

სურსათმცოდნეობა

ხაჭოს შრატის დემინერალიზაცია და ნეიტრალიზაცია
ნანოფილტრაციის პროცესში

შოთა რუხაძე

shota.rukhade@atsu.edu.ge

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ქუთაისი, საქართველო

ლეონიდ ტოლმაჩვი

მემბრანული ტექნოლოგიის სააქციო საზოგადოება

კლაიპედა, ლიეტუვა

მარიტა რუხაძე

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი

თბილისი, საქართველო

მეგი აფრიდონიძე

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ქუთაისი, საქართველო

აბოს ნურმუხამედოვი

ტაშკენტის ქიმიურ-ტექნოლოგიური ინსტიტუტი

ტაშკენტი, უზბეკეთი

რძის პროდუქტების ღირებულების შესამცირებლად და რძის შრატის არასწორი უტილიზაციით, გამოწვეული ეკოლოგიური ზიანის გამოსარიცხად საჭიროა უზრუნველყოთ მისი 100 % გადამუშავება მოწინავე ინოვაციური ტექნოლოგიით. არსებული ტექნოლოგიით ლაქტოზის წარმოების დროს ყველაზე მეტ პრობლემას ქმნის მჟავე შრატის გადამუშავება. ამიტომ ასეთ შრატს სჭირდება დამატებითი დამუშავება. პირველ რიგში აუცილებელია ნაწილობრივი დემინერალიზაცია და მჟავიანობის შემცირება. თანამედროვე პირობებში რძის საწარმოებში მჟავიანობის შემცირება ხორციელდება ტუტე რეაგენტის დამატებით. ტუტის შეტანა უარყოფითად მოქმედებს მიღებული პროდუქტის ხარისხობრივ მაჩვენებლებზე. რძის შრატის ტუტით დამუშავების ალტერნატივად შეიძლება გამოყენებულ იქნას ელექტროდიალიზი ბიპოლარული მემბრანების გამოყენებით. ინოვაციური ტექნოლოგია წარმოადგენს კლასიკური და ბიპოლარული ელექტროდიალიზების შერწყმას. მჟავე შრატის დემინერალიზაცია და მჟავიანობის კორექტირება მოხდება დამატებითი რეაგენტების გამოყენების გარეშე. ელექტროდიალიზით დამუშავებამდე რძის შრატის ნაწილობრივი დემინერალიზაციისათვის (35%-მდე), აგრეთვე, ბუფერული მოცულობის (4-ჯერ) და მჟავიანობის (30%-მდე) შესამცირებლად, ვახდენთ რძის შრატის ნანოფილტრაციას.

საკვანძო სიტყვები: დემინერალიზაცია, მჟავიანობის შემცირება, რძის შრატი, ნანოფილტრაცია, მემბრანა.

განსაკუთრებულ პრაქტიკულ ინტერესს ნანოფილტრაცია (ნფ) წარმოადგენს, როგორც ხერხი ხაჭოს შრატის ერთდროული დემინერალიზაციით და ნეიტრალიზაციით. ნფ კონცენტრატების წარმოებაში შემდგომი გამოყენებისათვის პროცესის წარმართვის ოპტიმალურ ვარიანტს წარმოადგენს შრატიდან მინერალური მარილებისა და რძის მჟავას მაქსიმალური მოცილება, ბიოლოგიურად ღირებული კომპონენტების - ცილების და ლაქტოზას მეტად სრულად შენარჩუნების დროს (რუხამე ... 2019).

გამოყენებული მემბრანების სელექციურობა შეიძლება შევავასოთ ფილტრატში გადასული სხვადასხვა კომპონენტების რაოდენობით. კვლევა ჩავატარეთ შრატზე ტიტრული სიმჟავით 68°T და $\text{PH} = 4,65$. მიღებული ხაჭოს მჟავური მეთოდით წარმოების დროს.

შრატი $(40 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე განიცდიდა კონცენტრირებას პლოტურ დანადგარზე КПИ-1 მწარმოებლობით 60 ლ/სთ, რომელიც აღჭურვილი იყო მემბრანებით УПМ და ფართით 2მ^2 . კონცენტრირებას ვახდენთ დანადგარში მისი ცირკულაციით 40 წთ განმავლობაში. საწყის შრატში და ნფ-კონცენტრატში, მიღებული მოცულობითი შეკუმშვის კოეფიციენტის N სხვადასხვა ფაქტორზე, ვსაზღვრავდით ყველა ძირითად და ცალკეულ მინორულ კომპონენტებს (ცხრილი1).

ცხრილი 1. მოცულობით კონცენტრირების სხვადასხვა ფაქტორის დროს ხაჭოს შრატის ნფ-კონცენტრატების ექსპერიმენტალური ნიმუშების შემადგენლობა

მაჩვენებლების დასახელება	საწყისი შრატი	მასური წილი N-ჯერ კონცენტრირებისას, %					
		1,5	2	2,5	3	3,5	4
მშრალი ნივთიერებები	5,85	8,21	11,36	13,02	14,05	18,72	20,83
ლაქტოზა	2,88	4,43	6,50	7,59	8,28	13,35	14,73
ცილა	0,70	0,95	1,28	1,44	1,54	2,03	2,14
არაცილოვანი აზოტი	0,057	0,072	0,092	0,099	0,103	0,132	0,142
ორგანული მჟავები	0,68	0,84	1,10	1,12	1,17	1,56	1,72
ნაცარი	0,70	0,85	1,06	1,07	1,12	1,52	1,67

