УДК 664.1

Поступила в редакцию 24.10.2024 Received 24.10.2024

О. К. Никулина, М. Р. Яковлева, О. В. Колоскова

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

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ САХАРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА В ЦЕЛЯХ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ САХАРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Аннотация. В работе представлены результаты исследований влияния электромембранной обработки на изменение химического состава и технологического качества мелассы, а также установление оптимальных технологических параметров ее электромембранной очистки. Результаты исследований будут положены в разработку нового для сахарной отрасли республики способа получения сахара с использованием метода электродиализа в целях повышения эффективности работы сахарных предприятий Республики Беларусь.

Ключевые слова: производство сахара, электромембранные технологии, электродиализ, эффект очистки, меласса, мелассообразователи.

O. K. Nikulina, M. R. Yakovleva, O. V. Koloskova

RUE "Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus", Minsk, Republic of Belarus

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING SUGAR USING ELECTRODIALYSIS TO INCREASE THE EFFICIENCY OF SUGAR ENTERPRISES

Abstract. The article presents studies of the influence of electromembrane treatment on changes in the chemical composition and technological quality of molasses, as well as the establishment of optimal technological parameters for its electromembrane treatment. The research results will be used to develop a new method for the sugar industry of the republic using the electrodialysis in order to increase the efficiency of sugar enterprises in the Republic of Belarus.

Keywords: sugar production, electromembrane technologies, electrodialysis, purification effect, molasses, molasses formers.

Введение. В свекловичной мелассе, являющейся отходом сахарного производства, остается около 15 % сахара, вводимого в производство со свеклой. Выделение сахара из мелассы непосредственно кристаллизацией на сахарном заводе экономически нецелесообразно, поэтому поиск недорогого и эффективного способа обессахаривания мелассы представляет на сегодняшний день значительный интерес.

Важнейшим свойством кристаллизуемого вещества является его растворимость, показывающая, какое количество вещества находится в единице растворителя в насыщенном растворе. Растворимость сахарозы, при прочих равных условиях, зависит от присутствия в растворе несахаров. Неорганические соединения, особенно соли щелочных металлов калия и натрия, повышают растворимость сахарозы [1-3].

В сахарном производстве катионы щелочных металлов (таких как калий и натрий) являются сильнейшими мелассообразователями. Известно, что одна часть ионов калия и натрия уводит в мелассу пять частей сахарозы [1-5]. Электродиализ же обеспечивает регулирование минерального состава и кислотности обрабатываемых растворов до требуемых значений за счет переноса ионогенных соединений.

Исследования [6-8], проведенные научно-исследовательской лабораторией сахарного производства РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по

продовольствию», показали, что применение электромембранной обработки диффузионного сока различной степени очистки позволяет достичь эффекта очистки 55-69 %. Кроме того, при электромембранной обработке сиропа достигается эффект очистки 30 %, при обработке оттека утфеля II кристаллизации — 40 %, а при обработке мелассы — 30 и более %.

Предполагается, что снижение зольности мелассы за счет применения электромембранных технологий позволит извлечь дополнительное количество сахарозы при помощи классических способов кристаллизации путем установления оптимальных технологических режимов.

Одним из косвенных мелассообразователей является вода. Ее мелассообразовательный коэффициент при 40 °C равен 2,334 [3].

Наличие в мелассе несахаров, влияющих на растворимость сахарозы, требует присутствия в ней определенного количества воды. Общее количество сахарозы, содержащейся в мелассе, распределяется так: 80-90% сахарозы обусловлено присутствием в ней воды и 10-20% — присутствием несахаров [2].

Таким образом, основными причинами мелассообразования являются:

- наличие воды в мелассе,
- повышенная растворимость сахарозы в присутствии несахаров,
- вязкость, затрудняющая центрифугирование утфеля последней кристаллизации и вынуждающая прекратить процесс кристаллизации в нем сахарозы при определенных параметрах.

По мере накопления солей кальция вязкость мелассы возрастает. С увеличением количества калийно-натриевой золы вязкость меласс уменьшается [1-4].

Вязкость мелассы является одной из причин практической недостижимости теоретически возможной степени обессахаривания мелассы. Она является важным технологическим параметром, определяющим технологический режим кристаллизации, уваривания и центрифугирования утфеля, от которого зависит содержание сахарозы в мелассе и, соответственно, ее количество [2].

