відповідності певному класу C_j :

$$P(C_j | x = x_0, t = t_0) = \frac{P(x = x_0 | C_j) \cdot P(t = t_0 | C_j) \cdot P(C_j)}{P(x = x_0) \cdot P(t = t_0)},$$

де $C_j = \{C_1, C_2, C_3, C_4\}$ – сукупність класів;

t – температура озono-газової суміші, °C;

x – концентрація озону в озono-газовій фазі, г/м³.

Таблиця 1

Поділ діапазону значень розчинності озону на класи

Клас	C_1	C_2	C_3	C_4
Діапазон значень $Y, \%$	$60 \leq Y < 80$	$40 \leq Y < 60$	$20 \leq Y < 40$	$0 \leq Y < 20$

Достовірність ймовірнісно-статистичної моделі при температурах від 0 до 15 °C складає майже 90 % і поступово знижується при підвищенні температури.

Зміна концентрації озону у озono-газовій суміші майже не впливає на точність моделі. При збільшенні числа вимірюваних параметрів точність моделі збільшується.

У **четвертому розділі** наведені результати дослідження інтенсифікації мембранного розділення НФ пермеату молочної сироватки із застосуванням процесу озонування для попереднього оброблення розчину та модифікуванням керамічних іонообмінних мембран.

Ефективність мембранних процесів із застосуванням попереднього озонування досліджувалась шляхом порівняння процесу розділення НФ пермеату на зворотноосмотичній установці до та після озонування і сорбційного оброблення.

При застосуванні процесу озонування, та за умов подальшої сорбції активованим вугіллям, вміст органічних речовин у НФ пермеаті молочної сироватки зменшився на $(95 \pm 1) \%$. Це забезпечило підвищення швидкості мембранного розділення та питомої продуктивності зворотноосмотичних мембран на 25...30 % (рис. 7). Очевидно, що таке підвищення інтенсивності процесу пов'язано з видаленням окислених озоном органічних складових на сорбційному фільтрі, що в подальшому збільшило термін роботи мембран завдяки зменшенню інтенсивності їх забруднення.

Одним із шляхів інтенсифікації електродіалізу є модифікування мембран з

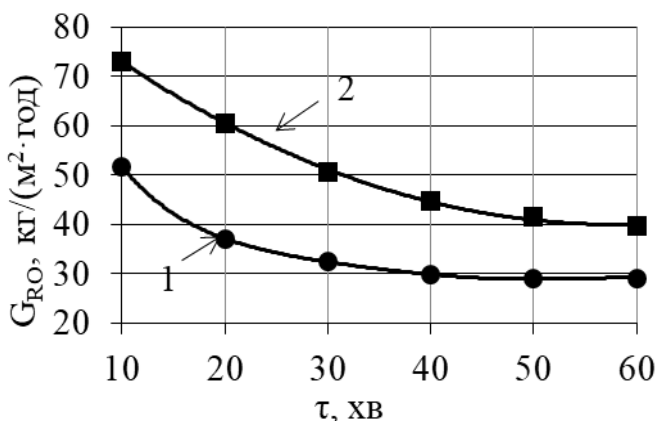


Рис. 7. Залежність питомої продуктивності (G_{RO}) зворотноосмотичної мембрани від часу (τ) при розділенні НФ пермеату молочної сироватки до (1) та після озонування (2)

метою покращення їх транспортних характеристик. В результаті аналізу характеристик іонообмінних гетерогенних та полімерних композиційних мембран щодо можливості їх застосування для електромембранних процесів при розділенні розчинів харчової промисловості нами обґрунтовано вибір іонообмінних мембран для процесу електродіалізу молочної сироватки та її НФ пермеату.

Дослідження за цим напрямом проводилися спільно з співробітниками Лабораторії сорбційних та мембранних матеріалів і процесів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Результати експериментів (рис. 8 а та 8 б) свідчать, що у досліджуваному діапазоні густини струму $9 \dots 44 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ електродіалізу з модифікованими мембранами, кількість перенесеного струму залежить від іонів (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+). В першу чергу, спостерігалось зниження коефіцієнту ефективного використання струму (CE) у районі $19 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ для Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , та одночасне збільшення для іонів K^+ .

