

Проблеми контролю рН в технології виробництва цукру*

А.Ф. Кравчук, технічний директор фірми «АВП»

Приведені деякі уточнення в вимірюванні рН цукрових розчинів. Відмічені проблеми регламентування і ролі рН середовищ цукрового виробництва в умовах низького рівня розвитку хімічної кінетики технологічних процесів. Наведені приклади різного підходу до описання реакцій хімічної кінетики процесів. Відмічається необхідність розвитку досліджень хімічних процесів в технології виробництва цукру.

Ключові слова: рН цукрових розчинів, вимірювання, контроль, регламентування рН, роль рН в хімічній кінетиці процесів, проблеми розвитку хімічної кінетики.

Приведены некоторые уточнения в измерении рН сахарных растворов. Отмечены проблемы регламентирования и роли рН сред сахарного производства в условиях низкого уровня развития химической кинетики технологических процессов. Приведены примеры различного подхода к описанию реакций химической кинетики процессов. Отмечается необходимость развития исследований химических процессов в технологии производства сахара.

Ключевые слова: рН сахарных растворов, измерение, контроль, регламентирование рН, роль рН в химической кинетике процессов, проблемы развития химической кинетики.

Some clarifications in measurement of pH of sugar solutions are presented. Problems of pH regulation and role of pH of sugar production environments under the conditions of low level of development of chemical kinetics of the technological processes are highlighted. Examples of different approaches to describe reactions of chemical kinetics of processes are provided. The need to develop researches of the chemical processes in the sugar production technology is noted.

Keywords: pH of sugar solutions, measurement, control, pH regulation, role of pH in the chemical kinetics of processes, problems of chemical kinetics development

Поняття про рН вперше ввів М. Зеренсен в 1909 році, коли ще не йшлося про його використання в лабораторіях чи на заводах [1]. Першою шкалою вимірювання була кольорова шкала порівняння для буферних і досліджуваних розчинів. Розвиток в вимірюванні рН став можливим, коли відкрили водневу функцію скляних мембран. З часом розвитку хімічної термодинаміки, стало очевидним, що дослідний метод М. Зеренсена не пов'язаний з визначенням концентрації іонів водню. Це привело до появи великої кількості «теоретичних» одиниць рН, ні одна з яких не могла привертатись до дослідних значень. В подальшому стандартизація вимірювання рН почала базуватись на основі порівняння із стандартними буферними розчинами, які узгоджені з термодинамічними властивостями вимірюваних розчинів і з єдиним умовним визначенням індивідуальних іонних коефіцієнтів активності. Таким чином люба інтерпретація рН повинна починатись з величини рН стандарту. Більшість практичних вимірювань рН базується на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) елементів типу:

Pt; H₂ (г), розчин x | KCl (нас.) | допоміжний електрод (1)

Визначення величин рН є частиною приклад-

ної електрохімії, яка складним чином пов'язана з хімічною термодинамікою. Але суть значень рН визначається з термодинамічних положень лише по формі, а по факту з кислотно-основної рівноваги в розчинах.

Якщо б удалось створити абсолютну шкалу потенціалів, то всі проблеми оцінки реакції середовищ мали б абсолютні рішення. Але така шкала відсутня. Тому практична шкала потенціалів для водних середовищ основана на визначенні значення потенціалу рівного нулю. Потенціал повинен дорівнювати нулю при всіх значеннях температури стандартного водневого електроду, який знаходиться в контакт з газоподібним воднем при парціальному тиску в 1 фізичну атмосферу і зануреного в розчин, який має іони водню з активністю, яка дорівнює одиниці. (Для не ідеальних систем хімічний потенціал речовини може бути виражений через активність цієї речовини, а не через концентрацію; активність речовини дорівнює одиниці, коли різниця між хімічним потенціалом речовини і стандартним хімічним потенціалом дорівнює нулю, прим. авт.)

Формула нульового потенціалу:

Pt; H₂ (г, 1 фіз. атм.). H⁺ (a = 1) (2)

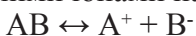
Шкала потенціалів, основана на потенціалі, що

дорівнює нулю, називається *водневою шкалою*.

