

Супербарбота́ж™ — инновационная технология очистки свекловичной мелассы. Сравнение с современными аналогами

А.Д. ШЕРДАНИ, магистр техники и технологии (e-mail: alansherdani@gmail.com)
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

1. Введение

Меласса свекловичная является побочным продуктом свеклосахарного производства и применяется сегодня в основном как сырьё для последующего выделения сахара, так называемой дешугаризации, в сахарной промышленности; как субстрат для специализированных дрожжей в целях получения биоэтанола в спиртовой промышленности; в качестве биологически активной добавки с повышенным содержанием аминокислот в комбикорма. Принимая во внимание коммерческую привлекательность тростниковой и кленовой мелассы на кондитерском рынке Северной Америки и Западной Европы, а также богатую культуру потребления финиковой и гранатовой мелассы в странах Ближнего Востока и Северной Африки, с одной стороны, и относительно низкий уровень рентабельности свеклосахарных производств, с другой стороны, нами выдвинута гипотеза об актуальности и высоком экономическом потенциале пищевой свекловичной мелассы как для кондитерской промышленности, так и для индустрии безалкогольных напитков и соков.

Пищевая свекловичная меласса, в отличие от тростникового и прочих аналогов, является инновационным продуктом, что было доказано проведёнными международ-

ным патентным поиском и глубоким ритейл-аудитом. Кроме того, исследование нормативной базы показало отсутствие технических условий и каких-либо международных и российских стандартов именно к пищевой свекловичной мелассе.

В итоге с целью разработки технологии переработки и коммерциализации свекловичной мелассы нами был поставлен ряд следующих научно-практических задач.

1. Установить стандарт качества пищевой свекловичной мелассы, основываясь на принятых в США и ЕС технических требованиях к органическому тростниковому аналогу, который сертифицируется USDA Organic и EU Organic, а также на общих требованиях к качеству и безопасности продуктов питания, предусмотренных в технических регламентах ЕАЭС и ГОСТах Российской Федерации.

2. Провести комплекс лабораторных химико-аналитических и биологических испытаний и определить перечень и содержание нежелательных примесей в мелассе относительно установленного стандарта качества пищевой свекловичной мелассы.

3. Выявить наиболее технологичные и эффективные методы устранения таких нежелательных примесей из мелассы, как зола и нитраты, меланоидины

и пиразины, сапонины, сернистый ангидрид и оксиметилфурфурол; предложить собственную технологическую разработку и испытать её эффективность в лабораторных условиях.

4. Провести сравнительный анализ новой технологии очистки мелассы с современными технологиями переработки чёрной свекловичной патоки на предмет экономической эффективности.

5. Доработать предложенную технологию и испытать её на полупромышленной установке, сделать выводы о производственно-экономической эффективности технологии в реальных условиях типового свеклосахарного производства.

Эта публикация включает в себя обзор современных методов и технологий переработки технической свекловичной мелассы, а также сравнительный анализ их эффективности с супербарботажем™ — инновационной аддитивной технологией получения пищевой свекловичной мелассы, разработанной нами в рамках НИОКР.

2. Технические требования к пищевой свекловичной мелассе

Как было отмечено выше, за целевой стандарт качества пищевой свекловичной мелассы были приняты общие технические требования Европейского Союза

к органической продукции и содержанию в ней генномодифицированных и аллергенных компонентов согласно Регламентам ЕС 1829/2003, 1830/2003, 191/2005, 1169/2011 и др., которые являются актуальными для тростниковой органической мелассы.

Для детализации параметров качества и установки соответствия указанным европейским стандартам нами был отобран образец тростниковой органической мелассы южноамериканского региона происхождения и передан на испытания в специализированную сертифицированную лабораторию в Германии. Кроме того, этот же образец был передан в российский сертифицированный испытательный центр (свидетельство о подтверждении компетентности испытательной лаборатории РОСС RU.0001.04ИЗЦ001) для подтверждения его соответствия требованиям технических регламентов Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции», ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части её маркировки» и ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств».

Немецкий испытательный центр подтвердил соответствие образца мелассы техническим требованиям обозначенных выше регламентов ЕС с указанием рекомендуемого названия продукта как «органическая черная меласса» со следующим описанием: органическая меласса, вязкий побочный продукт переработки сахарного тростника в сахар; с состоянием — вязкий темно-коричневый сироп; со вкусом и запахом — приятный, характерный для тростниковой мелассы, сладкий, крепкий, лакричный. Установленная этой лабораторией спецификация и различные параметры мелассы перечислены в табл. 1.

Таблица 1. Состав типовой тростниковой органической мелассы, пригодной для розничной продажи в Европейском Союзе, в соответствии с протоколом испытаний сертифицированной лаборатории в Германии

Физико-химические параметры	Значение
Сахаров, %, в том числе сахароза сахар инвертированный	55–65 30–45 14–24
Влажность (рефрактометр), %	18–21
Сахарность (рефрактометр), °Вх	79–85
рН	6,5–8,0
Микробиологические параметры	Значение параметра
Общая масса проб, г	10 000
Дрожжи, г	< 100
Плесень, г	< 100
Колиморфные бактерии, г	< 100
Кишечная палочка, г	< 10
Стафилококки, г	< 10
Сальмонеллы, 25 г	Отсутствуют
Пищевая ценность (на 100 г)	Значение параметра
Энергетическая ценность, ккал/кДж	294/1247
Углеводы, г, в том числе сахар сахароза фруктоза глюкоза мальтоза лактоза	68,4 62 34,0 8,6 8,4 < 0,5 < 0,5
Белки, г	2,7
Жиры, г	0,5
Насыщенные жирные кислоты, г	< 0,5
Пищевые волокна, г	2,9
Натрий, г	< 0,01
Соль, г	< 0,04
Параметры хранения	Значение параметра
Режим хранения	Хранить при температуре 15–20 °С, в сухом месте, держать вдали от источников тепла и прямых солнечных лучей. Меласса не должна нагреваться выше 40 °С на длительный период или в закрытой упаковке.
Срок хранения	12 месяцев в закрытой упаковке
Вид крупногабаритной тары	Балк, канистра, бочка
Содержание ГМО	Не обнаружено в соответствии с Регламентами ЕС 1829/2003 и 1830/2003
Содержание аллергенов	Не обнаружено в соответствии с Регламентом ЕС 1169/2011

Центром выдано Свидетельство о соответствии спецификации продукта TN17031000.

Российский испытательный центр выдал Декларацию о соответствии ЕАЭС N RU Д-РУ. АЖ33.В.00549/19, код продукта ТН ВЭД ЕАЭС 1703100000, в которой подтвердил соответствие мелассы требованиям обозначенных выше технических регламентов Таможенного союза.

Содержание следующих компонентов и продуктов их переработки должно быть исключено в органической мелассе [4–6]: глютен и хлопья пшеницы, ржи, ячменя, овса, а также арахис и другие орехи (миндаль, фундук, грецкий орех, пекан, бразильский орех, фисташка, макадамия), кроме того, яйца, соя, молоко и продукты, содержащие лактозу, зерна кунжута и иные зерновые, фрукты, овощи, кукуруза, дрожжи, глутаматы, бензоаты, сульфиты (в концентрации не выше 10 мг/кг или 10 мг/л, в том числе SO_2), аспартам, естественные красители, искусственные красители, бета-гидроксильные кислоты, консерванты, антиоксиданты.

Состав органической мелассы зависит от технологии переработки сахарного тростника. Таким образом, у мелассы могут наблюдаться естественные изменения состава.

3. Сравнительный анализ составов свекловичной и тростниковой мелассы

Главное отличие тростниковой мелассы от свекловичной заключается в том, что её получают как побочный продукт при переработке тростникового сахара-сырца, т.е. из пищевого полуфабриката для последующего производства белого сахара. В свою очередь, свекловичная меласса, получаемая после уваривания, кристаллизации и центрифугирования утфеля третьей ступени, содержит

в своём составе ряд примесей, присутствие которых обусловлено концентрированием из исходного свекловичного сырья и добавлением функциональных химических реагентов при его переработке на сахарном производстве. С другой стороны, использование подобного рода сырья обуславливает присутствие в свекловичной мелассе такого компонента повышенной ценности, как бетаин.

Бетаин (лат. *beta* – свёкла), или триметилглицин – производное единственной протеиногенной аминокислоты глицина (др.-греч. *γλυκύς* – сладкий) с тремя метильными группами, что делает его активным участником реакций переметилирования в организме человека. Такая функциональная особенность бетаина находится в фокусе пристального внимания современных биохимических и медицинских исследований [32, 33], цель которых – подтвердить ряд научных гипотез, связанных с рассмотрением бетаина в качестве онкопротектора, лекарства от болезни Альцгеймера, метаболита, а также устранителя дефектов при регенерации клеточных мембран соединительных тканей человека на фоне дефицита в организме витаминов группы В. Кроме того, доказана перспективность бетаина в ослаблении аномальных мутаций ДНК [33].

