

УДК 637.344

**Куленко Владимир Георгиевич, Фиалкова Евгения Александровна,
Костюков Дмитрий Михайлович, Золоторева Марина Сергеевна,
Евдокимов Иван Алексеевич, Шевчук Владимир Борисович**

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТВОРОЖНОЙ СЫВОРОТКИ МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

В статье рассмотрены методы баромембранного концентрирования творожной сыворотки, определены их основные закономерности.

Ключевые слова: творожная сыворотка, обратный осмос, нанофильтрация, деминерализация, раскисление.

**Kulenko Vladimir Georgievich, Fialkova Evgenya Alexandrovna,
Kostukov Dmitriy Mikhaylovich, Zolotoreva Marina Sergeevna,
Evdokimov Ivan Alekseevich, Shcevchuk Vladimir Borisovich**

FEATURES OF CONCENTRATION ACID WHEY BY MEMRANE METHODS

In this article was investigated concentration of cottage cheese whey by baromembranes methods and determined the main regularities of concentration.

Key words: cottage cheese whey, reverse osmosis, nanofiltration, demineralization, deacidification.

Мембранные технологии представляют собой сепарационные процессы разделения и концентрирования растворов, протекающие под действием давления через полупроницаемые мембраны. В последнее время мембранным процессам уделяется повышенное внимание, особенно в пищевой промышленности, что продиктовано экономической ситуацией в стране, в условиях которой предприятия осуществляют свою деятельность. Для усиления конкурентоспособности, повышения экономической эффективности производства, более полного использования сырьевых ресурсов многие предприятия проводят модернизацию производства с внедрением мембранных технологий. Хотя мембранные технологии в молочной промышленности известны давно – примерно с 1970-х гг., в последнее время они претерпели значительные изменения: улучшение конструкций мембранных аппаратов, использование новых современных качественных материалов, усовершенствование мембран и др. [1]. В молочной промышленности используются в основном микрофильтрация и ультрафильтрация для обеспечения безопасности и извлечения ценных компонентов из молочного сырья, а так же в производстве лактозы, продуктов детского питания, белковых концентратов. Обратный осмос (ОО) и нанофильтрация (НФ) используются в основном для водоподготовки и концентрирования растворов. ОО широко применяется для опреснения морской воды, обессоливания грунтовых вод, очистки сточных вод. Применительно же к молочному сырью эти процессы позволяют эффективно провести его концентрирование до массовой доли сухих веществ (МДСВ) 18–20 % [2] при меньших энергзатратах по сравнению с традиционным процессом вакуумного выпаривания.

Наиболее сложным в плане технологической обработки молочным сырьем является творожная сыворотка в виду ее высокой минерализации (около 0,6 %) и повышенной кислотности (от 60 до 90 °Т и более) при достаточно низком содержании сухих веществ (5–7 %). Объемы производства творога по данным Молочного союза РФ за 2011 год составляют 381 тыс. т в год, при выходе сыворотки порядка 80 %, объемы творожной сыворотки составляют порядка 1,5 млн т в год. Физико-химические свойства творожной сыворотки являются основными причинами, препятствующими её промышленной переработке и применению в продуктах питания. Такая сыворотка трудно поддается тепловой обработке, процессам сгущения, кристаллизации и сушки, а конечный продукт имеет низкое качество.

Таким образом, представляется целесообразным применение мембранных методов в процессах переработки творожной сыворотки. Рассмотрим концентрирование творожной сыворотки методами ОО и НФ.

Теоретически известно, что ОО характеризуется самым маленьким размером пор мембран и самым высоким рабочим давлением, при этом мембраны задерживают (концентрируют) практически все вещества, находящиеся в растворе и пропускают только молекулы воды и незначительную

часть некоторых ионов (в основном одновалентных). НФ характеризуется большим размером пор используемых мембран и меньшим давлением по сравнению с ОО. При этом, помимо концентрирования раствора, достигается эффект деминерализации, т.е. удаление минеральных веществ, возможно удаление и части органических кислот из раствора, что особенно актуально при переработке творожной сыворотки.

Согласно иностранным публикациям, НФ применяется для обессоливания кислой казеиновой сыворотки [3]; концентрирования и деминерализации молочной сыворотки и её производных [4, 5]; частичного раскисления и деминерализации сыворотки, полученной в производстве сыра типа «Cottage» [6].

