УДК 637.344.8
https://doi.org/10.21603/1019-8946-2023-5-2

Обратноосмотическая очистка пермеатов, полученных при нанофильтрации молочного сырья*

Алексей Викторович Гавриш, инженер центра биотехнологического инжиниринга
Георгий Сергеевич Анисимов канд. техн. наук, директор центра биотехнологического инжиниринга
Виталий Александрович Кравцов, канд. техн. наук, старший научный сотрудник центра биотехнологического инжиниринга.
Иван Алексеевич Евдокимов, д-р техн. наук, заведующий базовой кафедрой технологии молока и молочных продуктов
Дмитрий Сергеевич Мамай, канд. техн. наук, доцент кафедры пищевых технологий и инжиниринга
Северо-Кавказский федеральный университет
E-mail: eia@ncstu.ru

Пермеат нанофильтрации молочного сырья (НФП) в современной промышленности не рассматривается как отход, из которого целесообразно извлекать ценные компоненты. Его использование, к примеру, для мойки оборудования или восстановления сухих продуктов проблематично из-за высокого остаточного содержания сухих веществ. В силу этих обстоятельств НФП до сих пор не обладал практической значимостью и не был детально охарактеризован в научной литературе. Изучены состав и свойства НФП, полученного на промышленном оборудовании. Основные его компоненты — лактоза и типичные минеральные вещества молока, за исключением кальция и магния, содержание которых не превышало 10 мг/кг. Очистка НФП проведена путем фильтрации через обратноосмотическую мембрану. Исследованы образцы воды, полученные после очистки НФП при давлении 20–55 бар и разных факторах концентрирования. Удельная электропроводность воды изменялась в диапазоне 34–273 мкСм/см в зависимости от давления и степени концентрирования. Расчет себестоимости обратноосмотической очистки НФП с учетом расхода электроэнергии, сервисных и моющих средств, амортизации оборудования и мембранных элементов показал, что по себестоимости вода, полученная из НФП, сопоставима с обратноосмотической, полученной фильтрацией сетевой воды, при объемах переработки НФП более 200 м^3/сут.

Ключевые слова: *мембранная фильтрация, нанофильтрация, обратный осмос, сточные воды, водоочистка.*

Gavrish A. V., Anisimov G. S., Kravtsov V. A., Evdokimov I. A., Mamaj D.S. Reverse osmotic purification of permeates obtained by nanofiltration of dairy raw materials
North Caucasus Federal University

Permeate of nanofiltration of dairy raw materials (NFP) in modern industry is not considered as a waste from which it is advisable to extract valuable components. Its use, for example, for washing equipment or restoring dry products is problematic due to the high residual content of dry substances. Due to these circumstances, the NFP has not yet had practical significance and has not been described in detail in the scientific literature. The composition and properties of NFP obtained on industrial equipment have been studied. Its main components are lactose and typical mineral vemilk, with the exception of calcium and magnesium, the content of which did not exceed 10 mg/kg. NFP purification was carried out by filtration through a reverse osmotic membrane. Water samples obtained after NFP purification at pressure were studied 20–55 bar and different concentration factors. The specific electrical conductivity of water varied in the range of 34–273 microns/cm depending on the pressure and degree of concentration. Calculation of the cost of reverse osmotic purification of NFP, taking into account the consumption of electricity, service and detergents, amortization of equipment and membrane elements showed that, at cost, the water obtained from the NFP is comparable to the reverse osmotic obtained by filtration of mains water, with the volumes of processing of the NFP more than 200 m^3/day.

Key words: *membrane filtration, nanofiltration, reverse osmosis, wastewater, water treatment.*

