

УДК 637.352

Обработка молочного сырья мембранными методами

Д-р техн. наук **И.А.ЕВДОКИМОВ**
Северо-Кавказский государственный
технический университет
Канд. техн. наук

Д.Н.ВОЛОДИН, М.В.ГОЛОВКИНА,

канд. техн. наук **М.С.ЗОЛОТОРЁВА,**

В.К.ТОПАЛОВ

ООО «МЕГА ПрофиЛайн»

Канд. техн. наук **С.В.АНИСИМОВ,**

канд. техн. наук **А.А.ВЕЗИРЯН,**

канд. техн. наук **В.М.КЛЕПКЕР,**

Г.С.АНИСИМОВ

ОАО «Молочный комбинат «Ставропольский»

Методы мембранной фильтрации – микрофильтрация (МФ), ультрафильтрация (УФ), нанофильтрация (НФ) и обратный осмос (ОО) – это процессы, применяемые для фракционирования растворов, протекающие под давлением с использованием пористых полупроницаемых полимерных или неорганических материалов [4]. Технологии баромембранной фильтрации нашли широкое применение в различных отраслях промышленности для очистки или концентрирования жидких сред. Молочная промышленность была одной из первых отраслей, в которой методы мембранной фильтрации стали широко использоваться для разделения жидких компонентов систем.

Внедрение процессов ультрафильтрации и обратного осмоса в мировой практике началось в 1960-е годы после создания полимерных мембран I поколения (на основе ацетатцеллюлозы). Совершенствование технологий происходило в первую очередь за счет создания мембран нового поколения. Так, в 1970-е годы были созданы мембраны II поколения (на основе полисульфона), а затем мембраны III поколения (металлокерамические). Для тех лет мембранные технологии являлись поистине инновационными. К середине 1980-х годов в мире эксплуатировалось около 500 промышленных установок ультрафильтрации с активной поверхностью мембран более 150 тыс. м² и около 250 установок обратного осмоса с рабочей площадью мембран 80–90 тыс. м². Наиболее широкое применение для переработки молочного сырья мембранные методы нашли в США, Франции, Дании, Нидерландах, Новой Зеландии, Австралии и Японии [2].

Отечественные научные исследования в области разработки и применения мембранных технологий в молочной промышленности были начаты во второй половине 1970-х годов, и уже в 1977 г. были выданы исходные требования на проектирование УФ-установок на мембранах I поколения [2]. Первые промышленные установки отечественного производства для ультрафильтрации молока и сыворотки появились в середине 1980-х годов на нескольких заводах: ПЭЗ НПО «Углич», Владимирском молочном комбинате, Воронежском городском молочном заводе, производственно-экспериментальном заводе ВНИМИ, Александровском маслосырзаводе и др. Однако при разработке нового оборудования сказались недостаточность фундаментальных исследований в области мембранных процессов и отсутствие опыта конструирования. Одним из основных направлений считалась технология получения белковых концентратов для пищевых целей, что приводило к нерациональному использованию молочного сырья, к тому же промышленное производство моющих средств для мембранного оборудования так и не было организовано. В силу вышеперечисленных причин в то время, как отечественные разработчики конструировали установки с мембранами II поколения, в мире уже успешно внедрялись установки с керамическими мембранами. В начале 1990-х годов работы по внедрению технологии ультрафильтрации на молочных предприятиях практически прекратились вследствие сокращения бюджетного финансирования и разразившихся в стране политического и финансового кризисов. Начиная с



2000 г. отечественные производители молочных продуктов вновь стали проявлять интерес к мембранным технологиям, претерпевшим за прошедшее десятилетие значительные изменения.

Баромембранная фильтрация позволяет разделять жидкость на два потока – пермеат и ретентат. В зависимости от поставленной задачи определенные компоненты молочного сырья либо концентрируются, либо удаляются [5]. Процессы характеризуются низким энергопотреблением, например, за счет экономии пара, поскольку являются альтернативой вакуум-выпарному концентрированию, могут осуществляться при низких температурах (8–10 °С), что обеспечивает микробиологическую безопасность и позволяет сохранить ряд полезных веществ перерабатываемого сырья [6] (белки, в том числе сывороточные, в нативном состоянии, витамины, ферменты, гормоны).