Бетаин отсутствует в тростниковой, кленовой, финиковой и других видах патоки и сиропов по естественным причинам и формирует, таким образом, уникальную потребительскую ценность свекловичной мелассы, в которой его содержание и содержание его производных может достигать более 11 % согласно исследованиям, проведённым на кафедре аналитической химии РХТУ им. Менделеева. Учитывая тот факт, что производные бетаина являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) с высоким увлажняющим

действием, можно сделать вывод о том, что пищевая бетаинсодержащая меласса обладает высоким потенциалом применения в кондитерской индустрии как в виде ингредиента для всех видов сладостей, так и в виде монопродукта.

Таким образом, нами была конкретизирована главная задача НИОКР – создать инновационную технологию пищевой свекловичной мелассы, обогащённой сахарозой и бетаином. Данная технология должна быть непрерывной и интегрируемой с производством свекловичного сахара в точке выхода технической мелассы.

Принципиальная технологическая схема свеклосахарного производства с указанием стадий представлена на рис. 1.

Сахарная свёкла поступает на завод по гидравлическому транспортеру, на котором установлены ловушки для отделения лёгких и тяжёлых механических примесей. С помощью свеклонасоса свёкла подаётся в свекломойку, где она отмывается от земли. Отмытая свёкла элеватором поднимается на высоту примерно 20 м к автоматическим весам, чтобы дальше двигаться самотёком и тем самым сократить количество транспортирующих устройств. Затем взвешенная свёкла для измельчения поступает на шнековые свеклорезки. Полученная стружка направляется в диффузионный аппарат, в котором происходит экстракция сахара из стружки в воду. Полученный при этом в специализированном аппарате диффузионный сок чёрного цвета, содержащий примерно 13 % сахара совместно с перешедшими в сок несахарами, поступает на очистку.

Вначале его обрабатывают известью (известковым молоком), этот процесс получил название дефекации. При такой обработке значительная часть несахаров, в первую очередь неорганических, выпадает в осадок. Дефекованный сок

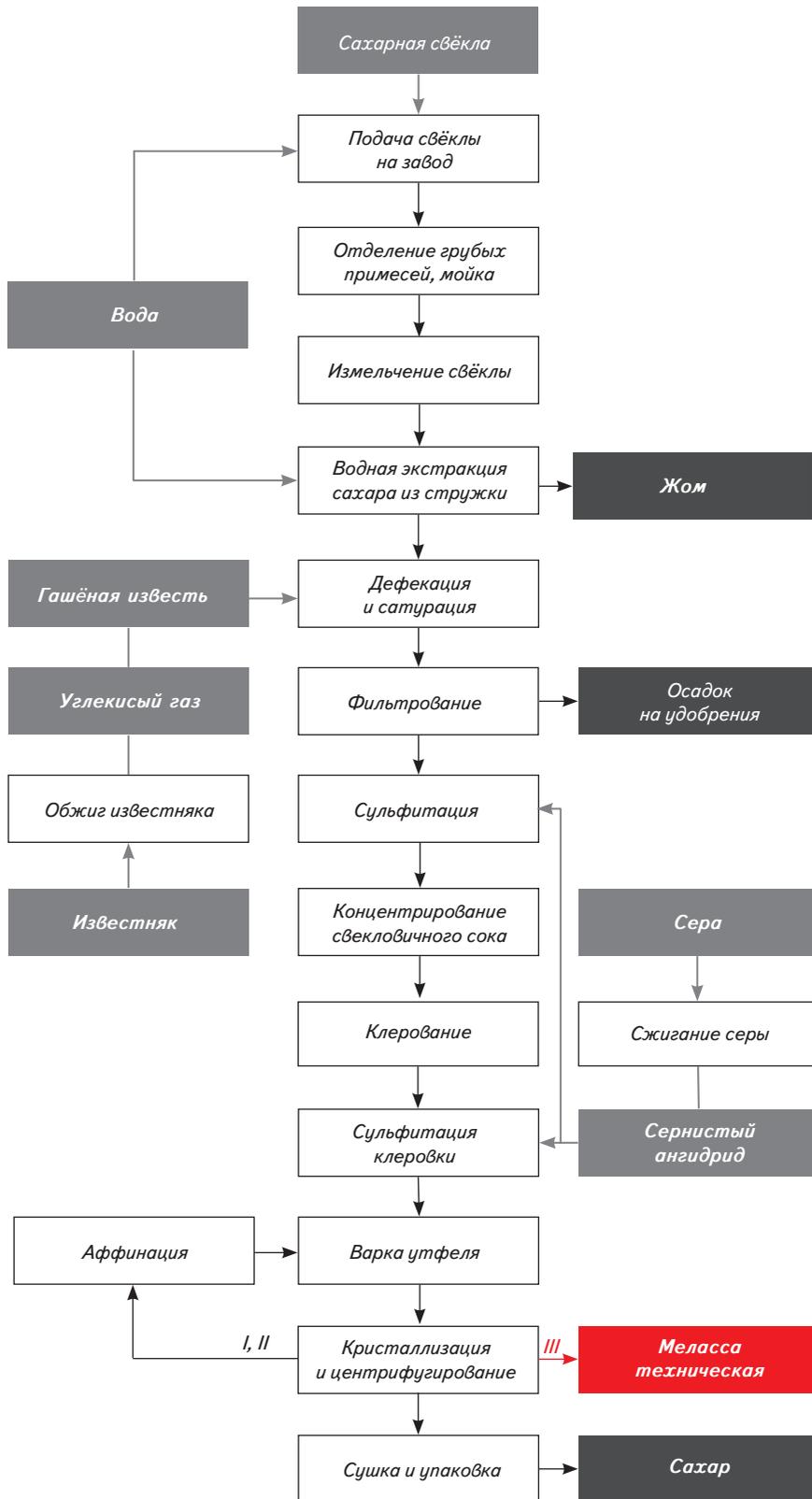


Рис. 1. Технологическая схема производства свекловичного сахара

затем обрабатывают углекислым газом, называемым сатурационным, и, соответственно, этот процесс называется сатурацией.

В процессе сатурации образуется карбонат кальция, который адсорбирует несахара и выпадает в виде осадка. Этот осадок отделяется фильтрованием. Фильтрат, называемый сатурационным соком, содержит примерно 13 % сахара и имеет светло-жёлтый цвет.

Сатурационный сок обрабатывают сернистым ангидридом (сульфитируют) с целью снижения цветности, а затем сгущают на выпарной установке до получения сиропа, содержащего примерно 60 % сахара. Из этого сиропа в вакуум-аппаратах проводят кристаллизацию сахара, получая утфель, представляющий собой смесь на 50 % кристаллов сахара и 50 % сахарного раствора.

Утфель направляют на центрифуги, на которых из него выделяют кристаллический сахар, и получают сахарный раствор (оттёк). При пробеливании сахара водой получают два оттока. Кристаллический сахар сушат в сушилках, получая сахар-песок.

Для извлечения сахара из оттока его снова уваривают в вакуумном аппарате, получая утфель II. При разделении утфеля II на центрифугах получают жёлтый сахар I и отток II. Последний уваривают и получают утфель III, при разделении которого получают жёлтый сахар II и мелассу. Жёлтые сахара растворяют (клеруют) и подвергают повторной кристаллизации в вакуум-аппаратах с целью получения сахара более высокого качества.

Примеси тростниковой и свекловичной мелассы имеют полидисперсную структуру, включающую кристаллы различного размера: 0,2–1,6 мм; которые придают основному веществу коричневый непрозрачный цвет. В соответствии с ГОСТ 30561-2017

«Меласса свекловичная. Технические условия» и ГОСТ Р 54902-2012 «Меласса тростникового сахара-сырца. Технические условия» рассматриваемые виды мелассы должны по своим физико-химическим и органолептическим параметрам соответствовать требованиям, приведенным в табл. 2 и 3.

Как видно из табл. 2, по органолептическим показателям свекловичная и тростниковая мелассы идентичны, за исключением вкуса и запаха. Здесь следует отметить, что свекловичная меласса в отличие от тростниковой обладает свойственным для себя горьковато-гнилостным запахом, а также после очистки благородным ярко выраженным ароматом карамели. Негативные ароматические свойства свекловичной мелассы вызваны присутствием в её составе меланоидинов и аминов.