მიღებული შედეგები შემადგენლობით საშუალებას გვაძლევს გავიანგარიშოთ ამა თუ იმ კომპონენტის დანაკარგი (ფილტრატში გადასვლის ხარისხი) ხაჭოს შრატის ნფ-დამუშავების პროცესში. ამ პარამეტრის განსაზღვრული ფორმულის გამოყვანა დაფუძნებულია

შ. რუხაძე, ლ. ტოლმაჩვი, მ. რუხაძე, მ. აფრიდონიძე. ა. ნურმუხამედოვი

მატერიალური ბალანსის პრინციპის გამოყენებაზე (რუხაძე ... 2013).
 თუ i -ური კომპონენტი საწყის ნედლეულში ტოლია M_{oi} , ხოლო საბოლოოში M_{ki} , მაშინ ამ კომპონენტების დანაკარგები Π_i პროცენტული თანაფარდობით განისაზღვრება ფორმულით:

$$\Pi_i = \frac{M_{oi} - M_{ki}}{M_{oi}} * 100\% \quad (1)$$

თუ გამოვსახავთ i -ური კომპონენტის რაოდენობას მოცულობის კონცენტრაციაში ნამრავლით, მივიღებთ:

$$M_{oi} = V_o * C_{oi} \quad (2)$$

$$M_{ki} = V_k * C_{ki} \quad (3)$$

სადაც V_o და V_k - ნედლეულის საწყისი და საბოლოო მოცულობები, მ³;
 C_{oi} და C_{ki} - ნედლეულში i -ური კომპონენტის საწყისი და საბოლოო კონცენტრაცია, კგ/მ³.

ჩასმით მივიღებთ

$$\Pi_i = \left(1 - \frac{V_k C_{ki}}{V_o C_{oi}}\right) * 100\% = \left(1 - \frac{V_{ki}}{C_{oi} * N}\right) * 100\% \quad (4)$$

სადაც N მოცულობითი შეკუმშვის კოეფიციენტი:

$$N = \frac{V_o}{V} \quad (5)$$

სადაც V_o - შრატის საწყისი მოცულობა მ³;

N - კონცენტრატის მოცულობა, მ³.

ფორმულით გაანგარიშებული და ცხრილში 2 მოცემული მონაცემები მოწმობენ იმაზე, რომ ხაჭოს შრატის ნფ-დამუშავების დროს ძირითადი დანაკარგები მოდის ნაცარზე (მინერალური მარილები) და არა ცილოვანი აზოტზე (დაბალმოლეკულური ფრაქციები თავისუფალი ამინომჟავები, შარდოვანა და ა.შ;

ცხრილი 2. ხაჭოს შრატის კომპონენტების დანაკარგები ნფ დამუშავების შემდეგ

კომპონენტის დასახელება	დანაკარგები, %
მშრალი ნივთიერებები	8,42
ლაქტოზა	9,07
ცილა	12,95
არაცილოვანი აზოტი	30,39
ორგანული მჟავები	34,52
ნაცარი	37,72
ნატრიუმი	37,86
ქლორი	49,85
კალიუმი	43,55
კალციუმი, ფოსფორი, მაგნიუმი საშუალოდ	10,00

კათიონებიდან მეტად ეფექტურად სცილდებიან კალიუმი და მაგნიუმი. უფრო მაღალი ვალენტობის კათიონების გამოკვლევამ გვიჩვენა რომ ხაჭოს შრატის ნფ-დამუშავების დროს ისინი ფაქტიურად არ სცილდებიან. მოცილების ყველაზე მაღალი ხარისხი აქვს ქლორის ანიონს. მოცემული ეფექტი აიხსნება იმით, რომ ქლორის ანიონი ერთდროულად შედის KCl და NaCl მოლეკულებში, უზრუნველყოფს რა ჯამური ელექტრომუხტის ნულთან ტოლობას ნფ-მემბრანების ორივე მხარეს (Roman ... 2009).

ნანოფილტრაციის დროს შრატიდან დაბალმოლეკულური ნივთიერებების მოცილების პროცესი აღიწერება განტოლებით (СВИТЦОВ ... 2007):

$$\frac{C_{\text{ფ}}}{C_{\text{ს}}} = K \quad (6)$$

სადაც $C_{\text{ფ}}$ - ფილტრარში კომპონენტის კონცენტრაცია; $C_{\text{ს}}$ - კონცენტრატში კომპონენტის კონცენტრაცია; K - გაყოფის კოეფიციენტი, რომელიც არის მემბრანის მახასიათებელი.

ნფ-დამუშავების დროს შრატში ნივთიერებების მატერიალური ბალანსი შეიძლება აღწეროს შემდეგი განტოლებით

$$d(CV) = -C_{\text{ფ}} * dV_{\text{ფ}} = KCdV \quad (7)$$

სადაც C - შრატში ნივთიერებათა კონცენტრაცია;

$C_{\text{ფ}}$ - ფილტრატში ნივთიერებათა კონცენტრაცია;

V - კონცენტრატის მოცულობა;

$V_{\text{ფ}}$ - ფილტრატის მოცულობა;

V და $V_{\text{ფ}}$ დაკავშირებული არიან თანაფარდობით

$$V = V_0 - V_{\text{ფ}} \quad (8)$$

სადაც V_0 - შრატის საწყისი რაოდენობა.

