

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ТВОРОГА В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ «МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ – УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ»

В. А. ТИМКИН, кандидат технических наук, доцент, профессор,
Уральский государственный аграрный университет
(620075, Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, д. 42; e-mail: ural.membrana@yandex.ru)

Ключевые слова: микрофльтрация, ультрафльтрация, селективность, проницаемость, обезжиренное молоко, творожное калье.

Представленная работа посвящена исследованию баромембранных процессов производства ультрафльтрационного творога в последовательности «микрофльтрация – ультрафльтрация». В результате определены предпочтительные технологические параметры баромембранных процессов производства ультрафльтрационного творога с применением мембран отечественного производства. Для процесса микрофльтрационной бактериальной очистки молока скорость потока молока над мембраной $u \geq 4,5$ м/с, рабочее давление $P = 0,25$ МПа, температура процесса $t = 35$ °С, предпочтительная мембрана КМФЭ (0,8). Для процесса ультрафльтрационного концентрирования творожного калье скорость потока калье над мембраной $u \geq 3,0$ м/с, рабочее давление $P = 0,35$ МПа, температура процесса $t = 55$ °С, предпочтительная мембрана КУФЭ (0,01). Рассмотрена возможность влияния на характеристики процесса ультрафльтрации активной кислотности раствора. Показано, что посредством приближения к изоэлектрической точке белковой фракции концентрируемого творожного калье можно влиять на проницаемость и селективность процесса ультрафльтрации. Максимальное значение проницаемости для исходного творожного калье ($G = 54$ дм³/м²ч) наблюдается в интервале рН 4,7–4,65, что соответствует значению активной кислотности изоэлектрической точки казеина. Максимальное значение проницаемости для УФ творога ($G = 45–44$ дм³/м²ч) наблюдается в интервале рН 4,5–4,45, что соответствует значению активной кислотности изоэлектрической точки сывороточных белков. Подтверждена целесообразность предлагаемой схемы проведения баромембранных процессов. Определено, что в обезжиренном молоке после процесса микрофльтрации сохраняются все ценные компоненты. Эффективность микробиологической очистки молока составляет 99,9 %. Увеличивается на 7–10 % проницаемость ультрафльтрационной мембраны. Срок годности ультрафльтрационного творога увеличивается в три раза.

STUDY AND DEVELOPMENT OF BAROMEMBRANE PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF COTTAGE CHEESE IN CONSISTENCY «MICROFILTRATION – ULTRAFILTRATION»

V. A. TIMKIN, candidate of technical sciences, associate professor, professor,
Ural State Agrarian University
(42 K. Liebknekhta str., 620075, Ekaterinburg; e-mail: ural.membrana@yandex.ru)

Keywords: microfiltration, ultrafiltration, selectivity, permeability, skim milk, cottage cheese necklace.

The presented work is devoted to the solution of the problem aimed at the study of baromembrane production processes of ultrafiltration curd in the sequence of microfiltration – ultrafiltration. As a result of the study, the preferred technological parameters of baromembrane production processes of ultrafiltration curd with the use of membranes of domestic production are determined. For the process of microfiltration bacterial purification of milk-milk flow rate over the membrane $u \geq 4.5$ m / s, working pressure $P = 0.25$ MPa, process temperature $t = 35$ °C, the preferred membrane KMFA (0.8). For the process of ultrafiltration concentrate of cheese Calle – Calle flow velocity over the membrane and $u \geq 3.0$ m/s; working pressure $P = 0.35$ MPa; the temperature of the process $t = 55$ °C, the preferred membrane KUFA (0.01). The possibility of affecting the characteristics of the ultrafiltration process of the active acidity of the solution. It is shown that the permeability and selectivity of the ultrafiltration process can be influenced by approaching the isoelectric point of the protein fraction of the concentrated curd calcium. The maximum permeability value for the initial curd Calais ($G = 54$ dm³ /m² h) is observed in the pH range 4.7–4.65, which corresponds to the value of the active acidity of the isoelectric point of casein. The maximum permeability value for UV curd ($G = 45–44$ dm³ /m² h) is observed in the pH range 4.5–4.45, which corresponds to the value of the active acidity of the isoelectric point of whey proteins. The expediency of the proposed scheme of baromembrane processes is confirmed. It is determined that in skim milk after the process of microfiltration all valuable components are preserved. The efficiency of microbiological purification of milk is 99.9 %. The permeability of ultrafiltration membrane increases by 7–10 %. The expiration date of ultrafiltration of cottage cheese increases three times.

Положительная рецензия представлена Г. Б. Пищиковым, доктором технических наук, профессором Уральского государственного экономического университета.

Введение

Мембранная технология все шире внедряется в пищевую промышленность России, особенно в молочную отрасль [1]. В настоящее время одной из главных задач, стоящих перед технологами молочной промышленности, является разработка продуктов с повышенной пищевой и биологической ценностью, в полной мере обеспечивающих рацион потребителя полноценными белками [2–4]. К таким продуктам относится творожный сыр, или, как принято его называть – ультрафильтрационный (УФ) творог, в основе получения которого используется баромембранная технология [5–7]. Эта технология позволяет сохранить в получаемом продукте сывороточные белки, а также примерно в два раза увеличить выход творога [5] по сравнению с «традиционной» технологией. Известно, что продукты, содержащие в достаточном количестве сывороточные белки, имеют короткий срок хранения [2], поэтому снижение количества микрофлоры в исходном сырье – важный этап переработки молока, повышающий безопасность конечного продукта и срок его годности. Как показывает анализ литературы, целесообразно применить для этой цели процесс микрофильтрации (МФ), что позволит существенно увеличить срок годности молочных продуктов, а также сохранить разрушающиеся при высокотемпературной обработке ценные компоненты молока [8, 9]. Основываясь на положении, что аминокислоты и, соответственно, белки являются по своей природе амфотерными молекулами, так как содержат и кислотные, и щелочные функциональные группы, можно предположить, что существует взаимосвязь между основными характеристиками процесса УФ и активной кислотностью разделяемого творожного казея.

В связи с этим представляет значительный интерес решение задачи, направленной на исследование баромембранных процессов производства УФ творога, а именно: МФ фракционирования обезжиренного молока и УФ концентрирования творожного казея, целесообразности применения схемы «МФ – УФ», возможности влияния на процесс УФ посредством приближения к изоэлектрической точке белковой фракции концентрируемого казея и разработке на этой основе рекомендаций по внедрению в производство технологии, использующей мембраны отечественного производства.

Экспериментальная часть

Лабораторная установка

Исследования проведены в лабораторных условиях на установке (рис. 1). МФ и УФ мембранные ячейки (поз. 1) предназначены для разделения исследуемого раствора. Насос (поз. 2), типа ОНЦ 1,5/20К – 0,75/2 с частотным преобразователем типа FRENIC-Eco F1S предназначен для подачи исследуе-

мого раствора в мембранную ячейку и создания давления в установке. Питающий бак (поз. 3) объемом 15 дм³ предназначен для подачи исходного раствора и последующей его циркуляции в контуре «питающий бак – насос – мембранная ячейка». Бак для пермеата (поз. 4), представляющий собой мерную стеклянную колбу, служит для определения расхода пермеата в установке. Манометр (поз. 5) типа М0-5 предназначен для контроля давления в установке. Ротаметр (поз. 6) типа РС-5 служит для определения расхода раствора в установке. Вентиль регулировочный (поз. 7) типа РУ-160 предназначен для регулирования давления в установке, змеевик (поз. 8) – для регулирования температуры исследуемого раствора, термopapа (поз. 9) типа хромель-алюмель – для контроля температурного режима процесса МФ или УФ. Милливольтметр (поз. 10) типа Ф-4214 служит для контроля э.д.с, наводимой термopapой; сосуд Дьюара (поз. 11), представляющий собой герметичную емкость из пенопласта с помещенным в нее льдом, – для исключения влияния температуры окружающей среды при измерении температуры процесса разделения. Разделитель (поз. 12) (металлическая мембрана) предназначен для предотвращения попадания раствора в рабочие элементы манометра. Вентили (поз. 13, 14) служат для поочередного подключения в схему установки мембранных ячеек. Все металлические детали установки выполнены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Основным элементом лабораторной установки являются мембранные ячейки, способные осуществлять работу в «тангенциальном» режиме. В верхней (на рис. 1) ячейке, представляющей собой плоскокамерный аппарат с диаметром крышек 350 мм, устанавливается листовая полимерная мембрана диаметром 300 мм. Площадь мембраны в ячейке составляет $7,0 \times 10^{-2} \text{ м}^2$. В нижней ячейке, представляющей собой цилиндрический аппарат диаметром 40 мм, длиной 890 мм устанавливается трубчатый керамический мембранный элемент длиной 800 мм. Площадь мембраны в ячейке составляет $1,5 \times 10^{-2} \text{ м}^2$.

Мембраны

В экспериментах использовались следующие типы МФ и УФ мембран: листовые полисульфонамидные – УПМ-20; УПМ-50М, ацетатцеллюлозные – МФАС-ОС-(1-4); УАМ-50П; УАМ-100П, производства ЗАО НТЦ «Владипор» г. Владимир, а также керамические мембраны серии КМФЭ и КУФЭ на основе диоксида титана (анатазной модификации), с нанесенным селективным слоем α оксида алюминия или титана, производства ООО НПО «Керамик-фильтр», Москва. МФ мембраны характеризуются средним диаметром пор от 0,4 до 1,8 мкм, УФ мембраны характеризуются «отсечками» по молекулярной массе 10; 30; 50; 100; 150 кДа.

