

Використання флокулянтів як спосіб підвищення ефективності очищення дифузійного соку

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

Обґрунтовано методи підвищення електрокінетичних характеристик карбонату кальцію, що дуже важливо для дослідження адсорбційних процесів. Найбільше знижують ζ -потенціал CaCO_3 і його адсорбційну здатність пектинові і білкові речовини.

Підтверджено ефективність очищення дифузійного соку з переддефекосатурацією і використанням комплексного високомолекулярного реагенту «КРОСС-5»: швидкість седиментації переддефекосатураційного соку S_2 зростає з 6,08 до 11,33 – 9,35 см/хв, зменшується F_k з 5,19 до 1,5 – 1,26 с/см². Сік II карбонізації мав чистоту на 1,4 – 2,0 одиниць вище, вміст солей кальцію на 70,6 – 81,0 % нижчий, забарвленість – на 44,3 – 54,4 % нижчу.

Ключові слова: очищення соку, ζ -потенціал, високомолекулярні сполуки, коагуляція і адсорбція, переддефекосатурація, швидкість седиментації, заряд подвійного електричного шару.

Обоснованы методы повышения электрокинетических характеристик карбоната кальция, что очень важно для исследования адсорбционных процессов. В наибольшей степени снижают ζ -потенциал CaCO_3 и его адсорбционную способность пектиновые и белковые вещества. Подтверждена эффективность очистки диффузионного сока с преддефекосатурацией и использованием комплексного высокомолекулярного реагента «КРОСС-5»: скорость седиментации преддефекосатурированного сока S_2 возрастает с 6,08 до 11,33 – 9,35 см/мин, уменьшается F_k с 5,19 до 1,5 – 1,26 с/см². Сок II карбонизации имел чистоту на 1,4 – 2,0 единицы выше, содержание солей кальция на 70,6 – 81,0 % ниже, цветность – на 44,3 – 54,4 % ниже.

Ключевые слова: очистка сока, ζ -потенциал, высокомолекулярные соединения, коагуляция и адсорбция, преддефекосатурация, скорость седиментации, заряд двойного электрического слоя.

The methods of advancement of electrokinetic properties at the surface of CaCO_3 particles that is important for study of the adsorption process well-grounded. The dominant effect on the value of the ζ -potential of CaCO_3 and on the adsorptive capacity have of the pectins and the albumins. The efficiency of raw juice purification with progressive predefecation, predefecocarbonatation and by use of complex high-molecular reagent «CROSS-5» is scientifically proved: sedimentation rate S_2 of predefecocarbonatation juice increased from 6,08 to 11,33 – 9,35 cm/min, F_k decreased from 5,19 to 1,51 – 1,26 s/cm². Juice of 2nd carbonatation had purity 1,4 – 2,0 units higher and calcium salts 70,6 – 81,0 % lower, color – 44,3 – 54,4 % lower.

Keywords: raw juice purification, ζ -potential, charge of the double electric layer, high-molecular compounds, coagulation and adsorption, defecocarbonatation, sedimentation rate.

Очищення дифузійного соку від нецукрів одна із найважливіших стадій технологічного процесу у виробництві білого цукру, від ефективності проведення якої залежить вихід білого цукру та його якість, витрати енергетичних та природних ресурсів.

Фізико-хімічні процеси, які перебігають під час вапняно-вуглекислотного очищення, ускладнюються тим, що в складі

нецукрів дифузійного соку спостерігаються значні кількісні і якісні коливання, які залежать як від якості сировини, її вегетації і зберігання, так і від способу проведення процесу екстрагування.

Фізико-хімічні процеси адсорбції тісно пов'язані з електрокінетичними характеристиками поверхонь поділу карбонат кальцію – дисперсне середовище, наявністю подвійного елек-

тричного шару на міжфазній границі, обміном іонів зовнішньої оболонки подвійного електричного шару (ПЕШ) CaCO_3 на іони того ж знаку, що містяться в розчині [1].

Карбонат кальцію – головний адсорбент у виробництві цукру. Дослідженню його електрокінетичних властивостей присвячено багато робіт.

В.М. Гортіков і І.Г. Остапенко вперше показали [2], що іона-

ми, які визначають заряд твердої поверхні CaCO_3 , є іони Ca^{2+} і CO_3^{2-} , які входять в кристалічну гратку кристалу. Залежно від надлишку чи недостачі цих іонів поверхня буде заряджена позитивно чи від'ємно.

Якщо в рівноважну систему CaCO_3 - дистильована вода вводити зростаючу кількість вуглекислоти, та за рахунок розчинення карбонату кальцію почне збільшуватись концентрація іонів кальцію і гідрокарбонату, а внаслідок цього буде збільшуватись величина електрокінетичного потенціалу.

Р. Кон і Й. Вашатко [3] встановили, що в чистих цукрово-вапнованих розчинах часточки CaCO_3 завжди мають позитивний електрокінетичний заряд, значення якого підвищується з пониженням лужності і досягає максимуму + 18 мВ в розчинах з концентрацією 0,002–0,003 моль/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Адсорбовані із дифузійного соку органічні речовини, кальційові солі органічних кислот, солі неорганічних кислот і барвні речовини надають часточкам CaCO_3 від'ємний заряд.

Нами [4, 5] було теоретично обґрунтовано і експериментально досліджено електроповерхневі характеристики карбонату кальцію – головного адсорбенту в процесі очищення: заряд α подвійного електричного шару (ПЕШ), кількість пристійної гідродинамічно нерухомої рідини β і ζ -потенціал поверхні.

Знак заряду і значення електрокінетичного потенціалу ζ визначали методом електроосмосу в умовах перекриття ПШ в водних дисперсіях [6, 7], розробленим в інституті колоїдної хімії і хімії води АН України, а електроповерхневі характеристики α і β обраховували.