ამოვხსნათ განტოლება

$$d(CV) = cdv + vdc = kcdV$$

$$\frac{dC}{C} = -(1-k) \frac{dV}{V}$$

$$\ln C = \ln V^{-(1-k)} + \text{const}$$

დროის საწყის მომენტში $C=C_0$ და $V=V_0$ შესაბამისად

$$\text{const} = \ln C_0 V_0^{1-k}$$

საბოლოოდ

$$C = C_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-k} \quad (9)$$

დაბალმოლეკულური ნივთიერებების მოცილების ხარისხი განისაზღვრება დამოკიდებულებიდან (Евдокимов ... 2009, Rukhadze ... 2018):

$$D = \frac{\left(\frac{C_0 - C}{m_0} \right)}{\frac{C_0}{m_0}} \quad (10)$$

შ. რუხაძე, ლ. ტოლმაჩვი, მ. რუხაძე, მ. აფრიდონიძე, ა. ნურმუხამედოვი

სადაც D - მოცილების ხარისხი;

m_0 - მშრალი ნივთიერებების მასური წილი საწყის მომენტში;

m - მშრალი ნივთიერებების მასური წილი მიმდინარე მომენტში.

ჩასმით მივიღებთ

$$D = 1 - \frac{m_0}{m} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-k} \quad (11)$$

ნანოფილტრაციის დროს ამ პროცესისათვის საერთოდ მიღებულ მშრალ ნივთიერებების კონცენტრაციამდე (18-20%) მოცულობითი შეკუმშვა N_v პრაქტიკულად ემთხვევა მშრალი ნივთიერებების მასური წილის გაზრდის ჯერადობას (СВИТЦОВ ... 2007).

$$N_m \approx \frac{m}{m_0} \quad (12)$$

შესაბამისად

$$N \approx N_v \approx N_m$$

განტოლება მიიღებს სახეს

$$D \approx 1 - N^{-k} \approx 1 - \frac{1}{N^k} \quad (13)$$

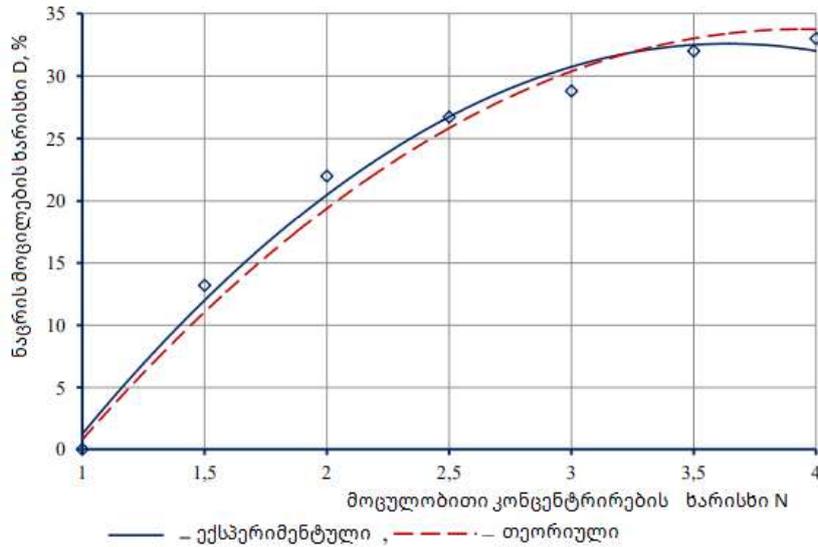
ამ გამოსახულების ექსპერიმენტული მონაცემებით შესამოწმებლად კონცენტრირების სხვადასხვა ხარისხისათვის ფორმულით ვსაზღვრავდით D ნაცრისათვის და რძის მჟავისათვის. გაანგარიშების შედეგებს ვიყენებდით ექსპერიმენტული გრაფიკული დამოკიდებულებების ასაგებად $D = f(N)$ უმცირესი კვადრატების მეთოდით (ნახ. 1, 2)

კონცენტრირების ხარისხის დროს $N=3,0$ კონცენტრატთან ერთად ვიღებდით ფილტრატის ნიმუშს, რომელშიც ვსაზღვრავდით ნაცრისა და რძის მჟავას მასურ წილს. ფილტრატისა და კონცენტრატის შემადგენლობის მონაცემებით ფორმულით (6) ვსაზღვრავდით გაყოფის კოეფიციენტს K (იხ. ცხრ. 3.)

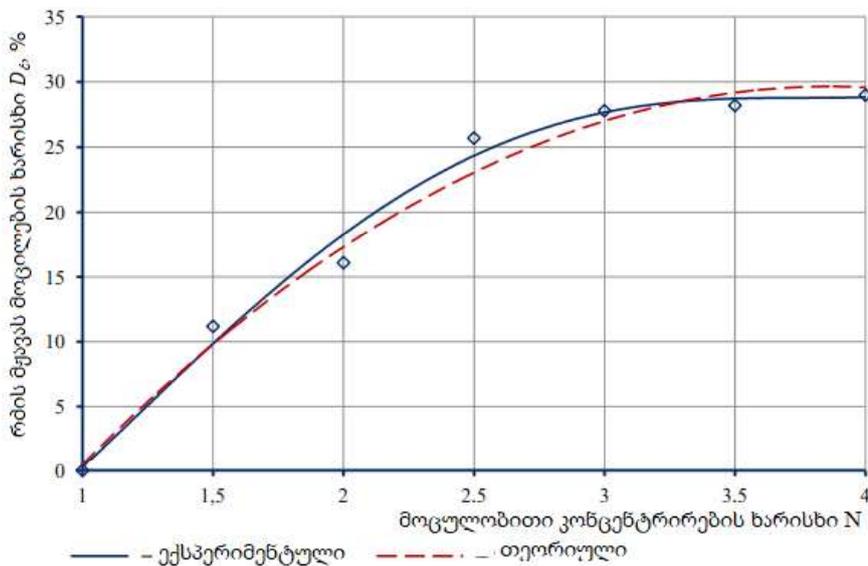
ცხრილი 3. ნანოფილტრაციით ხაჭოს შრატის გაყოფის პროდუქტებში კომპონენტების შემცველობა

