

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ НАНОФІЛЬТРАЦІЇ ТА ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ ПРИ РОЗДІЛЕННІ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

Змієвський Ю.Г. к.т.н., Киричук І.І. аспірант, Мирончук В.Г. д.т.н., проф.
Національний університет харчових технологій, м. Київ

В даній роботі наведені результати експериментальних досліджень процесів розділення молочної сироватки нанофільтрацією та зворотнім осмосом. Визначені їх основні переваги та недоліки, що обумовлюють вибір відповідного процесу при переробці молочної сироватки. Встановлено, що за допомогою нанофільтрації можна частково знесолити розчин, а зворотнім осмосом – отримати фільтрат (пермеат) з незначним вмістом розчинених сполук.

This paper presents the results of experimental studies of whey separation by nanofiltration and reverse osmosis. The main advantages and disadvantages of these processes were determined that influence the choice of appropriate process at whey separation. It was found out that due to nanofiltration we can partially demineralize solution and after reverse osmosis we can obtain permeate with the small amount of solutes.

Ключові слова: нанофільтрація, зворотний осмос, молочна сироватка

Останнім часом молокопереробні заводи України активно почали переробляти молочну сироватку, що в першу чергу пов'язано з просуванням на внутрішній ринок сучасних технологій, які базуються на мембранних процесах. В більшості випадків впроваджуються баромембранні процеси (мікро-, ультра-, нанофільтрація та зворотній осмос), для яких рушійною силою є різниця тисків по різні сторони напівпроникної мембрани [1]. Мікрофільтрація та ультрафільтрація застосовуються для відділення або концентрування високомолекулярних сполук: залишків казеїну, молочного жиру та білків, в той час, як нанофільтрація та зворотній осмос – для концентрування практично всіх компонентів молочної сироватки.

Кожен з процесів має як переваги, так і недоліки, що потребує відповідного обґрунтування при виборі обладнання. До переваг нанофільтрації можна віднести високу затримувальну здатність (селективність) по лактозі та білкам та відносно низьку по одновалентним іонам [2, 3], що дозволяє одночасно збільшувати вміст цільових компонентів та видаляти до 35% (від початкової кількості) мінеральних речовин [4]. Однак, це водночас є і недоліком, адже за таких умов хімічна потреба кисню (ХПК) пермеату може знаходитись в межах від 40 до 1000 мг $O_2/дм^3$ [5, 6]. Затверджені по м. Києву норми щодо скидання води у каналізацію, передбачають, що ХПК не повинно перевищувати 500 мг $O_2/дм^3$. Тобто, нанофільтраційний пермеат молочної сироватки, в деяких випадках, може потребувати відповідного доочищення. Підвищені значення ХПК обумовлені, в першу чергу, наявністю незначної кількості лактози у фільтраті (пермеаті) [6], що в середньому становить 0-0,2 % [7,8].

При застосуванні зворотного осмосу ХПК не перевищує 8 мг $O_2/дм^3$ [5], в крайніх випадках може сягати 120 мг $O_2/дм^3$ [6], але при цьому з розчину практично не видаляються мінеральні речовини. Відомо, що в технологіях переробки молочної сироватки [4] її часткова демінералізація з одночасним концентруванням сухих речовин, по-перше, зменшує об'єм випареної вологи у вакуум-випарних установках, а при подальшій її переробці покращує процес кристалізації лактози [9], що в свою чергу зменшує витрати енергії при її розпилювальному висушуванні [10]. По-друге, направлення такої сироватки на електродіаліз для глибокої демінералізації є рекомендованим [11], адже збільшується її електропровідність, а об'єм рідини, що перекачується насосами стає меншим, що позитивно впливає на енергоємність такої обробки [12].

Враховуючи зазначене, **метою даної** роботи було проведення порівняльного аналізу процесів нанофільтрації та зворотного осмосу при розділенні молочної сироватки.

Матеріали та методи досліджень

Підготовка молочної сироватки. В процесі досліджень використовували молочну сироватку відновлену з сухої, а також свіжу, отриману при виробництві сиру кисломолочного. Аналіз складу [4] свіжої молочної сироватки свідчить, що вміст певної кількості жиру та казеїнового пілу, які швидко забруднюють мембрани, суттєво змінює перебіг процесу розділення. З метою запобігання цього негативного явища проводили її попередню обробку, яка полягала у мікрофільтраційному відділенні зазначених фракцій. Для цього використовували мікрофільтр патронного типу з діаметром пор 5 мкм, який розміщувався у герметичному корпусі. Потім для пригнічення розвитку мікрофлори молочну сироватку пастеризували

шляхом її нагрівання до 72 ± 2 °C з витримуванням протягом 15-20 с та наступним різким охолодженням до температури 15-20 °C.

