

Беседюк В. Ю., аспірант, **Яцков М. В.,** к.т.н., с.н.с., **Корчик Н. М.,** к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, v.y.besediuk@nuwm.edu.ua), **Малецький З. В.,** Ph.D., доцент (Норвезький університет природничих наук, м. Ос, Норвегія)

ІОННИЙ ОБМІН В ПРОЦЕСАХ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТИЧНИХ ВОД МОЛОКОЗАВОДІВ З ОТРИМАННЯМ БІОЛОГІЧНО ЦІННИХ ВІДХОДІВ

Проаналізовано можливості для застосування іонного обміну в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів. Встановлено, що процес іонного обміну має комплексний вплив на усі складові агрегативної стійкості сироваткових білків та забезпечує їх вилучення. Наведено результати експериментальних досліджень, які свідчать про можливість вилучення 84,6% загального вмісту білка у сироватці, 99,1% іонів фосфатів та 94,7% іонів кальцію, завдяки застосуванню технології почергового катіонування та аніонування за сильнокисло-окислювального середовища. Встановлено, що застосування цієї технології іонування може забезпечити селективне вилучення білків фракції α -лактальбумінів у кількості 70% та білків фракції β -лактоглобуліну у кількості 65%, а також знизити ХСК сироватки на 54%. Запропоновано використовувати отримані результати у наступній розробці комбінованих схем очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів у вигляді елюатів заданого складу та залишкової сироватки із зниженим вмістом білкових фракцій-алергенів.

Ключові слова: стічні води молокозаводів; очищення стічних вод; переробка молочної сироватки; іонний обмін; сироваткові білки.

Вступ. Відомо, що сироватка є компонентом стічних вод молокозаводів, який обумовлює високу концентрацію та рівні органічного навантаження у потоках стічних вод [1]. Водночас сироватка має комплексний вплив як на біологічні, так і на фізико-хімічні процеси очищення, а отже, потрібно уникати її потрапляння



на очисні споруди разом з основним потоком (після миття обладнання) і перенаправляти на локальну переробку з метою вилучення цінних компонентів [2].

Поряд із цим, результати проведеного аналізу молочної сироватки як ресурсу свідчать про те, що вона має високу харчову цінність за всіма показниками: низька калорійність, біологічна цінність (широкий спектр незамінних речовин), фізіологічна цінність (забезпечує комплексну підтримку більшості систем організму та має антиінфекційну дію) та фізіологічна активність (багатий вміст молочнокислих бактерій). Враховуючи біологічну та фізіологічну цінність окремих компонентів сироватки, зокрема білкових, доцільно провести дослідження щодо вилучення фракцій α -лактальбуміну та β -лактоглобуліну в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів [3].

У промислових масштабах вилучення сироваткових білків за відомими технологіями ускладнюється через їхній багатофракційний склад та широкий діапазон ізоелектричних точок [3]. Відомо, що для вилучення білкових фракцій необхідно порушити їх агрегативну стійкість. Згідно з основними положеннями колоїдної хімії про стійкість дисперсних систем, основними складовими агрегативної стійкості білків є: безпосередньо частинки білків сироватки, властивості середовища (рН, E_h , r_{H_2}) та стабілізатори в системі – мінеральні компоненти сироватки (іони кальцію та фосфати). В результаті теоретичного дослідження усіх складових агрегативної стійкості білків, було встановлено, що вони є тісно пов'язаними між собою.

Щодо безпосередньо частинок білків сироватки як складової агрегативної стійкості, то визначальними для неї є протолітичні процеси протонування та депротонування, що залежать від електрохімічної природи R-груп, що знаходяться на поверхні білкових глобул та від кислотно-основної рівноваги середовища білкової системи за рН (рис. 1).

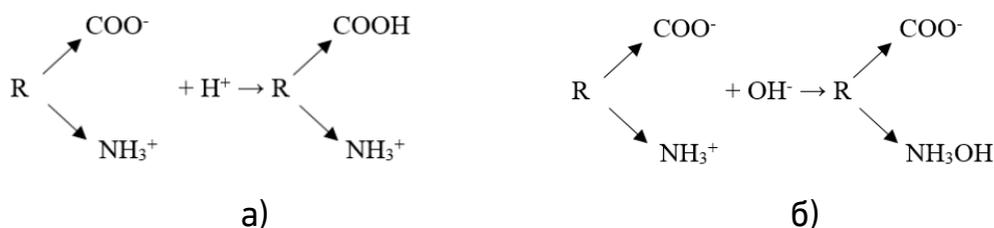
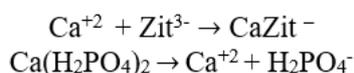
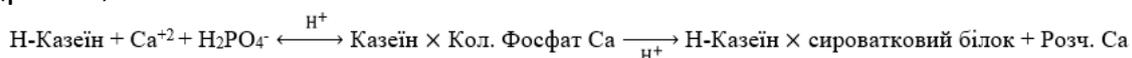


Рис. 1. Протолітичні процеси протонування та депротонування:
а) протонування карбоксильних груп білків; б) депротонування аміногруп

У свою чергу, кислотно-основні та окисно-відновні властивості середовища (параметри контролю рН, Eh та gH_2) та їх зміни мають значний вплив на процеси перетворення білків, процеси перезарядження та гідратації білкових молекул, тощо. Поряд із цим, іони кальцію та фосфатів перебувають у стійкій гетерогенній рівновазі та зв'язані з білковими компонентами, що також порушується процесами протонування та депротонування. Отже, вплив на ту чи іншу складову агрегативної стійкості сироваткових білків, або на протолітичну рівновагу комплексно (зміни рН та Eh середовища, концентрацій мінеральних компонентів-стабілізаторів, денатурація білків тощо), може бути використаним для очищення концентрованих стічних вод молокозаводів і отримання відповідних білкових фракцій та інших біологічно цінних відходів.