კომპონენტი	მასური წილი, %		
	ს ა წ ყ ი ს ი შრატი	ნფ - კონცენტრატი, $C_{\text{კ}}$	ნფ - ფილტრატი, $C_{\text{ფ}}$
ნაცარი	0,65	1,40	0,4555
რძის მჟავა	0,61	1,41	0,3901

K -ს მნიშვნელობას ვიყენებდით დემინერალიზაციის ხარისხის და რძის მჟავას მოცილების D გასაანგარიშებლად, მოცულობითი კონცენტრირების ხარისხის მიხედვით ფორმულით 13. თეორიული და ექსპერიმენტული დამოკიდებულებები $D = f(N)$, $N=1-4$ დიაპაზონში გრაფიკულად. მოც. ნახ. 1 და 2.



ნახაზი 1. ნანოფილტრაციით ხაჟოს შრატის კონცენტრირების დროს დემინერალიზაციის ხარისხის თეორიული და ექსპერიმენტალური დამოკიდებულება მოცულობითი კონცენტრირების ფაქტორისაგან.



ნახაზი 2. ნანოფილტრაციით ხაჟოს შრატის კონცენტრირების დროს რძის მჟავას მოცილების ხარისხის თეორიული და ექსპერიმენტალური დამოკიდებულება მოცულობითი კონცენტრირების ფაქტორისაგან.

შ. რუხაძე, ლ. ტოლმაჩვი, მ. რუხაძე, მ. აფრიდონიძე. ა. ნურმუხამედოვი

გამოკვლევული კომპონენტებისთვის მოცულობითი კონცენტრირების ფაქტორის გაზრდით D-ს მნიშვნელობა იზრდება. ნაცრისათვის D-ს აბსოლიტური მნიშვნელობა მეტია, ვიდრე რძის მჟავასათვის. მრუდების მაქსიმალური აღმასვლა შეიმჩნევა N-ის 3-მდე მნიშვნელობის დროს, რის შემდეგაც კომპონენტების მოცულობა მცირდება. 3,5 მეტი მოცულობითი კონცენტრირების დროს D მნიშვნელობა პრაქტიკულად არ იცვლება. ეს დაკავშირებულია კონცენტრირებულ ხსნარში ოსმოსური წნევის გაზრდასთან, აგრეთვე მემბრანის ზედაპირზე ლაბისმაგვარი ცილოვანი ფენის წამოქმნასთან, რაც ამცირებს დანადგარის მწარმოებლობას (Suarez ... 2006). ნანოფილტრაციის ნორმალური რეჟიმით ჩატარების დროს N=3,5, დემინერალიზაციის ხარისხი შეადგენს 33% და რძის მჟავას მოცილების დონე 28%.

მიღებული განტოლების ადეკვატურობის შემოწმება მოხდა ფიშერის კრიტერიუმის დახმარებით. გაანგარიშებისათვის შუალედური მონაცემები წარმოადგენილია ცხრილებში 4 და 5.

ცხრილი 4. ნფ-პროცესში ხაჭოს შრატის დემინერალიზაციის ხარისხის მონაცემები მიღებული გაანგარიშებით და ექსპერიმენტით

ცდის №	$y_{iგაანგ.}$	$y_{iექპ.$	$(y_{iგაანგ.} - y_{iგაანგ.})^2$	$(y_i - y_{iგაანგ.})^2$
1	12,20	13,2	182,25	1
2	20,00	22	32,49	4
3	25,00	26,72	0,49	2,9584
4	30,00	28,8	18,49	1,44
5	33,00	32,42	53,29	0,3364
6	34,00	33,76	68,89	0,0576
	$y_{საშუაგ.} = 25,70$		ჯამი 355,90	ჯამი 9,79

ფიშერის კრიტერიუმი განისაზღვრება ფორმულით (Проверка адекватности 2021):

$$F = \frac{\sum(y_{iგაანგ.} - y_{iგაანგ.})^2}{m} * \frac{n-m-1}{\sum(y_i - y_{iგაანგ.})^2} \quad (14)$$

სადაც m - ფაქტორების რიცხვი, m=1;

$$F = \frac{355,9}{1} * \frac{6 - 1 - 1}{9,79} = 145,41$$

ფიშერის კრიტერიუმების ცხრილური მონაცემები შესაძლო ალბათობით $\alpha = 0,95$ შეადგენს 6,94. ვინაიდან $F_{გაანგ.} > F_{ცხრ.}$ ($145,41 > 6,94$; $80,24 > 6,94$), შესაბამისად განტოლება

ადეკვატურად აღწერს დემინერალიზაციის და რძის მჟავას მოცილებლის პროცესებს ხაჭოს შრატის ნფ-პროცესში.

