

УДК 664.22

[https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-1\(55\)-61-66](https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-1(55)-61-66)

Поступила в редакцию 09.01.2022

Received 09.01.2022

**А. А. Шепшелев, А. В. Куликов, Н. Н. Петюшев, А. А. Литвинчук,
А. С. Данилюк, Д. А. Зайченко**

*РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»,
г. Минск, Республика Беларусь*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРАХМАЛОПАТОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Аннотация. В статье описана актуальность использования мембранных процессов в крахмалопаточной отрасли Республики Беларусь, а также рекомендованы определенные мембранные методы для использования на различных стадиях производства. Установлено, что одним из важнейших вопросов отрасли на сегодняшний день является повышение качественных показателей производимой РУПП «Экзон-Глюкоза» патоки крахмальной кукурузной. Описаны результаты исследований процесса электродиализной очистки паточных сиропов и патоки, на основании которой повышается степень их деминерализации, а также улучшается цвет.

Ключевые слова: мембраны, процесс, очистка, электродиализ, крахмал, патока, сироп, производство.

**A. A. Shepshelev, A. V. Kulikou, N. N. Petyushev, A. A. Litvinchuk,
A. S. Danilyuk, D. A. Zaichenko**

*RUE "Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Food",
Minsk, Republic of Belarus*

APPLICATION OF MEMBRANE PROCESSES IN STARCH PRODUCTION

Abstract. The article describes the relevance of the use of membrane processes in the starch branch of the Republic of Belarus, and also recommends certain membrane methods for use at various stages of production. It has been established that one of the most important issues in the industry today is to improve the quality indicators of starch corn syrup produced by RUPE «Exon-Glucose». The results of studies of the process of electro dialysis purification of syrups and molasses are described, on the basis of which the degree of their demineralization increases, and also the color is improved.

Key words: membranes, process, purification, electro dialysis, starch, molasses, syrup, production.

Введение. Республика Беларусь в основном специализируется на производстве нативного картофельного и кукурузного крахмалов, занимается также получением модифицированных крахмалов и сахаристых крахмалопродуктов из кукурузного крахмала.

Со стороны предприятий пищевой промышленности наблюдается повышенный спрос на патоку крахмальную, которую производят на РУПП «Экзон-Глюкоза», однако по органолептическим показателям выпускаемая патока имеет ярко желтый, золотисто-коричневый цвет, что свидетельствует о наличии в ней нежелательных примесей, красящих веществ, азотистых соединений (фрагменты белка) и золы, что ограничивает ее использование и снижает объемы выпуска патоки на предприятии, приводит к необходимости импорта крахмальной патоки соответствующей требованиям стандарта к ее качеству (по цвету).

Для очистки паточных сиропов на предприятиях в основном используется фильтрационная очистка от взвешенных частиц с помощью активного угля и ионообменные смолы. Однако их использование имеет следующие недостатки, что влечет для предприятия дополнительные издержки:

- ♦ высокий расход активированного угля, намывных слоев барабана вакуум-фильтра и ионообменных смол в совокупности с постоянной их регенерацией;
- ♦ образование агрессивных сточных вод в результате утилизации отработанных реагентов [1].

Помимо изложенного существует ряд нерешенных вопросов в технологии производства картофельного крахмала, в том числе промежуточных и побочных продуктов его переработки: очистка крахмального молочка от остатков неизвлеченной в процессе производства мелкой мезги, что влияет на качество и сортность сухого крахмала; сложность извлечения белка из клеточного сока кар-

тофеля, которая обусловлена его нахождением в растворимом состоянии; удаление загрязняющих компонентов в жидких отходах производства, которые зачастую превышают уровень ПДК.