Також авторами [4] було проведено дослідження складових агрегативної стійкості сироваткових білків у системах очищення стічних вод молокозаводів, що передбачало дослідження змін рівноваги в білковій системі сироватки за змін концентрацій іонів кальцію та фосфатів. Враховувалося, що вилучення сироваткових білків пов'язане зі зміною концентрацій іонів кальцію та фосфатів, які значною мірою визначають протолітичну дію білків сироватки (рис. 2).



Ca → приєднаний до карбоксильних груп сироваткових білків

↓

Колоїдні фосфати ↔ Сироватковий білок

Рис. 2. Рівновага в системі «іони кальцію та фосфатів – сироватковий білок»

В дослідженнях, проведених авторами раніше [4], обґрунтовано, що вміст іонів кальцію впливає на протолітичну дію α -лактальбумінів, а вміст іонів фосфатів впливає на протолітичну дію β -лактоглобулінів. Таким чином, це можна використати для прогнозування результатів досліджень щодо безпосереднього вилучення фракцій α -лактальбуміну та β -лактоглобуліну в процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, зокрема шляхом регулювання вмісту іонів кальцію та фосфатів.

Традиційні технології вилучення білків передбачають застосування висолювання як способу осадження білків, завдяки



забезпеченню високих концентрацій солей кальцію та фосфатів. Однак, результати попередніх досліджень авторів цієї роботи свідчать, що цей спосіб не є ефективним для вилучення сироваткових білків, а отримані результати зазвичай не відповідають зарегламентованим у відомих літературних джерелах [2]. Крім того, застосування такого способу осадження білків призводить до значного збільшення солевмісту у стічних водах.

Водночас, на протигагу традиційним технологіям, у роботі пропонується розглядати іонний обмін, який дозволяє зменшити вміст іонів кальцію та фосфатів у сироватці і таким чином дестабілізувати білкову систему, з наступним вилученням білків як біологічно цінних відходів. Передбачається, що використання іонного обміну може дозволити не тільки селективно вилучати кальцій та фосфати, але також і селективно впливати на агрегативну стійкість білкових фракцій сироватки. Оскільки сам іоніт є протолітичною системою, у процесах водоочищення, селективне вилучення компонентів водного середовища супроводжується зміною таких параметрів як рН та Eh, і відповідно γ_{H_2} . Водночас можна очікувати часткову денатурацію або адсорбцію певної частини білкових компонентів в товщі завантаження іоніту. Таким чином, це свідчить про комплексний вплив іонного обміну на основні компоненти концентрованих стічних вод, що містять сироватку у процесах їх очищення.

Найбільшими виробниками продукції із сироваткових білків, що використовують процес іонного обміну, є наступні компанії: Davisco, Fonterra, Synlait і Tatura, Murray Goulburn, Bega Bioingredients, Warrnambool Cheese & Butter і Beston Global, Friesland Campina, Glanbia тощо [5]. Основною метою використання процесу іонного обміну у цих випадках є висока ступінь демінералізації сироватки, зокрема і до 99% [6]. Демінералізовану сироватку використовують для корекції білкового складу дитячих харчових продуктів [7]. Однак відомо про певні недоліки іонного обміну, зокрема значні об'єми стічних вод, що включають елюати, як концентровані за мінеральними компонентами стічні води [6; 8].

Таким чином, у нашій роботі були проведені дослідження щодо аналізу можливостей очищення концентрованих стічних вод молокозаводів шляхом селективного вилучення іонів кальцію та фосфатів з отриманням елюатів заданого складу, як біологічно цінних відходів. Для досягнення мети необхідно виконати такі завдання, як-от:

- визначити ступінь вилучення іонів кальцію та фосфатів у процесі іонування молочної сироватки;
- визначити зміни вмісту загального білка у процесі іонування молочної сироватки;
- проаналізувати криві потенціометричного титрування другого порядку, що характеризують протолітичну рівновагу у процесі іонування молочної сироватки;
- проаналізувати зміни органічного навантаження (на централізовані системи очищення стічних вод) за показником ХСК в результаті процесів іонування молочної сироватки (в локальних циклах очищення).

Об'єкт і методи дослідження. Об'єктом дослідження є процес іонування молочної сироватки у процесах очищення концентрованих стічних вод, за різних умов середовища, за технології почергового катіонування та аніонування:

Na^+ – катіонування \longrightarrow OH^- – аніонування.

Для досліджень у нашій роботі використовували молочну сироватку з під кисломолочних сирів типу «Домашній сир», «Бринза» тощо. Сироватка, що використовувалась, була отримана з крафтового виробництва сирів, що виключає використання хімічних реагентів, які не передбачені традиційними технологіями та використовує виключно фермерське молоко найвищої якості. Більшість зразків сироватки мали кисло-окислювальне середовище, загальний вміст білка близько 1,8–2%, вміст фосфатів – 2–2,3 кг/м³, кальцію – 0,76–0,86 кг/м³ та ХСК на рівні 35000–40000 мг/л.

Реагенти, що використовувались у дослідженнях для регулювання середовища сироватки: кисла сироватка з рН=4,4, яка містить молочну кислоту $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, а також 10% HCl – для підкислення, 1Н NaOH – для підлуження. Реагенти, що використовувались для титрування: 0,1Н HCl – для титрування до рН=4, 0,1Н NaOH – для титрування до рН=10.

Іонообмінні смоли були обрані методом підбору з вибірки, серед якої катіоніти: Dowex Mac-3, Amber IRC83, Amber IR120H, Amber IR120Na, Dowex HSR-S/S; аніоніти: Dowex MWA-1, Dowex Marathon WBA, PA301, Amber IRA 96, Amber IRA 910U Cl. У процесі підбору було проведене вилучення іонів кальцію та фосфатів у статистиці та у динаміці з досліджуваної сироватки. Найкращі результати було отримано для катіоніту Dowex HCR-S/S (сильно-кислотний катіоніт, гелева стиролдивінілбензолна матриця, сульфокислотна функціональна група) та аніоніту Amberlite IRA910U Cl (сильно-



основний аніоніт, макропориста стиролдивінілбензолна матриця, диметиламінітанолова функціональна група), які були використані у дослідженнях цієї роботи. Аніоніт було перезаряджено у форму OH^- .