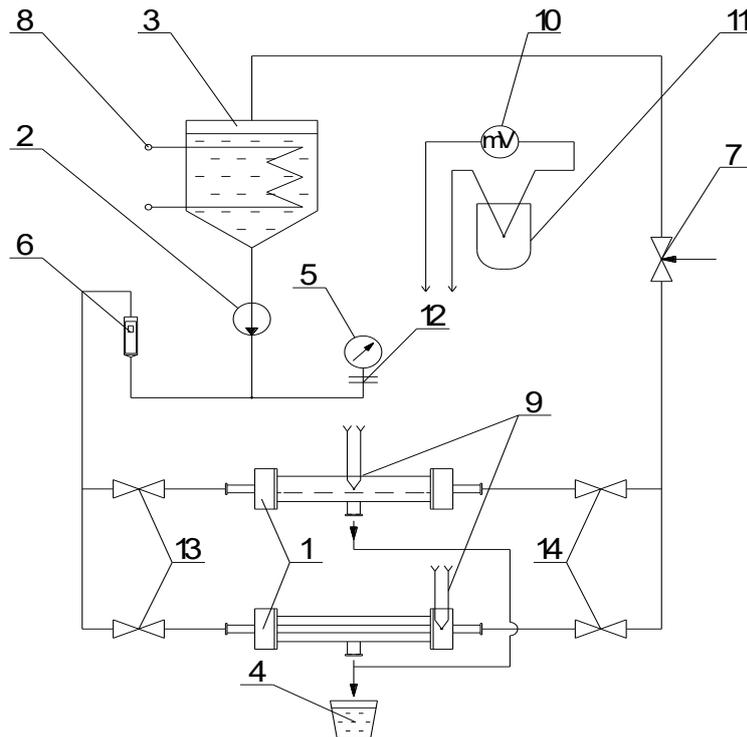


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования процессов МФ и УФ.

1 – мембранная ячейка, 2 – насос, 3 – питающий бак, 4 – бак для пермеата, 5 – манометр, 6 – ротаметр, 7 – вентиль регулировочный, 8 – змеевик, 9 – термопара, 10 – милливольтметр, 11 – сосуд Дьюара, 12 – разделитель, 13, 14 – вентили

Fig. 1. The scheme of laboratory installation for research of processes of MF and UF.

1 – the laboratory unit membrane, 2 – pump, 3 – feed tank, 4 – permeate tank, 5 – pressure gauge, 6 – rotameter, 7 – control valve, 8 – coil, 9 – thermocouple, 10 – millivoltmeter, 11 – Dewar vessel, 12 – separator, 13, 14 – valves

Растворы

В качестве объектов исследования использовали обезжиренное молоко, соответствующее ГОСТ Р 53503-2009, и творожное калье, приготовленное «сычужным» способом из обработанного обезжиренного молока. Обработка молока заключалась в его микробиологической очистке методом МФ разделения или термическим методом. Термический метод заключался в нагреве исходного молока на электрической плитке до температуры 82 ± 3 °С, выдержке при этой температуре 20–30 с и охлаждении до температуры эксперимента. Готовность творожного калье определяли по его кислотности, которая должна составлять 75–80 °Т (рН 4,2–5,6). Творожное калье разной концентрации получали путем УФ концентрирования отдельной партии калье с последующим охлаждением концентрата до 4 ± 2 °С.

Методы анализа растворов

Отбор проб и подготовку их к анализу проводили по ГОСТ 9225, ГОСТ 26809, ГОСТ 26929. Физико-химические показатели определяли по стандартным методикам [10]: массовую доли влаги по ГОСТ 30305.14; массовую долю казеина, а также общее содержание белка по ГОСТ 25179 рефрактометром и методом формального титрования, в качестве арбитражного использовали метод Кьельдаля; массовую долю жира кислотным методом Гербера по ГОСТ 5867; массовую долю лактозы методом Лоренса; ти-

труемую кислотность по ГОСТ 3624; общую и активную кислотность потенциометрическим методом по ГОСТ 15113.5. Количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) определяли по ГОСТ Р 53430-2009.

Методика проведения экспериментов

Поскольку объектами исследования являются пищевые среды, время проведения каждого эксперимента было ограничено интервалом не более 40–50 мин. Это позволило получать результаты, при которых органолептические и физико-химические показатели образцов сохраняют нормативные значения. После каждого эксперимента лабораторная установка подвергалась санитарной обработке, при этом соблюдались условия регенерации мембран в соответствии с рекомендациями их производителей. При снижении проницаемости исследуемой мембраны на величину, превышающую 5 %, по сравнению с началом эксперимента ее заменяли на новую. Так как рабочее давление процессов МФ и УФ невысокое, предварительная подготовка мембран, связанная с их уплотнением от действия давления, на наш взгляд, не требуется.

Расчетные уравнения и обработка результатов экспериментов

Проницаемость мембран и их селективность рассчитывали по классическим уравнениям [11], используя полученные экспериментальные значения.

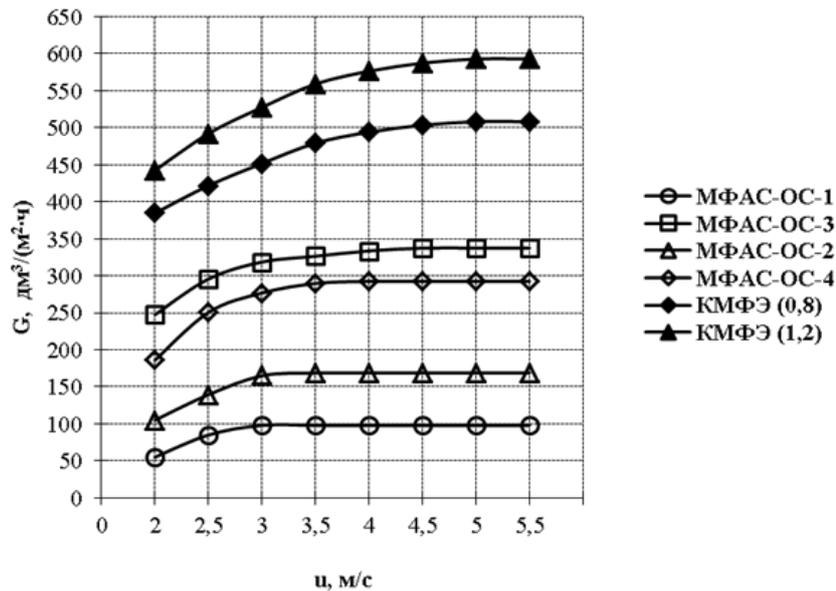


Рис. 2. Зависимость проницаемости МФ мембран от скорости течения обезжиренного молока над мембраной при $P = 0,25$ МПа; $t = 35$ °С; $C = 8,5$ % СВ

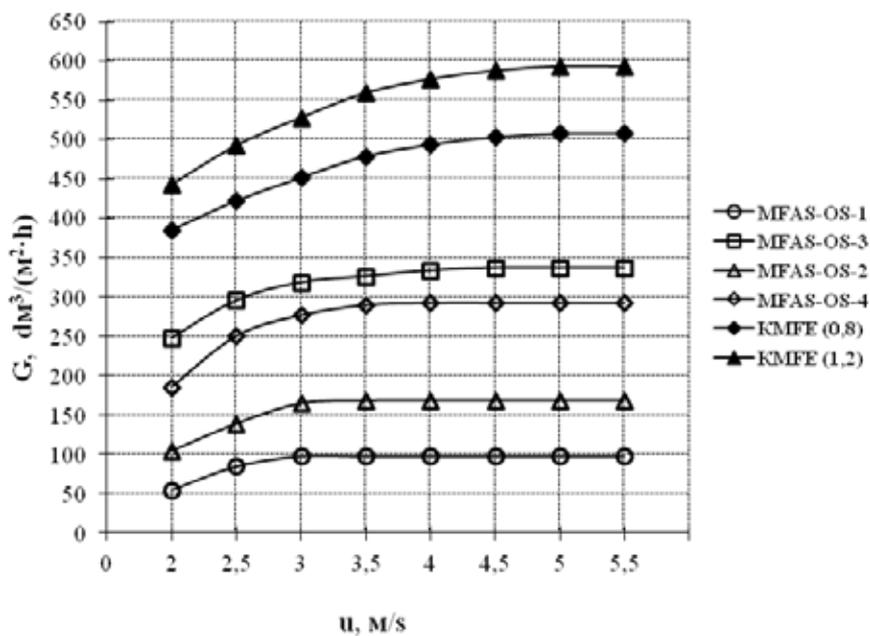


Fig. 2. Dependence of permeability of MF membranes on the flow rate of skimmed milk over the membrane at $P = 0.25$ MPa; $t = 35$ °C, $C = 8.5$ % SV

Для определения каждого исследуемого параметра проводилось не менее трех экспериментов. Результаты экспериментов обрабатывались с помощью методов математической статистики, корреляционного и регрессивного анализов при доверительной вероятности 95 (уровень значимости 0,05). Функциональную зависимость полученных в экспериментах данных от исследуемых параметров определяли методом наименьших квадратов.

Результаты и их обсуждение

Основной целью исследования явилось определение технологических параметров и типа мембран, наиболее полно отвечающих поставленной выше задаче.