Було встановлено, що зі зростанням рН рівноважного розчину до рН 11,75 [5] пропорційно заряду α подвійного електричного шару (ПЕШ) збільшується ζ -потенціал часточок CaCO_3 і кількість зв'язаної ними води

β як для CaCO_3 марки «ч», так і утвореного карбонізацією вапняного розчину [4, 5]. Підвищення ζ -потенціалу пов'язано з адсорбцією потенціалутворювального іону Ca^{2+} із розчину.

Заряд подвійного електричного шару α часточок CaCO_3 , які утворились в процесі насичення вуглекислотою вапняного розчину до рН 11,75, майже в 23 рази вищий заряду часточок CaCO_3 при насиченні вуглекислотою вапняного розчину до рН 9,85 і становить відповідно 33,33 і 1,458 ($\alpha \cdot 10^{-7}$ екв/г) [5].

Високий заряд α ПЕШ в реальних виробничих умовах зумовлює високу адсорбційну здатність осаду CaCO_3 за високої лужності і рН соку 11,6...11,8, в першу чергу, для високомолекулярних сполук, аніонів поліосновних карбонових кислот і барвних речовин, підтверджує ефективність проведення двоступеневої карбонізації.

Адсорбційна здатність CaCO_3 , який утворюється при насиченні соку основного вапнування CO_2 за проведення одноступеневої I карбонізації, використовується далеко не повністю. В секційних сатураторах у всіх секціях, за винятком останньої, процеси абсорбції CO_2 розчином і адсорбції нецукрів на поверхні CaCO_3 перебігають за підвищеної лужності з високими ефектами [8, 9]. Спосіб багатоступеневої карбонізації [10] передбачає подавання вапна в сік в декілька прийомів з наступною карбонізацією кожного разу до рН 11,0, яка здійснюється в спеціально розробленому карбонізаторі. Встановлено, що в умовах багатоступеневої вапнокарбонізації ефект адсорбції нецукрів значно вищий.

Для ефективного використання максимальної адсорбційної здатності осаду CaCO_3 , який утворюється в процесі очищення дифузійного соку за багатоступеневої карбонізації, було досліджено зміну електроповерхневих характеристик, а також ефективність активації оса-

дів I та II карбонізації, які за типовою схемою повертають на попереднє вапнування.

Електрокінетичні дослідження [11] показали ефективність проведення багатоступеневої карбонізації, на кожному ступені якої утворюється позитивно заряджений осад з високим значенням ζ -потенціалу (+ 32,9...+35,8 мВ), що створює гарні умови для адсорбції нецукрів. При цьому при введенні свіжої порції вапна на кожному ступені відбувається миттєва активація осаду карбонату кальцію, який утворився на попередніх ступенях, внаслідок чого збільшується загальний ефект очищення.

Сатураційний осад, отриманий на всіх ступенях дробної вапнокарбонізації, мав від'ємне значення ζ -потенціалу, яке зменшувалось за абсолютною величиною зі збільшенням загальної кількості вапна від 1,0% до 2,5% CaO . Це пов'язано з поступовим зменшенням вмісту нецукрів в розчині внаслідок адсорбції їх на поверхні CaCO_3 , свіжеутвореного на кожному попередньому ступені карбонізації.

Як показали дослідження, ефективність активації осаду I карбонізації, який повертається на попереднє вапнування за типовою схемою очищення, досить незначна і залежить від чистоти, кількості і складу нецукрів дифузійного соку. В заводських умовах більш доцільно активувати осад II карбонізації [11]. При введенні потенціалвизначальних іонів Ca^{2+} з вапняним молоком до осаду II карбонізації відбувається перезарядження його поверхні з від'ємного на позитивний заряд, підвищується адсорбційна здатність осаду.

Витрати $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на активацію для досягнення максимального ζ -потенціалу часточок осаду CaCO_3 залежать від їх дисперсності і становлять в середньому 11 мг на 1 г CaCO_3 . Оптимальними будуть витрати активованого осаду II карбонізації, які забезпечать загальний вміст

в соку попереднього вапнування 0,8–1,0% СаО при контролі по змішаному індикатору або по метилоранжу.

При повертанні активованого осаду II карбонізації в зону рН 9,0...9,25 в схемі з відділенням коагуляту нецукрів до основного вапнування [5] збільшується повнота осадження високомолекулярних сполук та продуктів їх деструкції, внаслідок чого на I карбонізації утворюється карбонат кальцію з високою питомою поверхнею сорбції – 2,5 м²/г, що на 40,0% більше, ніж за типовою схемою – 1,5 м²/г. Це призводить до покращення ефективності очищення: забарвленість очищеного соку II карбонізації зменшується на 17,8%, вміст солей кальцію – на 23,1%, суттєво підвищується чистота соку порівняно з типовою схемою очищення.

Також було досліджено експериментально і теоретично обґрунтовано механізм адсорбції і вплив складного комплексу нецукрів дифузійного соку: пектинових і білкових речовин, продуктів розкладу редукувальних речовин, меланоїдинів, амінокислот і органічних кислот, а також натуральної лужності на ζ-потенціал часточок СаСО₃. Позитивний заряд чистого карбонату кальцію в умовах досліджень становив + 21...25 мВ [5, 12].

Найбільше знижують ζ-потенціал, а значить і найкраще адсорбуються на поверхні СаСО₃ в момент його утворення, пектинові і білкові речовини, за наявності яких в розчині навіть дуже незначної кількості – 10 мг/100 см³ і 15,7 мг/100 см³ розчину відповідно відбувається нейтралізація позитивно зарядженої поверхні і зниження ζ-потенціалу до 0.

Максимальний від'ємний заряд частинок СаСО₃ в досліджах – 44,6 мВ спостерігали при збільшенні концентрації пектинових речовин до 15,7 мг/100 см³ розчину, а для білкових речовин – 15,7 мВ при збільшенні концен-

трації до 31,5 мг/100 см³ розчину.