Практически сразу после появления первых нанофильтрационных мембран в середине 1980-х годов [1] нанофильтрация нашла применение в переработке молока. Уже более трех десятилетий этот мембранный процесс является испытанным и зарекомендовавшим себя промышленным методом концентрирования молочного сырья [2–4], а исследования в этом прикладном поле не прекращаются [5–7]. Тем не менее в опубликованных источниках доступна ограниченная информация о составе пермеата, образующегося при нанофильтрации молочного сырья (НФП). С одной стороны, в нем слишком низкая концентрация ценных компонентов для их рентабельного выделения; с другой — содержащиеся сухие вещества (менее 1 %) препятствуют использованию НФП в качестве замены воде без какой-либо предварительной очистки. Вероятно, поэтому НФП до сих пор не был объектом детального изучения и рассматривался преимущественно как отход с низким ХПК, подлежащий соответствующей переработке на локальных очистных сооружениях и сбросу в системы водоотведения или водные объекты. Однако мембранные технологии дают возможность извлекать воду из НФП и использовать ее для нужд предприятия. Перспективным способом очистки НФ пермеата является обратный осмос (ОО) — процесс, при котором обеспечивается высокое задержание всех компонентов сырья в ретентате.

В исследовании отдельное внимание уделено составу и свойствам НФП, получаемого на промышленном оборудовании при переработке молочного сырья. Проведена очистка НФП методом обратного осмоса и дана оценка качества выделенного пермеата по ряду показателей.

НФП получали при концентрировании пермеата ультрафильтрации молока или сыворотки (мембранные элементы SNNF 8038–31, отсечка по молекулярной массе 200 Да, производитель АО «РМ Нанотех», РФ). Использовались мембранные элементы, эксплуатируемые не менее 1 года, чтобы учесть изменения состава НФП в результате естественного износа мембран. Основная информация о процессе приведена в таблице 1 по средним значениям показателей за 10 промышленных выработок с учетом стандартных отклонений.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-11-2022-021 от 07.04.2022 г.*

В НФП определены содержание общего азота (ГОСТ 23327–98), золы (ГОСТ Р 56833–2015), сухих веществ (ГОСТ 3626–73), титруемая и активная кислотность (ГОСТ 3624–92), минеральный профиль методом энергодисперсионной спектроскопии зольного остатка, содержание углеводов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Состав и свойства пермеата нанофильтрации молочного сырья

Сухие вещества, г/100 г	0,32±0,10
pH, ед.	6,22±0,19
Удельная электропроводность, мСм/см	0,22±0,66
Титруемая кислотность, °Т	8,8±4,1
Зола, г/100 г	0,13±0,04
Натрий, мг/кг	144±61
Калий, мг/кг	350±108
Магний, мг/кг	1,9±1,2
Кальций, мг/кг	6,6±4,1
Хлорид, мг/кг	407±124
Фосфор (в пересчете на фосфат), мг/кг	126±34
Общий азот, мг/кг	86±18
Лактоза, мг/л	2028±573
Галактоза, мг/л	86 (0–414) *
Глюкоза, мг/л	57 (0–557)
$ХПК_{теор}$, мг/л	2430±728

** В скобках указаны минимальная и максимальная измеренные концентрации компонентов, не обнаруженных в части проб.*

Доминирующими фракциями в составе НФП были углеводная и минеральная составляющие — около 60 и 40 % сухого вещества соответственно. В целом углеводный профиль отвечал составу поступавшего на нанофильтрацию сырья. Основной сахар, обнаруженный в НФП, — лактоза; в гораздо меньшем количестве присутствовали продукты ее гидролиза глюкоза и галактоза. Считается, что большую часть сухого вещества в НФП составляют минеральные соли, переходящие через мембрану из молочного сырья. Повышенное содержание лактозы, по-видимому, является следствием изменения транспортных характеристик мембран в процессе их эксплуатации. Расчетный показатель $ХПК_{теор}$, базирующийся на измеренном содержании углеводов в НФП, составил 2,4 г O_2/л.

Минеральные элементы в составе НФП были представлены главным образом K, Na, Cl и P. Следует отметить, что, несмотря на износ мембран, содержание Ca и Mg в образцах оставалось высоким, их среднее значение не превышало 7 и 2 мг/кг соответственно, а при нормальных концентрациях в сырье для нанофильтрации около 250–350 мг Ca/кг и 60–90 мг Mg/кг [8].

Приведенный состав НФ пермеата по многим показателям не удовлетворяет требованиям как СанПиН 1.2.3685–21 к воде централизованного водоснабжения, так и Правил холодного водоснабжения и водоотведения к сточным водам централизованных общесплавных систем водоотведения.