Меланоидины — продукты, получающиеся при химическом взаимодействии редуцирующих сахаров с аминокислотами. Кроме нелетучих окрашенных соединений, содержащих небольшое количество азота, в свекловичной мелассе присутствуют алифатические альдегиды, метилглиоксаль, диацетил, ацетоин и др. Группе учёных в составе Л. Бенцинг-Пурди, Дж.А. Рипмистера и К.М. Престон удалось обнаружить в мелассе порядка 40 летучих соединений меланоидиновой реакции, в основном производных пиразина и фурана [35]. Широко известно, что пиразины, обнаруженные в свекловичной мелассе, отсутствуют в тростниковой и являются одними из соединений, отличающих эти два продукта [35]. Пиразины образуются в щелочных условиях в присутствии глюкозы и аминокислот, которые обладают значительной химической реакционной способностью в отношении карбонильных соединений в реакции Майяра. Свекольные соки содержат гораздо более высокие уровни

аминокислот, чем тростниковый сок [30], в котором многие из аминокислот присутствуют только на уровне следов. Более высокие уровни аминокислот в свекольных соках и более высокий рабочий pH, достигающий значения до 9,5 [35], в стандартной технологии производства свекловичного сахара являются двумя факторами, которые могут объяснить присутствие пиразинов в соках сахарной свёклы, таких как жидкий сок, густой сок и меласса. Пиразины, как известно, являются соединениями с сильными запахами, варьирующимися от орехового, жареного, плесневого до горелого. В результате идентификации и количественного анализа, проведённого группой китайских ученых под руководством У.К. Яо, в качестве соединения, ответственного за неприятный запах свекловичной мелассы, был определён 2,5-диметилпиразин [36]. Эта группа учёных обнаружила также, что геосмин, уксусная, масляная и изовалериановая кислоты дают запах, характерный для свёклы [36]. Обработка активированным углём снижала уровни уксусной кислоты и ацетона. Тем не менее ацетон при больших концентрациях обретает острый и резкий запах [11].

Резко горький вкус свекловичной мелассы как параметр отличия от тростниковой обусловлен в том

числе содержанием в ней сапонинов. Использование для выделения сапонинов отходов сахарного производства позволяет упростить процесс получения и одновременно решить серьёзную экологическую проблему — сократить поступление сапонинов в окружающую среду [20].

Установлено, что сапонины корнеплодов и листьев сахарной свёклы имеют один общий агликон — олеаноловую кислоту и отличаются составом сахарных остатков, в число которых входят D-глюкуроновая кислота, D-глюкоза и D-ксилоза. Молекулы сапонинов состоят из углеводной части и агликона, называемого сапогенином [20].

Тритерпеновые сапонины являются пентациклическими или тетрациклическими терпеноидами, в которых изопреновая структурная единица C_5H_8 повторяется шестикратно, образуя соединения суммарной формулы $C_{30}H_{48}$ [20]. Сапонины и пыль сапонинсодержащего сырья оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, носа, полости рта. При приёме внутрь в повышенных дозах сапонины могут быть токсичными и вызывать тошноту, рвоту, понос, головокружение [20]. Также известно, что содержание летучих кислот в свекловичной мелассе больше

Таблица 2. Сравнение органолептических показателей свекловичной и тростниковой мелассы

Наименование показателя	Характеристики	
	Свекловичная меласса	Меласса тростникового сахара-сырца
Внешний вид	Густая вязкая непрозрачная жидкость	Густая вязкая непрозрачная жидкость
Цвет	От коричневого до тёмно-бурого	От коричневого до тёмно-бурого
Запах	Свойственный свекловичной мелассе, без постороннего запаха	Свойственный мелассе при переработке тростникового сахара-сырца, без постороннего запаха
Вкус	Резко горький с карамельным послевкусием	Сладко-лакричный с карамельным послевкусием
Растворимость в воде	Полная	Полная

по сравнению с мелассой из тростникового сахара-сырца. Они также обуславливают неприятный вкус и запах [23, 28, 29].

Из табл. 3 видно, что массовая доля сахара, определённая методом прямой поляризации, у свекловичной мелассы выше, чем у тростниковой, а массовая доля редуцирующих веществ у них различается незначительно. Редуцирующие вещества мелассы – это моносахариды (глюкоза и фруктоза), которые перешли в состав из сахарной свёклы, а также дополнительно накопились в результате гидролиза сахарозы непосредственно в процессе производства.

Химический состав мелассы сложный и непостоянный, что зависит от почвенно-климатических условий вегетации, вносимых удобрений, способов уборки, условий и продолжительности хранения сахарной свёклы, технологии сахароварения и других факторов. Для сравнения химических составов свекловичной и тростниковой мелассы были собраны из литературных источников и сведены в табл. 4 усреднённые значения по содержанию сухих веществ [21–23, 27–29]. Как видно из таблицы, состав свекловичной мелассы отличается от тростниковой. В свекловичной мелассе больше золы, сернистого ангидрида и общего азота. Содержание сульфитов в свекловичной мелассе изменяется от 0,05 до 0,2 % в расчёте на сернистый ангидрид и массу мелассы. Оно возрастает с интенсификацией процесса сульфитации сиропа и сока II сатурации, который применяется для снижения цветности и вязкости сахарных растворов.

Содержание общей золы в мелассе зависит от минеральных веществ, которые переходят в неё из сахарной свёклы, воды, химических реагентов, применяемых в производстве сахара, в основном из оксида кальция (извести). В состав минеральных веществ

золы мелассы кроме оксида кальция входят оксиды калия, натрия, магния, фосфора, а также богатый набор микроэлементов (В, F, Al, Si, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, Pb и др.). Содержание микроэлементов в мелассе непостоянно. Безусловно, наличие в составе свекловичной мелассы золы яв-

ляется ограничением в её использовании как пищевого продукта [21, 25, 28, 29].

Допустимый уровень содержания токсичных элементов, пестицидов и радионуклидов в свекловичной и тростниковой мелассе представлены в сравнительной табл. 5 [21].

Таблица 3. Сравнение физико-химических свойств свекловичной и тростниковой мелассы

Наименование показателя	Значение показателя	
	Меласса свекловичная	Меласса тростниковая
Массовая доля сухих веществ, %, не менее	75,0	75,0
Массовая доля сахара (прямая поляризация), %, не менее	44,0	38,0
Массовая доля редуцирующих веществ, %, не более	1,0	2,0
pH	6,5–8,0	6,5–8,0

Таблица 4. Сравнение химического состава свекловичной и тростниковой мелассы

Наименование показателя	Содержание, % к массе	
	Меласса свекловичная	Меласса тростниковая
Сухие вещества	80	80
Сахароза	50	45
Инвертный сахар	1	4
Рафиноза	2	2
Общий азот	14,8	0,4
Зола	8,5	3,5
Летучие кислоты	1,8	0,6
Сернистый ангидрид	0,05	0,001

Таблица 5. Сравнение токсичности свекловичной и тростниковой мелассы

Наименование показателя	Допустимый уровень, не более	
	Меласса свекловичная	Меласса тростниковая
Токсичные элементы, мг/кг		
Свинец	1,0	0,5
Мышьяк	1,0	1,0
Кадмий	0,2	0,05
Ртуть	0,03	0,01
Пестициды, мг/кг		
Гексахлорциклогексан (альфа, бета, гамма-изомеры)	0,005	0,005
ДДТ и его метаболиты	0,005	0,005
Радионуклиды, Бк/кг		
Цезий-137	140	140
Стронций-90	100	100

Предельно допустимые по ГОСТ 30561-2017 микробиологические показатели свекловичной мелассы приведены в табл. 6. Анализируя эти данные в сравнении с данными в табл. 1 в части «Микробиологические параметры», можно сделать важный вывод о том, что свекловичная меласса является более качественным продуктом с точки зрения пищевой безопасности, чем тростниковая.

Кроме того, следует учитывать, что инновационная система переработки мелассы, разработанная нами в рамках НИОКР и предусматривающая тонкую очистку мелассы от нежелательных примесей, подразумевает развёртывание производственного оборудования непосредственно на платформе сахарного завода с включением в точку выхода мелассы из технологической системы свеклосахарного производства (см. рис. 1), таким образом, используется свежая меласса. Правильность этого вывода подтвердил микробиологический анализ образцов свекловичной мелассы, проведённый по специальному заказу Ростестом и РХТУ им. Д.И. Менделеева. Комплексные химико-аналитические исследования и лабораторные испытания на токсичность, проведённые в лабораториях тех же организаций, показали, что образцы мелассы полностью соответствуют стандартным требованиям к качеству по ГОСТ 30561-2017 «Меласса свекловичная. Технические условия».