Вміст кальцію у сироватці визначали титриметричним методом, що ґрунтується на утворенні стійкого внутрішнього комплексу іонів Ca^{2+} з комплексонами, зокрема *етилендіамінтетраацетатом натрію* (Трилоном Б) [9].

Вміст фосфатів у сироватці визначали фотометричним методом, що ґрунтується на реакції взаємодії ортофосфат-іонів з амонієм молібденокислим у кислому середовищі у присутності калію сурм'янокислого з утворенням фосфорномолібденової гетерорполікислоти, яка при додаванні відновника перетворюється в «молібденову синь» [10].

Загальний вміст білка у сироватці визначали методом формольного титрування, що ґрунтується на реакції аміногруп білка з формаліном, внаслідок якої вивільнюються карбоксильні групи білка та підвищується титрована кислотність, за змінами якої визначають масову частку білка у сироватці [11; 12].

Показник хімічного споживання кисню (ХСК) визначали методом, що ґрунтується на окисленні органічних і неорганічних речовин, що містяться у воді, калієм двохромовокислим у кислому середовищі при кип'ятінні [13].

Значення параметрів водневого показника (рН), який характеризує кислотно-основні умови середовища та окисно-відновного потенціалу (Eh), який характеризує окисно-відновні умови середовища, визначали за допомогою: універсального іоніміру марки «I 160-MI», рН-метру марки «Hanna HI 98127» та Eh-метру марки «Ezodo 6041».

Результати досліджень. При проведенні досліджень було використано іонообмінні смоли марок Dowex HCR-S/S для Na^+ катіонування та Amberlite IRA910U для OH^- аніонування. Також, було враховано нестабільний склад сироватки у потоках стічних вод та її кислотно-основні та окисно-відновні властивості, що обумовлюється відмінностями в технологіях виробництва основних продуктів (сирів). В ході проведених раніше досліджень, встановлено, що сироватка може надходити на очисні споруди з наступними типами середовища: сильнокисло-окислювальне, слабкокисло-окислювальне та слабкокисло-відновлювальне [3].

Таким чином, було проведено безпосередню обробку сироватки з різними типами середовища, що передбачало його реагентне

регулювання (параметри рН та Eh) перед процесом іонування. У свою чергу, іонування здійснювали з використанням чотирьох окремих технологій обробки:

Na⁺ – катіонування

OH⁻ – аніонування

OH⁻ – аніонування → Na⁺ – катіонування

Na⁺ – катіонування → OH⁻ – аніонування.

Така послідовність операцій іонування здійснюється з метою очищення концентрованих стічних вод з отриманням біологічно цінних відходів.

Параметри вхідної сироватки, що досліджувалась: рН=5,9, Eh = +78 мВ, гН₂=14,5 В, с(PO₄³⁻)=2,3 кг/м³, с(Ca²⁺)=0,86 кг/м³, вміст білка – 2,3%. У свою чергу, вміст білка у сироватці значно перевищує відомі середні значення вмісту сироваткового білка у сироватці – 0,91% [3]. Це пояснюється тим, що у сироватці отриманій з крафтових виробництв, де не завжди забезпечується максимальний рівень глибини переробки, зазвичай присутні залишкові концентрації молочних білків, зокрема казеїнів. Таким чином, можна вважати, що у вхідній сироватці близько 1,39% білків складає молочний казеїн.

За результатами проведеного дослідження встановлено, що найбільше зменшення вмісту загального білку у стічних водах, було досягнуто за технології почергового катіонування та аніонування. Відповідні результати, зокрема ступінь вилучення іонів кальцію та фосфатів, а також зміни вмісту загального білка наведено у табл. 1 та на рис. 3. За реагентного регулювання середовища змін зазнавали не тільки відповідні параметри умов середовища сироватки, але також і значення вмісту фосфатів, кальцію та білка, що враховується в результатах наведених у таблиці. Зокрема, сироватка після реагентного регулювання середовища до досягнення сильнокисло-окислювального, характеризується такими параметрами: рН=4,3, Eh= +96 мВ, гН₂=11,9 В, с(PO₄³⁻)=2,21 кг/м³, с(Ca²⁺)=0,76 кг/м³, вміст білка – 2,123%.

Таблиця 1

Результати почергового катіонування та аніонування

№	Тип середовища сироватки	Δс (PO ₄ ³⁻), кг/м ³	Δс (PO ₄ ³⁻), %	Δс (Ca ²⁺), кг/м ³	Δс (Ca ²⁺), %	Δ Б, %
1	Вхідна (кисло-окислювальне)	0,157	6,8	0,73	84,2	23,8
2	Сильнокисло-окислювальне	2,19	99,1	0,72	94,7	84,6



продовження табл. 1

3	Слабкокисло-окислювальне	1,13	49,5	0,67	84,8	47,8
4	Лужно-відновлювальне	0,51	22,3	0,64	73,7	20,2

