

# Электрическая обработка молочной сыворотки. Роль конструктивных, энергетических и технологических характеристик реакторов

\*Э. Г. Врабие<sup>а</sup>, М. К. Болога<sup>а</sup>, И. В. Паладий<sup>а</sup>, Т. Г. Степурина<sup>б</sup>,  
В. Г. Врабие<sup>с</sup>, В. П. Гончарук<sup>а</sup>, А. А. Поликарпов<sup>а</sup>, К. Г. Спринчан<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова, \*e-mail: [vrabie657@yahoo.com](mailto:vrabie657@yahoo.com)

<sup>б</sup>Молдавский государственный университет, г. Кишинев, MD-2009, Молдова

<sup>с</sup>Институт физиологии и санокреатологии, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

Исследованы и проанализированы конструктивные, энергетические и технологические особенности электрохимических реакторов для обработки молочной сыворотки – вторичного, но биологически весьма ценного продукта переработки молока. Аргументирован выбор оптимальных режимов обработки различных видов сыворотки с целью повышения эффективности выделения белковых фракций в белково-минеральные концентраты при снижении энергетических затрат. Показано, что для повышения эффективности выделения сывороточных белков и снижения удельных энергетических затрат требуются обоснованный подход к конструктивным особенностям электрохимических реакторов (расстоянию между электродами и между электродами и мембраной; геометрической форме – для исключения нефункциональных зон и обеспечения высокой производительности процесса) и хорошо продуманный выбор электрических параметров и режимов обработки (периодический, непрерывный). Исследование проводилось с учетом: соотношения объема сыворотки к площади основного электрода; типа используемой мембраны; исходного содержания сухих веществ в каждом типе сыворотки (в частности, ее белкового состава); состава и концентрации анодной (вторичной) жидкости. Результаты представляют интерес в плане разработки безотходной технологии обработки вторичного молочного сырья.

*Ключевые слова:* электрохимические реакторы, молочная сыворотка, белково-минеральные концентраты, катодная и анодная камеры, мембрана, удельные энергетические затраты, безотходная технология.

УДК 637.344.2 (637.024)

DOI: 10.5281/zenodo.1345718

## ВВЕДЕНИЕ

Обработка молочной сыворотки (МС) требует все более эффективных технических и технологических решений, учитывающих как рациональное и более полное использование ее компонентов, так и экологическую составляющую, связанную с безотходной переработкой. Одним из удачных технологических решений является электрическая обработка МС с выделением белково-минерального концентрата (БМК) и одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу на основании электрохимической активации (ЭХА) жидкости. Это направление разрабатывается в Кишиневе в Институте прикладной физики со второй половины девяностых годов XX века [1].

Для повышения эффективности выделения сывороточных белков и снижения удельных энергетических затрат необходимо обоснованно подходить к выбору реактора, с учетом таких конструктивных характеристик, как расстояние между электродами и между электродами и мембраной; геометрическая форма, исклю-

чающая наличие нефункциональных зон, что в целом должно обеспечить высокую производительность обработки МС при правильно подобранном реакторе.

Приоритетом исследований было получение белково-сывороточных концентратов (БСК) высокого качества, которые могут быть использованы преимущественно в детском и диетическом питании. При получении БСК (выделяемого в виде осадка молочного цвета) получается большое количество депротеинизированной сыворотки (ДС), в которой лактоза претерпевает трансформацию в лактулозу. Об изомеризации лактозы в лактулозу как о высокоэффективном процессе трансформации (32% изомеризации) говорится в работах [2–5]. Дальнейшие наши исследования подтвердили получение белково-минерального концентрата, обогащенного минералами с одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу [6–8]. Существенный вклад в разработку способов получения лактулозы внесли авторы работ [9–14].

Особенности электрической обработки МС, проявляющиеся непосредственно после завер-

шения процесса и при хранении – изменения рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), являются важнейшими условиями выделения БМК и изомеризации лактозы в лактулозу [15].

Основная цель данной работы – представить некоторые результаты исследований электрической обработки МС с использованием ЭХА, что обеспечивает безотходную технологию получения БМК с одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу, содержащейся в ДС в разных электрохимических реакторах (электролизерах/электроактиваторах), и обосновать оптимальный выбор устройства и режима обработки МС.

Применение ЭХА МС отражено во многих публикациях, например в [16–28].

Однако масштабный перенос от лабораторных активаторов к промышленным требует детального исследования конструктивных, технологических и энергетических характеристик реакторов.

Преимущества ЭХА заключаются в возможности полного исключения или значительного сокращения химических реагентов в технологических процессах активации водных растворов различного назначения, а также исключения или резкого сокращения необходимости очистки сточных вод. Экономичность предопределена значительным повышением эффективности технологических процессов как за счет уменьшения затрат труда, времени и материалов, так и улучшения качества и функциональных свойств конечных продуктов.

Характеристики реакторов (электролизеров/электроактиваторов) представлены в ряде работ [25–28], в которых отражены такие особые требования и условия, как: вид материала для изготовления катода и анода (материал электродов должен обладать хорошей электропроводностью, достаточной механической прочностью, сохранять первоначальные свойства при длительной эксплуатации, иметь низкую стоимость); расположение и форма электродов, что должно обеспечивать равномерное распределение плотности тока; вид перегородки (диафрагма, мембрана и объемно-проницаемый элемент), то есть элемент, разделяющий полость реактора на анодную и катодную зоны (для применения в пищевой промышленности основной электрод должен быть инертным – нерастворимым в продукте).

Настоящая работа посвящена более детальному экспериментальному исследованию различных реакторов с целью выбора оптимальных с точки зрения производительности

процесса и удельных энергетических затрат на единицу продукции.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для достижения указанных целей обработка МС проводилась в катодных камерах диафрагменных электролизеров (электрохимических реакторах) шести типов: EDP-0,5; EDP-S – секционный; EDC-3; EDP-2; EDP-4 и EDP-5 – щелевой при плотностях тока  $j = 10$  и  $20$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Корпуса выполнены из диэлектрического материала, катоды – из стали марки AISI 304/1.4301 (применяемой в промышленном оборудовании в пищевой, молочной и фармацевтических отраслях); аноды – из твердого графита (для исключения растворения); катодные и анодные камеры разделялись гетерогенными мембранами МК-40 (рис. 1). Площадь катода и анода в каждом отдельном электролизере одинакова.

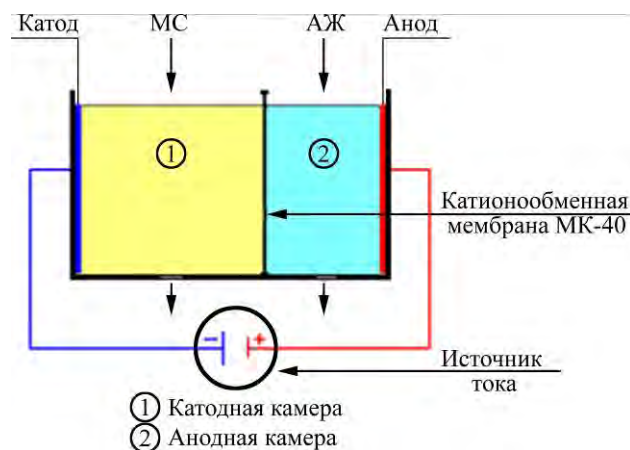


Рис. 1. Схема электрохимического реактора/электролизера (АЖ – анодная жидкость).

