

Оцінка знебарвлюючої здатності деяких типів активованого вугілля густих напівпродуктів цукрового виробництва

Л.А. Купчик, кандидат технічних наук, доцент, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

Н.І. Штангєєва, доктор технічних наук, професор

О.М. Молодницька, кандидат технічних наук, асистент кафедри технології цукру і підготовки води Національний університет харчових технологій

В статті розглянуто проблему очищення густих напівпродуктів бурякоцукрового виробництва. Досліджено дію різних марок активного вугілля вітчизняного виробництва на ефективність очищення сиропу та клеровки. Проведена оцінка знебарвлюючої здатності активного вугілля КАУ-1К та СКН в порівнянні з відомим типом вугілля АГС-4 на густих напівпродуктах цукрового виробництва. Проведено сорбційні дослідження гранульованих типів вугілля в динамічних умовах.

Проведено порівняльні дослідження ефективності знебарвлення цукрових розчинів вуглецевими сорбентами до та після регенерації та встановлено, що високотемпературне оброблення не призводить до втрати знебарвлюючої здатності, а у випадку вугілля СКН-3 приводить до збільшення цього показника на 5...7% в порівнянні з вихідним вугіллям. Встановлено, що вугілля СКН-3 має найбільш високі адсорбційно-кінетичні характеристики в порівнянні з досліджуваним активованим вугіллям.

Рекомендовано застосування для очищення густих цукрових розчинів активованого вугілля типу КАУ-1К та СКН-3.

Ключові слова: адсорбція, барвні речовини, знебарвлення, очищення, сироп, активоване вугілля, адсорбенти, регенерація.

В статье рассмотрена проблема очистки густых полупродуктов свеклосахарного производства. Исследовано действие разных марок активированного угля отечественного производства на эффективность очистки сиропа и клеровки. Проведенная оценка обесцвечивающей способности активного угля КАУ-1К и СКН-3 в сравнении с известным типом угля АГС-4 на густых полупродуктах сахарного производства. Проведены сорбционные исследования гранулированных типов угля в динамических условиях.

Проведены сравнительные исследования эффективности обесцвечивания сахарных растворов углеродными сорбентами до и после регенерации и установлено, что высокотемпературная обработка не приводит к потере обесцвечивающей способности, а в случае угля СКН-3 приводит к увеличению этого показателя на 5...7% по сравнению с исходным углем. Установлено, что уголь СКН-3 имеет наиболее высокие адсорбционно-кинетические характеристики по сравнению с другим исследуемым активированным углем.

Рекомендовано применение для очистки густых сахарных растворов активированного угля КАУ-1К и СКН-3.

Ключевые слова: адсорбция, красящие вещества, обесцвечивание, очистка, сироп, активированный уголь, адсорбенты, регенерация.

The problem of cleaning the syrup of sugar-beet production is considered in the article. Operating of different brands of absorbent carbon of domestic production is investigational on efficiency of cleaning the syrup. Conducted estimation of decolorant ability of active coal of KAU-1K and SKN-3 by comparison to the known type of coal of AGS-4 on thick products of sugar production. Sorbcion researches of granular types of coal are conducted in dynamic terms.

Comparative researches of efficiency of discolouring the sugar solutions carbon sorbents are conducted before and after a regeneration and it is set, whatever over high temperature treatment brings to the loss of decolorant ability, and in the case of coal SKN-3 results in the increase of this index on 5...7% as compared to initial coal. It is set that coal of SKN-3 has the most high adsorption-kinetic descriptions as compared to other probed absorbent carbon.

Application for cleaning of thick sugar solutions of absorbent carbon of KAU-1K and SKN-3 is recommended.

Keywords: adsorption, coloring agents, discolouring, clarification, syrup, absorbent carbon, adsorbents, regeneration.

Підвищення якості цукру є стратегічною задачею буряковоцукрового виробництва України. У 2014 році Європейський Союз надає квоту Україні на поставку 650 тис. тонн цукру вищого гатунку, що відповідав би Стандарту ФАО/ВОЗ 212-1999 за основними показниками: забарвленість, вмісту золи та мікробіологічного забруднення [1]. Для підвищення чистоти та зниження забарвленості цукру на цукрових заводах Європи використовують активоване вугілля (порошковидне та гранульоване) за таких технологічних умов контакту сиропів з вугіллям: рН 7, максимальна температура 80 °С; витрати вугілля складають 0,2% до маси сухих речовин у розчині, тривалість контакту 15...20 хв. [2]. На цукрових заводах США для доочищення сиропів використовують кісткове (виготовлене з кісток крупної рогатої худоби) та гранульоване активоване вугілля, а також іонообмінні матеріали [3].

