

Вапняне молоко в цукровому виробництві: уявне та дійсне

Л.М. Верченко, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,

Проблемна науково-дослідна лабораторія, Національний університет харчових технологій

Л.М. Хомічак, доктор технічних наук, професор, завідувач відділу «Технології цукровмісних продуктів та інгредієнтів», Інститут продовольчих ресурсів НААНУ

С.В. Ткаченко, аспірант, Національний університет харчових технологій

Н.В. Сидоренко, аспірант, Український науково-дослідний інститут цукрової промисловості

В статті наведено деякі основні положення впливу методів одержання вапняного молока та його фізико-хімічної природи на технологічний процес очищення дифузійного соку. Запропоновані засоби запобігання порушень технологічного режиму очищення дифузійного соку, які спричинені методами приготування вапняного молока.

Ключові слова: дифузійний сік, очищення, вапняне молоко, реологічні властивості, гасіння, розклад цукрози.

В статье приведены некоторые основные положения влияния методов получения известкового молока и его физико-химической природы на технологический процесс очистки диффузионного сока. Предложены средства предупреждения нарушений технологического режима очистки диффузионного сока, которые вызваны методами приготовления известкового молока.

Ключевые слова: диффузионный сок, очистка, известковое молоко, реологические свойства, гашение, распад сахарозы.

The article deals with some fundamental statements of the influence methods of obtaining lime milk and its physicochemical nature on the diffusion juice purification. It proposes prevention means of technological process violation in diffusion juice cleaning during lime milk production.

Keywords: diffusion juice, purification, lime milk, rheological properties, damping, decay sucrose.

Вітчизняна цукрова промисловість вже 210 років використовує для очищення дифузійних соків вапно. Для покращення санітарно-гігієнічних умов у вапняному відділенні, очищення вапна від домішок та зручності його дозування в сік, вапно застосовують у вигляді вапняного молока – водно-вапняної суспензії гідроксиду кальцію. У зв'язку з цим в реакцію із нецукрами під час очищення дифузійного соку вступає саме гідроксид кальцію, і саме він виконує роль основного реагенту в очищенні соків.

Подальше переведення гідроксиду кальцію під час карбонізації в карбонат кальцію створює додатковий реагент в очищенні соків, на поверхні якого за рахунок адсорбції видаляється додаткова частина нецукрів, здебільшого барвни речовини та кальцієві солі амінокислот.

Сьогодні вже відомо, що процес очищення дифузійного соку та якість очищених соків залежать від методів одержання та фізико-хімічної природи вапняного молока [1]. Встановлено, що вапняне молоко, яке приготовлене в умовах виробництва, має тверду фазу гідроксиду кальцію, питома поверхня якої коливається в межах 3,5-5,8 м²/г, що обумовлено розмірами кристалів гідроксиду кальцію, які

змінюються від 0,2 до 15 мкм. Такі розміри – ознака того, що вапняне молоко, яке використовує цукрова промисловість, є суспензією, а не колоїдною системою [2], як вважали свого часу деякі дослідники. Криві розподілу твердої фази Ca(OH)₂ вапняного молока за розміром частинок [3] свідчать, що в більшості зразків 50-60% загальної маси твердої фази припадає на частинки середніх розмірів – 10-14 мкм, 10-30% складають частинки розміром більше 15 мкм, і 20-30% твердої фази представлено більш дрібною фракцією з розміром частинок від 0,2 до 1 мкм. Таким чином, вапняне молоко є водно-вапняною суспензією полідисперсного складу. Якщо на заводі піддають випалу дрібнокристалічні вапняки, такі, як черепашники, мармуроподібні, або крейдоподібні, відсоток дрібної фракції частинок твердої фази значно збільшується. В таких випадках утворюється суспензія дрібнокристалічного складу, тверда фаза якої зв'язує велику кількість води; вільної води, що слугує прошарком, який обумовлює текучість вапняного молока, залишається менше і суспензія втрачає реологічні властивості. Це призводить до того, що суспензія вапняного молока не тече, із неї погано відокремлюються домішки, її важко дозувати в сік. Зовнішній

Вплив зниження густини вапняного молока на кількість випарюваної із соку води та перевитрату палива

