

## APPLICATION OF ECOLOGICAL METHODS FOR PROCESSING OF NANOFILTRATION PERMEATE OF WHEY AND OBTAINING NATURAL CONCENTRATES OF MINERAL SUBSTANCES

V. Myronchuk, Yu. Zmievskii, V. Zakharov, O. Ustinov

*National University of Food Technologies*

Y. Dzyazko

*V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry*

---

**Key words:**

*Membrane technologies*

*Sorption*

*Ozonation*

*Whey*

*Wastewater*

---

**Article history:**

Received 13.09.2019

Received in revised form

27.09.2019

Accepted 15.10.2019

---

**Corresponding author:**

V. Zakharov

**E-mail:**

Saharoff.911@gmail.com

---

**ABSTRACT**

This paper is devoted to the study of baro- and electro-membrane processes for filtration and concentration of multicomponent solutions with organic compounds, in order to develop technology for purification of food industry liquids (such as nanofiltration of whey, grain distillery stillage, etc.) and to obtain mineral salt concentrates. Such solutions in the dairy and alcohol industries are indirect and are presented in significant volumes. On the one hand, there is a problem with the disposal of such solutions (due to the high content of organic compounds), on the other hand, they are a source of valuable minerals that would be appropriate to use.

The research has developed a technology that allows to remove up to 96% of organic compounds from NF of whey permeate and is an improved method of sewage treatment by ozonation of the obtained solutions to reduce chemical consumption of oxygen (COC) to regulatory parameters (COC within 448 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, compared to the untreated solution which COC is 11400 mg of O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) to allow them to be sent to wastewater or further processing and to increase the amount of treated water for technical needs.

In the process of these solutions treatment, we obtain high-quality concentrates of natural minerals that can be used for remineralization of drinking water purified by reverse osmosis.

For the components of the technological process (ozonation, microfiltration, sorption purification, reverse osmosis, electrodialysis), the values and ranges of rational parameters are substantiated.

The results of this work can be widely used. During the processing of the solution at various stages, we distinguish organic compounds and mineral salts, as a result, solving two problems: the recycling of the solution with a high content of organic compounds and obtaining concentrates of mineral salts for remineralization of water.

## **ЗАСТОСУВАННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ СПОСОБІВ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНОГО ПЕРМЕАТУ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ ТА ОТРИМАННЯ ПРИРОДНИХ КОНЦЕНТРАТІВ МІНЕРАЛЬНИХ РЕЧОВИН**

**В. Г. Мирончук, Ю. Г. Змієвський, В. В. Захаров, О. А. Устінов**

*Національний університет харчових технологій*

**Ю. С. Дзязько**

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

*У статті досліджено баро- та електромембранні процеси для фільтрації та концентрування багатоконпонентних розчинів з органічними сполуками з метою розроблення технології очищення рідин харчової промисловості (таких як нанофільтраційний пермеат молочної сироватки, післяспиртова барда тощо) та отримання концентратів мінеральних солей.*

*Такі розчини в молочній та спиртовій промисловостях є побічними продуктами і наявні в значних об'ємах. З одного боку, існує проблема утилізації цих розчинів (через високий вміст органічних сполук), з іншого — вони є джерелом цінних мінералів, які було б доцільно застосовувати.*

*У результаті дослідження розроблено технологію, що дає змогу видалити до 96% органічних сполук з НФ пермеату молочної сироватки та є удосконаленим способом очищення стічних вод шляхом озонування отриманих розчинів для зниження хімічного споживання кисню (ХСК) до нормативних показників (ХСК близько 448 мг  $O_2/дм^3$  порівняно з необробленим розчином, ХСК якого 11400 мг  $O_2/дм^3$ ) з метою можливості направлення їх у стічні води або подальшої переробки та збільшення кількості очищеної води для технічних потреб. У процесі обробки цих розчинів отримано високоякісні концентрати природних мінеральних речовин, які можуть бути застосовані для ремінералізації питної води, очищеної зворотним осмосом.*

