

УДК 637.026

Поступила в редакцию 13.11.2018
Received 13.11.2018**О.В. Дымар¹, М.Р. Яковлева², А. Меркель³**¹*РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»,
г. Минск, Республика Беларусь*²*Учреждение образования «Могилевский государственный университет продовольствия»,
г. Могилёв, Республика Беларусь*³*«MemBrain s.r.o.», г. Страж под Ральском, Чешская Республика*

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СКОРОСТИ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ КИСЛОЙ СЫВОРОТКИ ОТ ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ПРОЦЕССА

Аннотация. Переработка вторичного сырья, а в частности сыворотки, является одним из ключевых направлений разработок в молочной промышленности. Кислая творожная сыворотка требует более тщательной обработки в сравнении со сладкой подсырной сывороткой. Для её обработки применяют различные мембранные технологии. В работе исследован процесс деминерализации кислой творожной сыворотки на электродиализной установке. Проведены испытания при подаче различного напряжения на электроды электродиализной установки. В ходе опытов установлено, что между проводимостью продукта и содержанием молочной кислоты существует прямая корреляция. Определен уровень напряжения процесса, который обеспечивает максимальную производительность оборудования. Получены и исследованы данные исходного сырья и конечного продукта, такие как: активная и титруемая кислотность, проводимость, общее содержание сухих веществ, зольность, содержание лактозы и лактатов. По результатам были рассчитаны такие показатели как: транспорт солей через мембрану, продуктовая нагрузка на мембрану и удельное потребление электроэнергии.

Благодарности: Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования молодежи и спорта Чешской Республики [проект № LO1418], Инновационного отдела Мембранного Инновационного Центра, на базе Мембранного Инновационного Центра.

Ключевые слова: кислая сыворотка, электродиализ, напряжение, деминерализация

O.V. Dymar¹, M.R. Yakovleva², A. Merkel³¹*RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus”,
Minsk, Republic of Belarus*²*Educational institution «Mogilev state University of food», Mogilev, Republic of Belarus*³*«MemBrain s.r.o.», Straz pod Ralskem, Czech Republic*

STUDYING OF INTERRELATION OF THE RATE OF DEMINERALIZATION OF ACID MILK SERUM FROM CHANGES IN THE VOLTAGE OF THE PROCESS

Abstract. Nowadays the processing of secondary dairy raw materials has increased because of risen dairy manufacturing. The most prevalent milk by-product is whey. But using of whey is inhibited by its acidity. One of the modern way to neutralize the acidity of curd cheese whey is electrodialysis. In this work the process of demineralization of acid curd whey on an electrodialysis unit is investigated. During the experiments it was found that there is a direct correlation between the conductivity of the product and the content of lactic acid. The level of the process voltage is determined, which ensures the maximum performance of the equipment.

Acknowledgements: This work was supported by the program of Ministry of Youth Education and Sports of the Czech Republic [project No. LO1418]; Progressive department of Membrane Innovation Centre using the infrastructure of the Membrane Innovation Centre.

Keywords: electrodialysis, acidic whey, demineralization, voltage

Введение. Уже давно переработка подсырной сыворотки на молокоперерабатывающих предприятиях Беларуси превратилась из «экологической повинности» в высокодоходный бизнес. Технологически успешно освоены современные технологии ее сбора и первичной переработки, нанофильтрации для предварительного концентрирования и частичной деминерализации. Однако все это так пока мы не касаемся переработки сложных видов сыворотки: творожной, казеиновой, подсырной соленой. Этим видом сыворотки в республике суммарно производится примерно 1/3. В рамках реализации «Программы переработки молочной сыворотки и производства сухих молочных продуктов в Республике Беларусь на 2008–2010» совместная работа ученых и специалистов предприятий позволила системно подойти к проблеме и достигнуть значительных результатов в разработке и внедрении технологий переработки любых видов сыворотки. Это стало возможным во многом благодаря внедрению технологии деминерализации путем электродиализа. При этом мы опирались на фундаментальные результаты работ Храмцова А.Г., Гаврилова Г.Б., Евдокимова И.А., Мельниковой Е.И. и других ученых, работавших в направлении развития технологий комплексной переработки молочного сырья [1–6]. Вместе с тем, осталось не изученным влияние изменения рабочего напряжения на установке на производительность процесса.

