

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-2-117-128>
УДК 66.086.2:637.344

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СЫВОРОТКИ

Е. В. Ульрих

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный
сельскохозяйственный институт,
650056, Россия, г. Кемерово, ул. Марковцева, 5

Дата поступления в редакцию: 15.08.2017

Дата принятия в печать: 22.06.2018

e-mail: elen.ulrich@mail.ru



© Е. В. Ульрих, 2018

Аннотация. Разработка научных основ выделения компонентов сыворотки пищевых предприятий флокулянтами – актуальная задача, позволяющая решать вопросы охраны окружающей среды и утилизации содержащихся в сыворотке ценных продуктов (белков, жира, лактозы). Целью данной работы являлось изучение свойств модифицированных флокулянтов, таких как набухание и светопоглощение, влияющих на полноту выделения компонентов молочной сыворотки. Объектами исследований в работе являлись: флокулянты на основе полиакриламида – Магнафлок 156, Магнафлок 24 и Магнафлок 919; модификаторы – пропиленгликоль, этиленхлоргидрин, пропиленхлоргидрин, аминокислоты серин и глицин, а также молочная сыворотка. Исследования проводились в Кемеровской области. Из полученных данных следует, что при близких значениях степени набухания время набухания для исходных и модифицированных флокулянтов убывает от Магнафлока 24 до Магнафлока 919. Наиболее оптимальным по скорости набухания является среднеанионный полиэлектролит Магнафлок 156 со средней степенью разветвления макромолекул. Доказано, что в результате модификации молекулярная масса флокулянтов возрастает в 1,4–2,4 раза. Установлено, что среднестатистическое расстояние между концами макромолекул увеличивается в 1,3–1,8 раза; наблюдается незначительное снижение гибкости; гидродинамический объем повышается в 1,33–9,9 раза. Экспериментально установлено, что пики поглощения в ультрафиолетовой области для модифицированных флокулянтов сдвигаются в более длинноволновую область, по сравнению с исходными полиэлектролитами, что указывает на образование крупных агрегатов частиц за счет процесса модификации. На основании эксперимента для выделения компонентов молочной сыворотки получены следующие технологические параметры: концентрация флокулянта – 0,05 %; доза флокулянта – 6 г/м³; температура – 25–30 °С; время флокуляции – 10–20 мин; способ подачи – непрерывный; время отстоя – 60 мин; угловая скорость перемешивания – 30–40 об/мин. Предложена технологическая схема выделения компонентов молочной сыворотки. Доказано, что модифицированные флокулянты значительно полнее выделяют ценные компоненты сыворотки, чем немодифицированные.

Ключевые слова. Флокулянт, модификация, макромолекулярные свойства, набухание, вязкость, светопоглощение, молекулярная масса

Для цитирования: Ульрих, Е. В. Изучение свойств модифицированных флокулянтов для выделения компонентов сыворотки / Е. В. Ульрих // Техника и технология пищевых производств. – 2018. – Т. 48, № 2. – С. 117–128. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-2-117-128>.

THE STUDY OF THE MODIFIED FLOCCULANTS PROPERTIES FOR WHEY COMPONENTS ISOLATION

E.V. Ulrikh

Kemerovo State Agricultural Institute,
5, Markoutseva Str., Kemerovo, 650056, Russia

Received: 15.08.2017

Accepted: 22.06.2018

e-mail: elen.ulrich@mail.ru



© E.V. Ulrikh, 2018

Abstract. The development of scientific bases for isolation of whey components in food enterprises by means of flocculants is an urgent task that makes it possible to solve environmental issues and utilize valuable products (proteins, fat, lactose) that whey contains. The goal of the given work was to study the modified flocculant properties such as swelling and light absorption which have an effect on the completeness of components isolation from milk whey. The research objects of the scientific work were the following: flocculants based on polyacrylamide: Magnafloc 156, Magnaflok 24 and Magnaflok 919; modifiers: propylene glycol, ethylenechlorhydrin, propylene chlorohydrin, amino acids serine and glycine, and whey. The study took place in Kemerovo region. The obtained data reveal that though the swelling degree has approximately the same values, the swelling time of the original and modified flocculants decreases starting with Magnafloc 24 and up to Magnafloc 919. Magnafloc 156, a medium anionic polyelectrolyte with an average degree of macromolecule expansion, is the most optimal among them concerning the swelling rate. The author proved that as a result of modification the flocculants molecular weight increases 1.4–2.4 times. It is established that the average distance between the ends of macromolecules increases 1.3–1.8 times; there is a slight decrease in flexibility; hydrodynamic volume increases 1.33–9.9 times. The author experimentally established that the absorption peaks for the modified flocculants in the ultraviolet region shift to a longer wavelength region compared to the original polyelectrolytes. That indicates that due to the

modification process large particle aggregates have been formed. Based on the experiment, the following technological parameters were obtained for milk whey components isolation: flocculant concentration – 0.05%; amount of flocculant – 6 g/m³; temperature – 25–30°C; flocculation time – 10–20 min; feeding method – continuous; settling time – 60 min; angular speed of stirring – 30–40 rpm. The author offered a technological scheme for whey components isolation. It is proved that modified flocculants isolate valuable components from whey much better than unmodified ones.

Keywords. Flocculant, modification, macromolecular properties, swelling, viscosity, light absorption, molecular weight volume

For citation: Ulrikh E.V. The study of the modified flocculants properties for whey components isolation. *Food Processing: Technique and Technology*, 2018, vol. 48, no. 2, pp. 117–128 (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2018-2-117-128>.

Введение

Сбросы пищевых производств загрязняют окружающую среду. Пищеперерабатывающие предприятия ухудшают экологическую обстановку за счет сброса органических веществ (белков, жиров и углеводов), которые легко подвергаются загниванию и закисанию, являясь разносчиками болезнетворных микроорганизмов [1].

Во многих странах мира большое внимание уделяется проблеме очистки сточных вод молочного производства в связи с высокой концентрацией содержащихся в них органических веществ. Сточные воды молокоперерабатывающих предприятий представляют собой многокомпонентную дисперсную систему, содержащую белки, жиры, углеводы. Белки молочной сыворотки являются наиболее универсальным и ценным источником аминокислот. Однако, попадая в сточные воды молокоперерабатывающих предприятий, белки делают их опасными для окружающей среды вследствие потребления значительного количества кислорода при окислении [1].

Первичная механическая очистка сточных вод предприятий молочной промышленности включает такие способы выделения сывороточных белков, как отстаивание, фильтрование, центрифугирование, коагуляция, электрофорез, мембранные методы (ультрафильтрация), вторичная – биологическая очистка, основана на использовании закономерностей биохимического и физиологического самоочищения водоемов. Традиционно применяемые методы извлечения белков дороги, малоэффективны, не обеспечивают соблюдения требуемых стандартов по качеству воды и занимают значительные производственные площади [2, 3].

Повышение эффективности разделения эмульсий возможно таким физико-химическим методом, как флокуляция. Разработка научных основ очистки сточных вод пищевых предприятий и выделение ценных компонентов сыворотки (белков, жира, лактозы) флокулянтами – актуальная задача, позволяющая решать вопросы охраны окружающей среды и утилизации содержащихся в воде ценных продуктов [4].

