

Обзорная статья / *Review article*
УДК 637.1
DOI: 10.31208/2618-7353-2021-15-7-23

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОРЫВ
АГРАРНО-ПИЩЕВЫХ ИННОВАЦИЙ МОЛОЧНОГО ДЕЛА
НА ПРИМЕРЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО СЕЛЬХОЗСЫРЬЯ.**

Электродиализ

***TECHNOLOGICAL BREAKTHROUGH OF THE AGRARIAN-
AND-FOOD INNOVATIONS IN DAIRY CASE FOR EXAMPLE
OF UNIVERSAL AGRICULTURAL RAW MATERIALS.***

Electrodialysis

Андрей Г. Храмцов, доктор технических наук, профессор, академик РАН

Andrey G. Khramtsov, doctor of technical sciences, professor, academician of RAS

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

North-Caucasus Federal University, Russia, Stavropol

Продолжение статей, напечатанных в № 2-14, 2018-2021 гг.

Контактное лицо: Андрей Г. Храмцов, доктор технических наук, профессор, академик РАН, профессор-консультант кафедры прикладной биотехнологии Института живых систем, Северо-Кавказский федеральный университет; 355009, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1; akhramtcov@ncfu.ru; тел.: 89624477823; ORCID <https://orcid.org/0000-0002-5188-4657>.

Формат цитирования: Храмцов А.Г. Технологический прорыв аграрно-пищевых инноваций молочного дела на примере универсального сельхозсырья. Электродиализ // Аграрно-пищевые инновации. 2021. Т. 15, № 3. С. 7-23. <https://doi.org/10.31208/2618-7353-2021-15-7-23>.

Principal Contact: Andrey G. Khramtsov, Dr Technical Sci., Professor, Academician of RAS and Professor-consultant of the Department of Applied Biotechnology, Institute of Life Science, North-Caucasus Federal University; 355009, Russia, Stavropol, Pushkin street, 1; akhramtcov@ncfu.ru; tel.: +79624477823; ORCID <https://orcid.org/0000-0002-5188-4657>.

How to cite this article: Khramtsov A.G. Technological breakthrough of the agrarian-and-food innovations in dairy case for example of universal agricultural raw materials. Electrodialysis. *Agrarian-and-food innovations*. 2021;15(3):7-23. (In Russ.). <https://doi.org/10.31208/2618-7353-2021-15-7-23>.

Резюме

Цель. Рассмотреть процесс бароэлектромембранной технологии – электродиализ – направленная и управляемая обработка молочной сыворотки и ее фильтратов (пермеатов) с целью деминерализации для снижения зольности. Электродиализ, практически реализованный в молочной отрасли всего мира (в т.ч. и нашей стране), позволяет осуществить Технологический Прорыв в области широкомасштабного применения молочной сыворотки в пищевых целях и кормовых средствах нового поколения.

Обсуждение. В системе молекулярно-ситового разделения электродиализ занимает особое самостоятельное место (позицию) для обработки всех видов молочной сыворотки нативной, как правило, после обезжиривания и удаления «казеиновой пыли», и ее МФ-, УФ-, НФ-, ДФ-фильтратов (пермеатов).

При производстве молочного сахара, особенно высокого качества – пищевой и фармакопейной лактозы, деминерализация наноконцентратов является неотъемлемой частью процесса подготовки исходного сырья к кристаллизации и/или распылительной сушке пересыщенных сиропов.

Заключение. В целом получение сухой деминерализованной молочной сыворотки и пермеатов практически невыполнимо (из-за высокой зольности) без операции деминерализации электродиализом, начиная с «порога» нанофильтрации 20%.

Ключевые слова: электродиализ; процесс направленной и управляемой деминерализации; продукты из деминерализованной молочной сыворотки и ее фильтратов (пермеатов)

Abstract

Aim. *Consideration of the process of pressure driven membrane technology such as electrodialysis – targeted and operable whey and whey permeate treatment with an aim of demineralization and ash concentration reduction. Electrodialysis use in dairy industry all over the world (as well as in Russia) and allows implementing technological breakthrough in the area of widespread whey application for food and feed supplements of new generation.*

Discussion. *Native whey electrodialysis is a separate branch of pressure-driven membrane technology of molecular-sieve separation which usually applied after defatting, casein clusters separation and also intended for whey permeates (UF, NF, MF, DF) treatment.*

NF-retentates demineralization is an inherent part of raw materials preparation for supersaturated syrups crystallization and spray drying in production line of food and pharmaceutical lactose.

Conclusion. *In general, production of dry demineralized whey and its permeates is practically impossible without demineralization by a method of electrodialysis due to high ash concentration.*

Keywords: *electrodialysis; the process of targeted and operable demineralization; products derived from demineralized whey and its permeates*

Введение. Электродиализ (ЭД) – процесс бароэлектромембранной технологии – направленная и управляемая обработка молочной сыворотки и ее фильтратов (пермеатов) с целью деминерализации для снижения зольности. Электродиализ, практически реализованный в молочной отрасли всего мира (в т.ч. и нашей стране), позволил осуществить Технологический Прорыв в области широкомасштабного применения лактозосодержащего сырья в пищевых целях функционального назначения и кормовых средств нового поколения.

Сущность деминерализации молочной сыворотки электродиализом заключается в направленном и управляемом переносе ионов минерального комплекса через ионоселективные мембраны под действием постоянного электрического тока, что показано на принципиальной схеме процесса (рисунок 1) [1].

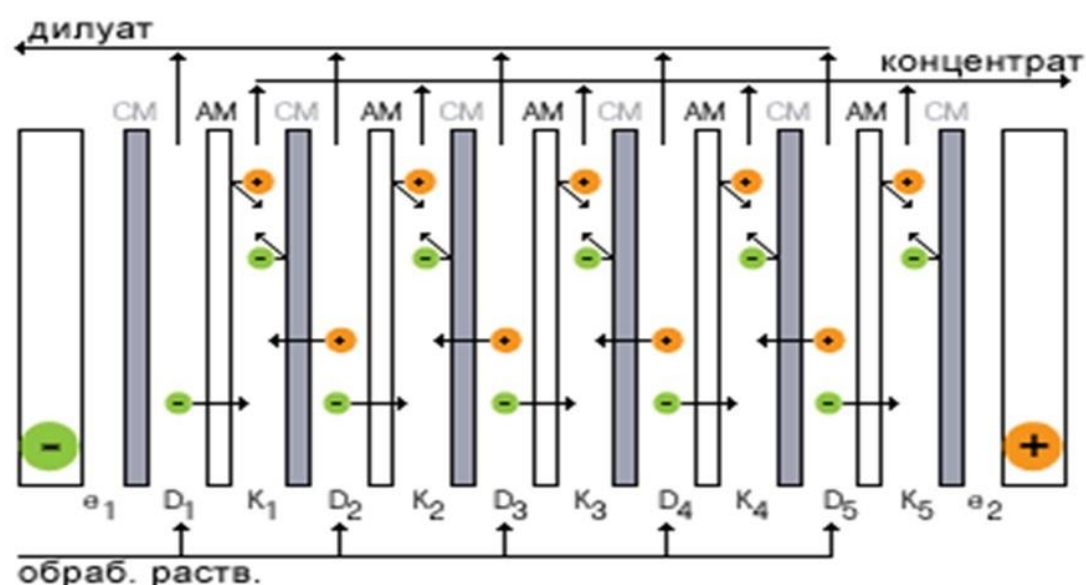


Рисунок 1. Схема процесса электродиализной обработки: CM – катионитовая мембрана; D – камера дилуата; AM – анионитовая мембрана; K – камера концентрата
Figure 1. Block diagram of the electrodiolysis treatment process: CM – cationic membrane; D – diluate chamber; M – anionic membrane; K – concentrate chamber

На нижеприведенной схеме показан механизм деминерализации молочной сыворотки, заложенный в принципы современного электродиализного аппарата (рисунок 2) [2].

