

Підвищення ефективності технологічних процесів очищення дифузійного соку з використанням додаткових реагентів

С.П. Олянська, професор кафедри технології цукру і підготовки води Національного університету харчових технологій

В.В. Цирульнікова, доцент кафедри технології харчування та ресторанного бізнесу Національного університету харчових технологій

Підтверджено високу ефективність схеми очищення з прогресивною переддефекацією, переддефекосатурацією і використанням додаткових хімічних реагентів.

Використання дигідрофосфату амонію на початковій і заключній стадії очищення в зоні pH_{20} 11,5...11,3 дозволяє інтенсифікувати хімічні і адсорбційні процеси внаслідок утворення гідроксилапатиту з високою питомою поверхнею сорбції, що дозволяє інтенсифікувати хімічні і адсорбційні процеси.

Введення реагенту «КРОСС–5» в переддефекосатурований сік з pH_{20} 9,0...9,5 дозволяє покращити як седиментаційно-фільтраційні показники соку так і адсорбційну здатність осадів $CaCO_3$, які утворюються на I і II карбонізації.

Ключові слова: переддефекосатурація, дигідрофосфат амонію, гідроксилапатит, висока питома поверхня сорбції, ефективність очищення, комплексний реагент, вихід цукру.

Подтверждена высокая эффективность схемы очистки с прогрессивной преддефекацией, преддефекосатурацией и использованием дополнительных химических реагентов.

Использование дигидрофосфата аммония на начальной и заключительной стадии очистки в зоне pH_{20} 11,5...11,3 позволяет интенсифицировать химические и адсорбционные процессы вследствие образования гидроксилатапата с высокой удельной поверхностью сорбции.

Введение реагента «КРОСС–5» в преддефекосатурированный сок с pH_{20} 9,0...9,5 позволяет улучшить как седиментационно-фильтрационные показатели сока так и адсорбционную способность осадков $CaCO_3$, образующихся на I и II карбонизации.

Ключевые слова: преддефекосатурация, дигидрофосфат аммония, гидроксилатаптит, высокая удельная поверхность сорбции, эффективность очистки, комплексный реагент, выход сахара.

Use of ammonium dihydrogen phosphate on the primary or on the final stage of purification at zone pH_{20} 11,5...11,3 allows to intensify the chemical and adsorption processes in consequence the formation of hydroxyapatite with a high specific surface area.

Addition of «CROSS-5» to the predefecocarboxylation juice at zone pH_{20} 9,0...9,5 improves both the sedimentation/filtration properties and adsorptive capacity of the mud on 1st and 2nd carbonatation.

Keywords: predefecocarboxylation, ammonium dihydrogen phosphate, hydroxyapatite, big specific surface, complex reagent, sugar yield.

Підвищені вимоги до якості білого цукру у відповідності до світових стандартів зі вступом України до СОТ, невинно зростаючі ціни на енергоносії, вапняк і допоміжні матеріали вимагають безперервного удосконалення технологічної схеми очищення дифузійного соку.

Загальний ефект вапняно-вуглекислотного очищення дифузійного соку може сягати 40%, а в реальних виробничих умовах становить 30,0–34,0% і складається з двох основних частин: частина нецукрів (високомолекулярних сполук і аніонів кислот) випадає в осад за невеликих витрат хімічно активного вапна, а інша – видалається із розчину

шляхом адсорбції карбонатом кальцію при обробленні соку підвищеною кількістю вапна і сатураційного газу. Витрати фізично активного вапна, яке витрачається для утворення адсорбенту $CaCO_3$, в 5–6 разів більші, ніж хімічно активного вапна.

За контрольними показниками (вміст золи, кольоровість у розчині та у кристалічному вигляді), цукор, що виробляється нашими заводами, дещо поступається вимогам до споживчого цукру, які існують у країнах ЄС. Починаючи з 01.01.2008 р. введено в дію новий стандарт на білий цукор ДСТУ 4623:2006 [1]. За цим стандартом основним

ТЕХНІКА & ТЕХНОЛОГІЇ

показникам якості білого цукру, що виробляється у країнах ЄС, відповідає лише цукор I категорії – величина поляризації не менше 99,7%, кольоровість – не більше 45 од. ICUMSA, масова частка редукувальних речовин – не більше 0,04%, золи – не більше ніж 0,27% [1].

У 2014 році Європейський Союз надав квоту Україні на поставку 20 тис. тонн цукру вищого гатунку, що відповідав би стандарту ФАО/ВОЗ 212–1998 за основними показниками: забарвленість, вміст золи та мікробіологічні забруднення [2]. Квота на постачання цукру на 2015 рік складала – 20,07 тис. тонн [3].

Станом на початок квітня 2015 року, квота на експорт цукру була використана на 33,3%. Загальний обсяг експорту склав 6,7 тис. тонн [4], при розмірі квоти в 20,07 тис. тонн.

Для підвищення якості сиропу і клеровок жовтого цукру було запропоновано використовувати дешеві природні сорбенти – бентоніт, фільтроперліт [5, 6].

Аналіз літератури, присвяченої адсорбції [7, 8], дозволяє чітко визначити, що основними критеріями при виборі сорбенту є високорозвинена поверхня, велика кількість гідроксильних груп –ОН і висока вільна енергія поверхні.

Фосфати можна уявити як сполуки п'ятивалентного фосфору, що містять зв'язки Р–О. Такі сполуки мають високу вільну енергію поверхні і добре адсорбують органічні речовини [9].

Фосфати кальцію набули широкого застосування на практиці [10]. Зростаючий інтерес до кальцій-фосфатних матеріалів і, зокрема, апатитів кальцію в останні роки зумовлено їх унікальними властивостями і застосуванні в приладобудуванні (люмінофори, п'єзоелектрики), в якості сорбентів для хроматографії, матеріалів для імплантації, сорбентів важких металів і радіонуклідів [11, 12].

