

В.Г. МИРОНЧУК
Ю.Г. ЗМІЄВСЬКИЙ
Ю.С. ДЗЯЗЬКО
В.В. ЗАХАРОВ

**ІННОВАЦІЙНІ
ТЕХНОЛОГІЇ
ПЕРЕРОБЛЕННЯ
МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ
МЕМБРАННИМИ
МЕТОДАМИ**

Монографія

КИЇВ НУХТ 2019

УДК66.081.6: 637.142.2

Рецензенти:

Г.В. Дейниченко, д-р техн. наук, проф., заслужений діяч науки і техніки України (Харківський державний університет харчування та торгівлі);

Д.Д. Кучерук, д-р хім. наук, старш. наук. співроб. (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України);

Г.Є.Поліщук, д-р техн. наук, проф., (Національний університет харчових технологій)

Інноваційні технології перероблення молочної сироватки мембранними методами: Монографія / В.Г. Мирончук, Ю.Г. Змієвський, Ю.С. Дзязько, В.В. Захаров. – К.: НУХТ, 2019. – 179 .с

ISBN 978-966-612-233-2

Викладено результати досліджень щодо застосування мембранних процесів в інноваційних технологіях перероблення молочної сироватки. Особливу увагу приділено дослідженням: нанофільтрації та діананофільтрації як способу попереднього концентрування та знесолення молочної сироватки; отримання концентратів мінеральних речовин із молочної сироватки; застосування модифікованих мембран; використання озонування як способу попереднього оброблення продуктів розділення молочної сироватки перед мембранними методами. Запропоновано нові машинно-апаратні схеми маловідходного перероблення молочної сироватки мембранними методами.

Для студентів закладів вищої освіти, аспірантів, наукових співробітників і працівників харчової, мікробіологічної та фармацевтичної промисловості.

*Рекомендовано Вченою радою
Національного університету харчових технологій
Протокол № 3 від 31 жовтня 2019 р.*

Видано в авторській редакції

УДК 66.081.6: 637.142.2

ISBN 978-966-612-233-2

©В.Г. Мирончук, Ю.Г. Змієвський,
Ю.С. Дзязько, В.В. Захаров.
©НУХТ, 2019

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПРАКТИКИ ЗАСТОСУВАННЯ БАРО- ТА ЕЛЕКТРОМЕМБРАННИХ ПРОЦЕСІВ У МОЛОЧНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ.....	8
1.1. Досвід застосування мембранних процесів у харчових технологіях.....	8
1.2. Загальна характеристика мембранних процесів та їх застосування у молокопереробній галузі.....	9
1.3. Аналіз складу розчинів молочної галузі.....	13
1.4. Перспективність використання озону у харчових технологіях.....	19
1.5 Реагенти та технології регенерації полімерних мембран.....	20
1.6. Апаратурне оформлення баромембранних процесів.....	24
1.7. Структура полімерних іонообмінних матеріалів.....	27
1.8. Морфологія неорганічних частинок, інкорпорованих до іонообмінних полімерів.....	30
1.9. Перспективні адсорбенти для харчової промисловості – композити, які містять окислений графен.....	32
1.10. Морфологічні особливості неорганічних іонообмінних мембран.....	34
Список використаних джерел.....	36
РОЗДІЛ 2. ОБГРУНТУВАННЯ НАНОФІЛЬТРАЦІЇ ТА ДІАНАНОФІЛЬТРАЦІЇ, ЯК СПОСОБУ ПОПЕРЕДНЬОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ЧАСТКОВОГО ЗНЕСОЛЕННЯ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ.....	44
2.1. Порівняльний аналіз процесів нанофільтрації та зворотного осмосу при розділенні молочної сироватки.....	44
2.2. Обґрунтування режимів нанофільтрації молочної сироватки	48
2.3. Дослідження процесу регенерації нанофільтраційних мембран після розділення молочної сироватки.....	53
2.4 Обґрунтування режимів діананофільтрації з метою підвищення рівня демінералізації молочної сироватки.....	62
Список використаних джерел.....	78

РОЗДІЛ 3. НАУКОВЕ ОБГРУНТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ КОНЦЕНТАТІВ МІНЕРАЛЬНИХ РЕЧОВИН З МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ.....	84
3.1. Концентрування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки зворотним осмосом.....	84
3.1.1. Дослідження розділювальних характеристик мембран в процесі зворотного осмосу розчинів лактози.....	84
3.1.2. Дослідження розділювальних характеристик мембран в процесі зворотного осмосу модельних розчинів нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.....	98
3.1.3. Визначення масообмінних показників процесу зворотноосмотичного розділення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.....	104
3.1.4. Зворотний осмос промислових зразків нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.....	105
3.2. Застосування процесу озонування як способу попереднього оброблення нанофільтраційного пермеату та інтенсифікації зворотноосмотичного концентрування мінеральних речовин.....	109
3.2.1 Визначення ефективності озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.....	109
3.2.2 Інтенсифікація мембранного розділення зворотним осмосом за рахунок застосування процесу озонування та сорбції.....	114
3.3. Концентрування мінеральних речовин електродіалізом.....	117
Список використаних джерел.....	123
РОЗДІЛ 4. НАУКОВЕ ОБГРУНТУВАННЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ БАРО- ТА ЕЛЕКТРОМЕМБРАННИХ ПРОЦЕСІВ РОЗДІЛЕННЯ ПРИ ВИКОРИСТАННІ МОДИФІКОВАНИХ МЕМБРАН ТА ПРОЦЕСІВ ІОННОГО ОБМІНУ.....	127
4.1. Іонний обмін для демінералізації молочної сироватки.....	127
4.2. Іоніти для демінералізації нанофільтраційного пермеату молочної сироватки	129
4.3. Електродіаліз молочної сироватки: перенесення іонів у мембранній системі.....	132
4.4. Проблеми, що виникають при досягненні граничного струму	135
4.5. Запобігання утворенню осаду у мембранній системі при електродіалізі молочної сироватки.....	142
4.6. Специфічні особливості електродіалізу молочної сироватки	145

4.7. Полімер-неорганічні мембрани: вплив модифікатору на транспорт іонів.....	147
4.8. Електродіаліз молочної сироватки із використанням полімер-неорганічних мембран.....	149
4.9. Застосування пари полімерна катіонообмінна мембрана / неорганічна іонообмінна мембрана для електродіалізу молочної сироватки та нанофільтраційного пермеату.....	155
4.10. Комбінування іонного обміну та електродіалізу: електродеіонізація.....	159
4.11. Інтегрування іонного обміну та адсорбції до електродіалізу.....	164
Список використаних джерел.....	166
РОЗДІЛ 5. ІННОВАЦІЙНІ СХЕМИ ПЕРЕРОБЛЕННЯ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ.....	171
5.1. Маловідходна апаратурно-технологічна схема переробки молочної сироватки баро- та електромембранними методами...	171
5.2. Апаратурно-технологічна схема перероблення молочної сироватки мембранними методами із застосуванням процесу озонування	173
Список використаних джерел.....	178

*Присвячено 135-річчю
Національного університету
харчових технологій*

Від авторів

Розроблення інноваційних технологій перероблення молочної сироватки є одним з пріоритетних напрямків розвитку молочної промисловості України, адже підвищує харчову безпеку країни та значно зменшує кількість утворених стічних вод на відповідних підприємствах. До основних компонентів молочної сироватки, що підлягають промислового переробленню, прийнято відносити білкові сполуки та лактозу. Однак, залишається невикористаним ресурс цінних мінеральних речовин, що мають природне походження. Основна мета їх використання - забезпечити населення України питною водою зі збалансованим фізіологічним складом. На сьогодні активно застосовується процес зворотного осмосу для доочищення питної води. На цьому етапі з води видаляються практично всі розчинні та нерозчинні компоненти і вміст мінеральних речовин у такій воді значно менший за 100 мг/дм³. Згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» вода, що містить менше 100 мг/дм³ мінеральних речовин, повинна бути домінералізована. В цей час використовують сольові добавки, які мають хімічне походження, що обґрунтовує доцільність використання мінеральних речовин, отриманих з молочної сироватки.

З метою підвищення рівня очищення концентратів мінеральних речовин та інтенсифікації мембранних процесів запропоновано застосовувати озонування нанофільтраційного пермеату молочної сироватки з подальшим адсорбційним очищенням. Такий комплекс заходів забезпечує маловідходність технологій перероблення молока в цілому.

Перспективним напрямком наукових досліджень також є створення нових або покращення існуючих мембран із наперед заданими властивостями. Особливу актуальність цей напрямок має у харчовій промисловості, адже розчини, що розділяються, мають багатокомпонентний склад та високу концентрацію органічних сполук, здатних утворювати осади та додатковий гідравлічний опір на поверхні мембран. Дослідження по модифікуванню мембран та іонообмінних матеріалів проводяться у Інституті загальної та

неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, а дослідження їх розділових характеристик проводяться у Національному університеті харчових технологій. Така кооперація підвищує ефективність роботи наукових колективів.

Також авторами відмічено, що сфери застосування демінералізованої на 50-90 % молочної сироватки значно ширші, що спонукає до пошуку нових підходів до способів селективного відділення мінеральних компонентів. Традиційно з метою демінералізації застосовується електродіаліз, який доступний лише великим підприємствам із-за високої вартості обладнання та мембран. Тому альтернативою може бути процес діананофільтрації, який поєднує в собі звичайну нанофільтрацію з частковим розбавленням концентрату в процесі розділення. Це забезпечує видалення мінеральних речовин на 50-60 %, молочної кислоти до 30 % тощо. Можливість розкислення молочної сироватки в такий спосіб дозволяє переробляти кислу молочну сироватку з-під сиру кисломолочного, що раніше було неможливим або передбачало застосування значної кількості складних технологічних операцій та внесення хімічних сполук у розчин.

На основі результатів багаторічних досліджень авторами запропоновано інноваційні маловідходні технології комплексного перероблення молочної сироватки мембранними методами.

Автори будуть вдячні за надані читачами зауваження, побажання та рекомендації, які можна надіслати за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68, Національний університет харчових технологій, кафедра технологічного обладнання та комп'ютерних технологій проектування.

Розділ 1
АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА
ПРАКТИКИ ЗАСТОСУВАННЯ БАРО- ТА
ЕЛЕКТРОМЕМБРАННИХ ПРОЦЕСІВ У МОЛОЧНІЙ
ПРОМИСЛОВОСТІ

1.1. Досвід застосування мембранних процесів у харчових технологіях

Сучасний об'єм ринку мембран, що використовуються у харчовій промисловості становить 920...950 мільйонів доларів США на рік і займає друге місце після ринку мембран у технологіях водопідготовки, очищення стічних вод та опріснення.

Переважну частину ринку мембранних технологій у харчовій промисловості зайняли баромембранні процеси: мікрофільтрація (МФ), ультрафільтрація (УФ), нанофільтрація (НФ) і зворотний осмос (ЗО). Ринкова частка мікро- та ультрафільтрації складає близько 60 %, нанофільтрації та зворотного осмосу біля 30 %. Останні 10 % припадають на досить специфічні для харчової промисловості мембранні процеси: електродіаліз (ЕД), первопорація (ПП) та мембранні контактори (МК).

Основні галузі харчової промисловості, де широко застосовують мембранні технології, – молочна промисловість (фракціонування молока, перероблення відходів виробництва, отримання цінних компонентів); виробництво соків (освітлення готової продукції); виробництво пива та вина, напоїв (очищення та розділення під час технологічних процесів, освітлення готової продукції, видалення спиртів для отримання безалкогольного пива) тощо [1, 2].

Поширення мембранних технологій у харчовій промисловості пов'язане із рядом їх ключових переваг перед традиційними технологіями розділення, а саме:

- збереження нативних властивостей компонентів оброблюваних розчинів через відсутність фазових перетворень та високих температур під час оброблення;
- можливість підбору мембран з високою селективністю по заданим компонентам;
- компактне конструкційне виконання станцій мембранного розділення, які мають модульну структуру, дозволяє забезпечити

максимальну зручність і варіативність монтажу та подальшого вдосконалення обладнання;

- у порівнянні з випарними станціями, уварювачами, вакуум-апаратами та конденсаторами мембранні процеси потребують у 3-8 разів менше енергії на видалення розчинника за рахунок відсутності фазових переходів.