Обязательным условием применения свекловичной мелассы в качестве пищевого продукта является соответствие её требованиям ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» и ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств». Поэтому, кроме стандартных показателей безопасности, преду-

смотренных ГОСТ 30561-2017, необходимо добиться целевых значений по дополнительным показателям безопасности мелассы по указанным выше ТР ТС, а также по ГОСТ 33222-2015 «Сахар белый»:

– содержание сернистого ангидрида в мелассе. Согласно ГОСТ 33222-2015 «Сахар белый» содержание диоксида серы не должно превышать 15 мг/кг;

– содержание оксиметилфурфура (продукт распада сахаров). Согласно требованиям безопасности к пищевой продукции ТР ТС 021/2011, Приложение 3, п. 5 «Сахар и кондитерские изделия (мёд)» содержание оксиметилфурфура не должно превышать 25 мг/кг;

– содержание нитратов и нитритов. Их количество, как было отмечено выше, зависит от почвенно-климатических условий произрастания сахарной свёклы. Содержание нитратов не должно превышать 1 400 мг/кг в соответствии ТР ТС 021/2011, Приложение 3, п. 6 «Плодоовощная

продукция (Соковая продукция из свёклы столовой)»;

– содержание общей золы. Отсутствует.

В табл. 7 представлены дополнительные параметры качества свекловичной мелассы, соответствующие испытанному образцу мелассы. Как видим, содержание нитратов и сернистого ангидрида, а также золы превышает указанные выше нормы по требованиям безопасности к пищевой продукции согласно ТР ТС 021/2011, поэтому данный продукт нельзя использовать в качестве пищевого ингредиента без дополнительной очистки.

Патентный поиск технологических разработок по очистке технической свекловичной мелассы до уровня стандартов качества и безопасности пищевой продукции дал отрицательный результат. Можно сделать вывод о том, что до сегодняшнего момента экспертное сообщество свеклосахарной и смежных отраслей промышленности не усматривало практической пользы и, соответственно, коммерческого

Таблица 6. Предельно допустимые по ГОСТу микробиологические показатели свекловичной мелассы

Наименование показателя	Допустимое значение показателя
Количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов, КОЕ/г, не более	1·10 ⁴
Бактерии группы кишечных палочек (колиформы)	1
Патогенные микроорганизмы, в том числе сальмонеллы	50
Стафилококки, КОЕ/г, не более	1
Дрожжи и плесени (в сумме), КОЕ/г, не более	50

Таблица 7. Дополнительные показатели качества испытанного образца мелассы

Наименование показателя	Допустимое значение показателя
Содержание сернистого ангидрида, %	0,0276
Содержание оксиметилфурфура, мг/кг	8,3
Содержание нитратов и нитритов, мг/кг	3 800
Содержание общей золы, %	8,4

потенциала в пищевой свекловичной мелассе.

Тем не менее существует ряд представленных ниже актуальных технологий переработки свекловичной мелассы: различные виды дешугаризации, биотехнология аминокислот, получение биоэтанола, методы, инженерные решения и отдельные процессы которых являются бенчмарками и предметом апробации в супербарботаже™.

Главной идеей технологии супербарботаж™ свекловичной мелассы является выделение из неё целевых компонентов – сахарозы и бетаина – посредством применения аддитивных мембранных технологий в одном инженерном решении: флотация горячим воздухом (устранение растворённого сернистого ангидрида и взвешенных частиц золы) и диафильтрация на керамических мембранах [34] (устранение высокодисперсных механических, агрегированных и растворённых примесей).

Различие молекулярных масс целевых и отходных компонентов мелассы, а также критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для целевых компонентов и предельно допустимая концентрация (ПДК) для отходных представлены в табл. 8.

Следует особо отметить, что из группы целевых компонентов в рамках НИОКР нами были исключены:

- аминокислоты и пектин, так как их содержание в мелассе незначительно, а их выделение мембранными методами из смеси с сопоставимыми по молекулярным массам примесям сопряжено с определёнными технологическими трудностями, решение которых рассматривается сейчас в качестве второстепенного приоритета и будет изучено в последующей научной работе;

- моносахариды, к которым относятся продукты распада саха-

розы (глюкоза, сахароза, а также раффиноза и др.) с целью снижения ГИ конечного пищевого продукта, а также по аналогичным технологическим причинам, указанным выше.

Современные технологии переработки свекловичной мелассы, связанные в основном с обессахариванием, можно дифференцировать на несколько групп:

1) сахаратные (образование коллоидных комплексов – сахаратов – посредством ввода коагулянта на ранней стадии):

- известковая сепарация по Стеффену (коагулянт – известь);
- баритовая сепарация по Дегиду (коагулянт – гидроксид бария);
- стронциановая сепарация (коагулянт – гидроксид стронция);

- уксуснокислая сепарация по Фридриху-Райтеру (коагулянт – уксусная кислота);

- пероксидная сепарация (коагулянт – пероксид водорода, обесцвечивающий реагент – перманганат калия);

2) ионообменные (применение селективных массообменных процессов, направленных на выделение фракций сахарозы, бетаина, аминокислот и иных ценных компонентов свекловичной мелассы):

- ионный обмен;
 - хроматография;
- 3) мембранные:
- электродиализ;
 - обратный осмос.

Ниже представлен экспресс-обзор наиболее эффективных из перечисленных технологий пере-

Таблица 8. Молекулярные массы и ККМ/ПДК целевых и отходных компонентов свекловичной мелассы

Компонент мелассы	Концентрация исходная, %	ККМ/ПДК, %	Химическая формула	Молекулярная масса, Да
Органические примеси				
Сапонины	0,30	$< 40 \cdot 10^{-5}$	$C_{30}H_{48}$	408
Меланоидины, $N > 50$	1,00	$< 0,13 \cdot 10^{-5}$	$(C_6H_8O_6)_N ONH_2$	$2-30 \cdot 10^3$
2,5-диметилпипразин	$< 1,00$	$< 0,13 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_8N_2$	108
Оксиметилфурфурол	$< 0,03$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$C_6H_6O_3$	126
Аминокислоты	$> 0,1$	$> 0,1$	$C_2H_5NO_2$	> 68
Моносахариды	1,00	$> 0,1$	$C_6H_{12}O_6$	180
Пектин, $N=50$, $M \in (0,25N-0,8N)$	$> 0,1$	$> 0,1$	$(C_6H_8O_6)_N(OCH_3)_M$	$> 2 \cdot 10^3$
Неорганические примеси				
Зола и соли	8,50 %	$< 0,4 \cdot 10^{-5}$	С и др.	< 200
Нитраты и нитриты металлов, $X, Y \in (1-3)$	14,8 %	$< 0,13 \cdot 10^{-5}$	$Me_X(NO_3)_Y$	< 200
Сернистый ангидрид	0,05 %	$40 \cdot 10^{-5}$	SO_2	64
Целевые компоненты				
Сахароза	< 60 %	> 50 %	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342
Бетаин	$> 2,0$ %	$> 2,0$ %	$C_5H_{11}NO_2$	110

работки свекловичной мелассы для последующего сравнения их с технологией супербарботажа™ и для указания апробированных методов, хорошо зарекомендовавших себя в свеклосахарной промышленности.

4. Известковая сепарация свекловичной мелассы по Стеффену

Сепарация свекловичной мелассы по Стеффену [27] применяется на многих свеклосахарных заводах США. В основе этой технологии лежит осаждение сахарозы в виде трёхкальциевого сахарата из разбавленного раствора свекловичной мелассы посредством добавления мелкодисперсной извести. Все несахара мелассы остаются в растворе, их удаляют при фильтрации, а отфильтрованный сахарат, размешанный с промоями, применяют в виде «сахарного молока» на дефекации вместо обычного известкового молока. Таким образом, сахар мелассы возвращается обратно в соки сахарного завода. Весьма ценно, что для выделения сахара из мелассы при этом способе не затрачивается никаких дополнительных материалов, а используется та же известь, которая всё равно нужна для очистки сока на дефекации.

Мелассу, идущую на сепарацию, предварительно разбавляют водой или промоями с сахаратных фильтров в аппарате с мешалкой до концентрации сухих веществ 10–12 %, что соответствует содержанию сахара в итоговом растворе 5,2–5,5 %.

Раствор поступает в работающий с заданным периодом реактор-холодильник с пропеллерной мешалкой, где охлаждается до температуры порядка 10 °С. Затем постепенно, в течение 15–20 мин, при интенсивном перемешивании в реактор подают мелкодисперсную известь СаО. При этом сахароза мелассы коагулирует

в виде трёхкальциевого сахарата $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$, и в растворе остаётся около 0,5 % сахара. Затем вся масса спускается в сборник.

Осадок в виде сахарата отфильтровывают на вакуумном фильтре и промывают холодной водой, причём отдельно собирают первоначальный маточный раствор (щёлок) и промой (холодную воду после промывки вакуум-фильтра). Использование промоя позволяет уменьшить потери сахара в мелассе, а также уменьшить количество используемой чистой воды. Промой применяют вместо воды для приготовления раствора мелассы на стадии 1. Щёлок направляется на дальнейшую глубокую дешугаризацию.