Особливе місце серед великого класу сполук фосфору займає гідроксилапатит – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\cdot\text{OH}_2$, який з деякими допущеннями можна вважати кристалохімічним аналогом мінеральної складової тканин скелета тварин і людини, і який успішно слугує базовим компонентом синтетичних матеріалів для ортопедії і стоматології [12, 13].

Сполуки фосфору набули широкого застосу-

вання у бурякоцукровому виробництві [14, 15] і у виробництві цукру-сирцю [16].

Недостачу натуральної лужності при переробленні бурякової сировини низької якості з високим вмістом редукувальних речовин і розчинних сполук азоту у виробництві компенсують, додаючи в сік кальциновану соду Na_2CO_3 або тринатрійфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [14, 15].

Для інтенсифікації хімічних і адсорбційних процесів на початковій і заключній стадіях очищення дифузійного соку нами запропоновано використовувати додатковий хімічний реагент [17, 18] дигідрофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, при введенні якого в високолужне середовище з pH_{20} 11,3...11,5 за високого іонного співвідношення Са/Р 1,67 утворюється гідроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\cdot\text{OH}_2$ з високою питомою поверхнею сорбції $\approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Розроблено спосіб очищення дифузійного соку, який передбачає проведення теплового прогресивного вапнування за температури 50...55 °С з рециркуляцією згущеної суспензії осаду II карбонізації в метастабільну зону з мінімальною в'язкістю і електропровідністю, який передбачає нагрівання соку до температури 70...75 °С (за необхідності до 80...85 °С) і проведення переддефекосатурації до pH_{20} 11,3...11,5 за витрат вапна 0,3...0,5% СаО до маси соку, відокремлення переддефекосатураційного осаду і оброблення декантату дигідрофосфатом амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [18], основне вапнування, I та II карбонізації, фільтрування.

Використання дигідрофосфату амонію на початковій стадії очищення в схемі з відокремленням переддефекосатураційного осаду призводить до інтенсифікації хімічних і адсорбційних процесів внаслідок утворення в високолужному середовищі з pH_{20} 11,3...11,5 гідроксилапатиту з високою питомою поверхнею сорбції. За витрат реагенту 0,20% до маси соку повнота осадження ВМС білкового комплексу збільшується на 87,8%, розчинних солей кальцію – на 97,0%, барвних речовин – на 77,4% [18], що призводить до утворення майже чистих осадів CaCO_3 , які утворюються на I і II карбонізаціях, і суттєвого покращення їх адсорбційної здатності. Чистота очищеного соку II карбонізації підвищується на 1,8 од., збільшується вихід цукру на 0,4...0,45%.

Таблиця 1

Ефективність обробки соку I карбонізації $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Технологічні показники соку	Витрати реагенту, % до маси соку				Контрольна проба
	0,05	0,10	0,15	0,20	
Чистота, %	91,8	92,4	91,8	90,9	90,4
Вміст солей Ca^{2+} , г на 100 г СР	0,324	0,091	0,029	0,031	0,594
Забарвленість, од. ICUMSA	99,6	95,9	103,0	105,7	212,6
Вміст ВМС, г на 100 г СР	0,99	0,66	0,49	0,48	1,53
Вміст білкових речовин, г на 100 г СР	0,14	0,09	0,06	0,08	0,29
pH_{20}	10,6	9,42	9,00	8,16	11,29

Після адсорбційного очищення на I карбонізації в соку залишається значна кількість солей винної, лимонної, яблучної, а також гліколевої, піролідонкарбонової, молочної кислот, високомолекулярних і барвних речовин [19].

Розроблено спосіб очищення дифузійного соку, який передбачає використання дигідрофосфату амонію на заключній стадії очищення шляхом введення у фільтрований сік I карбонізації [17].

Згідно із запропонованим способом в проби фільтрованого соку I карбонізації (з температурою 80...85 °С) вносили дигідрофосфат амонію в кількості 0,05; 0,10; 0,15; і 0,20% до маси соку і витримували 10 хв при періодичному перемішуванні для формування осаду гідроксилапатиту. Далі проби фільтрували і аналізували. Усереднені результати чотирьох серій досліджень з соками I карбонізації чистотою 88,4; 90,6; 91,3% наведено в табл. 1.

Аналіз одержаних даних показує, що введення реагенту $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в фільтрований сік I карбонізації призводить до пересатування соку і падіння рН: введення 0,05% до м.с. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ викликає падіння рН з 11,3 до 10,6; а 0,10% до м.с. – до рН 9,42. В зоні рН 11,3 при високому іонному співвідношенні Ca/P 1,67 утворюється гідроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [9, 11, 12, 20, 21].

При збільшенні витрат реагенту до 0,20% до м.с. рН соку зменшується до 8,16, утворюється $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x \cdot (\text{PO}_4)_{6-x} \cdot (\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$) нестехіометричний гідроксилапатит (кальцій дефіцитний) [11,12].

Найкраща якість очищеного соку спостерігається за витрат однозаміщеного дигідрофосфату амонію 0,10...0,15% до м.с. і рН₂₀ 9,42...9,0 [27], що відповідає рН соку II карбонізації (табл. 1).