Наразі цукрові заводи України потерпають від недостачі вискоєфективних вуглецевих сорбентів вітчизняного виробництва та змушені або закуповувати їх за кордоном, або скорочувати випуск цукру вищого гатунку.

Відомо, що речовини, які надають забарвлення цукровим сиропам є продуктами термічного розкладу моносахаридів (карамелізації) та продуктами конденсації моносахаридів з амінокислотами (меланоїдини) [4]. Для адсорбційного вилучення цих речовин, що мають великі розміри молекул, використовують мезо- та макропористі типи активованого вугілля. Поряд з вилученням барвних речовин активоване вугілля може адсорбувати з сиропів також речовини колоїдної дисперсності, комплексоутворювачі, при цьому катіони заліза, алюмінію, кальцію та магнію переходять в нерозчинну форму та частково осаджуються на поверхні вугілля [5].

В зв'язку з цим пошук ефективних та економічно обґрунтованих адсорбентів, і перш за все активованого вугілля вітчизняного виробництва, є актуальною для цукрової промисловості задачею з точки зору збереження та розвитку зовнішньоекономічної діяльності в цій сфері, а по суті – стратегічною задачею, що стосується національних інтересів держави.

Мета цієї роботи – оцінка знебарвлюючої здат-

ності деяких різновидів вітчизняного активованого вугілля КАУ та СКН в порівнянні з відомими типами вугілля (порошковидним знебарвлюючим ОУ-Б (РФ, Пермь) та гранульованим АГС-4 (РФ, Електросталь) на реальних густих напівпродуктах цукрового виробництва.

Перш за все доцільно порівняти фізико-хімічні та структурно-поруваті характеристики досліджених різновидів вугілля КАУ, СКН та промислових марок активованого вугілля - АГС-4 та ОУ-Б, що традиційно використовуються в цукровій промисловості (таблиця 1).

Аналізуючи порувату структуру вуглецевих адсорбентів, можна сказати, що вугілля КАУ та СКН має значно вищі показники сумарного об'єму пор та питомої площі поверхні. Ці показники створюють умови підвищеної адсорбційної активності (знебарвлюючої здатності) як з точки зору ємкісних показників, так і з точки зору кінетики процесу адсорбції.

Для порівняння знебарвлюючої здатності досліджуваних типів активованого вугілля в якості тестової прийнята методика ТУ 6-16-2420-08, згідно якої були проведені адсорбційні випробування в статичних умовах на промислових сиропках після III корпусу випарної установки та клеровці жовтого цукру. Умови дослідів: співвідношення вугілля:сироп (клеровка) становило 1:100, температура 80 °С, тривалість контакту 30 хв. Сироп мав вихідні параметри: вміст сухих речовин - 59,0%, рН=7,2, чистота (Ч) - 91,5%, кольоровість - 927,5 од ICUMSA. Клеровка: чистота 96,5%; рН=7,4; вміст сухих речовини - 68,0%, кольоровість 1556,82 од. ICUMSA.

Величини адсорбції розраховували за рівнянням:

$$A = \frac{(D_0 - D_p) \cdot V \cdot k}{m \cdot 1000}, \text{ мг / г}$$

де D_0 та D_p – початкова та проміжна оптична густина продукту, V – об'єм продукту, k – коефіцієнт, що враховує співвідношення між концентрацією барвних речовин в продукті та його оптичною густиною. Кінетичні криві знебарвлення сиропу представлені на рис.1.

При адсорбційній обробці сиропу вугіллям КАУ та СКН чистота продукту збільшувалась в

Таблиця 1

Параметри	Марка активного вугілля				
	ОУ-Б	АГС-4	КАУ-1	КАУ-1К	СКН-3
Насипна маса, г/см ³	0,18	0,62	0,45	0,40	0,46
Адсорбційна активність по метиленовому синьому, мг/г	210	200	220	250	220
Адсорбційна активність по йоду, мг/г	48	65	75	92	80
Сумарний об'єм сорбційних пор ($V_{mi} + V_{me}$), см ³ /г	0,39	0,45	0,52	0,88	0,56
Питома площа поверхні (по BET), м ² /г	920	1080	1960	2900	2080
Статична обмінна ємність по Na ⁺ -катіону, мг-екв/г	0,18	0,22	0,2	0,25	0,15