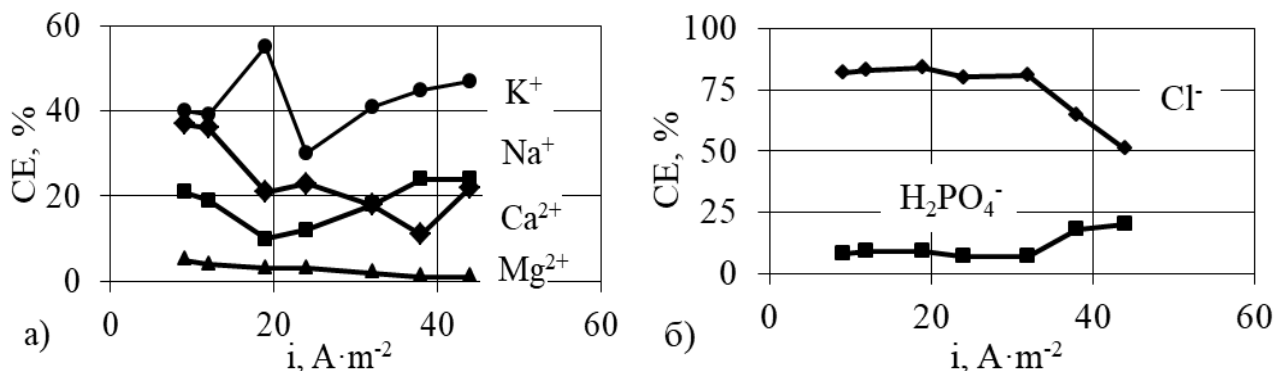


Рис. 8. Коефіцієнт ефективного використання електричного струму (CE) для катіонообмінних (а) та аніонообмінних (б) мембран як функції густини струму (i)

Експериментально доведено, що характер масоперенесення іонів у обробленому озonom НФ пермеаті молочної сироватки, крізь керамічні іонообмінні мембрани електродіалізатора, відповідає існуючій теорії електродіалізу. Доведено, що за однакових умов інтенсивність знесолення (зниження електропровідності) НФ пермеату електродіалізом майже в 7,5 рази вища в порівнянні із знесоленням молочної сироватки (рис. 9 та 10).

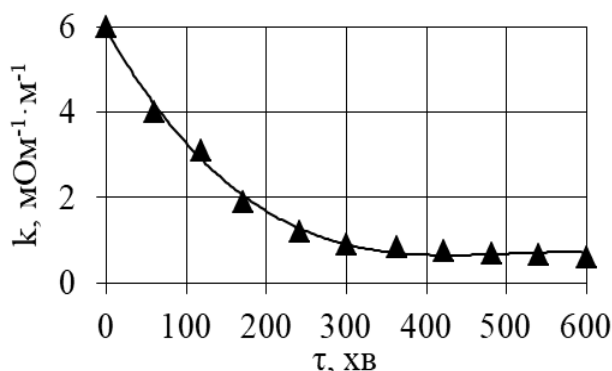


Рис. 9. Залежність електропровідності (k) молочної сироватки від часу оброблення (τ)

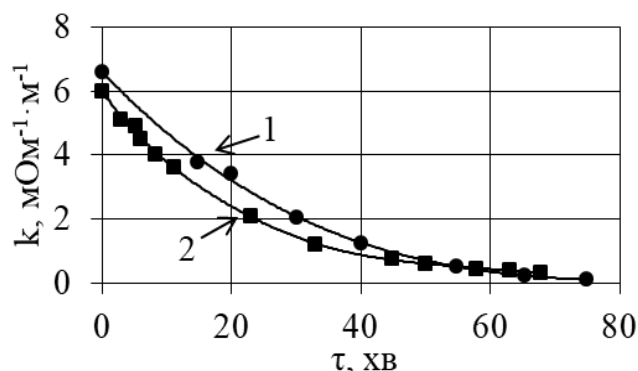


Рис. 10. Залежність електропровідності (k) НФ пермеату молочної сироватки до (1) та після озонування (2) від часу оброблення (τ)

Це пояснюється наявністю в молочній сироватці білкових сполук, які частково приймають участь у перенесенні електричного струму крізь розчин та є малорухливими в порівнянні з іонами мінеральних речовин, у той час, як НФ пермеат містить переважно одновалентні іони з високою швидкістю електроміграції.

Встановлено, що в порівнянні з полімерними іонообмінними мембранами, керамічні мають високу хімічну стійкість, що дозволяє експлуатувати їх у жорстких умовах при великій густині струму. Експериментально апробовано та доведено можливість їх застосування для процесу демінералізації НФ пермеату молочної сироватки при густині струму $625 A \cdot m^{-2}$.

У п'ятому розділі представлені рекомендації щодо практичного застосування результатів наукових досліджень.