Внаслідок інтенсивної адсорбції на поверхні гідроксилапатиту, який утворюється при введенні дигідрофосфату амонію у фільтрований сік I карбонізації з високою лужністю і рН 11,3, за витрат реагенту 0,10...0,15% до м.с. повнота осадження аніонів кислот і солей кальцію збільшується на 84,7...95,1%, барвних речовин – на 54,9...51,6%, і, що дуже важливо, зменшується вміст високомолекулярних сполук на 56,9...68,0%, в тому числі білкових речовин і продуктів їх деструкції – на 69,0...79,3% – нецукрів з від’ємним зарядом поверхні, які в першу чергу будуть адсорбуватись на поверхні осаду CaCO_3 , що утворюється на II карбонізації, нейтралізувати позитивний поверхневий заряд осаду [22–25], погіршувати умови адсорбції для низькомолекулярних нецукрів, розчинних солей кальцію одноосновних кислот і барвних речовин – нецукрів, які визначають вміст золи і кольоровість білого цукру. Інтенсивна адсорбція на поверхні гідроксилапатиту ВМС, солей кальцію і барвних речовин при витратах 0,10% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ до маси соку призводить до суттєвого підвищення чистоти соку – на 2 од.

Висока адсорбційна здатність гідроксилапати-

ту, який утворюється при високому іонному співвідношенні Ca/P 1.67 пояснюється тим, що в водних розчинах при $t \approx 80$ °С на початковому етапі осадження гідроксилапатиту зазвичай утворюються голкоподібні кристали розмірами від декількох нм до 100 нм (гексагональні пластинки зі сторонами ~ 500 Å) – важлива особливість гідроксилапатиту, яка надає йому властивостей колоїду [9, 11, 21, 26]. Осаджений гідроксилапатит має дуже велику питому поверхню ≈ 100 м²/г.

Використавши масив експериментальних даних, апроксимували їх в пакеті прикладних програм MathCAD Professional 2000 за допомогою регресійного аналізу. Методом найменших квадратів отримали рівняння:

– приросту чистоти соку I карбонізації від параметрів оптимізації:

$$\Delta \text{Ч}_{\text{соку I карбонізації}} = 183,62 - 63,45 \cdot X - 3,95 \cdot 10^{-13} \cdot \text{Ч} + 6,65 \cdot 10^{-13} \cdot X \cdot \text{Ч} - 238,33 \cdot X^2 + 0,068 \cdot \text{Ч}^2 + 344,45 \cdot X^3 - 5,015 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Ч}^3,$$

де X – витрати дигідрофосфату амонію, % до маси соку; Ч – чистота соку I карбонізації;

– вмісту солей кальцію в соку I карбонізації від параметрів оптимізації:

$$\text{Соли Ca}^{2+}_{\text{соку I карбонізації}} = -59,69 - 48,82 \cdot X - 2,029 \cdot 10^{-13} \cdot \text{Ч} + 0,46 \cdot X \cdot \text{Ч} + 23,34 \cdot X^2 + 0,23 \cdot \text{Ч}^2 - 13,44 \cdot X^3 - 1,774 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Ч}^3;$$

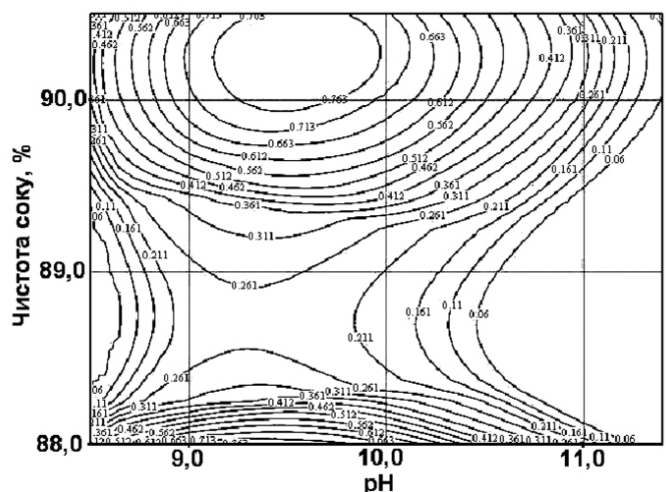
– забарвленості соку I карбонізації від параметрів оптимізації:

$$\text{Зб}_{\text{соку I карбонізації}} = -6,468 \cdot 10^{-4} + 693,6 \cdot X + 2,2 \cdot 10^{-10} \cdot \text{Ч} - 41,66 \cdot X \cdot \text{Ч} + 3,06 \cdot 10^{-4} \cdot X^2 + 24,07 \cdot \text{Ч}^2 - 8,53 \cdot X^3 - 0,178 \cdot \text{Ч}^3.$$

Ці рівняння з найменшою неточністю характеризують динаміку критеріїв оптимальності в технологічному процесі.

Для знаходження узагальненого критерію оптимізації локальні критерії оптимальності перевели в безрозмірну форму, використавши метод Харрінгтона.

Оптимальне значення параметрів оптимізації –



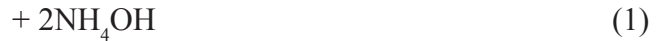
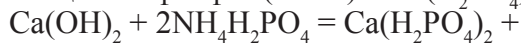
pH соку після введення дигідрофосфату амонію і чистоти соку I карбонізації знаходили за допомогою максимального значення цільової функції, використовуючи метод сіток, при вагових коефіцієнтах $\lambda_1 = 0,5; 0,4; 0,1$, враховуючи важливість факторів: приросту чистоти соку і вмісту солей кальцію (рис. 1).

Очевидно, що оптимальним значенням pH_{20} соку є 9,2...9,5 (при зміні чистоти фільтрованого соку I карбонізації від 88,5 до 91,5%), при якому спостерігається максимальна адсорбційна здатність гідроксилапатиту, який утворюється.