Ранее мы провели исследование концентрирования творожной сыворотки методом НФ, в ходе которого были установлены оптимальные параметры ведения процесса с точки зрения эффективности фильтрации и производительности процесса [7]. Определены требуемые температура 40 ± 1 °С и рабочее давление в мембранном модуле 2,5 МПа (25 бар). Именно эти параметры будут использованы в дальнейших исследованиях.

Целью данного исследования являлось изучение закономерностей процесса концентрирования творожной сыворотки методами НФ и ОО. Эксперименты проводились на баромембранной установке, представленной на рис. 1.

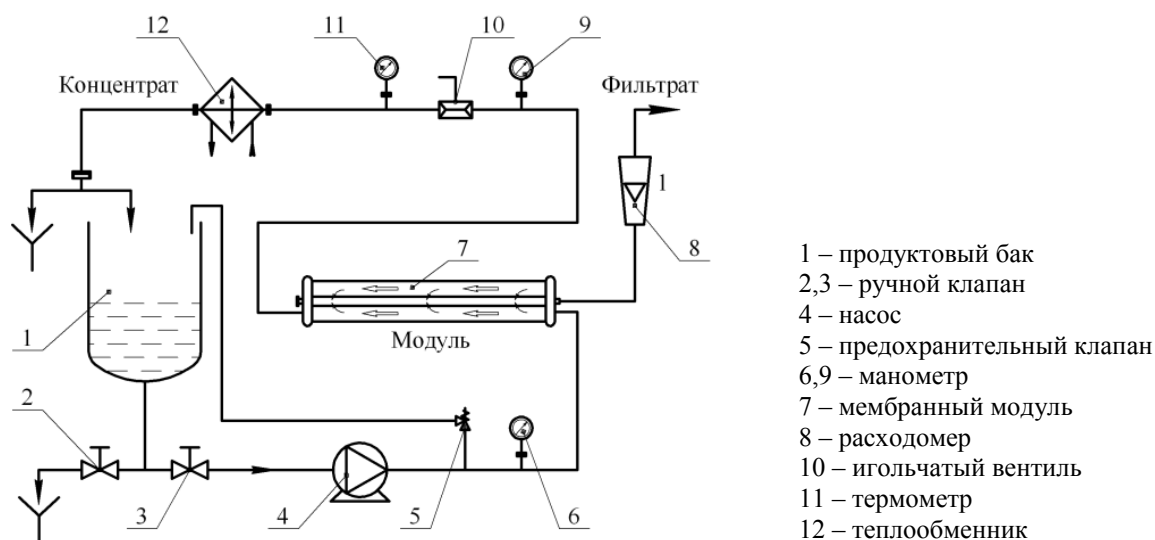


Рис. 1. Схема экспериментальной баромембранной установки

Объемная скорость рециркуляции концентрата относительно мембраны составляла 900 л/ч. Начальный объем сыворотки, подвергаемой концентрированию, составлял 50 л.

Во всех случаях концентрированию подвергалась творожная сыворотка, полученная при производстве обезжиренного творога на ОАО «Учебно-опытный молочный завод Вологодской государственной молочнохозяйственной академии имени Н. В. Верещагина». Физико-химические показатели творожной сыворотки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели творожной сыворотки

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля сухих веществ (МДСВ), %	$6,2 \pm 0,3$
Массовая доля золы, %	$0,63 \pm 0,05$
Титруемая кислотность, °T	68 ± 3
Активная кислотность, ед. pH	$4,5 \pm 0,1$
Электропроводность, мСм/см	$8,3 \pm 0,5$

Характеристики используемых мембран приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики мембран

Параметры	Марка мембраны	
	FilmTecSW30-2540-F	Владипор ЭРН-33-Н
Площадь мембраны	2,8 м ²	2 м ²
Молекулярная масса веществ, задерживаемых мембраной, более	100 Да	200 Да
Селективность по NaCl	99,4 % раствор 3,2 % при t = 25 °C	55 % раствор 0,15 % при t = 25 °C
Селективность по MgSO ₄	–	98,5 % раствор 0,2 % при t = 25 °C
Рабочий диапазон pH обрабатываемого продукта	2–11	2–12
Максимальное давление	6,9 МПа (69 бар)	2,5 МПа (25 бар)
Максимальная температура	45 °C	55 °C

После установления заданных значений давления и температуры, а также стабилизации скорости фильтрации, отбирались начальные пробы фильтрата и концентрата, при этом фильтрат отводился, а концентрат возвращался в продуктовый бак. Интервал отбора проб в процессе концентрирования ОО и НФ составлял соответственно 10 и 5 минут. При достижении массовой доли сухих веществ в концентрате порядка 19–20 % отбирались заключительные образцы фильтрата и концентрата и процесс считался законченным.