Цель работы, задачи. Исследовать влияние изменения рабочего напряжения в электродиализной установке на процесс деминерализации кислой творожной сыворотки.

В процессе исследования были решены некоторые задачи:

1. Определить влияние рабочего напряжения на изменение титруемой кислотности сыворотки в ходе деминерализации.

2. Установить влияние изменения напряжения на скорость проведения процесса.

Материалы, оборудование, методы:

Исследования проводились на базе лаборатории MemBrain s.r.o., (Страж под Ральском, Республика Чехия).

Процесс проводился на экспериментальной установке EDR-Z/10-0.8. Активная кислотность продукта и рабочих сред – pH и проводимость растворов измерялась при помощи стеклянного электрода SenTix® 940 и TetraCon 925 электрода соответственно. Электрод измерения проводимости оснащен датчиком температуры.

Титрование осуществлялось при помощи Titroline Alpha Plus (Schott instrument, Germany). Титруемая кислотность определяется по методу Сокслета–Хенкеля. Содержание лактозы определено поляриметром (Kryss Optronic, Germany). Оптически активные соединения кроме лактозы были предварительно удалены осаждением путем добавления ферроцианида калия и цинка и последующей фильтрацией.

Реактивы, используемые в опыте (NaNO_3 , HNO_3 , NaOH) относятся к аналитическому классу и произведены компанией Penta (Чешская Республика). Деминерализованная вода является продуктом MemBrain Ltd., (Страж под Ральском), изготовлена при помощи обратного осмоса ($k < 10 \mu\text{S}/\text{cm}$). Анион- и катионообменные смолы, используемые для производства мембран приобретены в Purolite (USA). Нанофильтрованная кислая сыворотка получена от производства творога молочной фабрики MADETA (Jindřichův Hradec, Czech republic).

Анионообменные (AM-Pes) и катионообменные (CM-Pes) мембраны являются промышленными мембранами, которые произведены на MemBrain Ltd. Гетерогенные мембраны были изготовлены экструдированием (прессованием) смеси ионообменных смол с полиэтиленовым гранулятом в заданном соотношении. Мембраны были усилены прессованием полипропиленовых волокон при температуре 135–175 °C и давлении 2,5–7,5 МПа для улучшения их химической и механической стабильности. Анионообменные мембраны содержат сульфат амидные группы, соединенные с четырехвалентным аммонием в качестве функциональных групп, а катионообменные содержат R-SO_3 в качестве функциональной группы.

Для изучения электродиализной деминерализации использовали кислую сыворотку, полученную от производства творога со следующими начальными параметрами: pH 4,28 ед; проводимость 7,60 мС/см⁻¹; кислотность 202,9 °Т; содержание лактозы 144,9 г/кг и лактатов 10606 мг/л. Процесс деминерализации осуществлялся при температуре 20 ± 3 °C.

Результаты исследования: Исследования проводили при пяти уровнях напряжения, подаваемых на электроды: 10 В, 15 В, 20 В, 25 В, 30 В. Сила тока измерялась по показаниям штатного амперметра установки EDR-Z/10-0.8 и в ходе опытов колебалась в пределах 0,05–0,66 А. Процесс продолжался до достижения уровня деминерализации 90 %, что соответствует проводимости 0,75 мС/см до коррекции pH. При этом исходили из того, что влияние уровня деминерализации на электропро-

водность носит прямо пропорциональных характер, оперативный контроль возможно осуществлять по изменению электропроводности.

При электродиализе происходит перемещение заряженных частиц из продукта в концентрат посредством миграции ионов через ионообменные мембраны. Это приводит к снижению титруемой кислотности и проводимости в исходном растворе. Значение титруемой кислотности имеет высокий коэффициент корреляции с проводимостью в кислой сыворотке (рис. 1). Все функции хорошо аппроксимируются прямыми с коэффициентом угла наклона 25,2–26,7, лишь незначительно отлича-ясь в свободной переменной. R^2 у всех уравнений выше чем 0,99.