Наявність у розчині 0,4 г/100 см³ високомолекулярних речовин, які осаджуються спиртом, викликає перезарядження поверхні адсорбенту з позитивного + 26,4 мВ на від'ємний заряд – 10,0 мВ. Максимальна величина від'ємного ζ-потенціалу поверхні СаСО₃ становила – 17,2 мВ за концентрації в розчині 1,0% ВМС до маси розчину.

Причиною перезарядження ζ-потенціалу часточок СаСО₃ за наявності пектинових, білкових речовин та ВМС білково-пектинового комплексу в цілому є накопичення понадеквівалентного від'ємного заряду, який вноситься поліелектролітами, що адсорбуються, порівняно з фіксованим зарядом протионів у зовнішній обкладинці подвійних шарів (ПШ).

Органічні кислоти і барвні речовини, які утворюються при розкладанні інвертного цукру в лужному середовищі, та меланоїдини здатні значною мірою знижувати ζ-потенціал і адсорбційну здатність СаСО₃ [12]. Наприклад, при підвищенні концентрації продуктів розкладу інвертного цукру від 0 до 0,6 г/100 см³ розчину ζ-потенціал карбонату кальцію зменшився від + 20,5 до + 4,6 мВ., спостерігалось збільшення гідрофільності розчину і погіршення його фільтраційних показників [12].

Практика роботи бурякоцукрових заводів показує, що при переробленні сировини низької якості з високим вмістом інвертного цукру збільшується гідрофільність сатураційного осаду, погіршуються седиментаційно-фільтраційні показники содків, спостерігаються труднощі при фільтруванні, зменшується ефект очищення.

Було встановлено, що між адсорбцією аміно- та оксикислот і ступенем їх впливу на ζ-потенціал часточок СаСО₃ існує кореляція: чим краще адсорбується кислота, тим більше одна і та ж добавка зменшує

його [5, 13]. Концентрації кислот в досліджах були близькими до їх вмісту в дифузійному соку. Серед досліджених аміно- і оксикислот найбільший вплив на ζ-потенціал має лимонна кислота, вже при масовій долі якої в розчині біля 0,018 % спостерігається падіння ζ-потенціалу СаСО₃ з + 19,9 мВ до 0. При подальшому збільшенні концентрації лимонної кислоти до 0,15 % ζ-потенціал СаСО₃ зменшується до –16,1 мВ.

ζ-потенціал часточок СаСО₃ зменшується при збільшенні концентрації органічних кислот в розчині. При цьому молочна кислота найменше впливає на зменшення позитивного ζ-потенціалу СаСО₃ і незначно адсорбується із розчину. Аспарагінова і глутамінова кислоти майже однаково адсорбуються карбонатом кальцію із модельних розчинів – на 13,3% і 12,5% від початкової кількості в розчині, проте адсорбція аспарагінової кислоти викликає більше падіння ζ-потенціалу СаСО₃ [5, 13].

Органічні кислоти, які реагують з іонами Са²⁺, знаходяться в дифузійному соку як у вільному стані, так і у вигляді солей калію і натрію. Найбільш повно при попередньому вапнуванні осаджуються аніони фосфорної, сірчаної і щавлевої кислот [14]. Щавлевокислий кальцій осаджується в перших трьох камерах прогресивного переддефекатора, лимоннокислий – в другій-четвертій, сірчанокислий – в третій-четвертій, фосфорнокислий – в третій-шостій [5, 15, 16].

Щоб виявити як змінюється ζ-потенціал сатураційних осадів I та II карбонізації при використанні флокулянту, залежно від повноти осадження ВМС і способу очищення дифузійного соку в лабораторних умовах було проведено повне очищення дифузійного соку [5, 17] за чотирима схемами:

■ перша схема очищення – з гарячим (85 °С) попереднім вап-

нуванням, введенням флокулянту в кількості 0,001% в зону рН 9,25, відділенням осаду після попереднього вапнування, гарячим основним вапнуванням при 85 °С;

■ друга схема очищення – з теплим попереднім вапнуванням при 60 °С і введенням 0,001% флокулянту в зону рН 9,25, відділенням осаду після попереднього вапнування і з тепло-гарячим (60 і 85 °С) основним вапнуванням;

■ третя схема очищення – проводилась як і друга, проте з введенням флокулянту за методом «подвійної» добавки: 0,0005% в зону рН 9,25 і 0,0005% – в кінці попереднього вапнування в зону рН 11,0, з відділенням осаду після попереднього вапнування і тепло-гарячим (60 і 85 °С) основним вапнуванням;

■ четверта схема очищення – типова з теплим попереднім вапнуванням за температури 60 °С і тепло-гарячим (60 і 85 °С) основним вапнуванням.

Витрати вапна на очищення в схемах з використанням флокулянту і відділенням осаду нецукрів до основного вапнування становили 2,0% СаО до маси соку, в типовій схемі очищення – 2,7 % СаО до маси соку.

Результати виконаних досліджень показують негативний вплив коагуляту нецукрів соку попереднього вапнування на ζ -потенціал і адсорбційну здатність карбонату кальцію, який утворюється на I і II карбонізаціях, високу ефективність застосування флокулянту в схемах з відділенням коагуляту осаду нецукрів до основного вапнування.

В двох дослідях при проведенні попереднього вапнування за температури 60 °С і введенні флокулянту в зону рН 9,25 (схема II) і в зону рН 9,25 і 11,0 (схема III) спостерігались найкращі технологічні показники соку: ступінь осадження високомолекулярних речовин після попереднього вапнування становив 51,8% і 44,66%, спостерігались мінімальні значення

ζ -потенціалу осаду I карбонізації: –2,49 мВ і –3,15 мВ, а також нульове значення ζ -потенціалу осаду II карбонізації; найвищий ефект очищення дифузійного соку від нецукрів – 42,45% і 40,33% відповідно за витрат вапна 2,0% до маси соку [5, 17].