В последнее время внимание ученых все более привлекают мембранные методы в технологиях пищевых производств, которые обладают рядом преимуществ перед известными методами. Их отличает конструктивная компактность аппаратного оформления, экономичность (малая материало- и энергоёмкость), высокая эффективность, простота варьирования масштабов производства, так как мембранные установки выполняются в виде набора аналогичных по конструкции разделительных модулей. Помимо этого, по сравнению с традиционными процессами применение мембранных методов производится без фазовых превращений и при минимальном температурном воздействии (обычно при температуре окружающей среды), что положительно сказывается на качестве готовой продукции.

Проведенные исследования показали, что среди мембранных методов разделения (стужения, концентрирования, очистки) жидких пищевых сред наибольшее распространение в мировой технике и лабораторной практике получили баромембранные методы (микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, нанофильтрация) и электродиализ, которые классифицируют по движущей силе процесса, т.к. перенос веществ через мембраны происходит под действием разности концентраций, электрических потенциалов по обе стороны мембраны или давлений.

В Республике Беларусь мембранные методы для выделения, концентрирования, деминерализации, очистки и т.п. при получении кукурузного и картофельного крахмалов, а также промежуточных и побочных продуктов их переработки не используются, а также недостаточно изучены.

Так, на основании проведенных нами аналитических исследований литературных источников [2–11] рекомендованы к возможному использованию следующие баро- и электромебранные методы в технологиях крахмалопаточного производства Республики Беларусь.

Таблица 1. Рекомендуемые мембранные методы при производстве картофельного крахмала
Table 1. Recommended membrane methods for potato starch production

Наименование операции	Размер частиц	Планируемый метод
Концентрирование крахмального молочка	3-100 мкм	Микрофильтрация (размер пор ячейки до 1 мкм)
Извлечение мелкой мезги	1-100 мкм	Микро (размер пор ячейки до 1 мкм)
Выделение и очистка белка	1-100 нм	Нанофильтрация (размер пор ячейки до 0,001 мкм), электродиализ
Очистка сточных вод	неизвлеченный крахмал 3-100 мкм	Микрофильтрация (размер пор ячейки до 1 мкм)
	белковые компоненты 1-100 нм	Нанофильтрация (размер пор ячейки до 0,001 мкм)
	соли, нитраты 0,1-1 нм	Обратный осмос (размер пор ячейки (0,001-0,0001 мкм) или электродиализ

Таблица 2. Рекомендуемые мембранные методы при получении кукурузного крахмала и продуктов его производства

Table 2. Recommended membrane methods for obtaining corn starch and its products

Наименование операции	Размер частиц	Планируемый метод
Выделение белковых компонентов (глутена)	1-100 нм	Нанофильтрация (размер пор ячейки до 0,001 мкм)
Концентрирование крахмального молочка	5-25 мкм	Микрофильтрация (размер пор ячейки до 1 мкм)
Стужение экстракта, содержащего белковые компоненты	1-100 нм	Нанофильтрация (размер пор ячейки до 0,001 мкм)
Очистка паточных сиропов	>100 нм	Ультрафильтрация (размер пор ячейки 0,01- 0,1 мкм)
	0,1-1 нм	Электродиализ

Проведенные ранее исследования показали, что одним из важных вопросов для предприятий кондитерской и др. отраслей является повышение качественных показателей патоки крахмальной

РУПП «Экзон-Глюкоза», в значительной степени зависящие от эффективности очистки от нежелательных примесей паточных сиропов из которых она получается [12].

В настоящее время для деминерализации и обесцвечивания технологических растворов в пищевой промышленности перспективным методом является использование технологии электродиализа без добавления дополнительных химических реагентов [13, 14]. Она позволяет удалять заряженные частицы из растворов при помощи полупроницаемых ионообменных мембран под действием электрического поля, создаваемого прилагаемым напряжением.

На основании изложенного целью дальнейшей работы являлось изучение возможности применения технологии электродиализа для деминерализации и обесцвечивания патоки и паточных сиропов для повышения качественных показателей получаемой патоки крахмальной.