Головним недоліком мембранних технологій при їх використанні у харчовій промисловості є поступове забруднення і закупорювання пор мембран органічними та неорганічними сполуками, що призводить до поступового зниження продуктивності мембранних установок. Ефект забруднення можна звести до мінімуму за рахунок своєчасної регенерації мембран. У харчовій промисловості прийнято передбачати мінімум один цикл очищення на 24 години роботи мембранних установок. Іншими заходами по боротьбі із забрудненнями є: підбір оптимального конструкційного виконання мембранних систем та режимів їх роботи, турбулізація потоку в напірних мембранних каналах, попередня підготовка розчинів перед розділенням тощо.

Таким чином, мембранні процеси в останні роки знаходять широке застосування у різних галузях економіки України та харчовій промисловості зокрема і потребують більш детального вивчення.

1.2. Загальна характеристика мембранних процесів та їх застосування у молокопереробній галузі

Мембранна технологія – це сукупність технологічних процесів, в яких основним елементом є мембрана, яка здатна затримувати чи пропускати окремі компоненти розчину або суміші під дією прикладених рушійних сил та впливати на процеси масопереносу між фазами, які вона розділяє [3-6].

Мембранні процеси класифікують за природою прикладених рушійних сил, а в подальшому розділяють на підкласи, ознаки яких можуть бути як спільними, так і різнитися від класу до класу. На рисунку 1.1 наведено класифікацію мембранних процесів [3-5].

Для баромембранних процесів основна рушійна сила – різниця тисків; у електромембранних – різниця електричного потенціалу; у термомембранних – різниця температур; у дифузійних – різниця концентрацій.

У молочній промисловості широкого застосування набули в першу чергу баромембранні процеси, де перенесення рідини через напівпроникну мембрану відбувається під дією тиску. Рідина, яка пройшла крізь мембрану називається пермеатом, а інша – що затрималась мембраною – концентратом або ретентатом.

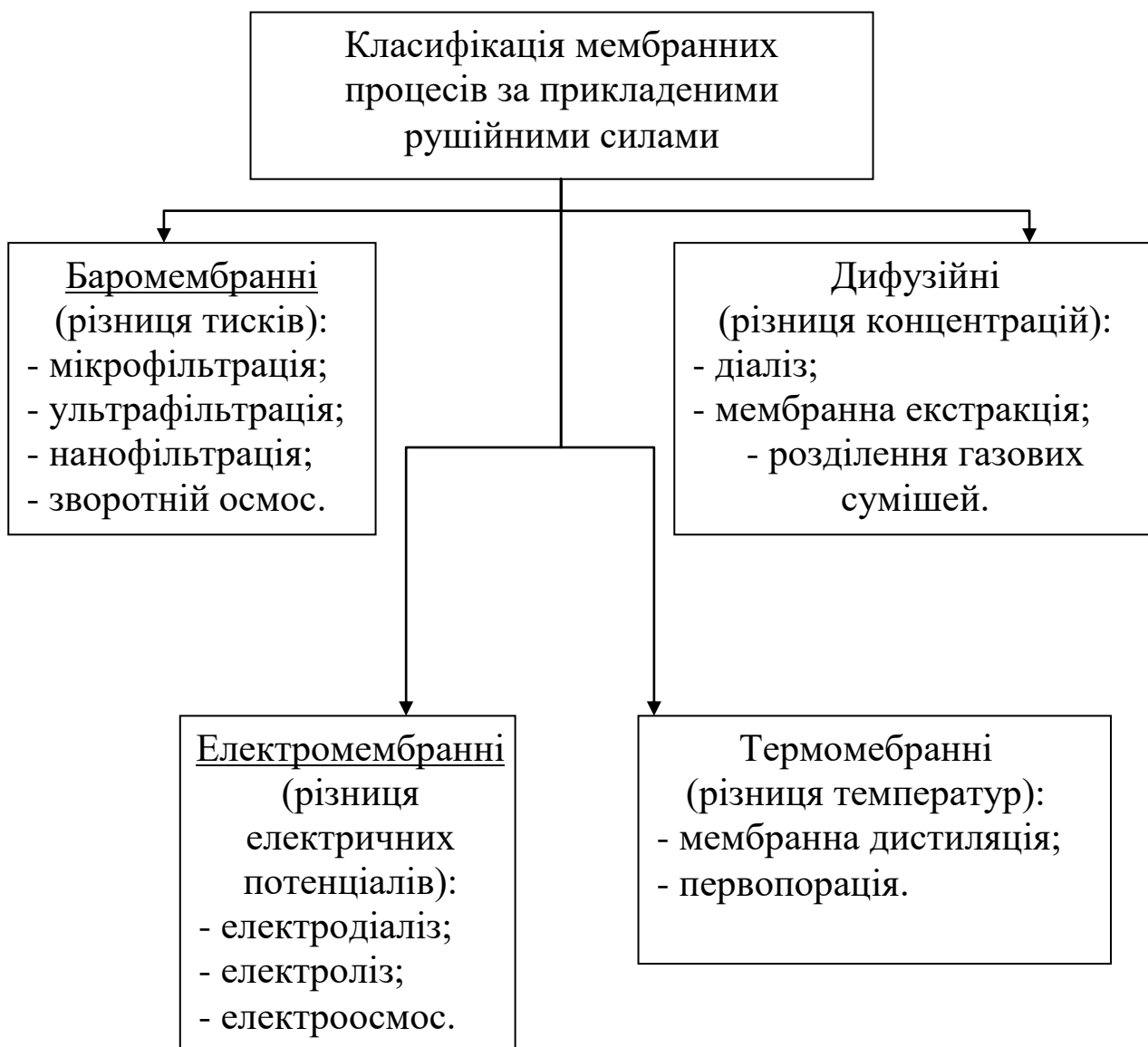


Рис. 1.1. Класифікація мембранних процесів за прикладеними рушійними силами.

Залежно від розміру мембранних пор прийнято виділяти чотири види баромембранних процесів [3-6]:

1. Зворотний осмос: застосовуються тонкопористі мембрани, пори яких мають розміри близько 1 нм. Цей процес використовується

для відділення низькомолекулярних сполук та повного знесолення розчину.

2. Нанофільтрація, або низьконапірний зворотний осмос, розглядається як окремий процес відносно нещодавно. Нанофільтрацією називають проміжний між зворотним осмосом і ультрафільтрацією баромембранний процес. Нанофільтрація має такі особливості:

а) мембрана характеризується високою селективністю по відношенню до багатозарядних іонів (через наявність заряду на її поверхні);

б) пори мембрани крупніше, ніж у зворотноосмотичних мембран, тому робочий тиск процесу є нижчим.

3. Ультрафільтрація: використовуються для виділення з розчинів високомолекулярних сполук (ВМС). Для цього застосовують мембрани, що мають пори із середнім розміром близько 10...100 нм. Оскільки для розчинів ВМС характерні низькі осмотичні тиски, робочий тиск в процесах ультрафільтрації набагато нижче, ніж для процесів зворотного осмосу.

4. Мікрофільтрація: використовуються мембрани, що мають пори із середнім діаметром близько 100 нм...1 мкм. Мікрофільтраційні мембрани застосовуються для відділення завислих мікрочастинок, колоїдів і мікроорганізмів, які неможливо відокремити на традиційних фільтрах.

Класифікація мембран за розмірами пор є умовною, тому що різні автори вказують для перерахованих процесів відмінні діапазони [2-9]. Інший спосіб характеристики баромембранних процесів передбачає класифікацію за розміром часток, що затримуються мембранами [3-6]:

1. Зворотний осмос – відділення іонів розчинених речовин, розмір молекул яких порівняно однаковий з розмірами молекул розчинника (розміри менше 1 нм).

2. Нанофільтрація – відділення іонів розчинених речовин, що мають більші молекули, ніж молекули розчинника (розміри близько 1 нм).

3. Ультрафільтрація – відділення ВМС (розміри порядку 10...100 нм).

4. Мікрофільтрація – відділення колоїдних частинок, мікроорганізмів і завислих мікрочасток (розміри порядку 0,1...10 мкм).

Мембранні технології у молочній промисловості дозволяють отримати ультрафільтраційні (УФ) концентрати цільного молока, які в більшій мірі збіднені на лактозу і солі кальцію. Це покращує подальші реологічні властивості та смак продуктів (сиру або сметани). Баромембранні процеси, в основному УФ, дозволяють отримати молоко з підвищеним вмістом білку, що є важливим при виробництві якісних йогуртів. Собівартість виготовлення сухого цільного або знежиреного молока, яке попередньо сконцентроване зворотним осмосом, на багато нижча, ніж при застосуванні лише процесу випаровування.

Застосування діафільтрації (додаткове розбавлення водою) дозволяє отримати молоко, яке повністю збіднене на лактозу, так зване «безлактозне» молоко. Останнім часом набула розвитку холодна пастеризація молока мікрофільтрацією. І це далеко не весь перелік можливого застосування мембранних технологій у молокопереробній галузі харчової промисловості.

Однак, у мембранних технологіях є недоліки, до яких належать:

1. Утворення важкорозчинних осадів на поверхні мембран;
2. Чутливість полімерних мембран до різного роду окислювачів, що обмежує вибір способів дезинфекції;
3. Високі енерговитрати за умов неправильно підібраних режимів (тиск, температура, швидкість прокачування розчину тощо);
4. Нераціональне конструктивне оформлення мембранної установки і її елементів впливає на ефективність та швидкість розділення, енерговитрати тощо.

Для усунення зазначених недоліків пропонуються наступні способи [7-12]:

1. Забезпечення рівня концентраційної поляризації в межах 1,1-1,6.
2. Модифікування мембран з метою покращення їх робочих характеристик.
3. Попередня підготовка оброблюваних розчинів з метою покращення подальшого протікання мембранних процесів.

Авторами даної роботи виконано ряд комплексних досліджень щодо покращення процесів мембранного розділення молочних продуктів. Основні результати наведені далі.

1.3. Аналіз складу розчинів молочної галузі

Молоко є одним з найбільш цінних серед харчових продуктів тваринного походження, оскільки у молоці присутні практично всі необхідні речовини для життєдіяльності людини. Це близько 250 різних компонентів, в тому числі 20 амінокислот, 25 основних жирних кислот, молочний цукор, 45 мінеральних речовин і мікроелементів, 25 вітамінів, значна кількість важливих для обміну речовин ферментів і гормонів, а також імунні тіла, пігменти, фосфатиди, лимонна кислота. Склад основних компонентів коров'ячого молока наведено в таблиці 1.1 [13, 14].

Молоко та його продукти добре і майже повністю засвоюються людським організмом. Молочний жир засвоюється на 93...96 %, молочні білки засвоюються на 96...98 %, а лактоза практично на 98 %.

Таблиця 1.1.

Склад основних компонентів коров'ячого молока [13-20]

№ п/п	Компонент	Приблизний (середній) вміст, г/л
1.	Вода	871,0
2.	Білки (загалом)	7,0
3.	Жири	40,0
4.	Казеїн (міцели)	26,0
5.	α -лактальбульмін	1,2
6.	β -лактоглобулін	3,2
7.	Сиворотковий альбумін	0,4
8.	Лактоза	46,0
9.	Мінеральні речовини	7,0
10.	Органічні кислоти	1,7
11.	Лактоферрин	0,1
12.	Трансферрин	0,1
13.	Імуноглобуліни	0,8
14.	Протезо-пептони	0,8

Білки молока та продуктів з молока біологічно повноцінні, вони містять незамінні амінокислоти, кількість яких значно вище у порівнянні з білками птиці, м'ясними білками та білками рослинного походження. Молочний жир містить жиророзчинні вітаміни А, Д, Е і

незамінні поліненасичені жирні кислоти (лінолева, ліноленова та арахідована). Лактоза або молочний цукор – вуглевод, який є джерелом енергії для біохімічних процесів в організмі людини. Лактоза сприяє утворенню корисної молочнокислої мікрофлори у шлунково-кишковому тракті, яка забезпечує вироблення молочної кислоти, яка, в свою чергу, здатна пригнічувати гнилісну мікрофлору. Окрім цього, лактоза сприяє кращому засвоєнню кальцію, фтору та магнію. У порівнянні з сахарозою, лактоза менш розчинна та практично у 5 разів менш солодка, як наслідок, майже не викликає подразнення шлунка. Враховуючи властивості лактози, у ХХІ столітті вона стала невід’ємним компонентом продуктів харчування та біологічних добавок для діабетиків, немовлят та спортсменів.

Також у молоці, окрім вже зазначених вітамінів, присутні також вітаміни: В₁, В₂, В₃, В₆, С, РР та Н.

Отже, молоко – один з унікальних цінних продуктів тваринного походження, і задачею молочної промисловості є максимально можливе збереження та використання усіх компонентів молока.