Процессы МФ и УФ проводят, как правило, при высоких скоростях разделяемой среды над поверх-

ностью мембраны, что обусловлено низкой скоростью диффузии растворенных веществ с большой молекулярной массой (более 500) и, как следствие, сильным влиянием концентрационной поляризации [11]. Эти положения полностью подтвердились в экспериментах с обезжиренным молоком и творожным калье. Как видно из зависимости $G(u)$ (рис. 2, 3), проницаемость мембран увеличивается с повышением скорости течения продукта над мембраной, что можно объяснить уменьшением толщины надмембранного слоя у поверхности мембраны, в котором происходит изменение концентрации.

Зависимость $G(u)$ показывает (рис. 2), что проницаемость МФ мембран становится постоянной при достижении скорости течения молока над мембраной

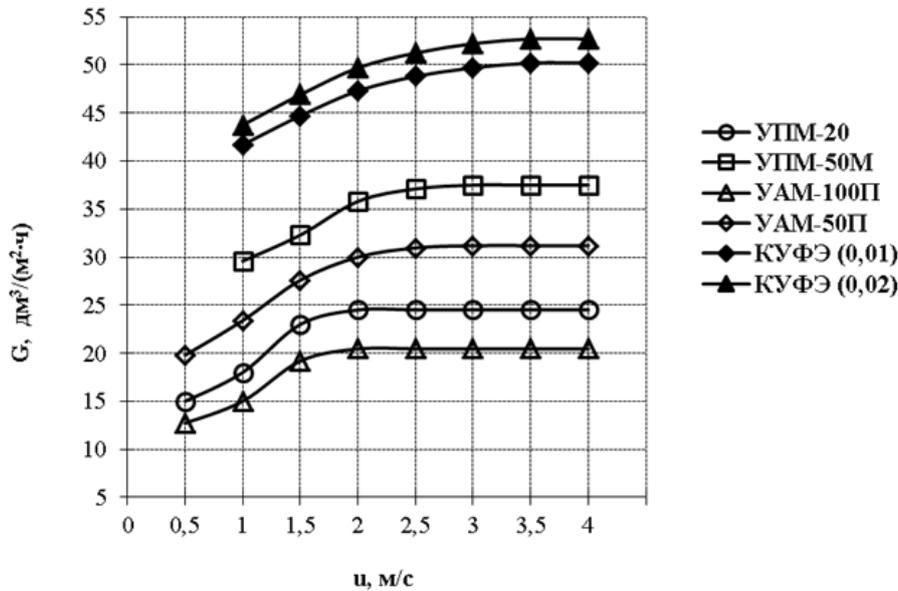


Рис. 3. Зависимость проницаемости УФ мембран от скорости течения творожного калье над мембраной при $P = 0,3$ МПа; $t = 55$ °С; $C = 12$ % СВ

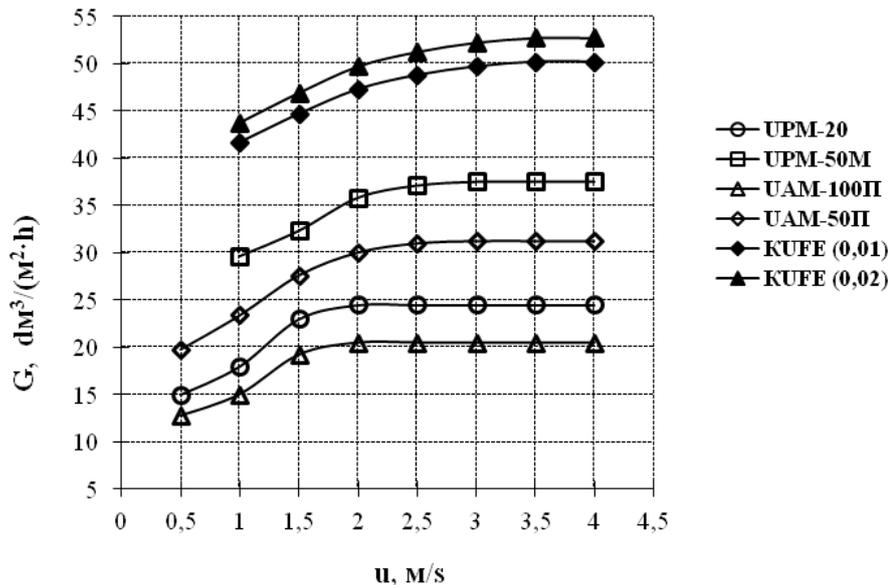


Fig. 3. Dependence of the permeability of UF membranes on the flow rate of curd over the membrane at $P = 0.3$ MPa; $t = 55$ °C; $C = 12$ % SV

$u \geq 3,0$ м/с (МФАС-ОС-1, 2) и $u \geq 4,0$ м/с для мембран с большей производительностью (МФАС-ОС-3, 4). Керамические мембраны КМФЭ (0,8; 1,2) с ростом u увеличивают производительность постоянно, однако при значениях $u \geq 3,5$ м/с зависимость становится заметно положе. Отсюда можно утверждать, что для МФ мембран необходимо поддерживать скорость над поверхностью мембраны $u \geq 4,0$ м/с, это соответствует числам Рейнольдса, при течении в трубчатом канале КМФЭ $Re \geq 11400$, при течении в плоском канале $Re \geq 12000$.

Эксперименты показали, что проницаемость УФ мембран при разделении творожного калье очень существенно зависит от продольной скорости u . Дело в том, что при невысоких скоростях ($u \leq 0,5$ м/с) локальная концентрация часто достигает такого предела, что на поверхности мембраны образуется

гелеобразный слой, который значительно снижает проницаемость: $G \leq 5$ $dm^3/m^2 \cdot ch$. Причем чем выше производительность мембраны, тем больше должно быть значение u для преодоления процесса гелеобразования. Зависимость $G(u)$ показывает (рис. 3), что проницаемость большинства УФ мембран становится постоянной при скорости течения калье над мембраной $u \geq 2,5$ м/с, что соответствует числам Рейнольдса, при течении в трубчатом канале КУФЭ $Re \geq 4450$, при течении в плоском канале $Re \geq 5000$.

Отсюда, на наш взгляд, можно сделать вывод, что для исключения значительного влияния концентрационной поляризации на процессы МФ и УФ можно на основании изложенного рекомендовать поддерживать скорость течения продукта над мембраной в пределах $u = 4,5$ м/с для процесса МФ и $u = 3,0$ м/с для процесса УФ. Исходя из этого последующие экс-

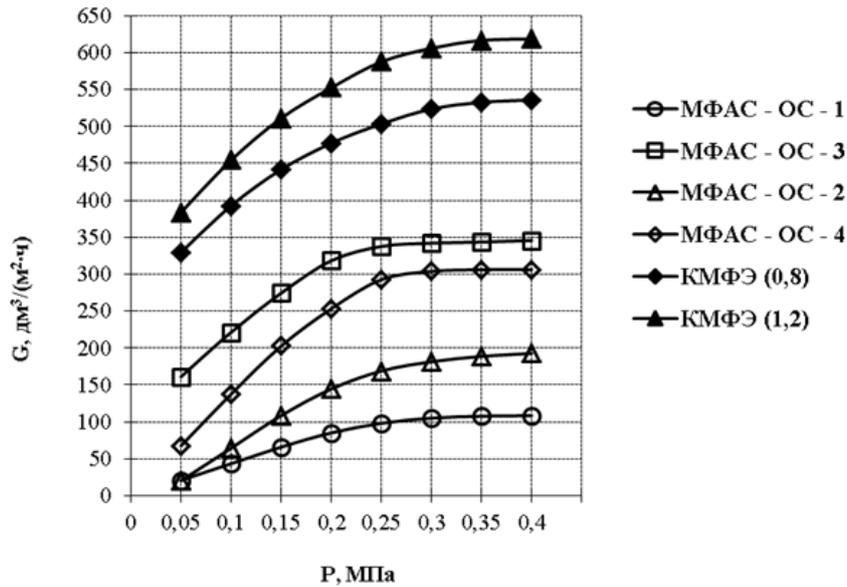


Рис. 4. Зависимость проницаемости МФ мембран при разделении обезжиренного молока от давления при $u = 4,5$ м/с; $t = 35$ °С; $C = 8,5$ % СВ

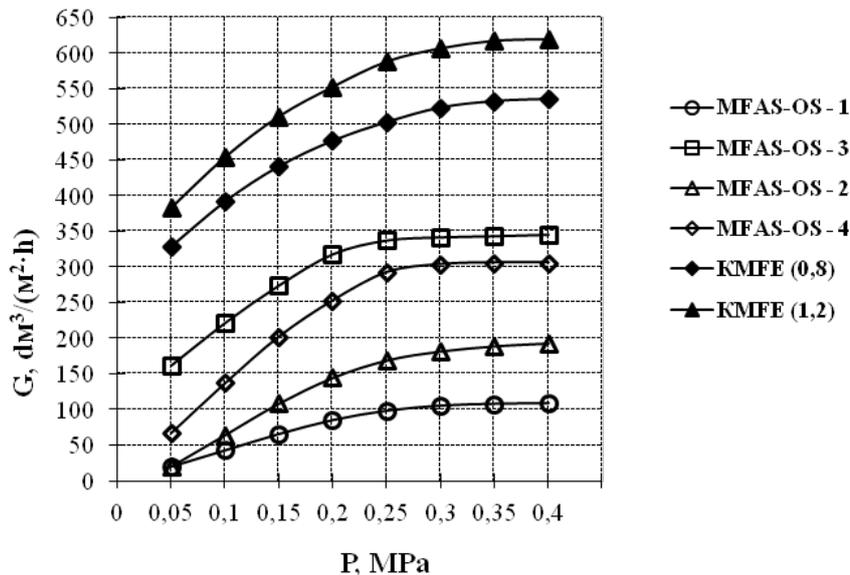


Fig. 4. The dependence of the permeability of MF membranes in the separation of skim milk from the pressure, at $u = 4.5$ m/s; $t = 35$ °C; $C = 8.5$ % SV

перименты проводились именно при таких продольных скоростях.

