

<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-4-2543>
<https://elibrary.ru/NHGDYD>

Оригинальная статья
<https://fptt.ru>

Закономерности массообменных процессов при криоконцентрировании обезжиренного молока



Е. В. Короткая^{1,*}, И. А. Короткий¹,
К. И. Васильев², Д. А. Ефремов¹

¹ Кемеровский государственный университет , Кемерово, Россия

² Кузбасский региональный институт развития профессионального образования
им. А. М. Тулеева, Кемерово, Россия

Поступила в редакцию: 22.06.2024

Принята после рецензирования: 06.08.2024

Принята к публикации: 03.09.2024

*Е. В. Короткая: korotkayael@mail.ru,

<https://orcid.org/0000-0002-6210-3756>

И. А. Короткий: <https://orcid.org/0000-0002-7623-0940>

К. И. Васильев: <https://orcid.org/0009-0002-4184-1706>

Д. А. Ефремов: <https://orcid.org/0009-0004-6958-1250>

© Е. В. Короткая, И. А. Короткий, К. И. Васильев,
Д. А. Ефремов, 2024



Аннотация.

Криоконцентрирование молока и молочных продуктов является привлекательной альтернативой традиционным методам концентрирования (выпаривание, мембранные технологии) в силу минимального воздействия на нативные свойства и соизмеримых энергетических затрат. Изучение закономерностей массообменных процессов при криоконцентрировании молока позволило определить количество вымороженного льда на охлаждаемой поверхности в зависимости от времени, температуры и состава исходного сырья.

Объект исследования – обезжиренное молоко (массовая доля жира 0,05 %). С использованием стандартных методов анализа определяли основные физико-химические показатели молока: содержание воды, жира, белка, сухих веществ. Низкотемпературное концентрирование обезжиренного молока осуществляли в емкостном криоконцентраторе в течение 3 ч при различных температурах хладоносителя (–2, –4, –6, –8 °С). Температуру замерзания определяли с помощью хромель-копелевых термоэлектрических преобразователей. Кинетику низкотемпературного концентрирования изучали на разработанной экспериментальной лабораторной установке.

В результате исследования установили, что кривые скорости роста ледяной фракции при температурах в диапазоне от –2 до –8 °С схожи и носят нелинейный характер. При всех температурных режимах содержание сухих веществ повышалось с увеличением времени вымораживания и при снижении температуры хладоносителя. Получили уравнение регрессии для расчета массовой доли сухих веществ в концентрированном обезжиренном молоке в зависимости от температуры и времени вымораживания. Определили влияние температуры и продолжительности вымораживания на степень перехода сухих веществ молока во фракцию льда.

Наибольшее влияние на процесс криоконцентрирования обезжиренного молока оказывала температура хладоносителя. Однако ее снижение привело не только к увеличению содержания сухих веществ в готовом продукте, но и значительно увеличило степень перехода сухих веществ в лед. Оптимальная температура для концентрирования молока в кристаллизаторе емкостного типа составила –4 °С.

Ключевые слова. Обезжиренное молоко, криоконцентрирование, сухие вещества, температура замерзания, кинетика кристаллизации, разделительное вымораживание, криоскопическая температура

Финансирование. Работа выполнена на базе кафедры теплотехники Кемеровского государственного университета .

Для цитирования: Закономерности массообменных процессов при криоконцентрировании обезжиренного молока / Е. В. Короткая [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 4. С. 781–793. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-4-2543>

Mass Transfer Patterns during Low-Temperature Concentration of Skim Milk



Elena V. Korotkaya^{1,*}, Igor A. Korotkiy¹,
Kirill I. Vasiliev², Denis A. Efremov¹

¹ Kemerovo State University , Kemerovo, Russia

² Kuzbass Regional Institute of Professional Education Development, Kemerovo, Russia

Received: 22.06.2024

Revised: 06.08.2024

Accepted: 03.09.2024

*Elena V. Korotkaya: korotkayael@mail.ru,

<https://orcid.org/0000-0002-6210-3756>

Igor A. Korotkiy: <https://orcid.org/0000-0002-7623-0940>

Kirill I. Vasiliev: <https://orcid.org/0009-0002-4184-1706>

Denis A. Efremov: <https://orcid.org/0009-0004-6958-1250>

© E.V. Korotkaya, I.A. Korotkiy, K.I. Vasiliev, D.A. Efremov, 2024



Abstract.

Low-temperature concentration of milk and dairy products is a prospective alternative to such traditional concentration methods as evaporation or membrane technologies. This energy-effective method preserves the native properties of dairy raw materials. In this research, the kinetics of moisture freezing made it possible to determine the effect of time, temperature, and composition on the amount of frozen ice on the cooled surface.

The study featured the main physical and chemical parameters of milk, i.e., water, fat, protein, and solids. Chromel-copel thermoelectric converters were used to identify the freezing temperature. Experimental laboratory equipment made it possible to describe the kinetics of low-temperature concentration.

The ice growth rate curves were similar and not linear at temperatures between -2 and -8°C . At all temperature conditions, the solids increased together with the freezing time as the coolant temperature went down. The experiment yielded a regression equation that revealed the mass fraction of solids in concentrated skim milk depending on the temperature and freezing time. The temperature and freezing time affected the transition rate of milk solids into ice.

The coolant temperature had the greatest effect on the cryoconcentration of skim milk. When the temperature of the coolant was reduced from -2 to -8°C , it increased the share of solids in the finished product and sped up its transition into ice. The optimal temperature for milk concentration in the experimental capacitive-type crystallizer proved to be -4°C .

Keywords. Skim milk, cryoconcentration, solids, low-temperature concentration, freezing point, crystallization kinetics, separation freezing, cryoscopic temperature

Funding. The research was performed on the premises of the Department of Heat and Refrigeration Engineering, Kemerovo State University .

For citation: Korotkaya EV, Korotkiy IA, Vasiliev KI, Efremov DA. Mass Transfer Patterns during Low-Temperature Concentration of Skim Milk. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(4):781–793. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-4-2543>

Введение

Обезвоживание молока и молочных продуктов является важным и необходимым этапом при производстве молочных продуктов. Дегидратация молока позволяет получать не только концентрированное молоко, но и существенно увеличить его хранимособность для резервирования сырья в летние месяцы при избыточном его производстве [1].

Молоко представляет собой полидисперсную гетерогенную систему. В непрерывной фазе – дисперсионной среде, основу которой составляет вода, присут-

ствует в виде эмульсии молочный жир, мицеллы белка в виде дисперсной фазы образуют с плазмой молока коллоидный раствор. В дисперсионной среде растворены углеводы, витамины и минеральные вещества [2].

Обезвоживание молока осуществляют преимущественно выпариванием [3, 4]. Таким способом содержание сухих веществ можно увеличить до 50 %, однако высокотемпературное воздействие приводит к изменению термолабильных компонентов молока. В наибольшей степени изменениям подвержены сывороточные белки, ферменты и некоторые витамины, что сказыв-

вается на биологической ценности, физико-химических и органолептических свойствах готового продукта. Несмотря на то что данный способ довольно просто реализуем, он является достаточно энергоемким. Энергетические затраты процесса определяются теплотой парообразования воды, удельная величина этого параметра составляет 2260 кДж/кг при температуре 100 °С. Рекомендуемый диапазон рабочих температур процесса, не приводящий к существенным структурным изменениям в молоке, составляет 50÷70 °С [4–6]. Реализация процесса в обозначенном температурном диапазоне возможна при использовании вакуум-выпарных установок. Осуществление технологического процесса в условиях пониженного давления (12÷34 кПа) требует значительно более сложной технической реализации, а также дополнительных энергетических затрат для создания и поддержания вакуума (абсолютное давление 10÷30 кПа). Теплота испарения с понижением температурного уровня процесса возрастает – в обозначенном диапазоне температур теплота парообразования составляет 2333÷2382 кДж/кг. Таким образом, при понижении давления энергетические затраты процесса возрастают [7].

