

Проблеми контролю рН в технології виробництва цукру*

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

*Продовження, початок в журналі «Цукор України» №8 (104)/2014

В цукровій промисловості теорія очищення дифузійного соку, при наявності десятків публікацій і рекомендованих регламентів, не дала основ для суттєвого зростання ефективності очищення соку. Ефект очищення соку більше 40% не подоланий. Складність задачі полягає в тому, що технологія цього процесу почала розвиватись на «рецептурному» принципі, не дивлячись на те, що при цьому в розчинах сахарози проходить взаємодія між комплексами газів, рідин, твердих тіл і різнодисперсних структур. Практика розвитку «рецептурної процентної технології» гармонізована зі звітністю виробництва, але не гармонізована з хімічними, кристалохімічними та мікробіологічними процесами на цій технологічній ділянці.

Технологія рецептурного змішування компонентів в регламентах не враховує реакцій, що виникають при змішуванні. Покажемо це на такому прикладі очищення соку, як його фільтрація. Процес фільтрації має певні параметри оптимізації, що відповідають цілі фільтрації. Загалом, це видалення з розчину домішок, що мають певний рівень дисперсності; від рівня дисперсності домішок в суспензіях до рівня дисперсності домішок в емульсіях, муті чи колоїдних структурах. Відповідно до цього стану розчину сахарози використовують призначене для фільтрування обладнання. Сьогодні вчені рекомендують для фільтрації соку такі допоміжні природні компоненти як осадовий карбонат кальцію (ОКК), фільтроперліт, кізельгур, цеоліт, целюлозу і т.д. При цьому технологи цукрових заводів не мають відповіді на запитання: «Як впливає кожен з цих компонентів на процес оптимізації фільтрування?»

Осадовий карбонат кальцію (ОКК) практично має позитивний поверхневий заряд. Кізельгур має негативний поверхневий заряд. Фільтроперліт не має поверхневого заряду ($pH = 7,0$) і не вступає в реакції ні з кислотами, ні з лужними компонентами. Фільтроперліт має розвинену поверхню у вигляді мікропор. Маючи задані розміри шароподібної форми з мікропорами в середині, фільтроперліт є «ідеальним» матеріалом для створення фільтруючого слою. Використання

фільтроперліту в якості реагенту [8] при очищенні соків і сиропів без досліджень фізико-хімічних процесів на його розвиненій поверхні є не коректним тому, що процеси фільтрації оптимізуються за одними законами, а процеси дефексації і сульфатації соків і сиропів за іншими законами.

ОКК «виготовляється» безпосередньо в технологічному процесі. Пористість формується розмірами кристалів карбонату кальцію. Під тиском 0,3 МПа ОКК не руйнується. Дешевий і натуральний. Екологічно і хімічно безпечний. Існують технології по утилізації ОКК в будівельних матеріалах. Технологи цукрових заводів мають великий досвід використання ОКК в технології, але не мають даних по хімії процесів на поверхні ОКК в зв'язку з наявним позитивним зарядом. Вони не мають даних що до оптимальних розмірів кристалів ОКК і регламентів його ефективного використання у відповідності до його властивостей. Пропускаючи через фільтруючий шар ОКК сік 1-ї та 2-ї сатурацій чи сироп, технологи не мають інформації про іонні реакції на поверхні ОКК і їх вплив на параметри оптимізації фільтрації. Вказані середовища мають різні значення рН і температури. Такий же стан хімії процесів з іншими фільтрувальними компонентами як по хімії процесів, так і по регламентному використанню і дозуванню цих компонентів [5, 6, 7, 8].

Визначення залежності між рН і лужністю для виробництва цукру має наукове і практичне значення. Практичний і теоретичний пошук визначення цієї залежності для умов заводської технології очищення соку нам прийшлося вести на протязі декількох років. В технологічному процесі очищення дифузійного соку за прийнятим регламентом від попередньої дефекації до сульфатації соку лужність соку зростає від $pH_{20} = 7,0$ до $pH_{20} = 12,4$ і надалі зниження до $pH_{20} = 9,4$ [5]. В принципі процес послідовний і зв'язаний з введенням і виведенням $Ca(OH)_2$ шляхом відомих технологічних дій. Коли введення $Ca(OH)_2$ дозують в відношенні до вмісту нецукрів, або хоча б в режимі послідовності фізико-хімічних процесів, що показано в статті [2], то і закономірності проявляються чітко.