Материалы и методы исследований. Объектами исследований являлись следующие продукты, предоставленные РУПП «Экзон-Глюкоза»: паточный сироп до фильтрации, паточный сироп после фильтрации, патока.

Процесс деминерализации исследовали на лабораторной электромембранной установке Р EDR-Z с использованием мембран катионного (СМН-РЕS) и анионного (АМН-РЕS) типов, которая предназначена для получения продуктов требуемого качества путём регулирования минерального состава и кислотности до необходимых значений за счёт удаления ионогенных соединений.

Ключевым элементом установки является электродно-мембранный модуль с ионоселективными мембранами; катодом и анодом; патрубками подачи и забора дилуата, электролита, концентрата.

Результаты исследований и их обсуждение. Полимерные ионоселективные мембраны имеют внутри каналы прямой обособленной циркуляции дилуата и концентрата, причём расположены они в модуле поочередно (катионообменная за анионообменной). Циркуляционным насосом посредством шлангов подаётся в модуль электродный раствор, где происходит электролитическая диссоциация в камерах электродов. Под действием создаваемого электрического поля катионообменные и анионообменные мембраны пропускают через себя катионы и анионы. Процесс электродиализа представляет собой движение катионов к катоду, а анионов к аноду под действием постоянного электрического тока в растворе.

На пути движения ионов устанавливаются ионообменные мембраны, катионная и анионная, пропускающие только один вид ионов, и через поры мембран перемещаются только соответствующие ионы электролитов, а сахаристые вещества патоки (глюкоза, фруктоза, сахароза и др.), являясь электронейтральными, остаются в растворе, из которого происходит удаление солей и за счёт этого достигается его очистка. За счёт чередования ионообменных мембран паточный сироп разделяется на дилуат (очищенный раствор) и концентрат.

Далее по показателям изменения электропроводимости рассчитывали степень деминерализации (D , %) по формуле:

$$D = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где P_1 — начальная проводимость дилуата, мСм/см; P_2 — конечная проводимость дилуата, мСм/см.

Рассчитанная по формуле 1 степень деминерализации и исследуемые показатели сырья и продуктов электродиализа представлены в табл. 3.

Таблица 3. Показатели сырья и продуктов электродиализа
Table 3. Indicators of raw materials and products of electrodialysis

Наименование продукции	Исследуемый объект	Исследуемый показатель					Степень деминерализации D , %
		Содержание сухих веществ, %	pH	Проводимость, мСм/См	Оптическая плотность, ед.	Цветность ед. опт. пл.	
Сироп до фильтрации	Сырьё	30,2	4,9	0,25	0,48	300,454	88
	Дилуат	28,97	3,7	0,03	0,25	165,714	
	Δ	-1,23	-1,2	-0,22	-0,23	-134,74	
Сироп после фильтрации	Сырьё	31	3,5	0,27	0,17	103,567	74,07
	Дилуат	29,65	3	0,07	0,206	131,336	
	Δ	-1,35	-0,5	-0,2	+0,036	+27,76	
Патока разбавленная	Сырьё	30,97	6,3	0,49	0,578	353,47	89,79
	Дилуат	29,46	3,3	0,05	0,225	144,786	
	Δ	-1,51	-3	-0,44	-0,353	-208,68	

На рис. 1 представлены зависимости проводимости паточных сиропов и патоки от продолжительности обработки в лабораторной установке.

