

УДК 637.344

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ КРИОКОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ В НЕСКОЛЬКИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТУПЕНЯХ

А.А. Гущин

ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности (университет)»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

*e-mail: GuschinAA@suek.ru

Дата поступления в редакцию: 17.02.2017

Дата принятия в печать: 17.04.2017

Аннотация. В России свыше 50 % молочной сыворотки сливается как отходы производства, что является не только экономически невыгодным, но и несет угрозу окружающей среде. Одним из возможных путей решения этой проблемы является внедрение технологии разделительного вымораживания. Настоящая работа посвящена исследованию эффективности криоконцентрирования молочной сыворотки многоступенчатым методом. Проведены опыты по разделительному вымораживанию молочной сыворотки в емкостном кристаллизаторе. Вымораживание осуществлялось в три ступени: на первой ступени температура хладоносителя составляла минус 4 °С, на второй ступени – минус 5,5 °С, на третьей – минус 7 °С. Продолжительность вымораживания на каждый из ступеней составляла 180 мин. Установлена нелинейная зависимость между толщиной слоя льда на теплообменной поверхности и продолжительностью кристаллизации сыворотки, разработаны соответствующие уравнения регрессии. Определены физико-химические показатели образуемых концентратов и льда. Установлено, что трехступенчатое разделительное вымораживание позволяет повысить содержание сухих веществ в сыворотке в 2 раза. Исследована структура образующегося льда. Обнаружено, что лед имеет более прочную структуру при более медленном процессе вымораживания. Определена величина потерь сухих веществ при разделительном вымораживании молочной сыворотки: на первой, второй и третьей ступени этот показатель составляет соответственно 37,7; 29,5 и 27,4 % от исходного содержания. При этом по белку и лактозе на первой и третьей ступени концентрирования потери приблизительно одинаковые и составляют 21–25 %, а на второй ступени они несколько выше (28–33 %).

Ключевые слова. Криоконцентрирование, молочная сыворотка, температура, разделительное вымораживание

ANALYSIS OF WHEY CRYOCONCENTRATION AT SEVERAL SUCCESSIVE STAGES

A.A. Gushchin

Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University),
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia

*e-mail: GuschinAA@suek.ru

Received: 17.02.2017

Accepted: 17.04.2017

Abstract. In Russia, more than 50% of whey is drained as a waste product, which brings no profit and poses a threat to the environment. One possible solution to this problem is the introduction of technology of separation freezing out. The present paper is devoted to the research on the effectiveness of cryoconcentration of whey using a multistep method. Experiments were performed on separation freezing out of whey in a capacitive crystallizer. Freezing out was carried out in three stages. At the first stage a coolant temperature was -4°C, at the second stage it was -5.5°C, at the third stage it was -7°C. The duration of each step was 180 min. The nonlinear relationship between the thickness of the layer of ice on the heat exchange surface and the length of whey crystallization has been established. The corresponding regression equation has been developed. Physical and chemical indices of concentrates and ice formed have been defined. It has been found that the three-stage separation freezing out improves solids content of the whey by 2 times. The structure of the resulting ice has been studied. It has been found that the ice structure is more solid when the process of freezing out is slow. The value of solids losses during separation freezing out of whey has been determined. They are 37.7, 29.5 and 27.4% of the initial content at the first, second and third stages, respectively. In this case the losses of protein and lactose at the first and third stages of concentration are approximately the same and constitute 21–25%. They are a bit higher (28–33%) at the second stage.

Keywords. Cryoconcentration, whey, temperature, separation freezing out

Введение

Молочная сыворотка представляет собой уникальный продукт, содержащий широкий спектр биологически активных питательных веществ в сбалансированном соотношении. Достаточная калорийность и хорошая усвояемость обуславливают высокую пищевую ценность данного продукта. Из белкового компонента можно выделить казеин, содержание которого составляет порядка 0,3 %, и сывороточные белки (с концентрацией около 0,36 %), в которые входит ангиогенин (0,5–1,2 мг/г) и лактоферрин (0,08 мг/мл) [1]. Аминокислотный состав белков молочной сыворотки схож с аминокислотным составом мышечной ткани человека. Концентрация незаменимых аминокислот в сывороточных белках (валин, изолейцин, лейцин) выше, чем в других белках растительного и животного происхождения. В молочной сыворотке содержание некоторых витаминов (рибофлавина, пиридоксина, аскорбиновой кислоты) превышает их содержание в цельном молоке (табл. 1), что обусловлено специфическим действием молочнокислых бактерий [1].