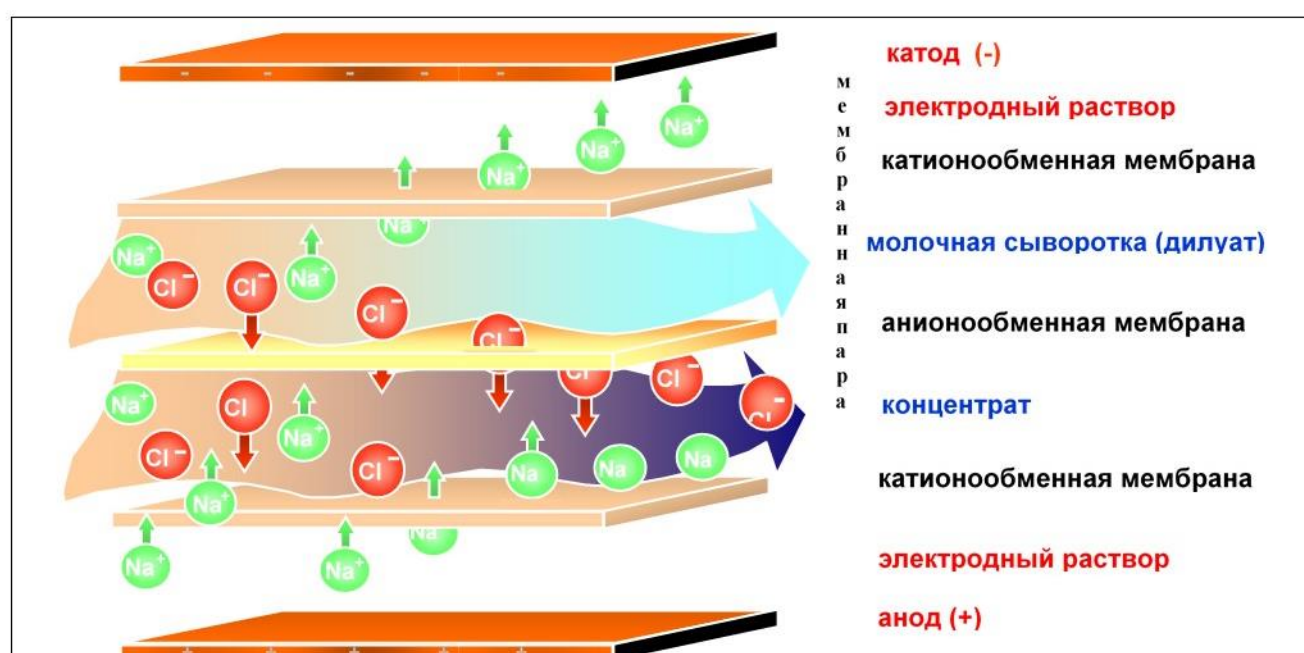


Рисунок 2. Механизм деминерализации молочной сыворотки
Figure 2. The mechanism of whey demineralization

Процесс электродиализа достаточно хорошо изучен, в том числе применительно к растворам пищевой промышленности [3-5], с акцентом на молочное сырье – сыворотку молока и пермеаты (фильтраты). Молочная сыворотка вообще и особенно соленая является предметом научных исследований, материалы, посвященные данной проблематике, постоянно освещаются в отраслевой печати [6, 7]. В системном виде изложена в фундаментальном справочнике по переработке молочной сыворотки в специальном разделе «Электромембранные процессы» [8].

В парадигме молекулярно-ситового разделения электродиализ занимает особое самостоятельное место (позицию) для обработки всех видов молочной сыворотки нативной, как правило, после обезжиривания и удаления «казеиновой пыли», и ее МФ-, УФ-, НФ-, ДФ-фильтратов (пермеатов).

Основным элементом процесса электродиализа молочной сыворотки являются ионообменные-селективные мембраны.

На рисунке 3 показан общий вид катионо- и анионоселективных мембран бренда МК-40 и МА-41П (производитель – ООО «Инновационное предприятие «Щекиноазот»), используемых на практике для деминерализации молочной сыворотки и ее пермеатов.

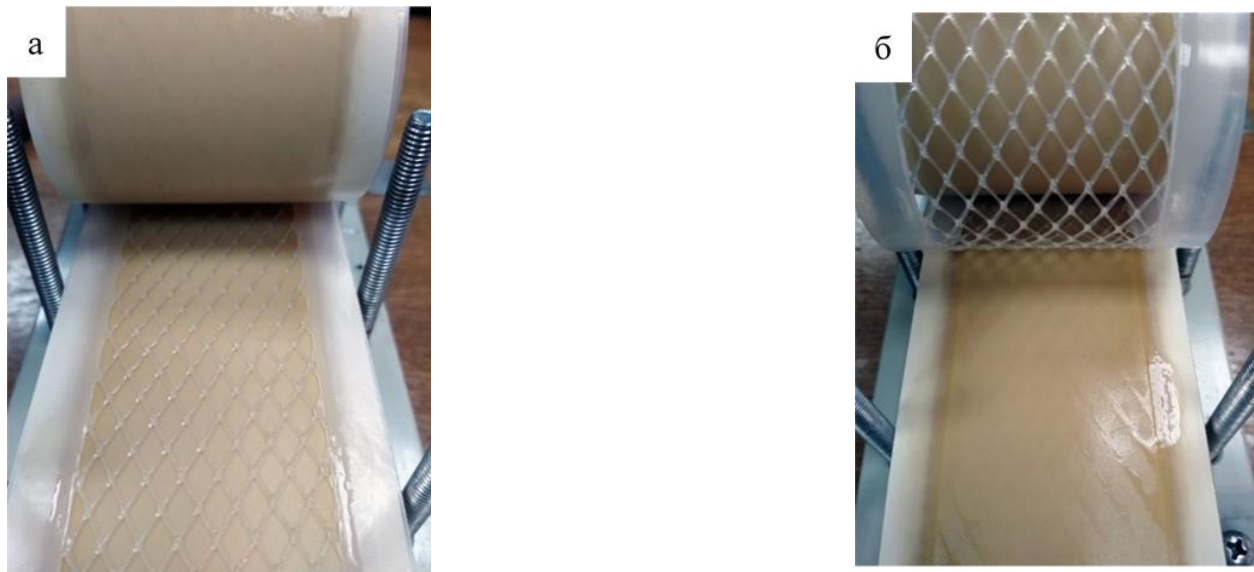


Рисунок 3. Ионообменные мембраны МК-40 (а) и МА-41П (б)

Figure 3. Ion exchange membranes MK-40 (a) and MA-41P (b)

В таблице 1 приведены технические характеристики данных мембран:

- модель МК-40 гетерогенного типа на основе катионитовой ионообменной смолы КУ-2-8 полиэтилена и капроновой ткани;
- модель МА-41П гетерогенного типа на основе анионитовой ионообменной смолы АВ-17-2П полиэтилена и капроновой ткани.