Молокопереробні підприємства виробляють значну кількість різноманітної продукції. Основними й найбільш розповсюдженими позиціями є [13, 14]: молоко на реалізацію; різноманітні сири; сметана; масло; кефір; вершки; йогурти; закваски; морозиво; дитяче харчування.

Виробництво вищезазначеної продукції передбачає ряд технологічних процесів різної складності, в результаті яких окрім цільової продукції також отримують цінні побічні продукти. Вони в основному утворюються під час виробництва кисломолочних продуктів. Для цього застосовують бактеріальні закваски, виготовлені на культурах відповідних видів мікрофлори. Для більшості типів заквасок застосовують природні компоненти: молочна кислота, етиловий спирт, вуглекислий газ. Під час молочнокислого бродіння лактоза зброджується з утворенням молочної кислоти, молоко скисає, а казеїн осаджується і утворює згусток.

Цінним побічним продуктом при виробництві сирів, казеїну та молочно-білкових концентратів є молочна сироватка. Її можна відносити до вторинних сировинних ресурсів молокопереробної галузі.

Важливі споживчі властивості сироватки зумовлені вмістом у ній таких компонентів, як: білки, вуглеводи, мінеральні речовини,

вітамінами, органічні кислоти, ферменти, різноманітні мікроелементи [15, 16]. Білкові компоненти представлені у сироватці лактоальбумінами (0,4...0,5 %), лактоглобулінами (0,06...0,08 %), і протеозо-пептонною фракцією (0,06...0,18 %). Вміст білкових компонентів у сироватці залежить від способу коагуляції білків [17,18]. Небілкові азотисті компоненти сироватки представлені переважно сечовиною $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (50 % від загального їх вмісту в молоці) і вільними амінокислотами (20 %). Небілкові азотисті сполуки майже повністю переходять з молока у сироватку. В молочній сироватці містяться всі незамінні амінокислоти (гістидин, ізолеуцін, леуцін, лізин, метіонін, фенілаланін, треонін, триптофан і валін). Вміст вільних амінокислот є різним залежно від виду сироватки. Сироватка з-під кисломолочного сиру містить в 3,5 рази більше цих амінокислот порівняно з підсирною сироваткою, а незамінних амінокислот майже в 7 разів більше. Ця відмінність пояснюється різним ступенем гідролізу білків при виробництві кисломолочного і сичужного сирів. Вміст вільних амінокислот в 4 рази, а незамінних амінокислот – в 10 разів вищий у сироватці з-під кисломолочного сиру порівняно з вихідним молоком [17, 19].

Вуглеводневий склад сироватки аналогічний вуглеводневому складу вихідного молока, а його вміст залежить від виду сироватки. В молочній сироватці є 0,05...0,45 % молочного жиру, в сепарованій сироватці залишається 0,05...0,10 % жиру[17,19].

Мінеральний склад сироватки та його походження досить різноманітні.

До сироватки переходять мінеральні елементи молока, а також солі, які вводять в молоко під час технологічного процесу.

Середній показник вмісту основних мінеральних елементів у сироватці такий [17, 19]:

- калій – 0,09...0,19 %,
- магній – 0,009...0,020 %,
- кальцій – 0,04...0,11 %,
- натрій – 0,03...0,05 %,
- фосфор – 0,04...0,10 %,
- хлор – 0,08...0,11 %.

Мінеральні речовини у сироватці перебувають у стані істинного і колоїдного розчинів. Зокрема, 78 % кальцію, 67 % фосфору і 80 % магнію сироватки знаходяться у вигляді неорганічних солей, решта – у складі органічних сполук.

За органолептичними показниками молочна сироватка повинна відповідати таким вимогам: однорідна рідина зеленуватого або жовтуватого кольору без механічних домішок, яка має чистий, злегка кислуватий смак без сторонніх присмаків і запахів (ДСТУ 2212:2003). Кислотність підсирної сироватки повинна бути не вище 20°Т, з-під кисломолочного сиру – 75°Т, казеїнової – 70°Т. Вміст сухих речовин – не нижче 5 %. Теоретичний вихід молочної сироватки залежно від виду продукту: сири натуральні – 75...80 %; знежирені і низькожирні – 60...65 %; бринза – 62...67 %; кисломолочний сир – 78...80 %; казеїн – 73...75 % [15, 20].

В процесі зберігання склад і властивості сироватки змінюються. Це обумовлюється розвитком молочнокислої мікрофлори, яка вноситься під час виробництва і мікрофлори повторного бактеріального забруднення. Температура сироватки після зберігання становить близько 30°С, яка є найбільш сприятливою для розвитку вищезазначеної мікрофлори. Лактоза піддається ферментативному гідролізу, внаслідок чого підвищується титрована кислотність, знижується *pH*, з'являється мутність, відбувається гідроліз білків, жиру, змінюється смак і запах, накопичуються небажані компоненти. При зберіганні без оброблення сироватки протягом 12 годин втрачається 25 % її енергетичної цінності [21].

Фізико-хімічні показники молочної сироватки: густина 1018...1027 кг/м³, *pH* 4,4...7,4, теплоємність 4,8 кДж/кг·К, мутність 0,15...0,25 см⁻¹. Енергетична цінність молочної сироватки – 230 ккал/кг [20].

У молочній промисловості на сьогодні існує декілька способів перероблення сироватки. Її можуть пастеризувати та реалізовувати, використовувати для виготовлення напоїв, додавати у інші молочні продукти, переробляти для отримання лактози та інших корисних компонентів, використовувати для відгодівлі сільськогосподарських тварин і т.д. Найбільш перспективним способом перероблення молочної сироватки є її розділення на станції нанофільтрації з метою подальшого вилучення з концентрату цінних компонентів, в першу чергу лактози та білків. Проте, тут постає проблема подальшого використання НФ пермеату. Ефективним способом його перероблення, може стати його оброблення на станції озонування і електродіалізу з метою отримання чистої води для технічних або технологічних потреб та отримання концентратів мінеральних солей.

З рисунку 1.1 видно, що 50 % сухих речовин у НФ пермеаті молочної сироватки складають органічні сполуки. З них близько 40 % становить лактоза і близько 10 % – молочна кислота. Інші 50 % розчинених компонентів – мінеральні речовини. Таке співвідношення суттєво ускладнює можливе використання таких концентратів, отриманих після зворотного осмосу. Перспективною може бути технологія виділення мінеральних солей електродіалізом і окреме їх використання, а органічні сполуки можуть бути окислені та розкладені на станції біологічного очищення стічних вод або озоном з наступною фільтрацією через шар активованого вугілля на етапі попередньої підготовки розчину перед зворотним осмосом та електродіалізом.

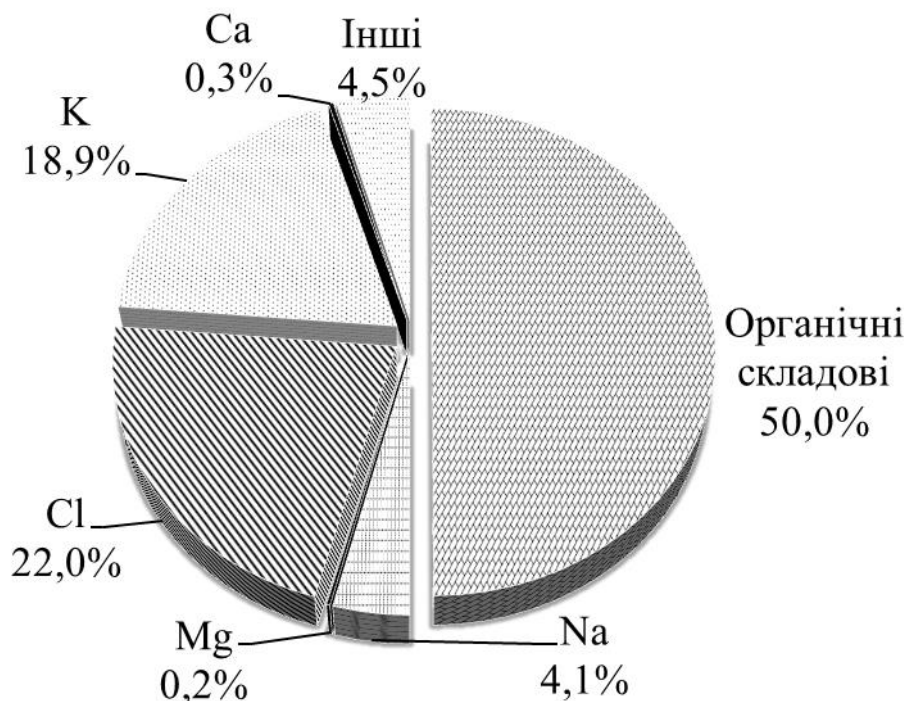


Рис. 1.2. Середній розподіл сухих речовин у нанофільтраційному пермеаті молочної сироватки [20-22].

З рисунку 1.3 видно, що мінеральні компоненти представлені переважно одновалентними іонами. Основні з них – це калій (K^+), хлор (Cl^-) та натрій (Na^+). Іони жорсткості (кальцій (Ca^{2+}) та магній (Mg^{2+})) присутні в незначній кількості, а саме 0,5 та 0,3 % до маси всіх мінеральних речовин відповідно.

Таким чином, концентрати цих мінералів можуть активно використовуватись для регенерації іонообмінних колонок, для виробництва кислот та лугів електродіалізом, для домінералізації питної

води тощо. Останній напрямок, на наш погляд, найбільш перспективний, адже на сьогодні майже всі виробники питної води використовують зворотний осмос. Очищена в такий спосіб вода практично не містить мінеральних речовин. Згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» вода, що містить менше 100 мг/дм³ мінеральних речовин, повинна бути штучно домінералізована. Для цього традиційно використовують сольові добавки хімічного походження, тому застосування мінеральних речовин, які отримані з продуктів біологічного походження, таких як молоко, можна вважати досить перспективним.

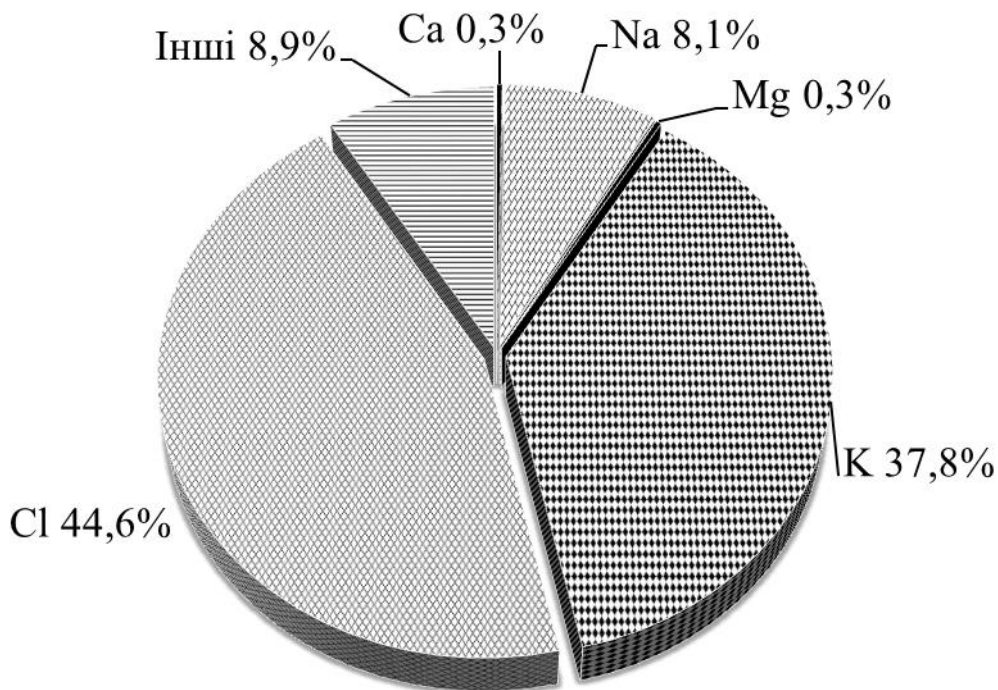


Рис. 1.3. Середній розподіл мінеральних речовин у нанофільтраційному пермеаті молочної сироватки [20-22].

Таблиця 1.2.

Середні значення концентрацій компонентів, що входять до складу нанофільтраційного пермеату молочної сироватки [20-22]

Тип іонів	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Лактоза
Концентрація, г/дм ³	0,010	0,162	0,756	0,889	0,006	1,1...2,0

В цілому, узагальнюючи результати, середні значення компонентного складу нанофільтраційного пермеату можна представити у вигляді таблиці 1.2.

Таким чином, перспективним напрямком досліджень є розроблення технології концентратів мінеральних речовин, отриманих з нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.