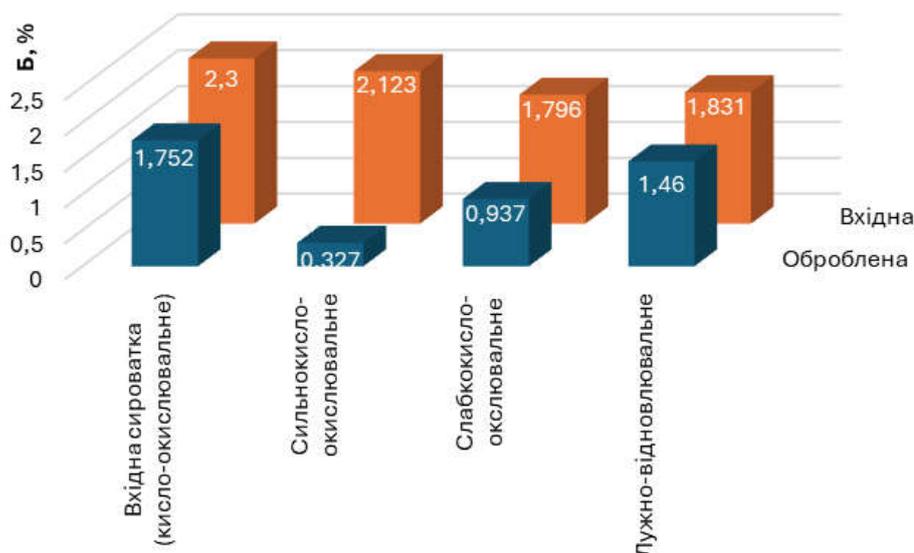


Рис. 3. Зміни вмісту загального білка у сироватці за почергового катіонування та аніонування

Як показали дослідження (табл. 1, рис. 3), найвищі значення вилучених іонів фосфатів та кальцію здійснюються для сильнокисло-окислювального середовища – 99,1% та 94,7% відповідно. Більше того, саме за цього типу середовища сироватки було отримано максимальні значення зменшення вмісту загального білка – 84,6%. Таким чином, надалі досліджували іонування за схемою:

Na^+ - катіонування \longrightarrow OH^- - аніонування,

у процесі очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, для сироватки з сильнокисло-окислювальним середовищем.

З метою аналізу змін агрегативної стійкості білків у процесі іонного обміну, було побудовано криві потенціометричного титрування другого порядку сироватки до та після іонування (диференційні криві потенціометричного титрування), які характеризують відповідні зміни протолітичної дії окремих фракцій білків (рис. 4, рис. 5). Параметри вхідної сироватки, що титрувалась: $\text{pH}=4,3$, $E_h=+96$ мВ. При побудові кривих потенціометричного титрування другого порядку сироватка титрувалась реагентами в діапазоні $\text{pH}=4-10$. При аналізі отриманих кривих, до уваги беремо

тільки діапазон рН=4-7, адже в цих межах лежать усі ізоелектричні точки білкових фракцій α -лактальбумінів та β -лактоглобулінів.

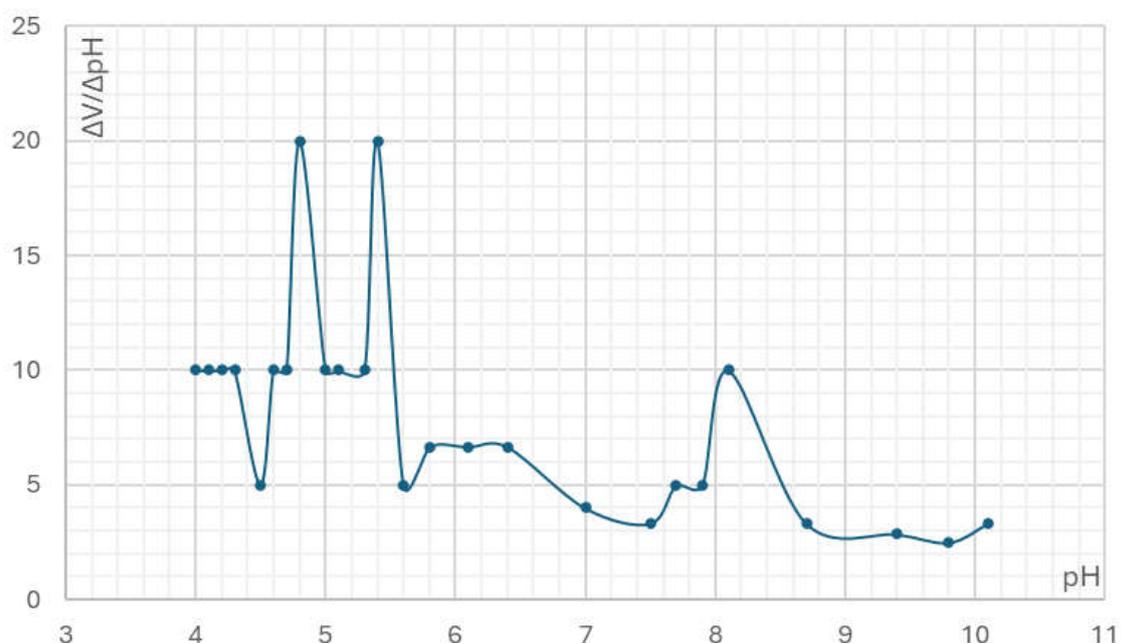


Рис. 4. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки для наступного почергового катіонування та аніонування (сильнокисло-окислювальне середовище)

Згідно з даними на рис. 4, спостерігаються два піки протолітичної дії: рН=4,8 та рН=5,4. У свою чергу, пік рН=4,8 лежить в межах ізоелектричної точки α -лактальбумінів, а пік рН=5,4, лежить в межах ізоелектричних точок фракцій β -лактоглобуліну. Водночас, в діапазоні рН=4,5-4,6, який лежить в межах ізоелектричної точки казеїнів, спостерігається низький рівень протолітичної дії, що свідчить про практичну відсутність вільного казеїну в білковій системі сироватки. За результатами титрування, на діапазон рН=4,6-5,0 припадає 30% титранту від загального об'єму в діапазоні рН=4-7 ($V_{pH=4,8}/V_{заг}$), а на діапазон рН=5,2-5,6 – 24% ($V_{pH=5,4}/V_{заг}$).