Флокулянты – это водорастворимые высокомолекулярные соединения, которые при введении в дисперсные системы адсорбируются или химически связываются с поверхностью частиц дисперсной фазы и объединяют частицы в агломераты (флокулы), способствуя их быстрому осаждению. История применения высокомолекулярных веществ для очистки жидкостей от взвешенных примесей уходит своими корнями в глубокую древность. Так, еще за 2000 лет до н. э. в Индии вытязки некоторых

растений, содержащие природные полимеры, применялись для очистки воды, а в Древней Греции природный полимер яичный белок использовался для осветления вин. В 18–19 веках природные полимеры желатин и крахмал стали использовать для очистки фруктовых соков. Несмотря на столь давнюю историю, практическое применение флокуляции в промышленных процессах началось в 1930–50 годах. Флокулянты использовали для очистки шахтных вод от частиц угля и глины, для выделения и обезвоживания шлаков фосфоритов при получении урановых солей, для интенсификации очистки промышленных сточных вод. Но действительно широкое применение флокулянты получили с середины 50-х годов в связи с необходимостью очистки увеличивающихся объемов сточных вод и модернизации технологических процессов, связанных с разделением твердых и жидких фаз. Когда возросший спрос в флокулянтах не мог больше удовлетворяться природными полимерами, началось внедрение органических искусственных (производных крахмала и целлюлозы) и чаще синтетических полимеров. Среди синтетических полимеров наибольшее распространение и применение получила группа полиакриламидных флокулянтов (ПФ). В связи с большой практической значимостью ПФ в статье рассмотрены свойства флокулянтов, необходимые для их эффективного использования [5].

Одной из наиболее важных характеристик флокулянтов, существенно влияющих на седиментационную устойчивость дисперсных систем, является молекулярная масса (ММ). Значение ММ у ПФ может варьироваться в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов.

Важной стадией при выделении ценных компонентов из сыворотки является процесс приготовления растворов флокулянтов, который включает в себя стадии набухания и растворения полимеров.

Процессы набухания и растворения полимеров по своей физической природе являются взаимодополняющими и существенно не отличаются друг от друга. Набухание происходит вследствие различных скоростей взаимной диффузии малых молекул растворителя и больших макромолекул полимера друг в друга [6]. При набухании граница раздела пропускает сквозь себя определенное количество растворителя и постепенно продвигается внутрь вещества со скоростью, равной скорости диффузии растворителя. [7]. Для того чтобы произошло растворение,

при котором $\Delta G < 0$, необходимо соблюдать следующие условия:

1) $\Delta H < 0$ (тепло выделяется). Условие соблюдается за счет теплоты сольватации макромолекул набухания ПАА.

2) $\Delta S < 0$. Условие реализуется при растворении полимера, что объясняется появлением большого числа конформаций, потому что плотность когезионной энергии растворителя и полимера при близком химическом строении близки [8].

Известно, что промышленные образцы флокулянтов полидисперсны и представляют собой смесь полимергомологов с различной степенью полимеризации, молекулярной массой и длиной молекулярной цепочки. Основным свойством полиэлектролитов, определяющим структуру их макромолекул во всех растворах, является вязкость, на основе величины которой рассчитывается молекулярная масса полимера.

В настоящее время для изучения свойств модифицированных флокулянтов используют их способность поглощать свет в ультрафиолетовой области. Этот метод относится к абсорбционной спектроскопии и отличается чувствительностью, информативностью и простотой измерений [9].

Целью данной работы являлось изучение свойств модифицированных флокулянтов, таких как набухание и светопоглощение, влияющих на полноту выделения компонентов молочной сыворотки.

Основными задачами являлось определение степени набухания, вязкости и объемных характеристик модифицированных флокулянтов, а также определение оптической плотности флокулянтов в ультрафиолетовой области, зависящей от длины волны падающего света.

Объекты и методы исследования

Объектами исследований в работе являлись:

1. Молочная сыворотка.
2. Флокулянты на основе полиакриламида (ПАА): Магнафлок 156 (М-156), Магнафлок 24 (М-24) и Магнафлок 919 (М-919).
3. Модификаторы: органические соединения, содержащие две функциональные группы – гидроксильную и атом хлора (этиленхлоргидрин (ЭХГ), пропиленхлоргидрин (ПХГ)). Пропиленгликоль (ПГ) является нетоксичным и часто используется в пищевой, парфюмерной промышленности. Аминокислоты являются дополнительным ценным компонентом премиксов, которые получают после осаждения компонентов молочной сыворотки. Опытным путем доказано, что наиболее активными из ряда аминокислот являются глицин и серин за счет наличия функциональных групп, способных вступать в реакцию с полиакриламидом. После осаждения компонентов сыворотки серин и глицин накапливаются в твердой фазе. С фильтратом уходит лишь 20 % модификаторов. Этиленхлоргидрин и пропиленхлоргидрин являются доступными, дешевыми отходами производства пропиленгликоля и имеют 4-й класс опасности, в премиксах они содержатся в дозировках, не превышающих ПДК.

Для определения растворимости полимера поступали следующим образом. В маленькие пробирки помещали 30–50 мг мелкоизмельченного полимера, заливали 1 мл растворителя и оставляли на 24 ч. Содержимое пробирок периодически перемешивали и встряхивали. Отмечали увеличение объема набухших полимеров до равномерного растворения их в воде. По полученным данным рассчитывали степень набухания, которая определяется объемом жидкости, поглощенной единицей объема вещества на данной стадии набухания при данной температуре.

На основании расчетов строили кривые набухания.

Графическим и аналитическим методами определяли кинетические характеристики модифицированных и немодифицированных флокулянтов.

Для определения молекулярной массы применяется уравнение Марка – Хаувинка.

Для раствора ПАА в воде константы уравнения составляют: $K = 0,63 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$.

Поглощение света веществом в ультрафиолетовой (УФ) области спектра зависит от электронной структуры молекулы. Поглощение энергии – квантовый процесс, в котором электроны переходят с орбиталей основного состояния на орбитали возбужденных состояний с более высокими энергиями.

Избирательность УФ-поглощения позволяет использовать этот метод для качественного и количественного аналитического контроля. УФ-спектр представляет собой графическую зависимость оптической плотности от длины волны.

При изготовлении растворов для УФ-спектроскопии следовало правильно выбирать растворитель, поскольку для некоторых типов соединений растворитель за счет УФ-поглощения мог повлиять на вид спектра поглощения. Поэтому необходимо было убедиться, что полосы поглощения образца флокулянта лежат в области более длинных волн, чем полосы поглощения растворителя.

Для данного метода готовились растворы следующих концентраций: 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 %.

В данной работе измерения проводили на фотометре КФК-3 в диапазоне волн от 200 до 240, строили графические зависимости оптической плотности (D) от длины волны (λ , нм).

По графическим зависимостям оптической плотности от длины волны определяли особенности структуры исходных и модифицированных флокулянтов.

Результаты и их обсуждение

Исходя из экспериментальных данных рассчитали степень набухания α и построили графические зависимости кинетики процесса набухания. На рис. 1. представлены кривые набухания для М-156.