ცხრილი 5. ნფ-პროცესში ხაჭოს შრატის დემინერალიზაციის ხარისხის მონაცემები მიღებული გაანგარიშებით და ექსპერიმენტით

ცდის №	$y_{iგანგ.}$	$y_{iექსპ.}$	$(y_{iგანგ.} - y_{iექსპ.})^2$	$(y_i - y_{iგანგ.})^2$
1	10,54	11,2	182,25	1
2	17,34	16,1	32,49	4
3	23,00	25,7	0,49	2,9584
4	26,05	27,8	18,49	1,44
5	29,12	28,2	53,29	0,3364
6	29,92	29	68,89	0,0576
	$y_{საშუაგანგ.} = 22,66$		ჯამი 281,24	ჯამი 14,01

$$F = \frac{281,24}{1} * \frac{6 - 1 - 1}{14,01} = 80,24$$

გამოყოფილი ანალიზური გამოსახულება (13) საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ ნფ-პროცესში ხაჭოს შრატის დემინერალიზაციის დონე და რძის მჟავას მოცილებლის ხარისხი. ამისათვის შემოთავაზებულია გამოვიყენოთ შემდეგი ალგორითმი:

K კოეფიციენტის განსაზღვრა

მინერალური ნივთიერებებისათვის k შეიძლება განვსაზღვროთ ფილტრატის და კონცენტრატის კუთრი ელექტროგამტარებლობით ნფ-დამუშავების საწყის მომენტში, როცა მშრალი ნივთიერებების კონცენტრაცია მასში მცირეა და დასაშვებია გამოვიყენოთ თანაფარდობა:

$$C_{ფ} = k * \sigma_{ფ} \quad C_{კ} = k * \sigma_{კ} \tag{15}$$

სადაც $C_{ფ}$ - ნაცრის მასური წილი შრატში;

$C_{კ}$ - ნაცრის მასური წილი ფილტრატში.

$\sigma_{ფ}$ - შრატის კუთრი ელ. გამტარობა;

$\sigma_{კ}$ - ფილტრატის კუთრი ელ. გამტარობა.

k - პროპორციულობის კოეფიციენტი

(15) დან
$$\frac{C_{ფ}}{C_{კ}} = \frac{\sigma_{ფ}}{\sigma_{კ}} = k_{მონ} \tag{16}$$

1. პროცესის დამთავრების შემდეგ, აფიქსირებენ მიღებული კონცენტრატის მოცულობას და შრატში და კონცენტრატში რეფრაქტომეტრული მეთოდით საზღვრავენ მშრალი ნივთიერებების მასურ წილს, რომლითაც ფომულით (12) ანგარიშობენ მშრალი

ნივთიერებების მასური წილის გაზრდის ჯერადობას N_m .

2. ფორმულით (13) საზღვრავენ დემინერალიზაციის დონეს D.

რძის შრატის კონცენტრაცია შეიძლება განვსაზღვროთ თანაფარდობით (Тепел ...2012):

$$C_{რ.შ} = 0,092 * T \quad (17)$$

$$\frac{C_{შრშ}}{C_{რშ}} = \frac{T_{შ}}{T_3} = k_{რშ} \quad (18)$$

სადაც $C_{შრშ}$ და $C_{რშ}$ -რძის მჟავას კონცენტრაციაა ფილტრატში და კონცენტრატში შესაბამისად $T_{შ}$ და T_3 - ტიტრული მჟავიანობა ფილტრატსა და კონცენტრატში.

მაშასადამე, ჩატარებული კვლევები გვიჩვენებენ, რომ ხაჭოს შრატის ნანოფილტრაციით დამუშავების დროს მუშა მნიშვნელობამდე $N=3,5$ შეიძლება მივაღწიოთ დემინერალიზაციის დონეს (32-34%) და ნეიტრალიზაციის (25-28%). გამოყვანილი ანალიზური გამოსახულება (13) ადეკვატურად აღწერს ხაჭოს შრატის ნანოფილტრაციის დროს დენიმერალიზაციის და ნეიტრალიზაციის პროცესებს, მოცულობითი კონცენტრირების ფაქტორისაგან დამოკიდებულებით და შეიძლება მისი რეკომენდაცია საწარმოო პირობებში ამ პარამეტრების ოპერატიული განსაზღვრისთვის.

ლიტერატურა

რუხაძე, შ.შ. თვალჭრელიძე, ა.კ. აფრიდონიძე, მ.დ. 2013. "ელექტრომემბრანული აპარატის არხებში გაყოფის პროცესის მათემატიკური მოდელი", კოლოიდურ ქიმიაში და ფიზიკო-ქიმიურ მექანიკაში IV საერთაშორისო კონფერენციის შრომების კრებული. მოსკოვი, რუსეთი, 2013;

რუხაძე, შ. ტოლმაჩევი, ვ. აფრიდონიძე, მ. ხეცურიანი, გ. 2019. „ხაჭოს შრატის დემინერალიზაცია და ნეიტრალიზაცია ნანოფილტრაციის პროცესში“. აწსუ მოამბე, #2 (14), 2019: 35-44.

Suarez, E. 2006. „Partial demineralization of whey and milk ultrafiltration permeate by nanofiltration and pilot-plant scale“. *Desalination*. № 198, 2006: 274–281.

Roman, A. 2009. „Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration“. *Desalination*. № 241, 2009: 288–295.

Rukhadze, Sh. Kamkamidze, N. Gobejvhvili L. Khazaradze N. 2018. „FRESHWATER SUPPLY FOR SHIPS DESALINATED BY METHOD OF

ELECTRODIALYSIS“, International Scientific Journal *Innovations*, Year VI Issue 3/2018, Sofia ISSN Print 2603-3763 ISSN Web 2603-3771, pp. 116-118.

Евдокимов И.А., Дыкало Н.Я., Пермяков А.В. 2009. *Электродиализ молочной сыворотки*: монография. Георгиевск: ГТИ (филиал) СевКавГТУ.

Донских, А.Н. 2010. „Технология творожной сыворотки: предпосылки к разработке / А.Н. Донских [и др.]“ *Вестник СевКавГТУ*. № 2 (23), 2010: 60–62.