Баромембранные процессы подразделяются на четыре типа (табл. 1).

Основным компонентом баромембранного оборудования являются полупроницаемые мембраны, которые можно разделить на две большие группы: из органических материалов (полимерные); из неорганических материалов (керами-

Таблица 1

Процесс	Размер задерживаемых частиц, мкм	Молекулярная масса частиц, кДа	Рабочее давление, МПа	Выделяемые вещества
Микрофильтрация	0,05–10	100–1000	0,1–0,8	Клетки бактерий, жировые шарики, фракции казеина
Ультрафильтрация	0,005–0,1	1–100	0,4–1,3	Коллоидные частицы и высокомолекулярные вещества, такие как сывороточные белки, небелковые азотистые соединения
Нанофильтрация	0,001–0,005	0,5–1	0,7–4,0	Лактоза, небелковые азотистые соединения, частично минеральные вещества
Обратный осмос	Менее 0,001	0,1–0,5	2,7–7,0	Минеральные вещества

ческие). Мембраны обеих групп имеют свои преимущества и недостатки.

Преимущества керамических мембран: длительный срок эксплуатации (до 10 лет), высокая механическая прочность, устойчивость к воздействию химических веществ, щелочных и кислотных сред (рН 0–14), высокой температуре (до 300 °С). На начальных этапах разработки оборудования керамические элементы позволили оптимизировать конструкцию и создать новые технологии переработки молочного сырья. Основными недостатками керамических мембран являются: ограниченный диаметр пор, небольшая площадь активной поверхности мембранного элемента, повышенный расход моющих средств и энергии, как следствие, увеличение стоимости и сроков окупаемости оборудования.

В отличие от керамических, спиральные полимерные мембраны имеют большую площадь активной поверхности и более низкую стоимость, что обуславливает уменьшение размера и удешевление установки. Благодаря широкому диапазону размеров пор полимерные мембраны применяют в большинстве технологических процессов молочной промышленности. Недостаток полимерных мембран по сравнению с керамическими – более короткий срок службы (от 1 до 3 лет). В настоящее время полимерные элементы оказались более конкурентоспособными и получили широкое распространение в большинстве технологических процессов.

Применение методов мембранного концентрирования при переработке молочного сырья открывает для молокоперерабатывающего предприятия значительные возможности со стороны как создания новых технологий и увеличения рентабельности производства, так и обеспечения экологической безопасности.

МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ

Микрофилтрация – процесс, осуществляемый при низком давлении, который основан на использовании мембран с открытой структурой, что позволяет растворенным компонентам проходить через мембрану, а нерастворимые компоненты задерживаются, образуя концентрат. Основные направления применения микрофилтрации: снижение количества микроорганизмов и фракционирование молочных белков.

Снижение количества микроорганизмов в сырье оказывает положительное влияние в следующих случаях.

Производство питьевого молока с длительным сроком хранения. По сравнению с традиционной тепловой обработкой, при которой микроорганизмы инактивируются, а химический состав молока меняется, микрофилтрация физически удаляет бактерии, споры, мертвые клетки и разнообразные примеси, обеспечивая микробиологическую безопасность, не вызывая нежелательных изменений в химическом составе молока.

Подготовка молока для производства сыров. Природное содержание в молоке анаэробных спор, таких как клостридии, выдерживающих общепринятые режимы пастеризации и вызывающих вспучивание сыров на заключительной стадии созревания, снижается при микрофилтрации. Более того, микрофилтрация позволяет избежать или значительно снизить использование ингибиторов (например, нитратов), обеспечивая получение сыворок без консервантов.