Целью данной работы является исследование влияния электромембранной обработки на изменение химического состава и технологического качества мелассы, установление оптимальных технологических параметров ее очистки и разработка нового для сахарной отрасли республики способа получения сахара с использованием метода электродиализа.

Материалы и методы исследований. В лабораторных условиях процесс деминерализации исследовали на электромембранной установке P EDR-Z с использованием мембран CMH-PES катионного типа и AMH-PES — анионного.

Лабораторные измерения полученных деминерализованных образцов проводились с помощью компьютеризированной системы комплексного лабораторного анализа и регистрации показателей сырья, промежуточных и конечного продукта сахарного производства Ecosucrolyser в соответствии с Инструкцией [9], определение мелассообразующих веществ и расчет мелассообразующего коэффициента в соответствии с [10—14].

Исследования вязкости деминерализованных меласс проводили на реовискозиметре Reolab QC при скорости вращения $40\ c^{-1}$ (данная скорость была экспериментально определена как не влияющая на вязкость). В прибор заливали исследуемый раствор, после чего он производил нагревание образца до температуры выше $80\ ^{\circ}$ С, а затем в автоматическом режиме охлаждение до $35\ ^{\circ}$ С. Замеры вязкости производились в автоматическом режиме каждые $10\$ секунд.

Результаты исследований и их обсуждение. Для исследования влияния деминерализации электродиализом на процесс кристаллизации сахарозы из мелассы проводили 2 серии опытов. Были подготовлены образцы мелассы с разной степенью деминерализации:

- 15% минимальная рекомендуемая степень деминерализации мелассы (параметр установлен для работы на сырье низкого качества),
- 20-28 % средняя степень деминерализации на OAO «Городейский сахарный комбинат» за производственный сезон,
- 33-45 % рекомендуемая степень деминерализации мелассы при работе на сырье хорошего качества,
 - 50-60 % степень деминерализации достижимая в производственных условиях,
 - 0 % контроль без электромембранной обработки.

Показатели технологического качества образцов 1 серии опытов представлены в табл. 1. В образцах также определяли изменение мелассообразующего коэффициента, для чего исследовали содержание мелассообразующих катионов калия и натрия, на основании чего рассчитывали резерв сахара.

7(28 (Tom 17, № 4 (66) 2024

Показатель	Степень деминерализации мелассы, %					
	0	15,1	24,4	43,0	59,5	
УЭП, мСм/см	14,44	12,26	10,92	8,23	5,85	
pН	6,45	6,54	6,56	5,59	5,15	
CB, %	31,48	30,79	30,45	30,45	29,50	
CX, %	19,34	19,97	20,21	20,86	20,99	
Ч, %	61,44	64,86	66,37	68,51	71,15	
CaO, % / ĸ CB	0,173 / 0,55	0,174 / 0,57	0,170 / 0,56	0,137 / 0,45	0,111 / 0,38	
Зола, % / к СВ	3,08 / 9,80	2,50 / 8,10	2,15 / 7,05	1,56 / 5,12	1,01 / 3,43	
калий, %	6,54	5,46	4,29	3,30	2,33	
натрий, %	1,87	1,82	1,56	1,35	1,14	
мелассообразующий ко- эффициент	2,34	2,27	2,06	1,82	1,61	
резерв сахара, % к массе мелассы	0	3,1	7,7	11,3	14,1	
эффект очистки. %	0	14.8	21,9	27,8	29,1	

Table 1. Технологические и расчетные показатели образцов меласс после деминерализации Table 1. Technological and calculated parameters of molasses samples after demineralization

Из табл. следует, что деминерализация мелассы позволяет повысить чистоту мелассы с 61,44~% до 71,15~% (на 9,7~%), при этом количество сахарозы увеличивается с 19,34~% до 20,99~% (на 1,65~%); количество золы в % к сухим веществам снижается с 9,80 до 3,43 (на 65~%), а солей кальция — с 0,55 до 0,38 (на 31~%) в зависимости от степени деминерализации.