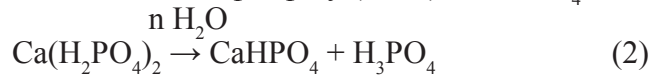
Таким чином, розроблені способи очищення дифузійного соку з використанням дигідрофосфату амонію на початковій і заключній стадії очищення дозволяють інтенсифікувати хімічні і адсорбційні процеси внаслідок утворення в високолужному середовищі гідроксилапатиту з високою питомою поверхнею сорбції $\approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$, зменшити вміст розчинних солей кальцію і барвних речовин – нецукрів, які визначають вміст золи і кольоровість білого цукру, покращити його конкурентоспроможність і збільшити вихід.

Ознайомившись із різними можливими механізмами утворення фосфатів кальцію і гідроксилапатиту, представленими у монографіях і наукових роботах по фосфору і фосфорним сполукам Д. Корбріджа, Ван-Везера, Є. Гріффіта, Т. Каназави, С. Дорожкіна, В. Шушанека, статтях наукового журналу російського хімічного товариства ім. Д. І. Менделєєва [9, 10, 11, 12, 13], ми запропонували механізм утворення гідроксилапатиту на початковій і заключній стадії вапняно-вуглекислотного очищення дифузійного соку при використанні дигідрофосфату амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

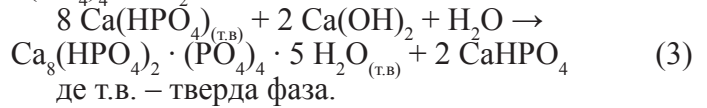
1. Спочатку утворюється найменш стійкий монокальцієвий фосфат (МКФ) – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



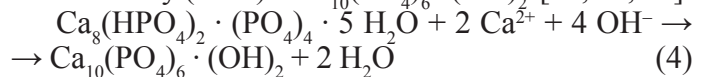
2. Монокальцієвий фосфат (МКФ) розчиняється у великій кількості води і гідролізує з утворенням дикальцієвого фосфату (ДКФ) – CaHPO_4 :



3. Дикальцієвий фосфат (ДКФ) у вузькій зоні нейтральних значень pH при гідролізі утворює октакальцієвий фосфат (ОКФ) – $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2 \cdot (\text{PO}_4)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:



4. Метастабільний октакальцієвий фосфат (ОКФ), як і аморфний фосфат кальцію, є попередником, утворюється як проміжний продукт при утворенні більш стійких фаз, наприклад, гідроксилапатиту (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ [11, 12, 26]:



При згущенні очищеного соку II карбонізації на випарній установці зменшується розчинність солей CaCO_3 , CaSO_3 , CaSO_4 , розчинність кальцієвих солей органічних кислот, розкладаються редукувальні речовини та аміди, відбуваються інші реакції та процеси, що сприяють утворенню осадів, барвних сполук, зниженню термостійкості соку.

Наступна серія досліджень була проведена з метою дослідити як змінюються якісні показники соків I карбонізації після введення $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, проведення вапнування перед II карбонізацією за різних витрат вапна 0,3; 0,4 і 0,5% до маси соку і II карбонізації в процесі згущення соків до напівсиропів. Результати досліджень представлено в табл. 2.

Отже, напівсироп, отриманий з фільтрованого соку I карбонізації, обробленого дигідрофосфатом амонію у кількості 0,10% до маси соку, незва-

Таблиця 2

Зміна якісних показників соків в процесі випаровування в залежності від витрат вапна на вапнування перед II карбонізацією

Напівсиропи	Чистота, %		Вміст солей Ca^{2+} , г на 100 г СР		Забарвленість, од. ICUMSA		Вміст ВМС на 100 г СР	Зменшення вмісту ВМС у сиропі, порівняно з контрольною пробєю	pH_{20} сиропу
	сік	сироп	сік	сироп	сік	сироп			
З соку I карбонізації, обробленого $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,10 % до м.с.	92,5	92,5	0,076	0,047	105,1	165,6	0,42	71,2	7,9
З соку II карбонізації (за запропонованим способом) з витратами вапна на вапнування перед II карбонізацією:									
0,3% до м.с.	93,2	93,0	0,118	0,055	95,3	126,1	0,68	53,4	8,1
0,4% до м.с.	93,3	93,1	0,071	0,046	86,4	123,8	0,18	87,7	8,1
0,5% до м.с.	93,4	93,2	0,068	0,038	82,3	115,8	0,19	87,0	8,1
Контроль (з витратами 0,5% до м.с. перед II карбонізацією)	91,8	91,6	0,177	0,086	120,3	137,7	1,46	–	8,3

жаючи на відсутність вапнування перед II карбонізацією (зменшення витрат вапна на 0,5% CaO) і II карбонізації, має кращі технологічні показники порівняно з контрольною пробою:

чистота сиропу вища на 0,9 од. за рахунок зменшення вмісту розчинних солей кальцію на 45,3% та вмісту ВМС на 71,2%, забарвленість сиропу трохи вища – на 16,8%.

За витрат вапна на вапнування перед II карбонізацією 0,3% CaO до маси соку чистота сиропу за розробленим способом очищення з витратами 0,10% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ збільшується на 1,4 од., зменшується вміст солей кальцію в напівсиропі на 36,0%, забарвленість – на 8,4%, вміст ВМС – на 53,4% у порівнянні з контрольною пробою, що забезпечує збільшення виходу цукру і покращення його якості.

За витрат вапна на вапнування перед II карбонізацією 0,4 та 0,5% CaO до м.с. за запропонованим способом чистота сиропу збільшується на 1,5 і 1,6 од. відповідно, суттєво зменшується вміст нецукрів, які визначають зольність і кольоровість білого цукру – солей кальцію на 46,5% і 55,8%, забарвленість – на 10,1 і 15,9%, а вміст ВМС – на 87,7 і 87,0% відповідно у порівнянні з контрольним дослідом.

За витрат вапна на вапнування перед II карбонізацією 0,4 і 0,5% CaO до м.с. в процесі згущення соку на випарній установці випаде втричі менше осаду солей кальцію ніж в контрольному досліді.