Исследование влияния рабочего давления на характеристики мембран приведено на рис. 4–7. Зависимость $G(P)$ показывает, что самой большей проницаемостью среди исследуемых МФ мембран обладают мембраны серии КМФЭ (рис. 4), среди исследуемых УФ мембран – мембраны серии КУФЭ (рис. 5). Причем проницаемость с увеличением давления у этих мембран постоянно растет практически во всем диапазоне изменения рабочего давления. Это, по-видимому, можно объяснить жесткой структурой данных мембран, не изменяющейся с увеличением рабочего давления. У большинства МФ мембран, обладающих менее жесткой структурой (МФАС-ОС), наблюдаются горизонтальные участки

$G(P)$ (при $P \geq 0,3$ МПа). УФ мембраны (УАМ и УПМ) более чувствительны к влиянию давления. При $P \geq 0,4$ МПа у этих мембран происходит некоторое снижение проницаемости. Особенно заметно это снижение проявляется у мембран с более высоким значением проницаемости (УПМ-50М, УАМ-50П).

Как показала зависимость $\varphi(P)$, селективность мембран имеет свойство изменяться с увеличением давления. Для МФ мембран (рис. 6) наиболее ярко эти изменения выражены в области $P = 0,2–0,3$ МПа. Наибольшую селективность (среди мембран МФАС-ОС) имеют мембраны с меньшей проницаемостью, они же более чувствительны к изменению рабочего давления. Следует отметить мембрану КМФЭ (0,8), у которой селективность слабо зависит от давления и достигает значения $\varphi = 0,998$.

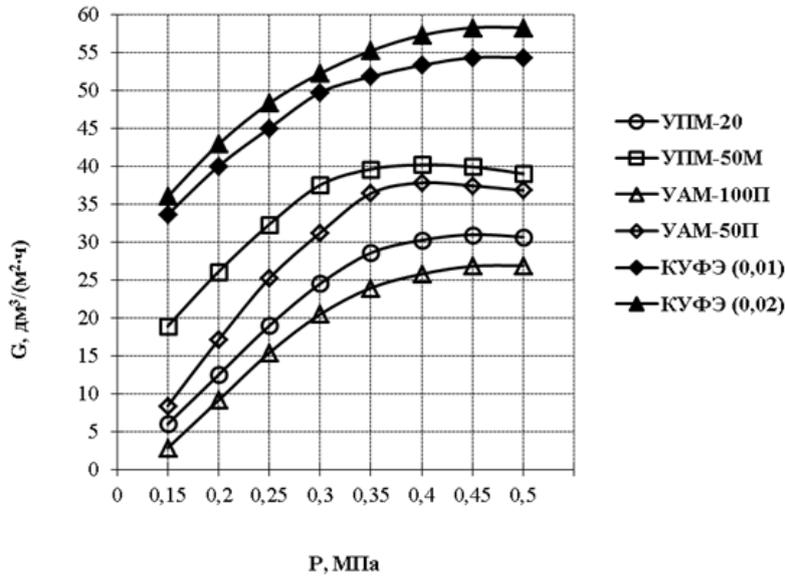


Рис. 5. Зависимость проницаемости УФ мембран от давления (творожное калье) при $u = 3,0$ м/с; $t = 55$ °С; $C = 12$ % СВ

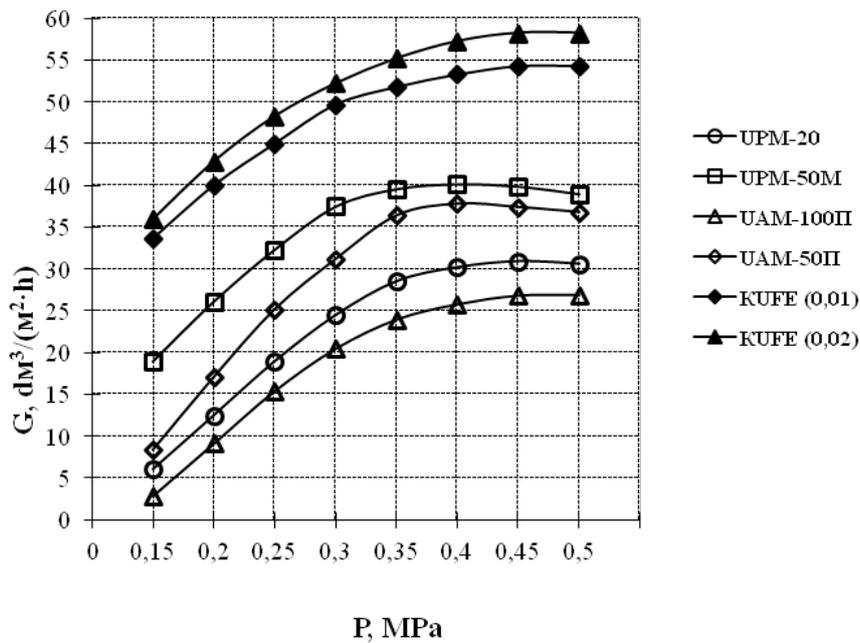


Fig. 5. The dependence of the permeability of UF membranes pressure (cheese necklace), at $u = 3.0$ m / s; $t = 55$ °C; $C = 12$ % СВ

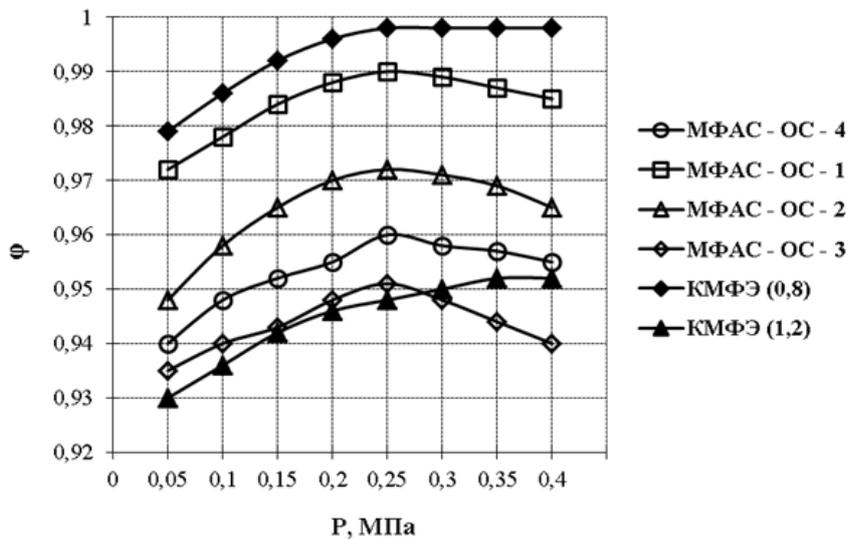


Рис. 6. Зависимость селективности по микрофлоре МФ мембран при разделении обезжиренного молока от давления при $u = 4,5$ м/с; $t = 35$ °С; $C = 8,5$ % СВ

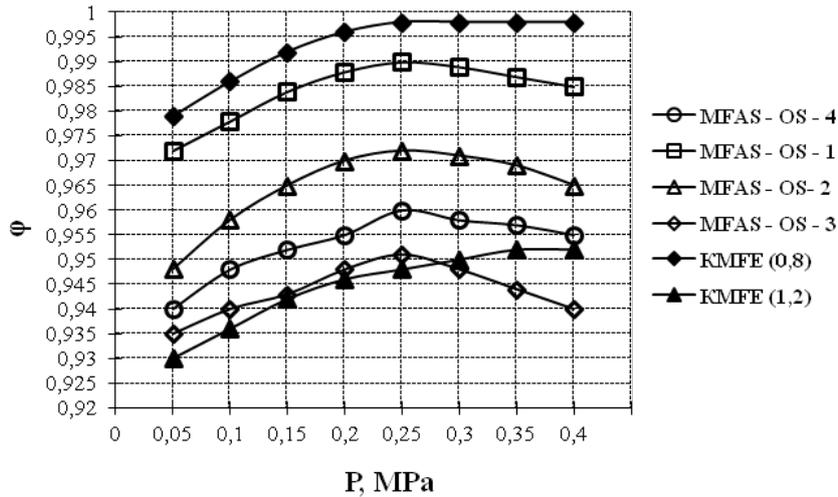


Fig. 6. Dependence of selectivity on microflora of MF membranes in the separation of skimmed milk from the pressure at $u = 4,5 \text{ m/s}$; $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$; $C = 8,5 \text{ \% SV}$