Таблица 1. Технические характеристики гетерогенных ионообменных мембран моделей МК-40 и МА-41П

Table 1. Technical characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes of the MK-40 and MA-41P models

Наименование показателя <i>Indicator</i>	Норма для марок <i>Norm for brands</i>	
	МК-40	МА-41П
Внешний вид <i>Appearance</i>	Непрозрачные листы без посторонних включений. Допустима неоднородность листов по цвету <i>Opaque sheets without foreign inclusions. Non-uniformity of sheets in color is acceptable</i>	
Размеры, мм: <i>Size, mm:</i>		
длина, не менее <i>length, not less</i>	1420	1420
ширина, не менее <i>width, not less</i>	450	450
толщина <i>thickness</i>	0,3-0,5	0,3-0,5
Прочность при разрыве, МПа, не менее <i>Tensile strength, MPa, not less</i>	11,9	10
Изменение размеров при набухании, %: <i>Change in size upon swelling, %:</i>		
по длине <i>by length</i>	8±2	7±2
по толщине <i>by thickness</i>	30±5	28±7
Поверхностное электрическое сопротивление, Ом · см ² , не более <i>Surface electrical resistance, Ohm · cm², no more</i>	14	12
Число переноса доли, не менее <i>Share transfer number, not less</i>	0,8	0,8

Следует отметить, что на основе упомянутых ионообменных смол могут изготавливаться ионообменные селективные мембраны гетерогенные биполярные марки МБ-2И.

Уровень или степень деминерализации исходного молочного сырья на примере тривиальной молочной сыворотки в настоящее время регламентирован в довольно широких пределах: от 20 до 90%. В таблице 2 показан состав сухого продукта на пяти уровнях деминерализации [9].

Таблица 2. Состав сухой деминерализованной молочной сыворотки

Table 2. The composition of dry demineralized whey

Показатель <i>Indicator</i>	Норма для марок <i>Norm for brand</i>				
	0	20	50	70	90
Лактоза, % <i>Lactose, %</i>	72	74	76	78	80
Белок, % <i>Protein, %</i>	11,6	12,0	12,5	13,0	13,5
Зола, % <i>Ash, %</i>	8,0-8,5	6,0-6,5	3,5-4,0	3,0	1,0
Жир, % <i>Fat, %</i>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
К, мг/100 г <i>K, mg / 100 g</i>	2000-2700	1800	1100	600	120
Na, мг/100 г <i>Na, mg / 100 g</i>	550-650	450	360	220	50
Ca, мг/100 г <i>Ca, mg / 100 g</i>	400-560	480	420	380	320
Mg, мг/100 г <i>Mg, mg / 100 g</i>	60-100	95	90	80	70
Cl, мг/100 г <i>Cl, mg / 100 g</i>	1600-1800	1200	860	620	1160
P, мг/100 г <i>P, mg / 100 g</i>	500-650	480	440	380	270
рН восстановленной сыворотки <i>pH of reconstituted whey</i>	6,0-6,2	6,1	6,1	6,2	6,2
Влага, % <i>Moisture, %</i>	4,0-5,0	4,0-5,0	4,0-5,0	4,0-5,0	4,0-5,0

Получаемая сухая деминерализованная молочная сыворотка находит широкое применение, что подтверждено перечнем основных направлений ее использования (таблица 3) [8].

Таблица 3. Основные направления использования деминерализованной сыворотки

Table 3. The main directions of demineralized whey application

Область использования <i>Field of use</i>	Уровень деминерализации, % <i>Demineralization level, %</i>
Кондитерские и хлебобулочные изделия <i>Confectionery and bakery</i>	20-50
Мясные продукты <i>Meat products</i>	20-50
Кисломолочные продукты <i>Fermented milk products</i>	50-80
Мороженое <i>Ice cream</i>	50-70
Сгущенные молочные продукты <i>Condensed milk products</i>	50-70
Продукты детского питания <i>Products for baby nutrition</i>	90

Далее в систематизированном виде приведена некоторая информация по объектам исследований, методологии познания и актуальным вопросам электродиализной обработки для направленного и управляемого снижения зольности универсального сельскохозяйственного сырья (по академику Н.Н. Липатову) [10] – тривиальной молочной сыворотке различных видов и качества, а также фильтратов после ее мембранной обработки [11, 12].

Объекты и методология познания. В качестве объектов для исследований процесса электродиализа могут быть использованы все виды нативной молочной сыворотки и после ее первичной технологической обработки путем сепарирования для удаления молочного жира и «казеиновой пыли» (т.н. первичного осветления). Особый интерес в практическом плане для ЭД-обработки представляет соленая молочная сыворотка и/или ее микрофильтраты (после извлечения «казеиновой пыли», молочного жира и санации), ультрафильтраты (при получении белкового комплекса) и нанофильтраты (концентраты лактозы с частичной деминерализацией).

Минеральные вещества в сыворотке находятся в виде истинного и молекулярного раствора, коллоидном состоянии, в виде солей органических и неорганических кислот. Общее количество минеральных солей достигает 7 г/л.

Минеральный комплекс молочной сыворотки представлен минеральными веществами молока, солями, вводимыми в процессе производства основного продукта, и соединениями, переходящими со стенок машин и аппаратов. Преобладающими катионами являются: калий, натрий, кальций, магний, железо и микроэлементы, преобладающими анионами – радикалы лимонной и фосфорной кислот, хлора. Соотношение между минеральными веществами молока и сыворотки примерно одинаковое (таблица 4).

Таблица 4. Распределение минеральных компонентов в золе, %

Table 4. Distribution of mineral components in ash, %

Продукты <i>Products</i>	Содержание минеральных компонентов в золе, % <i>Content of mineral components in ash, %</i>							
	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃
Молоко <i>Milk</i>	24,30	2,20	8,00	22,00	0,28	0,28	28,60	2,80

Сыворотка <i>Serum</i>	20,12	2,37	9,24	31,29	–	–	27,70	2,63
---------------------------	-------	------	------	-------	---	---	-------	------

Минеральный комплекс молочной сыворотки достаточно хорошо изучен [13] и в сводном виде (по зольности) приведен в таблице 5.

Таблица 5. Минеральный комплекс молочной сыворотки

Table 5. Mineral complex of whey

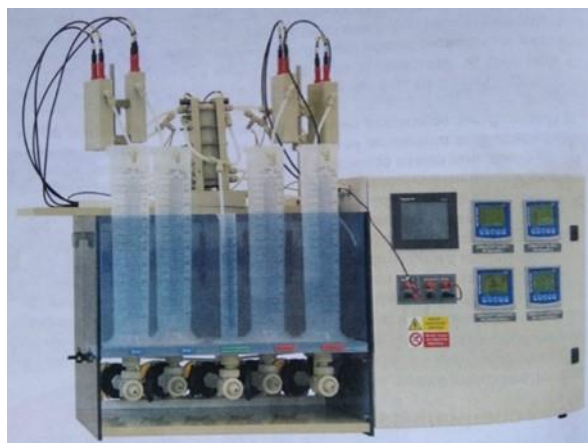
Компоненты <i>Components</i>	Содержание в 100 г сыворотки <i>Content in 100 g of whey</i>	Степень перехода, % <i>Transition degree, %</i>
Минеральные вещества (зола), г <i>Mineral matters (ash), g</i>	0,7	100
Макроэлементы, мг: <i>Macroelements, mg:</i>		
кальций / <i>calcium</i>	84	70,00
калий / <i>potassium</i>	102	69,86
магний / <i>magnesium</i>	10	71,43
натрий / <i>sodium</i>	5	10,00
фосфор / <i>phosphorus</i>	3	3,33
сера / <i>sulfur</i>	2	6,90
хлор / <i>chlorine</i>	77	70,00