Густина, з якою вапняне молоко поступає на очищення дифузійного соку, г/см ³	Кількість води, що за рахунок вапняного молока поступає на випарну установку, т/добу	Кількість ретурної пари, що іде на випарювання води, т/добу	Кількість умовного палива для отримання ретурної пари, т/добу	Кількість природного газу, яка необхідна для отримання ретурної пари, 1000 м ³ /добу
1,20	254	101,6	10,16	8,91
1,18	285	114,0	11,40	10,0
1,16	324	129,6	12,96	11,37
1,14	375	150,0	15,00	13,16
1,12	438	175,2	17,52	15,37
1,10	532	212,8	21,28	18,67

вигляд такого вапняного молока справляє враження, що воно начебто дуже густе. Але, якщо заміряти густину такої суспензії не денсиметром, а пікнометрично, як і рекомендовано в «Інструкції по хіміко-технічному контролю та обліку цукрового виробництва», величина її ледве досягає 1,13-1,15 г/см³. В таких випадках, щоб надати вапняному молоку текучості, очистити від домішок та транспортувати по трубопроводах, його розбавляють водою, ще більше знижуючи густину. У цьому разі на верстат сокоочисного відділення із вапняним молоком поступає велика кількість води, яка розбавляє сік та збільшує навантаження на випарну установку. У таблиці представлені дані надлишку води, яка поступає в сокоочисне відділення із розбавленим вапняним молоком та вплив такого розбавлення на перевитрату палива за рахунок його випаровування. Розрахунок зроблено для цукрового заводу потужністю 3000 тонн переробки буряків на добу за витрати вапна на очищення дифузійного соку 2,5% СаО до маси буряків.

У розрахунку прийнято, що 1 тонна ретурної пари випарює 2,5 тонни води; 1 тонну ретурної пари одержують за рахунок згорання 0,1 тонни умовного палива, коефіцієнт перерахунку якого на 1000 м³ природного газу складає 1,14. Розбавлене вапняне молоко призводить до збільшення витрат вапна, на оброблення підвищеного об'єму соку. Із вищесказаного витікає, що зовнішній вигляд «густого» вапняного молока часто обманливий та потребує замірів густини не денсиметром, а пікнометричним способом. В разі погіршення реологічних властивостей вапняного молока, щоб запобігти розбавлення його водою, згідно наших досліджень, слід переводити випал вапняку на більш жорсткий режим [4], а саме: витрата антрациту повинна бути не менше 7,5% до маси шихти за питомого знімання не більше 9 тонн СаО з квадратного метра поперечного перерізу печі за добу (9 тонн СаО м²/добу). Це призведе до збільшення температури в зоні випалу до 1200°C. За такої температури в зоні випалу крім процесу термічної дисоціації карбонату кальцію відбуваються процеси спікання та рекристалізації вапна, тобто ущільнення шматків вапна та зростання великих кристалів за рахунок дрібних [5]. Загальна кількість дрібних кристалів суттєво

зменшується і під час гасіння утворюється вапняне молоко з прийнятними реологічними властивостями [6].

Узгодження режиму випалу із кристалічною структурою вапняку дозволить безболісно використовувати промиви для гасіння вапна. Чому безболісно? Тому, що цукроза сприяє подрібненню твердої фази, і знову виникає небезпека втрати вапняним молоком текучості. Але з переводом режиму випалу на середньо жорсткий цієї проблеми не буде. В літературі існують дані про гальмуючу роль цукрози на процес гасіння вапна [7]. Але ці дані були одержані для технологічних умов виробництва цементу, де використовується малоактивне вапно, яке випалене за температур 1350-1500°C. В цукровому виробництві використовується активне вапно, яке випалене за температур 1100-1250°C, тому проблеми гальмуючої дії цукрози не буде. До того ж в промисловості існує позитивний досвід наших предків, коли промиви з фільтр-пресів по досягненні 2% сухих речовин подавалися на гасіння вапна. Правда до цього часу залишається відкритим питання про розклад цукрози за умов гасіння вапна цукровмісними розчинами. На цукрових заводах приготування вапняного молока відбувається в інтервалі температур від 40 до 100°C за рН₂₀=12,5. Триває цей процес 2-2,5 години. Враховуючи, що кількість розкладеної цукрози в виробничих умовах залежить від рН, температури та тривалості дії цих факторів [8], то під час гасіння вапна цукровмісними розчинами може мати місце руйнування цукрози. Вивчення нами літературних джерел з цього питання засвідчило, що за різних методик у різних авторів кількість зруйнованої цукрози під час гасіння вапна складала від 0,5 до 15,4% від кількості введеної цукрози [9]. Але методики, які використовувалися в цих дослідженнях, давали велику похибку за поляриметричного визначення малої кількості цукрози в розчині. Нами було визначено загальну кількість розкладеної цукрози під час гасіння вапна та кількість розкладеної цукрози по ділянках вапняного відділення за допомогою сучасної методики визначення неврахованих втрат цукру в процесі виробництва по балансу інвертного цукру та кислотних радикалів [10]. Експерименти проводилися на модель-