НФП подвергли фильтрации на пилотной баромембранной установке TestUnit M20 через обратноосмотический мембранный элемент RO98pHt 2517/48 (Alfa Laval, Швеция). Температура процесса поддерживалась в диапазоне 17±2 °С, скорость циркуляции в контуре ретентата составляла 28 л/мин, выбранный диапазон давления — от 20 до 55 бар. Пробы ОО пермеата отбирали после концентрирования НФП до 1, 2 и 3 % сухих веществ по рефрактометру (факторы концентрирования 3,0±0,2, 5,1±0,5 и 6,8±1,4 соответственно). Характеристики отобранных ОО пермеатов приведены в таблице 2.

Таблица 1

Параметры процесса нанофильтрации

Показатель	Циркуляционный контур установки	
	I	II
Давление, бар	29,4±0,5	29,3±0,9
Температура, °С	13,6±0,5	15,2±0,5
Скорость потока через мембранный корпус, л/ч	2327±217	597±372
Содержание сухих веществ в ретентате, г/100 г	20,5±1,6	

Таблица 2

Параметры пермеатов, полученных при обратноосмотической обработке НФП

Давление, бар	Фактор концентрирования	Сухие вещества, мг/кг	Удельная электропроводность, мкСм/см	Активная кислотность, ед. pH	Титруемая кислотность, °Т
20	3,0±0,2	93±43	65,8±21,3	5,06±0,10	0,61±0,22
	5,1±0,5	106±35	121,0±26,5	5,04±0,21	0,43±0,04
	6,8±1,4	111±25	192,2±65,1	5,16±0,30	0,33±0,03
40	3,0±0,2	77±30	52,2±20,4	4,89±0,19	0,52±0,03
	5,1±0,5	67±17	72,9±17,4	4,89±0,18	0,49±0,26
	6,8±1,4	82±6	113,1±22,5	4,96±0,17	0,39±0,09
55	3,0±0,2	50±13	45,1±16,0	4,82±0,20	0,54±0,01
	5,1±0,5	77±26	64,4±17,9	4,83±0,19	0,53±0,23
	6,8±1,4	71±19	95,5±22,8	4,93±0,25	0,42±0,08

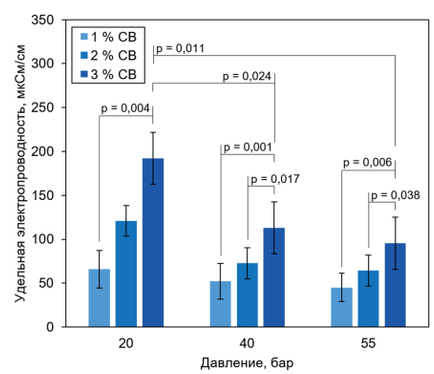

Рис. 1. Удельная электропроводность пермеата обратного осмоса в зависимости от давления и содержания сухих веществ в ретентате

Содержание сухих веществ (от 40 до 147 мг/кг), активная (4,8–5,2 ед. pH) и титруемая кислотность (0,3–0,6 °Т) статистически незначительно изменялись в зависимости от давления и степени концентрирования сырья ($p \geqslant 0,05$). Удельная электропроводность, напротив, в большинстве случаев существенно зависела от режимов фильтрации (рис. 1). В большей степени на удельную электропроводность оказывал влияние фактор концентрирования сырья. Однако также выявлено достоверное снижение электропроводности

ОО пермеата с возрастанием давления при сильном концентрировании (фактор 6,8±1,4).

Измеренная электропроводность пермеатов составляла от 34 до 273 мкСм/см, т. е. не превышала типичные значения для сетевой воды. Более того, при некоторых режимах фильтрации пермеаты соответствовали по электропроводности ОО воде, полученной фильтрацией сетевой воды.

Представленные результаты позволяют заключить, что вода, полученная после обратноосмотической очистки НФП, применима в качестве альтернативы воде централизованного водоснабжения по крайней мере в некоторых технологических процессах молочного производства. Кроме того, полученная таким образом вода благодаря низкой жесткости может выступать и как обычная обратноосмотическая. Однако ее органическая фракция, если судить по составу НФП, может содержать типичные для молочного сырья углеводы и органические кислоты. Это накладывает ограничения по длительности и условиям хранения, так как органические компоненты в ее составе являются субстратом для развития микроорганизмов. Потенциальное развитие микрофлоры также ужесточает требования к мойке емкостного оборудования, в котором аккумулируется вода, и тем самым увеличивает связанные с использованием такой воды операционные расходы.

