

Дослідження адсорбційного видалення барвних речовин під час карбонатизації

А.С. Мартинюк, кандидат технічних наук, асистент кафедри технології цукру і підготовки води, Національний університет харчових технологій.

В.М. Логвін, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій.

В статті значну увагу приділено барвним речовинам, їх впливу на якість готової продукції. Представлено результати експериментальних досліджень на основі яких запропоновано способи підвищення ефективності видалення барвних речовин, з метою отримання цукру високої якості та запобіганню втрат сахарози в мелясі. Встановлено, що основна кількість барвних речовин знаходиться всередині кристалів карбонату кальцію, кількість видалених несахарозних речовин залежить від площі адсорбенту та їх часу взаємодії з CaCO_3 .

Ключові слова: площа адсорбції, меланоїдини, карбонатизація, адсорбент.

The article deals with coloring substances, their effect on the quality of finished products. The results of experimental studies are presented, on the basis of which methods for increasing the efficiency of removing colorants with the aim of obtaining high quality sugar and prevent loss of sucrose in molasses. It has been established that the main amount of coloring substances is inside the crystals of calcium carbonate, the amount of removed non-sucrose substances depends on the area of the adsorbent and their interaction time with CaCO_3 .

Key words: adsorption area, melanoidins, carbonatization, adsorbent.

Однією із найбільш важливих проблем у цукровому виробництві є проблема забарвленості цукру, яка обумовлена присутністю різноманітних груп барвних речовин, які утворюються під час технологічних процесів [1].

Сік, який знаходиться у вакуолях клітин цукрових буряків і цукрової тростини є безбарвним. Утворення барвних речовин розпочинається з моменту вилучення соку, сахарози і несахарозних речовин з клітин під дією кисню повітря, солей заліза, ферментів, високої температури та інших факторів і продовжується у процесі всього виробництва цукру. Основна частина барвних речовин утворюється у результаті гідролізу сахаридів і взаємодії продуктів їх розкладання з аміносполуками. При цьому утворюється суміш забарвлених з'єднань, які важко відокремити під час технологічних процесів одержання цукру. Барвні речовини поділяються на такі групи: карамелі, комплекси фенольних з'єднань із залізом, меланіни, продукти лужного розкладу редукувальних речовин та меланоїдини.

Окрім зниження якості цукру барвні речовини негативно впливають на процеси очищен-

ня соку, кристалізації цукру і центрифугування утфелю, потребують збільшення витрат води для пробілювання цукру під час центрифугування утфелю і продукту і втрат сахарози з відтоками, знижують тривалість зберігання цукру.

У цукровому виробництві очищення дифузійного соку здійснюється внаслідок осаджуючої дії вапна на аніони кислот і високомолекулярні сполуки та адсорбційної дії карбонату кальцію на аніони кислот і забарвлені речовини.

Карбонат кальцію, що утворюється під час першої карбонатизації вапнованого соку відіграє три надзвичайно важливі функції:

1) надає твердій фазі в соку після I карбонатизації необхідних седиментаційних і фільтраційних властивостей;

2) слугує фільтрувальним шаром для відділення скоагульованих під час очистки ВМС (несахарозних речовин);

3) приймає участь в очищенні соку внаслідок адсорбції несахарозних речовин на поверхні зростаючих частинок карбонату кальцію та співосадження несахарозних речовин з карбонатом кальцію [1].

Дана стаття присвячена дослідженню видалення барвних речовин, групи меланоїдинів, карбонатом кальцію під час карбонатизації.

Меланоїдини – це барвні речовини, які утворюються у результаті реакції Майяра з інвертного цукру та амінокислот. З усіх груп барвних речовин вони є найбільш інтенсивно забарвленими [2].

Швидкість реакції меланоїдиноутворення залежить від складу взаємодіючих продуктів, співвідношення окремих компонентів, рН середовища та температури.

Вплив рН: найбільш сприятливим для реакції Майяра є лужне середовище, за рН 6 спостерігається невелике потемніння, в сильнокислому середовищі меланоїдиноутворення є незначним.