Розроблено апаратурно-технологічну схему оброблення НФ пермеату молочної сироватки з використанням процесу озонування (Патент на корисну модель України № 113724), яка передбачає послідовно оброблення НФ пермеату молочної сироватки на станції озонування та вугільному фільтрі, що дозволяє зменшити вміст органічних складових перед подачею пермеату для подальшого оброблення на мембранних установках.

На основі вищезазначеної схеми та загальних принципів реалізації процесу озонування було запропоновано апаратурно-технологічну схему глибокої переробки НФ пермеату молочної сироватки (рис. 11).

Принцип роботи запропонованої схеми перероблення НФ пермеату полягає в тому, що молочна сироватка направляється на апарат НФ, де відбувається її розділення на НФ пермеат та концентрат. Останній, із вмістом сухих речовин (20 ± 3) %, направляється на остаточне згущення у вакуум-випарні апарати та сушиться. Отриманий НФ пермеат подається на станцію озонування, де він у контактній ємності обробляється озоном. Це сприяє окисленню органічних сполук та повній дезінфекції розчину. Оброблений розчин після станції озонування та фільтрування через шар активованого вугілля підлягає концентруванню на станції зворотного осмосу.

За рахунок попереднього видалення органічних компонентів, продуктивність мембран зворотного осмосу зросла на 25...30 %, у порівнянні з способом без станції озонування. При цьому збільшується кількість одержаної очищеної води.

Отриманий концентрат направляється на станцію електродіалізу (ЕД), де відбувається концентрування солей (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ та інші), які в подальшому можна використовувати для домінералізації та ремінералізації питної води.

Пермеат після зворотного осмосу та ділюат після ЕД змішується із залишковим озоном, що дозволяє наситити цю суміш озоном до залишкової концентрації $0,1 \text{ мг/дм}^3$, що унеможливорює розвиток патогенної мікрофлори впродовж 30...60 хв і дозволяє використовувати її для миття обладнання.

Рекомендації щодо використання запропонованої схеми глибокої переробки НФ пермеату молочної сироватки передані на молокопереробне підприємство ПАТ «Городенківський сирзавод» (акт від 07.02.2018р.) та приватне підприємство «Logrus» (акт від 15.02.2018р.), яке спеціалізується на впровадженні сучасних технологій та обладнання на підприємствах харчової промисловості.

Отримані результати наукової роботи використовуються у навчальному процесі Національного університету харчових технологій на кафедрі ТОКТП при викладанні лекційних занять з дисциплін «Технологічні комплекси харчових виробництв», «Технологічне обладнання харчових виробництв», «Основи розрахунку і конструювання технологічного обладнання» та при виконанні курсових, бакалаврських і магістерських дипломних проєктів (акт від 11.03.2019р.).