Мембранные технологии используются в молочной промышленности с 1960-х гг. Их применяют для концентрирования, стерилизации и стандартизации молока и молочных продуктов и для выделения белков и жиров. Применение мембранных технологий, таких как ультра- и нанофильтрация, обратный осмос, позволяет сохранить основные компоненты молока, претерпевающие изменения при высокотемпературном воздействии. Достоинством мембранных технологий является возможность фракционирования молочного сырья с сохранением его пищевой и биологической ценности. На современном этапе большая часть мембран, а именно 2/3, применяются для переработки сывотки и только 1/3 – для переработки молока. При использовании полупроницаемых мембран удалось достичь содержания сухих веществ в концентрированном продукте лишь около 30 %. Данный метод требует меньших энергетических затрат, чем выпаривание, однако стоимость полупроницаемых мембран достаточно высока [8, 9]. Другим недостатком этого метода концентрирования является постоянное снижение производительности мембранной установки вследствие непрерывного образования на поверхности мембран осадка белка, что приводит к закупорке пор и, следовательно, требует промывки циркуляционного контура и полостей мембранного модуля [9]. Соблюдение технологического регламента эксплуатации мембранных систем хоть и позволяет значительно увеличить продолжительность их эксплуатации, постепенное снижение производительности мембран вследствие закупоривания растворенными в молоке компонентами является необратимым процессом. Это существенно ограничивает эффективность применения мембран для концентрирования, усложняет эксплу-

атацию мембранных систем, требует периодической замены мембран и обслуживания мембранных установок.

Технология низкотемпературного концентрирования жидких пищевых систем является привлекательной альтернативой стандартным методам концентрирования (выпаривание, мембранные технологии), применяемым на предприятиях пищевой промышленности. Это связано с незначительным влиянием на химический состав и свойства сгущаемых продуктов, в то время как энергетические затраты на проведение вымораживания значительно меньше, чем при вакуумном выпаривании, и сопоставимы с затратами в мембранных системах [8, 10–17].

Удельная теплота фазового перехода при кристаллизации воды составляла 334 кДж/кг, необходимо иметь в виду, что низкотемпературная система, реализующая процесс разделительного вымораживания, затрачивает энергию на перенос теплоты от объекта низкотемпературной обработки, в результате чего происходила кристаллизация влаги из раствора. Низкотемпературная система, реализующая подобный перенос теплоты, имеет эффективный холодильный коэффициент 2÷2,5. Реальные затраты энергии на кристаллизацию 1 кг воды будут, соответственно, в 2÷2,5 раза ниже удельной теплоты кристаллизации. Необходимо отметить, что для плавления кристаллизата не требуется дополнительных энергозатрат. Для этой цели достаточно теплоты конденсации, производимой низкотемпературной системой.

Концентрирование молока вымораживанием позволяет сохранить в нативном состоянии входящие в его состав летучие и термолабильные компоненты [11, 18]. Как отмечается в работе J. Sánchez и др. [19], органолептические свойства свежего обезжиренного молока и обезжиренного молока, полученного при восстановлении из сконцентрированного вымораживанием, имели близкие значения.

Низкотемпературное концентрирование жидких пищевых продуктов заключается в замораживании содержащейся в них свободной воды и последующем удалении кристаллов льда. Согласно J. Sánchez и др., существует три основных механизма образования кристаллов льда в молоке и жидких молочных продуктах при их замораживании [19]. Первый – «suspension crystallization» – состоящий из начальной стадии образования в жидком пищевом продукте зародышей кристаллов льда (нуклеация) и роста образовавшихся кристаллов на второй стадии. Второй способ представляет собой кристаллизацию содержащейся в пищевом продукте воды в виде слоя льда на холодной поверхности – «layer crystallization» [20–22]. Третий способ, известный как блочная кристаллизация (block crystallization), состоит в том, что полностью замороженный раствор размораживают и отделяют концентрат от ледяной фракции, используя гравитационное размораживание или другие методы, позволяющие увеличить эффективность разделения [23–25].

Описанные способы льдообразования различаются по тепловыделению (через слой льда или через раствор), скорости льдообразования (при кристаллизации на поверхности и блочной кристаллизации она выше, чем при образовании суспензии кристаллов льда в жидкости), чистоте образующего льда и используемому оборудованию [19, 25].

Кристаллизацию на поверхности часто применяли для концентрирования различных жидких пищевых продуктов, таких как фруктовые соки, молоко и молочные продукты, кровь животных, водные растворы [8, 10, 11, 13, 19, 24, 26–36].

Вымораживание влаги при низкотемпературном концентрировании зависит от следующих параметров: температура хладоносителя или теплообменной поверхности, на которой происходит кристаллизация влаги, площадь теплообменной поверхности, химический состав и концентрация растворимых компонентов [8, 13, 35, 36]. Анализ литературных источников показал, что особенности льдообразования при концентрировании обезжиренного молока в концентраторах емкостного типа изучены недостаточно.

Изучение кинетики низкотемпературного концентрирования позволяет более глубоко понять особенности и механизм льдообразования, определить одну из основных характеристик процесса вымораживания – изменение количества вымороженного льда на теплообменной поверхности в зависимости от времени, температуры и химического состава исходного сырья.

Исходя из вышесказанного, целью работы является изучение влияния температуры криоконцентрирования на скорость льдообразования и содержание сухих веществ в концентрированном обезжиренном молоке и установление оптимальной температуры криоконцентрирования обезжиренного молока в криоконцентраторах емкостного типа для уменьшения потерь сухих веществ в готовом продукте.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования выступало обезжиренное молоко (массовая доля жира 0,05 %) производства компании «Viola» (Россия), УНТ.

При выполнении исследований использовали следующие приборы и оборудование: лактоденсиметр для молока Funke Gerber (Германия), иономер АНИОН 4101 (Россия), спектрофотометр КФК-3-01 (Россия), вискозиметр Гепплера KF3.2 с падающим шариком Rheotest Medingen GmbH (Германия), анализатор белкового азота «Rapid N Cube» компании Elementer Analysensysteme, GmbH (Германия), шкаф сушильный Ulab UT-4620 (Россия), весы электронные Stegler BY-210 (Китай), лабораторный стенд для определения температуры замерзания (рис. 1), криоконцентратор емкостного типа (рис. 2) [37]. Внешний вид криоконцентратора показан на рисунке 3.

Статистическую обработку результатов исследований проводили с помощью программных пакетов MS Office Excel, Mathcad 15.