1.4. Перспективність використання озону у харчових технологіях

Для харчової промисловості розроблені одні з найбільш вимогливих стандартів безпечності, оскільки в подальшому її продукція вживається людиною. Тому, застосування озону має бути науково обґрунтованим і безпечним для кінцевого споживача. У 1997 році у США озон отримав класифікацію маркування GRAS (Generally Recognized as Safe – загалом визнаний безпечним), а у 2001 році FDA (Food and Drug Administration – Управління з санітарного нагляду за якістю харчових продуктів та медикаментів, США) офіційно схвалила засоби, що містять озон для використання у харчовій промисловості, а також для безпосереднього контакту з харчовими продуктами, включаючи рибу, м'ясо та птицю.

У 2004 році FDA було надано письмові рекомендації виробникам соку яблучного та сидру для використання озону задля зменшення патогенних мікроорганізмів (FDA2004).

Міждержавною радою по стандартизації, метрології та сертифікації (до якої входить Україна) протоколом від 15 листопада 2012 року № 42 був прийнятий міждержавний стандарт 31829-2012 «Обладнання озонаторне. Вимоги безпеки». Даний стандарт розповсюджується на широкий спектр озонаторного обладнання, включно і те, яке застосовується у харчовій промисловості. Цим стандартом визначено терміни та поняття озонаторного обладнання. Встановлені загальні вимоги безпеки та вимоги до освітлення, вентиляції, систем охолодження, електричного постачання та пожежної безпеки приміщень озонаторних та місць застосування озону.

Отже, незважаючи на те, що державними нормами України регламентується лише технічна сторона використання озонаторів, рекомендації органів контролю якості харчових продуктів США з використання озонування у харчовій промисловості при

безпосередньому контакті з продуктами дозволяють зробити висновок про можливість використання процесу озонування, як способу попереднього оброблення розчинів з підвищеним вмістом органічних сполук для їх розкладання, що сприятиме підвищенню рівня очищення розчину перед мембранним розділенням та інтенсифікувати цей процес.

1.5. Реагенти та технології регенерації полімерних мембран

Відмивання мембранних систем. Недоліком всіх мембранних установок є необхідність періодичного промивання хімічними реагентами поверхні мембран для відновлення їх початкових характеристик. У молочній промисловості забруднення мембран можна класифікувати наступним чином:

- білкові забруднення;
- забруднення мінеральними солями;
- лактоза та молочний жир.

Білкові забруднення, що, в першу чергу, пов'язані з блокуванням пор мембрани, як денатурованими, так і нативними білками, і не зв'язані з мембраною адсорбційними силами, частково змиваються турбулентним гідродинамічним потоком. В молочній сироватці також присутні залишки денатурованого казеїну (в науково-технічній літературі його прийнято називати казеїновим пилом), які, в порівнянні з нативними його частками, у декілька тисяч разів більші за своїми розмірами. Тому вони здатні осідати під дією гравітаційних сил і, як наслідок, закупорювати пори мембран. Сироваткові білки, маючи значно менші розміри, менш схильні до осідання, хоча і не позбавлені цих властивостей взагалі. Якщо адсорбційної взаємодії з поверхнею мембрани не відбувається, то таке забруднення можна змити турбулентним потоком води.

При високій концентрації білків у примембранному шарі можливе утворення білкових гелів, які міцно зв'язуються з поверхнею мембрани та значно зменшують потік пермеату. За таких умов час регенерації значно збільшується, що суттєво зменшує ефективність роботи мембранного обладнання. В цілому можна виділити наступні причини можливого припинення процесу мембранного розділення, внаслідок значного забруднення білковими сполуками:

1. Вирівнювання градієнта гідродинамічного тиску на мембрані та осмотичного тиску білкового розчину у примембранному шарі;
2. Дифузія білкових сполук в пори мембрани (в основному для ультрафільтрації);
3. Утворення на поверхні мембран гелю;
4. Критичне затухання дифузії молекул розчинника внаслідок фазового розшарування білкового розчину.

Проаналізуємо сказане. Оскільки осмотичний тиск зростає при збільшенні концентрації розчинених речовин, то очевидно, що причиною зниження питомої продуктивності має бути перший варіант. В цьому випадку повинна спостерігатись пропорційна залежність концентрації розчину, при якій потік пермеату дорівнює нулю, та прикладеного тиску. Однак, експериментальні результати показують, що така залежність відсутня, тому зростання осмотичного тиску не може бути головною причиною різкого зменшення питомої продуктивності мембран.

Внаслідок концентраційної поляризації макромолекули білку дифундують в пори мембрани (в переважній більшості це стосується ультрафільтрації). В першу чергу дифундують фракції з малою молекулярною масою, а на заключній стадії фрагменти макромолекул, розміри яких можуть перевищувати розмір пор. За таких умов утворення гелю в порах мембрани, що веде за собою затухання дифузії і повної зупинки процесу, малоймовірне.

Процес гелеутворення на основі білкових сполук може розглядатись, як звичайний процес кристалізації з миттєвою нуклеацією та наступним зростанням кристалів. При розділенні молочної сироватки, наприклад, ультрафільтрацією гелеутворення з повним припиненням процесу розділення настає при температурі 40-45 °C та концентрації білків у примембранному шарі 30 %.

Також вважається, що основною причиною забруднення мембран білковими сполуками є адсорбція [23]. Морфологія білкового забруднення значно залежить від рН та складу електроліту. На сьогодні, з технічної точки зору, відсутня можливість спостерігати за накопиченням забруднюючого шару, тому для пояснення цього механізму використовуються певні гіпотези. Згідно однієї з них [24] адсорбція білків на поверхні мембран відбувається внаслідок перекривання подвійних електричних шарів білку та поверхні мембрани і, відповідно, перерозподілу заряду в них, що супроводжується зневодненням взаємодіючих поверхонь за рахунок

підвищення їх іонної сили і майже необоротних структурних перетворень адсорбованих білків. Вони здатні адсорбуватись під дією різних за своєю природою сил, а саме: іонних, Ван-дер-Ваальсових, гідрофобних і т.п. сил, що залежить від їх хімічних та структурних властивостей [24, 25]. Проте, ступінь адсорбції залежить від локальної білкової концентрації [26]. Структурні зміни в білкових молекулах, що відбуваються внаслідок адсорбції, призводять до необоротного забруднення мембрани. Вважається, що збільшення гідрофільності поверхні мембран має зменшувати величину білкового забруднення [27].

Шар гелю, утворений на мембрані, хоч і є небажаним явищем, але його можна змити хімічними засобами під час регенерації. Проте, якщо компоненти гелю починають взаємодіяти між собою, утворюючи при цьому щільний, міцний перехресний шар на поверхні мембрани, то це значно ускладнює повне відновлення розділювальних характеристик мембрани. За таких умов необхідно використовувати сильно лужні та сильно кислі середовища при підвищеній температурі. Такі режими зменшують термін експлуатації мембран.

Мінеральні речовини. Відкладання осаду мінеральних речовин на поверхні нанофільтраційних мембран пов'язане, в першу чергу, з концентраційною поляризацією [28], коли у примембранному шарі концентрація розчинених речовин більша, ніж у основному потоці. В зв'язку з тим, що більша частина полівалентних іонів, до яких відноситься кальцій, фосфати і т.п. іони, затримуються мембраною, досить часто настає момент, коли розчин біля поверхні мембрани перенасичується зазначеними сполуками і починається кристалоутворення та подальший ріст кристалів. Прийнято вважати, що механізм зародження кристалів на поверхні мембрани відноситься до гетерогенної кристалізації, тобто утворення зародків нової фази відбувається на вже існуючих центрах кристалізації [29]. Перед початком процесу росту осаду на мембранах йде стадія утворення зародків нової фази, яка складається з утворення їх певного числа за час індукційного періоду. Автори роботи [30] вважають, що центри кристалізації на мембранах являють собою кристалічні утворення розміром від 30 до 50 мкм, які зразу ж починають розростатися у випадку перенасичення розчину біля поверхні мембран. Концентрацію біля мембранної поверхні можна визначити за відомою формулою [28]:

$$\frac{C_M - C_{II}}{C_P - C_{II}} = e^{\left[\frac{J}{\beta}\right]}, \quad (1.11)$$

де C_M , C_{II} , C_P – відповідно концентрація розчинених речовин біля поверхні мембрани, у пермеаті та вихідному розчині; J – питома продуктивність мембрани; β – коефіцієнт масовіддачі.

Швидкість росту кристалів на одиницю площі мембрани визначається, як:

$$\frac{dm}{dt} = K(C_M - C_S)^2, \quad (1.12)$$

де m – питома маса осаду (на одиниці площі мембрани); t – час; K – константа швидкості росту кристалів; C_M , C_S концентрація розчинених речовин біля поверхні мембрани і насиченому розчині відповідно.

Встановлено [31-34], що серед мінеральних речовин, які кристалізуються при розділенні молока та молочної сироватки, найбільше фосфатів кальцію. рН середовища впливає на кількість забруднення більше, ніж температура. Високі значення рН інтенсифікують процес відкладання осаду [32, 33, 35], при низьких значеннях температури (10 °С) та рН 5,5 спостерігається нижча продуктивність та більш міцний осад на мембранах [33].

Також застосовують ультразвук для очищення мембран [36], проте цей спосіб не знайшов широкого промислового застосування, що пов'язано із складністю організації процесу та недостатньою вивченістю впливу ультразвуку на тривалість експлуатації мембран.

Вартість очищення мембран складає 5-20 % від вартості процесу розділення [37]. Відмивання мембранного обладнання за допомогою ферментів не вигідно з економічної точки зору, внаслідок їх високої вартості. Активно використовуються миючі засоби, що включають в себе, окрім ферментів, поверхнево-активні речовини, комплексоутворювачі [38]. Їх введення дозволяє підвищити гідролізуючий та емульгуючий ефект за рахунок покращення змочуваності поверхні, що обробляється. Такі миючі засоби можна використовувати при відносно невеликих температурах (30-35 °С).

Модифікована натуральним воском поверхня PVDF мембрани дозволила знизити забруднення мембран сироватковими білками, що призвело до збільшення їх питомої продуктивності та затримувальної здатності. Воск тримався за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил [39].

Таким чином, необхідне проведення додаткових досліджень процесу регенерації нанофільтраційних мембран після розділення молочної сироватки.

1.6. Апаратурне оформлення баромембранних процесів

Мембранні установки, як правило, складаються з мембранних модулів, насосів, допоміжних ємностей, запірної арматури та контрольно-вимірювальних пристроїв. Про наявні конфігурації мембранних модулів та їх переваги і недоліки багато сказано в науково-технічній літературі, зокрема в [40]. Тому зупинимо свою увагу на принципових відмінностях установок періодичної та безперервної дії, а також багатостадійних (багатоконтурних) установок.

Принципова схема установки періодичної дії представлена на рис. 1.4. Розчин заливається у ємність 1, звідки насосом 2 прокачується крізь мембранний модуль. Процес припиняється, коли досягається заданий коефіцієнт концентрування. Концентрат зливається з системи за допомогою насоса 3. Далі процес повторюється. Однак, таку установку доводиться промивати після кожної або після двох-трьох партій продукту з метою унеможливлення розвитку небажаної мікрофлори.

Установки періодичної дії застосовуються лише на підприємствах, де за один раз обробляється партія продукту об'ємом, що не перевищує 20 м³. До переваг можна віднести простоту конструкції та експлуатації. Однак, вони мають значну кількість недоліків. По-перше, неефективно використовується електроенергія, адже насос 2 постійно створює робочий тиск, який скидається після виходу з мембранного модуля 4. По-друге, для процесів, де необхідно забезпечити високу лінійну швидкість розчину, необхідно застосовувати насос великої потужності, адже він повинен забезпечити робочий тиск та необхідну швидкість циркуляції. В таких установках мембрани працюють за нестационарних умов і продуктивність в процесі концентрування постійно знижується.

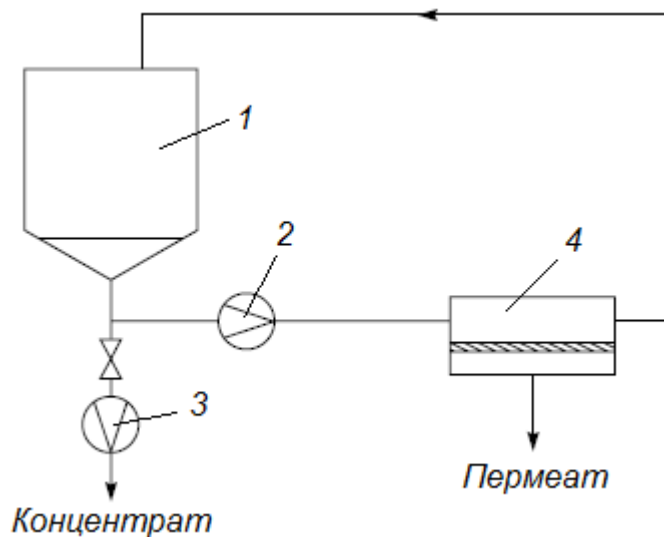


Рис. 1.4. Баромембранна установка періодичної дії.