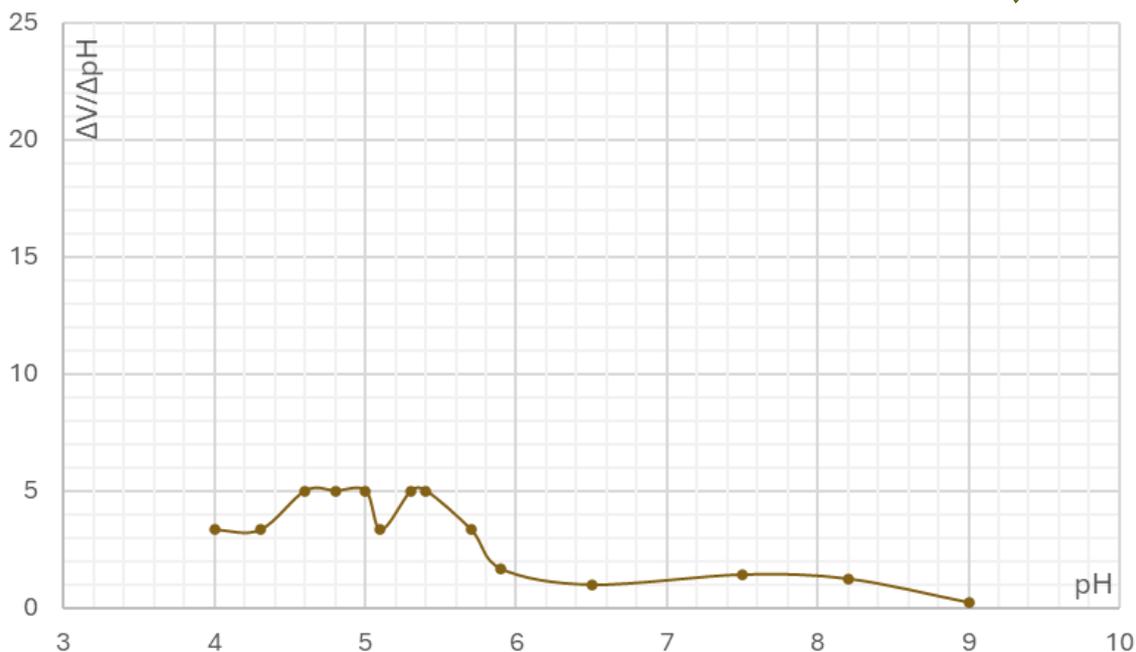


Рис. 5. Крива потенціометричного титрування другого порядку сироватки після почергового катіонування та аніонування (сильнокисло-окислювальне середовище)

У свою чергу, на кривій потенціометричного титрування другого порядку сироватки після почергового катіонування та аніонування (рис. 5), піки протолітичної дії не ідентифікуються. Об'єм титранту, що пішов на діапазон $pH=4,6-5,0$ для сироватки після іонування складає 30% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{pH=4,8} / V_{pH=4,8}$). Об'єм титранту, що пішов на діапазон $pH=5,2-5,6$ для сироватки після іонування, складає 35% від об'єму титранту, що пішов на цей діапазон для вхідної сироватки ($V_{pH=5,4} / V_{pH=5,4}$). Водночас загальний об'єм титранту, що було витрачено в діапазоні $pH=4-7$ для сироватки після іонування, складає 26% від об'єму витраченого в цьому діапазоні до іонування ($V_{pH=4-7} / V_{pH=4-7}$). Таким чином, можна припустити, що протолітична дія білкової фракції α -лактальбуміну в діапазоні $pH=4,6-5,0$ зменшилась приблизно на 70% ($\Delta V_{pH=4,8}$), а протолітична дія фракції β -лактоглобуліну в діапазоні $pH=5,2-5,6$ зменшилась приблизно на 65% ($\Delta V_{pH=5,4}$), а протолітична дія системи сироватки загалом у діапазоні $pH=4-7$ зменшилась на 74% ($\Delta V_{pH=4-7}$). Результати аналізу кривих потенціометричного титрування другого порядку наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Зміни кількості титранту в пікових точках кривих потенціометричного титрування другого порядку (сильноокислювальне середовище)

	До обробки	Після обробки
Пікові значення рН	рН=4,8, рН=5,4	
$V_{\text{pH}=4,8}/V_{\text{заг}}, \%$	30	-
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{заг}}, \%$	24	-
$V_{\text{pH}=4,8}/V_{\text{pH}=4,8}, \%$	-	30
$V_{\text{pH}=5,4}/V_{\text{pH}=5,4}, \%$	-	35
$V_{\text{pH}=4-7}/V_{\text{pH}=4-7}, \%$	-	26
$\Delta V_{\text{pH}=4,8} (\alpha\text{-La}), \%$	70	
$\Delta V_{\text{pH}=5,4} (\beta\text{-Lg}), \%$	65	
$\Delta V_{\text{pH}=4-7}, \%$	74	

Таким чином, за допомогою реагентного регулювання середовища сироватки до досягнення сильноокислювального, у процесі почергового катіонування та аніонування можливо значно зменшити протолітичну дію в діапазонах рН=4,6-5,0 та рН=5,2-5,6. Можна припустити, що це відображає відповідний процес вилучення білків фракції α -лактальбуміну у кількості 70% (1,26–1,6 кг/м³) та β -лактоглобуліну у кількості 65% (2,93–3,25 кг/м³). Водночас, після катіонування, процес вилучення α -лактальбуміну супроводжується зменшенням співвідношення Са:PO₄ у 19 разів, а після аніонування, процес вилучення β -лактоглобуліну супроводжується збільшенням співвідношення Са:PO₄ у 6 разів у порівнянні з вхідною сироваткою. Згідно з результатами проведених досліджень, очікується, що вилучений білок буде надходити разом з елюатами іонообмінних смол. Водночас із вилученим білком у елюатах можна очікувати високий вміст іонів кальцію та фосфатів. Зокрема, очікується високий вміст α -лактальбуміну та кальцію у елюатах катіоніту, а також високий вміст β -лактоглобуліну та фосфатів у елюатах аніоніту, що дозволяє загалом розглядати елюати як біологічно цінний відхід.