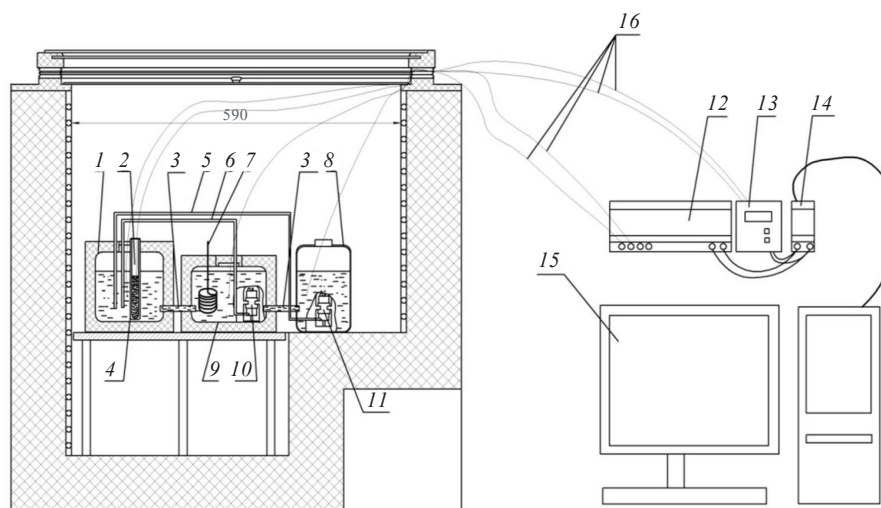


Рисунок 1. Схема лабораторного стенда для определения температуры замерзания. Лабораторный стенд состоит из рабочей емкости – 1; пробирки с исследуемым раствором – 2; уравнивающих трубопроводов – 3; цилиндрического сосуда – 4; трубопроводов для подачи хладоносителя – 5, 6; нагревателя – 7; емкости с холодным хладоносителем – 8; емкости для отепленного х/н – 9; насосов подачи отепленного – 10 и охлажденного хладоносителя – 11; аналогового модуля ввода MBA8 – 12; измерителя регулятора TRM202 – 13; преобразователя интерфейса AC4 – 14; компьютера – 15; хромель-копелевых термопар – 16

Figure 1. Equipment for laboratory determination of freezing point: a tank – 1; a test tube with test solution – 2; equalizing pipes – 3; a cylindrical vessel – 4; coolant-feeding pipes – 5, 6; a heater – 7; a tank with cold coolant – 8; a tank for heated coolant – 9; pumps that supply heat – 10 and cooled coolant – 11; an analog input module MBA8 – 12; a TRM202 controller meter – 13; an AC4 interface converter – 14; PC – 15; chromel-copel thermocouples – 16

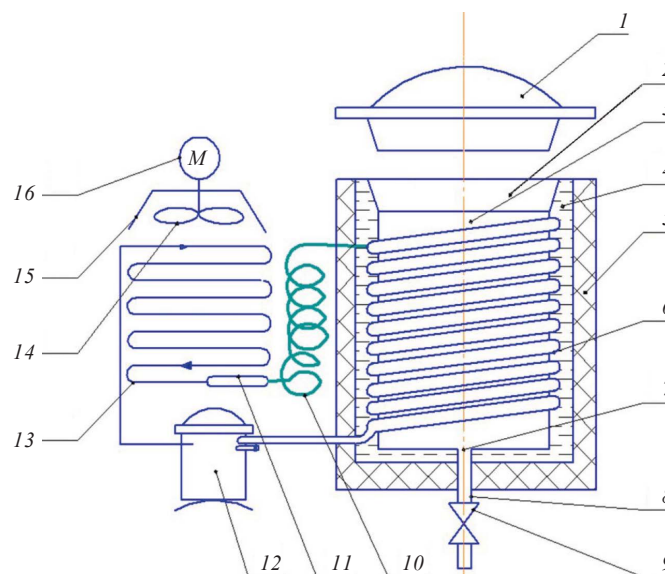


Рисунок 2. Схема криоконцентрактора емкостного типа (емкость 3,5 л). Криоконцентрактор состоит из теплоизолированной крышки – 1; заливной горловины – 2; цилиндрической емкости – 3, погруженной в хладоноситель – 4; теплоизоляции – 5; змеевика испарителя – 6; сливного отверстия – 7; трубопровода – 8; запорного вентиля – 9; капиллярной трубки – 10; фильтра осушителя – 11; компрессора – 12; воздушного конденсатора – 13; вентилятора – 14; кожуха – 15; электродвигателя вентилятора – 16

Figure 2. Capacitive 3.5-liter-cryoconcentrator: a heat-insulated lid – 1; a filler neck – 2; a cylindrical container – 3 immersed in coolant – 4; thermal insulation – 5; an evaporator coil – 6; a drain hole – 7; pipeline – 8; a shut-off valve – 9; a capillary tube – 10; a filter – 11; a compressor – 12; an air condenser – 13; a fan – 14 in casing – 15; a fan electric motor – 16

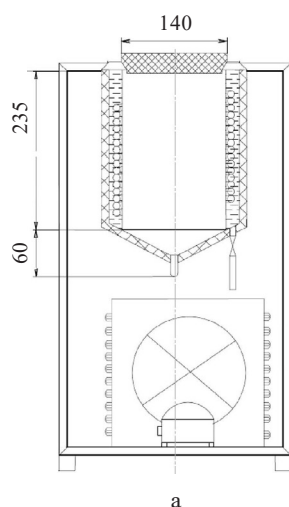


Рисунок 3. Конструкция криоконцентрактора:
а – схема устройства; б – внешний вид

Figure 3. Experimental cryoconcentrator:
а – scheme; б – appearance

Плотность молока измеряли лактоденсиметром в кг/м³ при температуре 20 °С, вязкость (Па×с) на вискозиметре Гепплера KF3.2 с падающим шариком. Титруемую кислотность определяли потенциометрически по ГОСТ Р 54669-2011. Массовую долю влаги и сухих веществ в обезжиренном молоке, концентрированном

молоке и вымороженных фракциях определяли высушиванием при постоянной температуре (102 ± 2) °С по ГОСТ Р 54668-2011, содержание жира – кислотным методом по ГОСТ 5867-90. Массовую долю общего белка определяли методом Дюма на анализаторе белкового азота «Rapid N Cube». Перед определением лактозы из обезжиренного молока предварительно осаждали белок. Содержащуюся в водном экстракте пробы молока лактозу подвергали гидролизу в присутствии *b*-галактозидазы до глюкозы и галактозы. Находящуюся в пробе свободную галактозу и галактозу, образовавшуюся при гидролизе лактозы, окисляли под действием *b*-никотинамидадениндинуклеотида в присутствии *b*-галактозодегидрогеназы. Далее пробу фотометрировали при длине волны 365 нм. Массовую долю лактозы рассчитывали как разность оптических плотностей свободной галактозы и исследуемой пробы.

Температуру замерзания обезжиренного молока, полученного концентрированного молока и размороженных ледяных фракций определяли с использованием хромель-копелевых термпар на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 1.

Низкотемпературное концентрирование обезжиренного молока проводили в двухцилиндровой разделительной вымораживающей установке с емкостью цилиндров 3,5 л [38].

На первом этапе исследования проводили определение основных физико-химических показателей молока, которые изменяются в результате концен-

трирования и способны повлиять на качественные показатели готового продукта.

На втором этапе осуществляли низкотемпературное концентрирование обезжиренного молока в емкостном криоконцентраторе (рис. 2, 3) в течение 3 ч при различных температурах хладоносителя –2, –4, –6, –8 °С. Измерение и контроль температуры осуществляли с помощью хромель-копелевых термопар, измерителя-регулятора ТРМ202, аналогового модуля ввода МВА8 и персонального компьютера. Вес вымороженного льда определяли на технических весах с точностью до 1 г.