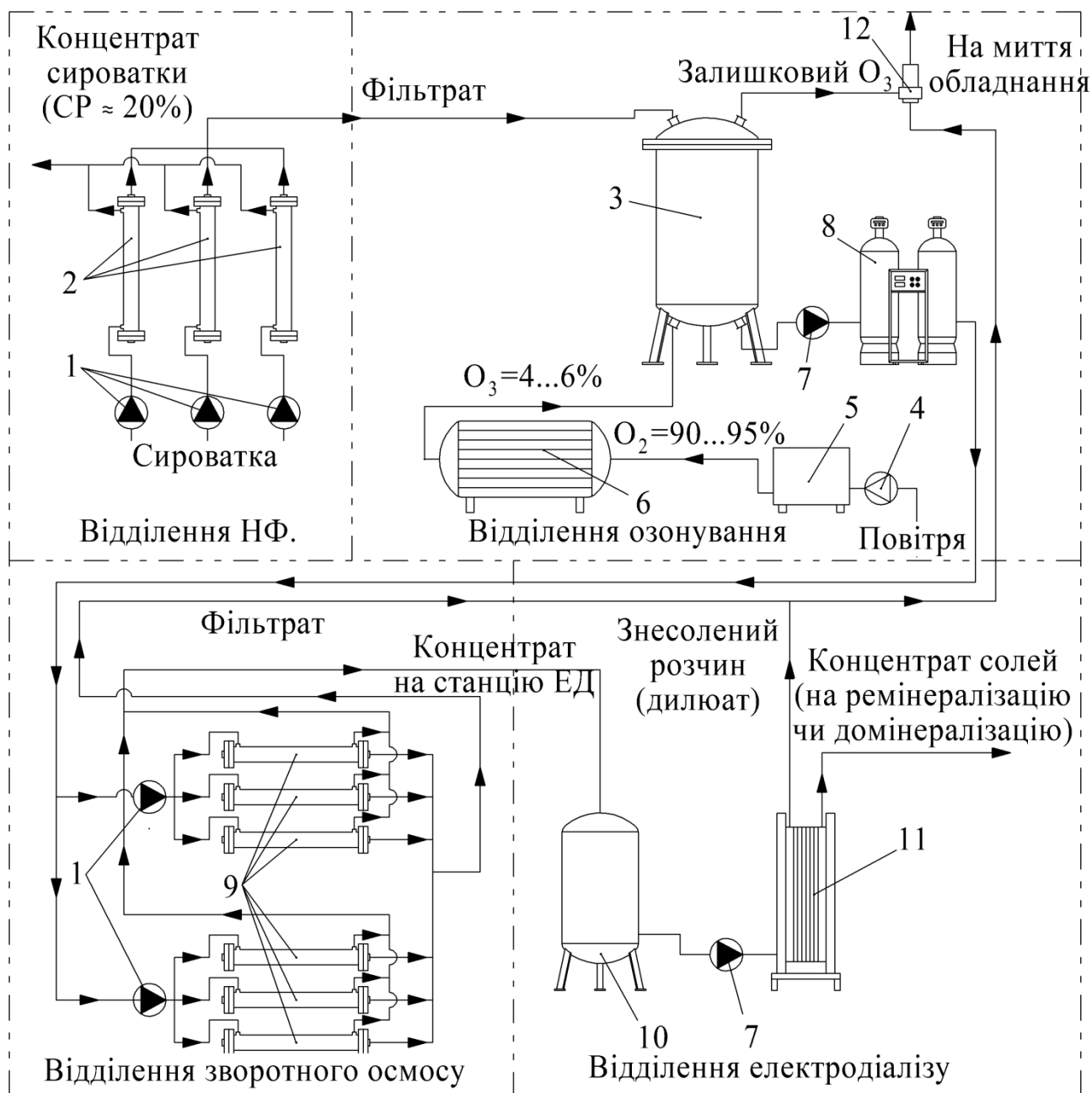


Рис. 11. Апаратурно-технологічна схема глибокої переробки НФ пермеату молочної сироватки:

- 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 електродіалізом; 11 – апарат електродіалізу; 12 – змішувач;
 СР – сухі речовини; ЕД – електродіаліз

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-технічне завдання інтенсифікації процесів мембранного розділення зворотним осмосом та електродіалізом шляхом застосування попереднього оброблення розчинів озоном і застосування модифікованих керамічних іонообмінних мембран.

Сукупність наукових і практичних результатів отриманих автором дисертаційної роботи полягає у такому:

1. Науково обґрунтовано, що наявність у НФ пермеаті молочної сироватки органічних сполук стримує його використання як джерела мінеральних речовин та сприяє зменшенню питомої продуктивності зворотноосмотичних мембрани під час концентрування.

2. Експериментально доведено необхідність поєднання процесів озонування та сорбційного очищення розчину шляхом фільтрування крізь шар активованого вугілля. Це забезпечує видалення $(95 \pm 1) \%$ органічних сполук з НФ пермеату молочної сироватки, деактивацію окислювальної дії озону та збільшення швидкості зворотноосмотичного концентрування зазначеного розчину на 20...30 %. Експериментально встановлено, що для досягнення такого ефекту необхідно розчинити озону в межах 20...28 мг O_3 /(дм³ пермеату).

3. Встановлено, що при температурі НФ пермеату молочної сироватки $(20 \pm 5) ^\circ C$, при тривалості оброблення протягом 10...15 хв, концентрації озону в озono-газовій суміші $(1,2 \pm 0,2)$ мг/дм³ та питомих витрат озono-газової суміші в межах 75...87 дм³/(дм³ пермеату) досягається максимальна ефективність окислення органічних сполук озonom.

4. Розроблено математичну ймовірно-статистичну модель для розрахунку процесу озонування та запропоновано використовувати алгоритм Баєса для її вирішення. Отримана модель дозволяє проводити розрахунок та підбір необхідних параметрів роботи станцій озонування.

5. Експериментально доведено, що застосування композитних неорганічних керамічних мембран дозволяє проводити процес електродіалізу при підвищеній густині струму, до $625 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$. Модифіковані мембрани мають вищу хімічну стійкість та стійкість до забруднення органічними сполуками, в порівнянні з полімерними іонообмінними мембранами.