Вплив температури: з підвищенням температури швидкість реакції меланоїдиноутворення зростає. За невисоких температур реакції меланоїдиноутворень проходять повільно, за 100°C і вище – прискорюються. Підвищення температури на 10°C призводить до збільшення швидкості в 2...3 рази.

Вплив йонів металів: за присутності йонів Купруму (Cu^{2+}) і Феруму ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) інтенсивність потемніння зростає.

Вище перераховані чинники сприяють інтенсивному утворенню барвних речовин саме під час випарювання води з соку та уварювання утфелю, цьому сприяє висока температура, за якої відбувається розкладання сахарози та утворення редукувальних речовин, які взаємодіють із аміносполуками (аспарагін, глютамін), результатом чого є утворення меланоїдинів.

Основним процесом, який забезпечує очищення соку карбонатом кальцію під час першої карбонатизації є адсорбція. 90–120% вапна від маси несахарозних речовин використовується для одержання адсорбенту – карбонату кальцію [3].

Відомо, що на адсорбційну здатність CaCO_3 впливає площа поверхні частинок карбонату кальцію та заряд. Ефективність очищення соку твердою фазою карбонату кальцію підвищується зі збільшенням площі поверхні її частинок. Це досягається підвищенням дисперсності частинок адсорбенту CaCO_3 [4, 5].

Відомо, що з підвищенням швидкості карбонатизації зростає ефективність очищення соку. Випробування «миттєвої» карбонатизації засвідчили високу ефективність щодо очищення соку. Але виявлено ряд недоліків та труднощів: склад-

но керувати лужністю соку на виході з апарата, мають місце значні відхилення у більший та менший бік від заданих величин рН. Класична адсорбція не може пояснити підвищення ефективності очищення соку в разі збільшення швидкості карбонатизації а пояснює лише з точки зору впливу швидкості карбонатизації на дисперсність твердої фази карбонату кальцію. Дисперсність карбонату кальцію підвищується зі збільшенням швидкості карбонатизації, наслідком цього є збільшення площі поверхні адсорбції та підвищення чистоти соку [6]. З метою встановлення впливу дисперсності твердої фази CaCO_3 на ефективність очищення соку проведено експериментальні дослідження.

Дослідження проводилися із системою «сахароза+вапно+розчин барвних речовин+вода». Два модельні розчини з однаковим вмістом барвних речовин (розчином меланоїдинів) карбонатизували періодично за температури 85°C до рН 11,0 і 9,25 відповідно. Визначали значення оптичної густини у фільтраті відразу після завершення карбонатизації та через певний період часу (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 хв.).

Зі збільшенням часу взаємодії барвних речовин та карбонату кальцію значення оптичної густини фільтрату зменшується (таблиця 1). Розчин, який відкарбонатизовано до рН 9,25 має нижчу забарвленість у порівнянні з розчином, який відкарбонатизовано до рН 11,0. Поясненням цього є те, що за рН 9,25 утворюється більша кількість карбонату кальцію, а відповідно і більша площа поверхні адсорбції.

Паралельно проводилися дослідження із системою «сахароза+вапно+вода». Дві проби розчину відкарбонатизовували до рН відповідно 11,0 та 9,25 та вносили ту ж саму кількість барвних речовин в кожну пробу, що і в попередній серії досліджень. Ретельно перемішавши відкарбонатизований розчин з барвними речовинами частину розчину одразу відфільтровували і в фільтраті визначали значення оптичної густини. Фільтрування розчину проводили через певний період часу, після завершення карбонатизації.