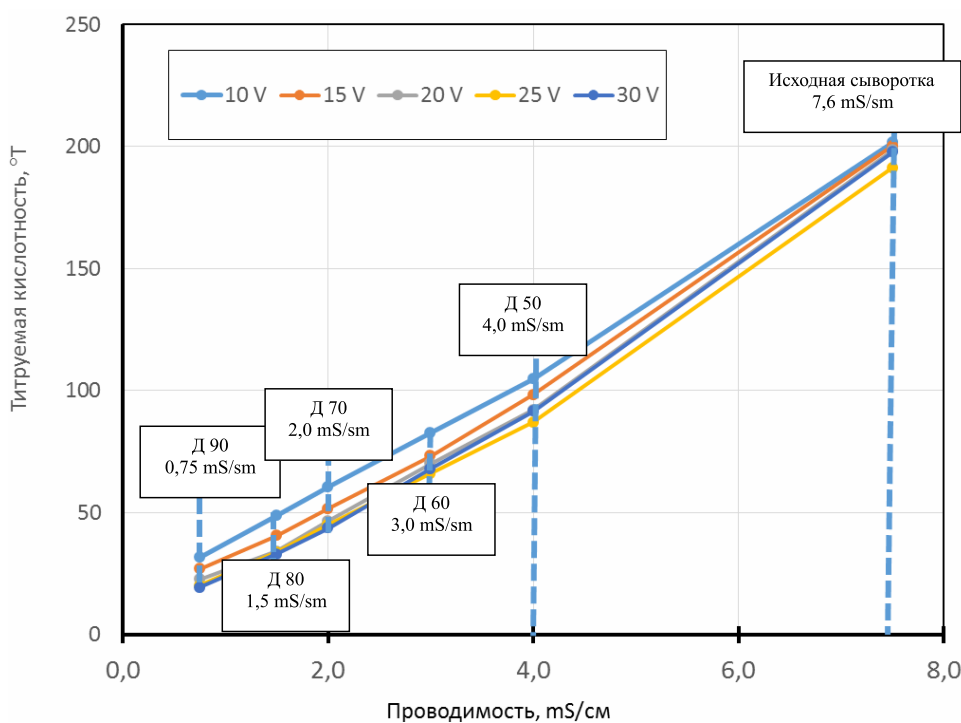


Рис. 1. Корреляция титруемой кислотности и проводимости творожной сыворотке в процессе деминерализации

Fig. 1. Correlation of titrated acidity and conductivity in curd cheese whey during the process of demineralization

В ходе эксперимента получен уровень деминерализации 91,4 % при этом процент удаления лактат-ионов из сыворотки составил 93,8 % (табл. 1). Что подтверждает высокую миграционную активность анионов молочной кислоты. Снижение содержания сухих веществ в продукте объясняется удалением из него, наряду с нативными солями сыворотки, большого количества молочной кислоты, получаемой при ферментировании смеси при получении творога. Незначительное, на уровне 1,4 % снижение содержания лактозы находится на уровне погрешности метода измерения и им можно пренебречь.

Таблица 1. Свойства сырья и готового продукта
Table 1. Properties of feed and product

Показатель	Единица измерения	Кислая сыворотка	Продукт ЭД	% изменения
Активная кислотность	pH	4,28	5,15	—
Титруемая кислотность	°T	202,9	25,1	- 87,64
Проводимость	мС/см	7,60	0,67	- 91,2
Общее содержание сухих веществ	%	17,53	14,56	-16,94
Зола	%	1,41	0,12	- 91,4
Зола в сухом веществе	%	7,97	0,85	- 89,3
Лактоза	г/кг	144,9	142,9	- 1,38
Лактаты	г/кг	10,07	0,6284	- 93,8

В ходе опытов установлено, что наименьшее время, до достижения требуемого уровня деминерализации, при напряжении 20 В. По сравнению с 10 В время обработки сокращается на 39 %, по сравнению с 15 В на 22,5 %. Время обработки при 25 и 30 В примерно одинаково и оно на 15 % больше чем в при 20 В. (рис. 2).