В результате деминерализации мелассы коэффициент мелассообразования снижается с 2,34 до 1,61, а расчетный резерв сахара достигает при этом 14 % к массе мелассы. Расчет количества сахара, которое можно дополнительно получить из деминерализованной мелассы (резерв сахара), основан на изменении содержания калия и натрия в растворе. Удаление других мелассообразующих веществ, а также возможность удаления большего количества воды, может способствовать увеличению фактического резерва сахара. При этом эффект очистки мелассы достигает 29,1 %.

Все образцы подвергались выпариванию на водяной бане при температуре кипения раствора 80-85 °C в течение 15 часов (табл. 2).

По теории М. И. Даишева [3–5], в присутствии несахаров с небольшим объемом частиц (например, катионы) происходит вытеснение свободной воды в насыщенном растворе сахарозы. Эта вода участвует в гидратации дополнительного количества сахарозы, то есть повышает ее растворимость. Удаление катионов электродиализом должно способствовать снижению растворимости сахарозы и возможности ее кристаллизации из раствора.

П	Степень деминерализации мелассы, %					
Показатель	0	15,1	24,4	43,0	59,5	
CB, %	83,32	82,84	79,7	81,16	79,54	
CX, %	49,22	52,10	51,74	54,10	53,34	
Ч, %	59,07	62,89	64,92	66,66	67,06	
количество выпаренной воды, % к	60,3	61,9	61,3	63,07	64,3	
исходному количеству раствора						

Table 2. Технологические показатели образцов меласс после выпаривания Table 2. Technological indicators of molasses samples after evaporation

На основании данных табл. 2 можно сделать вывод, что деминерализация мелассы позволяет выпарить из раствора большее количество воды. Однако происходит снижение чистоты в упаренных растворах по сравнению с деминерализованными (табл. 1), при этом чистота упаренных деминерализованных растворов выше чистоты исходной мелассы.

В концентрированные образцы после охлаждения добавляли по 10 кристаллов сахара одинакового размера ($0.02\,\%$ к массе образца) для затравки. Готовые утфели помещали в холодильник для кристаллизации. После производили замеры образованных кристаллов и анализ глубины истощения межкристального раствора, для чего кристаллы сахара извлекали из образцов и определяли чистоту межкристального раствора.

Массы кристаллов сахара до и после кристаллизации представлены в табл. 3, результаты исследований межкристального раствора — в табл. 4.

Масса кристаллов	Степень деминерализации мелассы, %					
	0	15,1	24,4	43,0	59,5	
до кристаллизации	0,032	0,027	0,026	0,028	0,028	
после кристаллизации	0,036	0,035	0,033	0,029	0,023	
изменение, г	0,003*	0,008	0,007	0,001	-0,001*	
изменение, %	9**	30	26	4**	-4**	

Table 3. Macca кристаллов caxapa Table 3. Mass of sugar crystals

Исходя из данных табл. 3, можно сделать вывод, что наращивание кристаллов происходило только в образцах с деминерализацией 15,1 и 24,4 %.

Table 4. Физико-химические показатели межкристального раствора Table 4. Physico-chemical parameters of the intercrystalline solution

Показатели	Степень деминерализации мелассы, %					
	0	15,1	24,4	43,0	59,5	
CB, %	82,12	82,34	81,64	83,4	83,08	
CX, %	50,72	52,44	53,14	54,52	48,96	
Ч, %	61,76	63,69	65,09	65,37	58,93	

При этом в образце с деминерализацией 59,5 %, несмотря на отсутствие прироста массы затравочных кристаллов, произошла массовая спонтанная кристаллизация сахарозы. Межкристальный раствор отделялся без наличия в нем кристаллов, масса кристаллов в смеси с неотделяемой частью межкристального раствора составила 53,7 % массы образца. Расчетный резерв сахара в данном образце составил 14,1 % к массе мелассы. Вместе с тем, чистота межкристального раствора образца достигла уровня чистоты исходной (недеминерализованной) мелассы (табл. 2). Таким образом, чистота образца за время кристаллизации охлаждением снизилась на 8,13 %.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что расчетная дополнительно получаемая в результате деминерализации мелассы сахароза (за счет удаления мелассообразующих катионов) из образца с деминерализацией 59,5 % выкристаллизовалась полностью. На рис. 1 видно, что кроме образования кристаллов произошло также их частичное наращивание: часть кристаллов имеют довольно крупный размер, но неправильную форму.