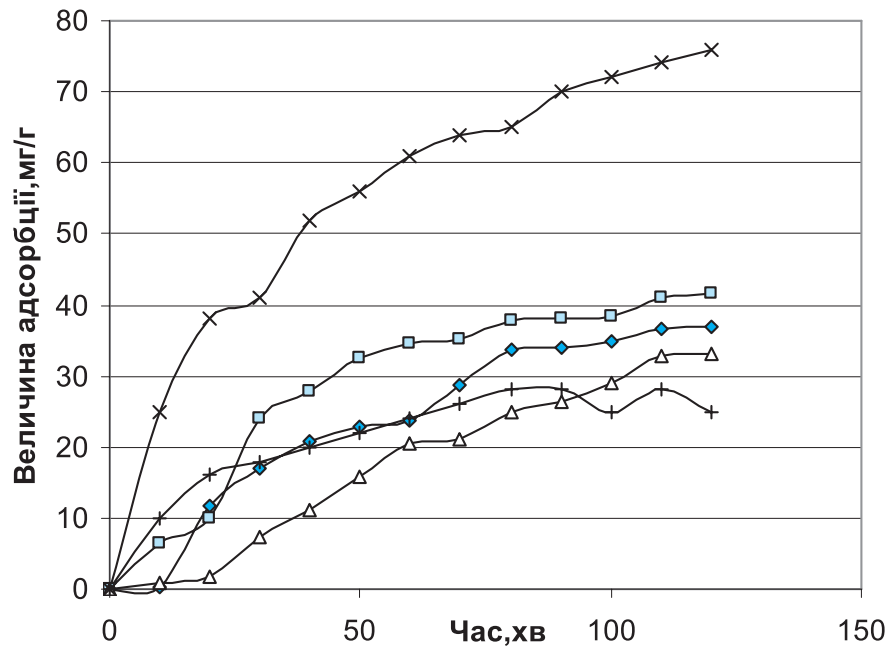


Рис.1. Кінетика адсорбції барвних речовин з сиропу різними типами вугілля: X – СКН-3, □ – КАУ-1К, ◇ – КАУ-1, Δ – АГС-4, + – ОУ-Б.

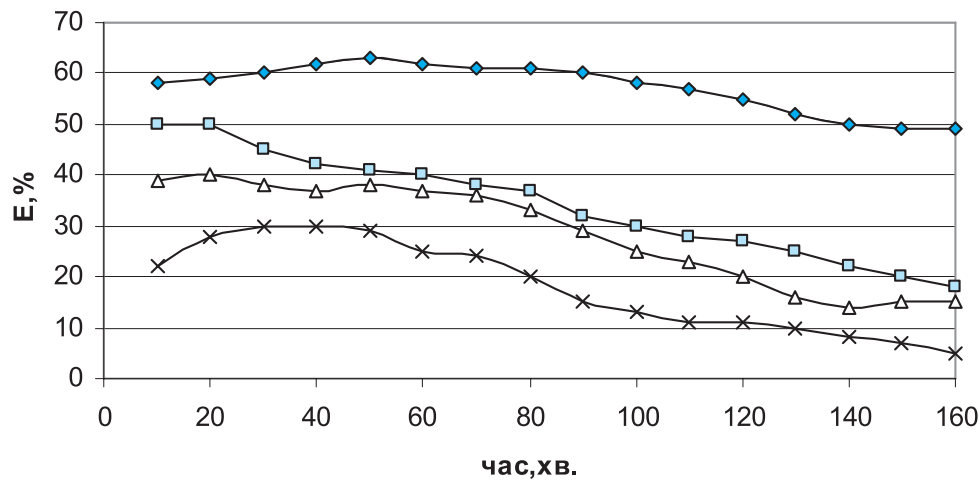


Рис.2. Зміна ефекту знебарвлення густого напівпродукту від тривалості пропускання його через колонки з різними вуглецевими сорбентами: ◇ – СКН-3, □ – КАУ-1К, Δ – КАУ-1, X – АГС-4.

середньому на 0,2...0,3 одиниці. Найкращу чистоту має сироп, очищений вугіллям марки СКН-3, що свідчить про те, що цей тип вугілля вилучає з сиропу крім барвних речовин ще і інші нецукри.

Для визначення оптимальних умов знебарвлення густих напівпродуктів цукрового виробництва нами були проведені сорбційні дослідження гранульованих типів вугілля в динамічних умо-

вах. Суміш сиропу та клеровки (10:1) пропускали через термостатовану колонку, що містила 50 см³ активованого вугілля з питомою витратою 0,36...0,46 мл/г•хв. Через кожні 10 хв. відбирали проби продукту та вимірювали його оптичну густину на фотоелектроколориметрі ФЕК-3 (λ=560 нм). Ефект знебарвлення розраховували за рівнянням:

Таблиця 2

Тривалість процесу адсорбції, хв	Ефективність знебарвлення, %		
	АГС-4	КАУ-1К	СКН-3
10	18,2	49,6	58,9
20	26,8	42,5	59,8
30	24,6	38,7	63,0
60	22,5	30,2	63,5
90	12,4	26,8	58,9
120	8,5	22,8	56,4
150	6,0	18,9	54,5

$$E = \frac{(D_0 - D_p) \cdot 100}{D_0}, \%$$

Дані про залежність ефективності знебарвлення густого напівпродукту від тривалості адсорбції в колонковому експерименті наведені на **рис. 2**.