Отже, теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено високу ефективність використання дигідрофосфату амонію на початковій і заключній стадії очищення дифузійного соку для інтенсифікації хімічних і адсорбційних процесів, підвищення загального ефекту очищення, зменшення накипоутворення на випарній станції, покращення якості соку II карбонізації та сиропу, покращення кристалізаційної здатності утфелів, підвищення якості білого цукру та його виходу, одержання цукру, конкурентоспроможного на світовому ринку.

Також нами розроблено спосіб очищення дифузійного соку з відділенням переддефекосатураційного осаду до основного вапнування і використанням високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС–5» з високим вмістом катіонних груп [28].

Спосіб передбачає проведення прогресивного попереднього вапнування за температури 50...55 °C з введенням згущеної суспензії осаду II карбонізації в метастабільну зону в кількості, що забезпечує вміст твердої фази 0,8...1,0% CaCO_3 до м.с., нагрівання соку до температури 70...75 °C (за необхідності до 80...85 °C), проведення переддефекосатурації до рН 9,0...9,5 за витрат вапна 0,3...0,5% CaO до м.с, введення високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС–5» в кількості $4,0 \cdot 10^{-4}$... $5,0 \cdot 10^{-4}$ % до м.с., відокремлення переддефекосатураційного осаду, тепле і гаря-

че основне вапнування, I та II карбонізації, фільтрування [18, 28].

Оптимальною зоною введення реагенту «КРОСС–5» в переддефекосатурований сік є зона рН 9,0...9,5, оскільки чистота декантату переддефекосатурованого соку підвищується в середньому на 1,8 од. за рахунок збільшення ступеня осадження солей кальцію на 66,8%, білкових речовин – на 66,7%, а барвних речовин – на 75,0% порівняно з контрольною пробою, що дозволить отримати в умовах I та II карбонізації майже чистий високодисперсний осад CaCO_3 . Чистота очищеного соку II карбонізації підвищується на 1,7–1,8 од.

Введення в переддефекосатурований сік з рН 9,0...9,5 високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС–5» (з високим вмістом катіонних груп) в кількості $4,0 \cdot 10^{-4}$... $5,0 \cdot 10^{-4}$ % до м.с. порушує стійкість гетерогенного дисперсного середовища. Електрична взаємодія між полімерними ланцюгами «КРОСС–5» та поверхневими зарядами суспендованих часточок ВМС викликає дестабілізацію їх від'ємно заряджених груп, що призводить до швидкої коагуляції і осадження твердої фази, суттєвого покращення седиментаційно-фільтраційних показників: швидкість осадження за перші дві хвилини становить 10,0...10,85 см/хв, що більше ніж у півтори рази швидкості седиментації в контрольній пробі – 6,30 см/хв.

При введенні реагенту «КРОСС–5» в переддефекосатурований сік з рН 11,2 ступінь осадження солей кальцію і барвних речовин зменшується майже в двічі зменшується швидкість седиментації твердої фази.

При зміні витрат вапна від 0,3% CaO до 0,5% CaO до м.с. при використанні комплексного високомолекулярного реагенту «КРОСС–5» більше ніж втричі зменшується фільтраційний коефіцієнт переддефекосатурованого соку: за витрат вапна 0,3% CaO до м.с. він становив 1,26 с/см^2 , при 0,5% CaO до м.с. – 1,51 с/см^2 , а в контрольній пробі – 5,19 с/см^2 [28].

Висока швидкість седиментації ($S_2 = 10,85$... $10,0$ см/хв) і низьке значення фільтраційного показника F_k за таких умов (1,26...1,5 с/см^2) дає змогу використовувати для відділення переддефекосатураційного осаду не тільки тонкошарові відстійники, а й інше фільтраційне обладнання: фільтр-преси, фільтри-згущувачі ТФ-110, ТФ-120 підвищеної потужності, легко проводити відокремлення та висолодження переддефекосатураційного осаду за різної якості перероблюваної сировини.

Запропоновані нами способи очищення дифузійного соку з використанням додаткових реагентів можна реалізувати на заводах з типовою тепло-гарячою схемою очищення.

За роки експлуатації типової схеми очищення, розробленої більше 20 років тому, було виявлено деякі її недоліки: низька ефективність очищен-