В процессе концентрирования НФ массовая доля сухих веществ в сыворотке нарастает интенсивно, быстрее достигается требуемое значение концентрации (рис. 2), что связано с большей пропускной способностью мембран (размером пор) и соответственно удельной скоростью фильтрации (рис. 3). При ОО скорость фильтрации снижается при достижении сухих веществ в концентрате порядка 15 % и при 20 % процесс практически прекращается, требуемого значения концентрации удается достичь за более длительное время, что также связано с пропускной способностью мембран (меньший размер пор), используемых для ОО, а также с повышением осмотического давления концентрированной сыворотки.

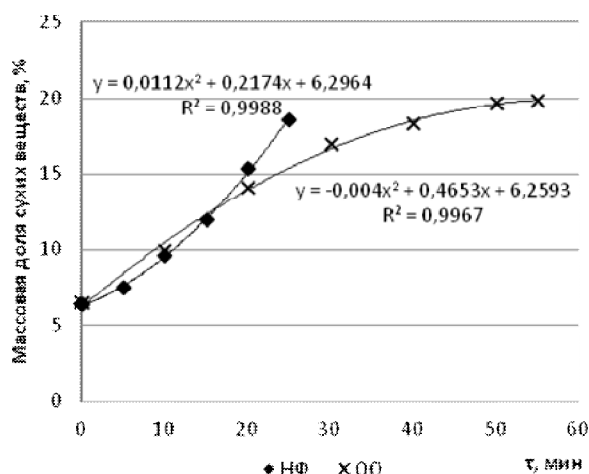


Рис. 2. Изменение массовой доли сухих веществ в концентрате от длительности обработки

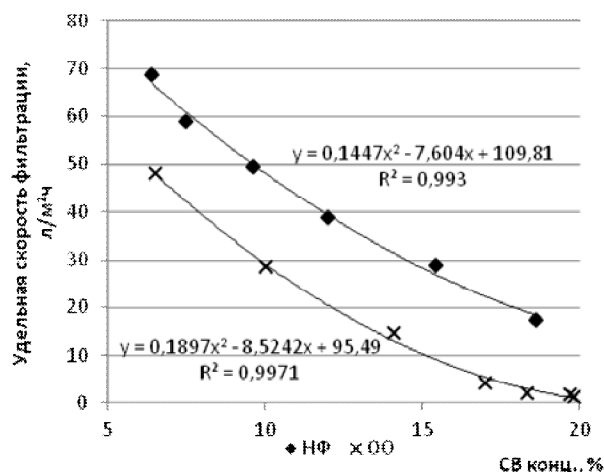


Рис. 3. Изменение удельной скорости фильтрации от массовой доли сухих веществ в концентрате

При концентрировании сыворотки происходит изменение ее активной кислотности. В процессе НФ уровень pH творожной сыворотки незначительно возрастает, что связано, скорее всего, с удалением части минеральных веществ в ионном состоянии и части молочной кислоты, при этом pH фильтрата практически не изменяется на всем протяжении концентрирования, его значения находятся в пределах $4,5 \pm 0,03$. При ОО активная кислотность снижается как в

концентрате, так и в фильтрате, приближаясь по абсолютному значению друг к другу: рН на уровне 4,45–4,5. Снижение рН концентрата происходит вследствие концентрирования практически всех компонентов творожной сыворотки, в том числе и кислот. рН фильтрата при ОО изменяется незначительно до достижения сухих веществ в концентрате 12 %, что объясняется более низкой пропускной способностью мембраны. Дальнейшее нарастание сухих веществ в концентрате может привести к снижению рН. Это можно объяснить тем, что в процессе ОО творожной сыворотки концентрация в ней молочной кислоты нарастает, практически, пропорционально коэффициенту объемного сжатия. В свою очередь, высокая концентрация молочной кислоты может привести к её переносу через мембрану в фильтрат на последних стадиях концентрирования.

Однако, по изменению рН в концентрате и фильтрате трудно судить о переходе молочной кислоты, т. к. рН в значительной степени зависит от буферных свойств сыворотки. Наиболее показательным критерием служит титруемая кислотность.

Графики изменения титруемой кислотности концентрата и фильтрата представлены на рис. 4, 5.