Але і в цій ситуації досвідчені автори не обійшлися без уточнення: «...враховуючи **невизначеність рекомендованих методик**, величини pH_{20} переддефекації та 1-ї сатурації на заводах підтримують на рівні 11,0 одиниць (з відповідними значеннями лужності) при очищенні дифузійних соків різної якості».

Коли виконують такі технологічні спорадичні процеси, як доведення ОКК 2-ї сатурації до $pH_{20} = 11,0$ перед введенням на попередню дефекацію, або збільшення витрати $Ca(OH)_2$ в зв'язку з пониженням швидкості фільтрації, або різною кількістю повернень суспензій чи соку, а не оптимізацією режиму екстракції соку з максимальним ефектом очищення, то такий технологічний режим стає основою для порушення послідовності і якості процесу.

Приводимо приклад опублікованих регламентів для одного і того ж технологічного процесу – прогресивної попередньої дефекації соку в шестисекційному апараті, єдиному апараті, який має математичну модель процесу, розроблену Брігель-Мюллером.

погіршується. В такому процесі можуть проходити реакції з виділенням іонів H^+ , які стають збуренням для регулювання рН.

З цього ж приводу, маючи європейські параметри якості буряків, ми не маємо європейських технологічних показників. Оптимізація схем технологічних рішень не можлива без реальної хімічної кінетики процесів.

Виходячи з існуючого стану технології очищення соку, для виявлення залежності між рН і лужністю ми розробили метод відносних координат. Суть методу полягає в тому, що натуральні величини або їх комплекси перетворюються в відносні величини (координати) шляхом визначення відношення поточних значень до вибраних масштабних величин. Масштабні величини вибираються на умові компактного суміщення математичних залежностей або їх графічних зображень в одну залежність, або в один графік на основі афінних перетворень.

Різниця між афінними і запропонованими перетвореннями полягає в тому, що подібні системи суміщаються між собою шляхом рівномірної

Таблиця 1

Секції апарата	I	II	III	IV	V	VI	Розробник регламенту
pH_{20}	7,8	8,3	8,8	9,5	10,2	11,0	По Інструкції 1985 р [11]
pH_{20}	7,0...7,2	7,8...8,0	8,6...8,8	9,4...9,6	10,2...10,4	10,8...11,4	По А.Р. Сапронову [6]
pH_{20} задане	7,7	8,1	8,6	9,2	10,05	11,13	По даним фірми «ТМА» [7]
pH_{20}	7,5...7,9	8,0...8,7	9,0...9,5	9,8...10,2	10,8...11,0	11,2...11,4	По даним Л.М. Верченко [5]

Приведені приклади – результат «рецептурної технології» в якій фіксуються проценти повернень і практично не згадуються склад і кількість нецукрів. З однієї сторони стає не зрозумілим для чого при такому широкому діапазоні регламентних значень pH_{20} ставити вимогу точності регулювання рН на рівні $\pm 0,05$. З іншої сторони при вказаних діапазонах величин рН ми маємо в розчині сахарози різні значення величин іонів водню і іонів гідроксилу. В результаті іонних реакцій з нецукрами ми отримуємо різні комплекси РКД і ВМС, які надалі впливатимуть на процес видалення нецукрів із соку. Більше того, сік 1-ї сатурації повинен фільтруватись при $pH_{20} = 11,0$ тому, що при нагріванні його перед фільтрацією на фільтрах, наприклад, типу МВЖ змінюється рН соку в результаті чого настає процес пептизації коагульованих часток і якість соку

деформації всіх координат перемноженням кожної координати системи на один і той же множник подібності, а афінні системи суміщаються шляхом нерівномірної деформації координат, тому що кожна координата перемножується на свій множник. За нашим методом характер функціонального зв'язку між змінними натуральними величинами не змінюється, а лише перетворюється на зв'язок між відносними величинами. Отримані рівняння аутентичні первинним тому, що в обох групах рівнянь відповідні члени рівнянь стоять під знаком одних і тих же виразів. Таке перетворення рівнянь репрезентує універсальну залежність між відносними значеннями змінних величин або між їх комплексами, що надає їм властивості закону взаємозалежності відносних величин або комплексів величин для того чи іншого класу явищ чи процесів. В роботі [1]

показано використання розробленого принципу для виявлення взаємозв'язку між відносними значеннями рН і лужності соку і параметрами реакції середовища. В основу залежності між лужністю і рН прийняті такі рівняння:

$$AL_i = -AL_p \ln(1 - \Delta pH_i / \Delta pH_{ki})$$

$$\Delta pH_i / \Delta pH_{ki} = 1 - e^{-AL_i / ALP}$$

$$\text{де: } \Delta pH_i = pH_i - 7; \Delta pH_{ki} = pH_{ki} - 7;$$

$\Delta pH_i, AL_i$ – поточні значення рН

і лужності соку;

$ALP = ALm$ – постійна (масштабна)

величина лужності соку;

$\Delta pH_{ki} = \Delta pH_{mi}$ – масштабне значення рН для необмеженого росту лужності соку

(наприклад, величина лужності соку при

$pH = 14,0$).