За типової схеми очищення ступінь осадження ВМС становив 23,2%, ζ -потенціал осаду I карбонізації – 10,44 мВ, ζ -потенціал осаду II карбонізації – 1,88; ефект очищення дифузійного соку від нецукрів – лише 37,0% за витрат вапна 2,7% до маси соку.

В схемах очищення I–III при використанні флокулянту спостерігались покращення седиментаційно-фільтраційних показників соків попереднього вапнування. Характерною була висока швидкість седиментації вже за перші дві хвилини: 5,5...5,1 см/хв, за 5 хв – 4,06...3,81 см/хв і низьке значення фільтраційного коефіцієнта F_k – 5,5...4,5 с/см².

За типової схеми очищення швидкість седиментації соку попереднього вапнування за перші дві хвилини становила 3,6 см/хв, за п'ять хвилин – 3,1 см/хв, фільтраційний коефіцієнт F_k – 7,0 с/см².

Найкращі показники спостерігались у схемі очищення II при введенні флокулянту в зону рН 9,25, яка є його оптимальною зоною сорбції [5], що дозволило макромолекулі максимально розгорнутись і отримати максимальний поверхневий заряд, забезпечило нейтралізацію від'ємного поверхневого заряду високомолекулярних сполук білково-пектинового комплексу і осадження їх із дифузійного соку на 51,8%, забезпечило мінімальний заряд поверхні осаду I карбонізації – 2,49 мВ, нульовий заряд поверхні осаду II карбонізації і найвищий ефект очищення – 42,45%.

Отже, електрокінетичний потенціал – найважливіша колоїдно-хімічна характеристика полідисперсної системи.

ζ -потенціал сатураційних осадів залежить від схеми очищення дифузійного соку, повноти осадження ВМС в процесі попереднього вапнування, а величина і знак заряду ζ -потенціалу осадів I і II карбонізації визначають седиментаційно-фільтраційні показники та якісні показники очищеного соку, загальний ефект очищення.

Для максимального використання адсорбційної здатності осадів СаСО₃, які утворюються в умовах I та II карбонізації з високим позитивним електрокінетичним ζ -потенціалом, і підвищення ефективності вапняно-вуглекислотного очищення радикальним способом є відділення коагуляту осаду ВМС і малорозчинних солей кальцію до основного вапнування.

Метою наших досліджень було:

– встановлення оптимальних витрат вапна на переддефекосатурацію і пошуки найбільш ефективного флокулянту, який забезпечить максимальну коагуляцію ВМС, суттєве покращення седиментаційно-фільтраційних показників осаду і його відділення до основного вапнування.

На цукрових заводах України широкого розповсюдження набули високомолекулярні флокулянти нового покоління: PRAESTOL 2440, PRAESTOL 2530, PRAESTOL 2640 – сополімери акриламідів з акрилатними групами, які надають полімеру у водному розчині від'ємний заряд і свій аніонний характер; MAGNAFLOK LT 27, MAGNAFLOK LT 25 – флокулянти аніонного характеру, які виготовляють на основі поліакриламідів; HENGFLOC – флокулянти, які включають аніонні, катіонні та неіонні поліакриламідів, відрізняються за ступенем іонізації і молекулярною масою, і високомолекулярний комплексний реагент «КРОСС-5».

Нами були апробовані різні способи очищення дифузійного соку з використанням фло-