Электрохимические реакторы отличаются межэлектродным расстоянием, объемом обрабатываемой МС в катодной камере, соотношением объема к площади основного электрода (катода)  $V/S$  ( $\text{мл}/\text{cm}^2$ ), геометрией корпуса, что обеспечивает разные условия проводимости и активации. Все электролизеры, кроме EDC-3, выполнены в виде параллелепипедов с вертикальным расположением катода и анода, разделенных гетерогенной мембраной. Электролизер, который использовался в качестве аппарата периодического и непрерывного действия (EDC-3), представляет собой полуцилиндрический корпус, на котором расположен катод, разделяющая мембрана и анод также полуцилиндрической формы, что исключает нефункциональные зоны (мертвые участки) [29]. EDP-5 (щелевой) предусмотрен для увеличения поверхности активации, выполнен в виде параллелепипеда с вертикальными электродами (катодом и анодом) и щелевой катодной камерой. Электролизеры

Таблица 1. Основные характеристики электролизеров

Тип электролизера	Расстояние катод-мембрана, $l_2$ (мм)	Расстояние анод-мембрана, $l_3$ (мм)	Отношение $V/S$ (мл/см <sup>2</sup> )	Объемная плотность тока, $i_v$ (А/л) при	
				$j = 10$ мА/см <sup>2</sup>	$j = 20$ мА/см <sup>2</sup>
EDP-0,5	40	18	5	2	4
EDP-S	40	18	4	30	60
EDP-2	10	8	1,4	8,85	17,8
EDP-4	10	8	1	10	20
EDC-3	15	15	2	5	10
EDP-5	2,5	2,5	0,3	32	64

EDP-0,5 и EDP-S имеют одинаковые расстояния между электродами и между электродами и мембраной, но разные отношения объемов сыворотки к поверхности основного электрода (анода) ( $V/S = 5$  (мл/см<sup>2</sup>) для EDP-0,5;  $V/S = 4$  (мл/см<sup>2</sup>) для EDP-S). Аналогично в паре были исследованы электролизеры EDP-2 и EDP-4 с одинаковыми расстояниями между электродами и электродами и мембраной, но разными отношениями объемов сыворотки к поверхности основного электрода ( $V/S = 1,4$  (мл/см<sup>2</sup>) для EDP-2;  $V/S = 1$  (мл/см<sup>2</sup>) для EDP-4). Для электролизера EDC-3 отношение  $V/S = 2$  (мл/см<sup>2</sup>), а щелевого EDP-5 –  $V/S = 0,3$  (мл/см<sup>2</sup>) (табл. 1). Для каждого электролизера определяли объемную плотность тока  $i_v$  (А/л).

В основной камере для электрохимической активации – катодной – были обработаны три вида молочной сыворотки, предоставленной Кишиневским молочным комбинатом ЛС, после выработки: творога 2% жирности МС(1); зернового творога «Grăuncior» МС(2) и творожной массы 18% жирности МС(3). Молочную сыворотку предварительно охлаждали и отделяли казеиновую пыль при 1500 G. Значения pH исходной МС – 4,65–5,10. Ниже сохранены обозначения МС(1), МС(2), МС(3) на рис. 2.

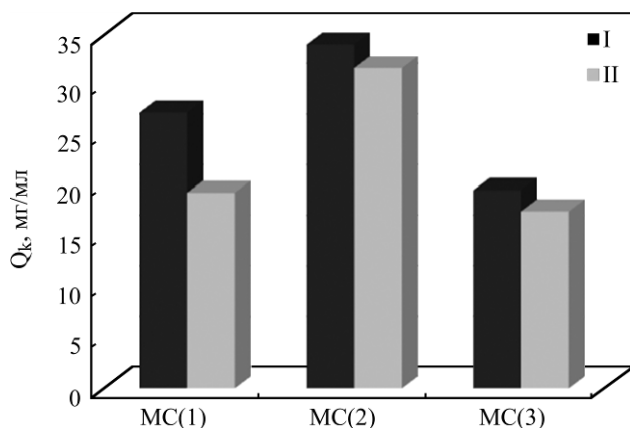


Рис. 2. Количественное содержание белков в исходной молочной сыворотке ( $Q_k$ , мг/мл): I – без отделения казеиновой пыли, II – с ее отделением в трех указанных видах МС.

В анодную камеру подавали 2% водный раствор хлористого кальция. Характеристики

CaCl<sub>2</sub>: растворимость в воде – 688 г/дм<sup>3</sup>; плотность 1,36, г/см<sup>3</sup>. CaCl<sub>2</sub> предназначен для поддержания проводимости в электрохимическом реакторе и увеличения степени выделения белковых фракций из исходной МС в БМК благодаря такой биохимической реакции белков, как высаливание.

Обрабатываемую (активированную) МС собирали каждые 5–10 минут в виде пены, кроме того, собирали жидкий остаток после обработки, который обозначили как содержимое катодной камеры (СС). Именно на этот объем осуществляли расчеты удельных затрат энергии применительно к жидкой фазе.

Отобранные пробы центрифугировали при 1500 G в центрифуге КД-26, в результате чего получали две фракции: твердую, в виде молочно-белого осадка – БМК, и жидкую – ДС. В БМК выделяются сывороточные белки МС и двухвалентные ионы, а в ДС остается почти весь сахар сыворотки-лактоза. При электрической обработке одновременно с выделением сывороточных белков в БМК происходит изомеризация лактозы в лактулозу в ДС.

В процессе обработки МС при поддержании постоянной плотности тока 10 и 20 мА/см<sup>2</sup> каждые 5 минут регистрировали: напряжение ( $U$ , В) на источнике тока ТЕС-5020 и температуру в пенной и жидкой фазах; в первые 5 минут после обработки и в период релаксации измеряли pH и ОВП pH-метром 766 (Knick, Германия). Значения pH и ОВП обрабатываемой МС измеряли в катодной камере.

Для определения количества выделенных сывороточных белков в БМК обычно используются методы Бенедикта, Лоури и спектрофотометрический Варбурга [30]. Результаты определения степени выделения белков в БМК этими методами разные из-за различных биохимических свойств белков, определяемых в каждом из них. В проведенных авторами исследованиях использован метод Варбурга, доступный в опытах с большим количеством проб.

Степень выделения сывороточных белков из исходной сыворотки в белково-минеральный концентрат  $Q$  (%) определяли по разнице между

содержанием белка в исходной молочной сыворотке (ИМС)  $Q_{ИМС}$  и в депротеинизированной сыворотке  $Q_{ДС}$ :

$$Q = Q_{ИМС} - Q_{ДС}, \% \quad (1)$$

Энергетические затраты при обработке разных видов МС в разных электролизерах при плотностях тока 10 и 20 мА/см<sup>2</sup> определяли по формуле (2):

$$A = UI\tau, (Wh), \quad (2)$$

где  $U$  – электрическое напряжение (V);  $I$  – интенсивность тока (A);  $\tau$  – время обработки (мин).

Определены также удельные энергетические затраты на единицу объема обрабатываемой сыворотки (затраченная энергия на обрабатываемый объем МС за определенный промежуток времени) и соответственно на единицу массы БМК. Следует отметить, что удельные энергетические затраты на единицу массы полученного БМК отражают общие энергозатраты, включительно и на получение лактулозы путем ее электроизомеризации из лактозы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Электрическая обработка МС в периодическом режиме*

Основными электрическими параметрами при обработке МС являются: постоянная плотность электрического тока  $j$  и электрическое напряжение, которое варьирует. Наблюдаемые изменения обусловлены проводимостью обрабатываемой среды, а также расстоянием между электродами, типом мембраны, объемом обработанной сыворотки (отношением рабочего объема к поверхности электродов  $V/S$ ), составом вторичной (анодной) жидкости, имеющей как минимум двойную функцию: позволяет поддерживать проводимость системы и обеспечивает образование белковых комплексов благодаря их высаливанию в прикатодной зоне. Повышение проводимости или уменьшение сопротивления обрабатываемой среды направлено на снижение потребления энергии. Электрическое напряжение при обработке МС(1) в периодическом режиме при плотностях тока 10 и 20 мА/см<sup>2</sup> в разных электролизерах отличается в зависимости от расстояния между электродами и  $V/S$ .

У электролизеров EDP-0,5 и EDP-S расстояние между электродами и между электродом и мембраной одинаково, а отношение  $V/S$  отличается: 5 и 4 (мл/см<sup>2</sup>) соответственно, что приводит к значительным снижениям электрического напряжения, а следовательно, и потребляемой энергии при обработке МС с EDP-S. У EDP-2 и

EDP-4 геометрические параметры, расстояния между электродами и электродами и мембраной также одинаковы между собой, а отношение  $V/S$  разное: 1,4 и 1 (мл/см<sup>2</sup>) соответственно, что позволило регистрировать самые низкие значения электрического напряжения. У EDC-3 с симметричными расстояниями между электродами и отношением  $V/S = 2$  (мл/см<sup>2</sup>) с полуцилиндрическим каркасом (на котором установлены катод, мембрана и анод той же формы) регистрируется лишь небольшое увеличение напряжения, что не сильно отличается от изменений в EDP-2 и EDP-4, изготовленных в виде параллелепипеда (рис. 3). Во всех этих экспериментах использовалась сыворотка МС(1).

Электрическое напряжение при обработке МС (1) в периодическом режиме и плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3а) во всех электролизерах, по сути, в два раза меньше, чем при 20 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3б), что, в свою очередь, приводит к снижению энергетических затрат в первом случае. Следует отметить также, что напряжение изменяется во времени, причем если при низкой плотности тока оно может как увеличиваться во времени, так и снижаться, то при более высокой – в основном растет (рис. 3).