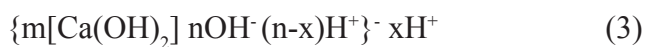
них розчинах рафінованого цукру-піску та технічному промиві з концентрацією цукру 2,85-10,0% до маси розчину. Було встановлено, що загальна кількість цукрози, яка руйнується на верстаті вапняного відділення, досягає в середньому 5,0% до маси введенного цукру, що в перерахунку складає 0,02% до маси буряків. Більша частина зруйнованої цукрози під час гасіння вапна - 67% припадає на вапногасильний апарат, складаючи 0,013% до маси буряків. Таким чином, під час гасіння вапна цукровмісними розчинами кількість розкладеної цукрози знаходиться в межах невизначених втрат цукру в виробництві. Доцільність повернення до гасіння вапна промивами сьогодні стала актуальною в зв'язку з модернізацією фільтрувального обладнання сокоочисних відділень, зокрема з впровадженням фільтр-пресів нової конструкції та одержанням даних про високу активуючу дію цукрози на вапняне молоко [11]. Останнє сприяє підвищенню загального ефекту очищення дифузійного соку, а значить і виходу цукру.

Якщо враховувати, як вище доведено, що вапняне молоко є водно-вапняною суспензією, то воно повинне мати властивості, які притаманні всім дисперсним системам. До таких відносяться насамперед поверхневі явища, зокрема наявність біля кожної твердої частинки подвійного електричного шару (ПЕШ) іонів [2].

Гідроксид кальцію є слаботорозчинною у воді речовиною. За даними [12] у воді за температури 25°C розчиняється 0,176 г СаО на 100 см³, у 11% розчині цукрози – 1,55 г СаО на 100 см³ розчину. У розчині гідроксид кальцію дисоціює в дві стадії:



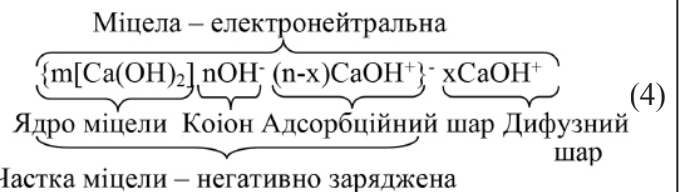
Як видно з рівнянь (1) і (2), дисоціація Са(ОН)₂ в розчині по першій стадії відбувається стовідсотково, по другій - тільки на 3% [13], хоч за даними інших авторів [14] гідроксикальцій СаОН⁺ дисоціює на 16,5%. Але і за такої величини ступеня дисоціації концентрація в розчині катіону кальцію дуже мала. Сама велика концентрація в розчині вапняної води припадає на іони гідроксикальцію та гідроксилу. Останнє пояснюється високим рН₂₀ водновапняної суспензії – 12,53. У роботі [15] пропонується формула міцели Са(ОН)₂ в її дисперсійному середовищі – вапняній воді (3). За формулою (3) міцела гідроксиду кальцію включає в себе два іона: гідроксилу та водню.



На наш погляд така будова міцели гідроксиду кальцію у вапняному молоці не відповідає дійсності. Адже тверда фаза гідроксиду кальцію є кристалічною речовиною, кристалічна ґратка якої складається із іонів Са²⁺ та ОН⁻ [16].