Производство сухого молока и сухой сыворок. Микрофилтрация значительно улучшает качество сухого молока и сыворок посредством снижения количества бактерий и спор в жидком сырье, при этом тепловая обработка сводится к минимуму, что способствует сохранению функциональных свойств сыворок в сухом продукте.

Санация сырного рассола. Рассол для посолки сыров может содержать нежелательные микроорганизмы, и его на предприятиях традиционно подвергают различным видам обработки: тепловой, филтрации с применением кизельгура, обработке ультрафиолетом, добавлению консервантов и т.п. Микрофилтрация является альтернативой этим видам обработки, так как предотвращает нежелательные последствия микробиологического загрязнения.

Фракционирование молочных белков. Целесообразно осуществлять для решения ряда технологических задач.

Стандартизация количества белка в молоке при производстве сыра. Нормализация состава сырья в сыроделии является одним из важнейших условий стабильности процесса производства и постоянства качества готовой продукции. Микрофилтрация позволяет фракционировать казеин и сыворочные белки и, таким образом, поддерживать требуемый уровень казеина в молоке для достижения постоянного соотношения казеин/молочный жир. Это также позволяет сгладить сезонные изменения белкового состава молока,

снизить потери белка и количество получаемой сыворок, повысить эффективность работы оборудования и персонала.

Производство казеина и изолятов сыворочных белков (ИСБ). Микрофилтрация позволяет разделять казеин и сыворочные белки. Фракционированный казеин используется для производства высококачественного казеина и казеинатов, а также в производстве специальных молочных продуктов, обогащенных казеином. Побочный продукт фракционирования (пермеат) содержит нативные сыворочные белки, не подвергавшиеся тепловой обработке и ферментативному (сычужный фермент) или бактериальному (закваски) воздействию, и используется для получения жидкого стабилизатора, концентрата сыворочных белков (КСБ), микропартикулированных сыворочных белков (МСБ) или ИСБ.

На Мамонтовском молочном заводе в Алтайском крае ООО «МЕГА Профи-Лайн» установлено подобное оборудование, которое успешно работает уже в течение нескольких лет. Установка микрофилтрации производительностью 1500 л/ч обрабатывает до 30 т рассола в сутки, обеспечивая его качественную регенерацию (удаление как минимум 99,5 % микроорганизмов и спор).

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ

При ультрафилтрации большинство растворенных и некоторых нерастворенных компонентов проходит через мембрану, а крупные компоненты задерживаются. Ультрафилтрацию используют для стандартизации молока по белку при производстве сыра, творога и сухих продуктов, для производства свежего сыра, концентрирования белка и декальцинирования пермеата, снижения концентрации лактозы в молоке (рис. 1).

РЕГУЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БЕЛКА

Нормализация уровня белка в молоке. Ультрафилтрация исключает необходимость внесения сухого молока или других белковых добавок. Молоко, обогащенное собственным нативным белком, имеет лучший вкус и отлично подходит для производства кисломолочных продуктов.

Предварительное концентрирование молока в традиционной технологии сыроделия. Такая технологическая операция способствует оптимизации работы оборудования, увеличению выхода готового про-

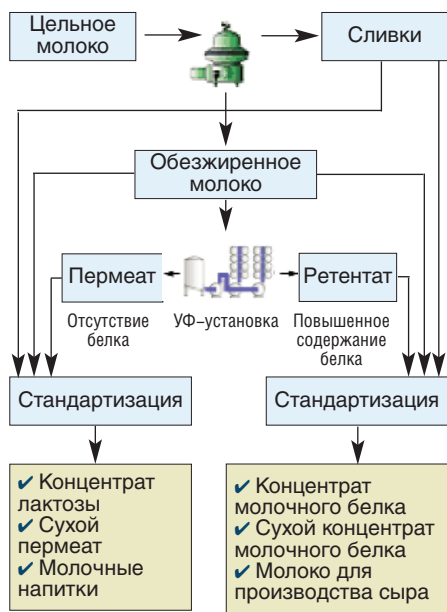


Рис. 1. Пример схемы переработки молока с использованием метода ультрафильтрации

дукта за счет снижения потерь белка и сокращения количества сыворотки, позволяет компенсировать влияние сезонного колебания содержания белка в молоке.