По данным Международной молочной ассоциации из 140 млн. т. молочной сыворотки, производимой во всем мире, до 50 % сливается как отходы производства. По экспертной оценке на территории России этот показатель достигает 80 % [2]. Таким образом, на сегодняшний день объемы сливаемой молочной сыворотки эквивалентны потере более 1,5 млн. тонн молока. Это является не только экономически невыгодным, но и несет угрозу окружающей среде, так как ее загрязняющая способность в 100–500 раз больше, чем у бытовых сточных вод. Стоит также отметить, что материальные затраты на утилизацию сливаемой молочной сыворотки на очистных сооружениях России составляют порядка 12–15 млрд. руб. в год.

Таблица 1

Витаминный состав молока и сыворотки

Витамины	Молочная сыворотка	Цельное молоко
Тиамин (В1)	0,37	0,45
Рибофлавин (В2)	2,00	1,50
Пиридоксин (В6)	1,30	0,33
Кобаламин (В12)	2,60	4,00
Аскорбиновая кислота (С)	4,70	1,50
Ретинол (А)	0,04	0,25
Токоферол (Е)	0,29	0,85
Биотин (Н)	0,01	56,00
Холин	662,00	313,00

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что в настоящее время для пищевой промышленности является актуальным вопрос о разработке и внедрении эффективных методов переработки молочной сыворотки [2]. Возможным решением данного вопроса является внедрение эффективных технологий переработки сыворотки, одним из которых является криоконцентрирование. Сущность данного метода состоит в том, что в процессе кристаллизации влаги происходит вытеснение твердой фазой молекул растворенного вещества.

Таким образом, наблюдается увеличение концентрации незамерзшей части раствора. При криоконцентрировании наблюдаются минимальные биохимические изменения, что обуславливает высокое качество получаемых продуктов [3, 4, 5]. Другим достоинством разделительного вымораживания являются относительно низкие энергозатраты. Так, например, по сравнению с выпариванием величина энергетических затрат сокращается в разы, поскольку удельная теплота плавления составляет 340 кДж/кг, в то время как удельная теплота парообразования – 2300 кДж/кг [6]. Помимо этого, поскольку криоконцентрирование протекает при отрицательных температурах, то резко замедляются процессы коррозии, что дает возможность использовать более дешевый конструкционный материал [7, 8].

Таким образом, целью работы является исследование эффективности применения метода криоконцентрирования для молочной сыворотки.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выступала молочная сыворотка. Для проведения экспериментальных исследований по разделительному вымораживанию использовалась установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

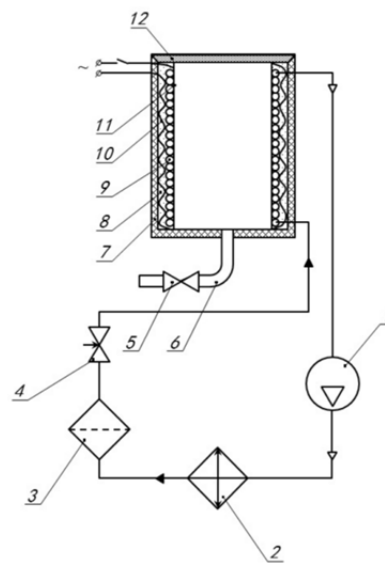


Рис. 1. Принципиальная схема емкостного криоконцентратора: 1 – компрессор, 2 – конденсатор, 3 – фильтр-осушитель, 4 – терморегулирующий вентиль, 5 – вентиль трубопровода слива, 6 – сливной трубопровод, 7 – теплоизоляция, 8 – хладоноситель, 9 – змеевиковый испаритель, 10 – ТЭН, 11 – рабочая емкость, 12 – теплоизоляционная крышка

Концентрируемый продукт заливается в рабочую емкость 11, которая закрывается теплоизоляционной крышкой 12. Для осуществления процесса кристаллизации тепло от продукта отводится за счет работы холодильной машины, состоящей из компрессора 1, конденсатора 2, фильтра-осушителя 3, терморегулирующего вентиля 4 и испарителя 9, обмотанного вокруг рабочей емкости 11. После завершения процесса кристаллизации холодильная машина останавливается, и открывается вентиль 5

для слива незамерзшей части продукта (концентрат) через трубопровод 6. После этого на ТЭНы 10 подается ток и осуществляется плавление льда на стенках цилиндрической емкости. Оттаявший лед также удаляется из емкости через трубопровод 6.