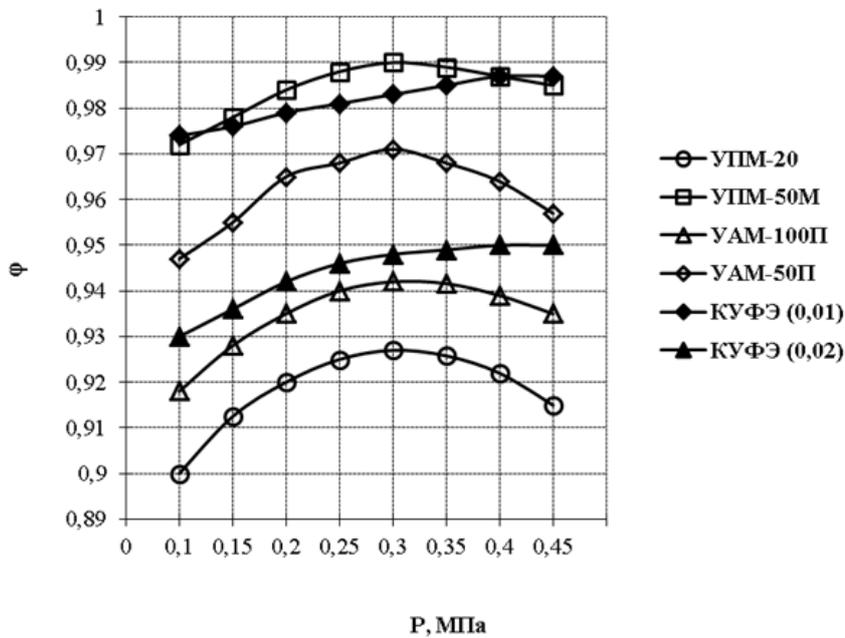


Рис. 7. Зависимость селективности УФ мембран по белкам от давления (творожное калье) при $u = 3,0 \text{ м/с}$; $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $C = 12 \text{ \% СВ}$

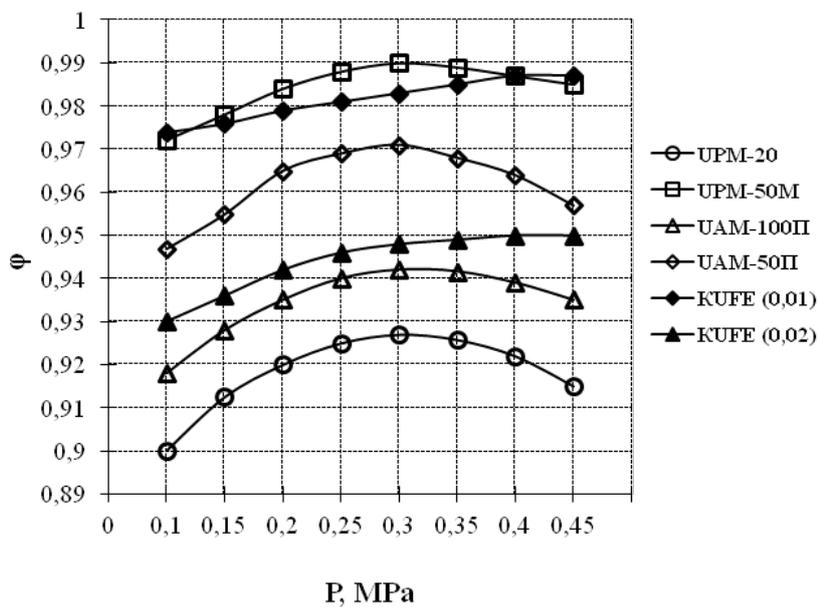


Fig. 7. Dependence of the selectivity of UF membranes on protein pressure (curd), at $u = 3.0 \text{ m/s}$; $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $C = 12 \text{ \% SV}$

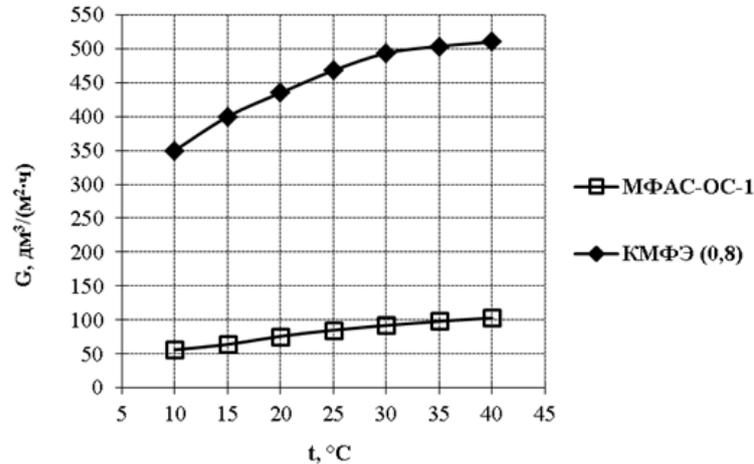


Рис. 8. Зависимость проницаемости МФ мембран от температуры (обезжиренное молоко) при $u = 4,5$ м/с; $P = 0,25$ МПа; $C = 8,5$ % СВ

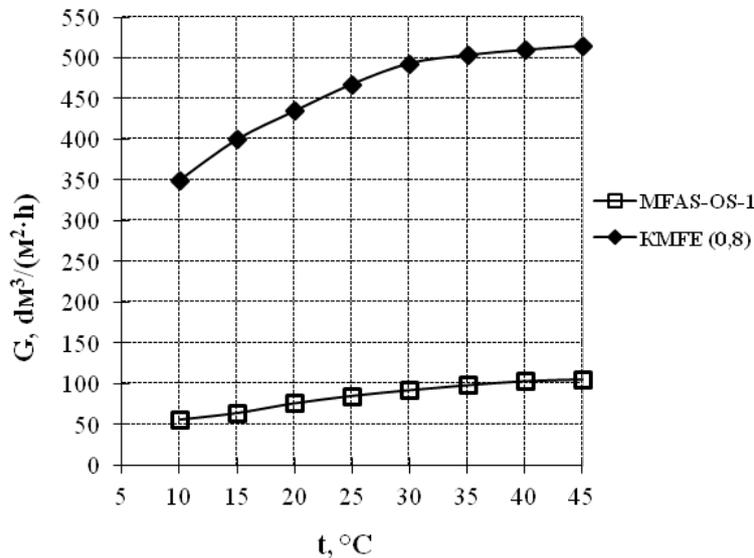


Fig. 8. Dependence of permeability of MF membranes on temperature (skimmed milk), at $u = 4.5$ m / s; $P = 0.25$ MPa; $C = 8.5$ % SV

Для УФ мембран (рис. 7) эти изменения выражены в области рабочего давления $P = 0,25-0,4$ МПа. Как и в случае с МФ мембранами, большую селективность среди полимерных мембран имеют мембраны с меньшей проницаемостью, они же более чувствительны к изменению рабочего давления. Керамическая мембрана КУФЭ (0,01) может считаться предпочтительной, так как селективность у нее мало зависит от давления и достигает достаточно высоких значений $\phi = 0,985-0,987$.

Свойство МФ и УФ мембран изменять селективность с увеличением давления связана, на наш взгляд, с диффузией бактерий (МФ) и белков (УФ) через мембрану, при малых значениях P , и менее жесткой структурой полимерных мембран, при высоких значениях P .

Таким образом, анализ зависимостей $G(P)$ и $\phi(P)$ (рис. 4–7) показывает, что для процесса МФ лучшими характеристиками обладают мембраны МФАС-ОС-1 (обеспечивает необходимую селективность) и КМФЭ (0,8). Для процесса УФ это мембраны УПМ-

50М и КУФЭ (0,01). Исходя из этого последующие исследования проводились только с этими типами мембран. Рабочее давление процессов необходимо поддерживать в диапазоне $0,25-0,3$ МПа для МФ и $0,3-0,35$ МПа для УФ.

С учетом известных фактов [11–15], что повышение температуры раствора приводит к увеличению производительности процессов МФ и УФ, нами были проведены эксперименты по определению зависимости проницаемости и селективности мембран от температуры (рис. 8–11). Исследования проводились в следующем интервале температур: $t = 10-40$ °C (МФ), при которых исследуемое обезжиренное молоко не изменяет своих физико-химических свойств [16, 17], и $t = 35-75$ °C (УФ), по рекомендации [6].

Эксперименты показали, что проницаемость МФ мембран повышается с увеличением температуры (рис. 8), причем у керамической мембраны этот фактор проявляется наиболее ярко. Зависимость $G(t)$ для УФ мембран (рис. 9) имеет тот же характер, однако повышение проницаемости ограничивается опреде-

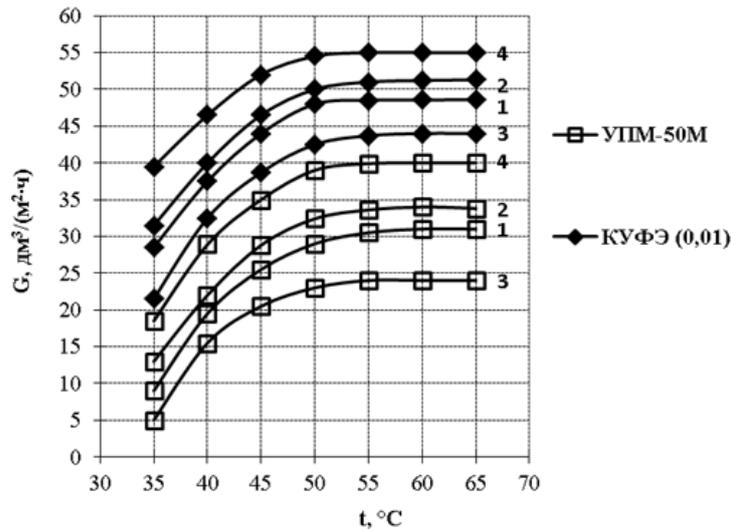


Рис. 9. Зависимость проницаемости УФ мембран от температуры (творожное калье) при $u = 3,0$ м/с; $P = 0,35$ МПа.
1 - $C = 17\%$ СВ; 2 - $C = 15\%$ СВ; 3 - $C = 20\%$ СВ; 4 - $C = 12\%$ СВ