Потенціал окремого електроду по водневій шкалі не повинен включати дифузійні потенціали, що виникають на границі двох рідин. В зв'язку з тим, що стандартний водневий електрод як допоміжний, не практичний в використанні, тому потенціали по водневій шкалі розраховують через вимірювання ЕРС в інших комбінаціях. Наприклад, для середовищ цукрових розчинів потенціал по водневій шкалі розраховують із потенціалу скляного електроду по відношенню до каломельного чи хлор срібного електродів. Знак окремого з електродів відноситься до умовного. Не вдаючись до подальших теоретичних основ і знаючи, що в водних розчинах вільних протонів немає, ми спостерігаємо, що активність протонів має певне значення. Вода не приймає участі в електродному процесі, але обмін протонами між електродом і іншими компонентами розчину можливий. Тому під терміном «іон водню» і символ H^+ потрібно розуміти як скорочене позначення цілої «гідратованої групи». Враховуючи те, що в технології виробництва цукру ми маємо кислотні і лужні середовища, тому з водою можуть проходити реакції як дисоціації так і іонізації розчинів. *Коли проходить іонізація розчинів, то збільшується електропровідність розчину; дисоціація, наприклад, солей може бути доказана лише аналітично.* Характерно, що реакція NH_3 з водою приводить до утворення NH_4^+ є показником процесу іонізації, а не дисоціації. Кислотно-основні реакції, які мають місце в технології виробництва цукру, включають дисоціацію кислот і основ в воді і розглядаються як процеси переносу протона. Термодинамічна константа рівноваги визначається відповідно кислотною чи основною константами дисоціації [1].

Загальні фізико-хімічні принципи рН-метрії водних розчинів зводяться до дисоціації в розчинах. В водних розчинах лише частина електроліту дисоційована на іони, тоді як більша частина молекул знаходиться в не дисоційованій формі. Кількісною мірою дисоціації є ступінь дисоціації електроліту α .

Рівновага між дисоційованими і не дисоційованими іонами називається іонною рівновагою.



Такий процес визначається константою рівноваги, а точніше константою дисоціації K_a

$$K_a = [A^+] \cdot [B^-] / [AB] \quad (3)$$

де: $[A^+]$, $[B^-]$ – рівноважні концентрації іонів;

$[AB]$ – рівноважна концентрація не дисоційованої речовини.

В зв'язку з тим, що ми маємо водні розчини, молекули води також дисоціюють на іони H^+ і OH^- тобто: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$.

Відповідно константа дисоціації води буде:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] / [H_2O]$$

Кількість дисоційованих молекул води мала, тому концентрацію не дисоційованої води можна

вважати постійною і прийняти рівною одиниці. В зв'язку з цим виділяється добуток, який називають іонним добутком води $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$

Значення K_w залежить від температури і при $22^\circ C$ дорівнює $1,0 \cdot 10^{-14}$ моль/л

В нейтральних розчинах $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

Логарифмуючи цей вираз ми отримуємо: $pH = pOH = 7$,

$$\text{де: } pH = -\lg [H^+], \quad pOH = -\lg [OH^-] \quad (4)$$

Таким чином pH – це від'ємний десятичний логарифм молярної концентрації іонів водню в водному розчині.

В кислотних розчинах $[H^+]$ більше ніж 10^{-7} , тобто pH менше 7.

В лужних розчинах $[H^+]$ менше ніж 10^{-7} , тобто pH більше 7.

Зміна pH на одиницю означає 10-разове збільшення (зменшення) концентрації іонів водню в розчині. В цукрових розчинах може проходити процес іонізації і процес дисоціації іонів. Від цих процесів залежить характер іонних реакцій і рівень іонізації розчинів, які визначають активність процесів. (Дисоціація- розпад молекули, радикала, іона на декілька простих частин, наприклад, на атоми. Відрізняють електролітичну, термічну та фото дисоціацію. Іонізація – перетворення атомів і молекул в іони або в заряджені комплекси іонів. Прим. авт.)

Не вдаючись до стандартів рН, а ще існують британський і японський стандарти, методики адекватної оцінки рН буферних розчинів і рН вимірювань приладів для цукрової промисловості вітчизняними науковцями не розроблено. Тільки тому, що ми не знаємо ні молекулярної ваги нецукрів, ні хімічного впливу компонентів на буферність цукрових розчинів, (крім поодиноких), назвавши їх аббревіатурою на колоїдному рівні - РКД, а всі інші нецукри – ВМС, хімія і відповідно технологія в виробництві цукру розвиватись не може.