Таким чином ми можемо визначати дію зміни рН на лужність соку, або дію зміни лужності на рН соку в результаті технологічних маніпуляцій з соком, що ведуть до зміни хімічної кінетики процесів. Якби маніпуляції не проводились з дифузійним соком за рахунок повернення обробленого соку чи суспензій, лужність і рН соку 1-ї та 2-ї сатурацій повинна відповідати оптимальним значенням, що ведуть до отримання цукру стандартної якості. Наприклад, відхилення рН соку від оптимального значення приведе до того, що pH_{20} цукру буде більшим або меншим, ніж $pH_{20} = 7,0$. При відхиленні рН цукру від вказаної величини на його поверхні при зберіганні будуть проходити процеси, що ведуть до зміни його якості і не відповідності стандарту. Зміна лужності соку приводить до зміни величини і складу золи в цукрі. Детальна математична модель формування показників реакції середовища в лужній і кислотній сферах наведена в роботі [1].

В зв'язку з тим, що рН технологічних продуктів вимірюється приладами, ми продовжуємо визначати проблеми цих вимірювань тому, що в подальших процесах сульфатації соку, випарювання соку, кристалізації цукру лужність не визначається, але при певних порушеннях процесу за допомогою $Ca(OH)_2$ «лікують» технологію і при кристалізації цукру.

Проблеми контролю рН при сульфатації води, соку, сиропу і клеровок цукру

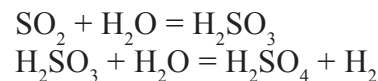
Процес сульфатації І.Ф. Бугаєнко відносить до додаткового методу очищення соку, задача якого полягає в знебарвленні соку шляхом відновлення барвників в безколірні лейкосполуки з пониженням лужності і в'язкості сиропу шляхом заміни K_2CO_3 і Na_2CO_3 на K_2SO_3 і Na_2SO_3 [3].

Переваги сульфатації:

- висока ефективність (до 30%);
- стабільність з часом і при нагріванні;
- зниження лужності соку і сиропу;
- зниження в'язкості соку і сиропу.

При цьому ми звертаємо увагу на те, що технологія очищення соку на французьких цукрових заводах включає сульфатацію як фільтрованого соку 1-ї сатурації так і фільтрованого соку 2-ї сатурації [9]. При використанні таких знебарвлювачів, як перекис водню, хлор, хлорне вапно та озон, спочатку ми маємо значний ефект, а після чотирьохгодинного нагрівання кольоровість повертається і часом значніша, ніж була спочатку [3].

Не можливо не нагадати про корисні реакції в процесі сульфатації води [10]:

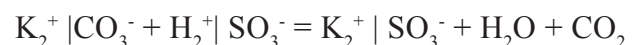


Дані формули корисні як для розробників конструкцій сульфитаторів, так і для спеціалістів по контролю і регулюванню рН води. Водень появляється в результаті реакції в процесі, що вносить збудження в системі регулювання. Це збудження залежить від умов проведення першої реакції.

По П.М. Сіліну *водень відновлює органічні колірні речовини соку, які перетворюються в безколірні лейкосполуки* [10]. Застереження полягає в тому, що після сульфатації сік не повинен мати контакту з киснем повітря тому що при цьому можливе відновлення барвників.

Крім того, при контролі процесу по рН води, соку чи сиропу поява водню вносить збудження в системі регулювання процесу.