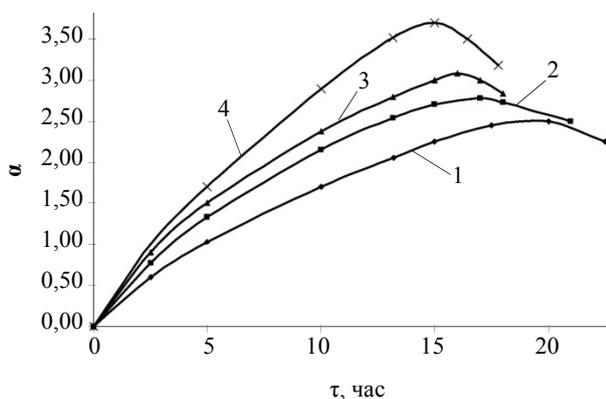


Рисунок 1 – Кривые набухания исходного и модифицированного флокулянта М-156: 1 – исходный; 2, 3, 4 – модифицированный ПГ, ПХГ, ЭХГ соответственно

Figure 1 – Swelling curves for original and modified flocculant M-156: 1 – original; 2, 3, 4 – modified propylene glycol, propylene chlorohydrin, and ethylenechlorohydrin respectively

Таблица 1 – Сравнительная характеристика процесса набухания

Table 1 – Swelling process comparative analysis

Флокулянт	Модификатор	τ^* , ч	α
М-24	–	19	2,40
	ПГ	18	2,75
	ПХГ	16	3,10
	ЭХГ	15	3,60
М-919	–	17	2,50
	ПГ	15	2,90
	ПХГ	13	3,00
	ЭХГ	11	3,60

τ^* – оптимальное время набухания при максимальном значении α

τ^* – optimal swelling time at α maximum value

Полученные графические зависимости, относящиеся к процессам с неограниченным набуханием, ассиметричны с ярко выраженным максимумом: первая ветвь графика (восходящая) соответствует истинному времени набухания, она велика и составляет 2/3 от всего времени набухания. Вторая ветвь (ниспадающая), характеризующая растворение образцов, мала и составляет 1/3 общего времени приготовления растворов. Из графических зависимостей следует, что лимитирующим процессом приготовления растворов всех флокулянтов является непосредственно стадия набухания – первая ветвь графических экспериментальных данных. Для наглядности построена сводная таблица (табл. 1), содержащая сравнительную информацию по основным характеристикам процесса – времени набухания (τ^*) и степени набухания (α) исходных и модифицированных флокулянтов с использованием различных модификаторов.

Из полученных данных следует, что при близких значениях α время набухания для исходных и модифицированных флокулянтов убывает в ряду: $\tau_{M-24} > \tau_{M-919} > \tau_{M-156}$. Наиболее оптимальным по скорости набухания является среднеанионный полиэлектролит (ПЭ) М-156 со средней степенью разветвления макромолекул. При определении

влияния типа модификатора на время набухания (τ) установлено, что оно убывает в ряду: $\tau_{ПГ} > \tau_{ПХГ} > \tau_{ЭХГ}$. Этот порядок расположения объясняется различным характером взаимодействия модификатора с ПЭ и различной гидрофобностью его набухающих частиц. Чем более гидрофобным является модификатор, тем меньше степень набухания полиэлектролита.

Экспериментально установлено, что процессы набухания и растворения в присутствии модификатора значительно ускоряются. Именно во время набухания в присутствии воды происходит химическая сшивка макромолекул, при растворении постепенно отделяющихся от кристаллической поверхности флокулянтов и уходящих в раствор, т. е. каждая из макромолекул уносит с собой в раствор молекулы закрепившегося на ней модификатора. Экспериментально установлено, что вода необходима для создания благоприятных условий сшивки. Так, при «сухой» модификации, по данным ИК-спектров сухих форм ПЭ, пропитанных модификаторами, образование новых связей С–N не обнаружено. Причины различной скорости набухания ПЭ объяснялись дополнительно рассчитанными значениями величин ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс). На основании литературных данных [10] групповым методом рассчитана величина ГЛБ для модификаторов: $ГЛБ_{ПГ} = 2,375$, $ГЛБ_{ЭХГ} = 0,47$, $ГЛБ_{ПХГ} = 0$. Наибольшую скорость набухания имеют полиэлектролиты, пропитанные ЭХГ. Это объясняется тем, что степень гидрофобности поверхности частиц полимера в присутствии ЭХГ ниже, чем у ПХГ. Она достаточна для предотвращения слипания его частиц при контакте с растворителем и не препятствует дальнейшему растворению модифицированного полимера в воде. Более разветвленные молекулы модификатора – ПХГ за счет повышения гидрофобности в большей степени отталкивают воду, и набухание пропитанного им флокулянта замедляется.

Результаты расчетов ММ для исходных и модифицированных флокулянтов приведены в табл. 2.

В результате сшивки различными модификаторами молекулярная масса исходных полимеров возрастает в 1,4–2,4 раза. Такое нарастание ММ обусловлено как превращением глобулярной формы макромолекул в фибриллярную, так и за счет увеличения объема макромолекул при взаимодействии полимерных цепей и модификаторов, приводящем к их сшивке. Наибольший эффект наблюдается в случае применения в качестве модификатора ПГ, что можно объяснить теорией химического строения, согласно которой между функциональными группами ПАА и модификатора возможно возникновение водородных связей с различной энергетической характеристикой. В итоге образуются прочные блочные сетчатые надмолекулярные структуры ПАА – модификатор с повышенной ММ. В случае использования хлоргидринов возможно образование тех же

структур за счет водородных и дополнительных ковалентных связей [11].

Как правило, с увеличением ММ флокулирующая способность ПФ возрастает, что позволяет снизить дозу полимера. Это обусловлено возможностью больших макромолекул связывать большее число исходных частиц в крупные хлопья посредством полимерных мостиков между частицами. Расчеты показывают, что только двукратное увеличение размеров макромолекул должно вызывать увеличение скорости флокуляции на 1–2 порядка. Следовательно, флокулирующая способность полимера определяется не столько степенью полимеризации, сколько размерами, занимаемыми макромолекулами в растворенном и адсорбированном состоянии.

Для управления физико-химическими свойствами используемых анионных флокулянтов и их оптимального использования необходимо знать особенности внутренней организации макромолекул ПЭ: размер, форму и объемные характеристики. В качестве параметров, характеризующих размер и форму макромолекул, принимают среднестатистическое расстояние между концами молекулярной цепочки h , гибкость Γ (безразмерная величина), равную отношению h к молекулярной массе, и гидродинамический объем (V_M^r), занимаемый единицей массы макромолекул. В ряду этих свойств особая роль принадлежит гибкости макромолекул. Причина гибкости кроется в особенностях строения макромолекул полиэлектролитов. Она обусловлена вращением одних участков цепи относительно других вокруг одинарных валентных связей, соединяющих соседние атомы углерода. Для перемещения отдельных сегментов макромолекул необходимо преодоление энергетических барьеров (т. е. достижение определенной величины энергии активации). Эта величина зависит в основном от природы атомов, из которых построена цепь. При вращении макромолекул вокруг связи С–С образуются поворотные изомеры. Поэтому растворы полимеров являются смесью поворотных изомеров. Чем гибче молекула, тем меньше неподвижных сегментов. У неполярных цепей

сегменты небольшие, у полярных их длина увеличивается. При этом необходимо учитывать и влияние соседних макромолекул. Разветвление цепи («бахромчатые» макромолекулы) увеличивает ее жесткость, т. е. снижает гибкость. Данные расчетов перечисленных характеристик для исходных и модифицированных анионных флокулянтов приведены в табл. 3 и 4.

Из табличных данных следует, что наибольшие значения объема и расстояния между концами за счет высокой (70 %) анионности, приводящей к отталкиванию одноименно заряженных сегментов, имеют макромолекулы М-919.