1 - ємність; 2 - робочий насос; 3 - насос для зливання концентрату; 4 - мембранний модуль.

На рис. 1.5. представлені схеми установок безперервної дії. Вони можуть мати від одного до семи циркуляційних контурів. Їх принцип дії наступний. Насос високого тиску 1 створює робочий тиск і підводить таку кількість вихідного розчину, який дорівнює сумі пермеату та концентрату, що відводиться з установки. Необхідну швидкість циркуляції, що перевищує вхідний потік в 5-10 раз, забезпечують циркуляційні насоси 2, які створюють необхідну швидкість прокачування рідини крізь мембранні модулі 3 та компенсують втрати напору, що виникають за рахунок місцевих опорів.

Вони більш економні в порівнянні з установками періодичної дії за рахунок того, що робочий тиск створюється лише один раз на вході, а не постійно. Чим більше контурів, тим середня питома продуктивність мембран вища, адже концентрація розчину на контурах буде меншою. Перевагою багатоконтурних установок перед одноконтурною є те, що лише останній контур розділяє висококонцентрований продукт, відповідно менша площа мембран працює в несприятливих умовах. До того ж, є можливість встановити спеціальні насоси, якщо відбувається суттєва зміна в'язкості, або модулі з більшою висотою напірних каналів. В одноконтурних установках підтримується досить висока концентрація, що потребує більшу питому площу мембран. Наприклад, для двоконтурної потрібно лише 60 % площі мембран, а для триконтурної всього 40 % в порівнянні з одноконтурною [40, 41].

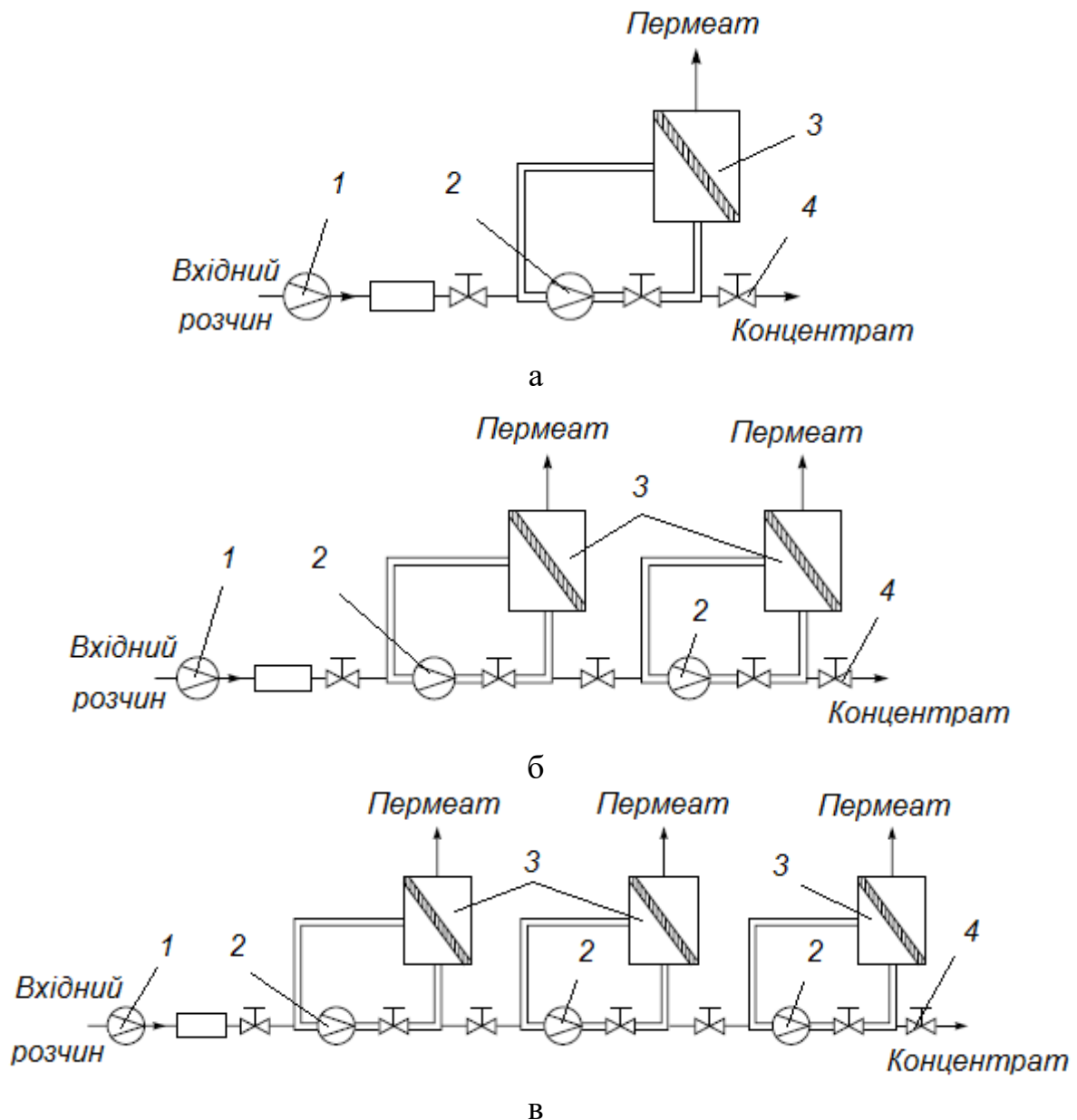


Рис. 1.5. Одно (а), дво- (б) та тристадійна (триконтурна) (в) баромембранна установка безперервної дії з циркуляційними контурами [40].

1 - насос високого тиску; 2 - циркуляційні насоси; 3 - мембранні модулі; 4 - запірні арматури.

Доведено [40, 41], що раціонально встановлювати на кожному контурі однакову площу мембран. Це зменшує складності з проектуванням та експлуатацією установки. До того ж економічний ефект від встановлення контурів з різною площею мембран знаходиться лише в межах 1-2 % [40].

Для розрахунку необхідної площі мембран, потрібні експериментальні дані по розділенню відповідних розчинів на попередньо підібраних зразках мембран. Тому проведення наукових досліджень має важливе практичне значення для мембранної науки і техніки.

1.7. Структура полімерних іонообмінних матеріалів

Іонообмінні полімери, які включають іонообмінні смоли та мембрани, широко використовуються у харчових технологіях для електродіалізу та іонного обміну. Сфера їх застосування охоплює водопідготовку для потреб харчової індустрії, зокрема пом'якшення води для нагрівальних приладів та теплообмінників, демінералізацію молочної сироватки та знежиреного молока [42], корекцію рН соків [43-45], осадження соєвого білку [45], вилучення білків з молочної сироватки [46] тощо. Функціональні властивості іонообмінних полімерних матеріалів, які надають можливість їх практичного використання для потреб харчової промисловості, визначаються особливостями їх структури.

На початку 80-х років минулого століття Хсу та Гірке на підставі даних, отриманих методом малокутового розсіювання рентгенівських променів, довели, що полімер та вода у набряклих іонообмінних полімерах – гомогенних полімерних мембран типу Nafion на основі фторвуглецевого полімеру – являють собою окремі фази [47]. Такі мембрани використовували для електродіалізу молочної сироватки [48] або модельних розчинів, мінеральний склад яких відповідає молоку [49] (в останньому випадку досліджували утворення осаду на мембранах). Запропоновано кластерно-каналну модель гідратованих іонообмінних полімерів. Незважаючи на критику та альтернативні точки зору [50], уявлення Хсу та Гірке є наразі найбільш прийнятими для інтерпретації функціональних властивостей іонітів та іонообмінних мембран. Цей підхід було застосовано також і до іонообмінних смол та гетерогенних мембран для інтерпретації порометричних даних [51, 52].

Згідно з моделлю Хсу-Гірке, структурні утворення у гідратованих іонообмінних полімерах можна розділити на 2 типи: гелеві ділянки та міжгелеві проміжки, де розташовані гідрофобні вуглеводневі ланцюги (рис. 1.6). Гелеві ділянки утворені кластерами, які формуються за рахунок диполь-дипольної взаємодії

функціональних груп. Поперечний діаметр кластерів становить 10-20 нм. Кластери поєднані між собою нанорозмірними каналами. Кластери та канали відносяться до гідрофільних пор. Саме у цих порах відбувається перенесення іонів. Гідрофобні ділянки полімерних ланцюгів формують пори, які відносяться до міжгелевих проміжків. Їх розмір є більшим у порівнянні з кластерами. Окрім того, пориста структура іонообмінних полімерів включає дефекти структури мікронних розмірів. Гетерогенні мембрани містять також великі пори між іонітом та зв'язуючим. При набряканні такі великі пори екрануються іонітом, що забезпечує проникність мембран до іонів тільки одного знаку заряду.

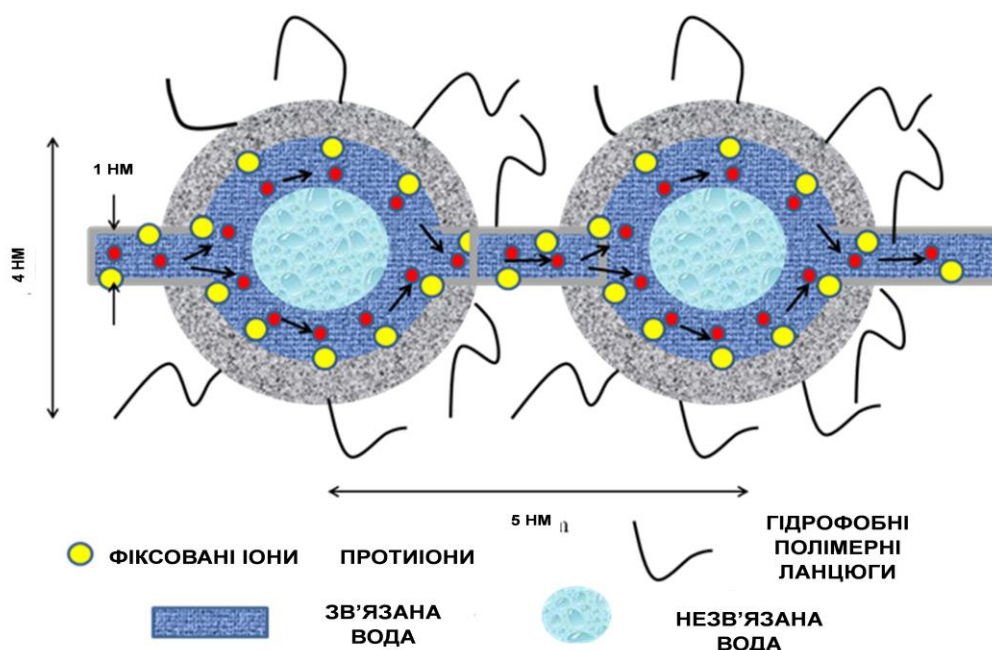


Рис. 1.6. Кластерно-канална модель іонообмінних матеріалів (адаптовано з [53]).

Всі вказані пори, або принайми гідрофільні, ідентифікуються порометричними методами, які передбачають гідратацію полімерів (диференціальна скандувальна калориметрія, ізотермічна адсорбція-десорбція розчинників, ізопієстичний метод, еталонна контактна порометрія) [54]. Як приклад, на рис. 1.7 наведено типовий диференційний розподіл пор за радіусами для гетерогенної мембрани. У пористій структурі домінують гідрофільні пори (кластери та канали). Проте відомі іонообмінні матеріали, для яких є характерним великий об'єм дефектів структури (макропористі іонообмінні смоли).

У харчовій промисловості такі смоли використовують для адсорбції білків.

Великі пори мембран можуть бути візуалізовані за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Дефекти структури мають вигляд щупальців краба (рис. 1.8а). На SEM зображенні помітні також пори між іонообмінним полімером та зв'язуючим: іоніт вкриває волокна інертного наповнювача (рис. 1.8б).