На зниження в'язкості соку впливає інша реакція, яка дуже корисна для технології. Регламентне її проведення виключило б існуючу необхідність підігріву соку перед фільтрацією для зниження його в'язкості. Це така реакція:



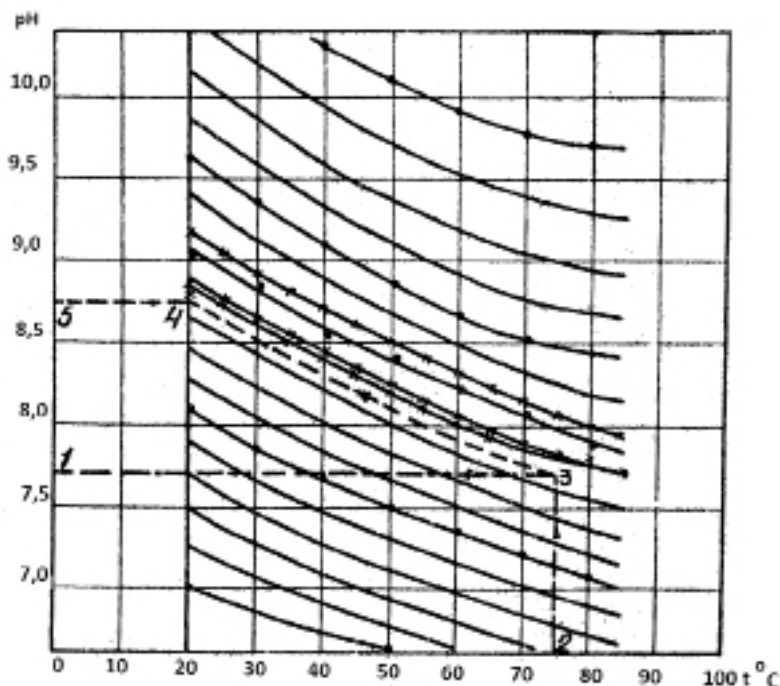
Процес отримання SO_2 при надлишку кисню приводить до появи ще одного газу – SO_3 .



При розчиненні цих газів в лужному середовищі утворюються сульфит-іони і сульфат-іони.

Сульфат-іони хімічно не активні, затрудняють кристалізацію цукру і збільшують вихід патоки.

Тому регулювання роботи сірчаної печі є дуже важливим. Крім того сірчана піч повинна



• показники з літературних джерел;
x - дослідні показники, отримані на Яготинському цукровому заводі

Рис. 1. Залежність величини рН цукрових розчинів від температури

охладжуватись що б не проходило випарювання сірки.

В зв'язку з тим, що сульфитація води, соку, сиропу та клеровок проводиться при різних температурах, приведення даних вимірювання приладів до pH_{20} можливо виконати користуючись даними **рис.1**.

Інші проблеми контролю рН продуктів цукрового виробництва виходять з недосконалості обладнання, яке потрібно розробляти, а не модернізувати існуюче.

Список використаних джерел

1. Єременко Б.А., Кравчук А.Ф. Закони формування показників реакції середовища. / Свідectво про реєстрацію авторського права на твір № 5550, 07. 06.2002, ДДІВ, Україна, 18 с.

2. Рева Л.П. Проблеми рН-метричної оптимізації процесів очищення дифузійного соку. /Л.П. Рева, Н.М. Пушанко, С.А. Замура, О.О. Янченко, М.А. Бирюкович, В.Ю. Галушко, М.В. Мартинов, Т.І. Фляйшер // Цукор України. - 2007 - № 3 – С. 15-19.

3. Бугаенко И.Ф. Физико-химические методы очистки диффузионного сока. / М :, ЦИНТИПП. – 1965. – 41 с.

4. Кухар В.М. та співавтори. Первухінський цукровий завод: основні технологічні показни-

ки роботи станції дефекосатураційного очищення дифузійного соку після першого етапу реконструкції. / Цукор України. – 2012 - № 12 – С. 23-30.

5. Верченко Л.М. 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 – С. 15-20.

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

7. Кухар В.Н., Чернявская Л.И. Фильтрование сиропа с клеровкой – реальные шаги к повышению качества сахара. / Цукор України. – 2013 - № 11 – С. 30...37.

8. Рева Л.П. Ефективність додаткового очищення соку 2-ї сатурації (в процесі його згущення) та сиропу з використанням фільтроперліту. / Л.П. Рева, С.А. Замура, Н.М. Пушанко, Н.Г. Дітлашок, Ю.А. Шубовська. // Цукор України. – 2008 - № 2 – С -24-27.

9. Фильтрование в сахарной промышленности – серные печи. Фирма ШОКЕНЕ. Франкоукраїнський семінар. – Цукрова промисловість. – Досвід французьких виробників цукру. – К : «УКРЦУКОР» - 1998.

10. Силин П.М. Технология свеклосахарного производства. /ПИЩЕПРОМИЗДАТ. Ч II . – М : - 1948. – 291 с.