З **рисунка 2** видно, що вугілля СКН-3 має досить стабільний показник ефективності знебарвлення, який мало змінюється з часом. Ефективність очищення густого напівпродукту іншими типами вугілля знижується через 2...2,5 години роботи. За стабільністю знебарвлення досліджені вуглецеві адсорбенти можна представити наступним рядом: СКН-3 > КАУ-1К > КАУ-1 > АГС-4.

Для практичного використання вуглецевих адсорбентів в цукровій промисловості важливою обставиною є їх здатність зберігати властивості після багаторазової регенерації. Відомі кілька типів регенерації: проста (промивання гарячою водою з наступним обробленням перегрітою парою), високотемпературне прожарювання при температурі 600...800 °С та хімічна (оброблення розчинами кислоти та луку).

Нами була змодельована «жорстка» (високотемпературна) регенерація відпрацьованого вугілля. Регенерацію здійснювали перегрітою парою при температурі 800 °С протягом 15 хв. в кварцовому проточному реакторі ємністю 100 мл, який поміщали в електричну муфельну піч. Потік пари в реактор забезпечувався герметичним підведенням до колби, в якій постійно кипіла вода. Після термообробки в потоці перегрітої пари, реактор виймали, охолоджували, а регеноване вугілля тестували повторно на знебарвлюючу здатність, як було описано вище. При регенерації всіх типів гранульованого вугілля суттєвої втрати маси, об'єму та механічної міцності не спостерігалось. Результати кінетичних досліджень знебарвлюючої здатності вуглецевих сорбентів після регенерації представлені в **табл. 2**.

Порівнюючи ефективність знебарвлення сиропу вуглецевими сорбентами до та після регенерації видно, що високотемпературне оброблення не призводить до втрати знебарвлюючої здатності, а для вугілля СКН-3 навіть до збільшення цього показника на 5...7% в порівнянні з вихідним вугіллям.

Таким чином, по тесту на знебарвлюючу здатність густих цукрових розчинів за ТУ 6-16-2420-08 активоване вугілля КАУ-1К та СКН-3 суттєво переважає (в 1,2...1,9 разів) цей показник для АГС-4.

При дослідженні кінетики адсорбції барв-

них речовин з густих напівпродуктів цукрово-го виробництва встановлено, що найбільш високі адсорбційно-кінетичні характеристики має вугілля СКН-3.

Найбільш високу ефективність очищення в колонкових дослідах також має вугілля СКН-3, яке зберігається протягом тривалого (декількох годин) часу експлуатації.

Високотемпературна регенерація гранульованого вугілля дозволяє повністю відновлювати його адсорбційні властивості, не призводить до втрати механічної міцності гранул, а також їхньої маси та об'єму.

Незважаючи на наявність найбільш високих характеристик знебарвлюючої здатності вугілля СКН-3, його гранулометричний склад (0,2...0,6 мм) може створювати певні складнощі при його промисловій експлуатації в умовах очищення в адсорбційних колонах. Крім того, враховуючи вартість вуглецевих сорбентів, найбільш перспективним для промислової експлуатації слід вважати різновиди кісточкового вугілля марки КАУ.

Враховуючи доступність сировинної бази виробництва кісточкового вугілля в Україні, яке на сьогодні можна розцінювати як дослідно-промислове, має всі шанси стати крупно масштабним та задовольнити різні галузі промисловості, в тому числі і цукрову, в ефективних вітчизняних сорбентах.

Список використаних джерел

1. *Обзор новостей*. Украинский рынок сахара. [Електронний ресурс]. // Web-site/Компания Ibcontacts. – Режим доступа: http://ibcontacts.com.ua/sites/default/files/archiv/sugar_august_ru.pdf.
2. *Сидоренко Ю.И.* Технология очистки соков и сиропов сахарного производства / Ю.И. Сидоренко, А.А.Славянский, Г.А.Вовк // М. : Издательский комплекс МГУПП, 2003. – 246 с.
3. *Nancy H Paton and Peter Smith* Colorant adsorption in the refinery//International Sugar Journal. –Vol 85. – № 1013. – P. 139-145.
4. *Сапронов А.Р.* Красящие вещества и их влияние на качество сахара / А.Р. Сапронов, Р.А. Колчева// М. : Пищевая промышленность. – 1975. – 347с.
5. *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах*: монография / В.В. Стрелко, В.А. Зажигалов, С.С. Ставицкая, О.Н. Бакалинская, А.И. Бортун; НАН Украины. Ин-т сорбции и пробл. эндоэкол. – К. : Наук. думка, 2008. – 303с.