Також відомо, що молочний казеїн має шаперонну активність щодо агрегації β -лактоглобуліну та утворює стабільні агрегати з даною фракцією сироваткового білка [14]. Враховуючи це та відсутність вільного казеїну в білковій системі сироватки (рис. 4), очікується отримання в елюатах аніоніту білкових агрегатів β -лактоглобуліну з молочним казеїном. Загальна балансова схема

дослідженого процесу іонування у розрахунку на 1 м³ сироватки зображена на рис. 6.

Отже, згідно з отриманими експериментальними результатами щодо почергового катіонування та аніонування за сильнокисло-окислювального середовища, спостерігалось зменшення протолітичної дії у діапазонах рН, що відповідають рІ фракцій α -лактальбуміну та β -лактоглобуліну, що дозволяє обґрунтувати твердження про зв'язок концентрації іонів кальцію та фосфатів із агрегативною стійкістю цих білкових фракцій.

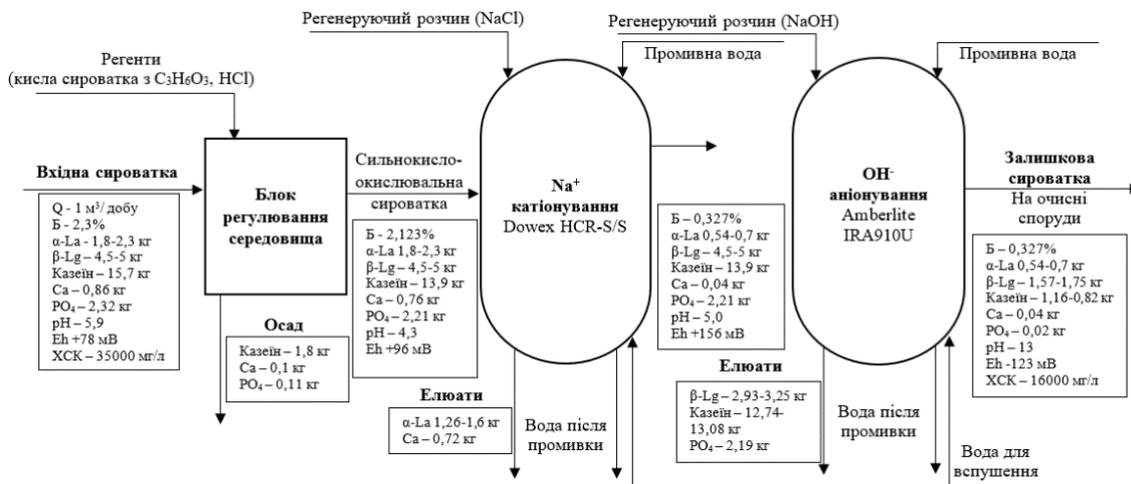


Рис. 6. Балансова схема процесу почергово катіонування та аніонування 1 м³ сироватки (сильнокисло-окислювальне середовище)

Отриманий результат у процесі почергового катіонування та аніонування за сильнокисло-окислювального середовища має особливу науково-практичну цінність, адже ця технологія може забезпечити фракційне вилучення α -лактальбуміну з метою наступного виробництва дитячих харчових продуктів та продуктів функціонального призначення (альбумінове молоко, тощо). У свою чергу, вилучений β -лактоглобулін сумісно з молочним казеїном може бути використаний у виробництві адитивів та інших продуктів харчового призначення. Більше того, селективне вилучення фракцій β -лактоглобуліну та казеїну, які є алергенами для дітей та людей групи ризику з низькою адаптаційною можливістю, дозволить отримувати сировину (залишкову сироватку) для виробництва лактози та продуктів дитячого харчування зі зниженим вмістом білкових фракцій-алергенів. Таким чином, отримані результати можуть бути використані для розробки комбінованих схем очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів.

Крім того, під час застосування інших технологій обробки сироватки іонообмінними смолами, за різних типів середовища, також спостерігалось порушення агрегативної стійкості окремо фракцій β -лактоглобуліну і α -лактальбуміну. З огляду на отриманні нижчі значення змін загального вмісту білка, ці результати не розглядаються у нашій роботі.

Також у процесі почергового катіонування та аніонування за сильнокисло-окислювального середовища було проведено визначення змін показника хімічного споживання кисню (ХСК) середовища сироватки. Значення ХСК фіксували до початку обробки іонним обміном та по її завершенню. Результати досліджень наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Зміна ХСК за почергового катіонування та аніонування
(сильнокисло-окислювальне середовище)

№ з/п	ХСК, мг/л	Δ ХСК, мг/л	Δ ХСК, %
1	16000	19000	54
2	16100		
3	15900		
Σ	16000		
Вхідна	35000		

Таким чином, згідно з даними табл. 3, встановлено, що у процесах очищення концентрованих стічних вод молокозаводів, які містять сироватку, почерговим катіонуванням та аніонуванням, а також загалом іонним обміном, зменшується рівень органічного навантаження за показником ХСК на 54%. Це може забезпечити наступне зниження об'ємів використання вартісних реагентів у централізованих системах очищення стічних вод. Водночас це може надати можливості для застосування традиційних технологій коагулятивного очищення для потоків стічних вод, які містять сироватку та були попередньо локально оброблені процесом іонування [15].

Висновки. Згідно з результатами проведеного дослідження щодо аналізу можливостей очищення концентрованих стічних вод молокозаводів шляхом селективного вилучення іонів кальцію та фосфатів з отриманням елюатів заданого складу як біологічно цінних відходів, встановлено:

1. Застосування іонного обміну за схемою Na^+ – катіонування \rightarrow OH^- – аніонування має комплексний вплив на всі складові



агрегативної стійкості сироваткових білків і забезпечує їх вилучення у кількості 84,6%, за сильнокисло-окислювального середовища сироватки (рН=4,3, Eh= +96 мВ, $r_{H_2}=11,9$ В).