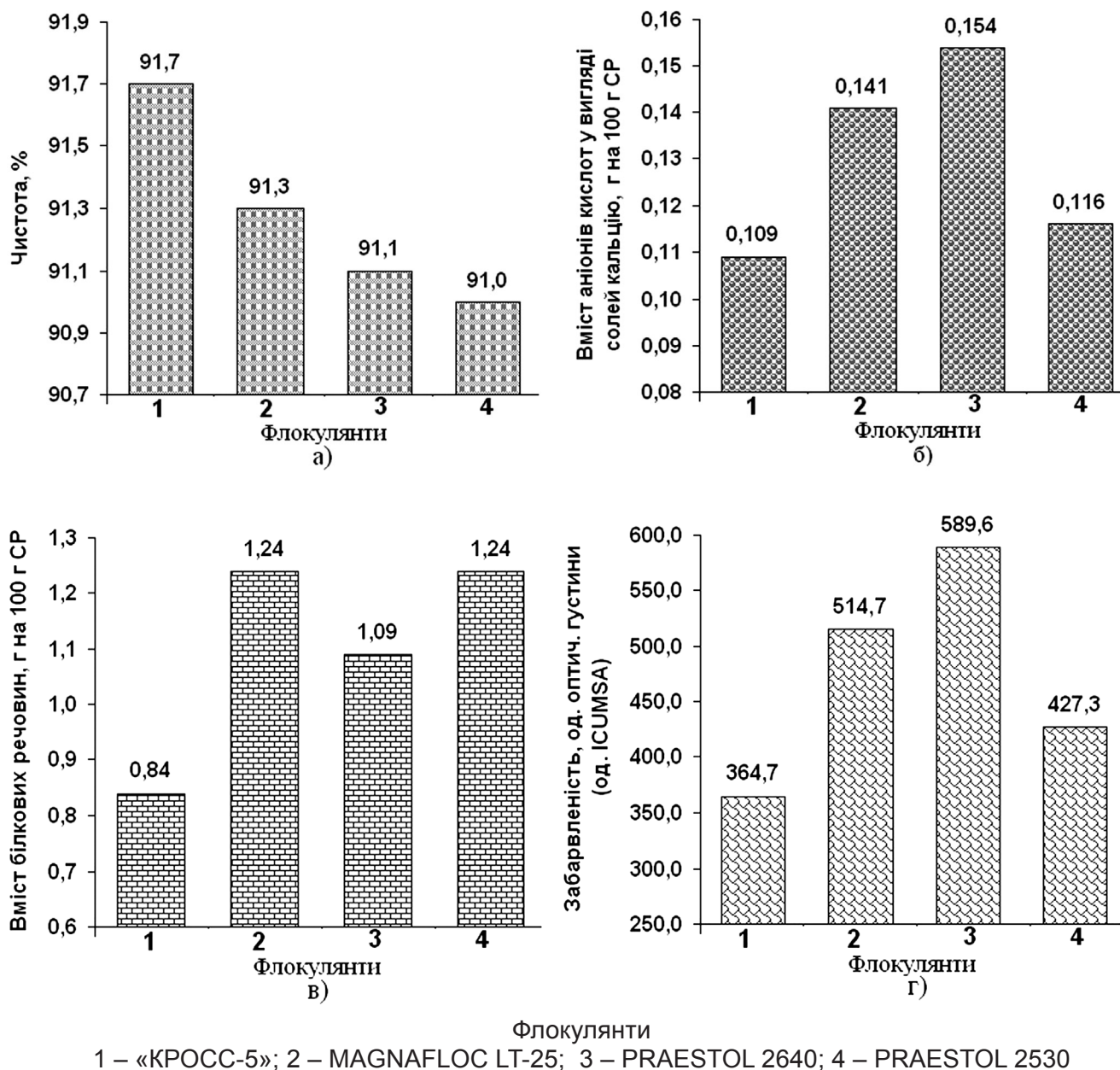


Рис. 1. Вплив різних флокулянтів на якісні показники переддефекосатураційного соку

кулянтів MAGNAFLOC LT 25, PRAESTOL 2640, PRAESTOL 2530, комплексного реагенту «КРОСС-5» і відділенням коагуляту нецукрів до основного вапнування, досліджено їх вплив на седиментаційно-фільтраційні властивості (середню швидкість седиментації за 2 та 5 хв, об'єм осаду через 25 хв седиментації) і на якісні показники переддефекосатураційного соку. Результати досліджень наведено на **рис. 1**.

Найкращі показники були отримані при використанні високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС-5», які підтверджують високу ефективність використання реагенту «КРОСС-5» для додатково-

го очищення переддефекосатураційного соку: суттєво підвищується агрегація частинок, забезпечується повніше видалення дрібних частинок, що сприяє покращенню седиментаційних властивостей осаду, прискорюється швидкість поділу фаз суспензії і швидкість осадження, покращуються якісні показники декантату: чистота, ступінь видалення солей кальцію та білкових речовин, знижується забарвленість соку.

Комплексний реагент «КРОСС-5» випускається ТОВ «Iris» відповідно ТУУ 24.6-32280955. На даний реагент розроблений і затверджений Паспорт безпеки, одер-

жано дозвіл на використання в цукровій промисловості (гігієнічне заключення МОЗ України № 05.03.02-04/37638 від 23.08.2005 р.).

Основною складовою речовиною високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС-5» є сополімер N,N-діакріл-N,N-діаліламонійхлориду з метакриловою кислотою. Відомо, що сополімери на основі N,N-діакріл-N,N-діаліламонійхлориду з зарядженими функціональними групами катіонної природи мають широке застосування в народному господарстві: як дезінфікуючі засоби в харчовій, зокрема, в молочній промисловості, як антибактеріальні і антигрибкові

Вплив зони рН введення високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС-5» на якісні і седиментаційні показники переддефекосатураційного соку

Технологічні показники	рН соку		
	9,0-9,5	11,2	11,2 контрольна проба
Чистота соку, %	91,6	91,0	89,8
Вміст солей кальцію, г на 100 г СР	0,249	0,491	0,751
Забарвленість, од. ICUMSA	335,1	783,2	1324,7
Вміст білкових речовин, г на 100 г СР	0,60	-	1,80
Середня швидкість седиментації S_{20} , см/хв	8,83	7,68	3,83
Об'єм осаду через 25 хв седиментації, %	9,0	13,5	15,4

засоби в медицині, косметології, біотехнології, очищенні стічних питних вод [18].

Оптимальною зоною введення реагенту «КРОСС-5» в переддефекосатураційний сік є зона рН 9,0...9,5 (табл. 1), оскільки чистота декантату підвищується в середньому на 1,8 одиниць за рахунок збільшення повноти осадження солей кальцію на 66,8%, білкових речовин – на 66,7% і барвних речовин, про що свідчить зменшення забарвленості соку на 74,7%, порівняно з контрольною пробю.

При введенні реагенту «КРОСС-5» в зону з рН 11,2 ефект осадження солей кальцію і барвних речовин зменшується майже вдвічі, порівняно з введенням реагенту в зону рН 9,0...9,5.

Оптимальними витратами на переддефекосатурацію високомолекулярного комплексного

реагенту «КРОСС-5» з високим вмістом катіонних груп, в яких позитивний заряд знаходиться в кожній ланці макромолекули, є витрати у кількості $4,0 \cdot 10^{-4} \dots 5,0 \cdot 10^{-4}$ % до м.с. [19], за яких спостерігається майже миттєва взаємодія реагенту з полярними від'ємно зарядженими групами ВМС білково-пектинового комплексу, нейтралізація поверхневого заряду, руйнування стабілізуючих сольватних оболонок ВМС, втрата ними агрегативної стійкості і випадання в осад.