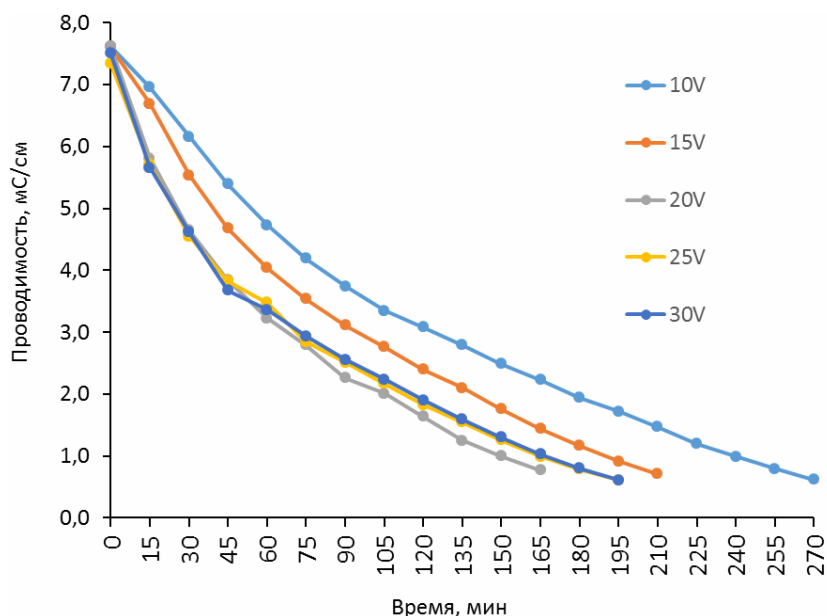


Рис. 2. Зависимость проводимости в творожной сыворотке в процессе деминерализации в зависимости от времени процесса

Fig. 2. Relation of conductivity in curd cheese whey during the process of demineralization depending on duration of the process

В процессе деминерализации значительно изменяется уровень активной кислотности обрабатываемого продукта (рис. 3) с рН 4,26–4,3 у исходной до рН 5,06–5,3 в конце процесса. Причем после достижения пика, в большинстве опытов наблюдается некоторое снижение показателя. Следует отметить, что при напряжении 10 В нарастание кислотности менее интенсивно и долгое время от начала процесс находится на одном уровне.

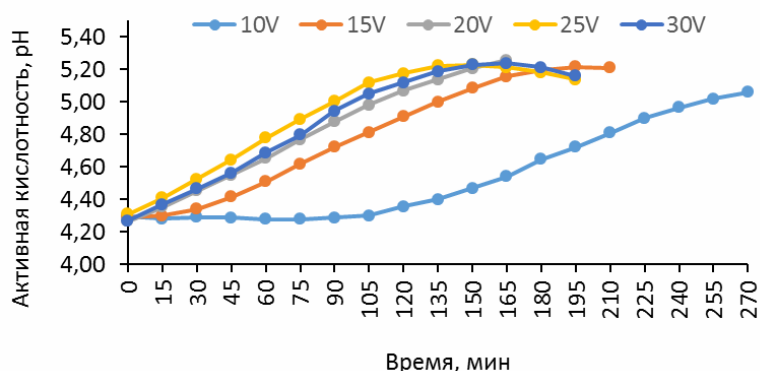


Рис. 3. Зависимость активной кислотности в творожной сыворотке в процессе деминерализации в зависимости от времени процесса

Fig. 3. Relation of active acidity in curd cheese whey in process of demineralization depending on duration of the process

При низких значениях напряжения (10 В и 15 В) нарастание силы тока занимает продолжительное время от начала процесса (рис. 4). Время нарастания тока порядка 30 мин, что составляет 10–15 % от всего времени процесса при этом напряжении и приводит к значительным потерям эффективной производительности процесса электродиализа по удалению минералов из продукта.

