УДК 66.081.63

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВ КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА

О.А. Ковалева*, С.И. Лазарев

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Мичуринская, 112

**e-mail: sseedd@mail.ru*

Дата поступления в редакцию: 09.07.2016
Дата принятия в печать: 12.10.2016

Процессы мембранного разделения растворов применяются в крахмальной промышленности для концентрирования крахмального молочка и очистки стоков, исходным сырьем для которых является картофель, принципиальное отличие заключается в разделении технологического раствора, сырьем для которого является кукуруза. Мембранный аппарат позволяет эффективно разделять технологические растворы крахмало-паточного производства. Исследованы такие показатели, как гидродинамическая проницаемость и коэффициент задержания через мембраны МГА-100 и ОПМ-К при разделении технологических растворов производства кукурузного крахмала на ОАО Хоботовское предприятие «Крахмалопродукт». Для полупроницаемых мембран МГА-100 и ОПМ-К представлены графические зависимости коэффициента гидродинамической проницаемости и коэффициента задержания от концентрации вещества в исходном технологическом растворе крахмало-паточного производства. Показано, что в процессе обратного осмоса при одинаковых условиях проведения экспериментов (температура, давление, рабочая площадь мембран и т.д.) наибольшей гидродинамической проницаемостью обладает мембрана типа ОПМ-К. Полученные данные по разделению технологических растворов производства кукурузного крахмала на мембранах МГА-100 и ОПМ-К позволяют сделать вывод о том, что с помощью метода обратного осмоса можно перейти на замкнутый технологический процесс, при котором только для промывания крахмала используется чистая вода, во всех других операциях применяется возвратная вода. Очистка растворов крахмало-паточных производств позволит использовать минимальное количество воды на ведение технологических процессов. Как следствие, затраты, составляющие значительную долю в себестоимости кукурузного крахмала, будут снижены.

Кукурузный крахмал, себестоимость, мембрана, обратный осмос

Введение

Производство крахмалопродуктов и крахмала в мире постоянно увеличивается и занимает одно из ключевых позиций в экономике промышленно развитых стран. В последние десятилетия это связано как с быстрым ростом производства модифицированных крахмалов, сахаристых продуктов из крахмала, так и с организацией производства на основе крахмала биоразрушаемых полимерных материалов.

На стоимость крахмала значительно влияет стоимость сырья и затраты на обработку по всем составляющим технологического процесса производства.

Основными операциями технологического процесса крахмального производства являются: замачивание зерна кукурузы, выделение, промывание зародыша, а также мезги, далее выделение и концентрирование глютена и, наконец, промывание крахмала, все эти операции связаны с удалением жидкости. Следовательно, значительную долю в себестоимости кукурузного крахмала составляют затраты, связанные с расходом воды.

При производстве кукурузного крахмала и сопутствующих ему продуктов могут быть использованы две схемы водоснабжения – незамкнутая и замкнутая. В первой из них, незамкнутой, при замачивании зерен и промывании зародышей, мезги и крахмала используется чистая вода. В случае использования замкнутого технологического процесса свежая вода используется только при промывании крахмала, в остальных операциях используется возвратная осветленная глютеновая вода, получаемая при концентрировании и обезвоживании глютена.

Глютеновая вода, которая образуется в процессе разделения на сепараторах крахмало-белковой суспензии, при незамкнутом технологическом процессе из-за большого содержания взвешенных веществ не может быть использована для оборотного водопользования, поэтому сливается в канализацию. Такие расходы экономически нецелесообразны и составляют значительную часть в себестоимости готовой продукции.

Применение для концентрирования растворов и сточных вод крахмальных производств мембранных методов, например таких, как ультрафильтрация, является оправданной мерой, так как энергия в основном расходуется на разрыв межмолекулярных связей, отсутствует фазовый переход и т.д. [1, 2].

В работе [3] представлены экспериментальные данные по возможности проведения очистки и концентрирования разбавленного раствора сока картофеля на ультрафильтрационных и нанофильтраци-

онных мембранах, уточнены основные параметры, при которых проводится мембранное разделение.

В источнике [4] приведены результаты ультрафильтрационных исследований на керамических трубчатых мембранах фирмы Inopor GmbH по обработке картофельного сока и приведены экспериментальные данные по оптимизации данного процесса. Полученные в работе [4] экспериментальные данные были математически обработаны и легли в основу обобщенных уравнений, позволяющих с достаточно высокой достоверностью определять удельный поток и содержание сухих веществ в пермеате в зависимости от влияния на процесс ультрафильтрации картофельного сока различных факторов воздействия. Таким образом, полученные авторами работы уравнения позволяют оптимизировать процесс ультрафильтрации с целью получения приемлемой производительности и минимального содержания сухих веществ в пермеате.