Про це свідчить поява границі поділу фаз вже через 2 с, високі середні швидкості седиментації осаду – 10,0...10,85 см/хв, що більше ніж у півтори рази швидкості седиментації контрольної проби, об'єм коагуляту осаду – 6,60...7,82% через 25 хв седиментації, в контрольній пробі – 11,90%. Повнота

осадження солей кальцію збільшується майже на 60%, ВМС білково-пектинового комплексу і барвних речовин – майже на 70% порівняно з контрольним дослідом, що призводить до підвищення чистоти соку на 1,8...2,0 од. [19].

Для визначення раціональних витрат вапна на переддефекосатурацію п'ять проб дифузійного соку розміщували на водяній бані і проводили тепле прогресивне попереднє вапнування з поступовим підвищенням температури з 38...40 °С до 50...55 °С і поступовим підлужуванням соку 0,25...0,3 % СаО протягом 20 хв. Вміст твердої фази СаСО₃ в соку становив 1,0...1,2 % СаО до маси соку. Сік підігрівали до температури 70...75 °С (при необхідності до 80...85 °С), в проби 1-4 додавали вапно в кількості: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 % СаО до маси соку, а в контрольну пробу – 0,5 % СаО до маси соку. Після чого проби карбонізували до рН₂₀ 9,0...9,5. В проби 1-4 переддефекосатураційного соку додавали при перемішуванні $5,0 \cdot 10^{-4}$ % до м.с. високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС-5». Проба 5 була контрольною.

В кожній пробі визначали середню швидкість седиментації за 2 хв, фільтраційний показник F_k , чистоту переддефекосатураційного соку, вміст солей кальцію, білкових речовин і забарвленість соку. На рис. 2 і рис. 3 наведено результати досліджень.

Очевидно, що введення високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС-5» з високим вмістом катіонних груп,

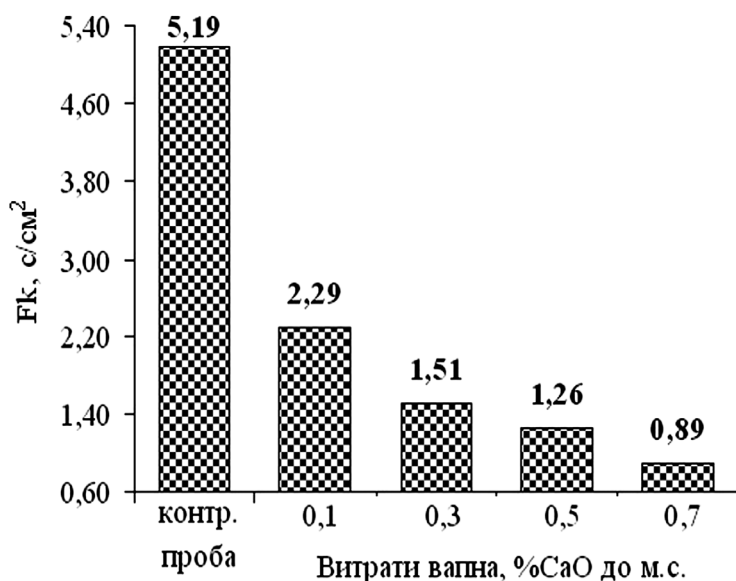


Рис. 2. Залежність фільтраційного коефіцієнту переддефекосатураційного соку від витрат вапна на переддефекосатурацію

ТЕХНІКА & ТЕХНОЛОГІЇ

в яких позитивний заряд знаходиться в кожній ланці макромолекули, в переддефекосатураційний сік з рН 9,0...9,5 за витрат вапна на переддефекосатурацію 0,1...0,7% СаО до маси соку порушує стійкість гетерогенного дисперсного середовища, стабілізуючих сольватних шарів, що призводить до швидкої коагуляції і осадження ВМС, покращення седиментаційно-фільтраційних властивостей соку, про що свідчить поява границі поділу фаз вже через 2 с, високі середні швидкості седиментації за перші дві хвилини: 11,33...9,35 см/хв, суттєве зменшення фільтраційного коефіцієнту F_k .

За витрат вапна 0,3...0,5% СаО до маси соку на переддефекосатурацію при використан-

ні комплексного високомолекулярного реагенту «КРОСС-5» більше ніж втричі зменшується F_k переддефекосатураційного соку: за витрат вапна 0,3% СаО до м. с. він становив 1,51 с/см², 0,5% СаО до м. с. – 1,26 с/см², в контрольній пробі – 5,19 с/см² (рис. 2).

Дослідження показали (рис. 3), що збільшення витрат вапна на переддефекосатурацію від 0,1 до 0,7% СаО до м. с. веде до покращення якісних показників переддефекосатураційного соку: зменшується вміст солей кальцію на 41,8%, білкових речовин – на 65,1%, забарвленість соку – на 30,3%, суттєво підвищується чистота соку – на 1,8 одиниць.

За витрат вапна на переддефекосатурацію більше 0,5 %

СаО до м.с. припиняється різке покращення технологічних показників, оскільки при постійних загальних витратах вапна має місце відповідне їх зменшення на адсорбційну карбонізацію і зменшення кількості карбонату кальцію як адсорбенту, який буде утворюватись на I карбонізації. Адсорбційна здатність СаСО₃, утвореного в умовах переддефекосатурації, значно нижча, ніж карбонату кальцію, що утворюється на адсорбційній карбонізації в зоні високої лужності.