6. Отримані результати використані для створення апаратурно-технологічної схеми оброблення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки з використанням станції озонування, яка захищена патентом України на корисну модель № 113724. Запропоновано декілька варіантів апаратурного оформлення процесу озонування для застосування у молочній промисловості: модернізація існуючої схеми перероблення НФ пермеату молочної сироватки за допомогою зворотного осмосу та схема глибокого перероблення НФ пермеату молочної сироватки, яка передбачає озонування, сорбційне очищення та електродіаліз.

7. Результати виконаних наукових досліджень впроваджені у виробництво: молокопереробного підприємства ПАТ «Городенківський сирзавод» (акт від 07.02.2018р.) та приватного підприємства «Logrus» (акт від 15.02.2018р.), а також у навчальний процес Національного університету харчових технологій (акт від 11.03.2019р.).

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті, що індексуються міжнародною наукометричною базою даних Scopus

1. Y.G. Zmievskii, V.V. Zaharov, O.S. Rudenko, I.M. Biletska and V.G. Myronchuk, «Ozonation of nanofiltration permeate of whey before processing by reverse osmosis», *Acta periodica technologica*, № 48, pp. 315–323, 2017.

Особистий внесок: аналіз наукових публікацій, розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

2. V.G. Myronchuk, Yu.G. Zmievskii, Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenska, and V.V. Zaharov, «Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions», *Acta periodica technologica*, № 49, pp. 103–115, 2018.

Особистий внесок: участь у проведенні експериментів, підготовка матеріалів до публікації.

3. Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenskaya, Yu.G. Zmievskii, V.V. Zakharov, and V.G. Myronchuk, «Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey», *Materials Today: Proceedings*, № 6, pp. 250–259, 2019.

Особистий внесок: участь у підготовці та проведенні експериментів, обговорення результатів.

Статті у періодичних фахових виданнях

4. Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenskaya, Yu.G. Zmievskii, Yu.M. Volfkovich, V.E. Sosenkin, V.V. Zakharov, V.G. Myronchuk, V.N. Belyakov, and A.V. Palchik, «Electromembrane recycling of liquid wastes of dairy industry using organic-inorganic membranes», *Вопросы химии и химической технологии*, V.6 (104), pp. 40–46, 2015.

Особистий внесок: участь у проведенні експериментів, обговорення результатів.

5. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, та В.Г. Мирончук, «Обработка промышленных стоков молокоперерабатывающих предприятий озоном. Попередні результати», *Вісник ХНТУСГ ім. Петра Василенка «Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних і харчових виробництв»*, № 179, с. 167–173, 2016.

6. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, І.М. Білецька, та В.Г. Мирончук. «Озонування рідин молочної промисловості», *Наукові праці Національного університету харчових технологій*, Том 23, № 5(Ч.1), с. 124–130, 2017.

Особистий внесок по пп. 5-6: аналіз наукових публікацій, розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

7. O.M. Obodovich, O.A. Ustinov, and V.V. Zaharov, «Effect of feeding regimen on the fatty acid profile of sheep bulk tank milk», *Ukrainian Food Journal*, V. 7, is. 2, pp. 303–310, 2018.

Особистий внесок: узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків.

8. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, В.Г. Мирончук, та Ю.С. Дзязько, «Розроблення схеми переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки», *Харчова промисловість*, № 23, с. 74–80, 2018.

Особистий внесок: розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

9. В.В. Захаров, О.А. Устінов, Ю.Г. Змієвський, та В.Г. Мирончук, «Застосування алгоритму наївного баєсового класифікатора для розрахунку та прогнозування процесів озонування», *Наукові праці Національного університету харчових технологій*, Том 24, № 5(Ч.1), с. 91–98, 2018.

Особистий внесок: узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

Статті у матеріалах конференцій та інших виданнях

10. Yu.G. Zmievskii, L.M. Rozhdestvenska, V.V. Zakharov, Yu.S. Dzyazko, and V.G. Myronchuk, «Whey electrodialysis using organic-inorganic membranes», in *Promising materials and processes in technical electrochemistry*, Kyiv, 2016, pp. 214–218.

11. V.V. Zakharov, Yu.G. Zmievskii, O.A. Ustinov, Yu.S. Dzyazko, and V.G. Myronchuk, «Chapter 11 Deep processing of permeate after nano-filtration (NF) of milky whey», in *Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future*, Kyiv, IGIC, 2018, pp. 61–65.