Таблица 2 – Молекулярные массы исходных и модифицированных анионных флокулянтов

Table 2 – Molecular masses of original and modified anionic flocculants

Модификатор	Флоку-лянт	$[\eta]$, см ³ /г	Молекулярная масса, млн а. е. м.
Без модификатора	М-156	46,9	18,8
		73,3	29,3
		49,2	19,8
		64,9	25,9
Без модификатора	М-919	31,1	30,0
		77,3	60,9
		51,9	40,7
		75,1	50,0
Без модификатора	М-24	27,1	10,8
		49,9	19,9
		38,0	15,2
		43,3	17,2

Таблица 3 – Объемные характеристики макромолекул исходных флокулянтов

Table 3 – Volumetric characteristics of the original flocculant macromolecules

Флокулянт	$h \cdot 10^5$, см	$\Gamma \cdot 10^{12}$	$V_M^r \cdot 10^{-3}$, нм ³
М-919	7,5	4,0	26,5 ÷ 8,7
М-156	5,7	4,6	17,2 ÷ 5,3
М-24	5,2	4,8	10,3 ÷ 1,6

Таблица 4 – Объемные характеристики модифицированных флокулянтов

Table 4 – Volumetric characteristics of the modified flocculants

Флокулянт	Модификатор	$h \cdot 10^5$, см	m^*	$\Gamma \cdot 10^{12}$	n^*	$V_M^r \cdot 10^{-3}$, нм ³	p^*
М-156	ПГ	9,5	1,27	3,2	0,8	26,9 ÷ 8,6	1,53 ÷ 1,48
	ЭХГ	7,8	1,1	3,9	0,88	23,4 ÷ 7,4	1,33 ÷ 1,29
	ПХГ	9,0	1,2	3,5	0,98	25,5 ÷ 8,1	1,45 ÷ 1,41
М-919	ПГ	10,4	1,8	3,3	0,70	62,5 ÷ 17,7	9,9 ÷ 7,6
	ЭХГ	8,01	1,4	3,8	0,74	22,7 ÷ 7,2	4,1 ÷ 3,4
	ПХГ	10,2	1,7	3,4	0,83	58,1 ÷ 16,6	9,2 ÷ 7,1
М-24	ПГ	8,2	1,6	4,1	0,85	22,7 ÷ 7,4	5,2 ÷ 4,4
	ЭХГ	6,3	1,2	4,2	0,88	17,9 ÷ 5,7	3,6 ÷ 3,1
	ПХГ	7,9	1,5	4,6	0,90	22,4 ÷ 7,1	5,1 ÷ 4,3

$$m^* = \frac{h}{h_0}; n^* = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}; p^* = \frac{V_M^r}{V_{M_0}^r}; \text{ где } h_0, \Gamma_0, V_{M_0}^r - \text{соответствующие величины для исходных флокулянтов.}$$

При этом величина гибкости его макромолекул наименьшая, так как из-за больших размеров конформации изменчивость макромолекул данного полимера ограничена. За счет меньших размеров макромолекул, геометрических параметров (h , V_M^r) и пониженной ММ более гибкими являются макромолекулы флокулянта М-24. Аналогичные необходимые сравнительные данные для модифицированных флокулянтов приведены в табл. 5 и позволяют количественно на молекулярном уровне оценить эффект модификации.

Сравнение табличных данных приводит к следующим выводам:

- среднестатистическое расстояние между концами модифицированной макромолекулы увеличивается в 1,3–1,8 раза;
- наблюдается незначительное уменьшение гибкости;
- гидродинамический объем увеличивается в 1,33–9,9 раза;
- наибольшее повышение активности концевых групп наблюдается у высокоанионного флокулянта, наименьшее – у низкоанионного, построен сравнительный ряд величин: $h_1 < h_3 < h_2$;
- построен сравнительный ряд гидродинамических объемов для всех флокулянтов $V_{1M}^r < V_{3M}^r < V_{2M}^r$, то есть характер изменения гидродинамических объемов тот же, что для расстояний между концами макромолекул;
- максимальное изменение гидродинамического объема наблюдается при использовании в качестве модификатора пропиленгликоля и пропиленхлоргидрина, имеющих в своем составе по три атома углерода и по две активные функциональные группы.

Результаты расчетов для модифицированного глицином, ультразвуком (УЗ) и микроволновым излучением (МВИ) флокулянта М-919 приведены в табл. 5.

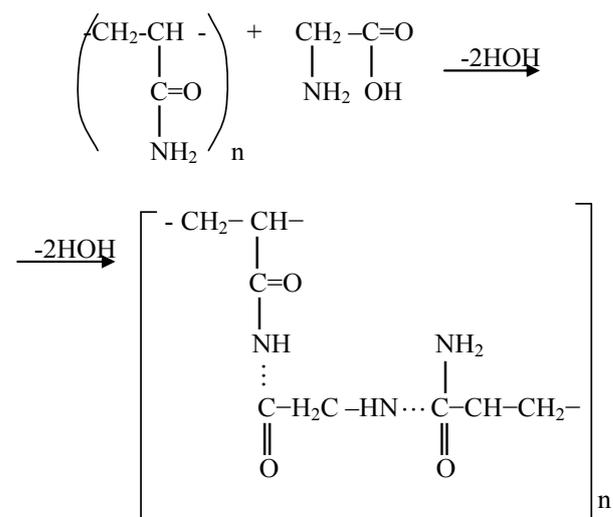
Из сравнения табличных данных для исходных и модифицированных флокулянтов следует, что в результате сшивки глицином и в результате физического воздействия характеристическая вязкость полимеров возрастает в 1,36–2 раза. Согласно литературным данным [7, 10] такое нарастание вязкости обусловлено как превращением глобулярной формы макромолекул в фибриллярную, так и взаимодействием полимерных цепей и модификаторов в результате специфического воздействия УЗ и МВИ, приводящего к их молочной сшивке.

Наибольший эффект наблюдается в случае применения в качестве модификатора аминокислоты глицина с дополнительным воздействием на раствор МВИ. Это объясняется тем, что под влиянием физического воздействия происходит частичная деструкция полимеров, сопровождающаяся возникновением новых связей и изменением структуры полимера. Происходит переход от

линейных полимеров к пространственным, характерный для ПАА, сопровождающийся увеличением молекулярной массы [2].

На основании теории химического строения между функциональными группами ПАА и модификатора возможно возникновение водородных и ковалентных связей с различной энергетической характеристикой. В итоге образуются прочные блочные сетчатые надмолекулярные структуры с повышенной ММ: ПАА – модификатор.

При модификации глицином сшивка происходит за счет кислотно-основного взаимодействия:



В качестве параметров, характеризующих размер и форму макромолекул, рассчитаны также среднестатистическое расстояние между концами молекулярной цепочки h , гибкость Γ и гидродинамический объем (V_M^r).

Данные расчетов перечисленных характеристик для модифицированного глицином и физическими воздействиями М-919 приведены в табл. 6. Приведенные сравнительные данные позволяют количественно оценить на молекулярном уровне эффект модификации и эффект влияния физического воздействия (УЗ и МВИ) на процесс модификации.