Таблица 5. Продолжение

Table 5. Continuation

Компоненты <i>Components</i>	Содержание в 100 г сыворотки <i>Content in 100 g of whey</i>	Степень перехода, % <i>Transition degree, %</i>
Микроэлементы, мкг: <i>Microelements, µg:</i>		
алюминий / <i>aluminum</i>	35	70,00
барий / <i>barium</i>	7,4	70,48
бор / <i>boron</i>	21	70,00
бром / <i>bromine</i>	14	70,00
ванадий / <i>vanadium</i>	10,8	70,13
железо / <i>iron</i>	47	70,15
йод / <i>iodine</i>	6,3	70,00
кадмий / <i>cadmium</i>	1,3	72,22
кобальт / <i>cobalt</i>	0,6	75,00
кремний / <i>silicon</i>	14,3	70,10
литий / <i>lithium</i>	13	68,42
марганец / <i>manganese</i>	4	66,67
медь / <i>copper</i>	8	66,67
молибден / <i>molybdenum</i>	3,5	70,00
никель / <i>nickel</i>	2	71,43
селен / <i>selenium</i>	1,4	70,00
серебро / <i>silver</i>	2,4	68,57
стронций / <i>strontium</i>	12	70,59
сурьма / <i>antimony</i>	1,75	70,00
фтор / <i>fluorine</i>	14	70,00
хром / <i>chrome</i>	1,4	70,00
цинк / <i>zinc</i>	280	70,00

Для изучения процесса деминерализации созданы и используются экспериментальные, пилотные (опытно-промышленные) установки. На рисунке 4 представлена их серия чешской фирмы МЕГА [2], апробированная для исследований и обучения бакалавров, магистров, инженеров, а также переподготовки кадров для молочного дела.



Лабораторная установка EDR-Z

Laboratory plant EDR-Z



Пилотная установка P1 EDR-Y

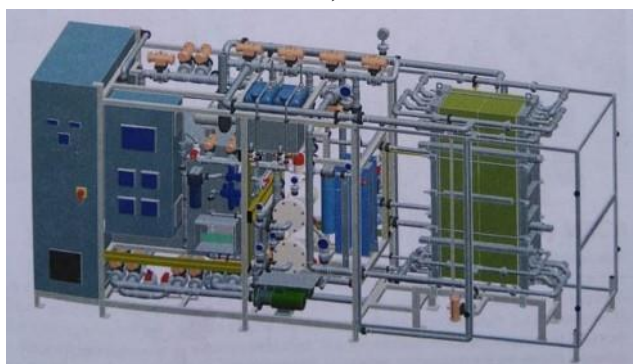
Pilot plant P1 EDR-Y

Рисунок 4. Опытно-промышленные установки чешской фирмы МЕГА

Figure 4. Pilot plants of the Czech company MEGA

Промышленная серия ЭД-установок чешской фирмы МЕГА [2] может иметь один, три и даже восемь модулей, что показано на рисунке 5.

А)



Б)



Б)



Рисунок 5. Промышленная серия электродиализных установок чешской фирмы МЕГА:

Figure 5. Industrial series of electric power plants of the Czech company MEGA:

А – ЭД MEGA P15 1 x EDR-250;

Б – ЭД MEGA EWDU 3 x EDR-250;

В – ЭД MEGA EWDU 8 x EDR-250

По информации фирмы МЕГА (проверенная на практике), установки обеспечивают деминерализацию подготовленной молочной сыворотки с суточной производительностью от 200 тонн и выше, с уровнем деминерализации от 40 до 90%. Универсальные установки полностью автоматизированы (безлюдная, цифровая технология) с комплектом СІР-мойки и возможностью модернизации при необходимости увеличения производства.

Математическая (статистическая) обработка результатов исследований для оценки достоверности получаемых результатов проводилась в соответствии с методическими указаниями по статистической обработке результатов пассивного и активного эксперимента в биотехнологии (Гордиенко М.Г. и др., 2015).

Прослеживаемость и безопасность получаемых продуктов в логистике проводимых исследований и опытно-промышленных испытаний осуществлялась в соответствии с принятыми в настоящее время нормативами (Жидков В.Е. и др., 2019).

Обсуждение. Сущность электродиализа заключается в направленном переносе ионов через ионоселективные мембраны под действием постоянного электрического поля. Принцип электродиализа был предложен еще в XIX веке учеными различных стран. Метод электродиализа получил наибольшее распространение для обессоливания природных и сточных вод. В пищевой и молочной промышленности он применяется для деминерализации продуктов свеклосахарного производства, соков, молочной сыворотки и другого сырья [1, 13, 14].

На первом этапе исследований процесса направленной и управляемой деминерализации молочного лактозосодержащего сырья с целью снижения его зольности в СтПИ/СевКавГТУ (н/в СКФУ) были изучены все виды молочной сыворотки, а также меласса молочного сахара-сырца и рафинированного.

Следует иметь в виду, что все процессы с минеральным комплексом молочной сыворотки и фильтратов (пермеатов) рассматриваются на уровне нанотехнологии, как идеальные кластеры. А микроэлементы молочной сыворотки и ионизированные соли относятся к области микромира, в котором действуют законы квантовой химии.

Кинетические закономерности процесса деминерализации лактозосодержащего сырья исследовали в условиях поддержания постоянного напряжения. Как известно [15, 16], поддержание стабильной работы электродиализной установки обеспечивается постоянством плотности электрического тока, связанного с необходимостью увеличения напряжения между электродами [17]. Это обусловлено побочным действием сопутствующих электродиализу процессов обратной концентрационной диффузии, обеднением раствора электролитами и закупорки пор мембран белковыми веществами сыворотки. Температура обессоливания во всех экспериментах и промышленных выработках поддерживалась постоянной – $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Анализ априорной информации [18] показывает, что деминерализация методом электродиализа рентабельна при содержании минеральных веществ в обрабатываемом сырье до 34 г/л. По этому показателю все лактозосодержащее сырье экономически выгодно подвергать электродиализной обработке. А некоторые виды лактозосодержащего сырья, например, соленая сыворотка, меласса молочного сахара-сырца и рафинированного, являются идеальными объектами для электродиализного обессоливания, т.к. характеризуются наиболее высоким содержанием минеральных веществ. В таблице 6 приведена сводная информация по изменению состава и свойств реальной молочной (подсырной) сыворотки в зависимости от степени (уровня) деминерализации.

Таблица 6. Изменение состава и свойств соленой подсырной сыворотки в процессе электродиализного обессоливания

Table 6. Changes in the composition and properties of salted cheese whey during electro dialysis desalination

Уровень деминерализации, % <i>Demineralization level, %</i>	Массовая доля, % <i>Mass fraction, %</i>				Доброкачественность, % <i>Purity, %</i>
	сухих веществ <i>dry matters</i>	лактозы <i>lactose</i>	зола <i>ash</i>	белка <i>protein</i>	
0	8,88	4,80	3,20	0,86	54,1
15	8,35	4,80	2,72	0,83	57,5
30	7,71	4,70	2,24	0,77	60,9

Уровень деминерализации, % <i>Demineralization level, %</i>	Массовая доля, % <i>Mass fraction, %</i>				Доброкачественность, % <i>Purity, %</i>
	сухих веществ <i>dry matters</i>	лактозы <i>lactose</i>	зола <i>ash</i>	белка <i>protein</i>	
50	6,99	4,65	1,60	0,74	66,5
70	6,28	4,60	0,96	0,72	73,2
80	5,95	4,60	0,64	0,71	77,3

Как следует из приведенных данных, в процессе деминерализации наиболее интенсивно удаляются одновалентные ионы – калия, натрия, что согласуется с известными данными по электродиализу других видов молочного сырья [19] и показано в таблице 7.