Для автоматического поддержания температуры в охлаждаемом объеме использовался измеритель-регулятор 2ТРМ-1 в наружном исполнении, в качестве датчиков температуры применялись термометры сопротивления ТСМ100М. Принципиальная электрическая схема установки представлена на рис. 2.

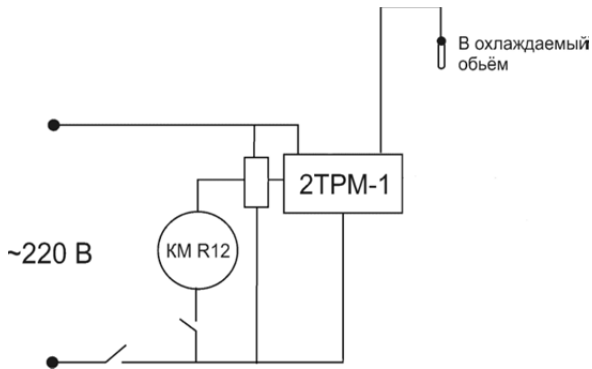


Рис. 2. Электрическая схема криоконцентратора

Для повышения степени концентрирования использовалось трехступенчатое вымораживание. При этом исходили из предположения о том, что на каждой последующей ступени концентрирования необходимо понижать температуру хладоносителя, что вызвано снижением криоскопической температуры концентрата. Продолжительность каждой из ступеней криоконцентрирования составляла 180 мин. В каждом из опытов использовалось одинаковое количество молочной сыворотки «Волжаночка», равное 3 л. На первой ступени температура хладоносителя составляла минус 4 °С, на второй ступени – минус 5,5 °С, на третьей – минус 7 °С. Продолжительность вымораживания на каждый из ступеней составляла 180 мин.

Плотность сыворотки определяли ареометром. Перевод значения плотности, измеряемой в соответствии с ГОСТ 3625-84, в массовую долю сухих веществ молочной сыворотки осуществляли в соответствии с табл. 4 в ГОСТ Р 53438-2009 «Сыворотка молочная. Технические условия». Массовую долю лактозы определяли рефрактометрически с помощью рефрактометра ИРФ-22.

Результаты и их обсуждение

Вначале был проведен физико-химический анализ исходной молочной сыворотки, по результатам которых были определены следующие показатели:

- плотность – 1,032 г/см³;
- показатель преломления – 1,3395;
- массовая доля сухих веществ – 7,25 %;
- массовая доля лактозы – 5,08 %.

По физико-химическим показателям исследуемая сыворотка соответствовала нормам, изложенным в ГОСТ Р 53438-2009.

Далее проводились эксперименты по криоконцентрированию молочной сыворотки. Через каждые 30 минут проводился замер толщины образовавшегося слоя льда. Измерение проводилось в 8 местах, расположенных по всей длине окружности емкости на одинаковом расстоянии. За конечное значение толщины слоя льда принималось среднее арифметическое от данных замеров. На рис. 3 приведены графики изменения толщины слоя льда при первичном, вторичном и третичном концентрировании молочной сыворотки.

Установлена нелинейная зависимость между толщиной слоя льда на теплообменной поверхности и продолжительностью кристаллизации сыворотки. При первичном криоконцентрировании через 180 мин. толщина слоя льда составила 22 мм, что соответствует 1,57 кг вымороженной воды. В случае вторичного и третичного концентрирования толщина образованного льда составила 26 и 28 мм, что эквивалентно 1,81 и 1,92 кг вымороженной воды.