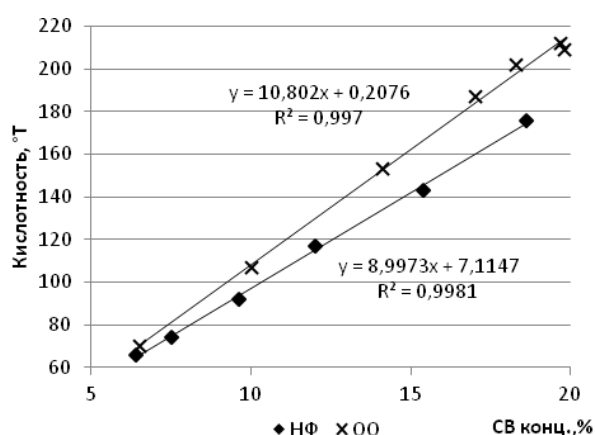


Рис. 4. Изменение титруемой кислотности концентрата от массовой доли сухих веществ в концентрате

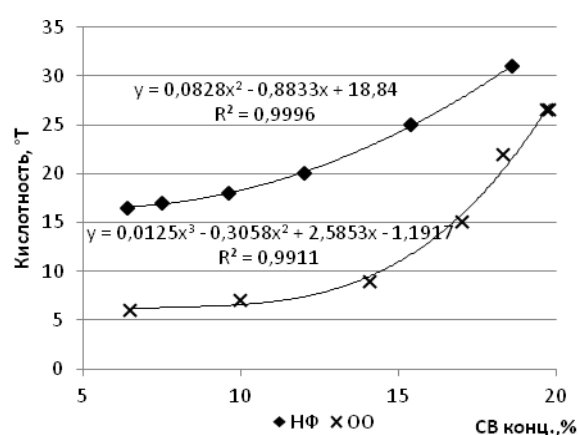


Рис. 5. Изменение титруемой кислотности фильтрата от массовой доли сухих веществ в концентрате

Кислотность исследуемых концентратов повышается прямо пропорционально увеличению массовой доли сухих веществ в сыворотке (рис. 4). При равном содержании сухих веществ, кислотность концентрата, полученного при ОО, выше, чем при НФ, а кислотность фильтрата, наоборот, при ОО ниже. Титруемая кислотность фильтрата при ОО практически не изменяется до массовой доли сухих веществ порядка 12 %, после чего наблюдается некоторое ее увеличение (рис. 5). Таким образом, на рН и титруемую кислотность фильтрата, полученного в процессе ОО, могут оказывать влияние минеральные вещества, которые находятся в растворе в ионном состоянии, возможен переход через мембрану небольшого количества остатка молочной кислоты при повышении степени концентрирования сыворотки. Из всех органических кислот молочного сырья молочная кислота характеризуется наименьшим размером и наибольшим содержанием в сыворотке. Кроме того, перенос молочной кислоты возможен также за счет особенностей пространственной структуры ее молекулы схожей с пространственной структурой молекулы воды (тетраэдральная). Однако этот вопрос еще требует детального изучения. На основании полученных зависимостей можно судить о более интенсивном переносе молочной кислоты при НФ, чем при ОО.

Поскольку оба процесса сопровождаются изменением концентрации растворенных в сыворотке веществ, интерес представляет эффективность переноса минеральных веществ через мембрану, о чем косвенно можно судить по изменению электропроводности концентрата и фильтрата (рис. 6, 7).

В процессе ОО электропроводность концентрата нарастает по мере увеличения сухих веществ в сыворотке и достигает максимального значения при массовой доле сухих веществ 18–20 % (рис. 6). При НФ максимальное значение электропроводности наблюдается при массовой доле сухих веществ порядка 16 %. Наличие максимума электропроводности связано с тем, что в сыворотке с ростом содержания сухих веществ, возрастает концентрация ионогенных компонентов, повышающих электропроводность. Тенденция к снижению значений электропроводности на представленной зависимости может быть объяснена тем, что с дальнейшим ростом концентрации

сухих веществ более 16 % возрастает вязкость сыровоточного концентрата, что приводит к торможению движения ионов и, как следствие, к снижению электропроводности.