На следующем этапе определяли температуру замерзания обезжиренного молока, концентрированного обезжиренного молока и размороженных ледяных фракций. Измерения проводили на лабораторной установке (рис. 1). В пробирку с исследуемым веществом устанавливали хромель-копелевые термоэлектрические преобразователи и погружали ее в емкость с хладоносителем. Показания температуры от термоэлектрических преобразователей фиксировали посредством универсального двухканального микропроцессорного регулятора марки ТРМ202 (рис. 1). Измеритель предварительно градуировали при температуре замерзания дистиллированной воды. Измерение проводили троекратно, добиваясь, чтобы расхождение между предыдущим и последующим измерениями не превышало 0,1 °С. Изучили влияние содержания сухих веществ в молоке на изменение температуры замерзания.

На четвертом этапе изучили кинетику низкотемпературного концентрирования обезжиренного молока при температуре хладоносителя –2, –4, –6, –8 °С. Определяли содержание сухих веществ в молоке и вымороженных фракциях. Рассчитывали скорость роста сухих веществ в концентрате обезжиренного молока. Определяли содержание сухих веществ в вымороженной фракции. Устанавливали оптимальную температуру разделительного вымораживания обезжиренного молока в кристаллизаторе емкостного типа, принимая за основной критерий оптимизации минимальные потери сухих веществ.

Результаты и их обсуждение

Как объект замораживания молоко имеет ряд специфических особенностей, обусловленных его химическим составом, физико-химическими и теплофизическими свойствами. Молоко представляет собой сложную полидисперсную систему, состоящую из истинного раствора (содержащего лактозу, минеральные вещества, микроэлементы и водорастворимые витамины) эмульсии типа «масло в воде» (дисперсная фаза которой представлена жиром, фосфолипидами, стеринами) и истинно коллоидного раствора белковых веществ. Молочный жир в эмульгированном состоянии находится в плазме молока в виде мелких капель (шариков), размер которых составляет от 0,1 до 10 мкм. Оболочка молочного жира является биологической

мембраной, состоящей из белков (гликопротеинов, бутирофилина и фермента ксантиноксидазы), фосфо- и гликолипидов, толщина которой составляет порядка 10 нм. Находящиеся на поверхности оболочки жира фосфолипиды и гликолипиды содержат полярные группы, способствующие образованию гидратной оболочки, и тем самым стабилизируют эмульсию. При разделительном вымораживании растущий фронт кристаллизации захватывает влагу гидратных оболочек шариков жира, и в результате некоторая часть молочного жира оказывается в вымороженной фракции. Медленное замораживание является необходимым условием реализации процессов криоконцентрирования, оно сопровождается разрушением гидратной оболочки жировых шариков, в результате чего система теряет агрегативную устойчивость. Вследствие этого происходит коалесценция жировых шариков, это вызывает дестабилизацию эмульсии и образование свободного жира. Помимо этого, при замораживании возможно удаление гидратационной воды из коллоидных частиц белка, что приведет к обезвоживанию мицелл казеина, потери их стабильности и снижению качества концентрированного молока.

При достижении криоскопической температуры начинается фазовый переход воды в лед, при этом вымораживается, согласно классификации Ребиндера, физико-химически связанная вода. Исходя из этого, изучение химического состава молока, а именно содержания сухих веществ, истинно растворимых составных частей молока и воды, имеет первостепенное значение. В таблице 1 приведены значения физико-химических показателей исследуемого обезжиренного молока.

На долю растворимых сухих веществ в обезжиренном молоке приходится 62,6 %, основную часть из которых составляет лактоза – 86,2 или 54,0 % от общего содержания сухих веществ, массовая доля белка в составе сухих веществ – 36,8 %.

Основываясь на результатах ранее проведенных исследований, низкотемпературное концентрирование обезжиренного молока проводили при темпера-

Таблица 1. Физико-химические показатели обезжиренного молока (n = 3)

Table 1. Physicochemical parameters of skim milk (n = 3)

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля воды, %	91,30 ± 0,20
Массовая доля сухих веществ, %	8,70 ± 0,20
Массовая доля жира, %	0,05 ± 0,01
Массовая доля белка, %	3,20 ± 0,20
Массовая доля лактозы, %	4,70 ± 0,10
Массовая доля минеральных веществ, %	0,75 ± 0,30
Титруемая кислотность, °Т	17,50 ± 0,20
Плотность, кг/м ³	1032 ± 1,00
Температура замерзания, °С	–0,50 ± 0,05
Вязкость, мПа·с	1,72 ± 0,02

турных режимах -2 , -4 , -6 и -8 °С в течение 3 ч [35]. Контролировали изменение следующих параметров: температура хладоносителя (водный раствор пропиленгликоля), температура вымораживания, количество вымороженной воды, содержание сухих веществ. Равномерное охлаждение объекта с постоянной скоростью обеспечивалось поддержанием заданной разности температур между исследуемым раствором и хладоносителем. Результаты изменения массы ледяной фракции и скорости льдообразования в зависимости от температуры хладоносителя и времени вымораживания представлены на рисунке 4.

Анализ полученных зависимостей показывает, что кривые увеличения массы ледяной фракции при всех температурных режимах имеют нелинейный характер и практически идентичны друг другу. Кривые скорости роста ледяной фракции, полученные методом графического дифференцирования, носят нелинейный характер и имеют схожий вид при температурах хладоносителя -4 , -6 и -8 °С. При этих температурах наблюдается резкое увеличение скорости льдообразования в начальный момент времени. Затем скорость льдообразования постепенно снижается, переходя практически в линейную зависимость. Максимальная скорость роста ледяной фракции отмечена в начальный момент времени (через 15–17 мин от начала процесса), когда разница температур обезжиренного молока и теплообменной поверхности наибольшая. Дальнейшее снижение скорости роста ледяной фракции объясняется образованием слоя льда на теплообменной поверхности и увеличением термического сопротивления.

При температуре -2 °С кривая скорости роста ледяной фракции имеет более пологий вид на начальном участке. Такую зависимость можно объяснить тем, что при данной температуре скорость охлаждения молока будет небольшой и потому потребуются гораздо больше времени для начала процесса льдообразования. Таким образом, снижение температуры хладоносителя на каждые 2 °С в диапазоне от -4 до -8 °С в первые 15 мин способствует увеличению скорости роста ледяной фракции в 1,6 раза.

Важным моментом при осуществлении разделительного вымораживания является определение температуры начала кристаллизации, которая зависит от содержания сухих веществ в обезжиренном молоке. Исходное обезжиренное молоко криоконцентрировали в течение 3 ч при температуре -4 °С и получили концентрированное обезжиренное молоко и вымороженную фракцию льда. Затем исследовали процесс охлаждения и определили температуру начала кристаллизации для исходного обезжиренного молока, концентрированного обезжиренного молока и фракции льда на лабораторной установке (рис. 1). Охлаждение исследуемых образцов осуществлялось хладоносителем. Разность температур между хладоносителем и исследуемыми образцами поддерживали на уровне $10,0 \pm 0,5$ °С. На рисунке 5 приведены кривые охлаждения обезжиренного молока, концентрированного обезжиренного молока и фракции льда после оттаивания.

Полученные кривые охлаждения имеют идентичный вид, на каждой кривой можно выделить 3 участка, соответствующих различным этапам вымораживания.