Рентабельность выделения воды из НФП — это основной фактор, определяющий возможность внедрения технологии на производстве. Расчеты показывают, что полученная таким образом вода не может по себестоимости конкурировать с водой, поставляемой по тарифам операторов централизованного водоснабжения (около 40–60 руб/м^3 без

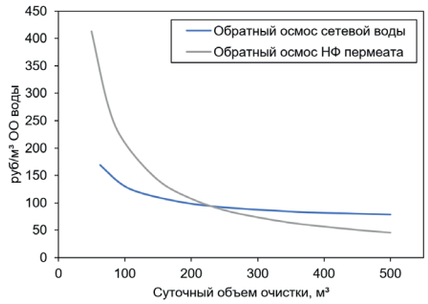

Рис. 2. Себестоимость обратного осмоса сетевой воды и НФ пермеата в зависимости от суточной производительности

НДС с учетом водоотведения для потребителей в границах городских округов областных центров). По сумме статей расходов, включая амортизацию оборудования и мембранных элементов, моющие средства, потребление электроэнергии и сервисных сред, себестоимость получения 1 м^3 воды путем обратного осмоса НФП снижается до указанного диапазона при условии переработки НФП не менее 400–600 т/сут, что эквивалентно 500–800 т сыворотки. Однако если рассматривать воду, полученную очисткой НФП, в качестве альтернативы обратноосмотической воде, получаемой по обычной технологии из сетевой воды, значения их себестоимости становятся сопоставимы уже при объеме переработки НФП свыше 200 м^3/сут (рис. 2).

В свете полученных результатов приоритетные направления дальнейших исследований по теме — это, во-первых, идентификация органической фракции ОО пермеата из НФП и, во-вторых, исследование его хранимоспособности. Кроме того, интерес представляет сравнение процесса продукта очистки НФП при использовании различных ОО мембран, доступных на рынке. Отметим также, что валоризация второго потока потока ОО ретентата, образующегося при очистке НФП, могла бы внести существенный вклад в обеспечение рентабельности процесса. Поэтому еще одной важной исследовательской задачей является поиск путей применения ОО ретентата в рамках молочного производства или отраслях пищевой промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ***Conlon, W. J.*** *Pilot field test Data for prototype ultra low pressure reverse osmosis elements/W. J. Conlon// Desalination. 1985. Vol. 56. № C. P. 203–226.*
2. ***Kelly, P. M.*** *(National D. P. R. C. C. (Ireland)), Horton B. S., Burling H. Partial demineralization of whey by nanofiltration/P. M. Kelly, B. S. Horton, H. Burling. 1992.*
3. ***Kelly, J.*** *Nanofiltration of whey: quality, environmental and economic aspects/J. Kelly, P. Kelly// Int J Dairy Technol. 1995. Vol. 48. № 1.*
4. ***Van der Horst, H. C.*** *Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport/H. C. Van der Horst [et al.]// J Memb Sci. 1995. Vol. 104. № 3. P. 205–218.*
5. ***Nielsen, E. N.*** *Improving electrodialysis separation efficiency of minerals from acid whey by nano-filtration pre-processing/E. N. Nielsen [et al.]// Int J Dairy Technol. 2022. Vol. 75. № 4. P. 820–830.*
6. ***Simonič, M.*** *Nanofiltration of the Remaining Whey after Kefir Grains» Cultivation//*
Membranes (Basel). 2022. Vol. 12. № 10.
7. ***McCarthy, W. P.*** *Application of nanofiltration for the removal of chlorate from skim milk/W. P. McCarthy [et al.]// Int Dairy J. 2022. Vol. 128.*
8. ***Dumpler, J.*** *Milk ultrafiltrate analysis by ion chromatography and calcium activity for SMUF preparation for different scientific purposes and prediction of its supersaturation/J. Dumpler [et al.]// Int Dairy J. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 68. P. 60–69.*