В материалах статьи [5] показано, что разделение ультрафильтрата картофельного сока обратным осмосом при использовании элементов ЭРО-КНИ позволяет сконцентрировать раствор до 98 % по сухому веществу. Стоит отметить, что в полученном после данной обработки пермеате на данном модуле содержится всего 0,05 % сухих веществ. В этой же работе сделано предположение, что такой пермеат может использоваться для мойки картофеля, а концентраты (ретентаты) после ультрафильтрационного и обратноосмотического концентрирования добавлять в мезгу и использовать на корм скоту.

В литературе [6] представлена конструкция мембранного аппарата со вставкой из несущего стрежня с несколькими коническими элементами, в котором происходят гидродинамические изменения, приводящие к снижению толщины примембранного слоя задерживаемых веществ. В работе [6] отмечено, что экспериментальная проверка мембранного аппарата при концентрировании крахмального молока дала хорошие результаты, которые свидетельствуют о применимости выбранной конструкции на производстве. Проведенная авторами статистическая обработка результатов экспериментальных зависимостей с построением регрессионной модели позволила выбрать оптимальные параметры режима функционирования баромембранного аппарата: T = 45 °C, P = 0,25 МПа, при которых достигается максимальная производительность, равная $490 \cdot 10^{-6}$ м^3/(м^2 с). В работе также отмечено, что проведено сравнение экспериментальных исследований разработанной авторами новой конструкции баромембранного аппарата и используемого ранее прототипа и представлен вывод о том, что использование вставок в баромембранном аппарате позволяет увеличить производительность процесса по пермеату в 1,6 раза.

В литературных источниках имеются данные по разделению растворов, содержащих крахмал, высокоэффективными методами разделения с применением мембран, как было отмечено выше [1–6], но в качестве исходного сырья в данных работах выступает картофельный крахмал в отличие от кукурузного крахмала, представленного в настоящей работе.

Целью работы явилось исследование процесса обратноосмотического разделения технологических растворов крахмало-паточного производства как эффективного способа снижения себестоимости кукурузного крахмала.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования выступали:

- технологические растворы крахмало-паточного производства, исходным сырьем для которых выступала кукуруза;
- промышленно выпускаемые полупроницаемые обратноосмотические мембраны серии ОПМ-К и МГА-100.

Выбор мембран обусловлен тем, что они стабильно выпускаются на промышленных производствах (ЗАО НТЦ «Владипор» и компании MEMBRANIUM (АО «РМ НАНОТЕХ»), г. Владимир), обеспечивают комплектацию их в рулонных фильтрующих элементах, обеспечивающих высокую производительность на единицу объема аппарата, а также нетоксичны, безопасны в работе, имеют хорошую задерживающую способность [7].

Снижение себестоимости кукурузного крахмала допустимо за счет уменьшения расхода воды при использовании рециркуляции промывочной жидкости, которая позволяет исключить сбросы технологических вод.

В настоящее время задачу подготовки жидкости бытового и технического назначения можно решить с помощью внедрения эффективных и экономичных способов очистки растворов. Одним из таких способов являются мембранные технологии.

В работе экспериментальные исследования были направлены на очистку и регенерацию технологических растворов ОАО Хоботовское предприятие «Крахмалопродукт».

Исследования по определению удельной производительности и коэффициента задержания исследуемых мембран проводились с использованием экспериментальной установки, схема которой представлена на рис. 1, основным ее элементом являлся плоскокамерный мембранный аппарат, оснащенный обратноосмотическими мембранами, рис. 2.