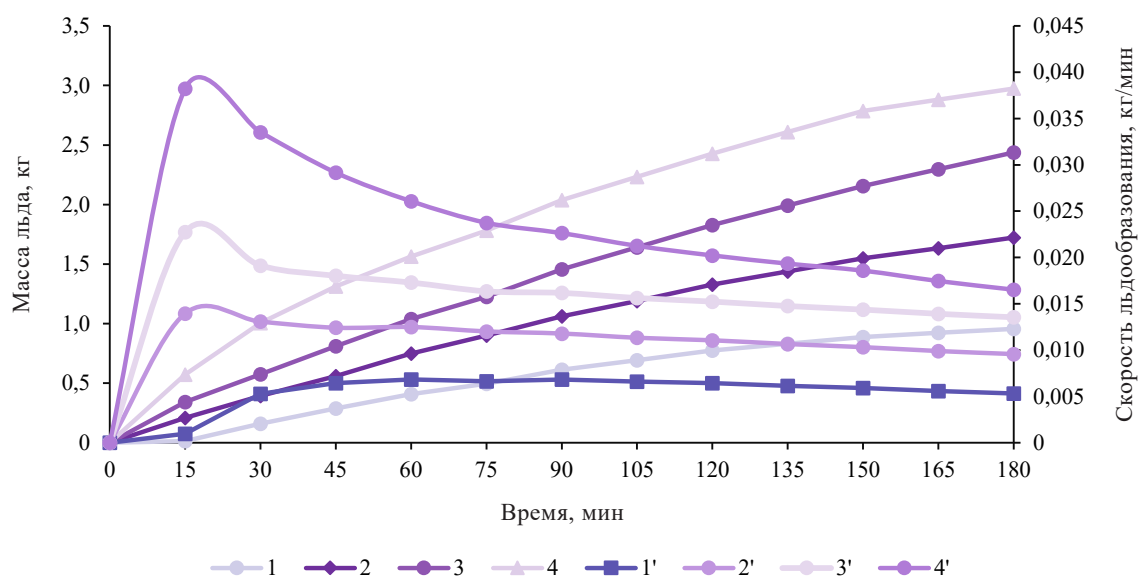


Рисунок 4. Изменение массы льда и скорость льдообразования. Линии (1–4) показывают изменение массы льда, а линии (1'–4') – скорость роста ледяной фракции в зависимости от продолжительности вымораживания и температуры хладоносителя (1, 1' – -2 °С; 2, 2' – -4 °С; 3, 3' – -6 °С; 4, 4' – -8 °С)

Figure 4. Ice mass dynamics (1–4) and ice growth rate (1'–4') depending on freezing time and coolant temperature (1, 1' – -2 °С; 2, 2' – -4 °С; 3, 3' – -6 °С; 4, 4' – -8 °С)

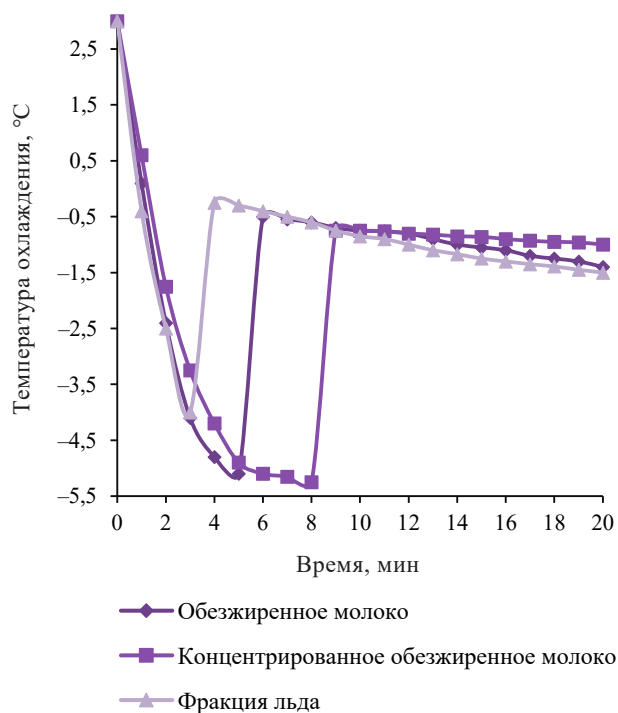


Рисунок 5. Кривые охлаждения

Figure 5. Cooling curves

Начальный участок кривой охлаждения имеет наклонный вид и соответствует охлаждению и переохлаждению исходных веществ от начальной температуры. При понижении температуры в растворах происходит образование центров кристаллизации (зародышей кристаллов) в жидкой фазе. Частота образования центров кристаллизации и их рост, зависящий от выделяющейся теплоты кристаллизации, определяют скорость кристаллизации раствора. Вышеперечисленные факторы влияют на форму образующихся кристаллов льда. Если скорость образования зародышей кристаллов выше скорости их роста, то образуется микрокристаллическая структура, в противном случае происходит образование макрокристаллических структур. В сложной дисперсной системе, которой является обезжиренное молоко, наблюдается периодическое образование фазы льда, при этом выделяется незначительная теплота кристаллизации или возникает переохлаждение. В конце переохлаждения наблюдается резкое увеличение температуры. Второй участок имеет практически линейный характер и соответствует кристаллизации свободной воды. Фазовое превращение воды в лед сопровождается выделением теплоты кристаллизации, и потому температура системы остается практически постоянной и соответствует температуре замерзания продукта. Незначительное понижение температуры на этом участке происходит за счет вымерзания влаги на теплообменной поверхности. На третьем участке происходит дальнейшее охлаждение замороженного продукта.

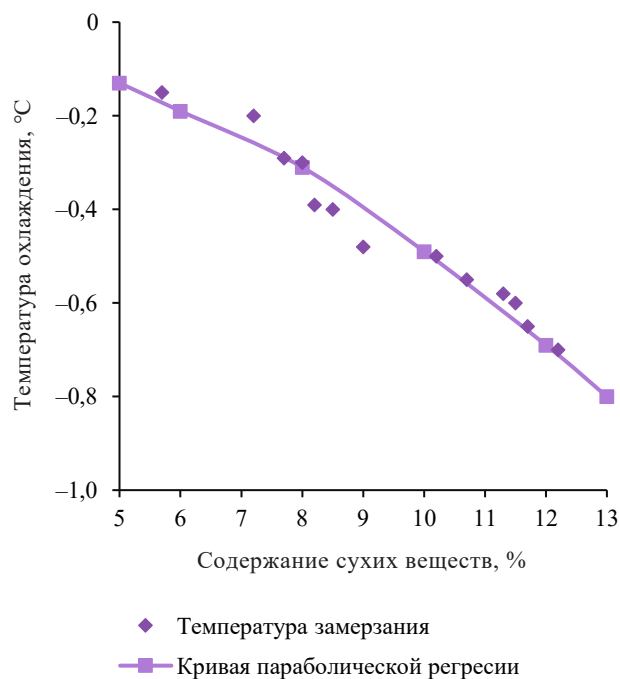


Рисунок 6. Температура замерзания обезжиренного молока

Figure 6. Freezing temperature of skim milk

Температура замерзания обезжиренного молока определяется содержанием сухих веществ. Во время разделительного вымораживания происходит кристаллизация свободной воды, следовательно, концентрация сухих веществ в растворе увеличивается. На рисунке 6 представлена зависимость температуры начала замерзания обезжиренного молока от содержания сухих веществ в жидкой фазе.

В процессе криоконцентрирования происходит образование преимущественно чистых кристаллов льда, а концентрация остаточного раствора при этом повышается, т. е. содержание сухих веществ увеличивается, что приводит к понижению температуры замерзания молока. При этом зависимость температуры замерзания обезжиренного молока от содержания сухих веществ носит нелинейный характер (рис. 6).

Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить уравнение параболической регрессии, достаточно хорошо описывающее изменение температуры замерзания обезжиренного молока от содержания в нем сухих веществ:

$$t_{\text{кр}} = 0,005337 - 0,0052 \times \omega - 0,00438 \times \omega^2 \quad (1)$$

где $t_{\text{кр}}$ – температура замерзания раствора, °C; ω – содержание сухих веществ в молоке, %.