Свитцов А.А. 2007. *Введение в мембранные технологии*. СПб.: ДеЛи Принт.

Тёпел А. 2012. *Химия и физика молока*. СПб.: Профессия.

Проверка адекватности регрессии. Критерий Фишера. 2021. Электронный ресурс. <https://yandex.ru/video/search?filmId=1754966660358862942&text=определение%20критерия%20критерий%20фишера> (дата обращения:01.03.2021).

სტატია იბეჭდება შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით (CANYS-19-972)

Food Science

**Demineralization and Neutralization of Curdy Whey in
the Nanofiltration Process**

Shota Rukhadze

Akaki Tsereteli State University
Kutaisi, Georgia
shota.rukhade@atsu.edu.ge

Leonid Tolmachev

UAB Membraninės Technologijos LT
Klaipeda, Lietuva

Marita Rukhadze

Tbilisi State Medical University
Tbilisi, Georgia

Megi Apridonidze

Akaki Tsereteli State University
Kutaisi, Georgia

Abs Nurmukhamedov

Tashkent Chemical-Technological Institute
Tashkent, Uzbekistan

In order to reduce the price of dairy products and exclude environmental damage caused by improper utilization of whey, it is necessary to ensure its 100% processing by applying advanced innovative technology. Acid whey processing is the biggest problem in the production of lactose by applying the existing technology. Therefore such whey requires further processing. First and foremost, it is necessary to provide partial demineralization and reduction of acidity. In modern conditions, the reduction of acidity in dairy enterprises is carried out by adding of an alkaline reagent. The introduction of alkali affects the quality of the product. Electrodialysis using bipolar membranes can be applied as an alternative to alkaline treatment of milk whey. Innovative technology is a combination of classic and bipolar electrodialysis. Acid whey demineralization and acidity correction will be performed without the use of additional reagents. In order to reduce the buffer volume (4 times), partially demineralize whey and reduce its acidity (up to 30%), the milk whey is nanofiltered before electrodialysis.

Keywords: demineralization; acidity reduction; milk whey; nanofiltration; membrane.

Nanofiltration (NF) is of particular interest in practice as a means of simultaneous demineralization and neutralization of curdy whey. The optimal option for further use of NF in concentrate production is elimination of salts and lactic acid as completely as possible from whey, while fully preserving the biologically valuable components, such as proteins and lactose (Rukhadze ... 2019).

The selectivity of the membranes used can be assessed from the number of different components transported to filtrate. The study was performed on whey with titratable acid 68°T and PH, obtained when producing whey using an acidic method.

Whey was concentrated at a temperature of (40 ± 2)°C on a pilot device KPI-1 (performance – 60 l/h), which was equipped with membranes UPM and provided with an area of 2 sq. m. Concentrating was carried out in the device by circulating it for 40 minutes. In the initial whey and NF-concentrate, we determined all the major and individual minor components on different factors of the obtained coefficient of volume compressibility N (Table 1).

Table 1. The composition of the samples of NF-concentrates of curdy whey at different factors of volume concentration

Name of samples	Initial whey	Mass content at N concentration, %					
		1,5	2	2,5	3	3,5	4
Dry matters	5,85	8,21	11,36	13,02	14,05	18,72	20,83
Lactose	2,88	4,43	6,50	7,59	8,28	13,35	14,73
Protein	0,70	0,95	1,28	1,44	1,54	2,03	2,14
Non-protein nitrogen	0,057	0,072	0,092	0,099	0,103	0,132	0,142
Organic acids	0,68	0,84	1,10	1,12	1,17	1,56	1,72
Ash	0,70	0,85	1,06	1,07	1,12	1,52	1,67

The obtained results allow us to calculate loss of a given component (amount concentration in filtrate) in the process of NF-processing of curdy whey. Derivation of the formula for determination of this parameter is based on the application of the principle of material balance (Rukhadze... 2013). If the *i*-th component in the initial raw material is equal to M_{oi} , and in the final one is equal to M_{ki} , then losses of these components in Π_i percentage are determined by the formula:

$$\Pi_i = \frac{M_{oi} - M_{ki}}{M_{oi}} * 100\% \quad (1)$$

If we express the amount of the *i*-th component multiplied by the volume concentration, we shall obtain:

$$M_{oi} = V_o * C_{oi} \quad (2)$$

$$M_{ki} = V_k * C_{ki} \quad (3)$$

where V_o and V_k – the initial and final volumes of raw material, m^3 ;
 C_{oi} and C_{ki} – the initial and final concentrations of the i -th component in raw material, kg/m^3 .

By substituting, we shall obtain

$$\Pi_i = \left(1 - \frac{V_k C_{ki}}{V_o C_{oi}}\right) * 100\% = \left(1 - \frac{V_{ki}}{C_{oi} * N}\right) * 100\% \quad (4)$$

where N is a coefficient of volume compressibility:

$$N = \frac{V_o}{V} \quad (5)$$

where V_o – initial volume of whey, m^3 ; N – volume of the whey concentrate, m^3 .

The data calculated by the formula and given in Table 2 show that underlying losses during NF-processing of curdy whey are accounted for ash (mineral salts), rather than for protein nitrogen (the low-molecular weight fractions of free amino acids, urea, etc.).