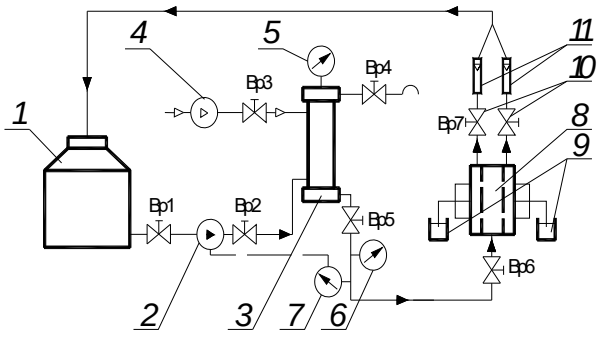

Рис. 1. Схема обратноосмотической установки плоскокамерного типа

При разделении технологического раствора, содержащего крахмал, установка работала следующим образом: технологический раствор из емкости исходного раствора 1 при помощи насоса дозатора 2 нагнетался в гидроаккумулятор 3, далее он попадал в плоскокамерный мембранный аппарат 8. Технологический раствор, содержащий крахмал, вышедший из плоскокамерного обратноосмотического аппарата 8 в виде ретентата, проходил через дроссели 10 и ротаметры 11 и возвращался обратно в емкость исходного раствора 1. Для снижения влияния пульсаций давления обратноосмотическая установка оснащалась гидроаккумулятором 3 с установленным в специальном штуцере манометром 5. Гидроаккумулятор 3 заполнялся сжатым воздухом от 30 до 40 % от рабочего давления при помощи воздушно-поршневого компрессора 4, что визуально фиксировалось показаниями манометра 5. Контроль давления при разделении обратным осмосом технологического раствора, содержащего крахмал, в экспериментальной установке производился образцовым манометром 6, а для автоматического регулирования подачи раствора конструкция установки была оснащена электроконтактным манометром 7, который при помощи реле отключал насос дозатора 2 при превышении давления в установке выше рабочего. Пермеат, прошедший сквозь поры мембраны и выходящий из плоскокамерного обратноосмотического аппарата 8, отводился самотеком в емкости пермеата 9.

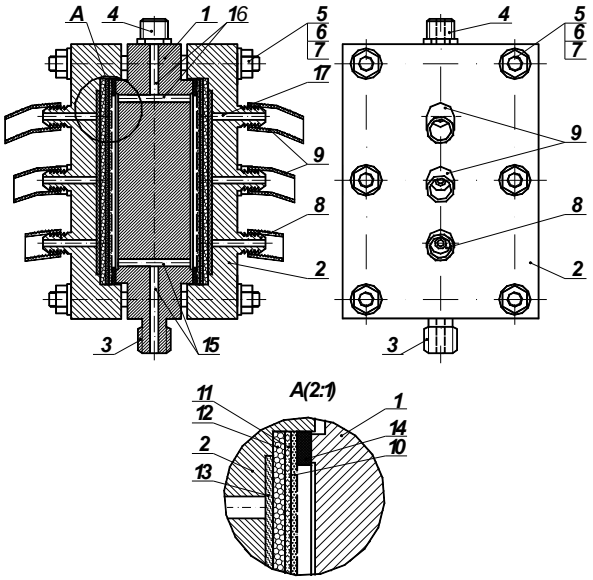

Рис. 2. Конструкция плоскокамерного мембранного аппарата

Плоскокамерный мембранный аппарат (рис. 2) состоит из камеры корпуса 1 с патрубками ввода исходного раствора 3 и вывода ретентата 4, двух крышек 2 с тремя штуцерами 8, расположенными по вертикали на осевой линии, на равном расстоянии друг от друга, с посаженными с натягом полиэтиленовыми трубками 9, цилиндрических каналов ввода и вывода исходного раствора 15 и ретентата 16 соответственно. Уплотнение камеры корпуса 1 с двумя крышками 2 осуществлено по плоской посадочной прямоугольной поверхности типа «выступ» – «впадина» через прокладку 14, опирающуюся на мембрану 10 при затягивании шпилек 5 с шайбами 6 и гайками 7. На внутренней стороне крышек 2 имеется прямоугольная посадочная поверхность под дренажные сетки 13 и поверхность большей прямоугольной формы под металлическую подложку 12, которая последовательно прижимает ватман 11 к мембране 10.

Камера корпуса 1, крышки 2, патрубки ввода и вывода исходного раствора 3 и ретентата 4 соответственно, штуцера 8 изготовлены из нержавеющей стали Х18Н10Т.

Плоскокамерный мембранный аппарат для разделения технологических растворов производства крахмала функционирует следующим образом: раствор подается через патрубок ввода исходного раствора 3 и по цилиндрическим каналам ввода исходного раствора 15 поступает между мембраной 10 и камерой корпуса 1, равномерно распределяется по всей площади плоского канала, затем отводится через цилиндрический канал вывода ретентата 16 и патрубок вывода ретентата 4. Некоторая часть раствора под действием давления проникает через мембрану 10, ватман 11, металлическую подложку 12, дренажную сетку 13 и по каналам 17 штуцеров 8 на крышках 2 отводится из аппарата. Толщина паронитовой прокладки выбиралась в диапазоне $(0{,}5 \div 3) \cdot 10^{-3}$ м.