Температура начала замерзания обезжиренного молока, измеренная с помощью лабораторного стенда, схема которого представлена на рисунке 1, составила

$-0,50 \pm 0,05$ °С. Наибольший вклад (около 80 %) в температуру замерзания молока вносит лактоза и растворимые макроэлементы, оставшиеся 20 % приходятся на небелковые соединения, органические кислоты, карбамид. Снижение температуры замерзания молока ($\Delta t_{кр}$, °С) за счет присутствия в нем лактозы можно рассчитать, используя известное выражение для определения криоскопической температуры растворов неэлектролитов:

$$\Delta t_{кр} = 1,853 \times \frac{47 \times 1000}{342 \times 913} = 0,279 \quad (2)$$

где 1,853 °С кг/моль – криоскопическая постоянная для воды; 47 г – масса лактозы в 1 кг молока; 342 °С кг/моль – молярная масса лактозы; 913 г – содержание воды в 1 кг молока (табл. 1).

Понижение температуры замерзания обезжиренного молока за счет присутствия остальных растворимых веществ составит $0,5 - 0,279 = 0,221$ °С.

Важным этапом исследований являлось определение оптимальной температуры для осуществления процесса низкотемпературного концентрирования обезжиренного молока. С этой целью в процессе вымораживания каждый час определяли содержание сухих веществ в концентратах. Изменение содержания сухих веществ в концентратах обезжиренного молока при заданных различных температурах хладоносителя представлено на рисунке 7.

Полученные результаты позволили сделать вывод о преимущественном влиянии температуры хладоносителя на содержание сухих веществ в концентрируемом обезжиренном молоке. При всех температурных режимах отмечается увеличение содержания сухих веществ с увеличением продолжительности криоконцентрирования и снижением температуры хладоносителя. При снижении температуры хладоносителя от -2 °С

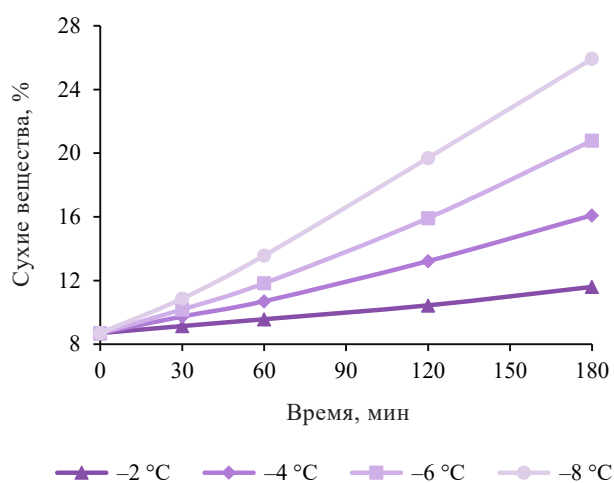


Рисунок 7. Содержание сухих веществ в концентрате обезжиренного молока

Figure 7. Solids in concentrated skim milk

до -8 °С через 3 ч криоконцентрирования наблюдали увеличение содержания сухих веществ в 2,2 раза.

Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить уравнение регрессии для расчета массовой доли сухих веществ в концентрированном обезжиренном молоке в зависимости от температуры и продолжительности вымораживания:

$$\omega = 9,078 + 0,07517 \times t - 1,538 \times \tau - 0,8099 \times \tau \times t - 8,503 \times 10^{-4} \times t^2 + 0,2679 \times \tau^2 \quad (3)$$

где ω – содержание сухих веществ в концентрированном обезжиренном молоке, %; t – температура хладоносителя от -8 до -2 °С, τ – время от начала кристаллизации, ч.

Используя зависимости, представленные на рисунке 7, рассчитали скорость изменения концентрации сухих веществ в полученном концентрированном обезжиренном молоке по формуле:

$$v_i = \frac{\omega_i - \omega_{i-1}}{\Delta t} \quad (4)$$

где v_i – скорость изменения массовой доли сухих веществ в i -й момент времени, %/час; ω_i – массовая доля сухих веществ полученного концентрата в i -й момент времени, %, Δt – продолжительность криоконцентрирования, ч.

Результаты расчетов скорости роста содержания сухих веществ, выполненных по формуле, приведены на рисунке 8. При всех температурных режимах полученные зависимости имеют линейный вид и параллельны друг другу, тангенс угла наклона к оси ординат равен 0,5358. Это подтверждает преимущественное влияние температуры хладоносителя на изменение содержания сухих веществ в процессе концентрирования обезжиренного молока.

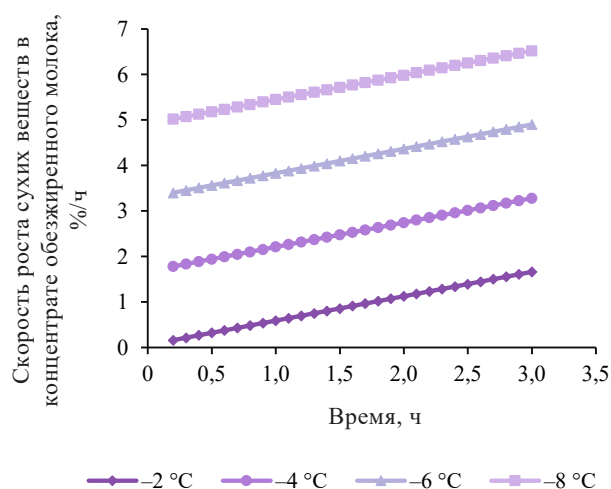


Рисунок 8. Скорость роста содержания сухих веществ

Figure 8. Solids increase rate

Таблица 2. Массовая доля сухих веществ в вымороженной фракции (n = 3), %

Table 2. Mass fraction of solids in ice (n = 3), %

Продолжительность криоконцентрирования, ч	Температура хладоносителя, °C			
	–2	–4	–6	–8
1	0,33 ± 0,02	0,59 ± 0,02	0,86 ± 0,02	1,28 ± 0,02
2	0,59 ± 0,02	1,18 ± 0,02	2,02 ± 0,02	3,00 ± 0,02
3	0,65 ± 0,02	1,64 ± 0,02	3,17 ± 0,02	5,05 ± 0,02

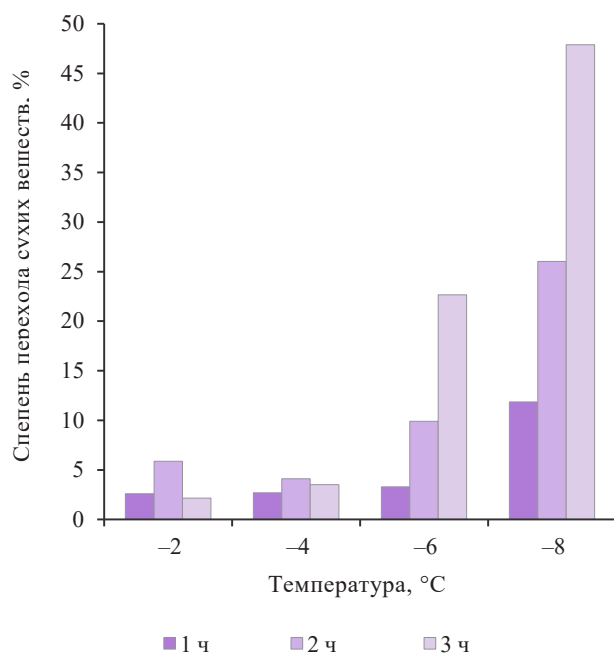


Рисунок 9. Степень перехода сухих веществ во фракцию льда

Figure 9. Transition of solids into ice

Снижение температуры хладоносителя приводит к увеличению скорости криоконцентрирования обезжиренного молока, а также влияет на скорость образования кристаллов льда, их размер и форму. В тех случаях, когда скорость образования и роста кристаллов льда достаточно велика, возможен захват составных частей молока в процессе кристаллообразования. Исследования по криоконцентрированию молочной сыворотки на охлаждаемой поверхности, проведенные в работе J. Sanchez и др., показали, что во фракцию льда в большей степени переходят жир и лактоза [19]. В связи с этим было исследовано влияние температуры хладоносителя на изменение содержания сухих веществ в вымороженной фракции льда. Результаты определений приведены в таблице 2.