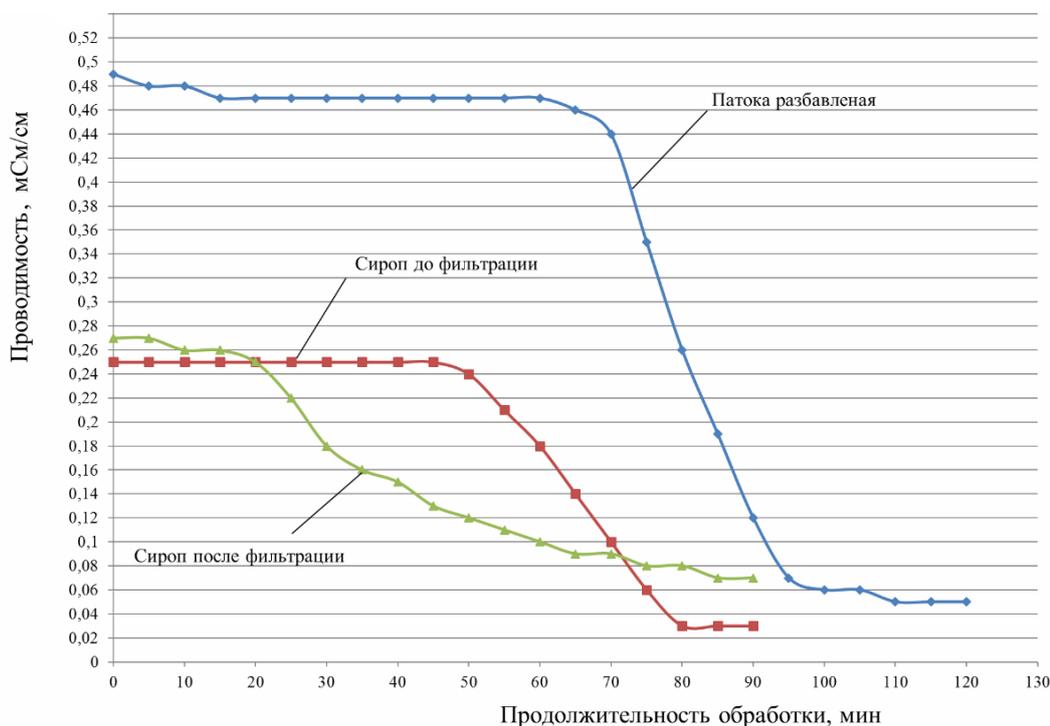


Рис. 1. Зависимость проводимости патоки и паточных сиропов от продолжительности обработки
 Fig. 1. Dependence of the conductivity of molasses and treacle syrups on the duration of treatment

Анализ таблицы 3, а также графических зависимостей, представленных на рисунке 2 показывает, что в процессе обработки снижается проводимость и рН дилуата, что в результате приводит к повышению степени их деминерализации: для паточного сиропа до фильтрации — до 88%, паточного сиропа после фильтрации — до 74%, патоки — до 90%. Однако следует отметить, что согласно ТУ ВУ 290215113.002-2006 показатель рН патоки должен находиться в пределах 4–6, на основании чего продолжительность обработки должна быть не более 82 мин, при этом степень деминерализации составила 51%. Для паточных сиропов продолжительность обработки также должна составлять около 80–85 мин, т.к. выше данных значений показатели проводимости и, соответственно, деминерализации оставались неизменными.

Помимо этого, происходит снижение оптической плотности и, соответственно, цветности у паточного сиропа до фильтрации и патоки (рис. 2а), которые становились светлее. Все это положительно сказывается на качестве готовой продукции. У паточного сиропа после фильтрации наблюдалось повышение цветности на 27% и появлением мутности, которую можно снизить дополнительной фильтрацией, например, баромембранными методами. После осуществления фильтрации в лабораторных условиях при помощи фильтровальной бумаги оптическая плотность отфильтрованного сиропа снижается до 55% — сироп становится светлее (рис. 2г).

Далее были исследованы основные физико-химические показатели, минеральный и кислотный состав отфильтрованного паточного сиропа, концентрата и дилуата. Установлено, что при электродиализной обработке осахаренного и отфильтрованного паточного сиропа происходит снижение содержания минеральных веществ в осветленной фракции (дилуате) на 80–90%, снижение массовой доли аминокислот до 85%, уменьшение содержания органических кислот на 4–28%, снижение содержания общей золы на 43%, уменьшение содержания нитратов более чем на 20%, что положительно влияет на его осветление.