Щёлок, содержащий 0,55 % сахара и 0,80 % извести, предварительно пропускается через теплообменник, где его температура доводится до 40 °С, а затем направляется на барботаж открытым паром и насыщением углекислым газом. В барботёре температура щёлока достигает 90 °С, происходит гидролиз извести, кинетика кристаллизации которой в горячем растворе значительно менее интенсивна, чем коагуляция сахарата, поэтому образуется суспензия сахарата, и концентрация сахара в растворе снижается в 10 раз.

После сатурации и отфильтровывания карбоната кальция образуется раствор сахара, который подаётся в холодильный реактор Стеффена с узкими вертикальными трубками и широкой циркуляционной трубой посередине. Раствор мелассы заполняет трубки. Снаружи трубки омываются холодной водой при температуре 5–10 °С. Для энергичного перемешивания мелассного раствора в реакторе под трубками применяется пропеллерная мешалка, работающая при 100 об/мин. Она действует, как центробежный насос, засасывая раствор из циркуляционной трубы и нагнетая его

вверх по узким трубкам. Размолотая известь, подаваемая сверху, увлекается током раствора в циркуляционную трубу и основательно смешивается с раствором. Щёлок после сепарации направляется в канализацию, а сахаратное молоко, как было указано выше, возвращается в систему сахарного завода на дефекацию.

В России на некоторых сахарных заводах применялась сепарация по Стеффену в период 1890–1910 гг., но оборудование было несовершенным: холодильники были не с пропеллерными, а со шнековыми мешалками, и, как следствие, перемешивание было недостаточным, что вызывало большой расход извести и избыточную интенсивность потерь сахара в щёлоке; мельницы для извести давали много пыли, измельчение было недостаточно тонким; а для отделения сахарата применялись фильтр-прессы, а не вакуум-фильтры, что требовало тяжёлой ручной работы, не позволяло хорошо промывать сахарат, а также сопровождалось значительными накладными расходами; кроме того, не умели получать горячий сахарат, что также вызывало потери сахара. Из-за этих технологических недостатков сепарация по Стеффену оказалась нерентабельной, и все подобные технологические линии были закрыты к 1912 г.

Тем не менее в начале XX в. на заводах «Спекелс Шугар Компани» в штате Калифорния (США) все перечисленные недостатки удалось устранить. Американским инженерам-технологам удалось реализовать непрерывный процесс осаждения сахарата, что на 30 % сократило расход извести и на столько же энергопотребление. Для этого применили заранее насыщенный известью и охлажденный до 4 °С раствор мелассы. Кроме того, важным решением здесь является то, что мелассный

раствор подается равномерным, точно регулируемым потоком по касательной в воронкообразный реактор, где он движется по окружности в ламинарном режиме, без образования пены. Туда же равномерно ленточным транспортером подается мелкодисперсная известь, которая хорошо смешивается с меласным раствором и уходит из нижнего конца воронки в центробежный насос, завершающий перемешивание. Насос подает смесь в нижнюю часть вертикального цилиндрического реактора с мешалкой, где смесь гомогенизируется в течение 3 мин и идет дальше на вакуум-фильтры. Часть смеси из верхней части реактора посредством центробежного насоса циркулирует через нижнюю его часть, что способствует агрегации осаждаемого сахара в более крупные частицы.

При дешугаризации мелассы по Стеффену осаждаются не только сахароза, но и рафиноза, содержащаяся в мелассе, которая образует нерастворимый в воде трёхкальциевый рафинозат. Таким образом, в соки сахарного завода возвращается не только сахароза, но и рафиноза мелассы; поэтому соки, сиропы и меласса сахарного завода постепенно обогащаются рафинозой. Кроме того, возвращается и значительное количество адсорбированных сахаратом красящих веществ, что насыщает цветность этих соков. В мелассе может накопиться до 5 % рафинозы, что затрудняет варку утфелей. Форма кристаллов сахара при этом становится вытянутой, игольчатой, такая меласса называется дискардной и выводится с сахарного завода. Зачастую в качестве дискардной приходится выводить порядка 15–20 % мелассы.

Важным аспектом является то, что отработанный щёлк направляют на выпарку, превращая тем самым обременительные для сахарного завода отбросы в сельско-

хозяйственные удобрения. При этом допускают высокую температуру кипения, порядка 135 °С, так как на этой стадии опасаться разложения сахарозы не приходится: потери сахара в отходящих щёлках не превышают 0,3 % к массе свёклы.

Ключевыми технологическими апробационными кейсами современной технологии сепарации по Стеффену для технологии супербарботажа™ являются:

- предварительная подготовка раствора мелассы до концентрации сухих веществ 10 % с целью получения ньютоновской жидкости;

- барботаж щёлка водяным паром на стадии сатурации;

- тангенциальная организация потока сахарного раствора в ламинарном режиме для предотвращения пенообразования в холодильном реакторе на стадии сгущения сахарата;

- переработка отработанного щёлка в сельскохозяйственные удобрения как экологически и экономически эффективное решение проблемы обременительных отходов сахарного завода.

5. Баритовая технология дешугаризации мелассы

Суть классического баритового метода дешугаризации мелассы сводится к выделению сахарозы из раствора мелассы в виде однобариевого сахарата $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$. Технологические стадии метода описаны ниже.

В тепловой реактор с предварительно подготовленным раствором мелассы, разогретым до температуры 80 °С, подаётся горячий раствор гидроксида бария $Ba(OH)_2$. Для этого горячий раствор $Ba(OH)_2$ наливают при перемешивании в мелассу. Осаждение сахара ведут при нагревании до 80 °С, так как гидроксид бария значительно лучше растворяется при повышенной температуре.

После отфильтровывания раствора, содержащего все несакара мелассы, осадок однобариевого сахарата, взвешенный в воде, разлагают путём сатурации углекислотой. Получается раствор сахара высокой чистоты и осадок $BaCO_3$.

Ввиду относительной дороговизны солей бария необходимо обжигать $BaCO_3$ и регенерировать BaO . Однако для разложения $BaCO_3$ требуется высокая температура электрической печи. Баритовый метод обессахаривания мелассы был применён в Анконе (Италия), где имелась дешёвая электрическая энергия. Несмотря на это, работа оказалась нерентабельной.

Сегодня баритовая технология дешугаризации свекловичной мелассы достаточно хорошо развита благодаря инженерно-технологическим решениям Дегида и широко применяется в США. $BaCO_3$ обжигают в смеси с песком при температуре 1250–1300 °С (применяется вращающаяся печь, подобная применяемой для обжига цемента). При обжиге образуется трёхбариевый силикат.

При кипячении трёхбариевого силиката с водой в раствор переходит $Ba(OH)_2$, а в осадке остаётся однобариевый силикат. Таким образом получают $Ba(OH)_2$, который и применяют для осаждения сахара из мелассы. Затем осадок бариевого сахарата разлагают в процессе сатурации. Сахарный раствор выпаривают и перерабатывают на сахар, а отфильтрованный осадок $BaCO_3$ путём обжига регенерируют в BaO . Для понижения температуры обжига до 1250–1300 °С $BaCO_3$ обжигают в смеси с однобариевым силикатом, отфильтрованным в виде осадка при разложении трёхбариевого силиката.

Сложность этого метода в необходимости специфического оборудования: сложной вращающейся печи для обжига, многочисленных станций фильтрации. Помимо

этого, метод сопряжён с высокими накладными расходами, связанными с применением солей бария и высокотемпературных процессов обжига.

Важным аспектом апробации для супербарботажа™ в баритовой технологии дешугаризации мелассы по Дегиду является то, что в малых концентрациях и при температурах ниже 80 °С гидроксид бария взаимодействует не с сахарозой в мелассе, а вступает в реакцию с сапонинами и оксиметилфурфуолом.

6. Ионообменная технология переработки свекловичной мелассы

Ионообменная сепарация свекловичной мелассы — это комплексная технология переработки мелассы, предусматривающая пропускание раствора мелассы последовательно через два катионита (вначале через сульфокислотный стиролдивинилбензолный гелевый катионит в Ca^{2+} форме, затем через сульфокислотный стиролдивинилбензолный пористый катионит в Ca^{2+} форме, а после — через высокоосновный анионит в OH^- форме с получением сахарной фракции, которую подвергают углекислотной сатурации с отделением осадка), регенерацию гелевого катионита кальцийсодержащим раствором, элюирование водой пористого катионита с получением фракции, обогащённой бетаином и, возможно, с последующим её упариванием и элюирование анионита щелочным раствором с получением фракции, содержащей соли пирролидонкарбоновой и глутаминовой кислот. Кроме того, при элюировании пористого катионита водой дополнительно выделяют промежуточную кальцийсодержащую фракцию [10].