Энергетические затраты  $A$  (Вт·ч) ( $j = 10$  и  $20$  мА/см<sup>2</sup>) при электрической обработке МС(1) в периодическом режиме несколько ниже при использовании электролизеров EDP-0,5, EDP-S, EDP-2 и EDP-4 (которые имеют разные расстояния между электродами и электродами и мембраной, но одинаковую геометрическую конструкцию) по сравнению с энергетическими затратами в электролизере EDC-3 (который имеет сравнительно небольшое соотношение  $V/S = 2$  (мл/см<sup>2</sup>), но отличается конструкцией, объемом обрабатываемой сыворотки и степенью выделения белковых фракций). Более высокое потребление энергии электролизером EDC-3 является следствием большего объема обработанной сыворотки, но отношение  $V/S = 2$  (мл/см<sup>2</sup>) позволяет эффективнее выделять белковые фракции в БМК и получать большие объемы БМК (рис. 4, 5).

Энергетические затраты в периодическом режиме при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> практически в два раза ниже, чем при 20 мА/см<sup>2</sup> (рис. 4б).

Удельный расход энергии на единицу объема значительно ниже при обработке в EDC-3. Благодаря конструктивным особенностям исключены мертвые (холостые) зоны. Потребление энергии у EDC-3 достигает максимальных значений, но изменения удельных энергетических затрат на единицу объема  $A_V$  (Вт·ч/мл) во всех исследованных вариантах демонстрируют предпочтительность использования EDC-3 для

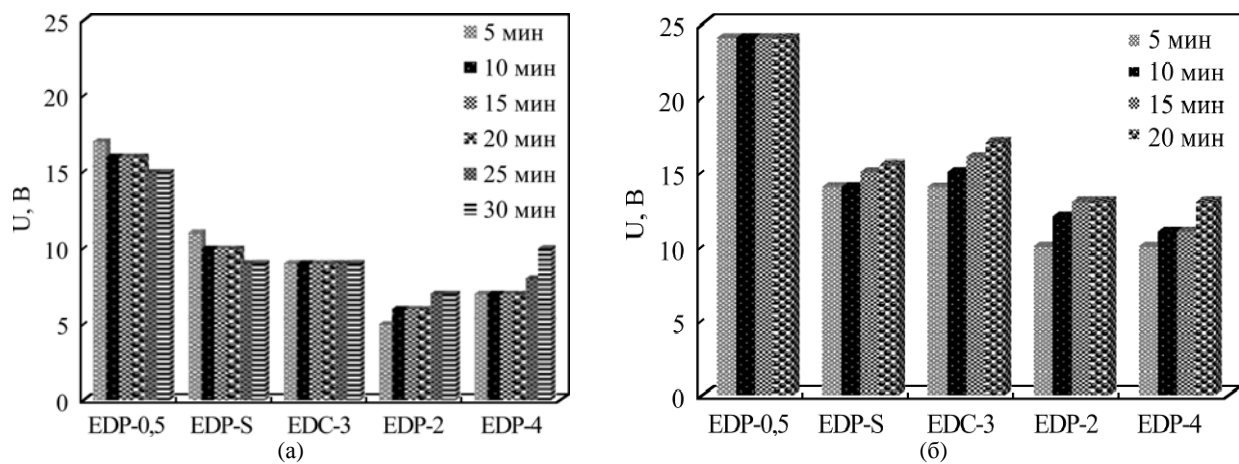


Рис. 3. Изменение электрического напряжения при обработке МС(1) в периодическом режиме в разных электролизерах при плотности тока: (а) – 10 мА/см<sup>2</sup>; (б) – 20 мА/см<sup>2</sup>.

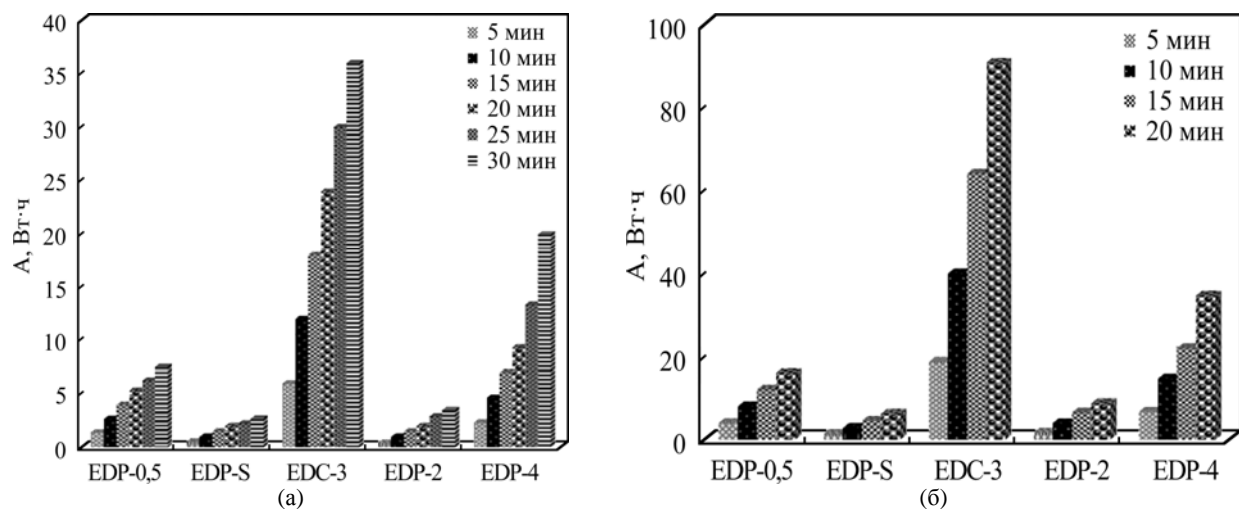


Рис. 4. Изменение энергетических затрат при обработке МС(1) в периодическом режиме в разных электролизерах при плотности тока: (а) – 10 мА/см<sup>2</sup>; (б) – 20 мА/см<sup>2</sup>.

их уменьшения (рис. 5). При обработке  $j = 10$  и  $20$  мА/см<sup>2</sup> в разные промежутки времени БМК отбирали в виде пены, а БМК, выделенный из жидкой фазы, регистрировали как содержание жидкой фазы катодной камеры. БМК фактически представляют собой белковые фракции, которые не могут быть выделены посредством ионной флотации из-за большой молекулярной массы и малых количеств, поэтому удельный расход энергии на единицу объема  $A_V$  (Вт·ч/мл) и единицу конечного продукта  $A_Q$  (Вт·ч/г) для получения БМК из жидкой фазы достаточно высок (рис. 5, б).

Сравнение удельных энергетических затрат на массу БМК –  $A_Q$  (Вт·ч/г) при обработке МС(1) указывает, что они самые низкие у EDC-3, таким образом демонстрируя предпочтение использования этого электролизера (рис. 6). Отметим, что при расчете удельного расхода энергии на единицу массы не учитывалось количество полученной лактулозы (одновременно с выделением белков в БМК) и вся затраченная энергия отнесена только на массу БМК.

Сравнение общих удельных энергетических затрат на единицу объема  $A_V$  и массы БМК –  $A_Q$  также указывает на предпочтительный выбор EDC-3 как наиболее эффективного электролизера (рис. 7).

Таким образом, приведенные данные на рис. 4–7 подтверждают энергетическую эффективность использования EDC-3 для обработки МС(1) в периодическом режиме.

При электрической обработке МС(1) в периодическом режиме регистрировали изменения рН, ОВП (мВ) и температуру  $t$  (°С) (табл. 2).

Особенности и причины изменения рН, ОВП и температуры будут описаны в последующих работах.

Степень выделения белков ( $Q$ , %) при обработке МС(1) в периодическом режиме и использовании различных электролизеров отличается: максимальное выделение – около 70% – достигается при 20 мА/см<sup>2</sup> в EDC-3 (рис. 8б).

При плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> регистрируется более низкое выделение белков в виде пены, но содержание белковых фракций в БМК в жидкой фазе разное, в зависимости от типа электро-

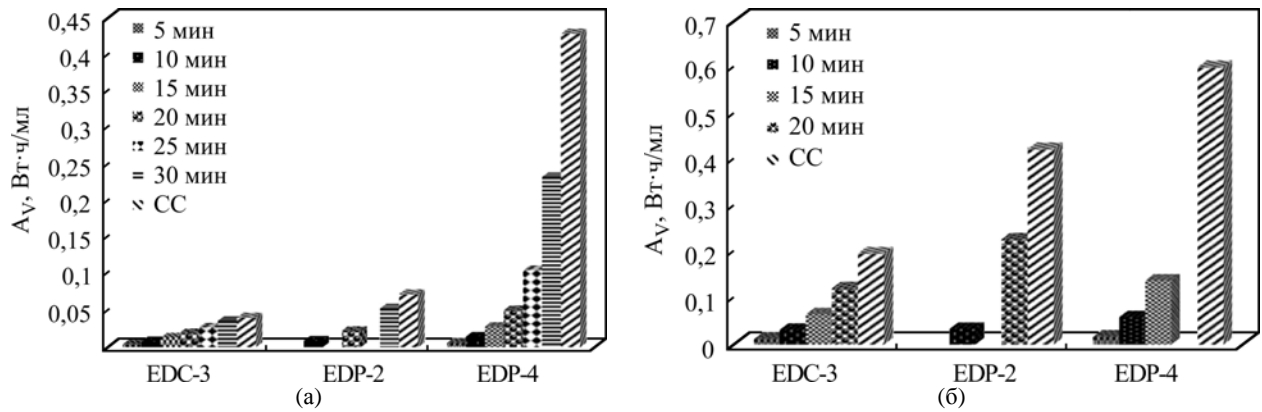


Рис. 5. Изменение удельных энергетических затрат на единицу объема при обработке МС(1) в периодическом режиме в разных электролизерах при плотности тока: (а) – 10 мА/см<sup>2</sup>; (б) – 20 мА/см<sup>2</sup>.