Особистий внесок по пп. 10-11: аналіз наукових публікацій, розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

Тези доповідей

12. В.В. Захаров, Б.С. Пащенко, О.В. Бусигін, та Є.М. Тростянський, «Концентрування мінеральних речовин електродіалізом», на *VIII Всеук. студ. наук.-техн. конф. Природничі та гуманітарні науки. Актуальні питання*, Тернопіль, 2015, с. 12.

13. Б.С. Пащенко, В.В. Захаров, та Ю.Г. Змієвський, «Дослідження процесу розділення молочної сироватки з використанням мембран МИФИЛ ПС-50», на *81 Міжнар. наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті»*, Київ, 2015, с. 85.

Особистий внесок по пп. 12-13: проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків.

14. Ю.Г. Змієвський, І.І. Киричук, Л.В. Корнієнко, В.Г. Мирончук, В.В. Захаров, Б.С. Пащенко, Ю.С. Дзязько, та Л.М. Рождественська, «Отримання очищеної води за умов мембранного розділення біологічних рідин», на *Міжнар. наук.-прак. конф. «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»*, Київ, 2015, с. 148.

Особистий внесок: обговорення та узагальнення отриманих результатів.

15. В.В. Захаров, та Ю.Г. Змієвський, «Дослідження електродіалізу молочної сироватки» на 82 Міжнар. наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів *«Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті»*, Київ, НУХТ, 2016, Ч.2, с. 517.

Особистий внесок: проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

16. В.В. Захаров, та Ю.Г. Змієвський, «Застосування модифікованих іонообмінних мембран за умов електродіалітичної обробки молочної» на *Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємництва: наукові пошуки молоді: Всеук. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів*, Харків, ХДУХТ, 2016, Ч.1, с. 413.

17. Yu.G. Zmievskii, V.V. Zakharov, Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenska, and V.G. Volkovich, «Concentration and desalination of whey proteins», in *8-th Central European Congress on Food*, Kyiv, NUFT, 2016, pp. 77.

18. В.В. Захаров, та Ю.Г. Змієвський «Дослідження процесу озонування для зменшення рівня забруднення мембран», на III Міжнар. наук.-практ. конф. *«Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії»*, Київ, НУХТ, 2016, с. 32–33.

19. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, та В.Г. Мирончук, «Дослідження процесу озонування продуктів переробки молочної сироватки», на *Міжнарод. наук.-практ. конф. «Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості»*, Київ, НУХТ, 2016, с. 141-143.

20. В.В. Захаров, І.М. Білецька, та Ю.Г. Змієвський, «Озонування у харчовій промисловості», на 83 Міжнар. наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів *«Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті»*, Київ, НУХТ, 2017, с. 75.

21. В.В. Захаров, І.М. Білецька, та Ю.Г. Змієвський, «Обробка рідких середовищ харчової промисловості озоном», на *Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених і студентів, присвяченої 50-річчю заснування ХДУХТ «Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємництва: наукові пошуки молоді»*, Харків, ХДУХТ, 2017, Ч.1, с. 280.

22. В.В. Захаров, І.М. Білецька, та Ю.Г. Змієвський, «Озонування у молокопереробній промисловості» на XII Міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених *«Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання»*, Київ, КПІ, 2017, с. 88.

23. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, В.Г. Мирончук, та І.М. Білецька, «Очищення стічних вод молочної промисловості з використанням озонування», на *Інноваційні аспекти розвитку обладнання харчової і готельної індустрії в умовах сучасності: друга міжнар. наук.-практ. конф.*, Харків, ХДУХТ, 2017, с. 51–52.

Особистий внесок по пп. 16 - 23: аналіз наукових публікацій, розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

24. Yu.G. Zmievskii, V.V. Zakharov, Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenska, and V.G. Myronchuk, «Organic-inorganic ion-exchangers for purification of water after whey processing», in *V international research and practice conf. «Nanotechnology and nanomaterials» NANO – 2017*, Chernivtsi: Yuriy Fedkovych Chernivtsi national university, 2017, pp. 366.

Особистий внесок: обговорення та узагальнення отриманих результатів.

25. В.В. Захаров, І.М. Білецька, Ю.Г. Змієвський, та В.Г. Мирончук, «Озонування рідин молочної промисловості», на *Міжнар. наук.-техн. конф. присвяченій 40-вій річниці створення Проблемної науково-дослідної лабораторії НУХТ «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції»*, Київ, НУХТ, 2017, с. 29–30.