Відносно температурних характеристик рН буферної функції цукрових розчинів ми визначитись теж не маємо можливості. Щоб досягти мінімальної похибки вимірювання рН існуючими приладами, ми повинні мати буферні розчини, що визначають потенціали: нульовий, середини шкали та хоча б $3/4$ максимальної шкали. Буферні розчини повинні мати термодинамічне узгодження з середовищем, в якому вимірюється рН приладом. Як мінімум, потрібна залежність між потенціалом і іонною силою буферних розчинів. Наприклад, перевірка приладів по буферному потенціалу рН = 9,18 при $20,0^\circ C$ для шкали приладу 7,0...12,0 рН при температурі $88,0$ чи $95,0^\circ C$ від реального процесу знаходиться на «невизначеній відстані». До чого такий стан аналітичної оцінки розчинів по рН веде? Завжди, коли технологічні регламенти базуються на застарілих рішеннях і аналітичних оцінках, технологія любого виробництва розвиватись не буде. Кожний цукровий завод має пев-

ний штат і завідуючого заводською лабораторією, та чи ми маємо професіональних спеціалістів випускників вузів для комплектації заводських лабораторій?

Не маємо і поки що не будемо мати тому, що навчання таких спеціалістів відсутнє.

Для прикладу розглянемо реальну ситуацію з навчальними посібниками: хімічний контроль цукрового виробництва заснований з початку цього виробництва. В усякому випадку П.М. Сілін в 1949 році видав навчальний посібник «Хімічний контроль свеклосахарного производства» для вищих навчальних закладів [2]. Надалі розвиток технології виробництва цукру в природному напрямку визначила монографія співробітників інституту органічної хімії П.В.Головіна та А.А.Герасименко, яка видана Академією наук України в 1964 році. Не можливо не звернути увагу на назву монографії: «Химия и технология свеклосахарного производства» [3]. Назва повністю відповідає виробництву, як і суть монографії.

Будучи послідовними вченими, П.М.Сілін та Р.П.Сіліна в 1977 році поновили видання «Хімічний контроль свеклосахарного производства».

Але з тих пір ми не маємо завершеної на сучасному рівні хімії цукрового виробництва, а лише маємо окремі інтерпретації хімічних реакцій, не дивлячись на те, що список хімічних реактивів для технології виробництва цукру починається з міліграмів і закінчується тоннами.

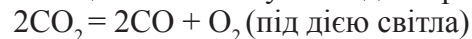
Відповідно часто ми чуємо, що заводські лабораторії не потрібні.

Сьогодні заводські лабораторії ще є і користуються такими приладами, як рН-метр і рХ-метр-мілівольтметр. Лабораторії мають можливість вимірювати активність іонів водню. Та чи бачимо ми використання рХ-метра в регламентах технологічних процесів, хоча б в оцінках процесів іонізації чи гідролізу?

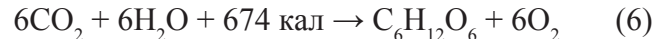
Технологічний процес виробництва цукру з буряків має широкий діапазон середовищ з різним рівнем такого параметру як рН: барометрична вода, дифузійний сік, сік попередньої дефекації, сік 1-ої та 2-ої сатурації, сік перед випарною установкою та сироп після сульфатації, сік в процесі випарювання, продукти кристалізаційного відділення. Використовуються в технології виробництва цукру і кислота, і лужні компоненти, але відповідні буферні розчини для контролю шкал приладів в діапазонах шкал середовищ не упорядковані, а експертиза середовищ цукрової галузі якимось чином виконується.

Якщо прослідити утворення сахарози в буряках, то загальне тлумачення з цього приводу має такий зміст: утворення сахарози обумовлене процесом асиміляції CO_2 зеленими частинками рослин під впливом світла і тепла [3]. При цьому вуглекислий газ в зернах хролофілу відновлюється за рахунок променів сонця до окису вуглецю, а нада-

лі проходить з'єднання з воднем води і утворюється таке з'єднання як CH_2O , яке шляхом конденсації перетворюється в цукристу речовину. Процес асиміляції в хімічному вигляді зображується:

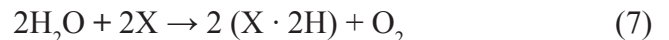


В загальному вигляді перші три хімічні рівняння утворення моносахаридів можна зобразити так:



У зв'язку з тим, що процес фотосинтезу (*проникнення під дією фотонів*) складний, за новішими дослідженнями процес утворення моносахаридів дещо складається з двох процесів:

- процес фотохімічного розпаду води при дії поки невідомого водневого акцептора X, приймаючий і поглинаючий водень з валентної зони під дією світла:



- процес відновлення двоокису вуглецю за рахунок енергії фотолізу води, який може проходити без світла:



Наш акцент на синтезі сахарози в листах буряків за участю і коренів, які теж «поставляють» вуглекислоту і воду в листя з землі полягає в тому, що роль водню в цих процесах теж на першому місці. Взаємозв'язок послідовного процесу взаємодії води і акцептора з виділенням кисню, який виділяється з води, а не з CO_2 створює «**водневий комплекс**» здатний з CO_2 утворювати формальдегідний комплекс, як основу моносахаридів. Водень реагує з хролофілом, відновлюючи його:



Відповідно CO_2 надалі входить в карбонильні групи, здатні приєднувати водень.