*Для складових етапів технологічного процесу (озонування, мікрофільтрація, сорбційне очищення, зворотний осмос, електродіаліз) обґрунтовано значення та діапазони раціональних параметрів.*

*Результати проведеного дослідження можуть мати широке використання, адже в ході обробки розчину на різних етапах виділяються органічні сполуки та мінеральні солі. У результаті вирішуються два завдання: утилізація розчину з великим вмістом органічних сполук та отримання концентратів мінеральних солей для ремінералізації води.*

**Ключові слова:** мембранні технології, сорбція, озонування, молочна сироватка, стічні води.

**Постановка проблеми.** Світові тенденції розвитку харчової промисловості диктують необхідність створення маловідходних виробництв, необхідність глибокого перероблення сировинних ресурсів за рахунок їх повного

використання та мінімізацію негативного впливу стічних вод на екологію природного середовища.

Ситуацію поводження з відходами, яка склалась в Україні, потребує вирішення таких проблемних питань:

- зменшення накопичення відходів у промисловому та побутовому секторі;
- забезпечення здійснення належної утилізації та видалення небезпечних відходів;
- вирішення питання розміщення побутових відходів без урахування можливих небезпечних факторів;
- неналежний рівень використання відходів як вторинної сировини внаслідок недосконалості адміністративних, економічних і технічних засад на виробництві;
- неефективність існуючих економічних інструментів та впливу у сфері поводження з відходами.

Зазначені питання поглиблюють екологічну кризу в країні та стають гальмівними факторами розвитку національної економіки. Одним із головних шляхів урегулювання ситуації може стати створення комплексних систем переробки вторинних сировинних ресурсів. У харчовій промисловості це спонукає до розроблення нових та удосконалення існуючих схем очищення рідин харчової промисловості з використанням мембранних процесів і впровадження їх на підприємствах. При цьому вирішуються такі завдання, як вилучення цінних компонентів для подальшого їх використання, що унеможливує їх потрапляння у мережу водовідведення підприємства, забезпечується отримання очищеної води, зниження кількості та забрудненості стічних вод, зниження навантаження на очисні споруди.

З огляду на вищезазначене, тема науково-дослідної роботи є актуальною, а її результати спрямовані на удосконалення процесів і технологій переробки рідин харчової промисловості згідно із світовими тенденціями та відповідає Національній стратегії управління відходами в Україні (розпорядження Кабінету Міністрів України від 8 листопада 2017 року № 820-р. «Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року»).

**Мета дослідження:** розробка технології очищення рідин харчових виробництв баро- та електромембранними методами для отримання концентрованих розчинів мінеральних речовин природного походження та підвищення екологічності виробництва за рахунок видалення баластних сполук.

Для реалізації мети дослідження потрібно вирішити такі завдання: визначити рідини харчової промисловості, які можуть бути джерелом мінеральних речовин природного походження, придатних для ремінералізації та домінералізації питної води, обробленої зворотним осмосом; розробити спосіб максимального очищення обраних рідин від баластних, як правило органічних сполук, та обґрунтування режимів їх баро- та електромембранного концентрування; визначити раціональні режими роботи кожного із запропонованих технологічних етапів методики очищення розчину.

**Методи і обладнання.** Для дослідження процесу озонування було спроектовано та виготовлено лабораторну установку, яка мала озонатор, реактор для оброблення розчинів озonom і дві колби для барботування газів (колби Дрекслея), за допомогою яких можна було визначити концентрацію озону в газовій фазі. Вплив озонування та його ефективність оцінювали за власною методикою, одними з визначальних параметрів якої була зміна значень продуктивності мембран і значень хімічного споживання кисню.

Розроблено та налагоджено роботу лабораторних установок для проведення експериментів з розділення та концентрування оброблених озонгазовою сумішшю розчинів на мембранних установках зворотного осмосу, мікрофільтрації, електродіалізу й адсорбційного очищення від небажаних органічних сполук за допомогою активованого вугілля.