Обязательным условием успешного разделения мелассы ионообменной технологией является

предварительная корректировка ионного состава исходной мелассы, поскольку в ней содержатся ионы K^+ и Na^+ , снижающие эффективность сепарации. В связи с этим предусмотрена стадия пропускания раствора мелассы с относительно высокой скоростью через гелевый катионит в Ca^{2+} форме. Регенерация гелевого катионита может быть проведена промежуточной кальцийсодержащей фракцией и (или) соком первой сатурации свеклосахарного производства, которые содержат кальцийсодержащие соединения, что приводит к экономии реагентов и созданию бессточной схемы [10].

Главным недостатком данной технологии является то, что не удаётся достичь высокого качества очистки целевых продуктов — сахара и бетаина. Предельный уровень доброкачественности сахарной фракции составляет 93 % и 90 % — по бетаину.

7. Электродиализ свекловичной мелассы

Электродиализ свекловичной мелассы относится к высоким технологиям и предусматривает следующие стадии: 1) получают раствор свекловичного сахара, который содержит летучие вещества с неприятным запахом в результате одного или более способов очистки; 2) подвергают указанный раствор свекловичного сахара электродиализу с получением электродиализованной жидкости, из которой летучие вещества с неприятным запахом по меньшей мере частично удалены, и 3) выделяют из указанной электродиализованной жидкости продукт, выбранный из жидких и твёрдых пищевых коричневых сахарных продуктов и их комбинаций [13].

Выделение жидких и твёрдых пищевых сахарных продуктов из электродиализованной жидкости может включать в себя концентри-

рование, кристаллизацию, сушку, разведение или их комбинации. Концентрирование может быть осуществлено путём выпаривания или мембранной фильтрации. Жидкие продукты предпочтительно концентрируют до содержания сухих твёрдых веществ выше 70 %. Для того чтобы усилить удаление неприятного запаха или привкуса из раствора свекловичного сахара, после указанного электродиализа можно провести обработку активированным углём или адсорбирующей смолой [13].

Электродиализ эффективен в удалении 50 % или более (предпочтительно от 60 до 90 %) пиразинов, первоначально содержащихся в указанном растворе свекловичного сахара, что является существенным недостатком данного метода относительно требований к пищевой свекловичной мелассе, представленных в табл. 8 [13].

Электродиализ включает в себя подачу указанного выше раствора свекловичного сахара с концентрацией сухих твёрдых веществ от 10 до 50 % (предпочтительно от 25 до 35 %) через анионо- и катионообменные мембраны, которые работают при температуре выше 40 °С (предпочтительно от 55 до 65 °С) [13].

В качестве примеров подходящих анионообменных мембран можно привести органическую, устойчивую к засорению и термостойкую Neosepte® AXE01 (Tokuyama Corp./Eurodia), а катионообменных мембран — Neosepta® CMX (Tokuyama Corp./Eurodia). В одном случае раствор свекловичного сахара подвергают электродиализу при pH от 6 до 9 (предпочтительно от 6,7 до 8,0), и pH указанной жидкости после электродиализа составляет от 4 до 6 (предпочтительно от 4,5 до 5,0) [13].

Коричневый сахар и вторичную электродиализованную мелассу различных вариантов выделяют, по существу, свободными от не-

приятного привкуса и запахов горелых растворителей, обнаруженных в нормальном коричневом сахаре и мелассе из сахарной свёклы [13].

Следует отметить, что, с одной стороны, применение технологии электродиализа для переработки свекловичной мелассы и выделения из неё сахаров без неприятных запаха и вкуса свидетельствует об относительной эффективности мембранных методов очистки, а с другой стороны, акцентируется внимание на производительности и экономической эффективности мембранных технологий ввиду наличия лимитирующей стадии по регенерации мембран, а также относительно высоких накладных расходов на их обслуживание.

8. Супербарботаж™ – инновационная технология очистки свекловичной мелассы

Технология супербарботажа™ предусматривает аддитивное применение барботажа мелассы в виде МФ-пермеата воздухом с целью устранения сернистого ангидрида, агрегации сапонинов и оксиметилфурфуrolа коагулянтом (гидроксидом кальция или хлоридом железа) и ультрафильтрации для отвода неорганических примесей в УФ-пермеат. Далее УФ-концентрат направляется на нанофильтрацию с целью концентрирования мелассы с целевыми компонентами до клиентских требований по вязкости и концентрации сухих веществ. НФ-концентрат направляется на обратный осмос, замыкая контур циркулирования обратноосмотической воды. Принципиальная технологическая схема супербарботажа™ свекловичной мелассы представлена на рис. 2.

Далее приведено более подробное описание процессов и методов, применяемых на стадиях технологии супербарботажа™. Предварительная подготовка ма-

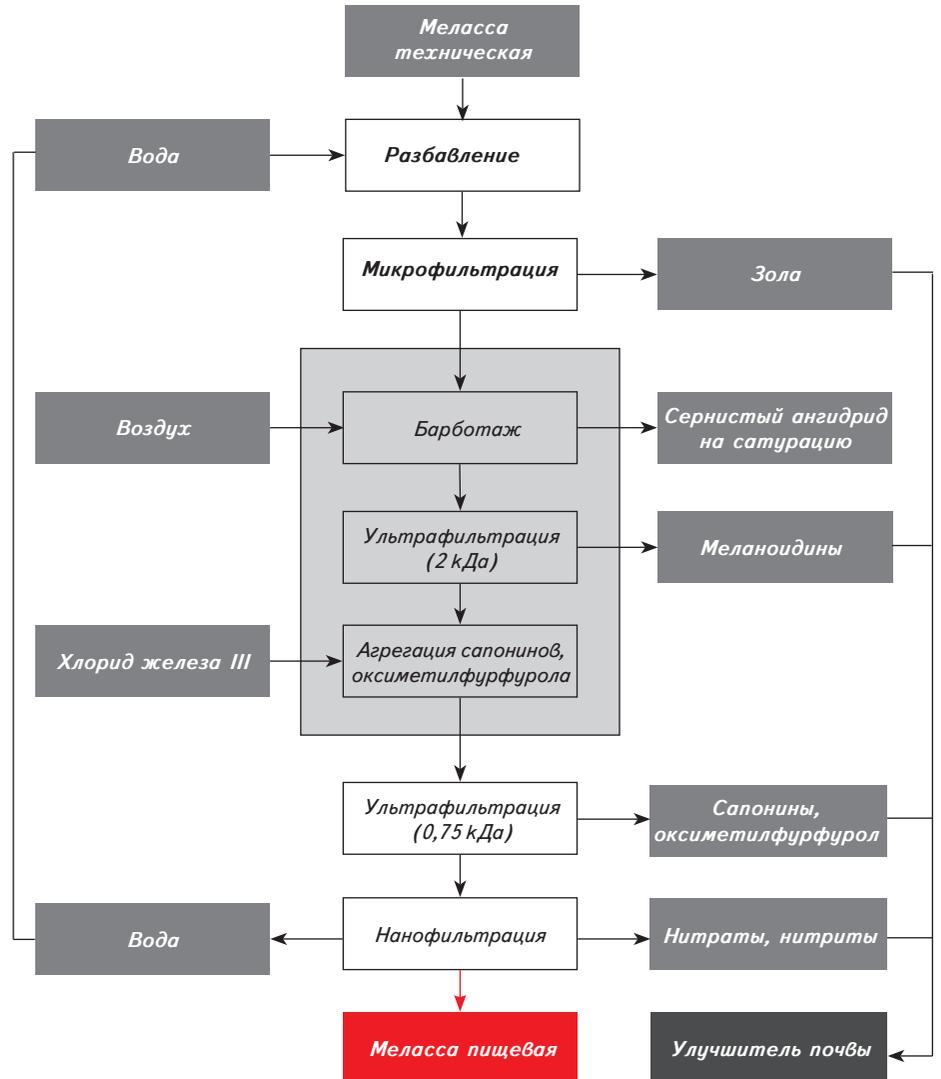


Рис. 2. Технологическая схема супербарботажа™ свекловичной мелассы

гистральной воды методом обратного осмоса посредством керамических мембран, удаление солей жёсткости и механических примесей из её состава.

Происходит разбавление исходной мелассы, поступающей из технологической цепочки свеклосахарного производства при температуре 50–55 °С, обратноосмотической водой такой же температуры, получение горячего раствора мелассы с 10%-ным содержанием сухих веществ и модифицированными реологическими

свойствами. Затем разбавленная свекловичная меласса подаётся на керамомембранную микрофильтрацию, происходит вымывание из неё золы и различного рода механических примесей.

Раствор мелассы с неорганическими и целевыми компонентами, сапонидами и оксиметилфурфуrolом переходит в пермеат, а суспензия золы с меланоидинами формирует концентрат. Далее следует агрегация сапонинов и оксиметилфурфуrolа посредством ввода в систему реагента

гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Также сейчас проверяется гипотеза относительно эффективности хлорида железа FeCl_3 и ряда других неорганических реагентов при контроле pH системы, уровень которого не должен быть ниже 7, так как при этом сахароза и бетаин вступают в реакцию друг с другом с образованием нежелательных примесей.