В даній серії досліджень більша кількість барвних речовин адсорбувалася з розчину за рН 11,0 (права частина таблиці 1). Під час карбонатизації відбувається ріст кристалів карбонату кальцію. Проведення карбонатизації до рН 9,25 сприяє росту та агрегуванню частинок карбонату кальцію, що в даному випадку зменшує площу адсорбції при порівнянні розчину з рН 11. Збіль-

Значення оптичної густини забарвленого модельного розчину – 0,448,
рН середовище забарвленого розчину – 7,1, вміст сухих речовин – 14,0%

Карбонатизація забарвленого модельного розчину до рН	Час після закінчення карбонатизації, хв.	Барвні речовини, значення оптичної густини, λ -560 нм	Карбонатизація вапняно-сахарозного розчину до рН 11,0 (9,25) з наступним введенням барвних речовин	Час після закінчення карбонатизації, хв.	Барвні речовини, значення оптичної густини, λ -560 нм	
						рН – 11,0
рН – 11,0	0	0,113	рН – 11,0	0	0,223	
	10	0,101		10	0,182	
	20	0,098		20	0,182	
	30	0,097		30	0,178	
	40	0,096		40	0,179	
	50	0,096		50	0,176	
	60	0,094		60	0,176	
	70	0,092		70	0,174	
	0	0,099		рН – 9,25	0	0,284
	10	0,090			10	0,258
	20	0,088			20	0,252
	30	0,084			30	0,247
	40	0,082			40	0,245
	50	0,082			50	0,244
60	0,081	60	0,242			
70	0,080	70	0,243			

шення тривалості контакту карбонату кальцію з барвними речовинами зменшує значення оптичної густини фільтрату. Під час агрегування частинок утворюються порожнечі так звані канали (пори), в які можуть також потрапляти барвні речовини.

Карбонат кальцію є полярним адсорбентом з іонною будовою. Частинки карбонату кальцію в залежності від середовища можуть мати позитивний або ж негативний заряд.

Згідно з правилом Панета-Фаянса-Ганна частинки твердої фази добудовуються іонами, які є спільними для твердої фази та середовища, де знаходиться тверда фаза. Ці іони і будуть зарядовизначальними частинок карбонату кальцію. У середовищі гідроксиду кальцію спільним для карбонату кальцію та середовища є катіон Ca^{2+} . При цьому частки карбонату кальцію набувають позитивного заряду. Величина позитивного заряду зростатиме зі збільшенням концентрації гідроксиду кальцію. Це сприяє підвищенню адсорбційної здатності карбонату кальцію по відношенню до аніонів кислот та барвних речовин [5].

Практично спостерігається полідисперсність твердої фази карбонату кальцію. Присутні частинки великих та малих розмірів, які спостерігаємо за допомогою мікроскопа досліджуючи структуру осаду карбонату кальцію (див. рисунок 1).

Із загального ефекту очищення дифузійного соку близько 1/3 несахарозних речовин вилучається під час карбонатизації. У підручнику технології цукру [1] сказано, що вилучення несахарозних речовин із соку відбувається за рахунок адсорбційної здатності поверхні карбонату кальцію, тобто несахарозні речовини знаходяться на поверхні частинок карбонату кальцію.

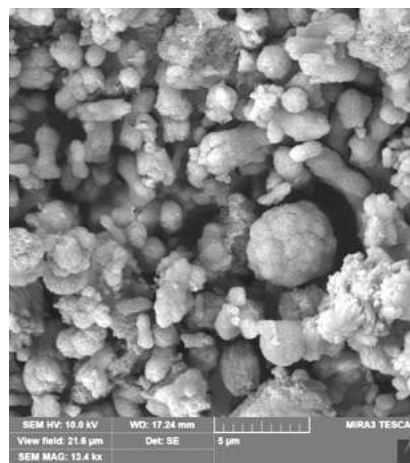


Рис. 1. Структура твердої фази карбонату кальцію соку I карбонатизації.

Відомо, що карбонат кальцію відноситься до непористих адсорбентів, тобто несахарозні речовини, які вилучаються із соку будуть знаходитися

на поверхні карбонату кальцію. Високу адсорбційну здатність має карбонат кальцію, який утворюється в середовищі соку (в середовищі розчину, який потребує очищення). **Таблиця 1**, в якій наведені результати досліджень підтверджують, що барвні речовини, які були внесені в готовий відкарбонатизований розчин адсорбуються вдвічі менше в порівнянні з барвними речовинами, які були присутні в розчині протягом усього періоду карбонатизації, про що свідчать значення оптичної густини.