За правилом Панета-Фаянса [2] адсорбуватися на твердих частинках та відігравати роль потенціалвизначаючого іону можуть тільки ті іони, які входять до складу кристалічної ґратки та знаходяться в дисперсійному середовищі в надлишку. У вапняній воді присутні чотири види іонів: Са²⁺, СаОН⁺, ОН⁻ та Н⁺, але в надлишку знаходяться тільки іони ОН⁻ та СаОН⁺. Гідроксил-іон знаходиться в надлишку з причини сильно лужного дисперсійного середовища вапняного молока; СаОН⁺ – з причини низького ступеня дисоціації гідроксикальцію. За високої лужності суспензії гідроксиду кальцію потенціалвизначаючим, або коіоном може бути тільки іон гідроксилу, що і відображено в формулі (3). Але протиіонами можуть бути тільки іони гідроксикальцію, а не водню, кількість якого за високого значення рН в розчині обмаль.

Із таких міркувань міцела гідроксиду кальцію в його насиченому розчині повинна мати вигляд (4).



Із формули (4) видно, що заряд поверхні твердої фази Са(ОН)₂ із потенціалвизначаючим іоном ОН⁻ компенсується сумою зарядів адсорбційного та дифузного шарів, що робить міцелу електронейтральною. Але сумарний негативний заряд коіону, або потенціалвизначаючого іону перевищує сумарний позитивний заряд адсорбційного шару протиіонів, тому частка міцели гідроксиду кальцію буде заряджена негативно. Що стосується позитивно зарядженого дифузного шару, який представлений в основному позитивними іонами гідроксикальцію, то він міцелою утримується слабо, бо енергія взаємодії цих іонів з ядром досить мала – одиниці



Рис. 1. Електрофорез суспензії Са(ОН)₂

кал/моль [2]. З цієї причини вони безперервно «дрейфують», обмінюючись з іонами того ж знаку, що знаходяться в розчині. Тому слід передбачити, що електрокінетичний потенціал водної суспензії гідроксиду кальцію, який обумовлений саме дрейфом іонів дифузного шару повинен бути позитивний. Це засвідчено фундаментальними дослідженнями [19, 20], які встановили що електрокінетичний потенціал вапняного молока позитивний та не перевищує +20 мВ. До того ж ця величина не залежить від присутніх в розчині домішок та концентрації іонів в оточуючому розчині [19].

Нами було проведено вимірювання приблизної величини електрокінетичного потенціалу водної суспензії гідроксиду кальцію за допомогою методу, який запропоновано авторами [21], що ґрунтується на вимірюванні рН суспензії, рН фільтрату досліджуваної суспензії та розрахунку так званого «суспензійного ефекту». В досліді використовували зразки свіжоприготовленої водної суспензії гідроксиду кальцію з концентрацією СаО – 7,0 % та 18%, при цьому величина електрокінетичного потенціалу склала +13,0 мВ та +12,0 мВ відповідно. Це підтверджує результати досліджень [19] щодо незалежності електрокінетичного потенціалу від концентрації іонів в розчині. Окрім того, за допомогою електрофорезу нам вдалося підтвердити позитивний знак заряду дифузного шару міцели гідроксиду кальцію, на

що вказує збільшена концентрація твердої фази біля негативно зарядженого електрода (рис. 1).

З огляду на сучасні дані «Стандарту американської асоціації тестування хімічних речовин» (*ASTM Standart D 4187-82, American Society for Testing and Materials, 1985*) діапазон електрокінетичного потенціалу ± 10 – ± 30 мВ характеризує дисперсну систему, яка знаходиться в стані початкової нестабільності, тобто осідання та розшарування в таких системах відбувається ще дуже слабо. Схематично будову міцели гідроксиду кальцію зображено на **рисунку 2**.

Структура міцели передбачає наявність трьох потенціалів: безпосередньо поверхневого, потенціалу адсорбційного шару (потенціал Штерна) та електрокінетичного потенціалу дифузного шару. На жаль, в більшості досліджень вивчається лише електрокінетичний потенціал, величина якого до нашого часу залишається єдиною характеристикою стійкості дисперсних систем до осадження.