Для відновлення молочної сироватки з сухої, брали наважку 6 г і доводили до 100 мл дистильованою водою, підігрітою до 45 °C. Потім колбу розміщували в термостаті на 30 хв і витримували при температурі 45 °C, періодично перемішуючи розчин. Це було необхідно для повного розчинення та набухання білків. Отриману молочну сироватку охолоджували до 20 °C.

Лабораторна установка. Експерименти проводились на лабораторній баромембранній установці тупикового типу. Ефективна площа мембрани складала $4,3 \cdot 10^{-3}$ м². Її принцип роботи детально описаний у роботі [13]. Температуру розчинів підтримували на рівні 20 ± 3 °C.

Розрахункові формули та методика визначення концентрації розчинів. Питома продуктивність J (дм³/(м² год)) та селективність R (%) визначались за відомими формулами [1]:

$$J = \frac{3600 \cdot V}{S \cdot \tau}$$

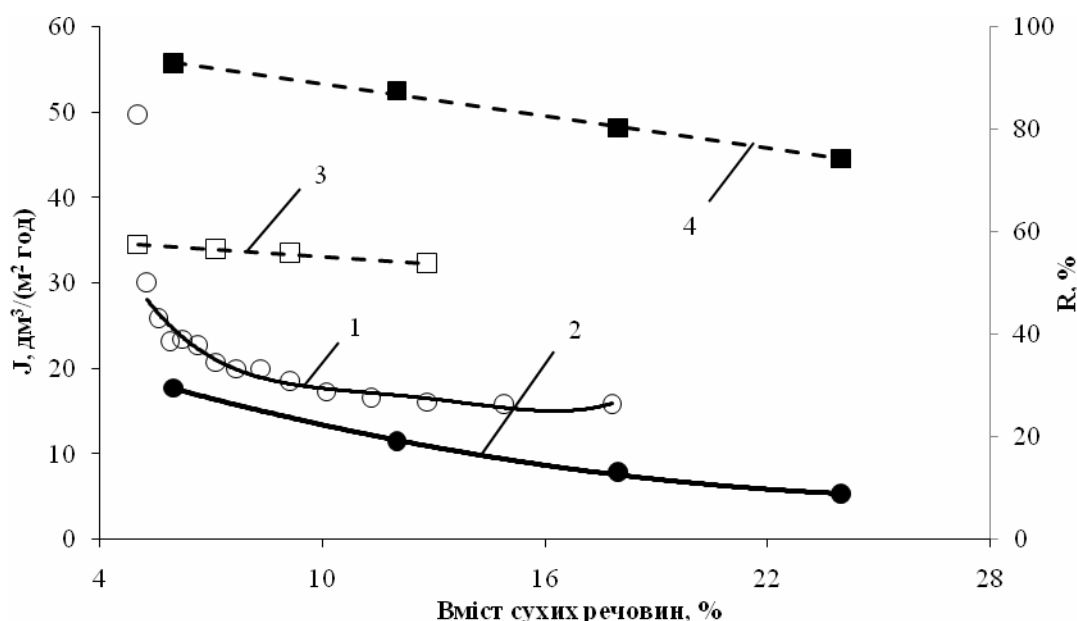
де V – об'єм пермеату, дм³, отриманий за час τ , с, з поверхні мембрани площею S , м².

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

де C_k , C_n – відповідно концентрація солей у концентрованому розчині та фільтраті (пермеаті), г/дм³.