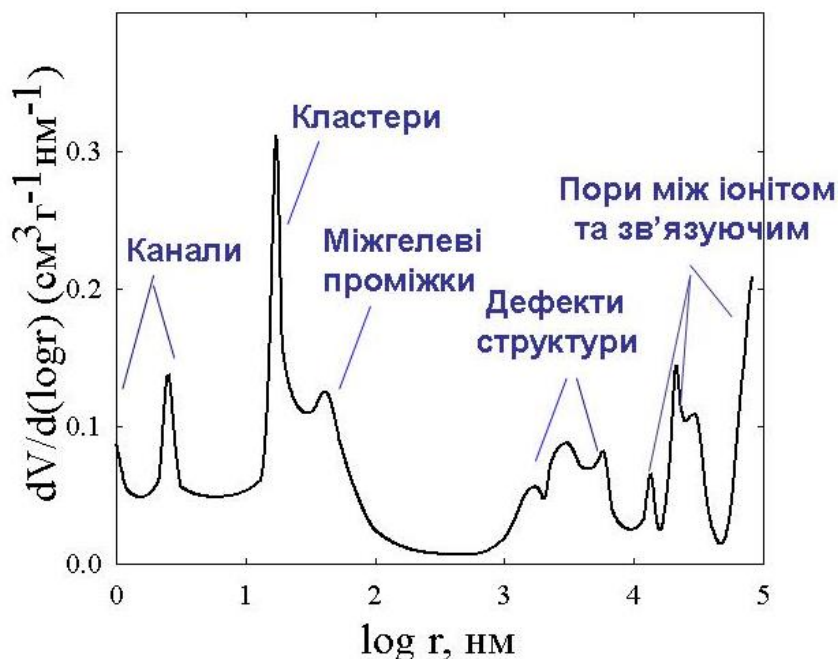


Рис. 1.7. Типова диференційна порограма для гетерогенної мембрани. Наведено дані для матеріалу МК-40 (адаптовано з [55]).

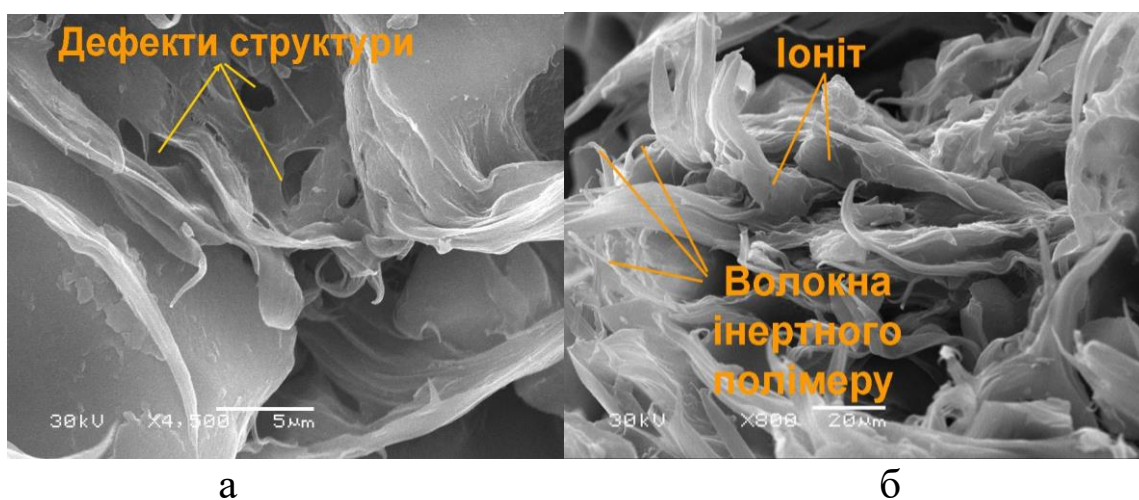


Рис. 1.8. Типові SEM зображення гетерогенної мембрани. На фотографіях видно дефекти структури (а) та пори між іонітом та зв'язуючим (б). Адаптовано з [55].

Гідрофільні пори (кластери та канали), а також гідрофобні міжгелеві проміжки формуються лише при набуханні іонообмінних полімерів, тому їх візуалізація методами електронної мікроскопії є неможливою (вода випаровується під дією електронного пучка).

Широкий діапазон пор, наявних у полімерних іонітах та мембранах, зумовлює велике різноманіття неорганічних частинок, які осаджуються у таких порах при модифікуванні.

1.8. Морфологія неорганічних частинок, інкорпорованих до іонообмінних полімерів

Враховуючи специфіку розчинів біогенного походження, які використовуються у харчовій індустрії, важливим є запобігання адсорбції органічних речовин іонітами і мембранами. Органічні сполуки адсорбуються на гідрофобних ділянках полімерів, вони акумулюються у міжгелевих проміжках та більших гідрофобних порах. Тому важливою задачею є попередження забруднення мембран. Поширеним способом такого превентивного заходу, який застосовується у випадку матеріалів для баромембранного розділення, є введення до полімерної основи частинок неорганічних іонітів: гідратованих оксидів силіцію [56, 57], цирконію [58-60], феруму [61], титану [62], а також гідрофосфату цирконію [59, 60, 63]. Частинки неорганічного наповнювача гідрофілізують гідрофобні пори мембран, попереджаючи їх забруднення [56-63]. Такий прийом виявився ефективним у випадку мембран, які використовували для фільтрації післяспиртової барди [59, 60, 63]. Проведено математичний аналіз даних, отриманих при видаленні рослинних білків з цієї рідини, мембрани досліджено методом СЕМ. Встановлено, що забруднюється лише їх зовнішня поверхня, а акумулювання забруднень у порах не відбувається.

Прийом, який полягає у модифікуванні полімерів неорганічними іонітами, застосовували також і для іонообмінних смол та мембран [55, 64-69]. Запропоновано теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір частинок, інкорпорованих до аніонообмінного [67] або катіонообмінного [68] полімерів. В залежності від розміру, частинки можуть розташовуватися у гідрофільних або гідрофобних порах. Факторами, які визначають розмір частинок, що осаджуються у порах полімерної основи, є молярний об'єм сполуки модифікатора, її розчинність, обмінна

ємність полімеру, температура, поверхневий натяг розчинника, концентрація та об'єм розчинів реагентів [67, 68].

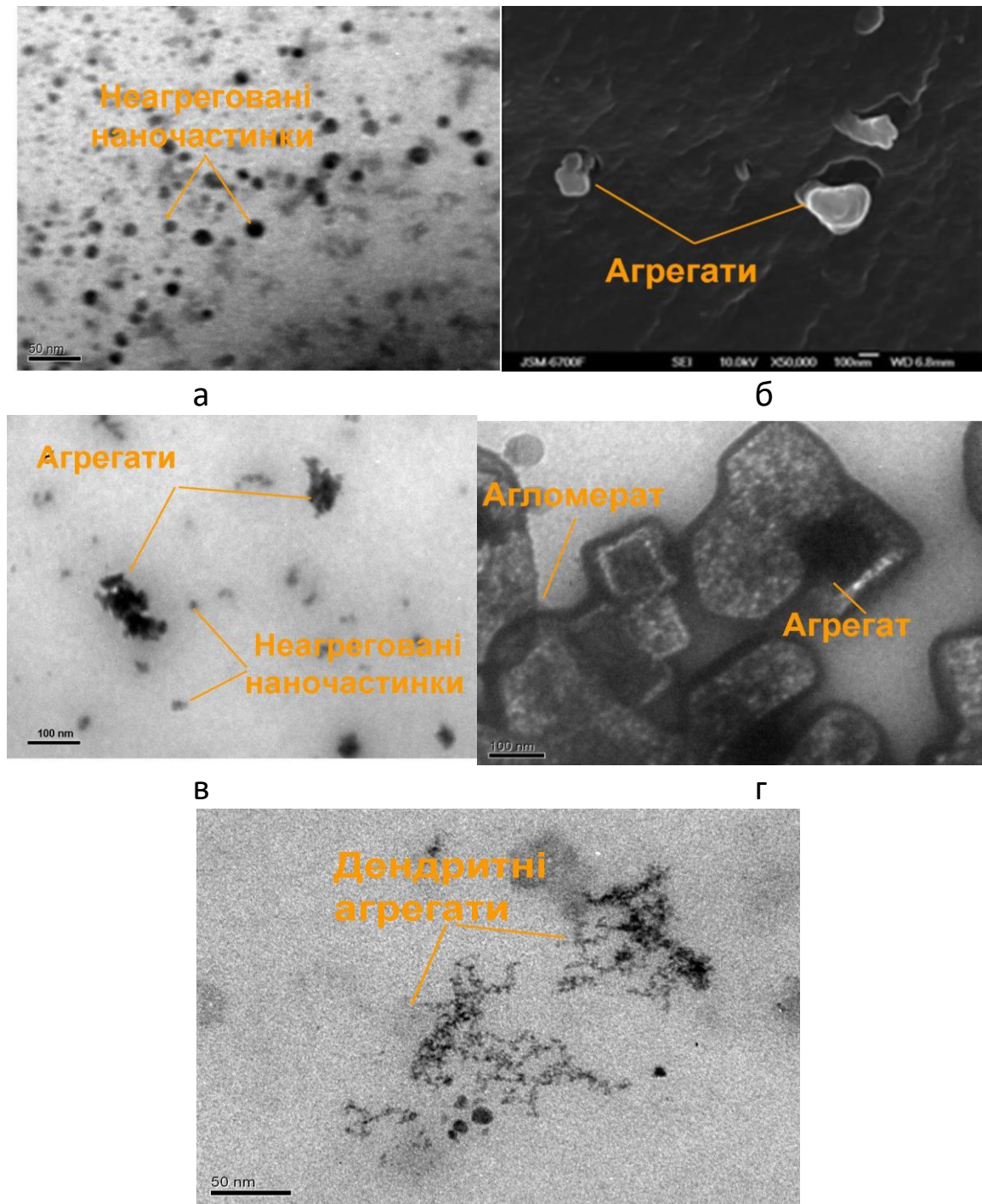


Рис. 1.9. Мікрофотографії гідрофосфату цирконію (а-д) та гідратованого діоксиду стануму (IV) в катіонообмінних полімерах: неагреговані наночастинки (а), їх агрегати (б), неагреговані наночастинки та агрегати (в), агрегати та агломерати (г), дендритні агрегати (д) в катіонообмінних полімерах, Адаптовано з [65](а), [64] (б), [65] (в), [66] (г), [69] (д).

В залежності від умов осадження, отримано нанорозмірні неагреговані частинки, стабілізовані стінками пор полімеру, або їх агрегати, розмір яких становить 100-300 нм, а форма є близькою до сферичної (рис. 1.9а, б). Одержано також мембрани [55, 64] та іоніти [65], які містять ці частинки одночасно (рис. 1.9в).

Крім того, композиційні іоніти можуть включати й агломеровані частинки мікронних розмірів [65], а також одночасно агрегати і агломерати (рис. 1.9г) [66]. Отримано також іоніти, що містять дендритні агрегати наночастинок [69] (рис. 1.9д).

Неагреговані наночастинки розташовані у гідрофільних порах, агрегати – у міжгелевих проміжках, а агломерати – у порах мікронних розмірів.

Встановлено, що неагреговані наночастинки та дендритні агрегати підвищують електропровідність іонообмінних матеріалів за рахунок введення додаткових носіїв заряду до полімеру. Агрегати у гідрофобних порах являють собою фільтри, які унеможливають потрапляння до мембран коіонів, що сприяє підвищенню селективності мембран до іонів того або іншого знаку заряду. Ці фактори позитивно впливають на ефективність електродіалізу рідин, які використовуються у харчовій промисловості. Навпаки, агломерати підвищують електроосмотичну проникність мембран. Іншими словами, рідина, яка знесолюється, потраплятиме до відділень концентрування при перебігу електродіалізу. Зважаючи на це, методи модифікування іонообмінних полімерів мають унеможливити формування таких великих утворень.

1.9. Перспективні адсорбенти для харчової промисловості – композити, які містять окислений графен

Оксид графену (графен оксид, ОГ) – новітній вуглецевий матеріал. Він складається з графітових наночастинок, товщина яких становить один атом (0.34 нм) [70, 71]. Лусочки ОГ, діаметр яких становить кілька нанометрів, містять як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. Гідрофільність забезпечують карбоксильні, фенольні та епоксигрупи, а гідрофобність – бензольні кільця, які не містять замісників (рис. 1.10). Групи –COOH та частина груп –OH розташовані по периметру наночастинок. Інша частина фенольних

груп, а також епоксигрупи локалізовані вище або нижче площини наночастинок.