**Результати і обговорення.** За результатами теоретичного та власного практичного аналізу хімічного складу рідин харчової промисловості, таких як післяспиртова зернова барда та її ультрафільтраційний пермеат, молочна сироватка та її нанофільтраційний пермеат, встановлено, що найбільшу перспективу використання з метою отримання концентратів мінеральних речовин природного походження, які можна застосовувати для демінералізації та ремінералізації питної води, має нанофільтраційний пермеат молочної сироватки [1—5]. Його склад та відношення між мінеральними компонентами (табл. 1) наближені до рекомендованого МОЗ України вмісту мінералів у питній воді.

Середній вміст сухих речовин у нанофільтраційному пермеаті молочної сироватки становить 0,4%. В ньому майже на 50% органічних сполук (лактоза, молочна кислота тощо) та мінеральних солей (кальцій, магній, калій, натрій тощо). Саме органічні складові впливають на хімічне споживання кисню (ХСК) в розчині, що є важливим показником при оцінці безпечності стічних вод, і не дають змоги в повній мірі використовувати нанофільтраційний пермеат для отримання мінеральних концентратів.

*Таблиця 1. Середні значення концентрацій мінеральних компонентів нанофільтраційного пермеату молочної сироватки [2—5]*

Мінеральний компонент	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Концентрація, г/дм <sup>3</sup>	0,010	0,162	0,756	0,889	0,006

Органічні сполуки також є причиною активного розвитку небажаної мікрофлори, що прискорює забруднення зворотноосмотичних мембран і потребує щоденної хімічної очистки мембран, ємностей для тимчасового зберігання пермеату й транспортних трубопроводів.

Для видалення органічних компонентів з розчину було прийнято рішення використовувати процес озонування та подальше сорбційне очищення. Перевагою озонування порівняно з більш традиційним хлоруванням є відсутність токсичних залишків (хлору та його похідних сполук), оскільки озон розпадається в ході технологічного процесу до кисню [7—10]. По-друге, обробка озonom дає змогу одночасно проводити дезінфекцію розчинів та окислення

органічних компонентів у більш широкому спектрі [6; 8; 10]. Таке оброблення забезпечує зниження хімічного споживання кисню зазначеного розчину (ХСК близько 448 мг  $O_2/дм^3$  порівняно з необробленим розчином, ХСК якого 11400 мг  $O_2/дм^3$ ), знизити енергоспоживання на етапі зворотноосмотичного концентрування та зменшити частоту хімічного очищення технологічних емностей і мембран. У цілому це дає значний економічний та природоохоронний ефект за рахунок зниження кількості утворених стічних вод [11—13].

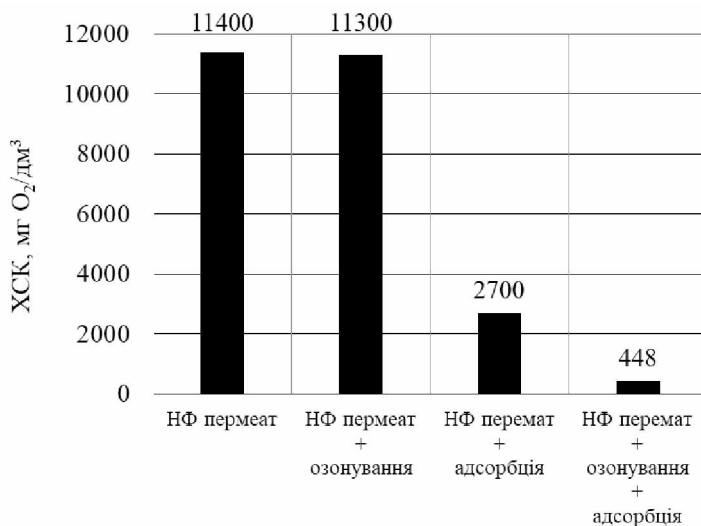
В основі дослідження лежать такі гіпотези та припущення: під час озонування відбувається окислення органічних сполук, що призводить до утворення більш простіших сполук і видалення їх невеликої кількості у вигляді вуглекислого газу. Це дає змогу покращити видалення органічних сполук на сорбційних фільтрах. Однак потрапляння озону на поверхню полімерних мембран є неприпустимим, адже це призводить до пошкодження селективного шару та втрати їхніх селективних властивостей. Тому доцільно, щоб нанофільтраційний пермеат після озонування проходив крізь шар активованого вугілля. Це дасть змогу не лише видаляти більше органічних речовин, але й забезпечувати деструкцію озону. Оброблений у такий спосіб розчин можна сконцентрувати зворотним осмосом при менших енерговитратах за рахунок меншого забруднення мембран і, відповідно, меншого опору масопереносу. Основне підтвердження цієї гіпотези проводилось шляхом порівняння роботи мембран зворотного осмосу при обробці нанофільтраційного пермеату молочної сироватки та цього ж пермеату після озонування і вугільного фільтру.