Враховуючи, те що максимальне вилучення несахарозних речовин відбувається під час росту кристалів карбонату кальцію, несахарозні речовини мають знаходитися в середині кристалів.

Ще одним підтвердженням, того що несахарозні речовини знаходяться у середині утворених кристалів карбонату кальцію є те, що при промиванні осаду водою з рН 6,5 під час фільтрування, а саме відбувалося розчинення карбонату кальцію та перехід несахарозних речовин у промі [7].

Карбонат кальцію – це кристалічна речовина, яка належить до полярних речовин і для нього є характерним пошарово-спірально-східний ріст [8, 9].

У відповідності з теорією дислокацій в процесі росту кристалів особливо під час масової кристалізації його решітка викручується (спотворюється).

Під час кристалізації із розчинів та газів, під час утворення твердої фази в результаті хімічної реакції рельєф поверхні кристала може мати місцеві нерівності, але часто набуває форми плоских чи спіральних, скручених виступів (сходів), які мають молекулярні чи на багато більші розміри [9].

Під час росту кристала, частинки які є його складовими приєднуються до сходинки (її грані), в результаті чого спіраль закручується навколо деякого центру. Це призводить до появи нових шарів, виступів [10].

Висновки. Отже, виконані експериментальні дослідження дозволяють стверджувати, що:

- несахарозні речовини знаходяться всередині кристалів карбонату кальцію, одержаного внаслідок карбонатизації вапнованого розчину;

- зі збільшенням часу взаємодії карбонату кальцію із барвними речовинами забарвленість соку знижується за рахунок кристалізації та агрегування кристалів, а також можливе включення несахарозних речовин у місця дефектів, пустот та отвори агрегатів, які утворилися.

Виходячи з вищеперерахованих висновків, з метою удосконалення очищення соку карбонатом кальцію необхідно збільшувати тривалість взаємодії карбонату кальцію із соком та створювати такі умови під час карбонатизації, у результаті яких утворювався б високодисперсний карбонат кальцію, що забезпечуватиме велику площу для адсорбції несахарозних речовин. Взаємодія карбонату кальцію із соком сприятиме вилученню більшої кількості несахарозних речовин та перешкоджатиме утворенню великої кількості барвних речовин при проведенні наступних технологічних процесів. ■

Список використаних джерел

1. Сапронов А. Р. Технология сахара. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 232 с.
2. Бобровник Л. Д. Химико-технологические аспекты цветных веществ сахарного производства : монография / Л. Д. Бобровник, Т. К. Рухадзе. – Тбилиси, 2012. – 111 с. – дарча.
3. Олянская С. П. Высокоэффективная технология очистки сока и получения белково-витаминных концентратов: [Монография] / Олянская С. П. – К. : НУПТ, 2005. – 373 с.
4. Бугаенко И. Ф. Адсорбция красящих веществ на карбонате кальция / И. Ф. Бугаенко, И. В. Кедрова // Сахар. – 2005. - №1. – С.41 – 42.
5. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / Воюцкий С. С. – М. : «Химия», 1976. – 512 с.
6. Логинов Н. Е.. Очистка диффузионного сока. Практическое руководство по свеклосахарному производству / Н. Е. Логинов. – М.: Пищепромиздат, 1956. – 186с.
7. Добжицкий Я. Очистка соков в сахарном производстве / Добжицкий Я.; [пер. с польского В. М. Каца]. – М. : «Пищевая промышленность», 1964. – 208 с. Под ред. А. К. Карташова.
8. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов / Козлова О. Г. – [2-е изд.] – М.: Издательство Московского университета, 1972. – 304 с.
9. Чернов А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов / А. А. Чернов // Успехи физических наук. – 1962. – выпуск № 2. – С. 276 – 331.
10. Комарова А. Т. Кристаллизация карбоната кальция на затравках. Комарова А. Т., Фигуровский Н. А. Сб. : Кристаллизация и свойства кристаллических веществ. – Ленинград, «Наука», 1971. – С. 31 – 36.