Puc. 1. Кристаллы образца мелассы с деминерализацией 59,5 % *Fig. 1.* Crystals of molasses sample with demineralization 59.5%

Tom 17, № 4 (66) 2024

^{*} Расчетная масса на 10 кристаллов

^{**}Учитывая наличие на кристаллах несмываемых остатков межкристального раствора и погрешность взвешивания, изменение оценено как несущественное

В образце с деминерализацией 43,0 % прироста массы внесенных кристаллов также не наблюдалось. Однако наблюдалось массовое образование новых центров кристаллизации (рис. 2), отделить межкристальный раствор от новых кристаллов не представилось возможным. При этом чистота межкристального раствора снизилась на 1,3 %.

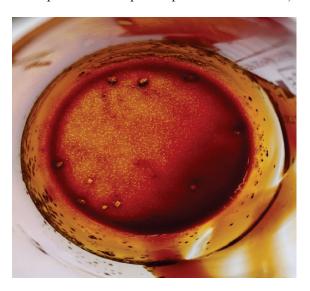


Рис. 2. Меласса со степенью деминерализации 43,0 % после кристаллизации охлаждением Fig. 2. Molasses with a degree of demineralization of 43.0% after crystallization by cooling

На основании указанного, можно сделать вывод, что деминерализация мелассы до 43,0 % позволяет высвободить из нее сахарозу. Центры кристаллизации образуются, но их самопроизвольное наращивание не происходит.

В образце с деминерализацией 24,4 % произошло наращивание внесенных кристаллов. При этом наблюдались единичные новые центры кристаллизации.

В образце с деминерализацией 15,1 % также произошло наращивание внесенных кристаллов, образования новых кристаллов не наблюдалось.

Проведенные исследования второй серии опытов подтвердили, что деминерализация мелассы позволяет выпарить из раствора большее количество воды; также как и в предыдущей серии опытов происходило снижение чистоты в упаренных растворах по сравнению с деминерализованными, при этом чистота упаренных деминерализованных растворов оставалась выше чистоты исходной мелассы.

Для исследования процесса кристаллизации в концентрированные образцы затравку не вносили, так как исследовали возможность спонтанной кристаллизации в образцах. Готовые утфели помещали в холодильник для выпадения кристаллов, затем выдерживали при комнатной температуре для их наращивания.

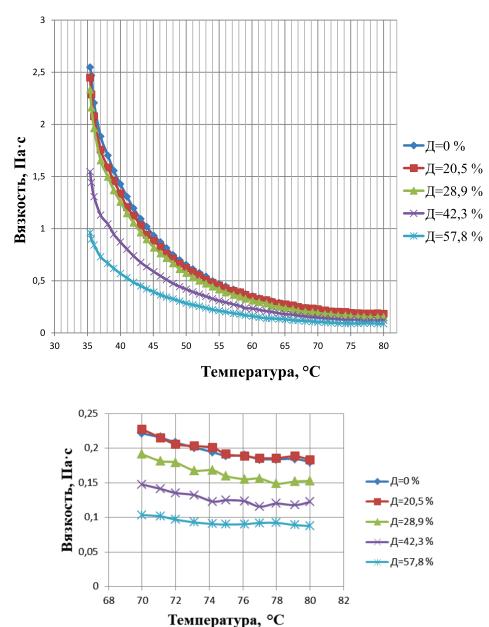
В образце с деминерализацией 57,8 % образовался плотный осадок кристаллов сахара в т.ч. и крупного размера, межкристальный раствор при этом можно было отделить, он был прозрачным без наличия мелких кристаллов («муки»). Осадок промывали водой. Количество отделенного сахара в смеси с неотделяемым межкристальным раствором составило 18,5 г или 21,7 % к массе образца, или 38,5 % к содержащемуся в образце сахару.

В образце с деминерализацией 42,3 % наблюдали массовое кристаллообразование по всему объему раствора. Отделить межкристальный раствор от кристаллов не представлялось возможным из-за равномерного их распределения. Образец по своей консистенции напоминал утфель в середине его варки. Однако удалось отделить осадок, количество отделенного сахара с остатками межкристального раствора составило 9 г или 10,7 % к массе образца (19,0 % сахара образца). Остальной сахар из образца также возможно извлечь при дальнейшем применении стандартных технологических приемов.