Оброблений вищезазначеним чином нанофільтраційний пермеат піддається розділенню на електродіалізі для отримання концентратів мінеральних солей.

Використання станції озонування та вугільного фільтра дало змогу зменшити початковий вміст органічних речовин нанофільтраційного пермеату молочної сироватки на 96% (рис. 1). Шляхом експериментальних і теоретичних досліджень були виведені раціональні параметри проведення процесу озонування нанофільтраційного пермеату: температура пермеату молочної сироватки  $(20\pm 5)^\circ C$ , тривалість оброблення 10...15 хв, концентрація озону в озonoгазовій суміші  $(1,2\pm 0,2)$  мг/дм<sup>3</sup>, питомі витрати озonoгазової суміші в межах 75...87 дм<sup>3</sup>/(дм<sup>3</sup> пермеату).

У подальшому порівняння продуктивності мембран при роботі з необробленим нанофільтраційним пермеатом молочної сироватки та ним же після озонування і сорбційного очищення показало позитивний вплив запропонованої обробки на мембранне розділення. Наприклад: продуктивність мембран зворотного осмосу при роботі з обробленим розчином зросла на 25...30%; електропровідність розчину при концентруванні електродіалізом для обробленого пермеату зменшувалась у середньому на 7...11%. Таким чином було встановлено підвищення ефективності мембранного розділення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки.

Після дослідження кожного з етапів технологічного процесу було розроблено апаратурно-технологічну схему, ТУ та ТІ для отримання мінеральних концентратів природного походження.