Таблица 5 – Характеристическая вязкость и молекулярная масса для модифицированного М-919

Table 5 – Characteristic viscosity and molecular mass of the modified flocculant M-919

Флокулянт	Модификатор	$[\eta]$, см ³ /г	ММ, млн а. е. м.	K^*
М-919	глицин	160,5	63	2,1
	глицин + МВИ	170,6	65	2,2
	глицин + УЗ	146	55	1,83

K^* – коэффициент отношения ММ модифицированного флокулянта к ММ исходного флокулянта

K^* – coefficient of correlation between modified flocculant molecular mass and original flocculant molecular mass

Таблица 6 – Объемные характеристики модифицированных флокулянтов

Table 6 – Volumetric characteristics of the modified flocculants

Флокулянт	Модификатор	$h \cdot 10^5$, см	m^*	region $\Gamma \cdot 10^{12}$	n^*	$V_M^{\Gamma} \cdot 10^{-3}$, нм ³	p^*
М-919	глицин	14,5	1,22	2,2	0,82	234,1 ÷ 57,0	3,44 ÷ 2,99
	глицин + УЗ	13,9	1,17	2,3	0,86	171,46 ÷ 31,62	2,52 ÷ 1,66
	глицин + МВИ	15,4	1,3	2,1	0,78	265,5 ÷ 66,88	3,9 ÷ 3,51

$$m^* = \frac{h}{h_0}; n^* = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}; p^* = \frac{V_M^{\Gamma}}{V_{M_0}^{\Gamma}}; \text{ где } h_0, \Gamma_0, V_{M_0}^{\Gamma} - \text{соответствующие величины для исходных флокулянтов.}$$

Таблица 7 – Свойства растворов флокулянтов

Table 7 – Flocculant solution properties

Модификатор, воздействие	Флокулянт	$[\eta]$, см ³ /г	ММ, млн а. е. м.	K^*
МВИ	М-919	153,9	50,25	1,6
Серин (С)		160,0	63,0	2,1
С + МВИ		178,5	66,57	2,2

K^* – коэффициент отношения ММ модифицированного флокулянта к ММ исходного флокулянта

K^* – coefficient of correlation between modified flocculant molecular mass and original flocculant molecular mass

Сравнение табличных данных приводит к следующим выводам: в результате модификации среднестатистическое расстояние между концами макромолекулы увеличивается в 1,1–1,3 раза в ряду модификаторов ПГ < глицин + УЗ < глицин < глицин + МВИ при незначительном уменьшении гибкости, а гидродинамический объем повышается в 1,7–3,9 раза.

Экспериментально установлено, что максимальное изменение гидродинамического объема наблюдается при использовании в качестве модификатора глицина, молекула которого имеет в своем составе две активные функциональные группы.

По методике измерения кинематической вязкости с помощью уравнения Марка – Хаувинка определяли молекулярную массу флокулянтов, модифицированных серином и микроволновым излучением. Результаты расчетов представлены в табл. 7.

Из данных табл. 7 следует, что в результате модификации макромолекулы М-919 характеристическая вязкость и молекулярная масса полимера возрастает в 1,6–2,2 раза. Такое нарастание вязкости обусловлено взаимодействием полимерных цепей с модификатором серином и радикалами, полученными в результате специ-

ческого воздействия МВИ. Наибольший эффект наблюдается в случае двухстадийной модификации (С + МВИ).

Необходимо знать особенности внутренней организации макромолекул ПЭ: размер, форму и объемные характеристики макромолекул. Результаты расчетов данных характеристик представлены в табл. 8.

Из табл. 8 следует, что в результате модификации среднестатистическое расстояние между концами макромолекулы увеличивается в 1,26–1,38 раза, а гидродинамический объем повышается примерно в 3,4–7,6 раза.

Зависимости оптической плотности от длины волны для М-919, облученного МВИ в УФ-диапазоне, представлены на рис. 2 и 3.

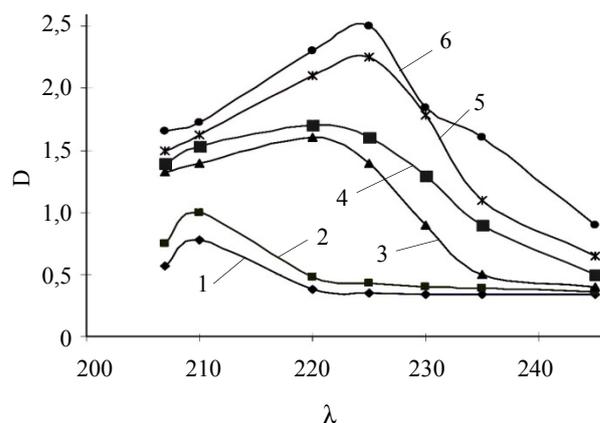


Рисунок 2 – Зависимость оптической плотности от длины волны для флокулянта М-919 при облучении МВИ с концентрациями: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5 %

Figure 2 – Dependence of optical density on the wavelength for flocculant M-919 (under microwave radiation) having the following concentrations: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5%

Таблица 8 – Объемные характеристики модифицированных флокулянтов

Table 8 – Volumetric characteristics of the modified flocculants

Флокулянт	Модификатор	$h \cdot 10^5$, см	m^*	$\Gamma \cdot 10^{12}$	n^*	$V_M^{\Gamma} \cdot 10^{-3}$, нм ³	p^*
М-919	С	15,5	1,30	2,2	0,81	260,5 ÷ 66,70	3,8 ÷ 3,4
	С + МВИ	16,5	1,38	2,4	0,88	525,1 ÷ 118,2	7,6 ÷ 6,1
	МВИ	15,0	1,26	2,0	0,74	327,3 ÷ 75,4	4,7 ÷ 3,9

$$m^* = \frac{h}{h_0}; n^* = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}; p^* = \frac{V_M^{\Gamma}}{V_{M_0}^{\Gamma}}; \text{ где } h_0, \Gamma_0, V_{M_0}^{\Gamma} - \text{соответствующие величины для немодифицированных флокулянтов.}$$

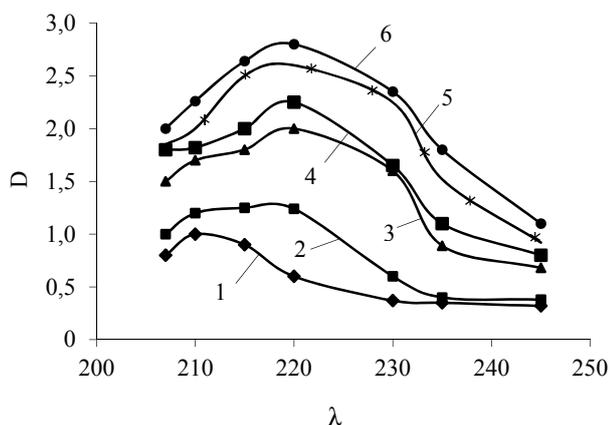


Рисунок 3 – Зависимость оптической плотности от длины волны для модифицированного С + МВИ флокулянта М-919 с концентрациями: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5 %

Figure 3 – Dependence of optical density on the wavelength for the flocculant M-919 (modified using serine + microwave radiation) having the following concentrations: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5%

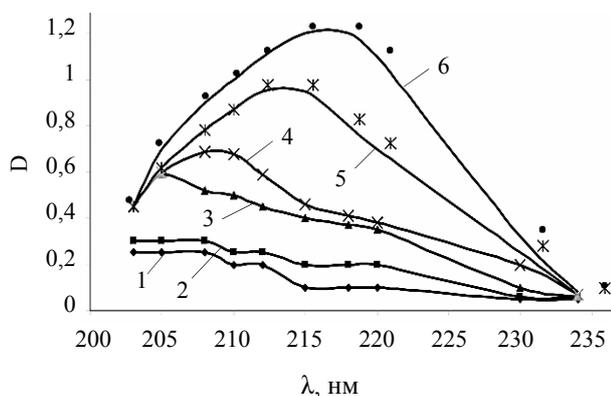


Рисунок 4 – Зависимости оптической плотности от длины волны для исходного флокулянта М-919 с концентрациями: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5 %

Figure 4 – Dependence of optical density on the wavelength for the original flocculant M-919 having the following concentrations: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4; 6 – 0.5%

Анализируя графические данные, можно сделать вывод о том, что имеются отличия в расположении максимумов на кривых. Для флокулянтов, обработанных МВИ, сдвиг максимумов поглощения в сторону более длинных волн наблюдается в более концентрированных растворах. Это объясняется происходящим в этих растворах непрерывным образованием и разрушением ассоциатов за счет сил межмолекулярного взаимодействия, размеры которых возрастают по мере увеличения концентрации ПАА (т. к. появляется большое количество макромолекул полимера).