Якщо природний процес утворення сахарози порівняти з виробничим процесом «відновлення» сахарози лише у вигляді водного розчину, то в природному процесі наявність іонів H^+ більше ніж у виробничому, тобто природний процес створює кислу основу для утворення сахарози, а виробниче відновлення сахарози має лужну основу. З процесами окислення та відновлення багато чого зрозуміло, але роль оптимальної концентрації іонів водню в цих процесах практично не визначена. Не визначена оптимальна роль іонів водню і відповідною інструкцією по хіміко-технічному контролю і обліку цукрового виробництва. Наведені хімічні рівняння утворення самого простого вуглеводного з'єднання в природній технології утворення сахарози ще не мають використання його в виробничих процесах отримання та очищення водного розчину сахарози. Ми маємо на увазі природний формальдегід і його використання. Цей компонент повністю видаляється при очищенні соку.

Виробничники вдячні Л.Д. Бобровнику за мо-

нографію «Физико-химические основы очистки в сахарном производстве» [4]. Неможливо не звернути увагу на приведені в монографії графік зростання питомої електропровідності від рН при зростанні концентрації СО в сатураційному газі. Зростання електропровідності свідчить про зростання іонізації цукрового розчину і утворення іонів водню та створює необхідність збільшення часу 1-ї сатурації соку, веде до зміни кристалоструктури СаСО₃ і зниження якості соку 1-ї та 2-ї сатурацій [5]. За даними Л.Д. Бобровника в сатураційному газі вміст СО досягає 4,0%, що збільшує час 1-ї сатурації на 40,0%. Що з цього приводу змінено в регламенті ведення 1-ї та 2-ї сатурацій?

Дякувати ми повинні також О.А. Герасименко і Т.П. Хвалковському за методи аналізу і контролю у виробництві цукру, які описані в посібнику для студентів вузів, виданому більше 21 року тому [6]. Практичне значення має залежність рН від температури:

$$pH_t = pH_{20} + \Delta pH / \Delta t \cdot (t - 20) \quad (10)$$

В монографії приведена таблиця приблизних температурних коефіцієнтів зміни рН тому, що температурні коефіцієнти залежать від катіонного і аніонного складу середовища (нецукрів).

Важливою інформацією авторів є концепція збільшення активності електролітів при збільшенні концентрації цукрових розчинів. *Але ми не маємо визначення, при якій концентрації водного розчину чистої і нечистої сахарози розчин слід вважати як кислоту, а при якій як основу.*

Автори акцентують наявність двох ступенів дисоціації сахарози, при чому за першим ступенем константа дисоціації сахарози залежить від рН, а за другим – не залежить. При вмісті 65,0% сахарози в розчині коефіцієнти активності електролітів збільшуються в 3 рази, тобто із підвищенням концентрації цукровий розчин посилює кислотні властивості. Хімія цього стану поки що не чітко визначена і вимірювання рН, наприклад, при сульфатації сиропу не мають однозначності.

Що до хімічного контролю і хімії вуглеводів в сучасному виробництві цукру ми не знаходимо ні сучасної хімічної кінетики високомолекулярних сполук і речовин колоїдної дисперсності, ні вітчизняних методик. Методики переходу лабораторних (при температурі 20°C) регламентів до промислових процесів (при температурі до 95°C) в даному випадку за значеннями рН мають приблизний характер [6].

Якщо почати з транспортування буряків на переробку, то рН транспортерно-мийної води встановлена інструкцією на рівні рН = 10,0...10,5 *як умова мікробіологічного захисту буряків, тобто дезінфекції середовища.* Коли б ми мали хімію процесів між буряками і водою, то знали б чому нормується таке значення рН транспортерно-мийної води, яке досягається нормованою кількістю вапна 10 кг на 100 тонн буряків та ще 1 раз в

зміну від одного до 20 кг хлорного вапна на 100 тонн буряків. Якщо ми маємо продуктивність заводу 6000 тонн на добу, то природно утворену сахарозу ми супроводжуємо 600 кг Са(ОН)₂ і до 400 кг хлорного вапна. Ще можна додати безперервну нормовану подачу піногасників і дезінфекторів. *Безліч марок піногасників використовується для транспортерно-мийної води, для мийок, для дифузійних апаратів, для випарних апаратів і вакуум-апаратів. Основними джерелами піни являються: поверхнево-активні речовини, речовини, що створюють рідинно-кристалічні фази, протеїни, сапоніни, компоненти певної дисперсності, механічні мішалки. Піногасники з мінеральних масел і тваринного жиру малоефективні і ведуть до «загорання» поверхні парових котлів. Нові піногасники основані на алкоксанових ефірах жирних спиртів є більш ефективними.*