Получение КСБ. В результате ультрафильтрационной обработки различных видов сыворотки (подсырная, творожная, казеиновая) или пермеата после микрофильтрации молока получают концентрат сывороточного белка. В данном процессе могут применяться как классическая технология ультрафильтрации, так и диафильтрация (повторное концентрирование с предварительным разбавлением ретената умягченной водой).

Пермеат. Побочным продуктом ультрафильтрации обезжиренного молока является пермеат: он идеально подходит для нормализации питьевого молока по белку, восстановления сухих молочных продуктов. Кроме того, пермеат – отличная основа для получения различных освежающих напитков: прозрачных «тихих» и газированных, сокодерживающих и ароматизированных, а также для производства лактозы и ее производных.

Декальцинирование. При производстве лактозы значительное внимание уделяется очистке раствора от солей кальция. УФ применяется в качестве основного метода для декальцинирования пермеата, предварительно подсущенного на установке обратного осмоса или, что более предпочтительно, на нанофильтрационной установке. Фосфат кальция является нерастворимым соединением, поэтому легко удаляется в ходе ультра-

Показатель	Обезжиренное молоко			Подсырная сыворотка			Творожная сыворотка		
	сырье	ретен-тат	пер-меат	сырье	ретен-тат	пер-меат	сырье	ретен-тат	пер-меат
Белок, %	2,83	3,88	0,01	0,58	3,30	0,02	0,60	3,09	0,03
Небелковый азот, %	0,14	0,15	0,12	0,18	0,26	0,16	0,20	0,29	0,18
Лактоза, %	4,19	4,21	4,11	4,23	5,00	4,10	3,90	4,18	3,84
Молочная кислота, %	0,15	0,15	0,15	0,13	0,14	0,13	0,60	0,60	0,60
Зола, %	0,64	0,74	0,38	0,60	0,80	0,57	0,65	0,83	0,61
Жир, %	0,05	0,07	–	0,05	0,10	–	0,05	0,26	–
Сухие вещества, %	8,00	9,20	4,77	5,71	9,60	4,98	6,00	9,26	5,26

фильтрации, следующей за процессом термического осаждения. Эта технология гарантирует получение высококачественной лактозы с низким содержанием минеральных солей, увеличение выхода готового продукта и сокращение времени работы вакуум-выпарного оборудования. Полученный концентрат может быть очищен до отдельного продукта – натурального фосфата кальция.

Свежие ферментированные продукты. Ультрафильтрация широко используется при производстве свежих сыров: цельное молоко концентрируют до 34–40 % сухих веществ. В пастеризованный ретенат (концентрат) вносят закваску и сычужный фермент, затем фасуют. Процесс формирования структуры и органолептических свойств сыра происходит непосредственно в упаковке. Технология довольно проста, а выход сыра увеличивается на 20 % по сравнению с традиционным способом производства.

Включение процесса ультрафильтрации в технологии мягкого и сливочного сыра или творога позволяет корректировать структуру, консистенцию и вкусовые качества продукта на завершающей стадии производства. Примеры баланса процесса ультрафильтрации молочного сырья приведены в табл. 2.

НАНОФИЛЬТРАЦИЯ

Нанофильтрация осуществляется при среднем или высоком давлении через мембраны, структура которых позволяет пропускать одновалентные ионы и задерживать большинство двухвалентных. В молочной промышленности нанофильтрацию используют для получения частично деминерализованной (уровень деминерализации до 30 %) концентрированной молочной сыворотки. Ретенат включает часть минеральных веществ, белковые и углеводные компоненты, а пермеат представляет собой водный раствор солей низкой концентрации. Объединение частичной деминерализации и концентрирования в одной технологии имеет

широкий спектр преимуществ: уменьшение объемов сыворотки или пермеата и за счет этого сокращение транспортных расходов; повышение органолептических показателей сухой сыворотки за счет улучшения кристаллизации и сушки; увеличение производительности электродиализа в случае дальнейшей деминерализации концентрированной сыворотки [3]; улучшение процессов кристаллизации и отделения кристаллов лактозы; повышение качества готового продукта. Ретенат используют при производстве концентратов, сгущенных и сухих продуктов, а пермеат может быть использован на технологические нужды предприятия (рис. 2).