Наименьшие потери сухих веществ при концентрировании обезжиренного молока вымораживанием отмечены для температуры –2 °C, наибольшие при –8 °C. Однако при температуре –2 °C содержание сухих веществ в концентрате обезжиренного молока через

3 ч составило не более 12,0 % (рис. 7). Снижение температуры криоконцентрирования до –8 °C позволяет получить продукт содержащий 26,0 % сухих веществ. Поэтому важной характеристикой процесса низкотемпературного концентрирования будет не только содержание сухих веществ в конечном продукте, но и степень перехода сухих веществ в фазу льда. Под степенью перехода понимается доля сухих веществ, перешедших в фазу льда при криоконцентрировании относительно их содержания в исходном молоке. Зависимость степени перехода сухих веществ обезжиренного молока в фазу льда от температуры хладоносителя и продолжительности криоконцентрирования представлена на рисунке 9.

Данные рисунка свидетельствуют о том, что степень перехода сухих веществ в фазу льда зависит от температуры хладоносителя и продолжительности вымораживания. В процессе криоконцентрирования степень перехода сухих веществ в фазу льда значительно увеличивается при температурах –6 и –8 °C. Минимальные потери сухих веществ при криоконцентрировании обезжиренного молока в течение 3 ч отмечены для температуры –2 °C, содержание сухих веществ в концентрированном молоке при этой температуре было также минимальным и составило менее 12,0 % (рис. 7). Оптимальная температура разделительного вымораживания составила –4 °C, при этой температуре степень перехода сухих веществ в фазу льда мало зависит от продолжительности криоконцентрирования и в среднем составляет 3,4 %. Как видно из рисунка 7, криоконцентрирование обезжиренного молока при этой температуре в течение 3 ч позволяет получить конечный продукт с содержанием сухого вещества – 16,0 %.

Выводы

Проведенные исследования подтверждают, что интенсивность процесса криоконцентрирования при разделительном вымораживании обезжиренного молока определяется рабочими температурами процесса – температурой хладоносителя, воспринимающего теплоту от объекта низкотемпературной обработки, при его разделительном вымораживании, а также содержанием сухих веществ в обезжиренном молоке. Снижение температуры хладоносителя с –2 до –8 °C приводит к значительной интенсификации кристаллизации водной фракции. Содержание сухих веществ в концен-

трате возрастает в 2,2 раза. Существенно возрастает количество сухих веществ, переходящих в кристаллизат. Минимальные потери сухих веществ в процессе криоконцентрирования обезжиренного молока были обнаружены при температуре хладоносителя -4°C . Степень перехода сухих веществ молока во фракцию льда в среднем составила 3,4 %. Согласно проведенным исследованиям, температура -4°C будет оптимальной для концентрирования обезжиренного молока методом разделительного вымораживания в кристаллизаторах емкостного типа.

Важнейшими исходными данными при проектировании процессов криоконцентрирования являются криоскопические температуры объектов криоконцентрирования. В результате выполнения работы получили уравнения, позволяющие аналитически рассчитать температуру начала замерзания обезжиренного молока в зависимости от содержания сухих веществ и массовую долю сухих веществ в растворе

в зависимости от температуры и продолжительности разделительного вымораживания.

Критерии авторства

Авторы в равной степени участвовали в написании статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All authors have contributed equally to the study and are equally responsible for the information published in this article.

Conflict of interest

The authors declared no conflict of interests regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Ternovykh KS, Kitaev YuA, Uzhik VF, Kitaeva OV. Structural changes in the production and consumption of milk and dairy products in Russia. *Vestnik of Voronezh State Agrarian University*. 2023;16(3):198–207. (In Russ.). https://doi.org/10.53914/issn2071-2243_2023_3_198; <https://elibrary.ru/MBFHVP>
2. Beketov SV, Kaledin AP, Senator SA, Upelnik VP, Kuznetsov SB, Stolpovsky YuA. Zeboid cow milk: physicochemical quality indicators. *Foods and Raw Materials*. 2022;10(1):171–175. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-20221-171-175>; <https://elibrary.ru/GNPHLD>
3. Yankovskaya VS, Dunchenko NI, Kuptsova SV, Manitskaya LN, Fedotovskaya MP. Factors affecting the safety and quality of raw milk for the production of sterilized drinking milk. *Dairy Industry*. (In Russ.). 2021;(9):57–59. <https://doi.org/10.31515/1019-8946-2021-09-57-59>; <https://elibrary.ru/ABSIYF>
4. Alkadour MI, Pryanichnikova NS, Yurova EA, Petrov AN. Effect of Thermal Treatment and Pasteurization on Milk Powder Quality. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2024;54(2):275–284. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2506>; <https://elibrary.ru/ZMQCHA>
5. Tsivilev AS, Minukhin LA. The concentration of milk in the multiple-effect evaporation plants. *Youth and Science*. 2021;(5):33. (In Russ.). [Цивилев А. С., Минухин Л. А. Концентрирование молока в многокорпусных выпарных установках // Молодежь и наука. 2021; № 3. Номер статьи 33.]. <https://elibrary.ru/PIFAOD>
6. Bagaev AA, Bobrovskiy SO. Electrotechnological Heat Treatment of Milk: Energy and Exergy Efficiency. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023;53(2):272–280. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-2-2428>; <https://elibrary.ru/SBXYHE>
7. Neverov EN, Korotkiy IA, Bakin IA, Borodulin DM, Korotkaya EV, Gorelkina AK, *et al.* Power supply, technological machinery, and agro-industrial equipment. *Kemerovo: Kemerovo State University*; 2022. 168 p. (In Russ.). [Энергоснабжение, технологические машины и оборудование агропромышленного комплекса / Е. Н. Неверов [и др.]. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2022. 168 с.]. <https://elibrary.ru/AGVWZD>
8. Ostroumov LA, Korotkaya EV, Maltseva OM. Effects of cryoconcentrating on the level of the skim milk total solids. *Dairy Industry*. 2018;(8):60–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.31515/1019-8946-2018-8-60-61>; <https://elibrary.ru/UVDFWI>
9. Vodyakov VN, Kuvshinova OA, Repin AD. Study of the milk concentration process using ultrafiltration. *Machinery and Equipment for Rural Area*. 2020;(5):27–31. (In Russ.). <https://doi.org/10.33267/2072-9642-2020-5-27-31>; <https://elibrary.ru/MDACKE>
10. Balde A, Aider M. Effect of cryoconcentration, reverse osmosis and vacuum evaporation as concentration step of skim milk prior to drying on the powder properties. *Powder Technology*. 2017;319:463–471. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.016>
11. Balde A, Aider M. Impact of sterilization and storage on the properties of concentrated skim milk by cryoconcentration in comparison with vacuum evaporation and reverse osmosis concentration. *Food Process Engineering*. 2019;42(5):e13130. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13130>