До піногасників є такі вимоги: мала токсичність, офіційний дозвіл на використання, вміст пережаних з парою речовин не повинен перевищувати 0,2%. Дослідженнями встановлено: при введенні піногасника в дифузійний апарат в очищеній сік переходить 50% піногасника, 10% в конденсат підігрівачів, 40% - в сироп, чи в цукор-сирець та мелясу. В кристалічному цукрі виявлено 0,4 мг/кг при дозі 10 г/кг. Аналіз що до дезінфекторів дається в статті [9].

Все це хімічні компоненти, які не визначено входять в нецукри, бо хімія цих процесів відсутня.

Стосовно технічної води ми не знаємо рівня мікробіологічного її зараження чи вмісту мулу та кількості компонентів на поверхні буряків з рН більше, ніж рН сахарози в буряках. Ми маємо випадки, коли буряки певний час знаходяться в транспортерно-мийній воді, рН клітинного соку перевищує 7,0. Важко зрозуміти регламентні процеси дезінфекції транспортерно-мийної води з процесом ополіскування чи фінішного відмивання буряків технічною не дезінфікованою водою.

Без хімії процесів нормуються невизначені втрати в цьому відділенні.

Крім того, введення в процес такої кількості нецукрів обумовлює не нова, а існуюча технологія очищення і транспортування буряків в переробку. Суть в тому, що використання бурякових насосів потребує 7-ми...9-ти кратного використання води, рН якої доводиться до 10,0...10,5 з допомогою Са(ОН)₂. Величина рН визначена з умов дезінфекції середовища. Додаткове введення дезінфекторів в дифузійні апарати говорить про те, що ефекту не досягнуто.

У той же час відомі дослідження впливу обробки вапном бурякової стружки на хімію реакції пектину з вапном та впливу на швидкість екстракції сахарози і вихід жому. При обробленні бурякової стружки 0,5...1,0% до ваги буряків сухим СаО або соковапняною суспензією при температурі до 37°C проходить процес деметилування пектину

клітинних оболонок стружки і утворення поперечного зв'язку Ca^{2+} з пектином у вигляді нерозчинного комплексу пектату кальцію. Таке утворення дозволяє проводити процес дифузії в лужних умовах з меншим розпадом жому. Але при підвищенні температури процесу зростає швидкість деацетилювання і розпаду пектину. Тому ефективність вапнування бурякової стружки має місце при зменшенні товщини стружки і зниженні температури плазмолізу стружки. При цьому пектин утримується в жомі, підвищуючи вміст сухих речовин в жомі на 30%. Швидкість процесу екстракції сахарози знижується. Вихід цукру збільшується за рахунок збільшення виходу жомопресової води [7]. При цьому виникає можливість отримання дифузійного соку в лужних умовах при низькій температурі (20,0...30,0 °C) і знизити витрати вапна і повернень соку чи суспензій на процес попередньої дефекації дифузійного соку. Хімія цього процесу для умов вітчизняних заводів не доведена до регламентного рівня.

Необхідність вдосконалення хімії і технології приготування буряків до процесу екстракції сахарози залишається актуальною тому, що ми маємо також неузгодженість по рН живильної води і рН клітинного соку.

Інструкція вимагає і надає зону величини рН води на екстракцію сахарози із бурякової стружки $\text{pH} = 6,2 \dots 6,6$ для різних схем приготування води без прив'язки до рН клітинного соку. Тому може бути ситуація в рамках регламенту, коли $\text{pH} = 6,6$ має вода, а $\text{pH} = 6,2$ має клітинний сік. Може бути ситуація, коли $\text{pH} = 6,6$ клітинного соку, а $\text{pH} = 5,6$ живильної води. Хімії процесу екстракції сахарози в названих умовах науковці виробничникам не розкривають, але показують вплив на рН середовища як при регламентному використанні формаліну [8], так і при використанні сучасних дезінфікуючих засобів, які теж мають кислотну основу [9].