26. V.V. Zakharov, L.M. Rozhdestvenskaya, I.M. Biletska, Yu.G. Zmievskii, and O.A. Ustinov, «Ozonation of nanofiltrative permeate of whey», in *Scientific Conf. of Young Scientists of V.I. Vernadsky IGIC of NAS of Ukraine*, Kyiv, 2017, p. 26.

Особистий внесок по пп. 25 - 26: аналіз наукових публікацій, розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

27. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, та О.А. Устінов, «Експериментальне визначення дози озону, необхідної для дезінфекції розчинів молочної промисловості», *II Міжнар. наук.-практ. конф. «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки»*, Київ: НУХТ, 2018, с. 90–92.

28. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, та О.А. Устінов, «Визначення робочих параметрів станції озонування для обробки стічних вод молочної промисловості з метою їх повторного використання», на *84 Міжнар. наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті»*, Київ, НУХТ, 2018, с. 92.

29. В.В. Захаров, Ю.Г. Змієвський, В.Г. Мирончук, Ю.С. Дзязько, Л.М. Рождественська, та А.А. Мороз, «Застосування процесу озонування для інтенсифікації мембранних процесів у молочній промисловості», на *IV Міжнар. наук.-практ. конф. «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії»*, Київ, НУХТ, 2018, с. 26.

Особистий внесок пп. 27 - 29: аналіз наукових публікацій, розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

30. В.В. Захаров, О.А. Устінов, Ю.Г. Змієвський, та В.Г. Мирончук, «Застосування алгоритму наївного баєсового класифікатора для розрахунку та прогнозування процесів озонування», на *VII Міжнар. наук.-техн. конф. «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції»*, Київ: НУХТ, 2018, с. 25–26.

Особистий внесок: аналіз наукових публікацій, обговорення та узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

31. V.V. Zakharov, Yu.G. Zmievskiy, V.G. Myronchuk, and O.A. Ustinov, «The method of deep processing of nanofiltration permeate of milk whey», in 85 Anniversary International scientific conf. of young scientist and students «Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution», Kyiv, NUFT, 2019, Part 2, p. 99.

Особистий внесок: аналіз наукових публікацій, розроблення методики досліджень, проведення експериментів, узагальнення отриманих результатів, формулювання висновків та підготовка до публікації.

Патент України

32. Ю.Г. Змієвський, В.В. Захаров, Л.В. Корнієнко, та В.Г. Мирончук, «Спосіб очищення стічних вод молокопереробних підприємств», *Патент на корисну модель України № 113724, МПК (2006) C02F 1/78 (2006.01)*, Бюл. № 3, 10.02.2017.

Особистий внесок: обговорення ідей, формулювання основних положень нових технічних рішень та їх експериментальна апробація, підготовка та подача матеріалів до публікації.

АНОТАЦІЯ

Захаров В.В. Інтенсифікація мембранних процесів очищення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.12 – процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв. – Національний університет харчових технологій, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальних проблем інтенсифікації мембранних процесів у технологіях молокопереробної галузі: ефективного, раціонального та найбільш повного використання ресурсів виробництва та застосування мембранних процесів.

Досліджено вплив процесу озонування на нанофільтраційний пермеат молочної сироватки та його подальше розділення на мембранних установках. В роботі було встановлено позитивний вплив озонування на видалення органічних домішок використовуючи мембранні процеси.

Обґрунтовано раціональні режими проведення процесу озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки та експериментально показано його ефективність при подальшому застосуванні сорбції окислених органічних домішок на активованому вугіллі.

Розроблено ймовірно-статистичну модель з метою її застосування для прогнозування і розрахунку процесу озонування. Для вирішення ймовірно-статистичної моделі було запропоновано використання Байєсового алгоритму розрахунку. Показано безпечність та доцільність використання процесу

озонування перед знесоленням нанофільтраційного пермеату електродіалізом. Запропоновано апаратурно-технологічні схеми удосконалення мембранних установок молокопереробної промисловості з допомогою станції озонування. Отримані результати досліджень впроваджені у виробництво та навчальний процес Національного університету харчових технологій.

Ключові слова: озонування, мембранні процеси, нанофільтрація, зворотний осмос, харчова промисловість, молокопереробна галузь.

ANOTATION

Zakharov V.V. Intensification of membrane processes of purification of nano-filtration permeate of whey. – Manuscript.

The dissertation for the degree of a candidate of technical sciences in the specialty 05.18.12 – processes and equipment of food, microbiological and pharmaceutical industries. – National University of Food Technologies, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to solving actual problems of intensification of membrane processes in technologies of dairy industry: efficient, rational and most complete use of resources of production and application of membrane processes.