Рабочая площадь мембран равнялась 0,0078 м^2, скорость раствора составляла 0,25 м/с, давление 4 МПа, время эксперимента 3600 с. В процессе экспериментов следили за температурой и давлением, измеряли производительность, отбирали и анализировали пробы ретентата и пермеата. Содержание растворенных органических веществ в технологических растворах оценивали по бихроматной окисляемости, показателю, получаемому для оценки ХПК бихроматным методом [8].

Коэффициенты задержания рассчитывались по формуле

$$R = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}}, \qquad (1)$$

где $C_{исх}$, $C_{пер}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и пермеате, кг/м^3.

Определение гидродинамической проницаемости мембран осуществлялось по [9]:

$$\alpha = \frac{V}{P \cdot F_м \cdot \tau}, \qquad (2)$$

где V – объем пермеата, м^3; $F_м$ – площадь рабочей поверхности мембраны, м; τ – время выполнения эксперимента, с; P – рабочее давление, МПа.

Результаты и их обсуждение

Данные экспериментов по обратноосмотическому разделению технологических вод крахмалопаточного производства представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные экспериментов по обратноосмотическому разделению технологических вод крахмало-паточных производств

Тип мембраны	$C_{исх}$, кг/м^3	$C_{рет}$, кг/м^3	$C_{пер}$, кг/м^3	$V \cdot 10^3$, м^3
ОПМ-К	2,15	2,15	0,333	0,396
		3,05	0,54	0,391
		3,85	0,73	0,386
		4,1	0,8	0,38
		6,5	1,43	0,374
МГА-100	2,15	2,15	0,45	0,144
		3,05	0,65	0,142
		3,85	0,86	0,14
		4,1	0,93	0,137
		6,5	1,58	0,133

На рис. 3 и 4 представлены результаты экспериментальных исследований по коэффициенту задержания и коэффициенту гидродинамической проницаемости в зависимости от концентрации растворенных веществ в разделяемом технологическом растворе.

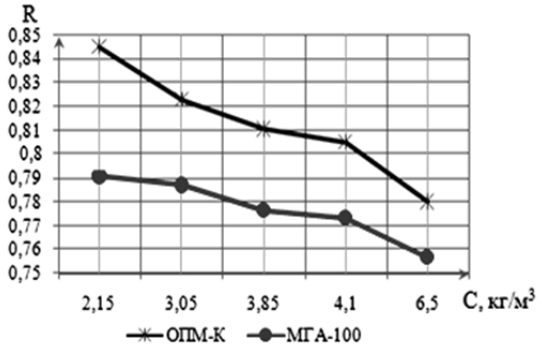

Рис. 3. Зависимость коэффициента задержания мембран ОПМ-К и МГА-100 от концентрации растворенных веществ в разделяемом технологическом растворе

Из графиков рис. 3, 4 видно, что коэффициент задержания и коэффициент гидродинамической проницаемости с увеличением концентрации растворенных веществ в концентрируемом растворе в процессе обратного осмоса снижаются.

Причиной уменьшения коэффициента задержания является, вероятно, уменьшение количества воды в пограничных слоях обратноосмотической мембраны, а также образование текучей динамической мембраны, которая является дополнительным барьером при разделении технологического раствора. Снижение коэффициента гидродинамической проницаемости (рис. 4) объясняется возрастанием осмотического давления раствора при его концентрировании и более быстрым образованием динамического слоя мембраны при росте концентрации при разделении растворов, содержащих крахмал.

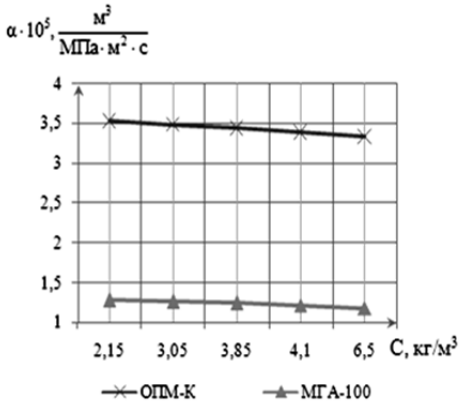

Рис. 4 Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембран ОПМ-К и МГА-100 от концентрации растворенных веществ в разделяемом технологическом растворе