Экспериментально установлено, что пики поглощения модифицированных флокулянтов сдвигаются в область более длинных волн, высота максимумов поглощения модифицированных полимеров значительно смещена в длинно-

волновую область по сравнению с исходными полиэлектролитами, что указывает на образование более крупных агрегатов частиц за счет процесса сшивки. Экспериментально методом спектрофотометрии установлено, что чем выше степень нарастания вязкости полученных растворов, тем выше их оптическая плотность [10]. Этот факт объясняется образованием структур, подобных вторичным винтовым структурам белков, т. к. ПАА является известной стандартной моделью белка. При этом водородные связи могут образовываться между карбонильными группами СО и аминогруппами NH₂: атом кислорода со свободной парой электронов приближается к поляризованному атому водорода аминогруппы, и возникают силы электростатического взаимодействия. Энергия связи может достигать 10–50 кДж/моль, что составляет 10 % от энергии главных валентных связей.

Электронные спектры при измерении оптической плотности в УФ области из-за наложения большого количества колебательных и вращательных энергетических переходов электронов широки, и на них отсутствуют отдельно разрешенные пики. Наибольший интерес представляют следующие характеристики УФ-спектра: число максимумов, их положение по шкале длин волн (или частот), высота максимумов, форма полос поглощения. На основании экспериментальных данных для всех вариантов модификации построены сравнительные графические зависимости оптической плотности растворов флокулянтов (D) от длины волны (λ) в УФ-области в интервале длин волн 200–240 нм. Область УФ-поглощения отнесена к амидным и карбоксильным функциональным группам, обладающим высокой полярностью. Полученные УФ-спектры для М-919 представлены на рис. 4.

На основе анализа полученных данных установлено, что максимумы областей поглощения модифицированных флокулянтов (λ_{max}) сдвинуты в область более длинных волн (признак уплотнения оптических систем), а увеличение их высоты доказывает получение более развернутых объемных структур.

Дополнительный уточненный подбор флокулянтов был проведен с помощью пробной флокуляции для 100 мл молочной сыворотки. Установлено, что использование анионных флокулянтов типа М-24 и М-156 не приводило к осаждению компонентов молочной сыворотки, для дальнейших испытаний был выбран только анионный флокулянт М-919. В качестве модификаторов были дополнительно использованы аминокислоты – глицин и серин. Результаты эксперимента с использованием образцов флокулянта М-919, модифицированных аминокислотой глицином и пропиленгликолем, а также растворов полиакриламида, модифицированных при совместном воздействии химически активного модификатора и физического воздействия

ультразвука и микроволнового излучения, представлены на рис. 5.

Из рис. 5 следует, что в области I наблюдается максимальное выделение компонентов молочной сыворотки при дозе флокулянта 0,6 мл (100 мл молочной сыворотки). Реализуется нейтрализационный механизм флокуляции. При увеличении дозы флокулянта степень выделения компонентов молочной сыворотки уменьшается (область II), в которой, согласно явлению неправильных рядов, при использовании многозарядного иона-осадителя происходит перезарядка коллоидных частиц и их стабилизация. При дальнейшем резком увеличении расхода флокулянта вновь наблюдается осаждение компонентов молочной сыворотки (область III). Реализуется механизм мостикообразования.

Величина pH сыворотки является важным фактором управления производственным процессом. От величины pH зависят многие производственные показатели, в частности:

- коллоидное состояние белков сыворотки и, следовательно, стабильность полидисперсной системы сыворотки;
- состояние равновесия между ионизированным и коллоидно распределенным фосфатом кальция и обусловленная этим термоустойчивость белковых веществ.

В нашем случае величина активности водородных ионов оказывает решающее влияние на качество и выход готового продукта, т. е. степень выделения компонентов молочной сыворотки. Зависимость степени выделения компонентов молочной сыворотки от значения pH показана на рис. 6.

Из рис. 6 следует, что оптимальным значением pH сыворотки, при котором наблюдается максимальное выделение ее компонентов, является диапазон этого показателя 4,3–4,8.

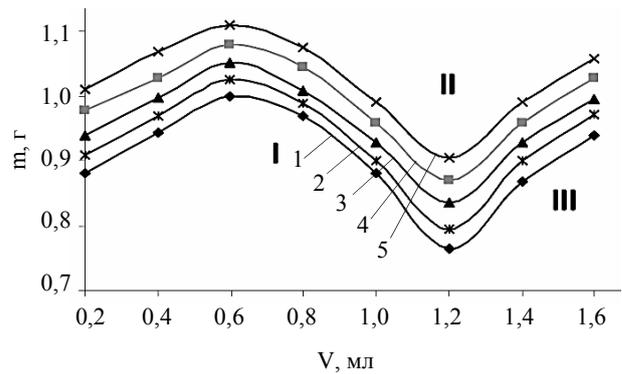
Определение оптимального температурного режима проводилось с учетом массы выделившегося осадка компонентов из 100 мл молочной сыворотки. Температура изменялась в диапазоне 10–60 °С.

Зависимость массы осадка от температуры сыворотки отображена на рис. 7.

Из анализа графической зависимости следует, что оптимальная температура выделения компонентов сыворотки составляет 30 °С. В начале нагревания в результате увеличения скорости частиц происходит некоторая дезагрегация ассоциатов белков, и масса осадка увеличивается.

Затем, начиная примерно с 30 °С, наряду с дезагрегацией происходит агломерация глобул белка, обусловленная их денатурацией, и степень выделения резко снижается. В результате тепловой денатурации кроме разрыва водородных связей белковой частицы происходит их дегидратация, что облегчает агрегацию белковых частиц. Белковая глобула в результате денатурации становится менее устойчивой. Происходит разворачивание структуры белковых молекул с освобождением реактивных

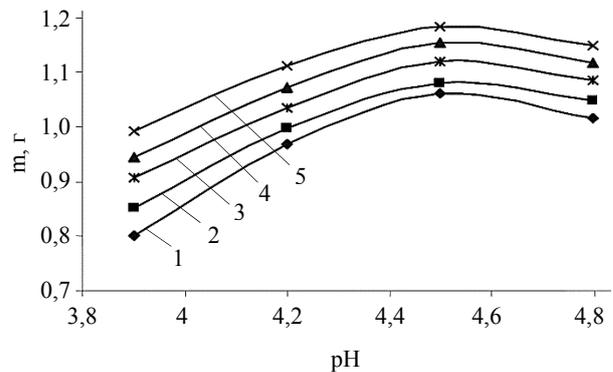
групп, ранее находившихся внутри молекулы, при котором изменяется энергия межмолекулярных взаимодействий.