Тому витрати вапна на переддефекосатурацію при використанні комплексного високомолекулярного реагенту «КРОСС-5» варто обмежити до такого рівня (0,3...0,5% СаО до м.с. в залежності від якості дифузійно-

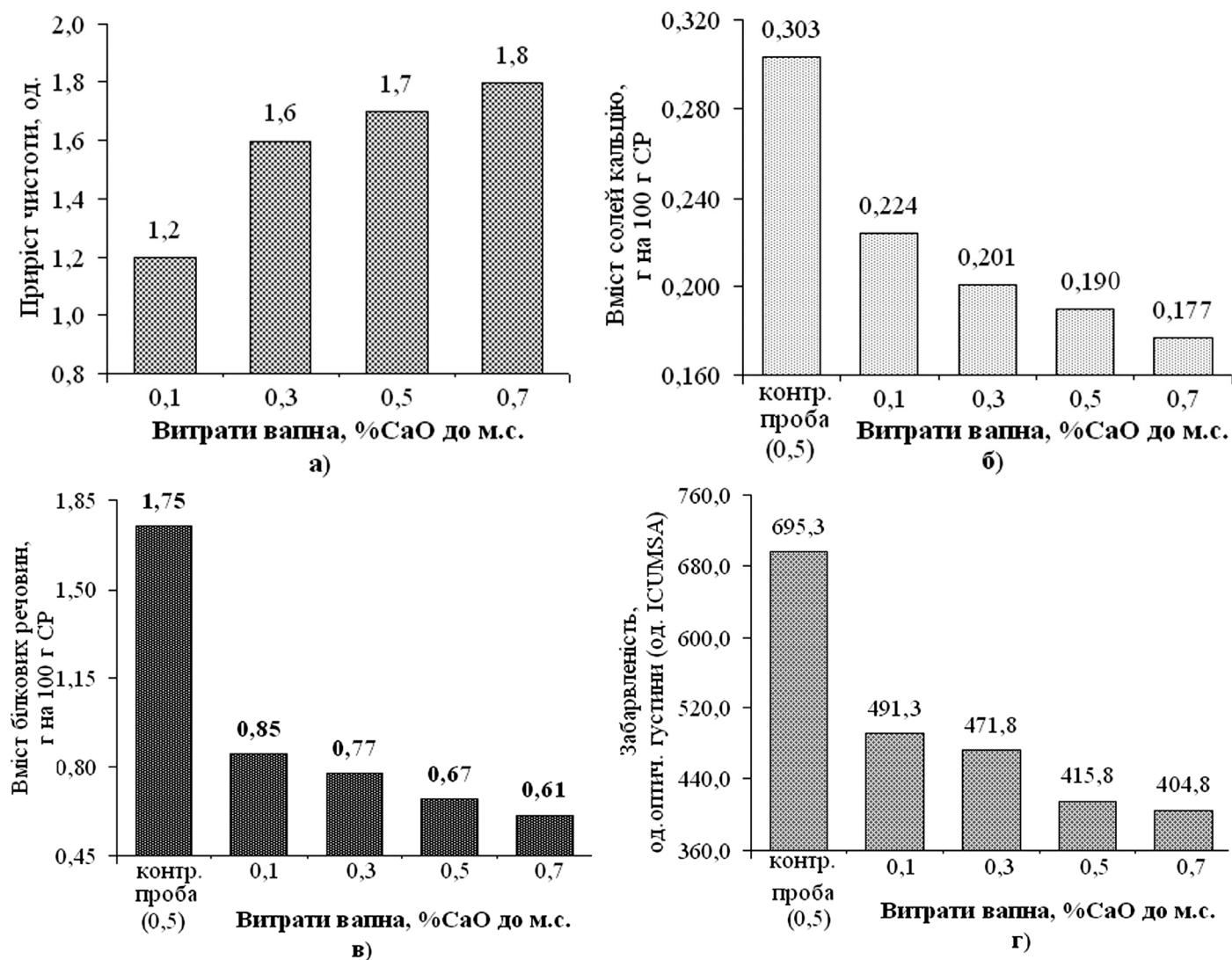


Рис. 3. Залежність якісних показників переддефекосатураційного соку від витрат вапна на переддефекосатурацію: а) приросту чистоти соку; б) вмісту солей кальцію в соку; в) вмісту білкових речовин в соку; г) забарвленості соку

Якісні показники очищеного соку II карбонізації

№ дослідю	Технологічні показники	Витрати реагенту за запропонованим способом очищення, % до м.с.		Контрольна проба
		$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	
1	Чистота соку, %	93,4	92,8	91,6
	Вміст солей кальцію, г на 100 г СР	0,077	0,116	0,386
	Забарвленість, од. ICUMSA	113,5	138,2	246,2
2	Чистота соку, %	93,5	92,8	91,2
	Вміст солей кальцію, г на 100 г СР	0,064	0,104	0,361
	Забарвленість, од. ICUMSA	107,3	131,4	237,8
середнє	Чистота соку, %	93,4	92,8	91,4
	Вміст солей кальцію, г на 100 г СР	0,071	0,110	0,374
	Забарвленість, од. ICUMSA	110,4	134,8	242,0

го соку), який перш за все забезпечить нормальне відокремлення осаду нецукрів до основного вапнування.

Висока швидкість седиментації ($S_2 = 10,58 \dots 9,35$ см/хв) і низьке значення фільтраційного коефіцієнта F_k за таких умов ($1,51 \dots 1,26$ с/см²) дає змогу використовувати для відділення переддефекосатураційного осаду не тільки тонкошарові відстійники, а й інше фільтраційне обладнання – фільтрпреси, фільтри ТФ–100, ТФ–150, ТФ–220 підвищеної потужності [20], легко проводити відокремлення та висолодження переддефекосатураційного осаду за різної якості дифузійного соку.

М.І. Даїшев теоретично обґрунтував двостадійний механізм утворення карбонату кальцію як адсорбенту [21]. Першим результатом взаємодії іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} в розчині є мікрочасточки осаду колоїдного ступеню дисперсності – міцели $CaCO_3$, які і є власне адсорбентом. Адсорбційні властивості цих міцел визначаються, в основному, поверхневим позитивним зарядом часточок, зумовленим іонами кальцію, а в шар протиіонів, нейтралізуючих цей заряд, входять домішки кислотного характеру, які є в наявності в розчині.