В процесі екстракції регламентується $\text{pH} = 6,0$ в дифузійних апаратах знову ж таки без врахування температурного режиму і константи гідролізу сахарози. Якщо ми регламентуємо $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} = 6,0$, то при температурі оптимального плазмолізу, наприклад, 75°C дещо відомо на скільки зміниться рН середовища. Знаючи, що між значеннями $\text{pH} = 6,0 \dots 7,0$ проходять процеси переходу пектину в сік і його розпад, а при значеннях $\text{pH} < 6$ активується гідроліз сахарози, не звертати увагу на зміну рН в процесі не можливо.

(Гідроліз – реакції обмінного розпаду хімічних з'єднань з водою. Примітка. автора).

Відомі значення вмісту інверсної сахарози в дифузійному соку. Загалом це 0,4...0,8% до маси СР соку. ***Фактично інверсна сахароза дифузійного соку є основним джерелом кольоровості очищеного соку.*** До цього ми можемо додати різний температурний режим процесу екстракції сахарози на датських цукрових заводах і вітчизня-

них цукрових заводах, не маючи пояснень в чому суть низькотемпературної технології на датських цукрових заводах і високотемпературної вітчизняної технології, тому що з підвищенням температури зростає гідроліз сахарози, що також впливає на величину рН.

Зарубіжні технології регламентують регулювання відношення $\text{pH} / t^\circ\text{C}$ для оптимізації систем регулювання [10]. Вітчизняні технологи продовжують «лікування» стану процесу екстракції сахарози дезінфекційними засобами без аналізу виявлення хімічної суті впливу на сахарозу шляхом гідролізу чи лужного розпаду моносахаридів дифузійного соку в зв'язку з пониженням рН в апаратах [8].

Таким чином має бути досліджена хімічна кінетика процесів при екстракції сахарози.

Для оптимізації систем регулювання процесу екстракції сахарози ми маємо інформацію про вплив температури соку стружкової суміші на $\text{pH}_{20^\circ\text{C}}$ від зарубіжних технологів. При зміні температури від 20°C до 80°C рН соку змінюється на - 0,23. Відоме практичне використання незначного впливу підвищення температури на рН середовища на Крижопільському цукровому заводі, який веде процес в режимі «головного гріву» [11]. Відомі також значення рН дифузійного соку що відповідають мінімуму переходу в дифузійний сік пектинових і редукованих речовин, але вони не узгоджені з регламентними значеннями.

При такій ситуації регламенти в поточній технології не оптимізують вихідний стан процесу відмивання буряків для наступного процесу екстракції цукру в дифузійних апаратах хоча б у відношенні до рН середовища.

Крім того, практика вказує на те, що і на наступному технологічному процесі, який починається з лужного стану соку, вапна потрібно буде більше, тобто в сік ще добавиться значна кількість нецукрів. Для різниці $\Delta\text{pH} = 1,0$ потрібно нейтралізувати відому кількість іонів водню іонами OH^- за рахунок добавки або CaO , або $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Не можемо не звернути уваги на чітку і зрозумілу хімію в процесах вапно-вуглекислотного очищення дифузійного соку, яку опублікував Р.Ц. Міщук в журналі «Сахар» [12]. Він нагадує, що вапняне молоко має $\text{pH} > 12,0$ і процес гасіння CaO є двох стадійним. Наявність осаду при гасінні вапна вказує на те, що його потрібно видаляти з молока, тому, що він в реакціях не активний. Особливо змінюється хімія процесу гасіння вапна водою з вмістом сахарози.

В наступному процесі дефекації соку, який проходить при $\text{pH} > 10,0$, наведені іонні реакції двох ступенів дисоціації сахарози, які ведуть до утворення хімічного комплексу сахарози з вапном.

Сахароза приймає участь в реакціях і впливає на них, а іон водню приєднується до не дисоційованих молекул.

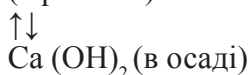
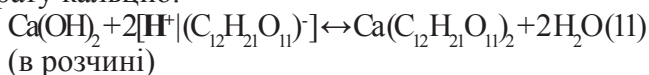
Чи не найбільший вплив на очищення дифу-

зійного соку має процес прогресивної попередньої дефекації, яка має найбільше використання. Вхідний продукт – дифузійний сік. Це водний розчин сахарози і нецукрів, який має кислу основу і при видаленні пульпи за рівнем дисперсності може бути віднесений до молекулярного чи колоїдного розчину.

Мета процесу попередньої дефекації по П.М. Сіліну полягає в отриманні більш густішого осаду, більшого осаду нецукрів, зниження кольоровості почті в два рази, зниження солей кальцію та *осадження білків до нагрівання дифузійного соку* [13]. Оптимально процес проходить при досягненні рН = 11,0. Вказується, що не білки коагулюють, а хімічні чи адсорбційні з'єднання білків. При рН > 11,0 *колоїдні і кристалічні нецукри не повністю осаджуються тому, що луг в присутності сахарози пептизує осад до желеподібного стану*.