1 – М-919 исх; 2 – М-919 + МВИ + Гл; 3 – М-919 + ПГ; 4 – М-919 + Гл; 5 – М-919 + УЗ + Гл

Рисунок 5 – Зависимость массы осадка от расхода флокулянта

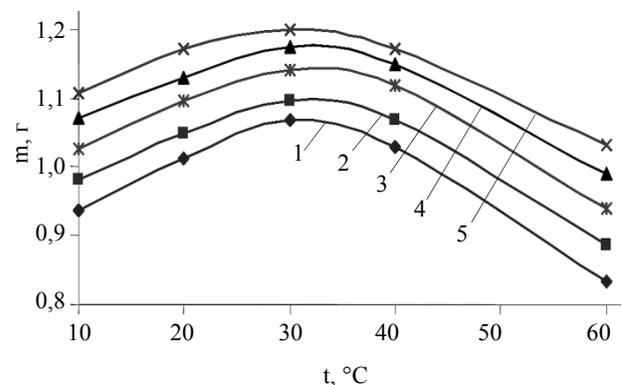
Figure 5 – Dependence of residue mass on the amount of flocculant used



1 – М-919 исх; 2 – М-919 + УЗ; 3 – М-919 + МВИ; 4 – М-919 + Гл; 5 – М-919 + ПГ

Рисунок 6 – Зависимость массы осадка от pH сыворотки

Figure 6 – Dependence of residue mass on pH of whey



1 – М-919 исх; 2 – М-919 + УЗ + Гл; 3 – М-919 + Гл; 4 – М-919 + Гл + МВИ; 5 – М-919 ПГ

Рисунок 7 – Зависимость массы осадка от температуры сыворотки

Figure 7 – Dependence of residue mass on whey temperature

Развертывание компактной глобулы белка в результате денатурации способствует увеличению степени доступности пептидных связей к действию полиэлектролитов. Наибольшая степень осаждения наблюдается при использовании флокулянта, модифицированного глицином, имеющего в своей структуре большее количество свободных аминогрупп. Введение анионного полиакриламида приводит к разрыхлению солевых связей при одновременном смещении диссоциации в сторону изоэлектрической точки и нейтрализации поверхностных зарядов белковой частицы. Все основные сывороточные белки в соответствии со своей молекулярной структурой чувствительны к нагреванию. При температуре нагрева до 30 °С происходят тонкие структурные изменения, зависящие от времени, при этом белки приобретают большую агрегативную устойчивость.

С другой стороны, известно, что сдвиг t° осаждения от области максимума в сторону ее снижения резко уменьшает вязкость полученных модифицированных флокулянтов, что заметно сказывается на степени выделения осадка.

При повышении t° (более 40 °С) наблюдается монотонное падение вязкости. Это объясняется действием конкурирующего процесса деструкции макромолекул флокулянта, приводящего к разрыву скелетных С–С связей и снижению вязкости.

Начиная с 50 °С, необратимая денатурация зависит от продолжительности температурного воздействия, концентрации белка в растворе, величины рН, ионной силы и вида ионов.

Скорость перемешивания растворов. Наибольшая степень осаждения наблюдается при использовании флокулянта, модифицированного оксиаминокислотой серином с дополнительным воздействием микроволнового излучения. Проведены исследования по выяснению влияния и других факторов на процесс выделения компонентов сыворотки. Определение оптимальной скорости перемешивания проводилось с учетом массы выделившегося осадка из молочной сыворотки. Зависимость степени осаждения от скорости перемешивания изображена на рис. 8.

Представленные на рис. 8 данные указывают на то, что оптимальная скорость перемешивания составляет 40 об/мин.

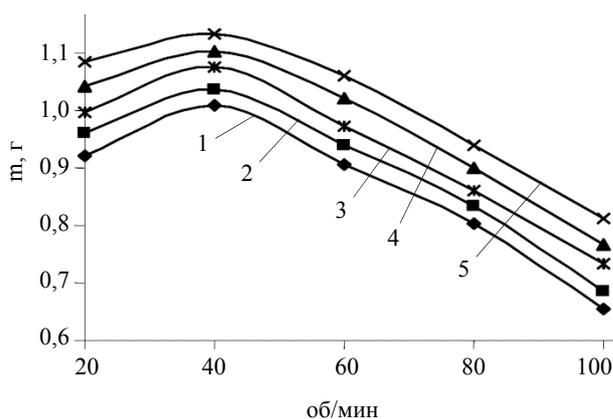
На основании эксперимента для выделения компонентов молочной сыворотки и получены следующие технологические параметры:

- концентрация флокулянта – 0,05 %;
- доза флокулянта – 6 г/м³;
- температура – 25–30 °С;
- время флокуляции – 10–20 мин;
- способ подачи – непрерывный;
- время отстоя – 60 мин;
- угловая скорость перемешивания – 30–40 об/мин.

Для подтверждения факта выделения ценных пищевых компонентов из молочной сыворотки методом флокуляции и доказательства преимущества выделения компонентов сыворотки модифицированными флокулянтами был проведен стандартный аналитический контроль фильтрата на содержание в нем жира и белка, результаты которого представлены в табл. 9.

Из табличных данных следует, что при использовании немодифицированных флокулянтов полнота выделения белка составляет 83 %, жира – 50 %, а при использовании модифицированных флокулянтов белок и жир выделяются практически полностью.

По результатам исследований предложена технологическая схема выделения компонентов молочной сыворотки, представленная на рис. 9.



1 – М-919 исход; 2 – М-919 + УЗ;
3 – М-919 + МВИ; 4 – М-919 + Гл; 5 – М-919 + ПГ

Рисунок 8 – Зависимость массы осадка от скорости перемешивания

Figure 8 – Dependence of residue mass on speed of stirring

Таблица 9 – Содержание компонентов сыворотки в фильтрате

Figure 9 – Technological scheme for whey components isolation

Тип флокулянта	Белок, %	Степень выделения, %	Жир, %	Степень выделения, %
М-919 исходный	0,1	83	0,05	50
М-919 + ПГ	–	100	–	100
М-919 + глицин	–	100	–	100
М-919 + глицин + УЗ	–	100	–	100
М-919 + глицин + МВИ	–	100	–	100

Вывод

Таким образом, в статье изучены вязкостные, макромолекулярные, структурно-механические и оптические свойства модифицированных

флокулянтов, применяемых для выделения компонентов молочной сыворотки. Предложена технология выделения ценных компонентов сыворотки.