12. Zielinski AAF, Zardo DM, Alberti A, Bortolini DG, Benvenuti L, Demiate IM. Effect of cryoconcentration process on phenolic compounds and antioxidant activity in apple juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2019; 99(6):2786–2792. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9486>
13. Korotkiy I, Korotkay E, Neverov E. Prospects for using the method of separation freezing for whey processing. *Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019;395:012070. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/395/1/012070>; <https://elibrary.ru/HVBQQR>
14. Korotkiy I, Neverov E, Gorelkina A, Korotkaya E, Zadesenets A. The dehydrator parameters for convective drying of food products. *BIO Web of Conferences*. 2023;64:01023. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20236401023>
15. Petzold G, Orellana P, Moreno J, Cuevas C. Process Parameters of Vacuum-assisted Freeze Concentration. *Chemical Engineering Transactions*. 2017;57:1789–1794. <https://doi.org/10.3303/CET1757299>
16. Zhang B, Feng X. Assessment of pervaporative concentration of dairy solutions vs ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*. 2022;292:120990. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120990>
17. Arriaga-Lorenzo P, de Jesús Maldonado-Simán E, Ramírez-Valverde R, Martínez-Hernández PA, Tirado-González DN, Saavedra-Jiménez LA. Cold chain relevance in the food safety of perishable products. *Foods and Raw Materials*. 2023;11(1):116–128. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2023-1-559>; <https://elibrary.ru/JKSWOT>
18. Alinovi M, Mucchetti G, Wiking L, Corredig M. Freezing as a solution to preserve the quality of dairy products: the case of milk, curds and cheese. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2020;61(20):3340–3360. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1798348>
19. Sánchez J, Hernández E, Auleda JM, Raventós M. Review: Freeze Concentration Technology Applied to Dairy Products. *Food Science and Technology International*. 2011;17(1):5–13. <https://doi.org/10.1177/1082013210382479>
20. Amran NA, Samsuri S, Jusoh M. Effect of Freezing Time and Shaking Speed on the Performance of Progressive Freeze Concentration via Vertical Finned Crystallizer. 2018;15(2):5356–5366. <https://doi.org/10.15282/ijame.15.2.2018.15.0412>
21. Hauptmann A, Podgoršek K, Kuzman D, Srčič S, Hoelzl G, Loerting T. Impact of Buffer, Protein Concentration and Sucrose Addition on the Aggregation and Particle Formation during Freezing and Thawing. *Pharmaceutical Research*. 2018;35:101. <https://doi.org/10.1007/s11095-018-2378-5>
22. Orellana-Palma P, González Y, Petzold G. Improvement of Centrifugal Cryoconcentration by Ice Recovery Applied to Orange Juice. *Chemical Engineering and Technology*. 2019;42(4):925–931. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800639>
23. Orellana-Palma P, Petzold G, Guerra-Valle M, Astudillo-Lagos M. Impact of block cryoconcentration on polyphenol retention in blueberry juice. *Food Bioscience*. 2017;20:149–158. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2017.10.006>
24. Orellana-Palma P, Takhar PS, Petzold G. Increasing the separation of block cryoconcentration through a novel centrifugal filter-based method Separation. *Science and Technology*. 2019;54(5):786–794. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1512615>
25. Murillo D, Hernandez E, Raventos M, Prudencio ES, Canella MHM. Progressive freeze concentration of saccharose solutions through magnetic agitation. *Afinidad*. 2020;590:85–91.
26. Orellana-Palma P, Tobar-Bolaños G, Casas-Forero N, Zúñiga RN, Petzold G. Quality Attributes of Cryoconcentrated Calafate (*Berberis microphylla*) Juice during Refrigerated Storage. *Foods*. 2020;9(9):1314. <https://doi.org/10.3390/foods9091314>
27. Orellana-Palma P, Lazo-Mercado V, Gianelli MP, Hernández E, Zúñiga RN, Petzold G. Influence of Cryoconcentration on Quality Attributes of Apple Juice (*Malus Domestica* cv. *Red Fuji*). *Applied Sciences*. 2020;10(3):959. <https://doi.org/10.3390/app10030959>
28. Petzold G, Orellana P, Moreno J, Valeria P. Physicochemical Properties of Cryoconcentrated Orange Juice. *Chemical Engineering Transactions*. 2019;75:37–42. <https://doi.org/10.3303/CET1975007>
29. Korotkiy IA, Neverov EN, Rasshchepkin AN, Fedorov DE, Korotkaya EV. The low-temperature technology of processing the blood of slaughtered animals. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2020;15(21):2414–2423. <https://elibrary.ru/YVOJWB>
30. Ovsyannikov VYu, Klyuchnikov AI, Lobacheva NN, Berestovoy AA. Concentration of cattle blood by moisture freezing. *Conference Series: Earth And Environmental Science*; 2019; Krasnoyarsk. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations; 2019:42021. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/315/4/042021>; <https://elibrary.ru/GFRJLL>
31. Bastías-Montes JM, Martín V-S, Muñoz-Fariña O, Petzold-Maldonado G, Quevedo-León R, Wang H, et al. Cryoconcentration procedure for aqueous extracts of maqui fruits prepared by centrifugation and filtration from fruits harvested in different years from the same localities. *Journal of Berry Research*. 2019;9(3):377–394. <https://doi.org/10.3233/JBR-180368>
32. Zambrano A, Ruiz Y, Hernández E, Raventós M, Moreno FL. Freeze desalination by the integration of falling film and block freeze-concentration techniques. *Desalination*. 2018;436:56–62. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.015>
33. Kolhe P, Goswam S. Bulk Protein Solution: Freeze–Thaw Process, Storage and Shipping Considerations. In: Warne NW, Mahler H-C, editors. *Challenges in Protein Product Development*. Cham: Springer; 2018. pp. 313–336. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90603-4_15

34. Bredun MA, Prestes AA, Panceri CP, Prudêncio ES, Burin VM. Bioactive compounds recovery by freeze concentration process from winemaking by-product. *Food Research International*. 2023;173:113220. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113220>
35. Korotkiy IA, Korotkaya EV, Neverov EN, Fedorov DE, Gushchin AA. The parameters selection for separating freezing-out for extracting the components from curd whey. *Conference Series: Earth and Environmental Science*; 2021; International Conference on Production and Processing of Agricultural Raw Materials Technology of Fats and Oils; 2021;640:042016. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/640/4/042016>; <https://elibrary.ru/BANNPK>
36. Lamkaddam IU, Vega E, Colón J, Ponsá S, LlenasL, Mora M. Progressive freeze concentration of cheese whey for protein and lactose recovery. *International Dairy Journal*. 2023;139:105572. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2022.105572>
37. Korotkiy IA, Gunko PA, Maltseva OM, Uchajkin AV. Device for liquid food products concentration. Russia patent RU 2509514C1. 2014. [Устройство для концентрирования жидких пищевых продуктов: пат. 2509514C1 Рос. Федерация. № 2012146711/13 / Короткий И. А., Гунько П. А., Мальцева О. М., Учайкин А. В.; заявл. 01.11.2012; опубл. 20.03.2014. 5 с. Бюл. № 8.].
38. Korotkiy IA, Korotkaya EV, Neverov EN, Plotnikov IB, Efremov DA. Separatory freezing and cryoconcentration of milk and whey. 2021; Veliky Novgorod. *Veliky Novgorod: Innovative Technologies in Agroindustrial, Forestry and Chemical Complexes and Environmental Management*; 2021. 012052. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/852/1/012052>; <https://elibrary.ru/GTZKJF>