Из рис. 3 видно, что в процессе обратного осмоса при одинаковых условиях проведения экспериментов (температура, давление, рабочая площадь мембран и т.д.) наибольшей гидродинамической проницаемостью обладает мембрана типа ОПМ-К. Определяющим фактором в этом случае является вид полимера, из которого изготовлен активный слой мембраны, размер пор и особенности их распределения по активной поверхности мембраны, толщина рабочего слоя мембраны, способность частичек крахмала агрегироваться на поверхности мембраны.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что с помощью разделения технологических растворов методом обратного осмоса возможно перейти на замкнутый технологический процесс (при учете возможности проведения регенерационных мероприятий, связанных с восстановлением задерживающих и проницаемых свойств мембран), при котором только для промывания крахмала используется чистая вода, во всех других операциях применяется возвратная вода. Очистка растворов крахмало-паточных производств позволит использовать минимальное количество воды на ведение технологических процессов. Как следствие, затраты, составляющие значительную долю в себестоимости кукурузного крахмала, будут снижены.

Список литературы

1. Schmidt, J. M. Effect of membrane material on the separation of proteins and polyphenol oxidase in ultrafiltration of potato fruit juice / J. M. Schmidt, M. Greve-Poulsen, H. Damgaard, M. Hammershøj, L. B. Larsen // Food and Bioprocess Technol. – 2016. – Vol. 9. – no. 5. – pp. 822–829.

2. Strætkvern, K.O. Recovery of native potato protein comparing expanded bed adsorption and ultrafiltration / K.O. Strætkvern, J. G. Schwarz // Food and Bioprocess Technol. – 2012. – Vol. 5. – no. 5. – pp. 1939–1949.

3. Волков, Н.В. Применение мембранной технологии для очистки и концентрирования разбавленного картофельного сока / Н.В. Волков, Н.Д. Лукин, Л.В. Кривцун // Достижения науки и техники АПК. – 2011. – № 11. – С. 79–80.

4. Волков, Н.В. Оптимизация процесса фильтрации картофельного сока с применением керамических мембран / Н.В. Волков, Н.Д. Лукин, Л.В. Кривцун // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – № 12. – С. 70–72.

5. Применение обратноосмотических мембран для концентрирования картофельного сока / Н.Д. Лукин [и др.] // Техника и оборудование для села. – 2014. – № 2. – С. 24–26.

6. 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. – Т. 37. – № 2. – С. 61–66.

7. Мембраны. Фильтрующие элементы. Мембранные технологии ЗАО НТЦ Владипор: каталог. – Владимир. – 2007. – 22 с.

8. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод. / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбников. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

9. Лазарев, К.С. Исследования кинетических коэффициентов обратноосмотического разделения растворов на мембранах МГА-95, МГА-100 и ОПМ-К / К.С. Лазарев, С.В. Ковалев, А.А. Арзамасцев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17. – № 3. – С. 726–732.

RESEARCH ON REVERSE OSMOSIS SEPARATION OF PROCESS SOLUTIONS FOR CORN STARCH PRODUCTION

O.A. Kovaleva*, S.I. Lazarev

Tambov State Technical University,
112-A, Michurinskaya Str., Tambov, 392000, Russia

**e-mail: sseedd@mail.ru*

Received: 10.05.2016
Accepted: 10.07.2016

The article deals with the problem of reducing the cost of corn starch by separating technological solutions using the method of reverse osmosis. Shown is the purpose of the experimental work; objects and methods of the research are presented, a scheme of the pilot unit and the design of its basic element - the membrane device with flat intermembrane channels, and the principle of its operation are given. The membrane device can effectively separate the technological solutions of starch-treacle production. We have studied such factors as hydrodynamic permeability and the rejection rate through the membranes of MGA-100 and OPM-K when separating technological solutions of corn starch production at OAO Hobotovskoe plant «Krakhmaloprodukt». Graphic dependences of hydrodynamic permeability and the rejection rate on substance concentration in the original technological solution of starch-and-treacle production when using semipermeable membranes of MGA-100 and OPM-K are presented. It is shown that the membrane of OPM-K type has a maximum hydrodynamic permeability during the process of reverse osmosis under the same experimental conditions (temperature, pressure, the membrane working area, etc.). The obtained data on the separation of technological solutions of corn starch production using the MGA-100 and OPM-K membranes allow us to conclude that the use of reverse osmosis makes it possible to perform a closed technological process, clean water being used only for washing the starch. All other operations use the return water. Cleaning the solutions of starch-treacle production will enable using the minimum amount of water for technological processes. As a consequence, the charges constituting a significant proportion in corn starch cost will be reduced.