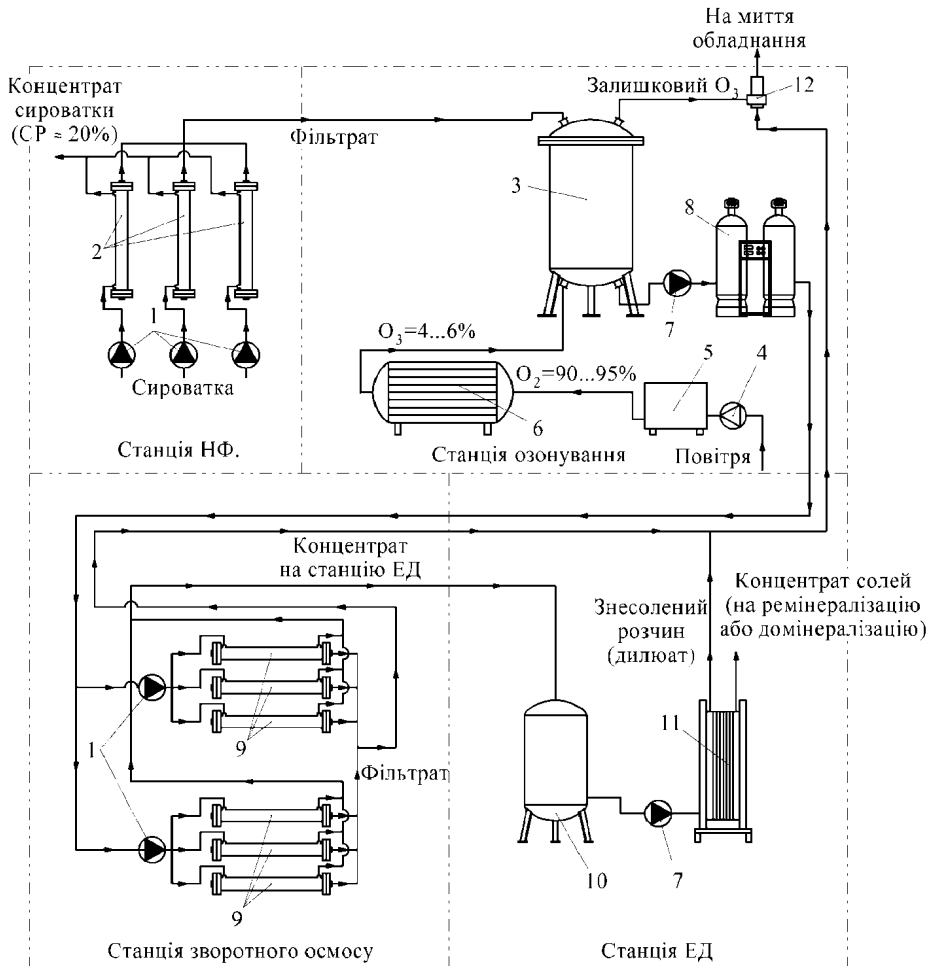


**Рис. 1. Зміна хімічного споживання кисню (ХСК) у нанофільтраційному пермеаті молочної сироватки залежно від способу обробки**

Один із головних результатів роботи — технологія отримання концентратів мінеральних речовин для мінералізації питної води. Авторами пропонується апаратурно-технологічна схема (рис. 2) переробки НФ пермеату, яка передбачає його глибоке і раціональне використання. Основна ідея полягає в тому, що переважна більшість органічних домішок НФ пермеату розщеплюються озонуванням та видаляються на стадії фільтрування, і вже після цього проводиться мембранне розділення (зворотний осмос та електродіаліз), в ході якого концентрується мінеральні солі з метою їх подальшого використання.

Принцип роботи запропонованої маловідходної схеми переробки НФ пермеату такий: молочна сироватка після ванн направляється на станцію НФ, де відбувається її розділення на НФ пермеат і концентрат. Останній, із вмістом сухих речовин  $20 \pm 3\%$ , 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 і повній дезінфекції розчину. Окислені речовини в подальшому видаляються на вугільному фільтрі. Як уже було зазначено, поєднання процесу озонування та подальшої сорбційної очистки дає змогу зменшити ХСК у НФ пермеаті на 96%.

Після етапів озонування та фільтрування через шар активованого вугілля оброблюваний розчин піддається концентруванню на станції зворотного осмосу. За рахунок попереднього видалення органічних компонентів продуктивність мембран зворотного осмосу підвищується на 25...30% порівняно із способом обробки без озонування. Така обробка необхідна для первинного концентрування мінеральних солей та отримання практично чистої води, яка одразу може використовуватись на виробництві.



**Рис. 2. Схема глибокого використання НФ пермеату молочної сироватки для отримання концентратів мінеральних речовин:**

- 1 — насос високого тиску; 2 — нанофільтрація; 3 — контактний апарат для озонування;  
 4 — компресор для подачі повітря; 5 — кисневий концентратор;  
 6 — озонаторна установка; 7 — насос; 8 — вугільний фільтр; 9 — зворотний осмос;  
 10 — збірник перед ЕД; 11 — апарат ЕД; 12 — змішувач; СР — сухі речовини;  
 ЕД — електродіаліз

Отриманий концентрат проходить обробку на станції електродіалізу (ЕД), де відбувається отримання концентрату мінеральних солей природного походження, який пропонується використовувати в подальшому для домінералізації та ремінералізації питної води.

Фільтрат після зворотного осмосу та дильюат після ЕД, тобто розчини практично повністю очищені від органічних домішок і від мінеральних солей, змішуються із залишковим озном. Кількість останнього може сягати 40...70% від початкових значень на станції озонування. Таке технічне рішення дає змогу зекономити на деструкторі озону та наситити розчин озном із

залишковою концентрацією  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ , що унеможливило розвиток патогенної мікрофлори в розчині впродовж 30...60 хв і дає змогу одразу використувати його на потреби виробництва.