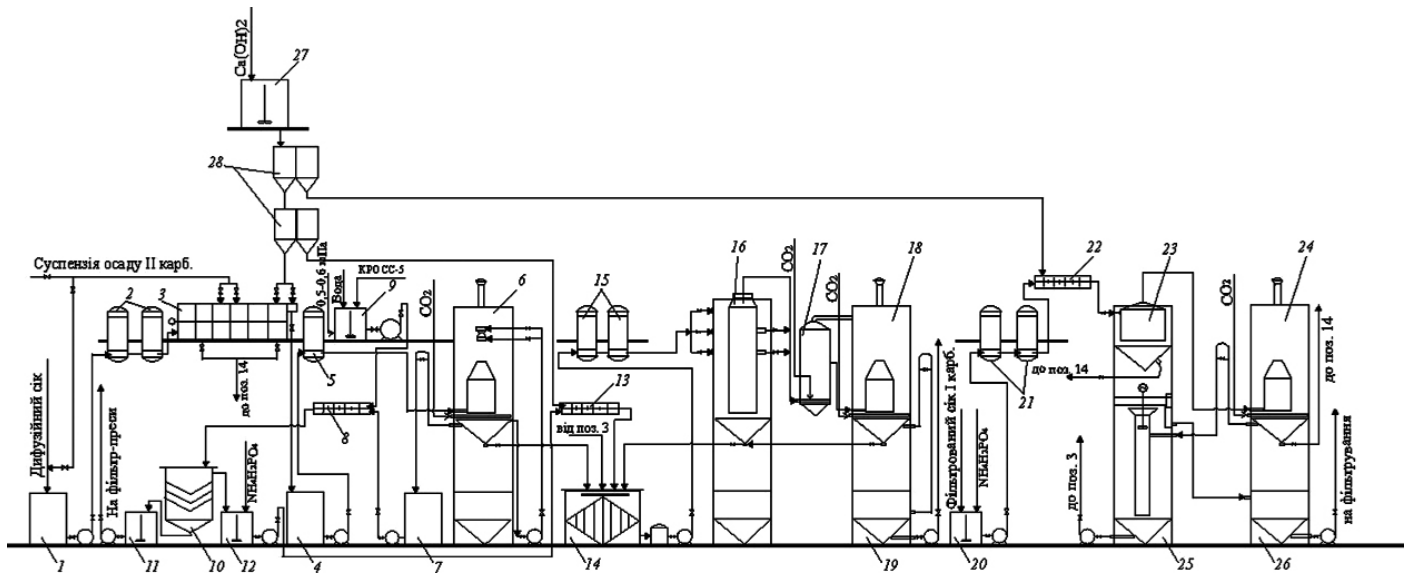


Рис. 2. Технологічна схема очищення дифузійного соку з використанням комплексного реагенту «КРОСС-5» і дигідрофосфату амонію:

- 1, 4, 7, 19 – збірники соку; 2, 5, 15, 21 – підігрівники соку; 3 – переддефекатор; 6 – переддефекосатуратор; 8, 13, 22 – статичні мішалки; 9 – збірник-мішалка для приготування розчину реагенту «КРОСС-5»; 10 – тонкошаровий відстійник; 11 – збірник-мішалка суспензії осаду; 12 – збірник-мішалка декантату переддефеко-сатурованого соку; 14, 16 – апарати основного вапнування; 17 – карбонізаційна колонка – зона високої лужності; 18 – апарат I карбонізації; 20 – збірник-мішалка фільтрованого соку I карбонізації; 23 – апарат вапнування перед II карбонізацією; 24 – апарат II карбонізації; 25 – дозрівач соку II карбонізації; 26 – збірник соку II карбонізації; 27 – мішалка вапняного молока; 28 – дозатори вапняного молока

ня, невідповідність технологічним вимогам окремих видів обладнання, яке не забезпечує одержання білого цукру, конкурентоздатного на світовому ринку. Тому в якості базової нами була обрана енерго- та ресурсоощадна схема очищення дифузійного соку і система автоматичного управління станцією дефекосатурації ГК «Техінсервіс», яка була впроваджена у виробництво на Володимир-Волинському і Погребищенському цукрових заводах [29], в 2001 році – на Чернянському і Львівському цукрових заводах (Росія), а пізніше і на інших заводах. Особливістю схеми є розміщення станції дефекосатурації за межами головного корпусу заводу, що відповідає тенденціям західноєвропейських країн.

На **рис. 2** представлена апаратурно-технологічна схема очищення дифузійного соку з використанням запропонованих нами додаткових реагентів: дигідрофосфату амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, і високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС-5».

У відповідності з технологічною схемою дифузійний сік після мезгоуловлювачів надходить у збірник дифузійного соку 1 самопливом для зменшення піноутворення. Згущена суспензія осаду після дозрівача соку II карбонізації 25 подається в трубопровід перед збірником дифузійного соку 1. Відбувається короткочасне пересатурування до рН 8,0...8,5 (залежно від витрат вапна на вапнування перед II карбонізацією) і активація суспензії кислотами дифузійного соку.

Внаслідок цього часточки осаду CaCO_3 активуються, отримують позитивний заряд зводя-

ки утворенню в розчині потенціалвизначального іону Ca^{2+} , що сприяє інтенсифікації хімічних і адсорбційних процесів, дегідратації ВМС білковопектинового комплексу.

Сік із збірника 1 підігрівається до температури 45...50 °С або 50...55 °С (в залежності від якості сировини, яка надходить на виробництво) і направляється на переддефекатор 3. Прогресивне вапнування проводиться в апараті системи Брігель-Мюллера з повертанням в зони мінімальної в'язкості та електропровідності (II – IV зона апарата) згущеної суспензії із дозрівача 25 в такій кількості, щоб вміст твердої фази на виході із переддефекатора становив 0,8...1,0% CaCO_3 до м.с.

Клапани для подачі згущеної суспензії будуть відкриватися для забезпечення плавного нарощування рН і лужності від камери до камери переддефекатора. Суспензія осаду II карбонізації подається на переддефекатор в автоматичному режимі, пропорційно кількості дифузійного соку, який надходить з дифузійної установки.

На виході із переддефекатора 3 до соку додають 0,3...0,5% CaO до м.с. Далі переддефекований сік підігрівають у підігрівачі 5 до температури 70...75 °С (при необхідності до 80...85 °С) і направляється в апарат 6, де проводиться переддефекосатурація до рН 11,3...11,5. Переддефекосатурований сік направляють на тонкошаровий відстійник 10, а декантат – в збірник-мішалку 12, куди через дозатор додають дигідрофосфат амонію у кількості 0,20% до маси соку, тривалість перемішування становить 10 хв.

Суспензію коагуляту переддефекосатуровано-

го соку подають у збірник-мішалку 11, а далі на фільтр-преси для висолоджування.

Із збірника-мішалки 12 декантат переддефекосатурованого соку, оброблений дигідрофосфатом амонію, подається на статичну мішалку 13, куди із мішалки 27 дозатором 28 подається вапняне молоко для проведення вапнування в апараті 14.