Table 2. Losses of the components of curdy whey after NF-processing

Components	Losses, %
Dry matters	8,42
Lactose	9,07
Protein	12,95
Non-protein nitrogen	30,39
Organic acids	34,52
Ash	37,72
Sodium	37,86
Chlorine	49,85
Potassium	43,55
Calcium, phosphorus, magnesium on average	10,00

Potassium and magnesium are most effectively removed from cations. Investigation of cations of higher valency revealed that they are not actually removed during NF-processing of curdy whey. Chlorine anion has the highest degree of removal. This effect is explained by the fact that the chlorine anion enters the KCl and NaCl molecules simultaneously, ensuring that the total electric charge is equal to zero on both sides of the NF-membranes (Roman... 2009).

The process of removing low-molecular substances from whey is described by the equation (Svitsov ... 2007):

$$\frac{C_f}{C_c} = K \quad (6)$$

where C_f – the component concentration in filtrate; C_c - the component concentration in in the concentrate; K – separation efficiency factor characterizing the membrane

During NF-processing, the material balance of substances in whey can be described by the following equation

$$d(CV) = -C_f * dV_f = KCdV, \quad (7)$$

where C – the concentration of substances in whey;

C_f - the concentration of substances in filtrate;

V – the concentration volume;

V_f - the volume of filtrate;

V and V_f are linked to each other by the following ratio

$$V = V_0 - V_f, \quad (8)$$

where V_0 – the amount of whey.

Let us solve the following equation

$$d(CV) = cdv + vdc = kcdV$$

$$\frac{dC}{C} = -(1 - k) \frac{dV}{V}$$

$$\ln C = \ln V^{-(1-k)} + \text{const}$$

At a starting point in time $C=C_0$ and $V=V_0$, respectively

$$\text{const} = \ln C_0 V_0^{1-k}$$

Finally

$$C = C_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-k} \quad (9)$$

The removal rate of low-molecular substances is determined from the relationship (Yevdokimov ... 2009, Rukhadze ... 2018) :

$$D = \frac{\left(\frac{C_0}{m_0} - \frac{C}{m} \right)}{\frac{C_0}{m_0}}, \quad (10)$$

where D – removal rate;

m_0 – the dry solids weight ratio at the initial instant in time;

m - the dry solids weight ratio at any instant in time.

By substituting, we shall obtain

$$D = 1 - \frac{m_0}{m} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-k} \quad (11)$$

During nanofiltration, volumetric compression N_v rp to the dry matter concentration of (18-20%) generally obtained for this process practically coincides with the increase in the dry solids weight ratio (Svitsov ... 2007).

$$N_m \approx \frac{m}{m_0} \quad (12)$$

Therefore

$$N \approx N_v \approx N_m$$

The equation will take the form

$$D \approx 1 - N^{-k} \approx 1 - \frac{1}{N^k} \quad (13)$$

In order to check this expression by experimental data, for various concentration rates, we determined D for ash and lactic acid using the formula. We used the calculation results to construct experimental graphical relationships $D = f(N)$ using the method of least squares (Figures 3.1, 3.2).

At the concentration rate $N=3,0$, together with a concentrate, we took also the filtrate sample, in which we determined the mass fraction of ash and lactic acid. The coefficient K was determined by data on the compositions of filtrate and the concentrate using the formula (6) (Table 3.)

Table 3. The content of components curdy whey products processed by nanofiltration

Components	Mass content, %		
	Initial whey	NF-concentrate, c_c	NF-filtrate, c_f
Ash	0,65	1,40	0,4555
Lactic acid	0,61	1,41	0,3901

We used the value of K to calculate the degree of demineralization and the removal rate of lactic acid D according to the volume concentration ratio using the formula 3.13. Theoretical and experimental relationships $D = f(N)$ N in the range from 1 to 4 are graphically shown in Figure 1 and Figure 2.

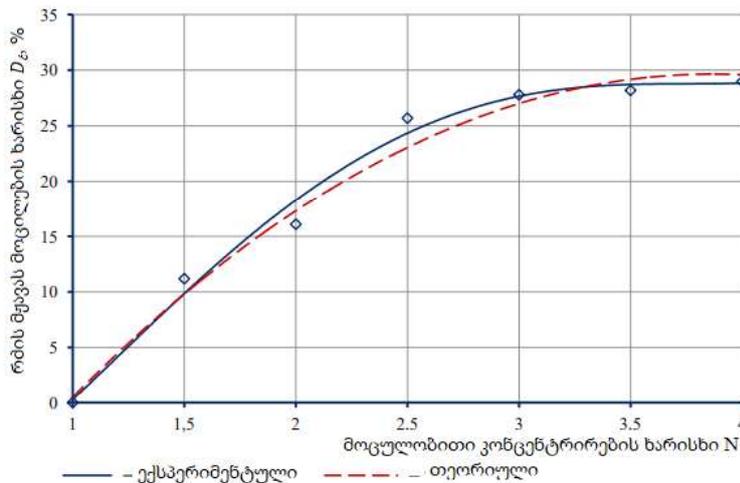


Fig.1. Theoretical and experimental dependency of the degree of demineralization on the volume concentration factor during concentrating of curdy whey by nanofiltration.