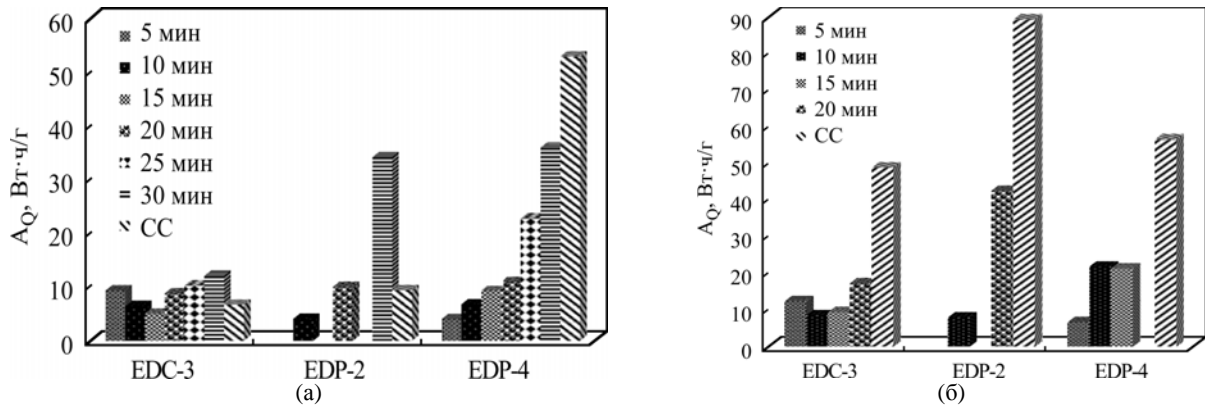


Рис. 6. Изменение удельных энергетических затрат на единицу конечного продукта при обработке МС(1) в периодическом режиме в разных электролизерах при плотности тока: (а) – 10 мА/см<sup>2</sup>; (б) – 20 мА/см<sup>2</sup>.

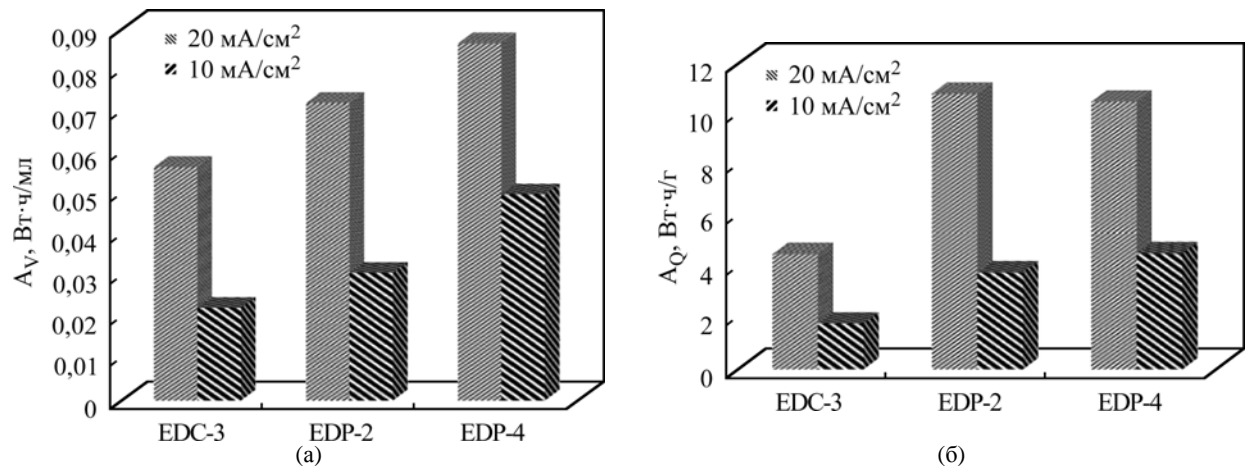


Рис. 7. Изменение общих удельных энергетических затрат: (а) на единицу объема и (б) на единицу конечного продукта БМК при обработке МС(1) в периодическом режиме, плотности тока 10 и 20 мА/см<sup>2</sup> в разных электролизерах.

лизера, особенно в EDC-3, где регистрируется повышенное присутствие белковых фракций в жидкой фазе (около 78%) при 30-минутной обработке, в то время как при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> оно достигается за 20 минут (рис. 8).

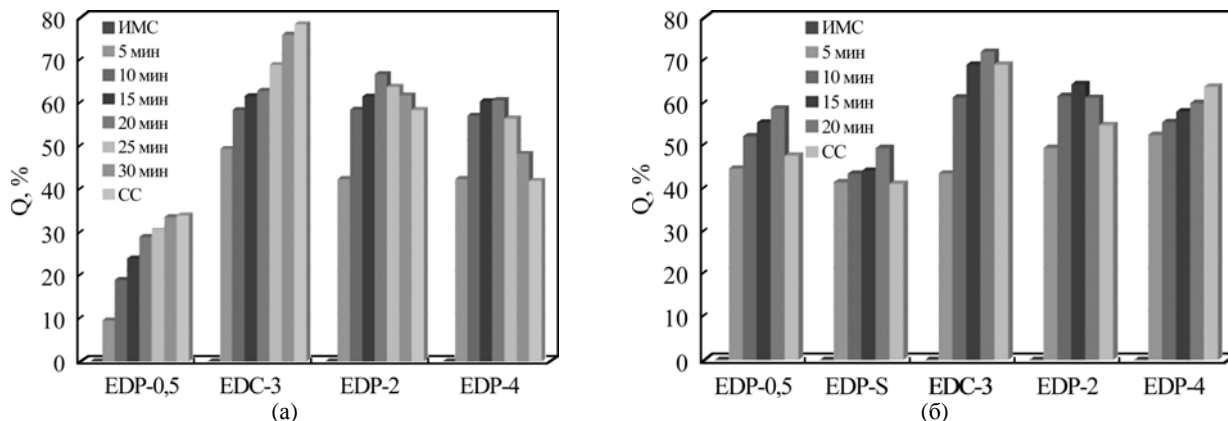
Степень выделения сывороточных белков ( $Q$ , %) в БМК в периодическом режиме (10 мА/см<sup>2</sup>, EDC-3) значительно выше при 30-минутной обработке в жидкой фазе, чем при 20 мА/см<sup>2</sup> и длительности обработки 20 мин в жидкой фазе (рис. 8а). Более высокое содержание белков в жидкой фазе при обработке МС(1) в EDC-3 при  $j = 10$  мА/см<sup>2</sup> является следствием сложных процессов и механизмов

выделения различных белковых фракций в БМК в зависимости от затрачиваемой энергии, которая, в свою очередь, приводит к существенным изменениям таких параметров, как pH среды, ОВП и температура, а также способствует образованию сложных белковых комплексов и получению белково-минерального концентрата с высокомолекулярным белковым составом (от 100 кДа и выше), не выделяющегося в виде пены при ионной флотации и остающегося в жидкой фазе.