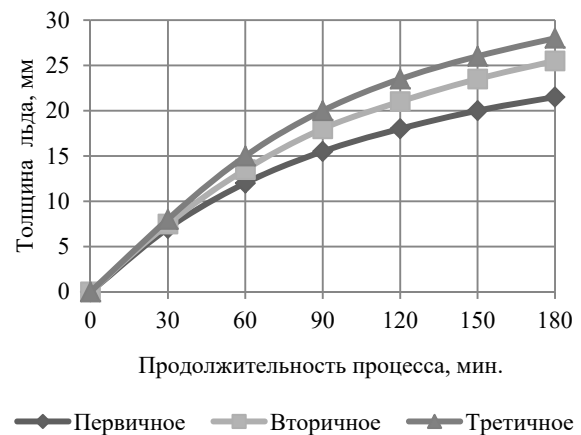


Рис. 3. Графики изменения толщины слоя льда при ступенчатом криоконцентрировании молочной сыворотки

Графики, приведенные на рис. 3, могут быть описаны следующими уравнениями регрессии:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= -0,00053\tau^2 + 0,212\tau + 0,548; R^2 = 995; \\ \delta_2 &= -0,00062\tau^2 + 0,254\tau + 0,167; R^2 = 997; \\ \delta_3 &= -0,00071\tau^2 + 0,281\tau + 0,214; R^2 = 998. \end{aligned} \quad (1)$$

где $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ – толщина слоя льда соответственно на 1, 2 и 3 ступени концентрирования, мм.; τ – продолжительность концентрирования, мин.

Используя формулы 1 можно вычислить среднюю скорость изменения толщины слоя льда следующим образом:

$$v = \frac{\delta_i - \delta_{i-1}}{\tau}, \quad (2)$$

где δ_i – толщина слоя льда в i -момент времени, мм; τ – промежуток времени, за который произошло изменение толщины слоя льда от δ_{i-1} до δ_i , час.

Соответствующие графики приведены на рис. 4.

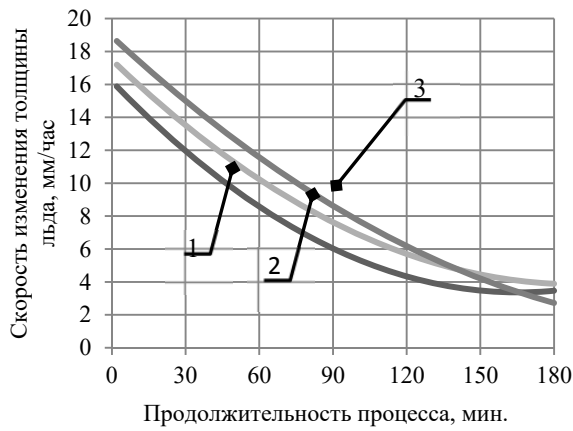


Рис. 4. Графики расчетной скорости изменения толщины слоя льда при первичном (1), вторичном (2) и третичном (3) криоконцентрировании молочной сыворотки

Наибольшая скорость образования льда наблюдается на протяжении первых 30 мин процесса и составляет 12–18 мм/час. Через 180 мин. после начала процесса кристаллизации этот показатель снижается до 3–4 мм/час. Так как на каждой последующей ступени температура хладоносителя снижается, то скорость образования льда повышается. Однако с другой стороны при переходе от ступени к ступени концентрация продукта увеличивается, что обуславливает снижение криоскопической температуры и некоторое замедление процесса кристаллизации.

Далее были определены физико-химические показатели образуемых концентратов и льда. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химический состав продуктов криоконцентрирования молочной сыворотки

Продукт	Жир, г/100 г	Белок, г/100 г	Лактоза, г/100 г	Сухие вещества, %
Исходная сыворотка	0,101	0,73	5,08	7,25
1-й кристаллизат	0,097	0,43	2,85	5,8
1-й концентрат	0,123	0,82	5,63	9,75
2-й кристаллизат	0,059	0,6	4,2	6,1
2-й концентрат	0,083	1,31	8,8	12,07
3-й кристаллизат	0,083	0,73	5,08	7,02
3-й концентрат	0,092	1,47	10,37	14,37

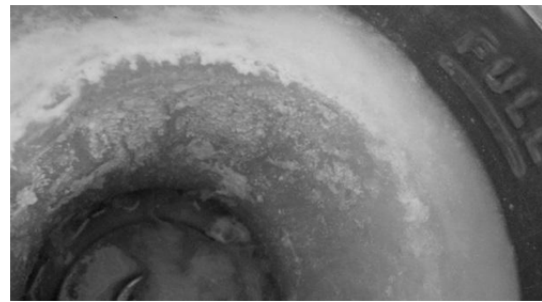
После первой ступени разделительного вымораживания концентрация сухих веществ в сыворотке повысилась на 34 %. При этом содержание белка и лактозы повысилось на 12 и 11 % от ис-

ходного содержания. После второй ступени вымораживания концентрация сухих веществ увеличилась еще на 24 %, белка и лактозы – на 60 и 56 %, что значительно выше, чем после концентрирования на первой ступени. После третьей ступени разделительного вымораживания содержание сухих веществ повысилось еще на 19 %. При этом степень концентрирования белка и лактозы ниже, чем на второй ступени, и составляет 12 и 18 % соответственно. Таким образом, трехступенчатое разделительное вымораживание позволяет повысить содержание сухих веществ в 2 раза. Образующийся в данном процессе лед может направляться на повторное концентрирование с целью снижения потерь сухих веществ.