2. Застосування дослідженої технології іонування за сильнокисло-окислювального середовища сироватки забезпечує селективне вилучення 94,7% іонів кальцію та 70% білків фракції α -лактальбуміну ($1,26-1,6$ кг/м³) після катіонування, що супроводжується зменшенням співвідношення Ca:PO₄ у 19 разів. Після катіонування та наступного аніонування селективно вилучається 99,1% іонів фосфатів і 65% білків фракції β -лактоглобуліну ($2,93-3,25$ кг/м³), що супроводжується збільшенням співвідношення Ca:PO₄ у 6 разів.

3. Вилучені білки разом із вилученими фосфатами та кальцієм можна отримати у вигляді елюатів заданого складу, як біологічно цінний відхід процесів очищення концентрованих стічних вод молокозаводів іонним обміном.

4. Застосування іонного обміну впливає також і на зменшення рівнів органічного навантаження за показником ХСК (до 54%).

Рекомендовано отримані результати використовувати для розробки комбінованих схем локального очищення концентрованих стічних вод молокозаводів з отриманням біологічно цінних відходів. Отримані в локальних циклах білкові фракції, елюати заданого складу та залишкова сироватка зі зниженим вмістом білкових фракцій-алергенів і мінеральних компонентів, пропонується використовувати у наступному виробництві адитивів та продуктів функціонального призначення. Водночас передбачається, що скиди від локального циклу доочищуватимуться в централізованих системах очищення стічних вод молокозаводів.

Подяки. Ця робота була підтримана проєктом TENOR – Towards the circular EcoNomy in Organic faRming, що фінансується програмою Diku Eurasia (Норвегія), CPEA-ST/10081, а також проєктом SafeCREW – Climate-resilient management for safe disinfected and non-disinfected water supply systems, що фінансується програмою Horizon Europe, Проєкт 101081980.

1. Yatskov Mykola and Korchyk Natalia and Besediuk Volodymyr. Design of Systems for Integrated Processing of Dairy Raw Materials in the Cheese Industry (June 30, 2021). *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol. 3. № 11 (111). P. 80–87. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.234818> 2. Дослідження рН та Eh в екологічних технологіях отримання молочно-сироваткових білкових концентратів / М. В. Яцков,

Н. М. Корчик, С. В. Кирилюк, В. Ю. Беседюк. *Вісник НУВГП. Технічні науки* : зб. наук. праць. Рівне : НУВГП, 2015. Вип. 4(72). С. 223–234. **3.** Besediuk V., Yatskov M., Korchyk N., Kucherova A., & Maletskyi Z. Whey. From waste to a valuable resource. *Journal of Agriculture and Food Research*. 2024. Vol. 18. P. 101280. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101280> **4.** Яцков М., Корчик Н., Беседюк В., Малецький З. Дослідження факторів стійкості сироваткових білків у системах очищення стічних вод молочних підприємств. *Екологія. Людина. Суспільство* : матеріали міжнародної науково-практичної конференції. 2024. <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2024.304109> **5.** Gösta Bylund. Dairy processing handbook. Tetra Pak Processing Systems AB, 2015. 442 p. **6.** Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand / Michael Greiter M. Greiter et al. *Journal of Membrane Science*. 2002. Vol. 210. P. 91–10. **7.** Яцков М. В., Корчик Н. М., Беседюк В. Ю. Дослідження рН, Eh і буферної ємності молочної сировини у виробництві дитячих молочних продуктів. *Вісник НУВГП. Технічні науки* : зб. наук. праць. Рівне : НУВГП, 2016. Вип. 4(76). С. 277–285. **8.** Posekov A. Y., Ulrich E. V., Budrik V. G. On ways demineralization of whey. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2013. No 1. P. 3. **9.** ДСТУ ISO 12081:2004. Молоко. Визначення вмісту кальцію титриметричним методом (ISO 12081:1998, IDT). **10.** МВВ 081/12-0005-01. Поверхневі та очищені стічні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації розчинених ортофосфатів фотометричним методом. **11.** ДСТУ 25179-90. Молоко. Методи визначення білка. **12.** Про затвердження Інструкції з оцінки якості молока корів, овець та кіз у племінному тваринництві : наказ від 14.07.2008 № 421. Мінагрополітики України. **13.** КНД 211.1.4.021-95. Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах. **14.** Mohammad-Beigi H., Wijaya W., Madsen M., Hayashi Y., Li R., Maria Rovers T. A., Jæger T. C., Buell, A. K., Hougaard, A. B., Kirkensgaard, J. J. K., Westh, P., Ipsen, R., & Svensson B. Association of caseins with β -lactoglobulin influenced by temperature and calcium ions: A multi-parameter analysis. *Food Hydrocolloids*. 2023. Vol. 137. Article 108373. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108373> **15.** Корчик Н. М., Беседюк В. Ю., Шугайло В. А. Очищення стічних вод готельно-ресторанних комплексів. *Вісник НУВГП. Технічні науки* : зб. наук. праць. Рівне : НУВГП, 2022. Вип. 1(97). С. 13–20.