Далее происходит селективная ультрафильтрация неорганических примесей мелассы на специализированных керамических ультрафильтрационных мембранах Sherdani™ Ultrabaine™ серии T. Раствор мелассы с целевыми компонентами формирует концентрат, а раствор неорганических примесей совместно с продуктами нейтрализации сапонинов и оксиметилфурфуrolа переходит в пермеат.

Концентрирование мелассы с целевыми компонентами производится на стадии нанофильтрации раствора на специализированных керамических нанофильтрационных мембранах Sherdani™ Ultrabaine™ серии Z. Реологические показатели плотности и вязкости доводят до целевых значений (требований клиента). Возврат воды на стадию водоподготовки (оборотная обратнo-осмотическая вода) через отвод пермеата. При необходимости НФ-концентрат с целевыми компонентами направляется на вакуумную сушку с целью кристаллизации.

Экспериментальная часть включала в себя самое глубокое на сегодняшний день исследование реологии мелассы и определение оптимальных температурных и гидродинамических условий протекания мембранных процессов.

Кроме того, эмпирическим путём были найдены оптимальные критерии Re, при которых не наблюдалось роста кристаллов саха-

розы в слое Прандтля в порах керамических мембран.

Полученная в лаборатории технологией супербарботажа™ свежковичная меласса была исследована в химико- и биоаналитической лабораториях РХТУ им. Д.И. Менделеева с целью определения её параметров качества по перечню, представленному в разделах 2 и 3. Полученная свежковичная меласса соответствовала требованиям безопасности пищевых продуктов по ТР ТС 021/2011, что является доказательством эффективности предлагаемой технологии.

9. Инновационные аспекты супербарботажа™

Главные аспекты новизны предлагаемой технологии очистки свежковичной мелассы заключаются в следующем:

- инновационная пищевая свежковичная меласса с повышенным содержанием ценного компонента бетаина (2–10 %) – первый продукт, что является уникальным преимуществом по сравнению с тростниковой и иными видами мелассы;

- инновационный комплексный улучшитель почвы пролонгированного действия – второй продукт в виде концентрированного или кристаллизованного фильтрационного осадка, содержащий вещества, которые могут играть роль азотистых и фосфорных удобрений. Содержащийся в осадке карбонат кальция устраняет вредную кислотность почвы, улучшает её структуру, делает тяжёлые глинистые почвы более рыхлыми, а лёгкие – более связными, активизирует деятельность полезных микроорганизмов почвы, способствует мобилизации питательных элементов растениями и лучшему использованию ими органических и минеральных удобрений. Исследования показали, что достаточно вносить на 1 га почвы 3–5 т фильтрационного осадка, и его воздей-

ствие проявляется в течение 10–12 и более лет [23];

- инновационные керамические композиционные мембраны марки Sherdani™ Ultrabaine™ серии T и Z из оксида титана и оксида циркония соответственно, не имеющие аналогов в виду уникальной геометрии поперечного сечения и параметров селективности по целевым компонентам, позволяют проводить мембранные процессы с участием раствора мелассы на новых уровнях эффективности и производительности;

- супербарботёр – инновационный мембранный реактор для реализации супербарботажа™ – аддитивного применения барботажа свежковичной мелассы воздухом с целью устранения сернистого ангидрида, нейтрализации сапонинов и оксиметилфурфуrolа реагентом гидроксидом бария и ультрафильтрации для отвода неорганических примесей в УФ-пермеат.

10. Практическая ценность супербарботажа™ свежковичной мелассы

Практическая ценность супербарботажа™ с точки зрения производственной эффективности по сравнению с современными технологиями обессахаривания свежковичной мелассы представлена в табл. 9.

11. Заключение

Керамические мембраны для проведения лабораторных исследований технологии супербарботажа™ были изготовлены по специальному заказу в Германии (в России и странах ЕАЭС керамические мембраны для ультра- и нанофильтрации на сегодняшний день не производятся).

В настоящее время на кафедре мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева ведётся проектирование полупромышленной установки, включающей в себя

Таблица 9. Сравнение технологий переработки свекловичной мелассы по производственно-экономической эффективности

№	Технология	Целевой продукт	Преимущества / недостатки (качественная оценка)
1	Супербарботаж™	1. Меласса свекловичная пищевая (сахароза и бетаин) 2. Бетаин 3. Улучшитель почвы пролонгированного действия	1. Высокопроизводительный мембранный процесс. 2. Незначительный расход реагента. 3. Низкие эксплуатационные расходы (срок амортизации керамических мембран более 7 лет, они просты в эксплуатации и не теряют селективные свойства после регенерации). 4. Относительно высокие капитальные затраты. 5. Меласса пищевая – более маржинальный продукт, чем сахар. 6. Улучшитель почвы пролонгированного действия – дополнительный источник повышения рентабельности свеклосахарного производства.
2	Известковая сепарация по Стеффену	1. Сахар	1. Большой расход извести.
3	Баритовая сепарация по Дегиду	1. Сахар	1. Высокие накладные расходы из-за большого расхода $Ba(OH)_2$ 2. Сложное и дорогое оборудование.
4	Стронциановая сепарация	1. Сахар	1. Высокие накладные расходы из-за большого расхода дорогостоящего $SrCO_3$
5	Уксуснокислая сепарация по Фридриху-Райтеру	1. Сахар	1. Необходимость применения дорогостоящих кислотоупорных материалов для постройки колонны. 2. Высокие накладные расходы ввиду потерь дорогой уксусной кислоты порядка 5–7 %.
6	Пероксидная сепарация	1. Сахар	1. Высокие накладные расходы, связанные с расходом дорогих реагентов H_2O_2 и $KMnO_4$. 2. Взрывоопасность производства ввиду присутствия смеси сахара и перманганата калия.
7.	Ионный обмен	1. Сахар 2. Бетаин	1. Высокие накладные расходы при регенерации ионообменных смол. 2. Значительный расход воды. 3. Высокая энергоёмкость. 4. Дорогостоящая утилизация химических отходов.
8.	Хроматография	1. Сахар 2. Бетаин	1. Нестабильность параметров качества целевых продуктов. 2. Высокие капитальные затраты на производственное оборудование. 3. Высокие накладные расходы.
9.	Электродиализ	1. Коричневый сахар	1. Высокое энергопотребление. 2. Стадия регенерации мембран – лимитирующая. 3. Низкий срок амортизации полимерных мембран.
10.	Обратный осмос	1. Сахар	1. Высокое энергопотребление. 2. Стадия регенерации мембран – лимитирующая. 3. Низкий срок амортизации полимерных мембран.

инновационный аддитивный аппарат супербарботёр, в котором планируется объединить несколько технологических процессов с целью получения синергетического эффекта по производительности:

- барботаж раствора-концентрата МФ-мелассы воздухом;
- экстракция сернистого ангидрида и вывод его на абсорбцию;
- ультрафильтрация свекловичной МФ-мелассы;
- регенерация ультрафильтрационных керамомембран водяным паром.

Выработанная на данной полупромышленной установке пищевая свекловичная меласса будет направлена на комплексные лабораторные химико-аналитические и биохимические испытания в Ростест на предмет получения официального протокола испытаний и свидетельства соответствия пищевой свекловичной мелассы параметрам безопасности ТР ТС 021/2011.

После завершения лабораторных испытаний и получения свидетельств Ростеста о соответствии получаемой пищевой свекловичной мелассы требованиям безопасности к пищевой продукции стран ЕАЭС, составления технико-эксплуатационной документации установка будет инсталлирована на один из свеклосахарных заводов ЕАЭС с целью эксплуатации в условиях реального производства.

12. Термины и сокращения

Меласса – побочный продукт свеклосахарного производства, используемый в качестве сырья для производства хлебопекарных и кормовых дрожжей, пищевых кислот и этилового спирта, в биотехнологии, химической, фармацевтической, комбикормовой промышленности, как добавка в корм сельскохозяйственных животных и для технических целей [7].

°Вх (брикс, или градус по Бриксу) — несистемная единица измерения концентрации сахарозы в водном растворе, соответствующая её массовой доле в процентах.

Бк (беккерель) — в Международной системе единиц (СИ) единица измерения активности радиоактивного источника, определяемая как активность источника, в котором за одну секунду происходит в среднем один радиоактивный распад.

ГИ (гликемический индекс) — относительный показатель влияния углеводов продуктов питания на изменение уровня глюкозы в крови. Глюкозе соответствует значение ГИ, равное 100. Таким образом, ГИ остальных продуктов питания — это количество глюкозы, попадающей в кровь, после распада содержащихся в них углеводов.

Да (дальтон) — единица измерения молекулярной массы или углеродная единица, соответствующая атомной единице массы, определяемой как $\frac{1}{12}$ массы свободного покоящегося атома углерода ^{12}C , находящегося в основном состоянии.