Таблица 7. Кинетика удаления катионов из соленой сыворотки в процессе электродиализного обессоливания

Table 7. Kinetics of cations removal from salted whey during electro dialysis desalination

Уровень деминерализации, % <i>Demineralization level, %</i>	Содержание катионов, мг/л <i>Content of cationes, mg / l</i>				
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	P ⁵⁺
0	1476	10141	857	124,4	700
15	796,5	7856	707,7	120,0	623
30	474	5888	591,4	102,5	582
50	222	3267	420	75,5	500
70	120,5	1984	304	63,0	395
80	80,3	1231	250	55,1	321

На основании проведенных исследований и промышленных выработок внесены дополнения в нормативно-техническую документацию по производству молочного сахара (лактозы).

Характерной особенностью деминерализации лактозосодержащего сырья является изменение его титруемой кислотности в процессе обработки. Это имеет важное значение в технологических процессах дальнейшей переработки такого сырья, например, при термокоагуляции, сгущении, сушке и т.д. [20].

Изучение деминерализации лактозосодержащего сырья показало, что в начальный период электродиализного обессоливания удаляются лишь одновалентные ионы (натрий, калий, хлор), которые сильно влияют на вкусовые качества сырья. Например, сыворотка после деминерализации становится слаще. По мере обессоливания удаляются анионы фосфорной и лимонной кислот, что приводит к частичной диссоциации комплексов, связывающих ионы кальция и магния [19]. Поэтому с повышением степени обессоливания скорость диффузии из сырья двухвалентных ионов возрастает. Молочная кислота удаляется со скоростью, занимающей промежуточное положение между одно- и двухвалентными ионами, что и характеризует наибольший изгиб экспериментальных кривых в средней части (рисунок 6).

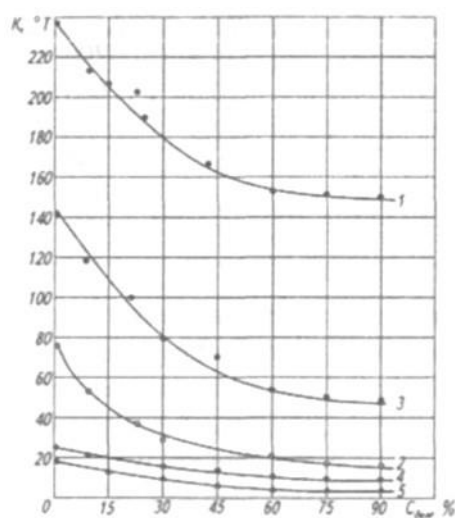


Рисунок 6. Изменение титруемой кислотности лактозосодержащего сырья в зависимости от уровня деминерализации: 1 и 3 – меласса молочного сахара-сырца (31,5% СВ; 20,8% СВ); 2 – творожная сыворотка; 4 – меласса рафинированного молочного сахара (20,1% СВ); 5 – подсырная сыворотка

Figure 6. Change of titratable acidity of lactose-containing raw materials depending on the level of demineralization: 1 and 3 – molasses of raw milk sugar (31.5% SV; 20.8% SV); 2 – curd whey; 4 – molasses of refined milk sugar (20.1% SV); 5 – cheese whey

Одной из важных характеристик объекта деминерализации, которая определяет эффективность электродиализного процесса, является удельная электропроводность. Удельная электропроводность одного из видов лактозосодержащего сырья – мелассы – определялась при помощи кондуктометра. Установлено, что по мере концентрирования сухих веществ мелассы происходит увеличение ее электропроводности до определенного предела. Это связано с тем, что при сгущении происходит концентрирование минеральных веществ, находящихся в мелассе. Одновременно с этим увеличивается и вязкость мелассы, что затрудняет подвижность ионов. Максимум электропроводности мелассы молочного сахара-сырца наблюдается при концентрации сухих веществ 28-32%. С увеличением температуры на каждые 10°C электропроводность мелассы возрастает примерно на 25%. Температура ведения процесса ограничена тепловой и химической стойкостью мембран и составляет 55°C. Однако в настоящее время предельно допустимая температура, при которой разрешено проводить электродиализ пищевого сырья, составляет 20°C.

Исследования показали, что электродиализное обессоливание мелассы молочного сахара-сырца до уровня деминерализации 60% позволяет повысить ее доброкачественность на 10-12%, снизить содержание минеральных веществ до уровня подсырной сыворотки, уменьшить содержание азотистых веществ на 20% и понизить титруемую кислотность мелассы.

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе электродиализного обессоливания поверхность мембран покрывается тонкой пленкой белков. Для увеличения ресурса работы электродиализной установки и улучшения технико-экономических показателей следует удалять сывороточные белки.

В целом первый этап исследований показал возможность снижения зольности лактозосодержащего сырья электродиализом с одновременной необходимостью интенсификации процесса и учетом его специфики (особенно в сравнении с традиционной морской водой).

При обессоливании лактозосодержащего сырья в концентрированном потоке постепенно накапливаются минеральные вещества, в т.ч. труднорастворимые соли кальция и фосфора. С повышением рН эти соли выпадают в осадок, отлагаясь на поверхности мембран. Экспериментально установлено [19, 21], что при электродиализном обессоливании молочной сыворотки концентрационные изменения у поверхности мембран не только ограничивают интенсивность процесса, но и могут привести к аварийным ситуациям в результате полной закупорки пор белковыми и минеральными осадками хотя бы одной из камер обессоливания с «пробоем» мембранного пакета.

Концентрационная поляризация накладывает на процесс электродиализного обессоливания лактозосодержащего сырья жесткие ограничения. Применение различных

методов снижения концентрационной поляризации позволяет вести процесс наиболее интенсивно, например, изменение конструктивных особенностей электродиализаторов, в т.ч. реверсивный электродиализ с периодическим изменением полярности электродов. Другие методы интенсификации связаны с уменьшением межмембранного расстояния, с использованием турбулизирующих прокладок, приводящих к уменьшению толщины пограничного диффузионного слоя, и др. новации [22, 23].

Применительно к производству высококачественной лактозы [24, 25] создана и масштабирована в реальности ЭД-установка (рисунок 7) ООО «Инновационного холдинга «ЩекиноАзот», в которой реализованы современные решения творческого коллектива ВГУ [26].



Рисунок 7. Опытно-промышленная электродиализная установка для обработки лактозосодержащего сырья

Figure 7. Pilot-industrial electro-dialysis plant for processing of lactose-containing raw materials

Создание отечественной ЭД-установки ВГУ + «ЩекиноАзот» нового типа создает предпосылки масштабирования в молочной отрасли пищевой индустрии АПК России (с перспективой экспорта) гибридных нанобиомембранных технологий по молекулярно-ситовому фракционированию молочного сырья, прежде всего тривиальной сыворотки, для продуктов функционального питания и кормовых средств нового поколения.

На втором этапе исследований творческий коллектив проф. Евдокимова И.А. [27, 28] целенаправленно отработал деминерализацию самого сложного объекта – творожной сыворотки [2, 29, 30, 31-33, 34, 35].