Общая масса выделенных белков в БМК ( $Q_{БМК}$ , г) в периодическом режиме при  $j = 10$  и 20 мА/см<sup>2</sup> подтверждает эффективность исполь-

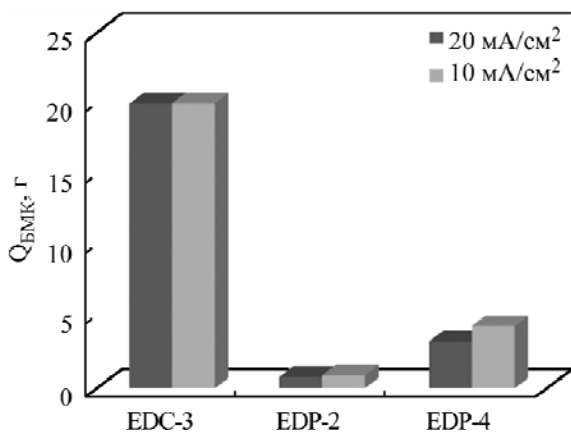
**Таблица 2.** Изменения pH, ОВП (мВ) и температуры  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) при электрофизической обработке МС(1) в периодическом режиме в разных электролизерах

Тип электролизера	$j = 10 \text{ мА/см}^2$							$j = 20 \text{ мА/см}^2$						
	pH			ОВП			$t, ^{\circ}\text{C}$	pH			ОВП			$t, ^{\circ}\text{C}$
	исх.	кон.	СС	исх.	кон.	СС		исх.	кон.	СС	исх.	кон.	СС	
EDP-0,5	4,58	7,3	7,8	134	-25	-29	33	4,58	12,06	7,4	134	-302	-30	47
EDP-S	4,58	7,5	8,01	134	-27	-56	31	4,58	11,93	6,91	134	-288	-127	47
EDP-2	4,58	11,34	11,8	134	-181	-279	23	4,58	10,06	11,55	134	-215	-265	39
EDP-4	4,58	12,09	9,41	134	-299	-182	20	4,58	12,14	10,93	134	-300	-233	40
EDC-3	4,58	10,03	11,46	134	-180	-262	36	4,58	11,27	11,97	134	-251	-294	37



**Рис. 8.** Изменение степени выделения белков ( $Q$ , %) в БМК при обработке МС(1) в периодическом режиме в разных электролизерах при плотности тока: (а) –  $10 \text{ мА/см}^2$ ; (б) –  $20 \text{ мА/см}^2$ .

зования EDC-3 (рис. 9). Кроме того, при разных режимах обработки масса БМК одинакова, но продолжительность обработки различна: 30 мин при  $j = 10 \text{ мА/см}^2$  и 20 мин при  $20 \text{ мА/см}^2$ . Более рациональным является режим при меньшей продолжительности обработки.

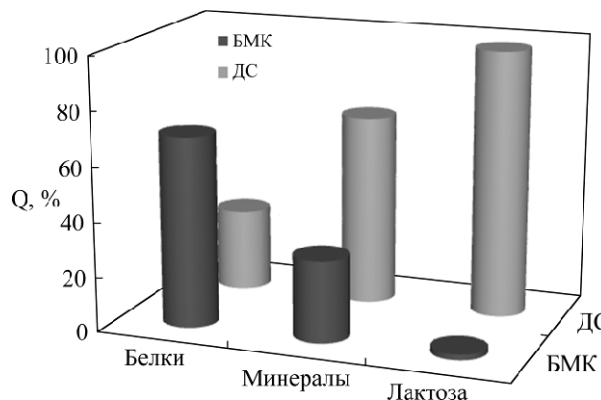


**Рис. 9.** Общая масса выделенных белков в БМК ( $Q_{\text{БМК}}$ , г) при обработке сыворотки в периодическом режиме при  $j = 10$  и  $20 \text{ мА/см}^2$ .

Кроме того, в EDC-3 обработанный объем в 4 раза больше, чем в EDP-4, и в 13, чем в EDP-2, а масса БМК при  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  в EDC-3 в 6 раз больше, чем в EDP-4, и в 25 раз, чем в EDP-2. При  $j = 10 \text{ мА/см}^2$  масса БМК в EDC-3 в 4,5 раза больше, чем в EDP-4, и в 22,2 больше, чем в EDP-2. Более того, удельный расход энергии на единицу объема при обработке МС(1) в EDC-3 существенно ниже, чем в остальных вариантах (см. рис. 6–8).

Электролизеры тестировались при обработке трех видов МС. Электрическая обработка позволила выделить две фракции: БМК и ДС и обеспечить полностью безотходную технологию.

Известно, что в МС содержится более 200 компонентов, которые активируются и взаимно реагируют в соответствии со своими физико-химическими, биохимическими и электрохимическими свойствами; ДС содержит изомеризованную лактулозу и одновалентные ионы, в основном калия и натрия, а БМК – в основном сывороточные белки и двухвалентные ионы (кальция, магния и др.) (рис. 10).



**Рис. 10.** Электрофракционирование МС.

Степень выделения сывороточных белков в БМК при обработке различных видов МС зависит, в первую очередь, от исходного содержания белка в сыворотке. Примечательно, что при обработке в электролизере EDP-0,5 уже в первые 10 минут выделяется максимальное количество

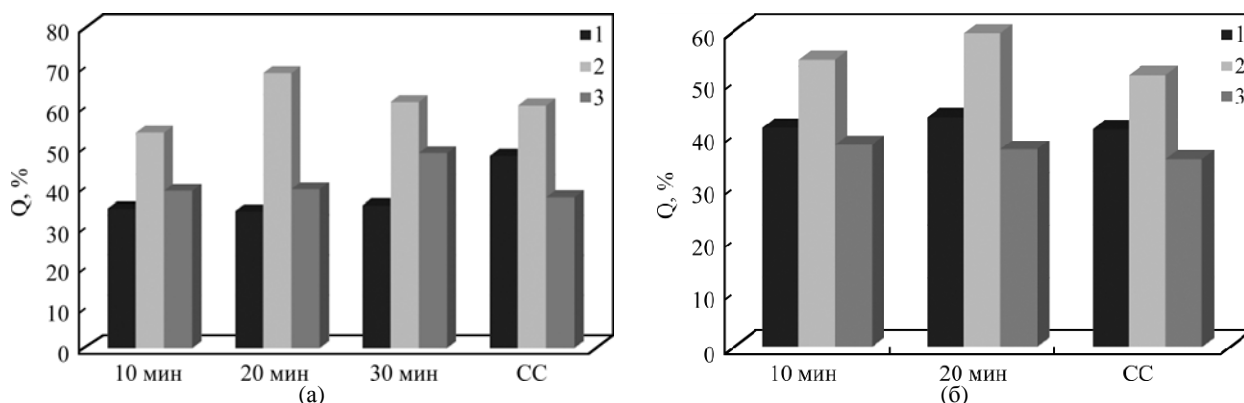


Рис. 11. Выделение сывороточных белков в БМК при обработке МС(1), МС(2) и МС(3) в периодическом режиме при: (а) EDP-0,5; (б) EDP-S при  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ .

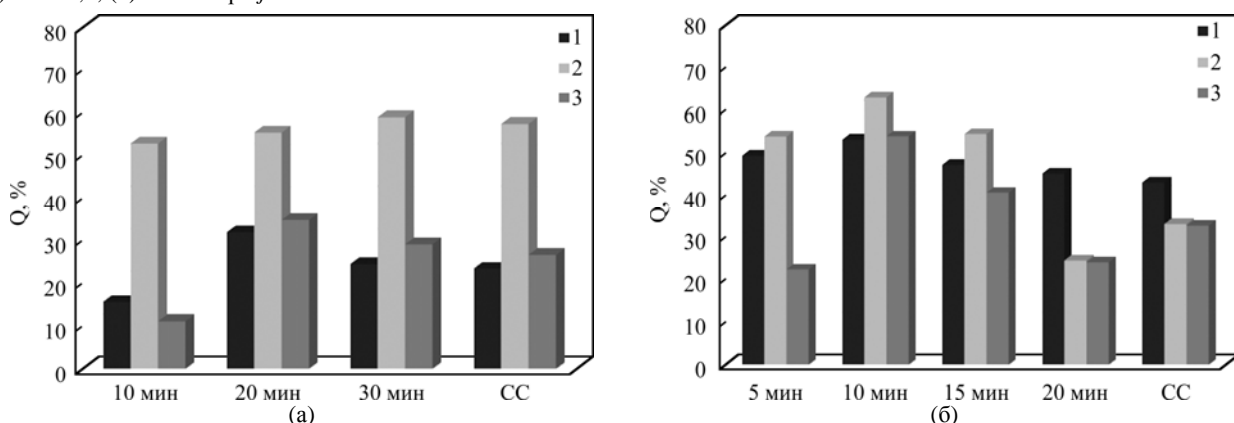


Рис. 12. Выделение сывороточных белков в БМК при обработке МС(1), МС(2) и МС(3) в EDP-2 в периодическом режиме при: (а)  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ; (б)  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ .

белка из МС(2) (рис. 11а). Характер выделения сывороточных белков в БМК при обработке МС(1-3) в электролизере EDP-S сохраняется таким, как и в EDP-0,5. Расстояние между электродами и мембраной в этих электролизерах то же, но различны объемы обрабатываемой МС – соотношение  $V/S$  (рис. 11б). Степень выделения белков из МС(2) более интенсивная, чем из МС(1) и МС(3) при разной продолжительности обработки.