В разі використання високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС-5» переддефекосатурація в апараті 6 проводиться до рН 9,0...9,5. Високомолекулярний комплексний реагент «КРОСС-5» в кількості $4,0 \cdot 10^{-4} \dots 5,0 \cdot 10^{-4}$ % до м.с. через дозуючий пристрій подають у мішалку 9, розчиняють і насосом-дозатором направляють в статичну мішалку 8, де реагент змішується з переддефекосатурованим соком. Далі сік надходить на тонкошаровий відстійник 10.

Суспензія переддефекосатурованого соку із збірника-мішалки 11 направляється на висолоджування на фільтр-преси, а декантат із збірника-мішалки 12 – в статичну мішалку 13, де відбувається інтенсивне перемішування соку, який надходить на першу стадію основного вапнування 14, з вапняним молоком, що виключає можливість місцевого перелужування соку, забезпечує відсутність застійних зон, однакову тривалість перебування кожної порції соку в апараті.

Використання сучасної системи автоматичного управління дозволяє легко змінювати технологічні режими на всіх стадіях очищення: тривалість холодного (теплого) вапнування від 5 хв до 7 хв (для розчинення вапна) і гарячого – в межах від 5 хв до 20 хв (залежно від якості сировини і вмісту редукувальних речовин та амідів); співвідношення «дифузійний сік-суспензія осаду II карбонізації»; стабільно підтримувати рН соків – переддефекосатурованого, переддефекосатурованого, I та II карбонізації з точністю до $\pm 0,1$, в залежності від величини оптимальної лужності та інші показники.

Для досягнення максимальної адсорбції нецукрів після гарячого ступеня вапнування 16 сік направляється на карбонізаційну колону 17, де відбувається часткова карбонізація вапна – на 40...50% (до рН 11,6...11,8). Високий заряд подвійного електричного шару золю, який утворюється на цій стадії карбонізації, забезпечує підвищену адсорбційну здатність осаду по відношенню до нецукрів.

Далі сік направляється в апарат 18, де його насичують CO_2 до рН оптимального для I карбонізації, підігрівають, фільтрують.

Фільтрований сік I карбонізації направляється в збірник-мішалку 20, нагрівається до температури 92...96 °С і направляється на статичну мішалку 22, де змішується з вапняним молоком і надходить в апарат 23 для проведення вапнування перед II карбонізацією.

Для реалізації способу очищення дифузійного соку з використанням дигідрофосфату амо-

нію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на заключній стадії очищення карбонізацію соку в апараті 18 проводять до рН 11,3...11,5, далі сік підігрівають і фільтрують. Фільтрований сік I карбонізації направляють в збірник-мішалку 20, куди через дозатор додають дигідрофосфат амонію в кількості 0,10...0,15% до м.с. і витримують 10 хв для утворення гідроксилапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$.

I і II карбонізація проводяться в апаратах 18 і 24, оснащених ерліфтом (циркуляційним стаканом), що забезпечує 20-кратну циркуляцію в котлі I карбонізації та близько 300% – в апараті II карбонізації 24. Високий рівень соку в I карбонізаторі – 5...6 м та 4...5 м в II карбонізаторі та система розподілу сатураційного газу через шліци колекторів трубопроводів, які розташовані рівномірно по поперечному перерізу труби, забезпечують високу швидкість масообмінних процесів, утворення карбонату кальцію з високою питомою поверхнею сорбції [29].

Як відомо, карбонат кальцію, який утворюється на II карбонізації в присутності сахарози і амінокислот, здатен утворювати пересичені розчини. Для зняття пересичення сік після карбонізатора 24 направляється на дозрівач 25. Перед входом в апарат 25 до соку може додаватись згущена суспензія осаду II карбонізації. Дозрівач 25 оснащено внутрішнім циркуляційним контуром. Об'єм дозрівача забезпечує 15 хв...20 хв перебування соку.

Введення свіжеутвореного карбонату кальцію, який діє як затравка, і інтенсивне перемішування соку в дозрівачі дозволяє осаду CaCO_3 максимально викристалізуватись, запобігти його подальшій кристалізації і інкрустації в трубопроводах, насосах і на полотнах фільтраційного обладнання.

Для заводів, які планують модернізацію типової схеми очищення дифузійного соку з переходом на прогресивну схему з відокремленням переддефекосатураційного осаду, рекомендуємо спосіб з використанням реагенту «КРОСС-5» або спосіб з введенням в декантат переддефекосатурованого соку дигідрофосфату амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

На цукрових заводах з існуючою типовою схемою найбільш просто можна реалізувати спосіб з обробленням фільтрованого соку I карбонізації дигідрофосфатом амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Запропоновані нами способи очищення дифузійного соку з використанням хімічних реагентів дозволяють зменшити витрати вапна на очищення, підвищити ефективність вапняно-вуглекислотного очищення, збільшити повноту осадження ВМС білково-пектинового комплексу, а також солей кальцію і барвних речовин, які визначають вміст золи і кольоровість білого цукру, збільшити вихід і якість білого цукру, покращити його конкурентоспроможність на світовому ринку. ■