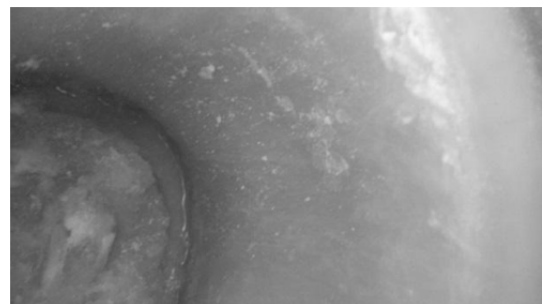
На рис. 5 приведены фотографии структуры образующегося ледяного массива.



а



б



в

Рис. 5. Фотографии структуры льда, образующегося после первой (а), второй (б) и третьей (в) ступени криоконцентрирования молочной сыворотки

После первой ступени концентрирования на внутренней стороне рабочей емкости образуется цилиндрический массив с ровными стенками, на которых наблюдаются частицы свернувшегося белка (белые включения). При вторичном криоконцентрировании сыворотки образующийся лед в начале

имеет плотную консистенцию, но под конец эксперимента замерзла тонкими слоями, которые неплотно смерзались с основной массой. После третьей ступени концентрирования образуется плотный лед с вкраплениями свернувшегося белка, большая концентрация которых наблюдается в верхней части. Также как и на второй ступени под конец процесса вымораживания формируются неплотные слои льда. На рис. 5в можно наблюдать данные слои льда, которые отошли от основной массы в процессе удаления концентрата из рабочей емкости.

Снижение температуры охлаждающей поверхности с одной стороны интенсифицирует процесс кристаллизации, а с другой – снижает эффективность концентрирования вследствие увеличения потерь сухих веществ в образующемся льду. Для оценки данного фактора были проведены расчеты потерь сухих веществ ξ по следующей формуле

$$\xi = \frac{C_l}{C_n} \cdot \frac{m_l}{m_n} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_l – содержание сухих веществ во льду, %; C_n – содержание сухих веществ в исходном растворе, %; m_l – масса образованного льда, кг; m_n – исходная масса раствора, кг.

По формуле (3) возможно проводить расчет не только по общему содержанию сухих веществ, но и по содержанию определенного компонента, например белка. Для этого в переменные C и m подставляются соответствующие показатели по данному компоненту.

В табл. 3 приведены результаты расчета потерь

сухих веществ для всех трех ступеней концентрирования.

Таблица 3

Потери сухих веществ при разделительном вымораживании молочной сыворотки, %

Величина потерь:	Номер ступени концентрирования		
	1	2	3
по белку	22,3	27,7	21,1
по лактозе	24,5	32,6	25,2
по сухим веществам	37,7	29,5	27,4

Из представленных данных следует, что на каждой последующей ступени концентрирования снижаются общие потери сухих веществ. При этом по белку и лактозе на первой и третьей ступени концентрирования потери приблизительно одинаковые, а на второй ступени они несколько выше.

Таким образом, были исследованы процессы трехступенчатого криоконцентрирования молочной сыворотки при последовательном снижении температуры охлаждающей поверхности. Приведена структура образующегося льда, исследован физико-химический состав концентрата и кристаллизата, разработаны уравнения регрессии, позволяющие определить толщину слоя льда в зависимости от времени процесса. Установлено, что потери сухих веществ снижаются на каждой последующей ступени вымораживания: на первой, второй и третьей ступени они составляют 37,7; 29,5 и 27,4 % соответственно. Предложенная технология позволяет повысить степень концентрации сухих веществ в 2 раза. При этом образующийся лед может направляться на повторное вымораживание с целью снижения потерь сухих веществ.