Помимо изложенного, проведение данной обработки позволяет улучшить органолептические и технологические показатели патоки и паточных сиропов без применения химических реагентов, а также может исключить в технологическом процессе производства патоки крахмальной использование вакуум-фильтров с фильтрационными средами, а также аппаратов с ионообменными смолами для деминерализации и обесцвечивания паточных сиропов, снизить степень загрязнения производственных стоков из-за отсутствия необходимости утилизации отработанных реагентов.

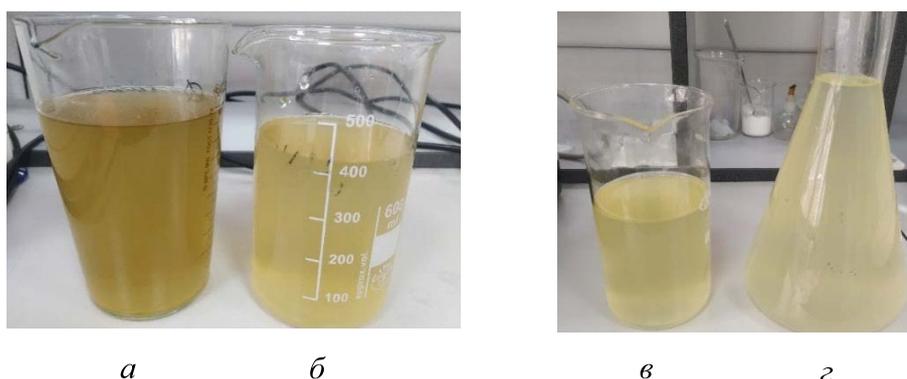


Рис.2. Осветление паточных сиропов:

а) паточный сироп до фильтрации, б) паточный сироп до фильтрации после электродиализной обработки, в) паточный сироп отфильтрованный; г) паточный сироп отфильтрованный после электродиализной обработки

Fig. 2. Clarification of treacle syrups:

a) treacle syrup before filtration, b) treacle syrup before filtration after electro dialysis treatment, c) filtered treacle syrup; d) filtered treacle syrup after electro dialysis treatment

В дальнейшем планируется проведение работ по установлению эффективности влияния различных типов баромембранной обработки технологических сред крахмалопаточного производства, для чего проведены предварительные исследования, позволяющие теоретически и экспериментально определять основные характеристики процессов баромембранного разделения.

Список использованных источников

1. Бугаенко, И. Ф. Принципы эффективного сахарного производства / И.Ф. Бугаенко. — М.: ООО «Инмашпроект», 2003. — 285 с.
2. Изучение параметров, влияющих на коагуляцию белка картофельного сока [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-parametrov-vliyauschih-na-koagulyatsiyu-belka-kartofelnogo-soka/viewer>. — Дата доступа: 21.06.2021 г.
3. Методы электромембранного разделения растворов [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://www.tstu.ru/book/elib/pdf/2007/k_Lazarev1.pdf — Дата доступа: 21.06.2021.
4. Оптимизация процесса фильтрации картофельного сока с применением керамических мембран [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-protsesssa-filtratsii-kartofelnogo-soka-s-primeneniem-keramicheskikh-membran> — Дата доступа: 21.06.2021.
5. Применение метода электродиализа для разделения амилозы и амилопектина картофельного крахмала [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-metoda-elektrodializa-dlya-razdeleniya-amilozy-i-amilopektina-kartofelnogo-krahmala> — Дата доступа: 21.06.2021.
6. Ягофаров, Д. Ш. Применение метода электродиализа для разделения амилозы и амилопектина картофельного крахмала / Д.Ш. Ягофаров, А.Ш. Закирова // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — № 4. — С. 209–214.
7. Хачатрян, Л. Р. Исследование технологических режимов работы мембранного аппарата при концентрировании крахмального молока / Л.Р. Хачатрян, Р.В. Котляров, Б.А. Лобасенко // Техника и технология пищевых производств — 2015. — № 3. — Т. 36. — С. 92–96.
8. Experiences with a Reverse Osmosis Pilot Plant for the Concentration of Potato Fruit Water in the Potato Starch Industry [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/star.19970490906> — Дата доступа: 21.06.2021.
9. Cancino, B. Corn starch waste treatment with membrane technologies: pilot test/ Cancino B., Rossier F., Orellana C. // Desalination — 2006 — V. 200, №1–3. — P. 750–751.
10. Ruffer, H. Experiences with reverse osmosis plant for the concentration of potato fruit water in the potato starch industry / Ruffer H., Kremser U., Seecamp M. // Starch Starke, 1997. — P.49.
11. Harmen, J. Zwijneberg. Native protein recovery from potato fruit juice by ultrafiltration / Harmen J. Zwijneberg., Antoine J.V. Kempeman // Desalination. — 2002. — №144. — P. 331–334.
12. Обесцвечивание фильтрованных сиропов при производстве патоки [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://mppnik.ru/publ/986-obescvchivanie-filtrovannyh-siroпов-pri-proizvodstve-patoki.html> — Дата доступа: 02.09.2021.