Оборудование нанофильтрации также может применяться для очистки растворов (NaOH, HNO₃) для CIP-мойки – удаления примесей и уменьшения уровня ХПК. Это позволяет снизить расход мощных веществ, а также их потери при рециркуляции.

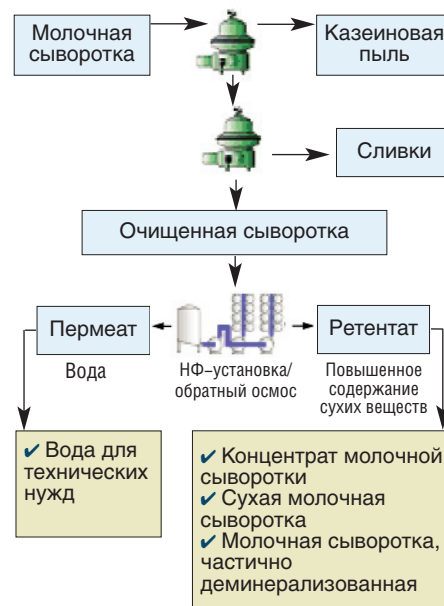


Рис. 2. Схема переработки молочной сыворотки с использованием технологий нанофильтрации или обратного осмоса

Сегодня технология нанофильтрации молочной сыворотки активно применяется на молокоперерабатывающих предприятиях России. На протяжении многих лет запущенные ООО «МЕГА ПрофиЛайн» установки успешно эксплуатируются на заводах Алтайского края (ООО «Холод» и Мамонтовский молочный завод), Кемеровской обл. (ООО «Кузбассконсервмолоко»), Воронежской обл. и Краснодарского края (предприятия ОАО «Трест «Южный сахар»), Республики Удмуртия (предприятия группы компаний ООО «КОМОС ГРУПП»), ОАО «Слуцкий сыродельный комбинат» (Республика Беларусь) и других предприятиях. Производительность установок различна и колеблется от 5 до 25 т/ч подсырной или творожной сыворотки. Концентрированную сыворотку (ретентат) направляют на дальнейшую переработку. На ОАО «Кезский сырзавод» пермеат после нанофильтрации направляют на обработку на обратноосмотическом полишере и используют для удовлетворения нужд предприятия в технической воде.

ОБРАТНЫЙ ОСМОС

Процесс осуществляется через мембраны высокой плотности с минимальным размером пор, способных пропускать молекулы воды и некоторые ионы (табл. 3). Обратный осмос используется для предварительного концентрирования молока, сыворотки и пермеата при производстве сгущенных и сухих молочных продуктов (сгущенное молоко, сухое молоко, сухая сыворотка, сухая деминерализованная сыворотка, сывороточные концентраты). Это значительно сокращает объем выпариваемой влаги и соответственно время концентрирования, позволяет экономить пар и снизить энергопотребление.

Экономическая эффективность мембранных методов обусловлена и экономией энергоресурсов – сокращением расхода газа/пара при последующем сгущении на вакуум-выпарных аппаратах (табл. 4) и потребления воды. Например, при переработке 100 т молочного сырья в сутки в результате концентрирования с помощью мембранных процессов получается 30 т концентрата и 70 т воды, которая может быть возвращена в технологический процесс для мойки оборудования (за исключением последнего ополаскивания) или паровых котлов [1].