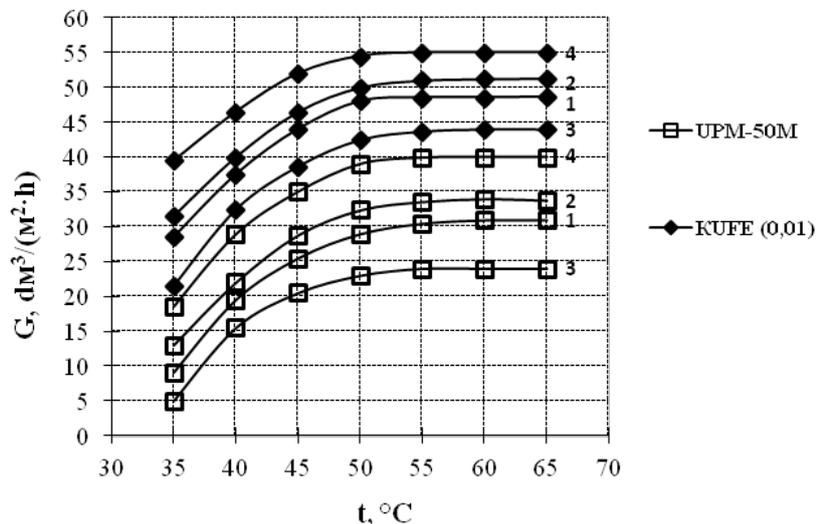


Fig. 9. Dependence of permeability of UF membranes on temperature (curd), at $u = 3.0$ m / s; $P = 0.35$ MPa.
1 - $C = 17\%$ SV; 2 - $C = 15\%$ SV; 3 - $C = 20\%$ SV; 4 - $C = 12\%$ SV

ленным интервалом температур, который зависит как от типа мембраны, так и от концентрации исследуемого калье. Это можно объяснить, на наш взгляд, соотношением двух факторов, влияющих на процесс УФ: во-первых, повышением коэффициента диффузии, а во-вторых, увеличением скорости фильтрации калье. Увеличение температуры приводит к снижению вязкости калье и повышению в связи с этим коэффициента диффузии высокомолекулярных веществ в надмембранном слое. Этот положительный фактор приводит к уменьшению влияния концентрационной поляризации на процесс и, как следствие, повышению проницаемости мембран. Однако увеличение температуры выше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к тому, что за счет снижения вязкости скорость фильтрации начинает преобладать над диффузией. Этот фактор приводит к увеличению влияния концентрационной поляризации и, соответственно, спаду роста проницаемости мембран при повышении температуры. Бо-

лее заметно этот спад проявляется у мембран с большей проницаемостью (мембрана КУФЭ). Влияние концентрационной поляризации приводит к тому, что при увеличении температуры выше $50\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ проницаемость мембран уже не повышается и остается практически постоянной.

Исследования влияния температуры на селективность показали, что при увеличении температуры молока выше $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ селективность МФ мембран понижается (рис. 10). Снижение селективности, по-видимому, можно объяснить частичным уносом бактерий при повышенных скоростях фильтрации вместе с основным потоком в поры мембраны, так как известно, что бактерии могут изменять свою форму под действием внешней среды [18].

Влияние температуры на селективность УФ мембран (рис. 11) проявляется при увеличении температуры калье выше $57\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, существенное влияние на зависимость $\varphi(t)$ оказывает концентрация

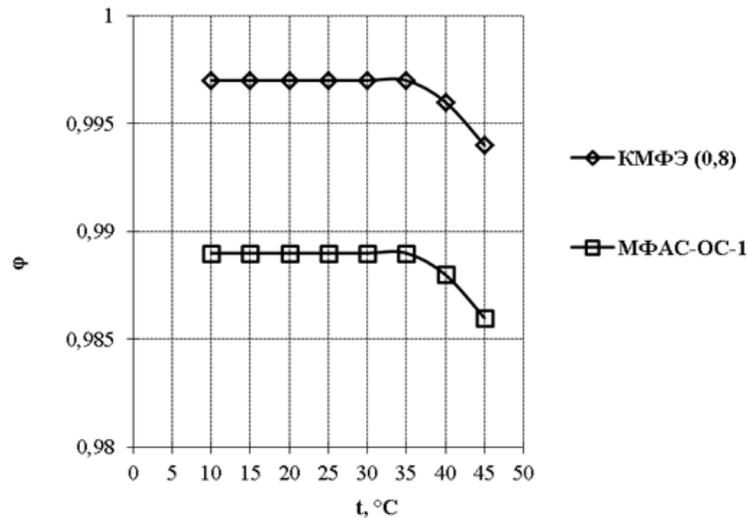


Рис. 10. Зависимость селективности МФ мембран от температуры (обезжиренное молоко) при $u = 4,5$ м/с; $P = 0,25$ МПа; $C = 8,5$ % СВ

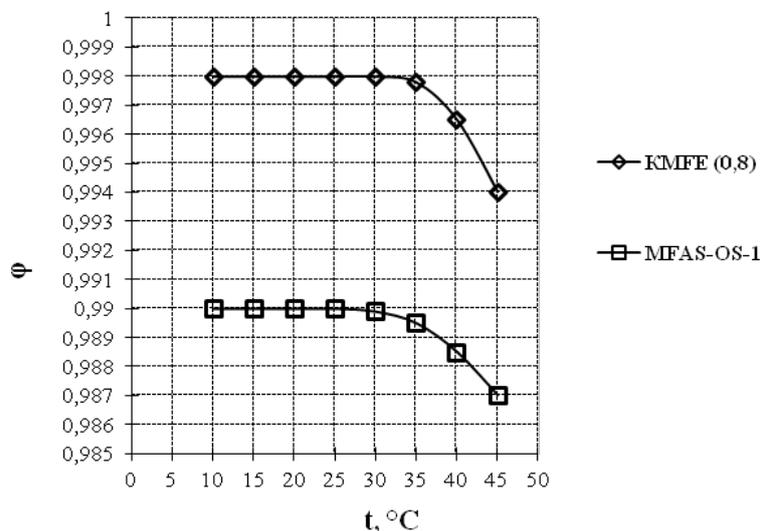


Fig. 10. Dependence of the selectivity of MF membranes on temperature (skimmed milk), at $u = 4.5$ m / s; $P = 0.25$ MPa; $C = 8.5$ % SV

белковой фазы в калье: чем выше концентрация, тем заметнее спад селективности мембран с ростом температуры. На наш взгляд, этот эффект можно объяснить деформацией молекул с большой массой [18] и их проникновением в поры мембраны.

Зависимость проницаемости УФ мембраны от активной кислотности творожного калье и УФ творога показана на рис. 12, 13. Проведенные эксперименты показали возможность влияния активной кислотности концентрируемого раствора на процесс УФ посредством приближения к изоэлектрической точке основной части белковой фракции. Максимальное значение проницаемости для исходного творожного калье ($G = 54$ дм³/м²ч) наблюдается в интервале рН 4,7–4,65, что соответствует значению активной кислотности изоэлектрической точки казеина. Максимальное значение проницаемости для УФ творога ($G = 45–44$ дм³/м²ч) наблюдается в интервале рН 4,5–4,45, что соответствует значению активной кислотности изоэлектрической точки сывороточных белков. Селективность УФ мембраны от активной

кислотности творожного калье, как показали эксперименты, не зависит и имеет постоянные значения $\phi = 0,985–0,987$.

С целью подтверждения целесообразности предлагаемой схемы производства УФ творога «МФ – УФ» проведен ряд экспериментов. Было определено, что в обезжиренном молоке после процесса МФ (МФ молоке) сохраняются все ценные компоненты (табл. 1).

Количество пермеата составило 92–96 %. Эффективность микробиологической очистки молока составляет 99,9 % (табл. 2).

Исследование процесса УФ концентрирования творожного калье, полученного из МФ молока и из молока после термической обработки (МТ молоко), показывает (табл. 3), что проницаемость УФ мембраны в экспериментах с творожным калье, полученным из МФ молока, выше, чем с калье, полученным из МТ молока, примерно на 7–10 %.

Причем чем больше концентрация калье, тем заметнее становится разность в проницаемости. Этот эффект достигается, на наш взгляд, тем, что бакте-

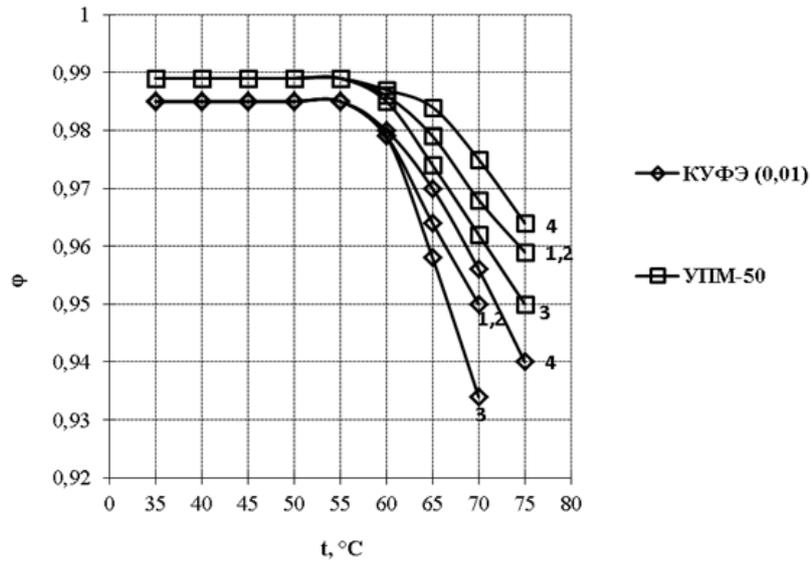


Рис. 11. Зависимость селективности УФ мембран от температуры (творожное калье) при $u = 3,0$ м/с; $P = 0,35$ МПа. 1 - $C = 17\%$ СВ; 2 - $C = 15\%$ СВ; 3 - $C = 20\%$ СВ; 4 - $C = 12\%$ СВ