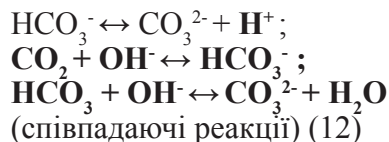
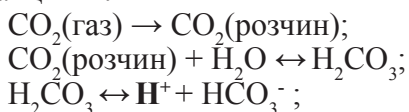
Сапронов А.Р. визначає таку ціль попередньої дефекації: «...для досягнення оптимальної для коагуляції реакції середовища (рН= 10,8...11,4) в залежності від буферної ємності дифузійного соку витрачають 0,2...0,3 %СаО до маси буряків» (Буферна ємність – це рівень стійкості розчину до дії кислот чи лугу. Чим більша буферна ємність, тим менше змінюється рН розчину, прим. авт.). Попередня дефекація – це лише перший ступінь нарощування лужності дифузійного соку [8].

Хімія процесу попередньої дефекації не розкрита, але в наведеній А.Р. Сапроновим реакції показана наглядна роль іону водню в утворенні сахарату кальцію:



Бобровник Л.Д. виділяє із відомих видів попередньої дефекації *прогресивно-протитечійну попередню дефекацію* [4]. Крім того, звертаємо увагу на те, що в складі РКД соку є водень. Звертаємо увагу також на те, що *процес гідролізу при очищенні соку Л.Д. Бобровником підтверджується*. Дуже важливим є акцент Л.Д. Бобровника на існування сахарозно-кальцієвого комплексу в складі 4 молекул сахарози і іона кальцію. Хімія його утворення дає шлях до зниження вмісту золи (Са) в кристалічному цукрі в зв'язку з тим, що це стійкий комплекс.

Стосовно хімічних реакцій при проведенні 1-ї сатурації спеціалістам хімікам потрібно звернути увагу на іонні реакції процесу 1-ї сатурації опубліковані Р.Ц. Міщук [12] і реакції, опубліковані Л.Д. Бобровником [4]. Насичення води і водних розчинів СО₂ по Л.Д. Бобровнику відбувається за реакціями:



Для контролю і регулювання рН це означає те, що на 1-й сатурації проходить процес дисоціації вуглекислоти і виникають іони водню, змінюючи динаміку параметра регулювання рН.

Не приводячи реакцій 1-ї і 2-ї сатурацій, які опубліковані Р.Ц. Міщук [12], ми можемо відмітити, що вони мають дещо іншу хімічну суть і в них сахароза приймає участь як реагент, утворюючи кальцій-сахаратні комплекси. Реакції явно відповідають процесу.

Крім того, в журналі «Сахар» опублікована стаття про роль води в технології очищення соку в якій стверджується про наявність реакцій вільнорадикального характеру з наступними реакціями рекомбінації між радикалами •ОН і атомами водню Н• [14].

На незавершеність хімічної кінетики процесів очищення соку вказують також висновки А.Р. Сапронова про те, що в процесі очищення соку має місце гідроліз [8], а Ян Мартен де Бруїн вказує на те, що гідроліз відсутній [10].

Подібні ситуації вчені вирішують в дискусії на сторінках журналів.

Для вирішення питань автоматичної оптимізації процесів попередньої дефекації, 1-ї і 2-ї сатурацій по рН потрібна реальна хімічна кінетика процесів. Без цього вирішити проблеми якості цукру не можливо.

А поки що спеціалістам по автоматизації хіміко-технологічних процесів залишається користуватись результатами зарубіжних технологів. Перш за все це стосується регламентних значень рН₂₀ і значень рН при температурі процесів. Величина рН знижується з підвищенням температури в водних розчинах в зв'язку з дисоціацією води особливо в лужному середовищі. Величина зміни рН від температури залежить від складної взаємодії констант дисоціації компонентів середовища. Так при зміні температури від 20,0°C до 80,0°C для лужних соків температурна залежність складає -0,02 рН на 1°C для соку попередньої дефекації, -0,021 рН на 1°C для соку 1-ї сатурації, -0,0208 рН на 1°C для соку 2-ї сатурації в названому діапазоні температури. Але ми не знаємо температурної залежності рН для діапазону температури 80...100 °C. Тому корегування проводяться на основі дослідів на конкретному цукровому заводі.