Список використаних джерел

1. Національний стандарт України «Цукор білий. Технічні умови. ДСТУ 4623:2006».
2. *Обзор новостей. Украинский рынок сахара.* [Электронный ресурс] // Web Site / Компания / Ibcontacts. – Режим доступа: <http://ibcontacts.com.ua/sites/default/files/arhiv/sugar-august.ru.pdt>.
3. *Головна мета виробників цукру – вийти на зовнішні ринки* // Цукор України. – 2015. – № 2. – С. 3.
4. *Квота на експорт цукру використана на 33,3%* // Цукор України. – 2015. – № 4. – С. 2.
5. *Рева Л.П.* Застосування природних дисперсних мінералів при очищенні дифузійного соку / Л.П. Рева, О.Є. Щербатюк // Наукові праці НУХТ. – 2001. – № 10. – С. 26–27.
6. *Рева Л.П.* Підвищення ефективності очищення дифузійного соку обробленням його фільтроперлітом / Л.П. Рева, Н.М. Пушанко, С.А. Закура // Цукор України. – 2007. – № 5–6. – С. 18–21.
7. *Даишев М.И.* Адсорбционная очистка карбонатом кальция в сахарном производстве / М.И. Даишев // Изв. вузов. Пищ. технология. – 1972. – № 6. – С. 61–66.
8. *Сидоренко Ю.И.* Технология сорбционной очистки соков и сиропов сахарного производства: [Монография] / Ю.И. Сидоренко, А.А. Славянский, Г.Л. Вовк. – М. : Издательский комплекс МГУПП, 2003. – 246 с.
9. *Корбридж Д.* Основы химии, биохимии, технологии: пер. с англ. / под ред. Э.Е. Нифантьева / Д. Корбридж. – М. : Мир, 1982. – 680 с.
10. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения: пер. с англ. / под ред. А.И. Шершевського. – М. : Иностранная литература, 1962. – 687 с.
11. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы: пер. с япон. / под ред. акад. А.П. Шпака и В.Л. Карбовского. К. : Наукова думка, 1998. – 297 с.
12. *Dorozhkin S.V.* Calcium ortophosphates / S.V. Dorozhkin // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 42. – P. 1061–1095.
13. *Suchanek W.* Processing and properties of hydroxyapatite – based biomaterials for use as hard tissue replacement implants / W. Suchanek, M. Yoshimura // Journal of Materials Research. – 1998. – V.13. – № 1. – P. 94–117.
14. *Голубева А.Д.* Влияние растворимых соединений азота на эффект очистки и содержание сахара в мелассе / А.Д. Голубева, А.К. Карташов, А.Я. Лиманская, Л.Д. Даценко, Л.М. Верченко // Сахарная промышленность. – 1970. – № 2. – С. 27–31.
15. *Голубева А.Д.* Переработка свеклы пониженного качества / А.Д. Голубева, А.К. Карташов, А.Я. Лиманская // Сахарная промышленность. – 1969. – №10. – С. 55–60.
16. *Славянский А.А.* Технологии и способы переработки сахара-сырца / А.А. Славянский, Л.А. Митин, И.В. Куликов // Сахар. – 2010. – № 3. – С. 49–52.
17. *Патент* на винахід № 93722 Україна, МПК (2011.01) C13B 20/00. Спосіб очищення дифузійного соку / Оляньська С.П., Цирульнікова В.В., Войтович О.Б., Павленко Я.С., Лісова О.М., Купчик М.П.; замовник і патентовласник Націон. ун-т харч. техн. – № а 2009 01147; заявл.13.02.09; опубл.10.03.11, Бюл. № 5.
18. *Патент* на винахід № 104944 Україна, МПК (2014.01) C13B 20/00. Спосіб очищення дифузійного соку / Оляньська С.П., Цирульнікова В.В., Павленко Н.М.; замовник і патентовласник Націон. ун-т харч. техн. – № а 2012 11762; заявл. 11.10.2012; опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6.
19. *Shneider F.* Untersuchungen zum Fallungsverhalten von Rohsaftinhaltsstoffen / Shneider F., Reinfeld E. und K.M. Bliesener // Zucker. – 1971. – Vol. 24, № 16. – P. 493–499.
20. *Вересов А.Г.* Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция / А.Г. Вересов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – т. XL VIII, – № 4. – С. 52–64.
21. *Bohner M.* Physical and Chemical Aspects of Calcium Phosphates used in Spinal surgery / M. Bohner // European Spine Journal. – 2001. – V.10. – P. 114–121.
22. *Даишев М.И.* Адсорбционная очистка карбонатом кальция в сахарном производстве / М.И. Даишев // Изв. вузов. Пищ. технология. – 1972. – № 6. – С. 61–66.
23. *Иванов С.З.* Адсорбция цветных веществ при сатурировании сахаро-известковых растворов / Иванов С.З., Гончарук М.В., Козельцева Н.П. // Изв. вузов. Пищ. Технология. – 1976.
24. *Бобровник Л.Д.* О характере адсорбции несахаров осадком карбоната кальция / Л.Д. Бобровник // Сах. пром-сть. –1985. –№ 11. –С. 13–15.
25. *Олянская С.П.* Влияние несахаров диффузионного соку на величину ζ -потенциала карбоната кальция / С.П. Олянская, Л.М. Хомичак, О.Л. Алексеев // Сах. пром-сть. – 1984. –№ 4. –С. 22–24.
26. *Фосфор* в окружающей среде: Пер. с англ. / Под. ред. Э. Гриффита, А. Битона, Дж. Спенсера, Д. Митчелла. – М. : Мир, 1977. – 637 с.
27. *Оляньська С.П.* Інтенсифікація хімічних і адсорбційних процесів очищення дифузійного соку при використанні дигідрофосфату амонію / С.П. Оляньська, В.В. Цирульнікова // Цукор України. – 2010. – № 3(59). – С. 23–30.
28. *Оляньська С.П.* Удосконалення технології очищення дифузійного соку з використанням вискоєфективних флокулянтів / С.П. Оляньська, В.В. Цирульнікова // Цукор України. – 2010. – № 2(58). – С. 29–35.
29. *Ровинський А.Д.* Енерго- та ресурсоощадна технологія очищення дифузійного соку / А.Д. Ровинський, С.П. Оляньська, В.І. Равський, К.В. Косенко, П.Г. Горобець, М.А. Сіренко, Н.В. Гнатюк // Цукор України. – 2008. – № 1(55). – С. 16–20.