Той факт, що протиіонами в міцелі гідроксиду кальцію виступають іони гідроксикальцію, а не катіон Ca^{2+} , негативно впливає на процес очищення. За правилом Шульце-Гарді [2] коагулюючу дію на речовини колоїдної дисперсності та високомолекулярні сполуки дифузійного соку спричиняють саме протиіони міцели реагенту, при чому коагулююча здатність їх зростає пропорційно ступеню заряду. Це означає, що білкові та пектинові ре-

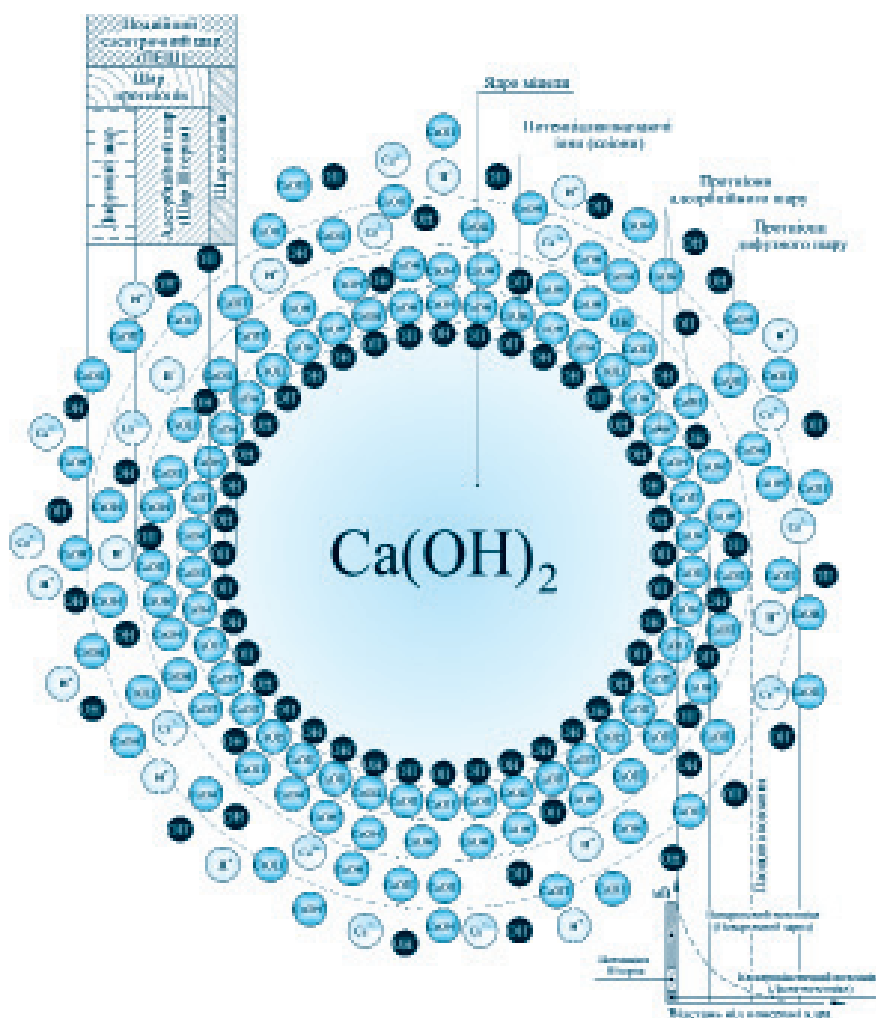


Рис. 2. Схема будови міцели гідроксиду кальцію в його насиченому водному розчині

човини дифузійного соку будуть осаджені скоріше за все у вигляді комплексів із гідроксикальцієм, а не з катіоном Ca^{2+} , що було встановлено [17]. Слабо стійкі до пептизації в умовах високої лужності комплексні сполуки CaOH^+ із білковими та пектиновими речовинами під час основного вапнування частково переходять у розчин, знижуючи цим коагуляційний ефект попереднього вапнування та погіршуючи якість соку. Останнє спонукає технологів цукрового виробництва до пошуку додаткових реагентів, які б мали в своєму складі полівалентні катіони з високою комплексоутворюючою здатністю [18] та обґрунтовує необхідність відокремлення осаду попереднього вапнування до основної дефекації.

Таким чином, одержання вапняного молока в умовах цукрового виробництва із прийнятними густиною, реологічними властивостями можливо тільки в разі узгодження режиму випалу із кристалічною структурою вапняків та використання промивів для гасіння вапна. На погіршення якості соків в умовах високої лужності під час основного вапнування впливає фізико-хімічна структура міцели гідроксиду кальцію, яка постачає в розчин катіони гідроксикальцію, що утворюють нестійкі до пептизації в умовах високої лужності комплекси із білковими та пектиновими речовинами. Це є ще однією підставою необхідності відділення переддефекованого осаду до основного вапнування.