Вимірювання рН цукрових розчинів в певній мірі визначає рівень іонізації розчину. Рівень дисоціації кальцієвих з'єднань оцінюється лужністю розчину. Важливо знати наявність зв'язку між рН і лужністю цукрових розчинів тому, що приладів для вимірювання лужності цукрових розчинів немає. Лужність визначається поки що аналітичними методами з використанням реактивів. З пев-

ТЕХНІКА & ТЕХНОЛОГІЇ

ною точністю зв'язок між рН і лужністю і рОН і лужністю соку 1-ї сатурації показаний в графічній формі в літературі [15]. Наведені графіки вказують на те, що при контролі процесів по рН температурний супровід необхідний.

Список використаних джерел

1. Бейтс Р. Определение рН (теория и практика). / Изд. «Химия». - 1968. - 396 с.
2. Силин П.М. Химический контроль свекло-сахарного производства. / Пищепромиздат. - М : - 1949. - 226 с.
3. Головин П.В., Герасименко А.А. Химия и технология свеклосахарного производства. / «Наукова думка». - К : - 1964. - 728 с.
4. Бобровник Л.Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве. / «Вища школа». - К : - 1994. - 255 с.
5. Верченко В.М., Шевцов Л.Д. Вплив оксиду вуглецю сатураційного газу на процес сатурації та якість соків. / Цукор України, 2001. - № 5 (24). - С. 12-14.
6. Герасименко О.А., Хвалковський Т.П. Методи аналізу і контролю у виробництві цукру. / «Вища школа». - К : - 1992. - 388 с.
7. Effects of Lime on the Chemistry of Sugarbeet Tissue. / Camirand W.M., Randall J.M., Zaragosa

Е.М., Neuman H.// Journal of the American Society of Sugar beet technologists. 1981, 21, №2, 159 – 174 p.

Сапронов А.Р. Технология сахарного производства. / «Колос». - М : - 1999. - 495 с.

8. Дмитруха Н.М. Застосування дезінфікуючих засобів у виробництві цукру, проблеми та перспективи. / Н.Н. Дмитруха, Т.М. Короленко, Р.Б. Чаповська, А.Барига. Цукор України. - 2014. - № 3. - С. 16-20.

9. Ян Мартен де Бруин. Этот пленительный сладкий мир технологии сахара, никогда не скучный. / Изд. «Др. Альберт Бартенс КГ» - Сахар и свекла. - 1/2013. - С. 5-18.

10. Цимбал А.С., Карпович М.С. Явище «головного гріву» при екстрагуванні. / Цукор України. - 1995. - №1. - С. 31-32.

11. Мищук Р.Ц. Некоторые вопросы химии сахарного производства. / Сахар. - 2004. - № 1. - С. 23-25; Сахар. - 2006. - № 9. - С. 33- 35.

12. Силин П.М. Технология свеклосахарного производства. Ч 1 / Пищепромиздат. - М: - 1949. - 367 с.

13. Савостин А.В., Литовш А.Н. Вода в технологии очистки сахаросодержащих растворов. / Сахар. - 2005. - № 4. - С. 47-48.

14. Технология свеклосахарного производства. Р.А. Мак-Джинис. / Пищепромиздат. - М : - 1958. - 487 с.

*Продовження статті в наступному номері

ЦІКАВІ НОВИНИ

Британські вчені навчилися переробляти цукор в пропан за допомогою кишкової палички

Під час пошуків нової, перспективної заміни традиційних джерел енергії - таким як нафта і вугілля - британські вчені знайшли спосіб виробляти пропан з цукру з використанням кишкової палички, повідомляє Global Post. Хоча поки проект далекий від практичного впровадження, винахідники заявили, що вони сподіваються одного разу побачити свій проект в якості нового поновлюваного джерела чистого палива.

Пропан активно використовується в нагрівачах, газових пальниках і деяких автомобілях. Традиційно його отримують завдяки обробці натурального газу і очищення нафти. Він вельми привабливий у якості альтернативного джерела енергії. Зазвичай він використовується як газ, проте його можна застосовувати і в зрідженому вигляді - в цьому випадку він буде менш токсичний, ніж інші види палива, повідомляють вчені. Проте до недавнього часу не існувало технології виробництва пропану з поновлюваного джерела.

Вчені Імперського коледжу Лондона змогли створити новий вид кишкової палички - нешкідливого мікроорганізму, що проживає в кишковому тракті людина і іноді викликає харчові отруєння. Зазвичай кишкова паличка переробляє цукор в жирні кислоти і білкові молекули, однак новий вид палички не доводить процес формування жирних кислот до кінця, створюючи масляну кислоту, яка в подальшому переробляється в пропан.

Вчені впевнені, що вже через десять років технологія буде відпрацьована до кінця і знайде практичне застосування.