Представлений технологічний процес вирішує два завдання: оброблений концентрат НФ пермеат молочної сироватки використовується як джерело мінеральних солей природного походження, а його фільтрат може бути застосований для потреб виробництва (миття, технологічні процеси) або направлений в стічні води без шкоди для навколишнього середовища.

### **Висновки**

Експериментально доведено позитивний вплив процесу озонування на розчини харчових виробництв з метою подальшого очищення отриманих концентратів мінеральних речовин на мембранних установках і встановлено раціональні параметри процесу озонування. На практиці було досягнуто підвищення продуктивності мембранних установок при розділенні розчину нанофільтраційного пермеату молочної сироватки обробленого озоном: у межах 25...30% для зворотного осмосу та у межах 7...11% для електродіалізу.

За результатами проведеного дослідження розроблено апаратурно-технологічну схему комплексної переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки (патент України на корисну модель №113724) та проект технічних умов і технологічної інструкції на ТУ У 15.5-02070938-255:2018 «Концентрат мінеральних речовин для ремінералізації питної води» з метою документального та законодавчого забезпечення при подальшому здійсненні впровадженнь результатів досліджень у виробництво.

Отримані результати можуть бути використані не лише в молокопереробній галузі, також своє застосування вони знайдуть у спиртовій і цукровій галузях, при очищенні питної води зворотним осмосом. Використання запропонованої технології у всіх зазначених галузях дасть змогу зменшити кількість стічних вод і підвищити їх безпечність для навколишнього природного середовища.

Дослідження виконане в межах прикладної науково-дослідної роботи «Баро- та електромембранні процеси в технологіях очищення рідких середовищ харчової промисловості», № 0117U001247.

### **Література**

1. Lema J. M. and Martinez S. S. *Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies: Impacts on Energy, Economy and Environment*. London: IWA Publishing, 2017.
2. Vourch M., Balanne B., Chaufer B., and Dorang G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination*. 2008. V. 219. P. 190—202.
3. Vourch M., Balanne B., Chaufer B., and Dorang G. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse. *Desalination*. 2005. V. 172. P. 245—256.
4. Atra R., Vatai G., Bekassy-Molnar E., and Balint A. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering*. 2005. № 67. P. 325—332.



5. Bidhendi G. N. , and Nasrabadi T. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry. *Pakistan Journal of Biological Science*. 2006. № 9 (5). P. 991—994.
6. Khadre N. A. , Yousef A. E. , and Kim J. G. «Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. *Journal of Food Science*. 2001. № 66. P. 1242—1252.
7. Kells S. A. , Mason L. J. , Maier D. E. , Woloshuk S. P. Potency and fumigation characteristics of ozone. *Journal of Stored Products Research*. 2001. № 37. P. 291—309.
8. Pandiselvam R. A., Kothakota V. V., Thirupathi S. V. Efficacy and Fumigation Characteristics of Ozone in Stored Maize. *Journal of Stored Products Research*. 2001. № 37. P. 371—382.
9. Khadre N. A., Yousef A. E., Kim J. G. Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. *Journal of Food Science*. 2001. № 66. P. 1242—1252.
10. Clark P. J. Ozone Cure for Some Sanitation Problems. *Food Technology*. 2004. № 58. P. 75—76.
11. Koros W. J. , Ma Y. H. , and himidzuT. S. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations). *Pure and Applied Chemistry*. V.68, is.7. P. 1479—1489.
12. Loeb B. L. , Thompson C. M. , Drago J. C. and all. Worldwide Ozone Capacity for Treatment of Drinking Water and Wastewater: A Review. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*. 2012. № 34. P. 64—77.
13. Shigezo N., and Takahara H. Ozone Contribution in Food Industry in Japan. *Ozone: Science and Engineering*. 2006. № 28. P. 425—429.