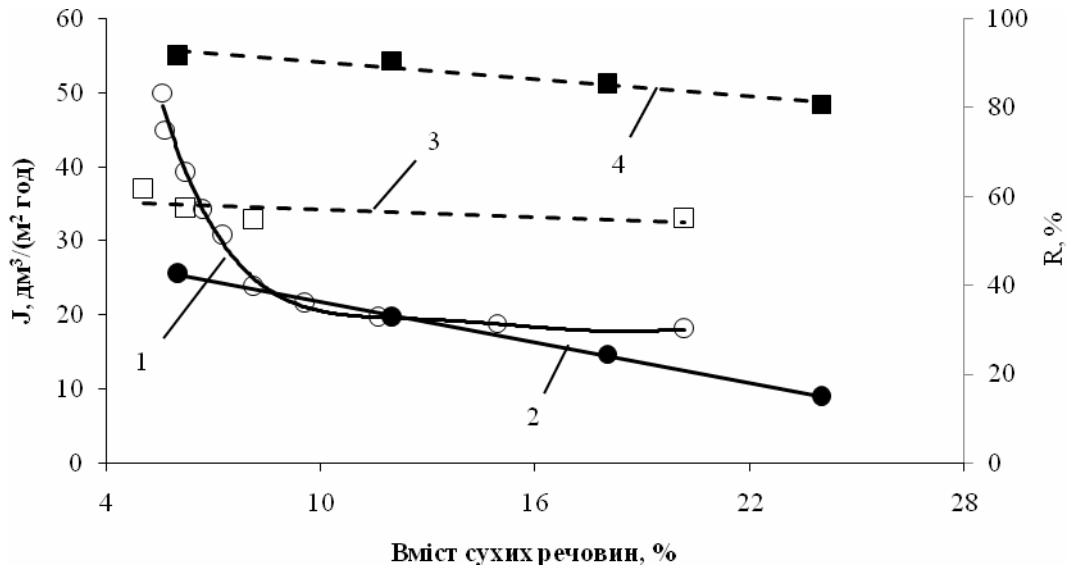
Загальну концентрацію мінеральних речовин вимірювали за допомогою кондуктометра HANNA Instruments DIST 1 з автоматичним компенсатором температури. Максимальне значення шкали вимірювань цього прибору 2 г/дм³, точність вимірювань, що відображаються на дисплеї $1 \cdot 10^{-3}$ г/дм³. Його принцип дії побудований на вимірюванні електропровідності і переведені отриманих значень у загальну концентрацію солей.

Мембрани. Застосовувались нанофільтраційні мембрани ОПМН-П (ЗАО НТЦ «Владіпор», Росія), розділові характеристики якої по компонентам молочної сироватки відомі в межах тисків від 1,6 до 6 МПа [13], та зворотні осмотичні мембрани низького тиску ESPA-1 (Hydranautics, США).



1, 3 – відповідно питома продуктивність та селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П,
2, 4 – відповідно питома продуктивність та селективність зворотної осмотичної мембрани ESPA-1

Рис. 1 – Залежність питомої продуктивності (J) та селективності (R) мембран від вмісту сухих речовин за умов розділення молочної сироватки при тиску 4 МПа



1, 3 – відповідно питома продуктивність та селективність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П, 2, 4 – відповідно питома продуктивність та селективність зворотно осмотичної мембрани ESPA-1
Рис. 2 – Залежність питомої продуктивності (J) та селективності (R) мембран від вмісту сухих речовин за умов розділення молочної сироватки при тиску 6 МПа

Результати та їх обговорення

Робочі тиски для порівняння процесів були обрані з тих міркувань, що питома продуктивність J мембран ESPA-1 за умови розділення молочної сироватки при тисках нижчих за 4 МПа достатньо низька (власні дослідження), що збільшує похибку експерименту, в той час, як мембрани ОПМН-П достатньо непогано витримують такі навантаження [13]. Дані були отримані при розділенні свіжої молочної сироватки з-під сиру кислomолочного (нанофільтрація) та відновленої з сухої (зворотний осмос), що пояснюється проведенням досліджень у різний час і відсутністю можливості забезпечення ідентичних умов. Мембрани попередньо «опресовували» шляхом тривалого фільтрування крізь них дистильованої води при робочому тиску до встановлення постійної продуктивності.

З рис. 1 та 2 видно, що в початковий період питома продуктивність нанофільтраційних мембран вища майже в два рази, ніж зворотно осмотичної. Далі, очевидно, відбувається адсорбція білкових сполук [14] та формування динамічної мембрани на поверхні розділення. Внаслідок цього значення J майже вирівнюються для обох мембран. При тиску 6 МПа вони, навіть, співпадають, що пояснюється ущільненням структури мембрани за таких умов [13]. Як і передбачалось, селективність мембран по мінеральним солям відрізняється доволі суттєво: для ESPA-1 вона в середньому на 30 % вища, ніж для ОПМН-П. Збільшення рушійної сили від 4 до 6 МПа призвело до незначного зростання питомої продуктивності для обох мембран. Однак, з отриманих даних видно, що селективність зворотно осмотичної мембрани збільшилась на 3-5 % (можна вважати в межах похибки вимірювань), в той час, як нанофільтраційної залишилась на тому ж рівні, що вказує на її складний механізм масопереносу. Проте, спостерігається чітка тенденція до зниження R при підвищенні вмісту сухих речовин.