После первичной обработки молока самое большое содержание белковых фракций отмечено в МС(2), но характер выделения белков в БМК при ее обработке отличается от остальных двух МС. Это следствие разного первоначального состава белковых фракций и сухих веществ в МС, которые из-за происходящих электрохимических и биохимических реакций имеют разный характер изменения кислотности обрабатываемой среды и скорости повышения температуры, что приводит как к взаимодействию веществ, находящихся в МС, при обработке, так и к различному поведению каждого вещества.

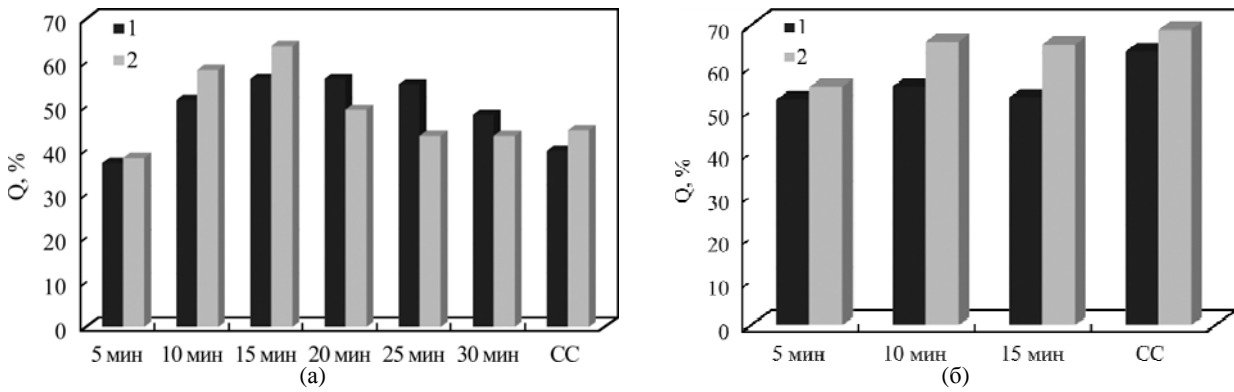
Исследования показали наличие всех сывороточных белковых фракций в БМК: высокомолекулярных белков, которые включают бычий сывороточный альбумин, лактоферрин и белко-

вые комплексы с большим молекулярным весом; казеиновые фракции;  $\beta$ -лактоглобулин и  $\alpha$ -лактальбумин. Кроме того, анализ аминокислотного состава БМК из разных МС при различных режимах обработки показал наличие в БМК как заменимых, так и незаменимых аминокислот, которые, естественно, значительно повышают биологическую ценность полученных концентратов. Выделение сывороточных белков в БМК во многом зависит от режима обработки и конструктивных параметров электролизеров. Обработка в EDP-2 уже на первых минутах позволяет выделить повышенное количество белков из МС(2).

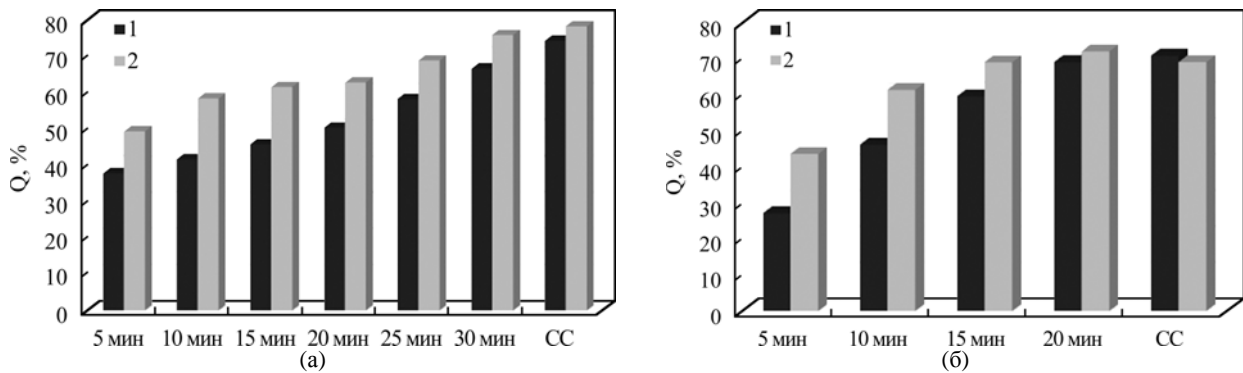
Даже при повышенных энергетических затратах ( $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ ) выделение белковых фракций незначительно по сравнению с результатом при  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  и зависит не только от начального содержания белковых фракций и сухого остатка, но и от соотношения объема обрабатываемой сыворотки (для EDP-2  $V/S = 1,4 \text{ (мл/см}^2)$ ), что позволяет эффективнее управлять процессом с целью экономии энергетических затрат (рис. 12).

При электрической обработке МС(1) и МС(2) в электролизере EDP-4, который имеет те же расстояния между электродами и электродами и мембраной, что и EDP-2, но разное отношение





**Рис. 13.** Выделение сывороточных белков в БМК при обработке МС(1) и МС(2) в EDP-4 в периодическом режиме при: (а)  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ; (б)  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ .



**Рис. 14.** Выделение сывороточных белков в БМК при обработке МС(1) и МС(2) в EDP-3 в периодическом режиме при: (а)  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ; (б)  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ .

V/S, наблюдается интенсивное выделение сывороточных белков даже при  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

Разница в выделении белков в БМК для обоих типов сыворотки при  $10$  и  $20 \text{ mA/cm}^2$  и при  $10$ – $15$  мин обработки составляет  $3$ – $5\%$ , в то время как удельные затраты энергии на единицу объема намного больше (рис. 13). Еще одним важным фактором, который объясняет более интенсивное выделение сывороточных белков в БМК при обработке в EDP-4 по сравнению с EDP-2, являются состав и концентрация анодной жидкости. В исследованиях использовался  $2\%$  раствор хлористого кальция. Применение катионообменной мембраны МК-40, обеспечивающей прохождение катионов (в данном случае  $\text{Ca}^{2+}$ ), имело целью увеличение количественного содержания белков в БМК. В электролизерах EDP-2 и EDP-4 объемы анодных камер различные: в первом объем катодной камеры больше, чем у анодной, и их соотношение составляет  $1,3$  (количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$   $\nu = 0,0144$  моль), а во втором – объем анодной камеры больше катодной, и их соотношение составляет  $0,66$  и  $\nu = 0,108$  моль, что в  $7,5$  раза больше.

Очевидно, что поток ионов кальция в EDP-4 намного выше, чем в EDP-2, что приводит к образованию БМК в достаточно большом количестве даже при  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  и, естественно, значительно сокращает энергозатраты. В EDP-4

наблюдается более интенсивное выделение белков при использовании МС(2), чем МС(1).

Электрическая обработка МС(1) и МС(2) в электролизере EDC-3, отличающемся по конструктивным параметрам, позволяет выделить наибольшее количество сывороточных белков при минимальных энергозатратах, хотя  $V/S = 2$  (мл/см<sup>2</sup>) и  $\nu = 0,27$  моль (см. рис. 8) возможно благодаря исключению нефункциональных (холостых) зон. Как и в остальных случаях, выделение белков в концентрате больше в первые минуты обработки МС(2) (рис. 14).

#### *Электрическая обработка молочной сыворотки в непрерывном режиме*

Обработка сыворотки МС(1) в непрерывном режиме подачи исследовалась в электролизерах EDC-3, EDP-2 и EDP-5. В щелевом электролизере EDP-5 предусмотрены специальное техническое решение для закрепления мембраны и технологическая особенность для увеличения поверхности активации на единицу объема с целью повышения степени выделения белков в БМК и снижения удельного расхода энергии. Режимы подачи МС(1) в катодную камеру электролизеров различны. Подача в анодную камеру также менялась, что, в свою очередь, приводило к изменениям напряжения.

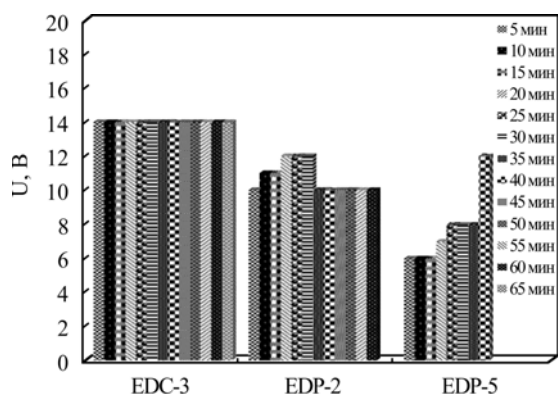


Рис. 15. Изменение напряжения при электрической обработке МС(1) в непрерывном режиме,  $j = 20 \text{ мА/см}^2$ .