Подібно до відновленого графену, ОГ знаходиться в центрі уваги, оскільки матеріали цього типу мають унікальні фізико-хімічні властивості. Серед цих властивостей слід відзначити високу питому поверхню: теоретично розраховане значення для повністю відшарованих та ізольованих графенових лусочок становить $\approx 2600 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [72], а експериментальні значення, отримані методом еталонної контактної порометрії – 2000-2400 $\text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [73, 74].

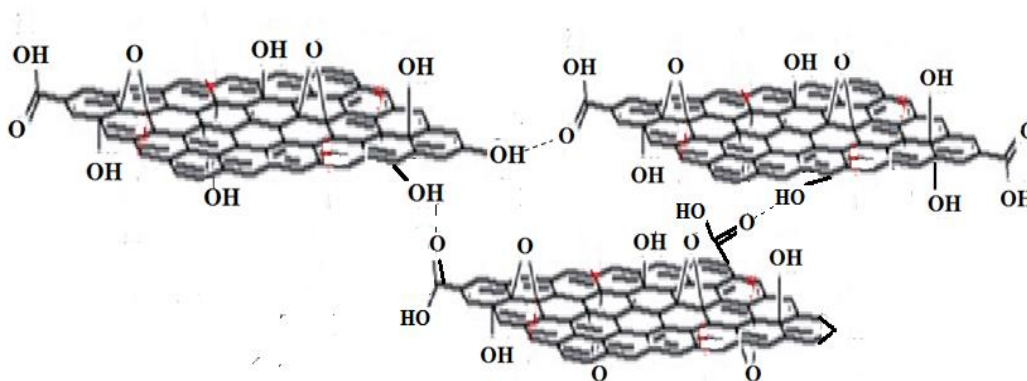


Рис. 1.10. Схематичне зображення графену.

Інші визначні властивості ОГ – відмінна механічна міцність, дисперсність у воді, висока катіонообмінна ємність (за рахунок груп $-\text{COOH}$), здатність до структурної трансформації. Остання властивість дає можливість адсорбційної взаємодії ОГ з різними матеріалами, такими, наприклад, як оксид заліза [75], каолін [76], гетит [77]. Вказані речовини, як і ОГ, виявляють адсорбційну спроможність відносно неорганічних іонів. Взаємодія ОГ з неорганічною поверхнею надає додаткові можливості для розроблення композитів, що містять вуглецеві матеріали. На відміну від високодисперсного ОГ, композити можуть бути отримані у вигляді великих гранул, що можуть бути використані для заповнення іонообмінних колон.

Як показано у [74] на прикладі композиту на основі гідратованого діоксиду цирконію, лусочки ОГ вкривають частинки цього неорганічного іоніту (рис. 1.11). Проте композит містить і агломеровані наночастинок ОГ, а також частинки оксиду цирконію, поверхня яких вільна від ОГ. Оскільки вуглецеве покриття послаблює взаємодію між частинками основи, необхідно регулювати кількість

графену у композиті для запобігання погіршення механічної міцності гранул.

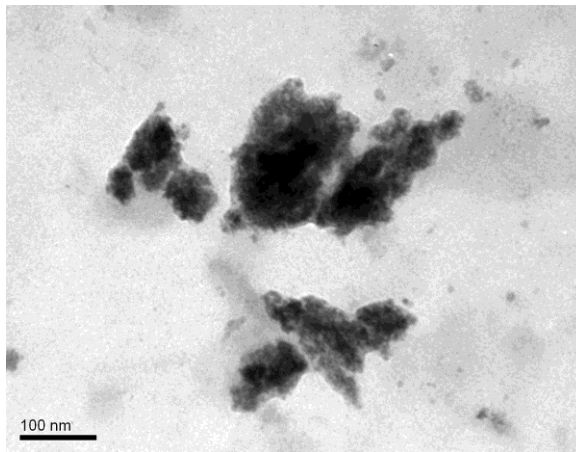


Рис. 1.11. Мікрофотографія композиту гідратований діоксид цирконію - оксид графену.

Такі композити можуть бути використані, наприклад, для демінералізації сировини харчової промисловості, адже введення графену підвищує катіонообмінну ємність неорганічної основи [74]. Більш того, гідратовані оксиди багатовалентних металів є практично єдиними неорганічними матеріалами, які виявляють як катіонообмінну, так і аніонообмінну спроможність. Тому вилучення іонів не супроводжується різкою зміною рН. Завдяки цьому композити на основі оксидів металів є привабливими для іонообмінної обробки рідин, які містять білки, адже значна зміна кислотності може призводити до їх коагуляції, або навіть денатурації. Крім того, графенвмісні композити можуть бути використані для видалення з біологічних рідин токсичних іонів (у [74] встановлено підвищену селективність до іонів Pb^{2+}), антибіотиків [78], лактози [74] тощо.

1.10. Морфологічні особливості неорганічних іонообмінних мембран

Для перероблення невеликої кількості харчових відходів та харчової сировини вельми перспективними є композиційні неорганічні іонообмінні мембрани. Переваги таких мембран – стійкість до забруднень органічними речовинами [48], ця властивість є характерною також і для керамічних матеріалів, що призначені для баромембранного розділення [79, 80]. Неорганічні мембрани використовували для знесолення молочної сироватки [48],

пастеризації молока [79, 80], зокрема козячого [80], а також для очищення стічних вод скотобоєнь [80].

Керамічні мембрани, отримані за традиційною технологією спікання, містять великі пори мікронних розмірів (рис. 1.12). Такі матеріали не можуть вибірково пропускати іони того або іншого знаку заряду. Зважаючи на це, запропоновано метод надання керамічним мембранам іонообмінних властивостей який полягає у формуванні їх пористої структури на нано- та мікрорівнях за рахунок утворення у порах активного шару – ксерогелю гідратованого діоксиду цирконію [81] (рис. 1.13а).

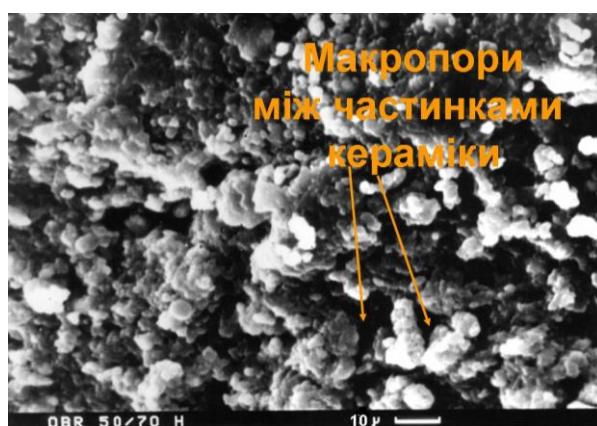


Рис. 1.12. СЕМ-зображення поперечного зрізу керамічної основи (адаптовано з [81]).

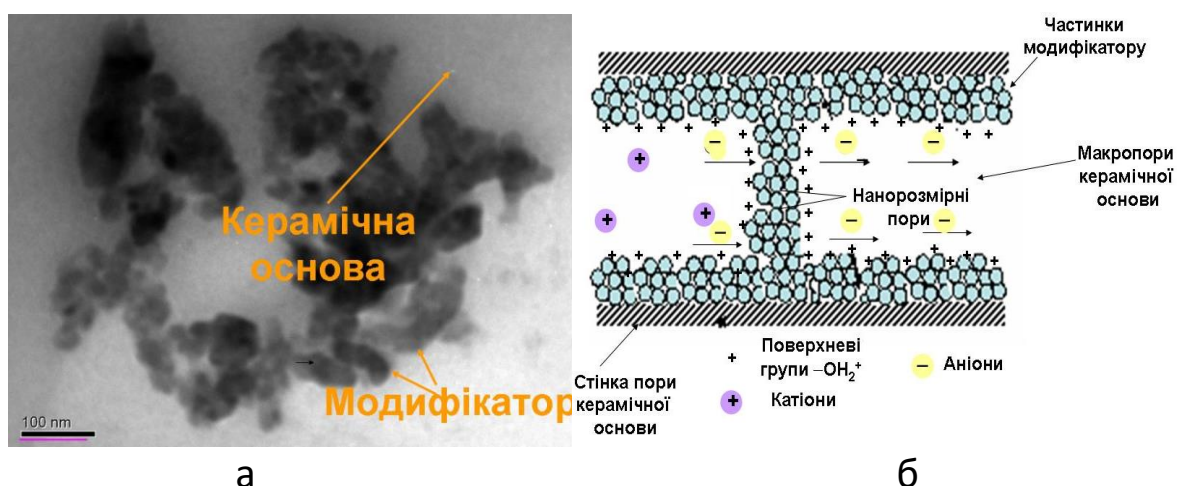


Рис. 1.13. Мікрофотографія порошку композиційної керамічної мембрани (а) та схематичне зображення її пори (б). Тут керамічна основа (сіра пляма) замаскована оцтовою кислотою. Адаптовано з [82].

Неорганічний іоніт формує так звану вторинну пористість у кераміці (рис. 1.13б). Пори між первинними частинками цього неорганічного іоніту – нанорозмірні. Модифікатор блокує пори керамічної основи. Таким чином, структура композитів являє собою чергування нанопор та порожнин мікронних розмірів.

Фактори, які обумовлюють здатність мембран пропускати іони того або іншого знаку заряду, – розмірний, який визначається діаметром пор модифікатору, та зарядовий, який обумовлений наявністю на поверхні гідратованого діоксиду цирконію іонообмінних груп –ОН. Цей неорганічний іоніт має амфотерні властивості: у кислому середовищі він сорбує аніони, а у лужному – катіони. Отже, якщо принаймні одна сторона композиційної мембрани знаходиться у контакті із кислим розчином, групи –ОН знаходяться у протонованому стані ($-\text{OH}_2^+$). Відповідно, поверхня модифікатору заряджена позитивно і мембрана спроможна пропускати переважно аніони. У лужному середовищі гідроксильні групи дисоціюють за кислотним механізмом, утворюючи $-\text{O}^-$. При цьому поверхня неорганічного іоніту заряджена позитивно – мембрана набуває катіонообмінних властивостей.

Рідини, які являють собою харчову сировину або харчові відходи, містять органічні кислоти. Таким чином, композиційні мембрани будуть виявляти аніонообмінну здатність.

Список використаних джерел

1. Технологія продукції харчових виробництв / [Ф. В. Перцевий, М. Б. Колеснікова, Н. В. Камсуліна та ін.]. – Харків: ХДУХТ, 2006.

2. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges / G. Brans, C. Schroën, R. van der Sman, R. Boom. // Journal of Membrane Science. – 2005. – №243. – P. 263–272.

3. Брик Т. М. Енциклопедія мембран / Т. М. Брик. – Київ: Києво-Могилянська академія, 2005. – (Т1).

4. Брик Т. М. Енциклопедія мембран / Т. М. Брик. – Київ: Києво-Могилянська академія, 2005. – (Т2).

5. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – Москва: Мир, 1999.

6. Koros W. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations) / W. Koros, Y. Ma, T. Shimidzu. // *Pure and Applied Chemistry*. – №68. – P. 1479–1489.
7. Технический справочник по обработке воды / L.Andriamirado, D. Asensi, S. Baig, S. Degremont. – Санкт-Петербург: Новый журнал, 2007. - (Т1).
8. Технический справочник по обработке воды / L.Andriamirado, D. Asensi, S. Baig, S. Degremont. – Санкт-Петербург: Новый журнал, 2007. - (Т2).
9. 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. – №67. – P. 325–332.
10. Брык М. Т. Мембранная технология в пищевой промышленности / М. Т. Брык, В. Н. Голубев, А. П. Чагаровский. – Киев: Урожай, 1991.
11. Мирончук В. Г. Мембранні процеси в технологіях комплексної переробки молочної сироватки: монографія / В. Г. Мирончук, Ю. Г. Змієвський. – Київ: НУХТ, 2013.
12. Bidhendi G. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry / G. Bidhendi, T. Nasrabadi. // *Pakistan Journal of Biological Science*. – 2006. – №9. – P. 991–994.
13. Власенко В. Ж. Технологія виробництва і переробки молока та молочних продуктів / В. Ж. Власенко, М. І. Власенко, П. П. Бігун. – Вінниця: ГІПАШС, 2000.
14. Степанова Л. І. Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры / Л. І. Степанова. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2004.
15. Храмцов А. Г. Продукты из обезжиренного молока, пахты и молочной сыворотки / А. Г. Храмцов, Э. Ф. Кравченко, К. С. Петровский. – Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1982.
16. Храмцов А. Г. Рациональная переработка и использование молочного белково-углеводного сырья / А. Г. Храмцов, П. Г. Нестеренко. – Москва: Молочная промышленность, 1998.
17. Храмцов А. Г. Справочник мастера по промышленной переработке молочной сыворотки / А. Г. Храмцов, С. В. Василисин. – Москва: Лёгкая и пищевая промышленность, 1983
18. Храмцов А. Г. Справочник технолога молочного производства. Технологии и рецептуры. Продукты из обезжиренного

молока, пахты и молочной сыворотки / А. Г. Храмцов, С. В. Васи́лин. – Санкт-Петербург: ГИОРД, 2004. – (Т5)

19. Юкало А. В. Білки казеїнового комплексу молока корови (*Bos taurus*) як попередники біологічно активних пептидів / А. В. Юкало, Л. А. Сторож, В. Г. Юкало. // Біотехнологія. – 2012. – №4. – С. 21–33.