В образце с деминерализацией 28,9 % присутствовали мелкие кристаллы в небольшом количестве по объему образца. То есть центры кристаллизации образовались, но массовой спонтанной кристаллизации в растворе не произошло.

В образце с деминерализацией 20,5 % образования кристаллов не наблюдалось.

Так как вязкость мелассы является одной из причин практической недостижимости теоретически возможной степени обессахаривания мелассы, а также является важным технологическим параметром, определяющим технологический режим кристаллизации, уваривания и центрифугирования утфеля, от которого зависит содержание сахарозы в мелассе и, соответственно, ее количество, в упаренных образцах 2 серии опытов исследовали также изменение вязкости раствора в зависимости от температуры. При этом образцы доводили до одинакового содержания сухих веществ (79 ± 0.5 %). Результаты исследований представлены на рис. 3.



Puc.~3.~ Вязкость меласс в зависимости от температуры и степени деминерализации при CB $79\pm0.5~\%$ Fig.~3.~ Molasses viscosity depending on temperature and degree of demineralization at DM $79\pm0.5\%$

Из рис. 3 следует, что при одинаковом содержании сухих веществ в мелассах деминерализованные образцы имеют более низкую вязкость и снижение вязкости коррелирует со степенью деминерализации продуктов. Однако при низкой деминерализации вязкость может повышаться из-за удаления снижающих вязкость катионов калия и натрия и увеличения концентрации повышающих вязкость солей кальция. При более глубокой деминерализации соли кальция также удаляются, снижая при этом вязкость мелассы.

Tom 17, № 4 (66) 2024

Ниже 37° С происходит резкое увеличение вязкости во всех исследуемых растворах, после $35,6^{\circ}$ С наблюдается сильное повышение вязкости без изменения температуры до конца установленного времени эксперимента. В данном опыте все образцы имели вязкость ниже 1 Па·с при охлаждении до 44° С.

Заключение. Подтверждено, что деминерализация мелассы позволяет выпарить из раствора большее количество воды, при этом, не смотря на снижение чистоты в упаренных растворах, ее значение выше чистоты исходной мелассы, а содержание сахарозы в деминерализованных растворах увеличилось на 1.7-12.0~%.

Предположительно деминерализация мелассы до 57,8—59,5 % позволяет перерабатывать мелассу с получением сахара (или сахарного продукта) в том числе в межсезонный период, т.к. произошла массовая спонтанная кристаллизация сахарозы с частичным наращиванием образовавшихся кристаллов и отделением межкристального раствора низкой чистоты, а расчетная дополнительно получаемая в результате деминерализации мелассы сахароза (за счет удаления мелассообразующих катионов) из образца с деминерализацией 59,5 % выкристаллизовалась полностью.

Так как при деминерализации мелассы до 42,3—43,0 % образовались центры кристаллизации, но их самопроизвольное наращивание не произошло, имеется большая вероятность в производственных условиях извлечь сахар из такого раствора при дальнейшем применении стандартных технологических приемов.

В образцах мелассы со степенью деминерализации $15,1-28,9\,\%$ происходило наращивание внесенных кристаллов, но массовой спонтанной кристаллизации в растворе не произошло. Следовательно, деминерализованную мелассу целесообразно возвращать в технологический поток.

Определено, что при одинаковом содержании сухих веществ в мелассах деминерализованные образцы имеют более низкую вязкость и снижение вязкости коррелирует со степенью деминерализации продуктов.

Благодарности. Исследования проводились в рамках гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2024 год.