Corn starch, cost, membrane, reverse osmosis

References

1. Schmidt J.M., Greve-Poulsen M., Damgaard H., Hammershøj M., Larsen L.B. Effect of Membrane Material on the Separation of Proteins and Polyphenol Oxidase in Ultrafiltration of Potato Fruit Juice. *Food and Bioprocess Technology*, 2016, vol. 9, no. 5, pp. 822–829. DOI: 10.1007/s11947-015-1670-1.

2. Strætkvern K.O., Schwarz J. G. Recovery of Native Potato Protein Comparing Expanded Bed Adsorption and Ultrafiltration. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, vol. 5, no. 5, pp. 1939–1949. DOI: 10.1007/s11947-010-0494-2.

3. Volkov N.V., Lukin N.D., Krivcun L.V. Primenenie membrannoj tehnologii dlja ochistki i koncentrirovanija razbavlennogo kartofel'nogo soka [Application of membrane technology for clarification and concentration of diluted potato juice]. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK* [Achievements of Science and Technology of AIC], 2011, no. 11, pp. 79–80.

4. Volkov N.V., Lukin N.D., Krivcun L.V. Optimizacija processa fil'tracii kartofel'nogo soka s primeneniem keramicheskih membran [Optimization of potato juice filtration process using ceramic membranes]. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK* [Achievements of Science and Technology of AIC], 2012, no. 12, pp. 70–72.

5. Lukin N.D., Volkov N.V., Krivtsun L.V., Ladygina E.A. Primenenie obratnoosmoticheskikh membran dlya kontsentrirovaniya kartofel'nogo soka [Application of Reverse Osmosis Membrane for Potato Juice Concentration]. *Tekhnika i oborudovanie dlya sela* [Machinery and equipment for the village], 2014, no. 2, pp. 24–26.

6. Hachatrjan L.R., Kotlyarov R.V., Lobasenko B.A. Research on technological modes of operating of membrane apparatus for starch milk concentration. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2015, vol. 37, no. 2, pp. 61–66. (In Russ.)

7. *Membrany. Fil'truyushchie elementy. Membrannye tekhnologii ZAO NTTs Vladipor: katalog* [Membrane. Filter elements. Membrane Technologies CJSC Scientific and Technical Center Vladipor: directory.]. Vladimir, 2007. 22 p.

8. Lur'e Yu.Yu., Rybnikov A.I. *Khimicheskiy analiz proizvodstvennykh stochnykh vod* [Chemical analysis of industrial wastewater]. Moscow, Chemistry Publ., 1974. 336 p.

9. Lazarev K.S., Kovalev S.V. Study of Kinetic Coefficients of RO Separation of Solutions on the Membrane MGA-95 MGA-100 and OPM-K. *Transactions of the TSTU*, 2011, vol. 17. no. 3, pp. 726–732. (In Russ.)

Дополнительная информация / Additional Information

Ковалева, О.А. Исследование процесса обратноосмотического разделения технологических растворов производств кукурузного крахмала / О.А. Ковалева, С.И. Лазарев // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – Т. 43. – № 4. – С. 109–115.

Kovaleva O.A., Lazarev S.I. Research on reverse osmosis separation of process solutions for corn starch production. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2016, vol. 43, no. 4, pp. 109–115 (In Russ.).

Ковалева Ольга Александровна
канд. техн. наук, доцент, соискатель кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Мичуринская, 112-А, к. 408, тел. (4752) 63-03-70, e-mail: sseedd@mail.ru

Лазарев Сергей Иванович
д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной геометрии и компьютерной графики, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Мичуринская, 112-А, к. 408

Olga A. Kovaleva
Cand.Sci.(Eng.), Associate Professor, Competitor of the Applied geometry and computer graphics, Tambov State Technical University, 112-A, Michurinskaya Str., Tambov, 392000, Russia, phone (4752) 63-03-70, e-mail: sseedd@mail.ru

Sergey I. Lazarev
Dr.Sci.(Eng.), Professor, Head of the Department of Applied geometry and computer graphics, Tambov State Technical University», 112-A, Michurinskaya Str., Tambov, 392000, Russia