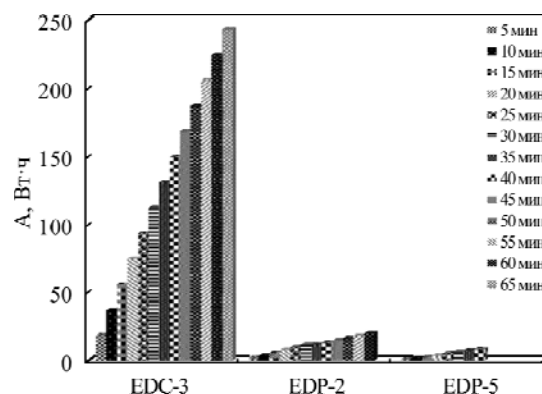


Рис. 16. Изменение энергетических затрат при электрической обработке МС(1) в непрерывном режиме,  $j = 20 \text{ мА/см}^2$ .

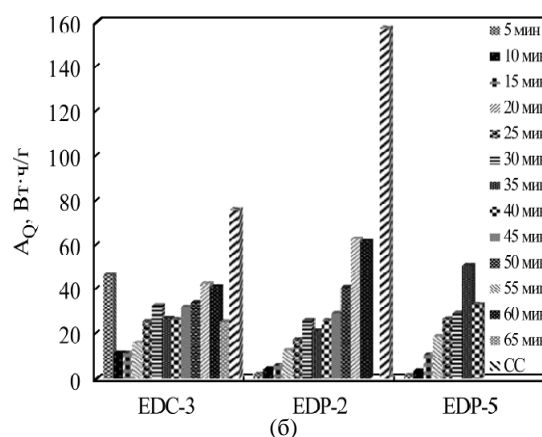
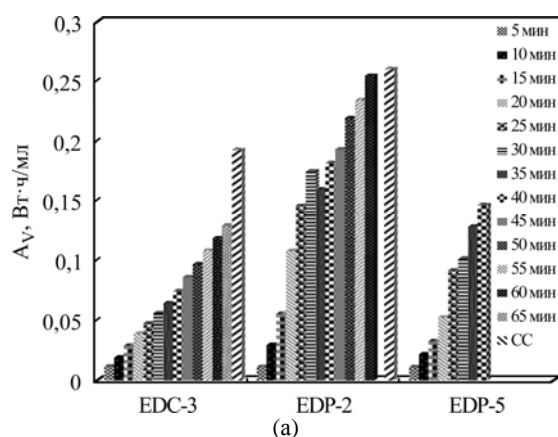


Рис. 17. Изменения удельных энергетических затрат при электрической обработке МС(1) в непрерывном режиме при  $j = 20 \text{ мА/см}^2$ : (а) на единицу объема и (б) на единицу полученного БМК.

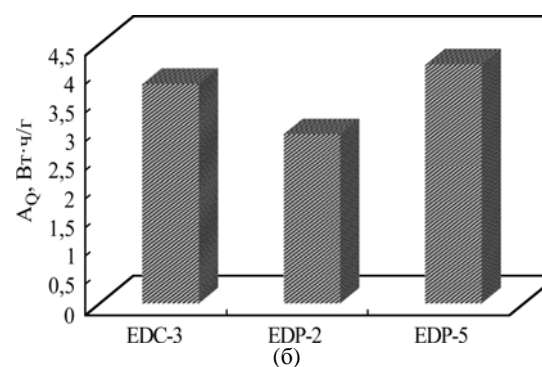
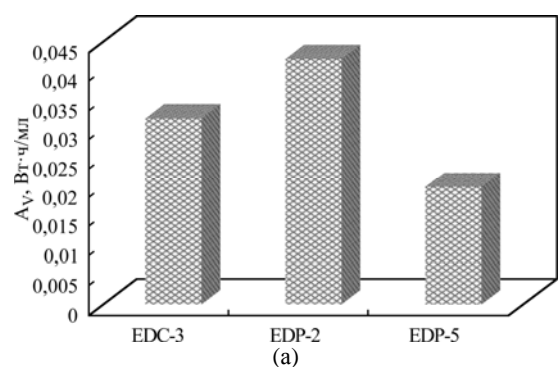


Рис. 18. Изменение общих удельных энергетических затрат при электрической обработке МС(1) в непрерывном режиме при  $j = 20 \text{ мА/см}^2$ : (а) на единицу объема и (б) на единицу полученного БМК.

Таблица 3. Изменения рН, ОВП (мВ) и температуры  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) при электрической обработке МС(1) в непрерывном режиме в разных электролизерах

Тип электролизера	$j = 20 \text{ мА/см}^2$						
	рН			ОВП			$t, ^{\circ}\text{C}$
	исх.	кон.	СС	исх.	кон.	СС	
EDC-3	4,58	11,23	9,71	134	-251	-164	43
EDP-2	4,58	10,50	3,71	134	-204	101	37
EDP-5	4,58	8,44	6,7	134	-88	11	20

Расход МС в катодной камере в EDC-3 составляет 16-ю часть от исходного объема камеры за минуту обработки, в EDP-2 – 20-ю часть, а в EDP-5 – 2,5 части. Расход анодной жидкости через анодную камеру EDC-3 также

составлял 16-ю часть от начального объема в минуту обработки, а в EDP-5, как и в катодной камере, – 2,5 части. Изменения напряжения в непрерывном режиме подачи МС(1) при  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  в разных электролизерах также

подтверждают эффективность использования EDC-3, при котором напряжение не меняется на протяжении всего периода обработки. Несмотря на то что оно максимально, удельные энергозатраты минимальны (рис. 14–17). Изменения напряжения при  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  в непрерывном режиме подачи МС и анодной жидкости в электролизере EDP-5 показали целесообразность использования щелей для увеличения поверхности активации и достижения самых низких значений  $U$ . Повышение  $U$  к концу процесса – следствие забивания щелей БМК, что подтверждает необходимость определения их оптимальных размеров. Вариация напряжения в EDP-2 связана с отсутствием расхода анодной жидкости в анодной камере (рис. 15).

При непрерывном режиме продолжительность обработки МС играет важную роль. Энергетические затраты  $A$  (Вт·ч) при электрической обработке МС(1) в непрерывном режиме и  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  в разных электролизерах различны. При использовании EDC-3 потребление энергии самое высокое (рис. 16), но удельный расход энергии на единицу объема  $A_V$  (Вт·ч/мл) и конечного продукта – БМК  $A_Q$  (Вт·ч/г) ниже, чем при использовании EDP-2, и лишь немного выше, чем при использовании EDP-5 (рис. 17).

Изменение общего удельного расхода энергии на единицу объема  $A_V$  (Вт·ч/мл) при обработке МС(1) в непрерывном режиме при  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  в разных электролизерах подтверждает более высокую эффективность использования щелевого электролизера EDP-5, чем EDC-3 и EDP-2 (рис. 18а). Однако использование щелей небольших размеров в EDP-5 привело к деформации мембраны, заполнению щелей концентратом, к значительным количественным потерям, которые не были учтены при расчетах, и поэтому общий удельный расход энергии на единицу выделяемого БМК  $A_Q$  (Вт·ч/г) оказался высоким. Эти потери также связаны с гидро- и газодинамическими процессами, происходящими при электрической обработке, вызванной ионной флотацией (рис. 18б).

При электрической обработке МС(1) в непрерывном режиме регистрировали изменения рН, ОВП (мВ) и температуру  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) (табл. 3).

Самая высокая степень выделения сывороточных белков в БМК регистрируется при обработке в непрерывном режиме и  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  в EDC-3: около 70% в течение первых 20–25 минут, затем стабилизируется примерно в течение 40 минут. В EDP-2 и EDP-5 зарегистрировано снижение степени выделения белков в БМК, обусловленное главным образом расходом молочной сыворотки в катодной камере и расхо-

дом анодной жидкости в анодной камере (рис. 19).

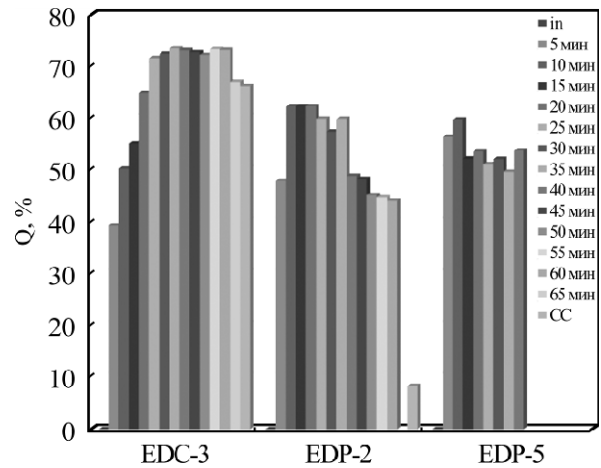


Рис. 19. Изменение степени выделения сывороточных белков в БМК при электрической обработке МС(1),  $j = 20 \text{ мА/см}^2$ .