Диафильтрация — мембранный процесс разделения жидкостей, при котором исходную жидкость разбавляют водой в количестве, соответствующем пермеату.

ЕАЭС — Евразийский экономический союз, объединяющий такие страны, как Россия, Белоруссия, Казахстан, Киргизия и Армения, с целью обеспечения свободы движения товаров, услуг, капитала и рабочей силы, а также проведения скоординированной, согласованной или единой политики в отраслях экономики.

ККМ (критическая концентрация мицеллообразования) — в мелассе концентрация бетаина как поверхностно-активного вещества, при которой образуются мицеллы.

КОЕ (колониеобразующие единицы) — показатель количества жизнеспособных микроорганизмов в единице объёма (1 см³), в жидкости (1 мл), или в твёрдом/сухом материале (1 г).

МФ — микрофильтрация.

НИОКР — научно-исследовательская опытно-конструкторская работа.

НФ — нанофильтрация.

ПДК — предельно допустимая концентрация примесей в мелассе как пищевом продукте, соответствующая наиболее жёсткому требованию по одному из регулирующих регламентов: ТР ТС 021/2011, ТР ТС 029/2012, ТР ТС 029/2012, ГОСТ 30561-2017, ГОСТ Р 54902-2012, ГОСТ 33222-2015, регламенты ЕС 1829/2003, 1830/2003, 951/2006.

УФ — ультрафильтрация.

Список литературы

1. ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

2. ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части её маркировки».

3. ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств».

4. Регламент ЕС 1829/2003 «О генетически модифицированных продуктах питания и кормов».

5. Регламент ЕС 1830/2003 «Касательно отслеживания и маркировки генетически модифицированных организмов, а также прослеживаемости продуктов питания и кормов, произведенных из генетически модифицированных организмов, и поправки к Регламенту ЕС 2001/18».

6. Регламент ЕС 951/2006 «Подробные правила выполнения Регламента Совета (ЕС) № 318/2006 в отношении торговли с третьими странами в сахарном секторе».

7. ГОСТ 30561-2017 «Меласса свекловичная. Технические условия».

8. ГОСТ Р 54902-2012 «Меласса тростникового сахара-сырца. Технические условия».

9. ГОСТ 33222-2015 «Сахар белый».

10. Патент RU 2 048 847 «Ионообменный способ комплексной переработки мелассы», 27.11.1995.

11. Патент RU 2 114 177 «Способ производства сахарного сиропа из сахаросодержащего сырья», 27.06.1998.

12. Патент RU 2 301 266 «Способ очистки мелассы перекисью водорода и перманганатом калия», 22.12.2005.

13. Патент RU 2 421 524 «Способ выделения пищевого коричневого сахара из раствора свекловичного сахара», 20.12.2006.

14. Патент RU 2 556 894 «Способ комплексной очистки мелассы и извлечения из нее сахарозы», 20.07.2015.

15. Патент US 3781174 «Непрерывный способ производства рафинированного сахара из сока, экстрагированного из сахарного тростника», 25.12.1973.

16. Патент US 3799806 «Способ очистки и осветления сахарных соков, включающий ультрафильтрацию с последующей очисткой электродиализом», 20.04.1972.

17. Патент US 4331483 «Способ очистки свекольного сока путём приведения сока, подлежащего очистке, в контакт с по меньшей мере двумя ионообменниками, образованными из пористой минеральной подложки, покрытой плёнкой из поперечно сшитого полимера, содержащего или несущего группы четвертичных аммониевых солей для по меньшей мере одного из ионообменников и сульфоновые группы для по меньшей мере одного из других ионообменников», 25.05.1982.

18. Патент US 4083732A «Способ обработки свежего сока сахарного тростника при примерно комнатной температуре, который включает удаление несахарных приме-

сей, концентрированно полученного холодного бесцветного сока посредством обратного осмоса с образованием сиропа, который упаривают с образованием абсолютно белого сахара и пищевой мелассы», 04.11.1978.

19. Патент US 4492601A «Способ уменьшения засорения путём осаждения кальция и кремния перед электродиализом», 08.01.1985.

20. Патент WO 2003/018848 «Способ получения белого и коричневого сахара из сырого диффузионного свекольного сока», 06.03.2003.

21. Брежнева, Т.А. Выделение и исследование сапонинов сахарной свёклы / дисс. ... канд. физ. наук. — М., 2003;

22. Бугаенко, И.Ф. Меласса (свековичная, тростниковая, сырцовая) состав, методы анализа / И.Ф. Бугаенко, С.В. Штерман. — М.: МГУПП, 2006.

23. Голубев, И.Г. Рециклинг отходов в АПК: справ. / И.Г. Голубев [и др.] — М.: Росинформагротех, 2011.

24. Егорова, М.И. Свеколосахарная меласса — сырьё для производства кормопродуктов / М.И. Егорова. — Сахар. — 2010. — № 2.

25. Кривовоз, Б.Г. Совершенствование технологии длительного хранения свековичной мелассы с минимальными потерями сахара / Б.Г. Кривовоз. — М., 2009.

26. Протасова, М.В. Перспективные направления использования отходов сахарного производства / М.В. Протасова [и др.]. — Электронный научный журнал Курского государственного университета. — 2016. — № 2(10).

27. Сапронов, А.Р. Технология сахара / А.Р. Сапронов [и др.]. — М.: Профессия, 2012.

28. Смирнов, В.А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная) / В.А. Смирнов. — М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1983.

29. Текутьева, Л.А. Проблемы использования свековичной мелассы в российском кормопроизводстве / Л.А. Текутьева [и др.]. — APRIORI. Серия: Естественные и технические науки. — 2015. — № 2.

30. Шарипова, Л.Д. Использование мелассы как сырья для получения биоэтанола / Л.Д. Шарипова [и др.] // Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе. — Тюмень, 2013.

31. Poel, P.v.d. Sugar Technology. Beet and Cane Sugar Manufacture / P. v.d. Poel [et al.]. — Berlin: Bartens, 1998.

32. de Vogel, St. Biomarkers related to one-carbon metabolism as potential risk factors for distal colorectal adenomas / St. de Vogel [et al.] // Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. — 2011. — № 20(8).

33. Xinran, X. High intakes of choline and betaine reduce breast cancer

mortality in population-based study / X. Xinran [et al.] // The FASEB Journal. — 23(11). — 2009.

34. Фарносова, Е.Н. Разработка комбинированной технологии очистки вод от тяжёлых металлов с использованием мембранных методов: дисс. ... канд. техн. наук / Е.Н. Фарносова. — М., 2011.

35. Benzing-Purdie, L. Elucidation of the nitrogen forms in melanoidins and humic acid by nitrogen-15 cross polarization-magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy / L. Benzing-Purdie [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. — 1983. — 31(4).

36. Yao, W.X. Determination of flavonoid compounds in Ginkgo Biloba leaves supercritical fluid extraction and high performance liquid chromatography (SFE/HPLC) / W.X. Yao [et al.] // Chinese Chemical Letters. — 1995. — № 6 (7).

Аннотация. В статье представлены описание и технологическая схема супербарботажTM свековичной мелассы как инновационной аддитивной технологии переработки: сепарации в рамках единого инженерного решения целевых компонентов — сахарозы и бетаина, формирующих пищевую свековичную мелассу, и отходов примесей, формирующих улучшитель почвы пролонгированного действия. Произведён сравнительный анализ производственно-экономической эффективности супербарботажTM с современными технологиями дешугаризации мелассы. Сделан акцент на том, что пищевая свековичная меласса обладает значительным коммерческим потенциалом в качестве ценного ингредиента или монопродукта для кондитерской промышленности и индустрии сладких безалкогольных напитков.

Ключевые слова: супербарботаж, меласса, сахар, sherdani, ultrabaine, мембрана, ультрафильтрация, диафильтрация, свёкла, производство, рентабельность, переработка, дешугаризация, технология, промышленность, рынок, кондитерский, спред, сироп, патока, инновация, флотация.

Summary. The article presents both description and technological scheme of the superbarbotageTM of beet blackstrap molasses as an innovative additive technology: the single engineering solution separation both of target components — sucrose and betaine forming food beet molasses, and of waste products forming a prolonged action base improver. A comparative analysis of the production and economic efficiency superbarbotageTM with modern molasses desugarization technologies has been carried out. It's emphasized that edible beet blackstrap molasses has a significant commercial potential as a valuable ingredient or single product for the confectionery and sugary soft drink industries.

Keywords: superbarbotage, molasses, blackstrap, sugar, sherdani, ultrabaine, membrane, ultrafiltration, diafiltration, beet, producing, profitability, processing, desugarization, technology, industry, market, confectionary, spread, syrup, treacle, innovation, flotation.