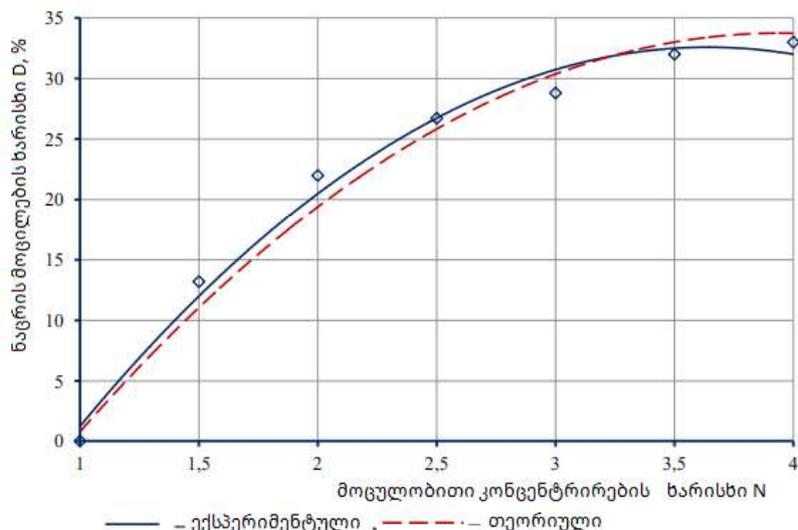


Fig. 2. Theoretical and experimental dependency of the removal rate of milk whey on the volume concentration factor during concentrating of curdy whey by nanofiltration.

The increase in the volume concentration factor for the components under study, leads to the increase in value of D. The absolute value of D for ash is higher than for lactic acid. The maximum ascent of the curves is observed at a value of N up to 3, after which the volume of the components decreases. At concentrations greater than 3.5 volumes, the value of D practically remains unchanged. This is associated with an increase in osmotic pressure in the concentrated solution, as well as with the formation of a jell-like protein layer on the membrane surface, which reduces performance of the device (Suarez... 2006). In normal nanofiltration mode N = 3,5, the degree of demineralization is 33% and the removal rate of lactic acid is 28%.

Adequacy of the obtained equation was checked by applying the Fisher's criterion. The interim data for the calculation are presented in Table 4 and Table 5.

Table 4. Data on the curdy whey demineralization degree in the NF-process obtained through the calculations and experiments

Test number	$y_{calc.}$	$y_{exp.}$	$(y_{calc.} - y_{av.calc.})^2$	$(y_i - y_{calc.})^2$
1	12,20	13,2	182,25	1
2	20,00	22	32,49	4
3	25,00	26,72	0,49	2,9584
4	30,00	28,8	18,49	1,44
5	33,00	32,42	53,29	0,3364
6	34,00	33,76	68,89	0,0576
	$y_{av.calc.} = 25,70$		Total 355,90	Total 9,79

The Fisher's criterion was determined according to the formula (Electronic resource...2021):

$$F = \frac{\sum(y_{i_{calc.}} - y_{i_{av.calc.}})^2}{m} * \frac{n-m-1}{\sum(y_i - y_{i_{calc.}})^2}, \quad (14)$$

where m – the number of factors, m=1;

$$F = \frac{355,9}{1} * \frac{6 - 1 - 1}{9,79} = 145,41$$

The tabular data of the Fisher's criteria with a probability $\alpha = 0.95$ make up 6.94. Since $F_{calc.} > F_{tab.}$ ($145,41 > 6,94$; $80,24 > 6,94$), the equation therefore adequately describes demineralization and lactic acid removal processes in the NF process of curdy whey.

Table 4. Data on the curdy whey demineralization degree in the NF-process obtained through the calculations and experiments

Test number	$y_{calc.}$	$y_{exp.}$	$(y_{calc.} - y_{av.calc.})^2$	$(y_i - y_{calc.})^2$
1	10,54	11,2	182,25	1
2	17,34	16,1	32,49	4
3	23,00	25,7	0,49	2,9584
4	26,05	27,8	18,49	1,44
5	29,12	28,2	53,29	0,3364
6	29,92	29	68,89	0,0576
	$y_{av.calc.} = 22,66$		Total 281,24	Total 14,01

$$F = \frac{281,24}{1} * \frac{6 - 1 - 1}{14,01} = 80,24$$

The isolated analytical expression (13) allows us to determine the level of demineralization of curdy whey in the NF-process and the removal rate of lactic acid. To that end, the following algorithm has been proposed to use:

1. Determination of coefficient K

For minerals, k can be determined by the specific electrical conductivity of filtrate and the concentrate at the initial instant in time of NF processing, when the concentration of dry matter therein is small and it is permissible to use the ratio:

$$C_w = k * \sigma_w \quad C_f = k * \sigma_f \quad (15)$$

where C_w - mass content of ash in whey;

C_f - mass content of ash in filtrate;

σ_w - specific electrical conductivity of whey;

σ_f - specific electrical conductivity of filtrate;

k- proportionality factor.

From (15)
$$\frac{C_f}{C_w} = \frac{\sigma_f}{\sigma_w} = k_{min} \quad (16)$$

After the end of the process, the volume of the concentrate obtained is recorded and the dry solid weight ratio N_m in whey and the concentrate is determined by refractometry, and the increase in the dry solid weight ratio is calculated based on the formula (12).

2. The level of demineralization D is determined according to the formula (13). The milk whey concentration can be determined by the ratio (Tyopel ...2012):

$$C_{m.w.} = 0,092 * T \quad (17)$$

$$\frac{C_{fmw}}{C_{cmw}} = \frac{T_f}{T_c} = k_{mw} \quad (18)$$

where C_{fmw} and C_{cmw} - milk whey concentration in filtrate and the concentrate, respectively; T_f and T_c - titratable acidity in filtrate and the concentrate.

Thus, the studies demonstrate that during nanofiltration processing of curdy whey up to the working value $N = 3,5$, we can achieve the level of demineralization (32-34%) and neutralization (25-28%). The derived analytical expression (13) adequately describes the denimmilization and neutralization processes during nanofiltration of curdy whey, depending on the volume concentration factor, and can be recommended for the operative determination of these parameters in production conditions.

The article is published with the financial support of Shota Rustaveli National Science Foundation (CANYS-19-972)