Також було проведено експеримент по розділенню молочної сироватки, відновленої з сухої, нанофільтрацією при тиску 2 МПа. Питома продуктивність мембрани за таких умов знаходилась в межах 22-30 дм³/(м² год) (при вмісті сухих речовин 6 %), а селективність по мінеральним солям – 56-62%, що відповідає початковим значенням J для ESPA-1 (рис. 1 та 2), незважаючи на те, що рушійна сила була в 2-3 рази нижча. Тому можна стверджувати, що на процес розділення молочної сироватки нанофільтрацією необхідно витратити менше енергії, ніж на зворотний осмос.

Висновки.

1. Встановлено, що селективність по мінеральним солям нанофільтраційних ОПМН-П та зворотно осмотичних ESPA-1 мембран зменшується приблизно на 5 та 11-18% відповідно зі збільшенням вмісту сухих речовин від 5 до 20 %.

2. До переваг нанофільтрації можна віднести більшу продуктивність, нижчі енерговитрати та часткове знесолення розчину.

3. Перевагами зворотного осмосу є можливість отримання води (пермеату) зі значно меншою кількістю розчинених сполук, ніж після нанофільтрації.

Література

1. Енциклопедія мембран: в 2 т. / [упоряд. М.Т. Брик]. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія». – 2005. – Т.1. – 658 с.
2. Rice G., Kentish S., Vivekanand V., Barber A., O'Connor A., Stevens G. Membrane-Based Dairy Separation: A Comparison of Nanofiltration and Electrodialysis // *Development in Chemical Engineering and Mineral Processing* – 2005. – V. 13. – P. 1-12.
3. Cuartas-Urbe B., Alcaina-Miranda M.I., Soriano-Costa E., Bes-Pia A. Comparison of two nanofiltration membranes NF200 and Ds-5 DL to demineralize whey // *Desalination*. – 2006. – V.199. – P. 43-45.
4. Храпцов А. Г., Евдокимов И. А. Интенсивная технология молочного сахара. – М.: ДеЛи принт. – 2004. – 277 с.
5. Yorgun M.S., Akmeahmet Balcioglu I., Saygin O. Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment // *Desalination*. – 2008. – V. 229. – P. 204-216.
6. Balanec B., Vourch M., Rabiller-Baudry M., Chaufer B. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration // *Separation and Purification Technology*. 2005. – V. 42. – P. 195-200.
7. Bidhendi G.N., Nasrabadi T. Use of Nanofiltration for Concentration and Demineralization in the Dairy Industry // *Pakistan Journal of Biological Sciences*. – 2006. – V. 9. – № 5. – P. 991-994.
8. Українець А.І., Мирончук В.Г., Кучерук Д.Д., Грушевська І.О., Змієвський Ю.Г. Процес нанофільтрації молочної сироватки // *Обладнання та технології харчових виробництв: Зб. наук. пр.* – Донецьк, 2007. – Вип.17. – Т.1. – С. 138-142.
9. Guu Y. K., Zall R. R. Nanofiltration concentration effect on the efficacy of lactose crystallization // *Journal of Food Science*. – 1992. – V. 57. – № 3. – P. 735-739.
10. Kong F., Liu L., Sun Z., Li H., Lu J. Desalination of dairy whey by nanofiltration // *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*. – 2010. – V. 26. – № 12. – P. 363-366 (in Chinese).
11. Simova H., Kysela V., Cernin A. Demineralization of natural sweet whey by electrodialysis at pilot-plant scale // *Desalination and Water Treatment*. – 2010 – V. 14. – P. 170-173.
12. Змієвський Ю.Г. Застосування електродіалізу і мембранної дистиляції в процесі переробки молочної сироватки: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / Ю.Г. Змієвський. – К.: 2010. – 151 с.
13. Мирончук В.Г., Грушевская И.О., Кучерук Д.Д., Змиевский Ю.Г. Экспериментальное исследование влияния высокого давления на эффективность процесса нанофильтрации молочной сыворотки при использовании мембран ОПМН-П // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2013. – № 1. – Т. 3. – С. 3–8.
14. Ho C.C., Zydney A.L. Transmembrane pressure profiles during constant flux microfiltration of bovine serum albumin // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 232. – P. 389-399.