Based on the results of our own theoretical and experimental studies, it is scientifically substantiated that the presence in the nanofiltration permeate of whey organic compounds impedes its use as a source of minerals of natural origin and leads to a decrease in the specific productivity of the reverse osmosis membrane.

The necessity of combining the processes of ozonation and subsequent sorption purification of the solution by filtration through a layer of activated carbon was proved experimentally. As a result, it allows to remove up to $(95 \pm 1) \%$ of organic compounds from whey nanofiltration permeate, to realize deactivation of residual ozone and to introduce an increase in the rate of reverse osmotic concentration of the specified solution within 20...30 %. It is experimentally established that to achieve this effect, it is necessary to dissolve ozone within 20...28 mg O₃/(dm³ permeate).

The rational values of the parameters at which the maximum efficiency of oxidation of organic compounds in nanofiltration permeate with ozone is achieved: the temperature of the whey permeate should be within $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, the duration of treatment for 10...15 min, the concentration of ozone in the ozone gas mixture $(1,2 \pm 0,2) \text{ mg/dm}^3$ and the specific costs of the ozone-gas mixture within 75...87 dm³/(dm³ permeate).

A probabilistic and statistical model using machine learning technology to calculate and predict the effectiveness of ozonation processes has been developed and tested for adequacy. The analysis of the influence of the selected parameters on the efficiency of the ozonation process, formed a sample of experimental data, made a mathematical and statistical analysis, tested the obtained model for the ozonation process and analyzed the obtained results.

Ozone solubility is one of the main parameters in determining the effectiveness of the ozonation process; it was proposed to break it into 4 classes, which correspond to a certain percentage of dissolved ozone in the liquid phase. The principle of

forming a training sample is to create a set of events in which the set of values of the selected parameters corresponds to a particular class.

Due to the statistical analysis of the probability distributions of different parameters by classes, it was found that for the ozonation process the temperature has a greater impact than the ozone concentration in the ozone-gas mixture.

The result was a probabilistic statistical model using "machine learning" technology and a validation of this model for the ozonation process. The model allows determining the effectiveness of the ozonation process, depending on the set values of temperature and concentration of ozone in the ozone-gas mixture. When testing the model, it is found that the generalized and averaged across all classes, the F-measure is 0,91, which means high classification accuracy and correct sampling.

The classification accuracy of the developed model is established, for the range of ozone solubility within 60...80 % the classification accuracy reaches 100 %, for other classes the accuracy ranges from 83 to 99 (%), with an average accuracy of 92,25 %, which is a rather high indicator.

Also, the model has the function of "machine learning" on the principle of «Supervised Learning» with the help of an additional module, which after determining the user dissolved ozone issues a request to confirm the correctness of the obtained results. In case of a positive evaluation of the correct classification, the given event is entered in the training sample as reliable.

The resulting model can be adapted to model a wide range of tasks related to baromembrane processes.

Composite membranes for intensification of the electrodialysis process were obtained by modification of macroporous ceramics with zirconium hydrate and basic bismuth nitrate. The modification technique used allowed the formation of a two-component modifier directly in the macropores of the inorganic matrix. A key advantage of this method is the ability to obtain a material that has a rational combination of charge selectivity and electrical conductivity, using only a one single modification. Electrodialytic desalination of milky whey has been carried out using a pair of polymer cation exchange (Nafion 117) and composite inorganic membranes.

It is experimentally proved that the use of composite inorganic ceramic membranes allows to carry out the process of electrodialysis at high current density, up to $625 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Compared to traditional polymer ion-exchange membranes, modified membranes have a higher resistance to contamination with organic compounds and are less susceptible to chemical attack.

It is proved that under the same research conditions, the intensity of desalination, decrease of electrical conductivity, of NF permeate by electrodialysis is almost is 7,5 times higher compared to the desalination of whey.

On the basis of the results obtained, the equipment and technological schemes of treatment of whey nanofiltration permeate using an ozonation station (which are protected by the Ukrainian patent for a utility model) were proposed: modernization of the existing scheme for the processing of NF permeate by whey reverse osmosis, which involves preliminary ozonation, sorption purification by activated carbon and separation by electrodialysis.

The results obtained in this work are implemented in the production of the dairy processing plant of PJSC «Gorodenkovsky cheese factory» and the private enterprise «Logrus», as well as in the educational process of the National University of Food Technologies.

Keywords: ozonation, membrane processes, nanofiltration, reverse osmosis, food industry, dairy industry.