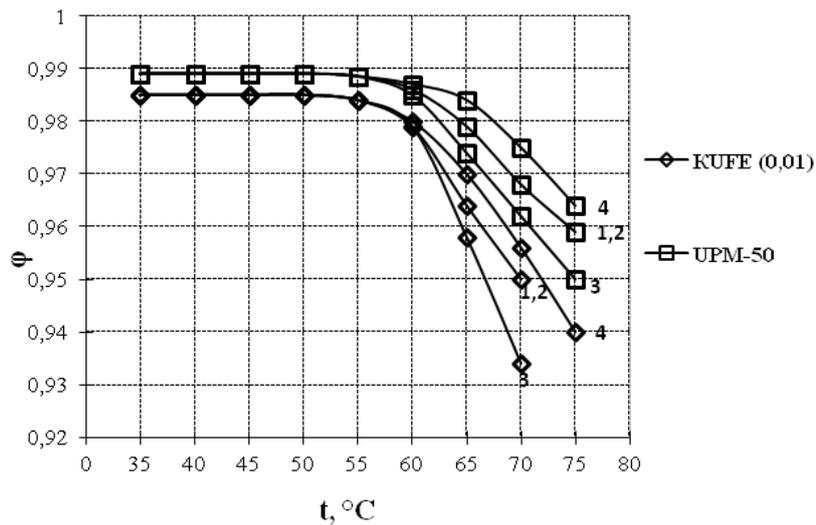


Fig. 11. Dependence of UF membrane selectivity on temperature (curd), at $u = 3.0$ m / s; $P = 0.35$ MPa. 1 - $C = 17\%$ SV; 2 - $C = 15\%$ SV; 3 - $C = 20\%$ SV; 4 - $C = 12\%$ SV

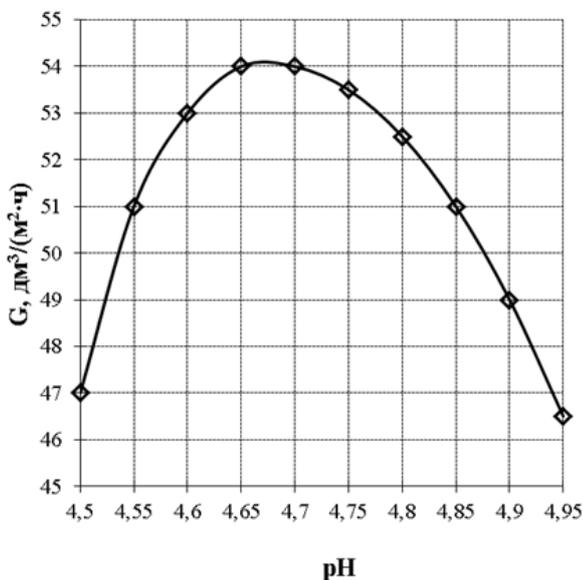


Рис. 12. Зависимость проницаемости УФ мембран от активной кислотности творожного калье при $u = 3,0$ м/с; $P = 0,35$ МПа, $t = 55$ °С; $C = 12\%$ СВ, мембрана КУФЭ (0,01)

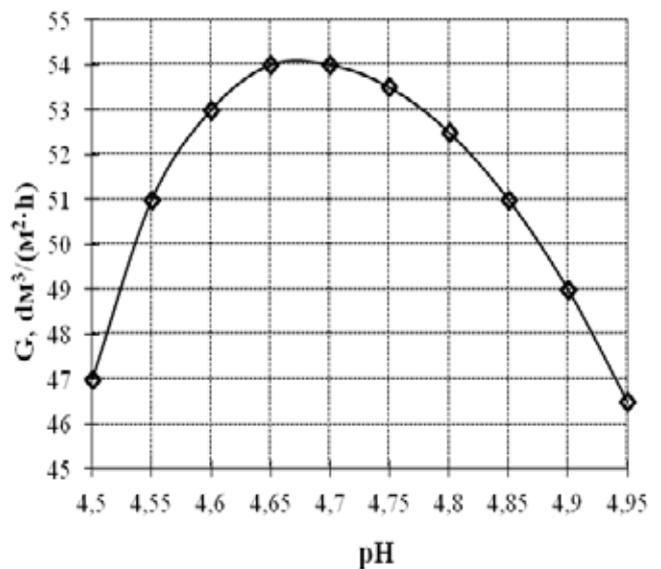


Fig. 12. The dependence of the permeability of UF membranes from the active acidity of the curd Calle, at $u = 3.0$ m / s; $P = 0.35$ MPa, $t = 55$ °С; $C = 12\%$ SV, мембрана КУФЭ (0.01)

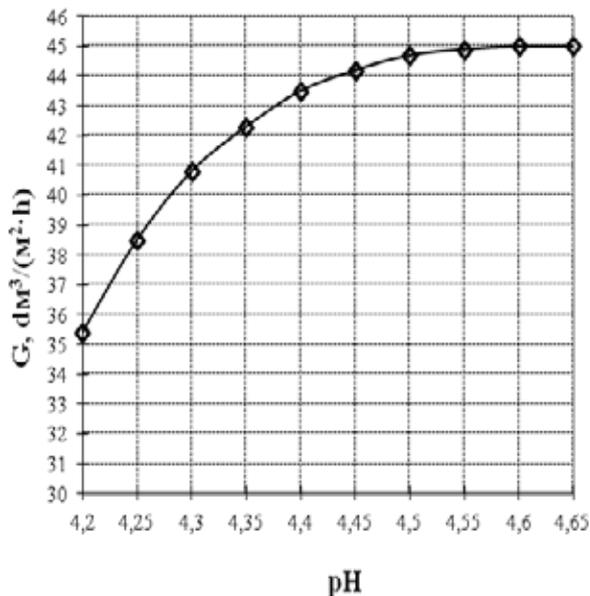
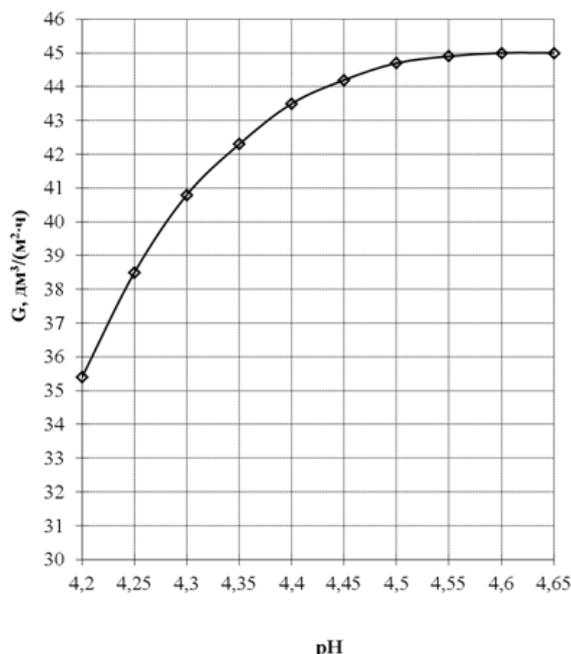


Рис. 13. Зависимость проницаемости УФ мембраны от активной кислотности УФ творога при $u = 3,0$ м/с; $P = 0,35$ МПа, $t = 55$ °С; $C = 15,0$ % СВ, мембрана КУФЭ (0,01)

Fig. 13. The dependence of the permeability of UF membranes from UF active acidity of cheese, at $u = 3.0$ m / s; $P = 0.35$ MPa, $t = 55$ °C; $C = 15.0$ % SV, membrane KUFЭ (0.01)

Физико-химические показатели обезжиренного и МФ молока (средние значения)

Physico-chemical parameters of skimmed milk and MF milk (mean values)

Параметры Characteristic	Обезжиренное молоко Skim milk	Пермеат (МФ молоко) Permeate (MF milk)	Концентрат Concentrate
Белок общий, % (масс.) Protein total, % (mass.)	3,05	3,01	3,81
Лактоза, % (масс.) Lactose, % (mass.)	4,65	4,55	6,55
Жир, % (масс.) Fat, % (mass.)	0,05	0,0	1,00
Минеральные вещества, % (масс.) Minerals, % (mass.)	0,82	0,81	1,01
Сухие вещества, % (масс.) Dry matter, % (mass.)	8,57	8,37	12,37
Водородный показатель, pH Hydrogen index, pH	7,15	7,10	6,85
Кислотность, °Т Acidity, °T	17	16,75	17,85

Микробиологическая обсемененность обезжиренного и МФ молока (средние значения)

Microbiological contamination of skimmed milk and MF milk (average values)

Параметры Characteristic	Обезжиренное молоко Skim milk	Пермеат (МФ молоко) Permeate (MF milk)	Концентрат Concentrate
КМАФАнМ, КОЕ/см³ QMAFAnM, CFU/cm³	$2,3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^6$
Эффективность очистки, % Cleaning efficiency, %	—	99,9	—

рии, остающиеся в МТ молоке, являются дисперсной фазой, которая концентрируется в процессе УФ калье и существенно влияет на производительность мембраны.

Также проведены микробиологические исследования УФ творога на предмет установления срока его годности в зависимости от вида исходного молока, применяемого для заквашивания калье (табл. 4).