В результате для отрасли на уровне ТР Таможенного Союза предложена отработанная по системе управления качеством ХАССП с критическими контрольными точками (ККТ) аппаратно-процессовая схема производства сухой деминерализованной сыворотки (рисунок 8).

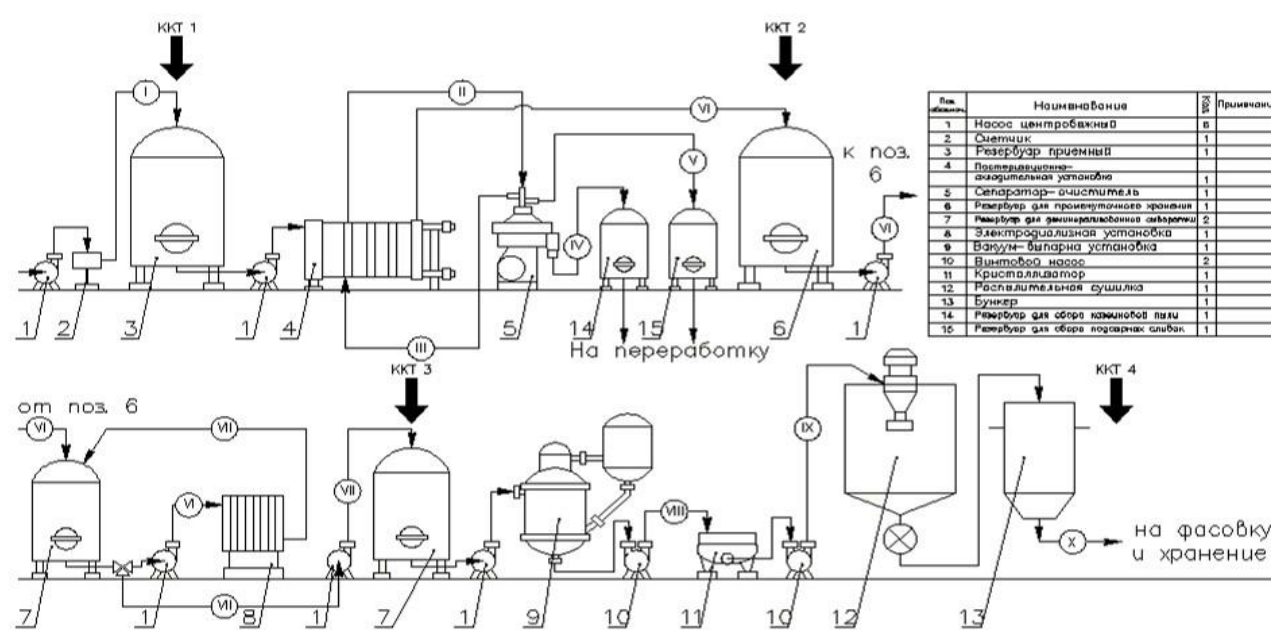


Рисунок 8. Аппаратно-процессовая схема производства

сухой деминерализованной сыворотки

Figure 8. Hardware and process scheme for the production of dry demineralized serum

Получаемый продукт (проверено на практике) полностью отвечает требованиям к качеству отечественных потребителей (полное импортозамещение), стандарту Международной молочной Федерации (IDF) и уровню ВТО (экспорториентирование).

Заключение.

1. Процесс управляемой деминерализации электродиализом с направленным и регулируемым уровнем зольности молочной сыворотки и ее фильтратов (пермеатов) становится типовой операцией подготовки лактозосодержащего сырья для дальнейшего использования в технологии продуктов функционального питания и кормовых средств нового поколения, а возможно медицинских и ветеринарных препаратов. При этом сопровождающие процесс деминерализации – дезактивация, возможность регулирования кислотности и аминокислотного пула, имеют исключительно позитивное значение. В перспективе возможен совмещенный синтез лактулозы и других изомеров – производных лактозы.

2. В технологии молочного сахара, особенно высокого качества – пищевой и фармакопейной лактозы, деминерализация наноконцентратов является неотъемлемой частью процесса подготовки исходного сырья к кристаллизации и/или распылительной сушке пересыщенных сиропов.

3. Производство сухой молочной сыворотки и пермеатов практически неприемлемо (из-за высокой зольности) без операции деминерализации электродиализом, начиная с «порога» нанофильтрации 20%. Такова логистика рыночной экономики настоящего времени и, вероятно, ближайшей перспективы.

Благодарность: Профессору Евдокимову И.А. за предоставленную информацию по тематике статьи и инженеру ИЦ ИЖС СКФУ Школе С.С. за информационное сопровождение редакции статьи, а также ген. директору ООО «ЩекиноАзот», кандидату техн. наук Богославскому А.А. и ведущему инженеру-электрохимику Ларионову А.В. за внимание к тематике статьи.

Acknowledgment: To the professor Evdokimov I.A. for the information provided on the subject of the article, to the engineer of the IC IZhS SKFU Shkola S.S. for informational support of the editorial board of the article and to the general director of ShchekinoAzot LLC, candidate of technical sciences Bogoslavsky A.A. and the leading electrochemist engineer Larionov A.V. for attention to the subject of the article.

Список источников

1. Синельников Б.М., Храмцов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Серов А.В. Лактоза и её производные. СПб.: Профессия, 2007. 768 с.
2. Храмцов А.Г. Новации молочной сыворотки. СПб.: Профессия, 2016. 490 с.
3. Hu K., Dickson J. Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation. Chichester, West Sussex, UK: IFT Press Wiley Blackwell, 2015. 296 p. <https://doi.org/10.1002/9781118590331>.
4. Talebi S., Kee E., Chen G.Q., Bathurst K., Kentish S.E. Utilisation of salty whey ultrafiltration permeate with electro dialysis // International Dairy Journal. 2019. Vol. 99. 104549. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104549>.