Список використаних джерел

1. Гусарук Т.С. Технологічна оптимізація якості вапняного молока для підвищення ефекту очищення дифузійного соку : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.18.05 «Технологія цукристих речовин та продуктів бродіння» / Т.С. Гусарук. – Київ, 2008. – 22 с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1974. – 350 с.
3. Вплив кристалічної структури вапняку на дисперсність вапняного молока / Л.М. Верченко, Л.М. Хомічак, Т.С. Гусарук [та ін.] // Цукор України. – 2005. – №1-2 – С. 31-34.
4. Технологічний процес виробництва цукру з цукрових буряків: правила усталеної практики. – К. : Цукор України, 2007. – 418 с.
5. Табуничиков Н.П. К вопросу о физико-химическом механизме процесса обжига карбоната кальция / Н.П. Табуничиков // Труды ВИСП. – 1952. – Т. 6. – С. 5-26.
6. Патент 17995U Україна, МПК⁷ C04B 2/00. Спосіб встановлення оптимального режиму випалу вапняку / Гусарук Т.С., Верченко Л.М., Хомічак; заявник і патентовласник Національний університет харчових технологій. – № 20060454 ; заявл. 04.05.2006 ; опубл. 16.10.2006, Бюл. №10.
7. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.И. Рашко-

вич. – М. : Химия, 1965. – 350 с.

8. Сапронов А.Р. Влияние рН и температуры на устойчивость сахарозы в растворах / А.Р. Сапронов, С.Е. Харин // Сахарная промышленность. – 1969. – №6. – С. 10-15.

9. Аксёнов Э.Т. Разложение сахарозы при гашении извести сахарными растворами / Э.Т. Аксёнов, Л.М. Верченко // Пищевая промышленность. – 1977. – №2. – С. 20-22.

10. Инструкция по химико-техническому контролю и учёту сахарного производства. – Киев: ВНИИСП, 1983. – 475 с.

11. Vašatko J. L'influence de la teneur en sucre du lait de chaux sur l'épuration du jus de betterave / J. Vašatko, A. Dandare // La sucrerie belge. – 1971. – №10. – P. 485-489.

12. Лосева В.А. Растворимость извести в воде и водно-сахарном растворе / В.А. Лосева, И.С. Намченко, В.М. Перельгин // Изв. ВУЗов. Пищ. технология. – 1987. – №3. – С. 76-78.

13. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В.Н. Алексеев ; под ред. д-ра. хим. наук. П.К. Агасяна. – [5-е изд. перераб. и доп.]. – М. : Химия, 1973. – 584 с.

14. О диссоциации гидроксида кальция в водных растворах / [В.С. Штерман, И. Шаховцева, И.Ф. Бугаенко, А.Р. Сапронов] // Изв. ВУЗов. Пищ. технология. – 1982. – №6. – С. 55-58.

15. Савостин А.В. Известковое молоко: гипотезы и факты / А.В. Савостин, П.Е. Шурай // Сахар. – 2008. – №5. – С. 64-66.

16. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли; пер. с английского; под ред. С.М. Рояка. – М. : Госстройиздат, 1961. – 646 с.

17. Хомічак Л.М. Наукове обґрунтування та розроблення способів очищення дифузійного соку: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня док. техн. наук : 05.18.05 «Технологія цукристих речовин» / Л.М. Хомічак. – К., 2003. – 40 с.

18. Перший досвід застосування реагенту в нанорозмірному стані для додаткового очищення дифузійного соку в бурякоцукровому виробництві / Л.М. Верченко, С.В. Ткаченко, А.І. Маринін, К.Г. Лопатько // Цукор України. – 2012. – №12(84). – С. 11 – 16.

19. Wittneben V. Untersuchungen der partikeleigenschaften suspendierter kalkhydrate // Zement-Kalk-Gips. – 1980. – V. 33. – №10. – 526-534.

20. Хомічак Л.М. Совершенствование известковоуглекислотной очистки сока на основе изучения электроповерхностных свойств карбоната кальция: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.05 / Хомічак Любомир Михайлович. – К., КТИПП, 1985. – 179 с.

21. Савостин А.В. Исследование электрокинетических свойств известкового молока / А.В. Савостин, П.Е. Шурай, А.Ф. Пильников // Известия ВУЗов. Пищ. технология. – 2008. – №5-6. – С. 38-41.

Рецензент: В.В. Манк,
д.х.н., проф.