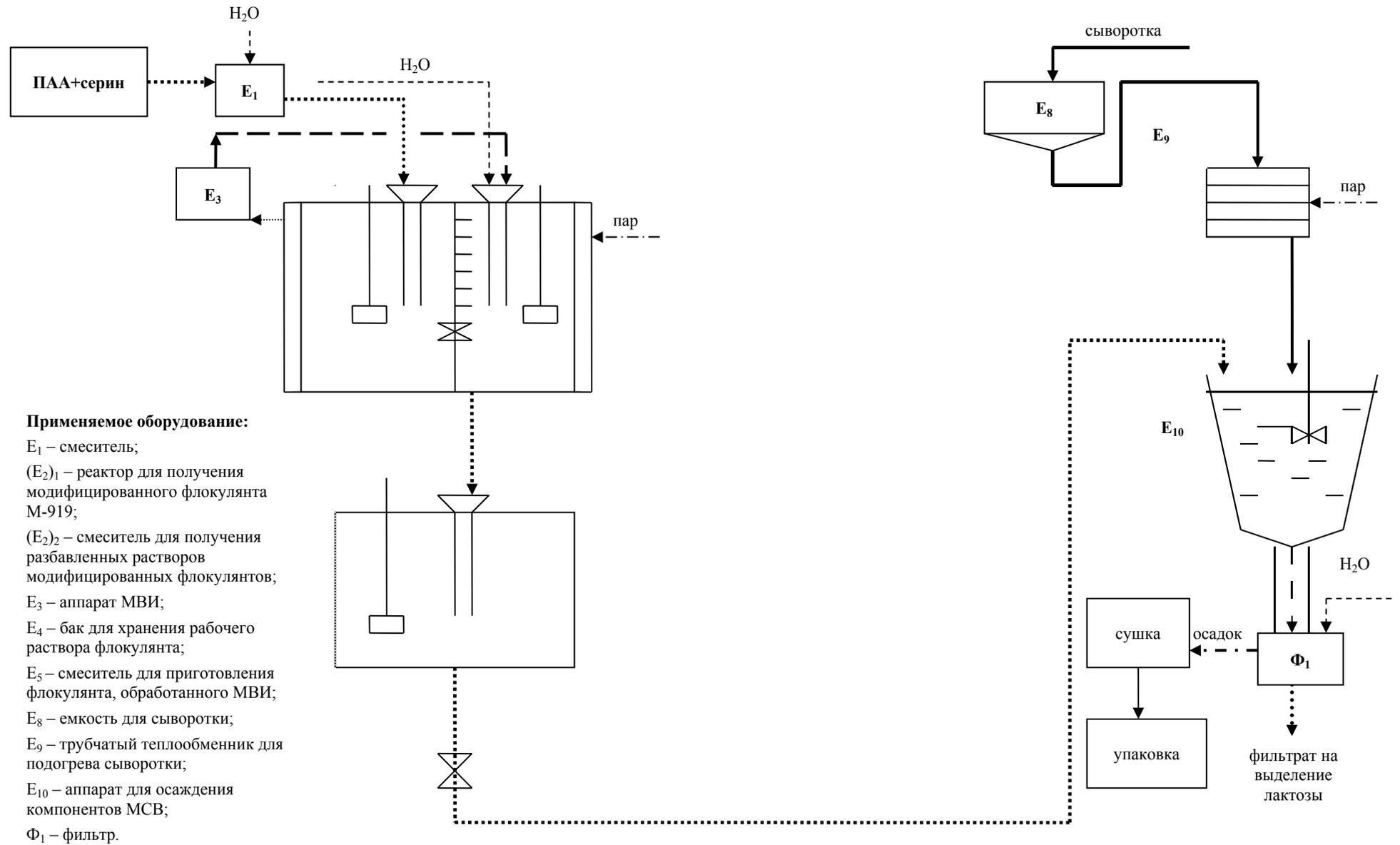


Рисунок 9 – Технологическая схема выделения компонентов молочной сыворотки

Figure 9 – Technological scheme for whey components isolation

Список литературы

1. Рациональные технологии переработки кислой молочной сыворотки / И. А. Евдокимов [и др.] // Молочная промышленность. – 2007. – № 11. – С. 45–48.
2. Соколова, З. С. Технология сыра и продуктов переработки сыворотки / З. С. Соколова, Л. И. Лакомова, В. Г. Тиняков. – М. : Агропромиздат, 1992. – 335 с.
3. Revealing the characteristics of a novel bioflocculant and its flocculation performance in *Microcystis aeruginosa* removal / P. Sun [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – Dec. 2. – P. 5. <https://doi.org/10.1038/srep17465>.
4. Ульрих, Е. В. Концепция очистки молочных смывных вод / Е. В. Ульрих // Молочная промышленность. – 2011. – № 6. – С. 85–86.
5. Свойства деструктивно модифицированных флокулянтов / Е. В. Ульрих [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 3. – С. 522–524.
6. High performance polymeric flocculants based on modified polysaccharides – Microwave assisted synthesis / S. Pal [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 87, iss. 1. – P. 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.052>.
7. Liu, M. Effect of modified sludge on the particles flocculation and swelling slurry stability in the co-slurry of sludge and petroleum coke / M. Liu, X. Zhang, L. Zhao // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2017. – Vol. 15, iss. 3. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0120>.
8. Modified modifiers water treatment energy residual as flocculant for *Microcystis aeruginosa* removal and water purification / H.-Q. Wang [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2017. – Vol. 14, № 11. – P. 2543–2550. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1381-4>.
9. Divakaran, R. Flocculation of algae using chitosan / R. Divakaran, V.N.S. Pillai // *Journal Applied Phycology*. – 2002. – Vol. 14 (5). – P. 419–422. <https://doi.org/10.1023/A:1022137023257>.
10. Феофанов, Ю. А. Коагуляционная очистка сточных вод предприятий молочной промышленности / Ю. А. Феофанов, Н. Л. Литманова // Переработка молока: технология, оборудование, продукция. – 2006. – № 11. – С. 54–55.

References

1. Evdokimov I.A., Zolotoreva M.S., Volodin D.N., et al. Ratsional'nyye tekhnologii pererabotki kisloy molochnoy syvorotki [Efficient technologies for acid milk whey processing]. *Molochnaya promyshlennost'* [Dairy Industry], 2007, no. 11, pp. 45–48.
2. Sokolova Z.S. Lakomova L.I., Tinyakov V.G. *Tekhnologiya syra i produktov pererabotki syvorotki* [Cheese and whey processing products production technology]. Moscow: Agropromizdat Publ., 1992. 335 p.
3. Sun P., Hui C., Bai N., et al. Revealing the characteristics of a novel bioflocculant and its flocculation performance in *Microcystis aeruginosa* removal. *Scientific Reports*, 2015, Dec. 2, p. 5. <https://doi.org/10.1038/srep17465>.
4. Ul'rih E.V. Kontsepsiya ochistki molochnykh smyvnykh vod [Efficient technologies for acid milk whey processing]. *Molochnaya promyshlennost'* [Dairy Industry], 2011, no. 6, pp. 85–86.
5. Ul'rih E.V., Shevchenko T.V., Ustinova Yu.V., Amelenko V.P. Svoystva destruktivno modifitsirovannykh flokulyantov [Properties of destructively modified flocculants]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2010, vol. 83, no. 3, pp. 522–524.
6. Pal S., Sen G., Ghosh S., Singh R.P. High performance polymeric flocculants based on modified polysaccharides – Microwave assisted synthesis. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87, iss. 1, pp. 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.052>.
7. Liu M., Zhang X., Zhao L. Effect of modified sludge on the particles flocculation and swelling slurry stability in the co-slurry of sludge and petroleum coke. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2017, vol. 15, iss. 3, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0120>.
8. Wang H.-Q., Zhang L.-Y., Fang X.-M., Zhang A.-N. Modified modifiers water treatment energy residual as flocculant for *Microcystis aeruginosa* removal and water purification. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, vol. 14, no. 11, pp. 2543–2550. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1381-4>.
9. Divakaran R., Pillai V.N.S. Flocculation of algae using chitosan. *Journal Applied Phycology*, 2002, vol. 14(5), pp. 419–422. <https://doi.org/10.1023/A:1022137023257>.
10. Feofanov Yu.A., Litmanova N.L. Koagulyatsionnaya ochistka stochnykh vod predpriyatiy molochnoy promyshlennosti [Coagulation treatment of wastewater in dairy industry enterprises]. *Pererabotka moloka: tekhnologiya, oborudovaniye, produktsiya* [Milk Processing: Technology, Equipment, Products], 2006, no. 11, pp. 54–55.

Ульрих Елена Викторовна

д-р техн. наук, профессор кафедры менеджмента и агробизнеса, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный сельскохозяйственный институт, 650056, Россия, г. Кемерово, ул. Марковцева, 5, тел.: +7 (3842) 73-40-95, e-mail: elen.ulrich@mail.ru

Elena V. Ulrikh

Dr.Sci.(Eng.), Professor of the Department of Management and Agrobusiness, Kemerovo State Agricultural Institute, 5, Markovtseva Str., Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (3842) 73-40-95, e-mail: elen.ulrich@mail.ru