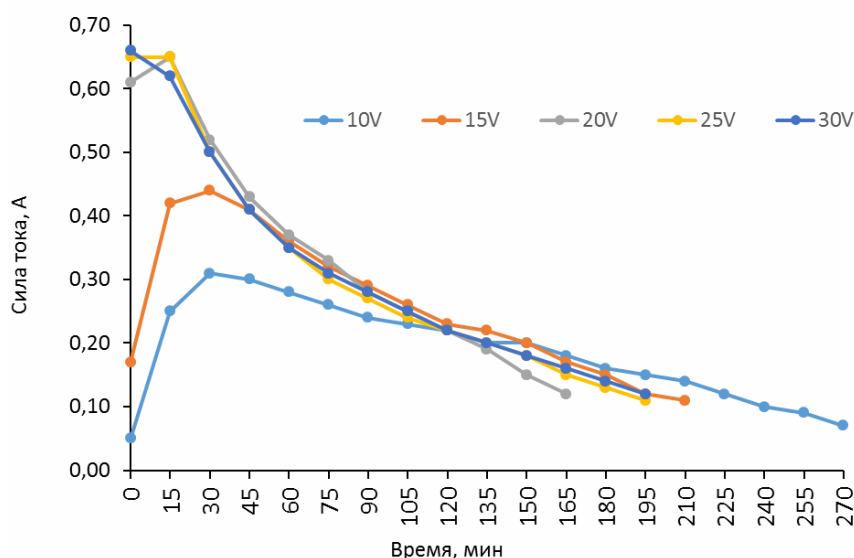


Рис. 4. Зависимость силы тока в процессе деминерализации творожной сыворотки в зависимости от времени процесса

Fig. 4. Relation of current in process of demineralization depending on duration of the process

Обработка полученных в ходе экспериментов данных показывает, что наибольшей эффективностью по основному критерию – удалению солей, показал опыт при напряжении 20 В. Дальнейшее увеличение напряжения, в данной серии опытов, не привело к сокращению времени обработки продукта до требуемой степени деминерализации. При этом эффективность использования полезной площади мембран по сравнению с напряжением 10 В вырастает на 60 %.

Таблица 2. Эффективность процесса деминерализации творожной сыворотки до уровня Д90
Table 2. The efficiency of the process of demineralization of curd cheese whey to the D90 rate

Напряжение на электродах, В	Транспорт солей J, кг/(м ² ·ч)	Продуктовая нагрузка на мембрану C _F , кг/(м ² ·ч)	Удельное потребление электроэнергии A _F , Вт·ч/кг _F
10	48,80	3,92	8,27
15	60,90	4,93	13,38
20	77,68	6,24	18,10
25	68,06	5,70	23,82
30	68,85	5,61	28,12

Выводы:

1. Установлено, что молочная кислота, находящаяся в сыворотке, удаляется в ходе процесса электролиза с одинаковой эффективностью независимо от напряжения процесса. Показано, что существует прямая корреляция между значением проводимости и остаточным содержанием молочной кислоты в процессе обработки. Это может быть использовано для систем контроля и управления работой оборудования.

2. Определено, что подача 20 В напряжения на электродах показывает наибольшую производительность установки. Использование этого уровня напряжения позволяет быстрее выйти на максимальную силу тока и обеспечить повышение уровня активной кислотности продукта к завершению процесса до значения 5,3 рН.

Список использованных источников

1. Храмцов, А.Г. Технология продуктов из молочной сыворотки: Учебное пособие / А.Г. Храмцов, П.Г. Нестеренко. – М. : ДеЛи принт, 2004. – 587 с.
2. Синельников, Е.М. Лактоза и её производные / Е.М. Синельников, А.Г. Храмцов. – СПб. : Профессия, 2007. – 768 с. ISBN 978-5-93913-137-7.