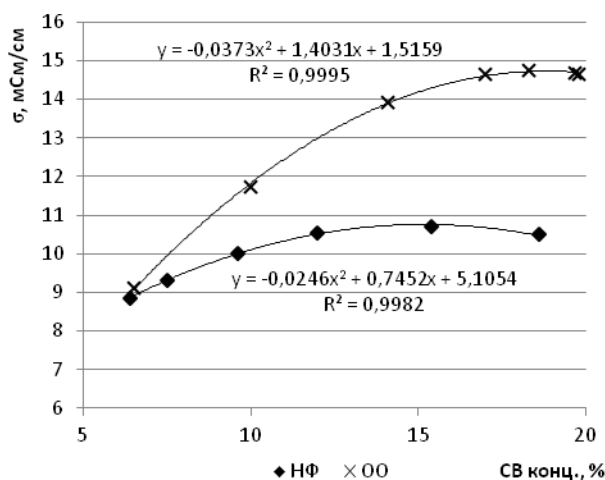


Рис. 6. Изменение электропроводности концентрата от массовой доли сухих веществ

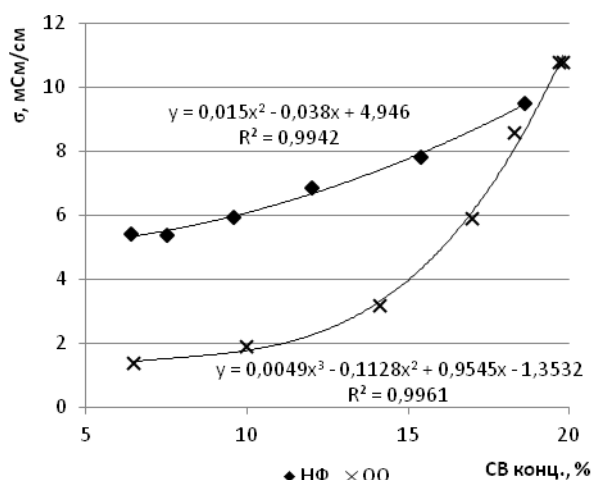


Рис. 7. Изменение электропроводности фильтрата от массовой доли сухих веществ в концентрате

Характер изменения электропроводности фильтрата при ОО и НФ (рис. 7), аналогичен изменению титруемой кислотности соответствующих образцов (рис. 5). Полученная закономерность говорит о том, что процесс переноса иногенных веществ при ОО и НФ имеет определенное сходство, но различается интенсивностью.

Таким образом, ОО является эффективным способом концентрирования творожной сыворотки. Однако концентрированная сыворотка имеет высокие показатели кислотности и минерализации, поэтому для ее дальнейшей эффективной переработки и получения продукта высокого качества может понадобиться дополнительная обработка, например электродиализ. Концентрирование методом ОО до массовой доли сухих веществ 20 % является более экономичным процессом по сравнению с вакуумным выпариванием, кроме того, вакуумным выпариванием не всегда удастся сконцентрировать творожную сыворотку в виду ее высокой кислотности, нестабильности белков и более высокой температуры обработки 55–65 °С.

НФ характеризуется более высокой удельной скоростью фильтрации, а следовательно производительностью, при этом перенос минеральных веществ и молочной кислоты через мембрану происходит более интенсивно, чем при ОО. Концентраты, полученные методом НФ, отличаются от концентратов, полученных ОО с более низкой титруемой кислотностью и электропроводностью, повышенным уровнем pH. НФ позволяет провести достаточно эффективное концентрирование творожной сыворотки с одновременным корректированием ее физико-химических свойств за счет частичного удаления минеральных веществ и кислот. Такая сыворотка может подвергаться дальнейшим технологическим операциям с получением продукта достаточно высокого качества.

Литература

1. Petersen R. J. Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes. J. Memb. Sci. 1993. P. 81–150.
2. Евдокимов Е. А., Дыкало Н. Я., Пермяков А. В. Электродиализ молочной сыворотки: монография. Георгиевск: ГТИ (филиал) Сев КавГТУ, 2009. 248 с.
3. Kelly J., Kelly P. Desalination of Acid Casein Whey by Nanofiltration. Int. Dairy J. 5. 1995. P. 291–303.
4. Van der Horts H. C., Timmer J. M. K., Robbertsen T., Leenders J. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport. J. Memb. Sci. 104. 1995. P. 205–218.
5. Güngerich Ch. and Hutson G. Demineralization of whey and whey products in Bulletin of the International Dairy Federation (IDF) n° 311: «Advances in Membrane Technology for Better Dairy Products», FIL/IDF, Brussels(Belgium). 1996. 49 p.
6. Barrantes L. D., Morr C. V. Partial Deacidification and Demineralization of Cottage Cheese Whey by Nanofiltration. J. Food Sci., 62, 2. 1997. P. 338–341.
7. Костюков Д. М., Куленко В. Г., Дыкало Н. Я., Костюков Е. М. Шохалов В. А., Шевчук В. Б. Закономерности концентрирования творожной сыворотки методом нанофильтрации // Молочнохозяйственный вестник. 2012. № 1.(5), I кв. С. 32–36.