Следовательно, использование EDC-3 экономически более оправдано, учитывая меньшую объемную плотность (почти в 6 раз) по сравнению с EDP-5. Кроме того, геометрическая форма с полуцилиндрической мембраной, катодом и анодом позволяет увеличивать поверхность активации по сравнению с электролизерами в виде параллелепипеда. Следует также отметить, что применение щелевой конструкции (подобно EDP-5) позволит существенно сократить энергетические затраты.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена электрическая обработка трех видов молочной сыворотки в шести электролизерах с разными: расстояниями между электродами и мембраной; конструктивными и геометрическими формами; отношениями объема обрабатываемой сыворотки к поверхности основного электрода (катода); режимами подачи сыворотки и анодной жидкости; электрическими режимами обработки.

2. Для разных электролизеров рассчитаны энергетические затраты и удельные энергетические затраты на единицу объема и единицу БМК, установлено существенное их снижение при оптимальном выборе конструктивных и геометрических параметров. При использовании EDC-3 удельные энергетические затраты на единицу объема в периодическом режиме подачи МС минимальны, а при использовании щелевой конструкции EDP-5 в непрерывном режиме подачи МС и анодной жидкости энергетические затраты сокращались более чем вдвое по сравнению с EDP-2.

3. Степень выделения сывороточных белков в БМК для различных видов сывороток в разных

электролизерах зависит от режимов и времени обработки, от начального белкового и минерального содержания (сухого состава), от соотношения объемов обрабатываемой сыворотки к поверхности основного электрода (катода). Оптимальное выделение белков составляет около 70% при использовании EDC-3.

4. К преимуществам геометрических особенностей электролизеров следует отнести: исключение нефункциональных зон благодаря выбору формы основного элемента – корпуса (катода), выполненного в виде полуцилиндрического желоба, что обеспечивает стабильную эффективность и высокую производительность процесса; низкие удельные энергетические затраты при выделении белков и одновременной изомеризации лактозы в лактулозу; высокую производительность при щелевой конструкции катодной камеры.

Таким образом, подтверждена важность исследования и учета конструктивных энергетических и технологических характеристик электрохимических реакторов для электрической обработки разных типов молочной сыворотки. Для создания безотходной технологии переработки вторичного молочного сырья необходимо учитывать энергетические и такие конструктивные особенности электрохимических реакторов, как: расстояния между электродами и электродами и мембраной; соотношение объема обрабатываемой сыворотки и площади основного электрода; тип используемой мембраны. При обработке разных типов молочной сыворотки нужно учесть исходное содержание сухих веществ каждого типа исследуемой МС (в особенности белковый и минеральный состав), что, в свою очередь, непосредственно определяется способом получения первичных молочных продуктов. Состав и концентрация анодной (вторичной) жидкости влияют на степень выделения сывороточных белков в БМК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Степурина Т.Г., Лупу Е.И., Врание Э.Г. и др. *Мясная и молочная промышленность*. 1992, (6), 22–23.
2. Храмцов А.Г., Рябцева С.А., Суюнчева Б.О. *Вестник СевКавГТУ. Серия «Продовольствие»*. 2004, (7), 20–27.
3. Рябцева С.А. *Технология лактулозы*. Учебное пособие. М.: ДеЛи принт, 2003. 232 с.
4. *Технологический регламент регулирования кислотности молока и жидких молочных продуктов методом униполярной электроактивации*. Ташкент: ЭСПЕРО, 1991. 92 с.
5. Храмцов А.Г., Нестеренко П.Г. *Безотходная технология в молочной промышленности*. М.: Агропромиздат, 1989. 279 с.
6. Bologa M., Sprincean E., Stepurina T. *Theses of the International Symposium «Lactose and its derivatives» of the International Dairy Federation*. Moscow, 14–16 May, 2007, p. 55–56.
7. Болога М.К., Спринчан Е.Г., Болога А.М. *ЭОМ*. 2008, (5), 79–84.
8. Болога М.К., Степурина Т.Г., Болога А.М., Поликарпов А.А. и др. *ЭОМ*. 2009, (5), 80–85.
9. Заварин Ю.М., Полянская И.С., Неронова Е.Ю., Закрепина Е.Н. и др. *Молочная промышленность*. 2017, (9), 65–66.
10. Храмцов А.Г. *Феномен молочной сыворотки*. СПб.: Профессия, 2011. 804 с.
11. Синельников Б.М., Храмцов А.Г., Евдокимов И.А. и др. *Лактоза и ее производные*. СПб.: Профессия, 2007. 768 с.
12. Лодыгин А.Д., Пономарев В.А., Мананов К.Х. *Вестник СевКавГТУ. Серия «Продовольствие»*. 2009, (5), 14–16.
13. Храмцов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А. и др. *Вестник СевКавГТУ. Серия «Продовольствие»*. 2003, (1), 17–21.
14. Kareb O., Champagne CP., Aider M. *J Dairy Sci*. 2016, **99**(4), 2552–2570. doi: 10.3168/jds.2015-10037.
15. Sprinchan E.G., Bologa M.K. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(1), 66–69.
16. Kareb O., Goma A., Champagne CP., Jean J. et al. *Food Chem*. 2017, **221**, 590–598. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.11.134.
17. Ait Aissa A., Aider M. *J Food Eng*. 2013, **119**(1), 115–124. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.05.011.
18. Kareb O., Champagne CP., Jean J., Goma A. et al. *Food Res Int*. 2018, **103**, 316–325. doi: 10.1016/j.foodres.2017.10.060.
19. Бахир В.М. *Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технологии*. М.: Вива Пресс, 2014. 508 с.
20. Герасименко А.В., Лодыгин А.Д., Лодыгина С.В., Комова Н.П. и др. *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2017, **2**(59), 13–15.
21. Панова Н.М., Храмцов А.Г., Ньорба Ю.Ю. *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2013, **1**(34), 123–126.
22. Рябцева С.А. *Физико-химические основы технологии лактулозы*. Ставрополь: СевКавГТУ, 2001. 138 с.
23. Лодыгин А.Д., Бугаева А.А. *Вестник СевКавГТУ. Серия «Продовольствие»*. 2012, (3), 123–125.
24. Лодыгин А.Д., Евдокимов И.А. *Труды БГУ. Серия: Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем*. 2014, **9**(2), 173–180.
25. Борисенко А.А., Шаманаева Е.А. *Вестник СевКавГТУ. Серия «Продовольствие»*. 2003, **1**(6), 119–124.

26. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. *Электрохимические системы в синтезе химических продуктов*. М.: Химия, 1985. 256 с.
27. Рогов В.М., Филипчук В.Л. *Электрохимическая технология изменения свойств воды*. Львов: Выща школа, 1989. 128 с.
28. Бахир В.М. *Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки и активирования воды*. М.: ВНИИИМТ, 1998. 84 с.
29. Максимук Е., Болога М., Кондратенко С., Спринчан Е. *Диафрагменный электролизер*. МД пат 3496, 2008.02.29, ВОПІ nr. 2/2008.
30. Ressler N., Gahkoff M., Fischinger A. *Clin Chem.* 1976, **22**, 1355–1369.

*Поступила 02.05.18*

### **Summary**

The purpose of the work was to study the basic constructional, energetic and technological features of electrochemical reactors (activators) used in processing of whey – a dairy by-product, but also a biologically very valuable liquid. The choice of optimal regimes for

processing of various types of whey is specified, aimed at raising the efficiency of isolation of whey protein fractions in the protein-mineral concentrates while reducing energy intensity. It is also demonstrated that it is necessary to reasonably select such constructional features of electro activators as the distance between the electrodes and between the electrodes and the membrane as well as their geometric shape so as to avoid appearance of “dead” areas and to assure a high efficiency of the process. It was also important to find the most appropriate option of electric parameters and processing regimes (periodic or continuous). Besides, the account was taken of the ratio of the whey volume to the main electrode area; of the membrane type; of the initial content of dry matter in each whey type, i.e., its protein compositions; the concentration and composition of the anodic (secondary) liquid. The results of the investigation are of importance in the development of a wasteless technology of by-products processing.

*Keywords: electrochemical reactors, whey, protein-mineral concentrates, cathode and anode cameras, membrane, energy intensity, wasteless technology.*