5. Пономарёв А.Н., Полянский К.К., Ключников А.И. Основные направления мембранных технологий при переработке молочной продукции. Воронеж: Исток, 2011. 390 с.
6. Chen G.Q., Weeks M., Kentish S., Eschbach F.I., Gras S. Removal of lactic acid from acid whey using electrodialysis // *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 158. P. 230-237.
7. Kravtsov V.A., Kulikova I.K., Bessonov A.S., Evdokimov I.A. Feasibility of using electrodialysis with bipolar membranes to deacidify acid whey // *International Journal of Dairy Technology*. 2020. Vol. 73. P. 261-269. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12637>.
8. Гаврилов Г.Б., Просеков А.Ю., Кравченко Э.Ф., Гаврилов Б.Г. Справочник по переработке молочной сыворотки. Технологии, процессы и аппараты, мембранное оборудование. СПб: ИД Профессия, 2015. 176 с.
9. Lazarev V.A., Pastushkova Ye.V., Chugunova O.V. Zero Waste Membrane Technology for Whey Processing // *Indian Journal of Science and Technology*. 2016. Vol. 9, iss. 27. P. 1-10. <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i27/97697>.
10. Липатов Н.Н., Марьин В.А., Фетисов Е.А. Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1976. 168 с.
11. Cassano A., Castro-Munoz R., Conidi C. Current and future applications of nanofiltration in food processing // *Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology*. Spain, Zaragoza: University of Zaragoza, 2019. P. 305-348. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815056-6.00009-7>.
12. De Boer R., Hiddink J. Membrane processes in the dairy industry // *Desalination*. 1980. Vol. 35. P. 169-192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)88609-9](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)88609-9).
13. Храпцов А.Г. Феномен молочной сыворотки. СПб.: Профессия, 2011. 804 с.
14. Noel R. A Method of processing whey for demineralization purposes comprising an ion exchange step followed by either electrodialysis or nanofiltration. Patent NZ504393. 2001.
15. Гребенюк В.Д. Электродиализ. Киев, 1976. 160 с.
16. Деминерализация методом электролиза. М.: Госатомиздат, 1963. 351 с.
17. Nikonenko V.V., Urtenov M.Kh., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.D. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // *Desalination*. 2014. Vol. 342. P. 85-106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>.
18. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 217 с.
19. Храпцов А.Г., Евдокимов И.А., Варданян Г.С., Терновой А.И. Деминерализация лактозосодержащего сырья методом электролиза. М.: АгроНИИТЭИММП, 1992. 32 с.
20. Chandrapala J., Vasiljevic T. Properties of spray dried lactose powders influenced by presence of lactic acid and calcium // *J. Food Eng.* 2017. Vol. 198. P. 63-71.
21. Храпцов А.Г., И.А. Евдокимов, Г.С. Варданян и др. Перспективы переработки соленой сыворотки на молочный сахар с применением электролиза // АгроНИИТЭИММП. Сер. Молочная промышленность. 1991. Вып. 10. С. 18-22.
22. Merkel A., Ashrafi A. An investigation on the application of pulsed electrodialysis reversal in whey desalination // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20, no. 8. 1918. <https://doi.org/10.3390/ijms20081918>.
23. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. How electrodialysis configuration influences acid whey deacidification and membrane scaling // *Journal of Dairy Science*. 2018. Vol. 101, iss. 9. P. 7833-7850. <https://doi.org/10.3168/jds.2018-14639>.
24. Левитская А.А., Анисимов С.В., Храпцов А.Г., Евдокимов И.А., Анисимов Г.С., Артамонов И.Б. Реализация стратегического партнерства молочного комбината «Ставропольский» и Северо-Кавказского федерального университета по комплексному федеральному проекту «Лактоза» в рамках национальной технологической инициативы // *Вестник СКФУ*. 2017. № 5 (62). С. 16-24.
25. Левитская А.А., Анисимов С.В., Храпцов А.Г., Евдокимов И.А., Анисимов Г.С. Организационные и научно-технические предпосылки комплексного федерального

- проекта по получению и применению высококачественной лактозы – природного пребиотика животного происхождения // Материалы международной научно-практической конференции «Молекулярно-генетические и биотехнологические основы получения и применения синтетических и природных биологически активных веществ (Нарочанские чтения – 11)», Минск-Ставрополь, 20-23 сентября, 2017. С. 238-243.
26. Кулинцов П.И., Кулинцов П.П., Воробьева О.В. Электродная камера электродиализатора. Патент РФ № 187322. 2019.
 27. Евдокимов И.А., Шрамко М.И., Анисимов Г.С. Разработка и внедрение технологии лактозы для пищевой и фармацевтической промышленности // Инфекция, иммунитет и фармакология. 2019. № 2.
 28. Евдокимов И.А., Толмачёв Л.И., Кравцов В.А. Технология и оборудование МТЛТ для деминерализации лактозосодержащего сырья с повышенным содержанием сухих веществ // Переработка молока. 2019. № 7. С. 6-9.
 29. Анисимов Г.С. Совершенствование технологии производства сухой деминерализованной творожной сыворотки: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04 / Анисимов Георгий Сергеевич. Ставрополь, 2013. 183 с.
 30. Донских А.Н. Разработка альтернативных технологий производства деминерализованной творожной сыворотки: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04 / Александр Николаевич Донских. Ставрополь, 2013. 192 с.
 31. Евдокимов И.А., Золотарёва М.С., Володин Д.Н., Храмцов А.Г. Импортзамещающая технология сухой деминерализованной молочной сыворотки масштабирована в отрасли // Молочная промышленность. 2014. № 11. С. 59-60.
 32. Евдокимов И.А., Володин Д.Н., Сомов В.С., Чаблин Б.В., Михнева В.А., Золотарева М.С. Мембранные технологии в молочном производстве // Молочная промышленность. 2013. № 9. С. 25-26.
 33. Евдокимов И.А., Володин Д.Н., Головкина М.В., Золотарева М.С., Топалов В.К., Анисимов С.В., Везирян А.А., Клепкер В.М., Анисимов Г.С. Обработка молочного сырья мембранными методами // Молочная промышленность. 2012. № 2. С. 34-37.
 34. Золотарёва М.С., Топалов В.К. Мембранные процессы в технологии переработки сыворотки // Переработка молока. 2014. № 4. С. 10-12.
 35. Золотарёва М.С., Володин Д.Н., Бессонов А.С., Топалов В.К. Электродиализ – наиболее эффективный процесс деминерализации молочной сыворотки // Молочная промышленность. 2014. № 3. С. 37-38.

References

1. Sinelnikov V.M., Khramtsov A.G., Evdokimov I.A., Ryabtseva S.A., Serov A.V. *Laktoza i eyo proizvodnye* [Lactose and its derivatives]. St. Petersburg, Profession Publ.; 2007. 768 p. (In Russ.).
2. Khramtsov A.G. *Novacii molochnoj syvorotki* [Whey innovations]. St. Petersburg, Profession Publ.; 2016. 490 p. (In Russ.).
3. Hu K., Dickson J. *Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation*. Chichester, West Sussex, UK: IFT Press Wiley Blackwell; 2015. 296 p. <https://doi.org/10.1002/9781118590331>.
4. Talebi S., Kee E., Chen G.Q., Bathurst K., Kentish S.E. Utilisation of salty whey ultrafiltration permeate with electro dialysis. *International Dairy Journal*. 2019;(99):104549. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104549>.
5. Ponomarev A.N., Klyuchnikov A.I., Polyansky K.K. *Osnovnye napravleniya mem-brannyh tekhnologij pri pererabotke molochnoj produkcii* [The main directions of membrane technologies in the processing of dairy products: monograph]. Voronezh, Istok Publ.; 2011. 390 p. (In Russ.).
6. Chen G.Q., Weeks M., Kentish S., Eschibach F.I., Gras S. Removal of lactic acid from acid whey using electro dialysis. *Separation and Purification Technology*. 2015;(158):230-237.