Проницаемость мембраны КУФЭ (0,01) в процессе УФ творожного калье, при $u = 3,0$ м/с; $P = 0,35$ МПа; $t = 55$ °С

Таблица 3

$t = 55$ °С

Table 3

Permeability of the membrane KUFЕ (0.01) in the process of UF curd, at $u = 3.0$ m / s; $P = 0.35$ MPa; $t = 55$ °C

C, % СВ C, % SV	G, дм ³ /(м ² ч) G, dm ³ /(m ² h)	
	Творожное калье (МФ молоко) Cottage cheese Calle (MF milk)	Творожное калье (МТ молоко) Cottage cheese Calle (MT milk)
12	55,0	51,1
15	51,0	46,9
17	48,5	44,1
20	43,7	39,3

Таблица 4

Срок годности образцов УФ творога

Table 4

Shelf life of UF curd samples

Срок хранения образцов, сутки Shelf life of samples, days	Показатель КМАФАнМ, КОЕ/см ³ Figure QMAFAnM, CFU/cm ³	
	УФ творог (МФ молоко) UV cottage cheese (MF milk)	УФ творог (МТ молоко) UV cottage cheese (MT milk)
1	$4,0 \times 10^2$	$1,1 \times 10^3$
3	$5,1 \times 10^2$	$1,9 \times 10^3$
5	$8,5 \times 10^2$	$3,5 \times 10^3$
7	$1,0 \times 10^3$	$\geq 5,0 \times 10^3$
9	$1,5 \times 10^3$	—
11	$2,0 \times 10^3$	—
13	$2,5 \times 10^3$	—
15	$3,1 \times 10^3$	—
17	$3,7 \times 10^3$	—
19	$4,4 \times 10^3$	—
21	$\geq 5,0 \times 10^3$	—

Образцы творога хранились в одинаковых условиях в холодильной камере при $t = 4 \pm 2$ °С. Как видно из результатов исследования (табл. 4), срок годности УФ творога, полученного из МФ молока, практически в три раза превышает срок годности УФ творога, полученного из МТ молока. Критерием годности УФ творога считалось изменение его качественных показателей (КМАФАнМ $\geq 5,0 \times 10^3$ КОЕ/см³).

Выводы

Исследования позволили определить предпочтительные технологические параметры баромембранных процессов производства УФ творога. Для процесса МФ фракционирования молока скорость

потока молока над мембраной $u \geq 4,5$ м/с; рабочее давление $P = 0,25$ МПа; температура процесса $t = 35$ °С, предпочтительная мембрана КМФЭ (0,8). Для процесса УФ концентрирования творожного калье скорость потока калье над мембраной $u \geq 3,0$ м/с; рабочее давление $P = 0,35$ МПа; температура процесса $t = 55$ °С, активная кислотность исходного творожного калье рН 4,7–4,65, УФ творога рН 4,5–4,45, предпочтительная мембрана КУФЭ (0,01). Подтверждена целесообразность предлагаемой схемы производства УФ творога «МФ – УФ», которая заключается в повышении производительности УФ мембран и увеличении срока годности получаемого продукта.

Литература

1. Харитонов В. Д. Принципы рациональности применения мембранных процессов / В. Д. Харитонов, С. Е. Димитриева, Г. В. Фриденберг, Г. А. Донская и др. // Молочная промышленность. 2013. № 12.
2. Клепкер В. М., Гостищева Е. А. Особенности структурообразования творожных сыров с повышенным содержанием сывороточных белков // Молочная река. 2015. № 2.
3. Тимкин В. А., Горбунова Ю. А., Пищиков Г. Б. Применение отечественных керамических мембран для производства биотворога // Пища. Экология. Качество : труды XII Междунар. науч.-практ. конф. (Москва, 19–21 марта 2015 г.) : в 2 т. Новосибирск, 2015.
4. Фильчакова С. А. Аспекты развития промышленной технологии творога // Переработка молока. 2014. № 2.
5. Пищиков Г. Б., Тимкин В. А., Горбунова Ю. А. Разработка баромембранной технологии УФ творога // Аграрный вестник Урала. 2015. № 5.
6. Зябрев А. Ф., Кравцова Т. А. Производство творога с применением ультрафильтрации // Переработка молока. 2013. № 10.

7. Дренов А. Н., Лялин В. А. Производство творога на мембранных установках: качественно и рентабельно // Молочная промышленность. 2013. № 1.
8. Лялин В. А., Груздев В. Л., Рушель Б., Рушель В. Производство молока длительного хранения методом мембранной стерилизации // Молочная промышленность. 2014. № 3.
9. Финна Й., Лялин В. А. Оборудование для производства питьевого молока длительного хранения без потери функциональных и вкусовых свойств // Молочная промышленность. 2014. № 2.
10. Методы исследования молока и молочных продуктов / под общ. ред. А. М. Шалыгиной. М. : Колос, 2013. 368 с.
11. Тимкин В. А., Горбунова Ю. А. Последовательная микро- и ультрафильтрация в процессе производства творога // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 4. С. 284–292.
12. Timkin V. A., Gorbunova Y. A. Sequential micro- and ultrafiltration in the process of production of cottage cheese // Petroleum Chemistry. 2017. Т. 57. № 9. С. 796–803.
13. Тимкин В. А., Лазарев В. А. Применение баромембранных процессов в молочной промышленности // Переработка молока. 2017. № 9. С. 62–65.
14. Тимкин В. А. Баромембранные процессы в молочной промышленности // Аграрный вестник Урала. 2017. № 6. С. 10.
15. Горбунова Ю. А., Тимкин В. А. Гидродинамика процессов микро- и ультрафильтрационного разделения молока и творожного калы // Аграрный вестник Урала. 2016. № 6. С. 13.
16. Храмов А. Г. Инновации в переработке и использовании молочной сыворотки // Переработка молока. 2014. № 2.
17. Пищчиков Г. Б., Тимкин В. А., Горбунова Ю. А. Разработка баромембранной технологии производства УФ биотворога // Аграрный вестник Урала. 2015. № 5. С. 47–49.
18. Современная микробиология. Прокариоты: в 2 т. / под ред. Й. Ленгера, Г. Дрекса, Г. Шлегеля. М. : Мир, 2015.
19. Тимкин В. А., Горбунова Ю. А., Лазарев В. А. Применение отечественных керамических мембран // Молочная река. 2015. № 2. С. 56–58.

References

1. Kharitonov V. D. Principles of rational application of membrane processes / V. D. Kharitonov, S. E. Dimitrieva, G. V. Fridenberg, G. A. Donskaya et al. // Dairy industry. 2013. № 12.
2. Klepner V. M., Gostisheva E. A. Peculiarities of structure formation of curd cheese with high content of whey proteins // Milk river. 2015. No. 2.
3. Timkin V. A., Gorbunova Y. A., Pishchikov G. B. Application of domestic ceramic membranes for the production of salt // Diet. Ecology. Quality : materials of the XII International scientific and practical conf. (Moscow, March 19–21, 2015) : in 2 vol. Novosibirsk, 2015.
4. Filchakova S. A. Aspects of the development of industrial technology of cottage cheese // Processing of milk. 2014. No. 2.
5. Pishchikov G. B., Timkin V. A., Gorbunova Yu. A. The development of baromembrane technology of UF cheese // Agrarian Bulletin of the Urals. 2015. № 5.
6. Zyabrev A. F., Kravtsova T. A. Production of cheese using ultrafiltration // Processing of milk. 2013. No. 10.
7. Dronov A. N., Lyalin V. A. Production of cottage cheese for membrane plants: quality and cost-effective // The dairy industry. 2013. No. 1.
8. Lyalin V. A., Gruzdev V. L., Rusell B., Rusell V. Production of long shelf life milk by the method of membrane sterilization // The dairy industry. 2014. No. 3.
9. Finn Th., Lyalin V. A. Equipment for the production of drinking milk long-term storage without loss of functional and taste properties // The dairy industry. 2014. No. 2.
10. Research methods of milk and dairy products / gen. ed. by A. M. Shalygina. M. : Kolos, 2013. 368 p.
11. Timkin V. A., Gorbunova Yu. A. Consistent micro-and ultrafiltration during curd production // Membranes and membrane technologies. 2017. Vol. 7. No. 4. P. 284–292.
12. Timkin V. A., Gorbunova Y. A. Sequential micro- and ultrafiltration in the process of production of cottage cheese // Petroleum Chemistry. 2017. Т. 57. No. 9. P. 796–803.
13. Timkin V. A., Lazarev V. A. Application of baromembrane processes in the dairy industry // Milk processing. 2017. No. 9. P. 62–65.
14. Timkin V. A. Baromembrane processes in the dairy industry // Agrarian Bulletin of the Urals. 2017. No. 6. P. 10.
15. Gorbunova Yu. A., Timkin V. A. Hydrodynamics of micro- and ultrafiltration separation of milk and cottage cheese // Agrarian Bulletin of the Urals. 2016. No. 6. P. 13.
16. Khramtsov A. G. Innovations in the processing and use of whey // Milk processing. 2014. No. 2.
17. Pishchikov G. B., Timkin V. A., Gorbunova Yu. A. The development of baromembrane technology for the production of UV salt // Agrarian Bulletin of the Urals. 2015. No. 5. P. 47–49.
18. Modern Microbiology. Prokaryotes : in 2 vol. / ed. by Th. Langley, G. Drews, G. Schlegel. M. : Mir, 2015.
19. Timkin V. A., Gorbunova Y. A., Lazarev V. A. The use of domestic ceramic membranes // Milk river. 2015. No. 2. P. 56–58.