REFERENCES:

1. Yatskov Mykola and Korchyk Natalia and Besediuk Volodymyr. Design of Systems for Integrated Processing of Dairy Raw Materials in the Cheese Industry (June 30, 2021). *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol. 3. № 11 (111). P. 80–87. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.234818> **2.** Doslidzhennia pH ta Eh v ekolohichnykh tekhnolohiiakh



otrymanna molochno-syrovatkovykh bilkovykh konsentrativ / M. V. Yatskov, N. M. Korchyk, S. V. Kyryliuk, V. Yu. Besediuk. *Visnyk NUVHP. Tekhnichni nauky* : zb. nauk. prats. Rivne : NUVHP, 2015. Vyp. 4(72). S. 223–234. **3.** Besediuk V., Yatskov M., Korchyk N., Kucherova A., & Maletskyi Z. Whey. From waste to a valuable resource. *Journal of Agriculture and Food Research*. 2024. Vol. 18. P. 101280. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101280> **4.** Yatskov M., Korchyk N., Besediuk V., Maletskyi Z. Doslidzhennia faktoriv stiikosti syrovatkovykh bilkiv u systemakh ochyshchennia stichnykh vod molochnykh pidpriemstv. *Ekolohiia. Liudyna. Suspilstvo* : materialy mizhnarodnoi naukovopraktychnoi konferentsii. 2024. <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2024.304109> **5.** Gösta Bylund. Dairy processing handbook. Tetra Pak Processing Systems AB, 2015. 442 p. **6.** Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand / Michael Greiter M. Greiter et al. *Journal of Membrane Science*. 2002. Vol. 210. P. 91–10. **7.** Yatskov M. V., Korchyk N. M., Besediuk V. Yu. Doslidzhennia rN, Eh i bufernoi yemnosti molochnoi syrovyny u vyrobnytstvi dytiachykh molochnykh produktiv. *Visnyk NUVHP. Tekhnichni nauky* : zb. nauk. prats. Rivne : NUVHP, 2016. Vyp. 4(76). S. 277–285. **8.** Posekov A. Y., Ulrih E. V., Budrik V. G. On ways demineralization of whey. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2013. No 1. P. 3. **9.** DSTU ISO 12081:2004. Moloko. Vyznachennia vmistu kaltsiiu tytrymetrychnym metodom (ISO 12081:1998, IDT). **10.** MVV 081/12-0005-01. Poverkhnevi ta ochyshcheni stichni vody. Metodyka vykonannia vymiriuvan masovoi konsentratsii rozchynenykh ortofosfativ fotometrychnym metodom. **11.** DSTU 25179-90. Moloko. Metody vyznachennia bilka. **12.** Pro zatverdzhennia Instruksii z otsinky yakosti moloka koriv, ovets ta kiz u plemynomu tvarynnytstvi : nakaz vid 14.07.2008 № 421. Minahropolityky Ukrainy. **13.** KND 211.1.4.021-95. Metodyka vyznachennia khimichnoho spozhyvannia kysniu (KhSK) v poverkhnevnykh i stichnykh vodakh. **14.** Mohammad-Beigi H., Wijaya W., Madsen M., Hayashi Y., Li R., Maria Rovers T. A., Jæger T. C., Buell, A. K., Hougaard, A. B., Kirkensgaard, J. J. K., Westh, P., Ipsen, R., & Svensson B. Association of caseins with β -lactoglobulin influenced by temperature and calcium ions: A multi-parameter analysis. *Food Hydrocolloids*. 2023. Vol. 137. Article 108373. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108373> **15.** Korchyk N. M., Besediuk V. Yu., Shuhailo V. A. Ochyshchennia stichnykh vod hotelno-restorannykh kompleksiv. *Visnyk NUVHP. Tekhnichni nauky* : zb. nauk. prats. Rivne : NUVHP, 2022. Vyp. 1(97). S. 13–20.

Besediuk V. Y., Post-graduate Student, Yatskov M. V., Candidate of Engineering (Ph.D.), Senior Research Fellow, Korchyk N. M., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne), Maletskyi Z. V., Ph.D., Associate Professor (Norwegian University of Life Sciences, Ås, Norway)

ION EXCHANGE IN THE TREATMENT OF CONCENTRATED WASTEWATER FROM DAIRY PLANTS WITH OBTAINING BIOLOGICALLY VALUABLE WASTE

In this paper, research aimed to analyse the possibilities of ion exchange utilisation in the treatment of concentrated wastewater from dairy plants to obtain biologically valuable waste was conducted. It has been established that the ion exchange utilization has a complex effect on all components of the whey proteins aggregation stability and ensures their extraction in the treatment processes. The results of the study showed that the highest values of phosphate and calcium ions removed are achieved by the sequential cationisation and anionisation technology under strongly acidic-oxidising environment - 99.1% and 94.7%, respectively. Moreover, this ion exchange technology and type of whey environment was found to have the highest change in total protein content, 84.6%. In order to analyse changes in the proteins aggregative stability in the ion exchange process, second-order potentiometric titration curves of the whey before and after ion exchange were drawn, which characterise the relative changes in proteolytic equilibrium in the processes of concentrated dairy wastewater treatment. The results of the second-order potentiometric titration curves analysis indicate that in the process of sequential cationisation and anionisation under a strongly acidic-oxidising environment, it is possible to ensure the extraction of a product enriched with the protein fraction of α -lactalbumin in the amount of 70%, or approximately 1,26–1,6 kg/m³ and β -lactoglobulin in the amount of 65%, or approximately 2,93–3,25 kg/m³. The extracted proteins, together with phosphates and calcium, can be obtained as eluates of a given composition as a biologically valuable waste product. Additionally, changes in the organic load (on centralised wastewater treatment systems) by COD in the process of whey ionisation (in local treatment cycles) were analysed. It was found that the level of organic load by COD decreases, particularly by



54.3%. This can provide the following reduction in the consumption of expensive reagents in centralised wastewater treatment systems, as well as provide opportunities for the utilisation of traditional coagulation technologies for wastewater streams containing whey that were pre-treated locally by ion exchange. It is proposed to apply the obtained results in the further development of combined treatment schemes for the treatment of concentrated wastewaters from dairy plants with obtaining biologically valuable waste in the form of eluates of a given composition and residual whey with a reduced content of allergenic protein fractions.

***Keywords:* dairy wastewater; wastewater treatment; whey processing; ion exchange; whey proteins.**