Список литературы

1. Храмов, А.Г. Феномен молочной сыворотки / А.Г. Храмов. – СПб.: Профессия, 2011. – 804 с.
2. Молочная сыворотка в России: проблемы переработки и перспективы рынка (<http://www.abercade.ru/>).
3. Федоров, Д.Е. Разработка низкотемпературной технологии выделения гемоглобина из крови убойных животных: дисс. ... канд. техн. наук: 05.18.04 / Федоров Дмитрий Евгеньевич. – Кемерово, 2014. – 136 с.
4. Короткий, И.А. Исследование процессов криоконцентрирования молочной сыворотки / И.А. Короткий, П.А. Гунько, Д.Е. Федоров // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2014. – № 1. – С. 148–153.
5. Короткий, И.А. Разделительное вымораживание при переработке обезжиренного молока / И.А. Короткий, Е.В. Короткая, О.М. Мальцева // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2015. – № 10. – С. 115–121.
6. Короткая, Е.В. Эффективность производства искусственного холода в разделительных вымораживающих установках // Е.В. Короткая, М.Г. Курбанова // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – Т. 43. – № 4. – С. 116–123.
7. Лугинин, М.И. Разработка и исследование струйного криоконцентраатора жидких продуктов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.04.03 / Лугинин Михаил Игоревич. – Краснодар, 2008. – 138 с.
8. Филаткин, В.Н. Разделительные вымораживающие установки / В.Н. Филаткин, В.Т. Плотников. – М.: Агропромиздат, 1987. – 353 с.

References

1. Khrantsov A.G. *Fenomen molochnoy syvorotki* [Whey phenomenon]. St. Petersburg: Professija Publ., 2011. – 804 p.
2. *Molochnaya syvorotka v Rossii: problemy pererabotki i perspektivy rynka* [Whey in Russia: problems and prospects of the market processing]. Available at: <http://www.abercade.ru/>. (accessed December 2016).
3. Fedorov D.E. *Razrabotka nizkotemperaturnoy tekhnologii vydeleniya gemoglobina iz krovi uboynykh zhivotnykh. Diss. kand. tekhn. nauk* [The development of low-temperature technology release of hemoglobin from the blood of slaughtered animals. Cand. eng. sci. diss.]. Kemerovo, 2014. 136 p.
4. Korotkiy I.A., Gun'ko P.A., Fedorov D.E. Issledovanie protsessov kriokontsentrirvaniya molochnoy syvorotki [Investigation of cryo concentrating whey]. *Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University], 2014, no. 1, pp. 148–153.

5. Korotkiy I.A., Korotkaya E.V., Mal'tseva O.M. Razdelitel'noe vymorazhivanie pri pererabotke obezzhirennogo moloka [Separating freezing in the processing of skimmed milk]. *Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Bulletin of the Krasnoyarsk State Agrarian University], 2015, no. 10, pp. 115–121.
6. Korotkaya E.V., Kurbanova M.G. Effektivnost' proizvodstva iskusstvennogo kholoda v razdelitel'nykh vymorazhivayushchikh ustanovkakh [The effectiveness of artificial cold production in the separation of freezing plants]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv* [Food Processing: Techniques and Technology], 2016, vol. 43, no. 4, pp. 116–123.
7. Luginin M.I. *Razrabotka i issledovanie struyного kriokonsentratora zhidkikh produktov. Diss. kand. tekhn. nauk* [Development and research of cryo jet concentrator liquid products. Cand. eng. sci. diss.]. Krasnodar, 2008. 138 p.
8. Filatkin V.N., Plotnikov V.T. *Razdelitel'nye vymorazhivayushchie ustanovki* [Separating the chiller plant]. Moscow: Agropromizdat Publ., 1987. 353 p.

Дополнительная информация / Additional Information

Гущин А.А. Анализ процессов криоконцентрирования молочной сыворотки в нескольких последовательных ступенях / А.А. Гущин // Техника и технология пищевых производств. – 2017. – Т. 45. – № 2. – С. 87–92.

Gushchin A.A. Analysis of whey cryoconcentration at several successive stages. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2017, vol. 45, no. 2, pp. 87–92 (In Russ.).

Гущин Алексей Алексеевич

аспирант кафедры теплохладотехники, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, e-mail: GuschinAA@suek.ru

Aleksey A. Gushchin

Postgraduate Student of the Department of Heat Refrigerant Equipment, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, e-mail: GuschinAA@suek.ru