По мнению многих специалистов [1, 2, 4], целесообразно рассматривать возможность внедрения обратноосмотиче-

Таблица 3

Показатель	Обезжиренное молоко			Подсырная сыворотка			Творожная сыворотка		
	сырье	ретентат	пермеат	сырье	ретентат	пермеат	сырье	ретентат	пермеат
Белок, %	2,89	7,05	–	0,50	1,82	–	0,60	1,82	–
Небелковый азот, %	0,15	0,29	0,06	0,17	0,42	0,07	0,20	0,44	0,08
Лактоза, %	4,28	10,44	–	3,74	13,64	–	3,85	11,7	–
Молочная кислота, %	0,18	0,44	–	0,13	0,47	–	0,65	1,97	–
Зола, %	0,69	1,64	0,03	0,42	1,47	0,03	0,65	1,92	0,03
Жир, %	0,06	0,15	–	0,05	0,18	–	0,05	0,15	–
Сухие вещества, %	8,25	20,00	0,09	5,01	18,00	0,10	6,00	18,0	0,11

Таблица 4

Процесс	Потребляемая энергия на удаление 1 т воды		Стоимость удаления 1 т воды, руб.
	кг пара	кВт	
Вакуумное выпаривание	200–400	4–6	≈148
Мембранное концентрирование	–	8–10	≈32

ских установок на крупных молочных фермах для удаления части воды из молока-сырья: это сократит объем сырья и транспортные расходы, что особенно важно при значительном удалении фермы от молокоперерабатывающего предприятия. Концентрированное молоко-сырье можно использовать для производства молочных консервов, сыра или творога, при этом объемы образующейся сыворотки также существенно сократятся. Вместе с тем внедрение на фермах концентрирования молока-сырья должно осуществляться только в комплексе с соответствующей модернизацией на перерабатывающем предприятии.

Мембранные процессы открывают широкие возможности для производителей молочной продукции: регулировать состав сырья, концентрируя желаемые и удаляя нежелательные компоненты; обеспечивать микробиологическую безопасность и сохранение нативных свойств; максимально увеличить степень переработки сырья; дают возможность экономить энергоресурсы, воду и расходные материалы; оптимизировать и повышать эффективность производства. Очевидна перспективность использования мембранных процессов для переработки молочной сыворотки с целью извлечения отдельных компонентов, в первую очередь белков и лактозы. Комплексное использование различных методов мембранной фильтрации на предприятиях открывает широкие возможности как в производстве новых видов молочных продуктов, так и в совер-

шенствовании традиционных сыров, творога, ферментированных продуктов и напитков.

В сентябре 2011 г. специалистами ООО «МЕГА ПрофиЛайн» совместно с СевКавГТУ была пущена в эксплуатацию одна из крупнейших в Европе установок ультрафильтрации молока на ОАО «Молочный комбинат «Ставропольский». В данном проекте реализованы инновационные идеи, касающиеся как схемы работы оборудования, так и соблюдения непрерывности технологического процесса производства сыра, предложенные специалистами МК «Ставропольский». Применение ультрафильтрации обезжиренного молока позволило предприятию оптимизировать технологию и увеличить выход сыров, а также расширить ассортимент выпускаемых сокодержающих напитков.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берговин А.М. Мембранная фильтрация в молочной отрасли // Переработка молока. 2009. № 10.
2. Двинский Б.М. «Второе пришествие» нанотехнологий в молочную промышленность России // Молочная промышленность. 2010. № 1.
3. Евдокимов И.А., Володин Д.Н. Гибридные мембранные технологии молочной сыворотки // материалы Международной научно-практической конференции «Обеспечение качества и хранимоспособности продуктов сыроделия и маслоделия в современных условиях». – Углич: ВНИИМС, 2011.
4. Евдокимов И.А., Володин Д.Н., Бессонов А.С., Золоторева М.С., Поверин А.П. Реальные мембранные технологии // Молочная промышленность. 2010. № 1.
5. Продукты, получаемые с помощью методов мембранной фильтрации // Молочная промышленность. 2010. № 1.
6. Храмцов А.Г. Адаптация доктрины наноионообменных технологий на основе кластеров молочной сыворотки // Молочная промышленность. 2010. № 1.