Список использованных источников

- 1. Тужилкин В.И. Кристаллизация сахара / В.И. Тужилкин М., 2007. 334 с.
- 2. Содержание сахара в мелассе. Оптимизация режима кристаллизации сахарозы на последнем продукте / З. В. Ловкис, Т. И. Турбан, Н. Н. Петюшев, С. В. Мельничек, О. К. Никулина, Е. И. Трефилова, В. В. Кулаковский; под общ.ред. З. В. Ловкиса. Минск: Беларуская навука, 2014. 97 с. (Настольная книга производственника).
- 3. Сапронов А. Р. Технология сахарного производства / А. Р. Сапронов М.: Колос. 1999. 494 с.
- 4. Бугаенко И. Ф. Общая технология отрасли. Научные основы технологии сахара / И. Ф. Бугаенко, В. И. Тужилкин. Санкт-Петербург, 2007. 161 с.
- 5. Захаров К. П. Методика по выработке режима кристаллизации утфеля последнего продукта. / К. П. Захаров, М. И. Даишев, И. Н. Акиндинов. ЦБТИ Северо-Кавказского совнархоза. Ростов-на-Дону, 1964. 24 с.
- 6. Эффективные технологии производства свекловичного сахара / О.К. Никулина [и др.]. Минск: ИВЦ Минфина, 2023. 304 с.
- 7. Никулина, О. К. Использование электродиализа для повышения эффективности работы сахарных предприятий / О. К. Никулина // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. аграр. навук. 2024. Т. 62, № 2. С. 168–176. https://doi.org/10.29235/1817-7204-2024-62-2-168-176
- 8. Применение электромембранных методов обработки для очистки густых полупродуктов сахарного производства / О. К. Никулина, О. В. Дымар, О. В. Колоскова, М. Р. Яковлева // Сахар. 2022. № 4. С. 26-31.
- 9. Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства: Утв. М-вом пищ. Пром-ти СССР 27.07.81. К.: Издана ВНИИ сахарной пром-ти, 1983. 476 с.
- 10. Методы оценки технологических качеств сахарной свеклы с использованием показателей содержания калия, натрия и *a*-аминного азота, определенных в свекле и продуктах ее переработки / В. Н. Кухар [и др.] // Сахар. 2019. № 1. С. 18–36.
- 11. Чернявская, Л. И. Методы оценки качества свеклы, основанные на ее лабораторной переработке / Л. И. Чернявская // Сахар. 2006. № 4. С. 19–24.
- 12. Чернявская, Л. И. Методы оценки качества сахарной свеклы как сырья для получения сахара / Л. И. Чернявская // Сахар. 2006. № 3. С. 40–45.

- 13. Bertuzzi, S. Determinazione a: K, Na, azoto alfa-amminico in zueche-rificio, implecazioni tecnologiche / S. Bertuzzi, N. Zurlecla // Ind saccorif. iral. — 1988. — Vol. 81, №4. — P. 135–138.
- 14. Beziehungen zwieschen den Verhältnissen einiger Kationen und Anionen in der Zuckerrübe und deren grudlegenden qualitativen Merkmalen / A. Dandar [et al.] // C.I.T.S. — 1996. — S. 931–934.

Информация об авторах

Никулина Оксана Константиновна, канди-29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). Belarus).

E-mail: sugar@belproduct.com

Яковлева Мария Романовна, магистр технических наук, младший научный сотрудник technical science, Junior Researcher RUE харного производства РУП «Научно-практи- the National Academy of Sciences of Belarus" Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, Belarus). 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: sugar@belproduct.com

Колоскова Ольга Владимировна, кандидат (Engineering), но-практический центр Национальной ака- Minsk, Republic of Belarus). демии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: sugar@belproduct.com

Information about authors

Nikulina Oksana Konstantinovna. дат технических наук, доцент, заведующий (Engineering), Associate Professor, Head of the научно-исследовательской лабораторией са- Research laboratory of sugar production RUE харного производства РУП «Havyho-практи- "Scientific and Practical Center for Foodstuffs of ческий центр Национальной академии наук the National Academy of Sciences of Belarus" Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, (29, Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of

E-mail: sugar@belpoduct.com

Yakovleva Marvia Romanovna, Master of научно-исследовательской лаборатории са- "Scientific and Practical Center for Foodstuffs of ческий центр Национальной академии наук (29, Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of

E-mail: sugar@belpoduct.com

Koloskova Olga Vladimirovna, Associate Professor, технических наук, доцент, старший научный Researcher RUE "Scientific and Practical Center сотрудник научно-исследовательской лабо- for Foodstuffs of the National Academy of ратории сахарного производства РУП «Hayu- Sciences of Belarus" (29, Kozlova str., 220037,

E-mail: sugar@belpoduct.com

Tom 17, № 4 (66) 2024