20. Храмцов А. Г. Технология продуктов из молочной сыворотки: учебное пособие / А. Г. Храмцов, П. Г. Нестеренко. – Москва: ДеЛи принт, 2004.

21. Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. // СанПиН 2.3.2.1293-03.

22. Домарецький В. А. Технологія харчових продуктів / В. А. Домарецький, М. В. Остапчук, А. І. Українець. – Київ: НУХТ, 2003.

23. Cho C. Transmembrane pressure profiles during constant flux microfiltration of bovine serum albumin / C. Cho, A. Zydney. // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – №232. – P. 389–399.

24. Jones K. L. Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline / K. L. Jones, C. R. O'Melia. // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – №193. – P. 163–173.

25. Robertson V. C. Protein adsorption in asymmetric ultrafiltration membranes with highly constricted pores / V. C. Robertson, A. L. Zydney. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1990. – №134. – P. 563–575.

26. Bowen W.R. Properties of microfiltration membranes: Flux loss during constant pressure permeation of bovine serum albumin / W.R. Bowen, Q. Gan // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1991. – V. 38. – P. 688–696.

27. Tracey E.M. Protein fouling of track-etched polycarbonate microfiltration membranes / E.M. Tracey, R.H. Davis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1994. – V. 167. – P. 104–116.

28. Свитцов А. А. Введение в мембранные технологии / А. А. Свитцов. – М.: ДеЛи-принт, 2007. – 280 с.

29. Первов А. Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация / А. Г. Первов. – Москва: Издательство ассоциации строительных вузов, 2009. – 232 с.

30. Borden J. Analysis of RO flux decline due to membranes surface blockage / J. Borden, J. Giiron, D. Hansson. // *Desalination*. – 1987. – №66. – P. 257–269.
31. van Boxtel A.J.B. Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey / A.J.B. van Boxtel, Z.E.H. Otten, H.J.L.J. van der Linden // *Journal of Membrane Science*. – 1991. – V. 58. – P. 89–111.
32. Fouling behaviour during the nanofiltration of dairy ultrafiltration permeate / [G. Rice, S. Kentish, A. O'Connor et al.]. // *Desalination*. – 2006. – V. 199. – P. 239–241.
33. Fouling of NF membranes by dairy ultrafiltration permeates / [G. Rice, A. Barber, A. O'Connor et al.]// *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V.330. – P.117-126.
34. Fouling behavior of dairy wastewater treatment by nanofiltration under shear-enhanced extreme hydraulic conditions / [J. Luo, L.H. Ding, Y. Wan et al.]. // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – V. 88. – P. 79–86.
35. Rejection of dairy salts by a nanofiltration membrane / [G. Rice, A.R. Barber, A.J. O'Connor et al.]. // *Separation and Purification Technology*. – 2011. – V. 79. – P. 92–102.
36. Application of membrane technology for water treatment: Ultrasound-associated cleaning of fouled microfiltration membranes / [R. Chen, X. Wang, Y. Zhang, X. Fu] // *Chinese Journal of Geochemistry*. – 2006. – V. 25.
37. Madaeni S. S. Chemical Cleaning of Ultrafiltration Membranes Fouled by Whey / S. S. Madaeni, S. Sharifnia // *Iranian Polymer Journal*. – 2000. – V. 9. –P.143-151.
38. Кузин Ж. И. Современное состояние санитарной обработки ультрафильтрационных мембран / Ж. И. Кузин, Н. В. Павлова. // *АгроНИИТЭИММП*. – 1988. – С. 24.
39. Madaeni S. S. A novel method for preparation of low-fouling membranes: Surface coating by extracted wax from leafy cabbage / S. S. Madaeni, N. Ghaemi, M. Falsafi. // *Desalination*. – 2011. – №283. – P. 148–155.
40. Baker R. *Membrane Technology and Applications* /R. Baker, 2004. – 538 p.
41. Cheryan M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook* / Munir Cheryan., 1998. – 517 p.

42. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes / Strathmann. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 348 p.
43. Deacidification of passion fruit juice by electrodialysis with bipolar membrane after different pretreatments / [E. Vera, J. Sandeaux, F. Persin et al.]. // *Journal of Food Engineering* – 2009. – №90. – P. 67–73.
44. Modeling of clarified tropical fruit juice deacidification by electrodialysis / [E. Vera, J. Sandeaux, F. Persin et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – P. 472–483.
45. Bazinet L. Bipolar-membrane electrodialysis: Applications of electrodialysis in the food industry / L. Bazinet, F. Lamarchey, D. Ippersiel. // *Trends in Food Science & Technology*. – 1998. – №9. – P. 107–113.
46. Pilot-scale purification of α -lactalbumin from enriched whey protein concentrate by anion-exchange chromatography and ultrafiltration / X. L. Geng, A. Tolkach, J. Otte, R. Ipsen. // *Dairy Science Technology*. – 2015. – №95. – P. 353–368.
47. Gierke T. D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes / T. D. Gierke. // *Journal of Membrane Science*. – 1983. – №13. – P. 307–326.
48. Composite inorganic anion exchange membrane for electro-dialytic desalination of milky whey / [Y. Dzyazko, L. Rozhdestveskaya, Y. Zmievskii et al.]. // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – P. 250–259.
49. Mitigation of membrane scaling in electrodialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application / [M. A. Andreeva, V. V. Gil, N. D. Pismenskaya et al.]. // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – P. 129–140.
50. Mauritz K. A. State of Understanding of Nafion / K. A. Mauritz, R. B. Moore. // *Chemical Reviews*. – 2004. – №104. – P. 4535–4585.
51. Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method / [N. A. Kononenko, N. P. Berezina, Y. M. Vol'fkovich et al.]. // *Journal of Applied Chemistry of the USSR*. – 1985. – №58. – P. 2029–2033.
52. Berezina N. P. Hydrophilic properties of heterogeneous ion-exchange membranes / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, Y. M. Vol'fkovich. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 1994. – №30. – P. 329–335.

53. Коломієць Е. О. Електропровідні та сорбційні властивості композитів на основі іонообмінних полімерів / Е. О. Коломієць, Ю. С. Дзязько, Т. В. Мальцева. // Український хімічний журнал. – 2019. – С. 81–97.
54. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique / [N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grade et al.]. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – №246. – P. 196–216.
55. Heterogeneous membranes modified with nanoparticles of inorganic ion-exchangers for whey demineralization / [Y. Dzyazko, L. Rozhdestveskaya, Y. Zmievskii et al.]. // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – P. 3864–3873
56. Preparation and characterization of PES-SiO₂ organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pre-treatment / J. Chen, H. Ruan, L. Wu, C. Gao. // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – №168. – P. 1272–1278.
57. Development of a hydrophilic PES ultrafiltration membrane containing SiO₂-N-Halamine nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties / X. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, H. Zhang. // *Desalination*. – 2013. – №326. – P. 69–76.
58. Preparation and characterization of ZrO₂/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO₂ nanoparticles / [R. Pang, X. Li, J. Li et al.]. // *Desalination*. – 2014. – №332. – P. 60–66.
59. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery / [V. G. Myronchuk, Y. S. Dzyazko, Y. G. Zmievskii et al.]. // *Acta Periodica Technologica*. – 2016. – №47. – P. 153–165.
60. Organic-Inorganic Materials for Baromembrane Separation / [Y. Zmievskii, L. Rozhdestvenska, Y. Dzyazko et al.] // *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications* / [Y. Zmievskii, L. Rozhdestvenska, Y. Dzyazko et al.], 2017. – (NANO 2016. Springer Proceedings in Physics; V. 195). – P. 675–686.
61. Rahimi Z. Preparation and characterization of a high antibiofouling ultrafiltration PES membrane using OCMCS-Fe₃O₄ for application in MBR treating wastewater / Z. Rahimi, A. Zinatizadeh, S. Zinadini. // *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*. – 2014. – №1. – P. 13–17.
62. Kwak S. Y. Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-

composite (TFC) membrane / S. Y. Kwak, S. H. Kim, S. S. Kim. // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – №35. – P. 2388–2394.

63. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation / [Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenskaya, Yu.G. Zmievsii et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. – V. 10. – P. 64-75.

64. Composite Membranes Containing Nanoparticles of Inorganic Ion Exchangers for Electrodialytic Desalination of Glycerol / [Y. S. Dzyazko, L. M. Rozhdestvenska, S. L. Vasilyuk et al.]. // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – №12. – P. 438.

65. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd²⁺ Ions from Diluted Solutions / [Y. S. Dzyazko, L. N. Ponomaryova, Y. M. Volkovich et al.]. // *Separation Science and Technology*. – 2013. – №48. – P. 2140–2149.

66. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties / [Y. S. Dzyazko, L. N. Ponomaryova, Y. M. Volkovich et al.]. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – №198. – P. 55–62.

67. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals / T. V.Maltseva, E. O. Kolomiets, Y. S. Dzyazko, S. Scherbakov. // *Applied Nanoscience*. – 2019. – №9. – P. 997–1004.

68. Formation of Zirconium Hydrophosphate Nanoparticles and Their Effect on Sorption of Uranyl Cations / [N. Perlova, Y. S. Dzyazko, O. Perlova et al.]. // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – №12. – P. 209.

69. Коломієць Т.В. Органо-неорганічні іоніти для вибіркової електродеіонізації розведених водних розчинів / Т. В. Коломієць, Т. В. Мальцева, Ю. С. Дзязько. // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. – №1. – С. 18–25.

70. The mechanics of graphene nanocomposites: A review / R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov. // *Composites Science and Technology*. – 2012. – №72. – P. 1459–1476.

71. Role of oxygen functional groups in graphene oxide for reversible room-temperature NO₂ sensing / [Y. R. Choi, Y. G. Yoon, K. S. Choi et al.]. // *Carbon*. – 2015. – №91. – P. 178–187.

72. The chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – №39. – P. 228–240.

73. Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods / [Y. M. Volfkovich, A. Y. Rychagov, V. E. Sosenkin et al.]. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2014. – №50. – P. 1099–1101.
74. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and grapheme oxide for removal of organic and inorganic components from water / [Y. S. Dzyazko, V. M. Ogenko, Y. M. Volfkovich et al.]. // *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. – 2018. – №9. – P. 417–431.
75. Adsorption and co-adsorption of graphene oxide and Ni(II) on iron oxides: A spectroscopic and microscopic investigation / [G. Sheng, C. Huang, G. Chen et al.]. // *Environmental Pollution*. – 2018. – №233. – P. 125–131.
76. Chrysikopoulos C. V. Cotransport of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids in porous media / C. V. Chrysikopoulos, N. P. Sotirelis, N. G. Kallithrakas-Kontos. // *Transport in Porous Media*. – 2017. – №119. – P. 181–204.
77. Adsorption, aggregation, and deposition behaviors of carbon dots on minerals / [X. Liu, J. Li, Y. Huang et al.]. // *Environmental Science & Technology*. – 2017. – №51. – P. 6156–6164.
78. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide / [Y. Gao, Y. Li, H. Huang et al.]. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – №368. – P. 540–546.
79. Microfiltration of milk with ceramic membranes / I. Pafylis, M. Cheryan, M. A. Mehaia, N. Saglam. // *Food Research International*. – 1996. – №29. – P. 141–146.
80. Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications / M. C. Almandoz, C. L. Pagliero, N. A. Ochoa, J. Marchese. // *Ceramics International*. – 2015. – №41. – P. 5621–5633.
81. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation / [Y. S. Dzyazko, Y. M. Volfkovich, V. E. Sosenkin et al.]. // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – №9. – P. 271.
82. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electrodialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution / [Y. S. Dzyazko, A. S. Rudenko, Y. M. Yukhin et al.]. // *Desalination*. – 2014. – №342. – P. 43–51.