13. *Дымар, О. В.* Изучение взаимосвязи скорости деминерализации кислой сыворотки от изменения напряжения процесса. / О.В. Дымар, М.Р. Яковлева, А. Меркель // Пищевая промышленность: наука и технологии. — 2019. — № 3. — С. 74–79.
14. *Никулина, О. К.* Коррекция минерального состава полупродуктов сахарного производства / О.К. Никулина, М.Р. Яковлева, О.В. Колоскова, О.В. Дымар // Пищевая промышленность: наука и технологии. — 2020. — № 2. — С. 27–35.

Информация об авторах

Шепшелев Александр Анатольевич — кандидат технических наук, заместитель генерального директора по научной работе РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: info@belproduct.com

Куликов Алексей Валентинович — кандидат технических наук, руководитель сектора новых технологий и техники РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: ont_i_t@mail.ru

Петюшков Николай Николаевич — кандидат технических наук, начальник отдела технологий продукции из корнеклубнеплодов и новой техники РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: info@belproduct.com

Литвинчук Александр Аркадьевич — кандидат технических наук, старший научный сотрудник сектора новых технологий и техники РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: newteh@belproduct.com

Данилюк Александр Сергеевич — научный сотрудник сектора новых технологий и техники РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: newteh@belproduct.com

Зайченко Дмитрий Александрович — кандидат технических наук, заместитель генерального директора по инновационной работе — начальник отдела новых технологий и техники РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: info@belproduct.com

Information about the authors

Shepsheliev Alexander Anatolyevich — PhD (Technical), deputy general director for research of RUE «Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Food» (Kozlova str., 29, 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: info@belproduct.com

Kulikov Aleksey Valentinovich — PhD (Technical), head of the sector of new technologies and equipment of RUE «Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Food» (Kozlova str., 29, 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ont_i_t@mail.ru

Petyushev Nikolay Nikolaevich — PhD (Technical), head of the technology department for root and tuber products and new technology of RUE «Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Food» (Kozlova str., 29, 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: info@belproduct.com

Litvinchuk Alexander Arkadevich — PhD (Technical), senior researcher of the sector of new technologies and equipment of RUE «Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Food» (Kozlova str., 29, 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: newteh@belproduct.com

Danilyuk Aleksandr Sergeevich — researcher of the sector of new technologies and equipment of RUE «Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Food» (Kozlova str., 29, 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: newteh@belproduct.com

Zaichenko Dmitry Alexandrovich — PhD (Technical), deputy general director for innovative work - head of the department of new technologies and equipment of RUE «Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Food» (Kozlova str., 29, 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: info@belproduct.com