7. Kravtsov V.A., Kulikova I.K., Bessonov A.S., Evdokimov I.A. Feasibility of using electro dialysis with bipolar membranes to deacidify acid whey. *International Journal of Dairy Technology*. 2020;(73):261-269. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12637>.
8. Gavrilov G.B., Prosekov A.Yu., Kravchenko E.F., Gavrilov B.G. *Spravochnik po pererabotke molochnoj syvorotki. Tekhnologii, processy i apparaty, membrannoe oborudovanie* [Handbook of whey processing. Technologies, processes and devices, membrane equipment]. St. Petersburg, Profession Publ.; 2015. 176 p. (In Russ.).
9. Lazarev V.A., Pastushkova Ye.V., Chugunova O.V. Zero Waste Membrane Technology for Whey Processing. *Indian Journal of Science and Technology*. 2016;27(9):1-10. <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i27/97697>.
10. Lipatov N.N., Maryin V.A., Fetisov E.A. *Membrannye metody razdeleniya moloka i molochnyh produktov* [Membrane methods for separating milk and milk products]. Moscow, Food Industry Publ.; 1976. 168 p. (In Russ.).
11. Cassano A., Castro-Munoz R., Conidi C. Current and Future Applications of Nano-filtration in Food Processing. Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology. Spain, Zaragoza: University of Zaragoza; 2019. P. 305-348. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815056-6.00009-7>.
12. De Boer R., Hiddink J. Membrane processes in the dairy industry. *Desalination*. 1980;(35):169-192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)88609-9](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)88609-9).
13. Khramtsov A.G. *Fenomen molochnoj syvorotki* [Whey phenomenon]. St. Petersburg, Profession Publ.; 2011. 804 p. (In Russ.).
14. Noel R. A Method of processing whey for demineralization purposes comprising an ion exchange step followed by either electro dialysis or nanofiltration. Patent NZ504393, 2001.
15. Grebenyuk V.D. *Elektrodializ* [Electrodialysis]. Kiev, 1976. 160 p. (In Russ.).
16. *Demineralizaciya metodom elektrodializa* [Demineralization by electro dialysis method]. Moscow, Gosatomizdat Publ., 1963, 351 p. (In Russ.).
17. Nikonenko V.V., Urtenov M.Kh., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.D. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*. 2014;(342):85-106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>.
18. Dytner'sky Yu.I. *Baromembrannye processy. Teoriya i raschet* [Baromembrane processes. Theory and calculation]. Moscow, Chemistry Publ.; 1986. 272 p. (In Russ.).
19. Khramtsov A.G., Evdokimov I.A., Vardanyan G.S., Ternovoy A.I. *Demineralizaciya laktozosoderzhashchego syr'ya metodom elektrodializa* [Demineralization of lactose-containing raw materials by electro dialysis]. Moscow, AgroNIITEIMMP Publ.; 1992. 32 p. (In Russ.).
20. Chandrapala J., Vasiljevic T. Properties of spray dried lactose powders influenced by presence of lactic acid and calcium. *J. Food Eng.* 2017;(198):63-71.
21. Khramtsov A.G., I.A. Evdokimov, G.S. Vardanyan et al. Prospects for processing salted whey into milk sugar using electro dialysis. *Nauchno-issledovatel'skij institut informacii i tekhniko-ekonomicheskikh issledovanij myasnoj i molochnoj promyshlennosti. Seriya Molochnaya promyshlennost' = Research institute of information and technical and economic research of the meat and dairy industry. A series of Dairy industry*. 1991;(10):18-22. (In Russ.).
22. Merkel A., Ashrafi A. An investigation on the application of pulsed electro dialysis reversal in whey desalination. *Int. J. Mol. Sci.* 2019;20(8): 1918. <https://doi.org/10.3390/ijms20081918>.
23. Dufton G., Mikhaylin S., Gaaloul S., Bazinet L. How electro dialysis configuration influences acid whey deacidification and membrane scaling. *Journal of Dairy Science*. 2018;101(9):7833-7850. <https://doi.org/10.3168/jds.2018-14639>.
24. Levitskaya A.A., Anisimov S.V., Khramtsov A.G., Evdokimov I.A., Anisimov G.S., Artamonov I.B. Realization of strategic partnership of «JSC Dairy Plant «Stavropolsky» and NCFU on complex federal project of «Lactose» in the framework of the national

- initiative technology. *Vestnik SKFU = Newsletter of North-Caucasus Federal University*. 2017;62(5):16-24. (In Russ.).
25. Levitskaya A.A., Anisimov S.V., Khramtsov A.G., Evdokimov I.A., Anisimov G.S. Organizacionnye i nauchno-tekhnicheskie predposylki kompleksnogo federal'nogo proekta po polucheniyu i primeneniyu vysokokachestvennoj laktozy – prirodno prebiotika zhivotnogo proiskhozhdeniya [Organizational, scientific and technical prerequisites for a comprehensive federal project for the production and use of high-quality lactose – a natural prebiotic of animal origin]. *Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Molekulyarno-geneticheskie i biotekhnologicheskie osnovy polucheniya i primeneniya sinteticheskikh i prirodnykh biologicheskii aktivnykh veshchestv (Narochanskije chteniya – 11)»*, Minsk-Stavropol', 20-23 sentyabrya 2017 = *Proceedings of International scientific and practical conference "Molecular-genetic and biotechnological bases for the production and use of synthetic and natural biologically active substances (Narochanskije readings – 11)"*, Minsk-Stavropol, 20-23 September 2017. Minsk-Stavropol, 2017:238-243. (In Russ.).
 26. Kulintsov P.I., Kulintsov P.P., Vorobieva O.V. Electrode chamber of the electro dialyzer. Patent RF, no. 187322, 2019. (In Russ.).
 27. Evdokimov I.A., Shramko M.I., Anisimov G.S. Development and implementation of lactose technology for the food and pharmaceutical industries. *Infekciya, immunitet i farmakologiya = Infection, immunity and pharmacology*. 2019;(2). (In Russ.).
 28. Evdokimov I.A., Tolmachev L.I., Kravtsov V.A. MTLT technology and equipment for demineralization of lactose-containing raw materials with increased solids content. *Pererabotka moloka = Milk processing*. 2019;(7):6-9. (In Russ.).
 29. Anisimov G.S. *Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva suhoj demineralizovannoj tvorozhnoj syvorotki: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Improvement of the technology for the production of dry demineralized curd whey. Dissertation of the Candidat Technical Sci.]. Stavropol, 2013, 183 p. (In Russ.).
 30. Donskikh A.N. *Razrabotka al'ternativnykh tekhnologij proizvodstva demineralizovannoj tvorozhnoj syvorotki: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Development of alternative technologies for the production of demineralized-bath curd whey. Dissertation of the Candidat Technical Sci.]. Stavropol, 2013. 192 p. (In Russ.).
 31. Evdokimov I.A., Zolotareva M.S., Volodin D.N., Khramtsov A.G. Import substitution technology of demineralized whey powder scaled up in the industry. *Molochnaya promyshlennost' = Dairy industry*. 2014;(11):59-60. (In Russ.).
 32. Evdokimov I.A., Volodin D.N., Somov V.S., Chablin B.V., Mikhneva V.A., Zolotareva M.S. Membrane technologies in dairy production. *Molochnaya promyshlennost' = Dairy industry*. 2013;(9):25-26. (In Russ.).
 33. Evdokimov I.A., Volodin D.N., Golovkina M.V., Zolotareva M.S., Topalov V.K., Anisimov S.V., Veziryan A.A., Klepker V.M., Anisimov G.S. Processing of raw milk by membrane methods. *Molochnaya promyshlennost' = Dairy industry*. 2012;(2):34-37. (In Russ.).
 34. Zolotoryova M.S., Topalov M.S. Membrane processes in whey processing technology. *Pererabotka moloka = Milk processing*. 2014;(5):10-12. (In Russ.).
 35. Zolotareva M.S., Volodin D.N., Bessonov A.S., Topalov V.K. Electrodialysis - the most efficient process for milk whey demineralization. *Molochnaya promyshlennost' = Dairy industry*. 2014;(3):37-38. (In Russ.).

Критерии авторства: Андрей Г. Храмов рассмотрел электродиализ, как процесс бароэлектромембранной технологии, проанализировал данные. Автор несет ответственность за плагиат и самоплагиат.

Author contributions: Andrey G. Khramtsov considered reverse electrodialysis as a process of baroelectromembrane technology and analyzed data. Author is responsible for plagiarism and self-plagiarism.

Конфликт интересов. Автор заявляет, что никакого конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи не существует.

Conflict of interest. The author declares that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

Статья поступила в редакцию / *The article was submitted:* 05-09-2021;
принята к публикации / *accepted for publication:* 27-09-2021