3. Мельникова, Е.И. Творожная сыворотка: опыт переработки и новые технологические решения: монография / Е.И. Мельникова, Е.Б. Станиславская, Л.В. Голубева. – Воронеж, 2009. – 236 с.
4. Харитонов, В.Д. Некоторые вопросы повышения эффективности производства молочных продуктов / В.Д. Харитонов, В.Г. Будрик // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 3. – С. 128–131.
5. Евдокимов, И.А. Современные методы мембранной обработки молочной сыворотки на централизованном предприятии / И.А. Евдокимов / Переработка молока. – №4 (149). – 2012. – С. 34–36.
6. Гаврилов, Г.Б. Пути рационального использования сыворотки / Г.Б. Гаврилов, Э.Ф. Кравченко // Молочная промышленность. – 2012. – №7. – С. 47–49.
7. Дымар, О.В. Повышение эффективности переработки молочных ресурсов: научно-технологические аспекты. / О.В. Дымар. – Минск: Колорград, 2018. – 236 с.: ил. ISBN 978-985-596-077-6
8. Ильина, С.И. Электромембранные процессы / С.И. Ильина. – М. : РХТУ им. Менделеева, 2013. – 57 с.

References

1. Khramtsov, A.G. Technology of products from whey: Textbook / AG. Khramtsov, P.G. Nesterenko. – Moscow: DeLi print, 2004. – 587 p.
2. Sinelnikov, E.M., Khramtsov, A.G. Lactose and its derivatives. – *SPb: Professiya* [SPb: The profession], 2007. – 768 p. ISBN 978-5-93913-137-7.
3. Melnikova, E.I. Curd whey: experience of processing and new technological solutions: monograph / E.I. Melnikova, E.B. Stanislavskaya, L.V. Golubeva. – Voronezh, 2009. – 236 p.
4. Kharitonov, V.D., Budrik, V.G. Some issues of improving the efficiency of dairy products. // *Technique and technology of food production*, Kemerovo, 2012. № 3, P.128-131.
5. Evdokimov, I.A. Modern Methods of Membrane Treatment of Milk Serum at a Centralized Enterprise // *Pererabotka moloka* [Dairy Processing]. – No. 4 (149). – 2012. – P. 34–36.
6. Gavrilov, G.B. Ways of rational use of serum / G.B. Gavrilov, E.F. Kravchenko // *Molochnaya promyshlennost: nauchno-tehnicheskiy i proizvodstvenny zhurnal* [Dairy industry: scientific technical and production journal]. – 2012. – N 7. – P. 47–49.
7. Dymar, O.V. Increasing the efficiency of processing dairy resources: scientific and technological aspects. / O.V. Dymar. – Minsk: Colorograd, 2018. – 236 p. : ill. ISBN 978-985-596-077-6
8. Ilyin, S.I. Electromembrane processes. – М. : RHTU them. Mendelejev, 2013. – 57 p.

Информация об авторах

Дымар Олег Викторович – доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию», технический директор представительства АО «MEGA a.s.», г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: dymarov@tut.by

Яковлева Мария Романовна – студент учреждения образования «Могилевский государственный университет продовольствия» (пр. Шмидта, 3, 212027, г. Могилев, Республика Беларусь). E-mail: masha.yashka@gmail.com

Меркель Артур – научный сотрудник MemBrain s.r.o, г. Страж под Ральскем, Чешская Республика. E-mail: Arthur.Merkel@membrain.cz

Information about authors

Dymar Oleg V. – ing., Ph.D, doctor of Technical sciences, assistant professor, Chief Researcher of RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus”, technical director in the representative office “MEGA a.s.” (Czech Republic) in the Republic of Belarus. E-mail: dymarov@tut.by

Yakovleva Mariya R. – student of Mogilev State University of food technologies (3, Schmidt Ave., 212027, Mogilev, Republic of Belarus). E-mail: masha.yashka@gmail.com

Merkel Arthur – engineer MemBrain s.r.o, Straz pod Ralskem, Czech Republic. E-mail: Arthur.Merkel@membrain.cz