На поверхні мікрочасточок осаду $CaCO_3$ колоїдного ступеню дисперсності з високим позитивним зарядом в першу чергу будуть адсорбуватись ВМС білково-пектинового комплексу, аніони по-

ліосновних органічних і мінеральних кислот, деякі барвні речовини.

Збільшення повноти осадження цих нецукрів до основного вапнування при використанні високомолекулярного комплексного реагенту «КРОСС–5» дозволить отримати майже чистий карбонат кальцію на I та II карбонізації, підвищити його адсорбційну здатність і повноту осадження нецукрів.

Підтвердженням цього є результати очищення дифузійного соку до II карбонізації за запропонованим способом з використанням комплексного реагенту «КРОСС–5» у кількості $4,0 \cdot 10^{-4} \dots 5,0 \cdot 10^{-4}$ % до м.с. і відокремленням переддефекосатураційного осаду до основного вапнування та контрольної проби, наведені в табл. 2.

Таким чином, використання комплексного високомолекулярного реагенту «КРОСС–5» з високим вмістом катіонних груп в кількості $4,0 \cdot 10^{-4} \dots 5,0 \cdot 10^{-4}$ % до м.с. після переддефекосатурації перед відділенням осаду дозволяє не тільки суттєво покращити седиментаційно-фільтраційні властивості, але й якість соку, який надходить на I та II карбонізації, якість очищеного соку.

Внаслідок ефективної взаємодії реагенту з полярними від'ємно зарядженими групами ВМС білково-пектинового комплексу, нейтралізації їх поверхневого заряду в переддефекосатураційному соку збільшується повнота осадження висо-

комолекулярних і барвних речовин майже на 70%, повнота осадження солей кальцію майже на 60%, що призводить до утворення на I і II карбонізації міцел майже чистого карбонату кальцію з високим позитивним зарядом поверхні.

Підвищується адсорбційна здатність $CaCO_3$ і повнота видалення нецукрів в очищеному соку II карбонізації, які найбільше впливають на якість білого цукру: розчинних солей кальцію – на 70,6–81,0%, барвних речовин – на 44,3–54,4%. Це призводить до суттєвого підвищення чистоти соку II карбонізації, зменшення в'язкості очищеного соку і сиропу, покращення кристалізаційної здатності утфелів і збільшення виходу цукру.

Для заводів, які планують модернізацію типової схеми очищення дифузійного соку з переходом на прогресивну схему з відокремленням переддефекосатураційного осаду із застосуванням реагенту «КРОСС–5», в якості базової можна використати енерго- та ресурсощадну схему очищення дифузійного соку ГК «Техінсервіс» [22], яка була впроваджена у виробництво на Володимир-Волинському і Погребищенському цукрових заводах [23, 24], в 2002 році – на Чернянському і Львовському заводах (Росія), а пізніше і на інших заводах. ■

Список використаних джерел

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 352 с.
2. Гортиков В.М. Знак заряда карбоната кальция в связи с его образованием и составом равновесного раствора / В.М. Гортиков, И.Г. Остапенко // Коллоидный журнал. – 1935. – Т. 1, № 4. – С. 303 – 315.
3. Vasatko J. Stanovenije elektrokinetickeho potencialy ζ častic CaCO_3 vytvorených saturaciou cukrovarenných rostokov kyslicnikom uhlicitým / J. Vasatko, R. Kohn // Listy Cukrovarnicke. – 1957. – Vol. 73, № 4. – S. 91 – 95.
4. Электроповерхностные характеристики карбоната кальция / Л.М. Хомичак, С.П. Олянская, Н.А. Архипович, О.Л. Алексеев // Известия вузов. Пищ. технология. – 1983. – № 3. – С. 25–27.
5. Олянская С.П. Высокоэффективная технология очистки сока и получения белково-витаминных концентратов: Монография / Олянская С.П. – К. : НУПТ, 2005. – 373 с.
6. Бойко Ю.П. Методика исследования электро-поверхностных свойств высокодисперсных веществ / Ю.П. Бойко, О.Л. Алексеев, Ф.Д. Овчаренко // Коллоидный журнал. – 1977. – Т. 39, № 3. – С. 433 – 437.
7. Бойко Ю.П. Исследование электроосмоса в условиях перекрытия двойных слоев в водных дисперсиях алюмосиликатов: автореф. дис. на соискание научн. степени канд. хим. наук. – Киев, 1981. – 20 с.
8. Рева Л.П. Интенсификация технологических процессов очистки сока в свеклосахарном производстве: автореф. дис. на соискание научн. степени д-ра техн. наук: спец. 05.18.05 «Технология сахаристых веществ» / Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти. – М., 1982. – 49 с.
9. Логвин В.М. Наукові основи та розроблення високоефективних технологічних процесів очищення дифузійного соку: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук: спец. 05.18.05 «Технологія цукристих речовин» / Націон. університет харч. технологій. – К., 2006. – 47 с.
10. Танащук Л.И. Способ очистки соков сахарного производства с максимальным использованием адсорбционного эффекта: автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук: спец. 05.18.05 / Киев. технол. ин-т пищ. пром-сти. – К., 1981. – 24 с.
11. Изменение ζ -потенциала CaCO_3 при ступенчатой дефкоатурации и активации осадков I и II сатурации / С.П. Олянская, Л.М. Хомичак, Н.А. Архипович, О.Л. Алексеев // Сах. промышленность, 1984. – № 6. – С. 35–38.
12. Олянская С.П. Влияние несахаров диффузионного сока на величину ζ -потенциала карбоната кальция / С.П. Олянская, Л.М. Хомичак, О.Л. Алексеев // Сах. промышленность. – 1984. – № 4. – С. 22–24.
13. Олянская С.П. Зависимость ζ -потенциала CaCO_3 от присутствующих в растворе органических кислот и электролитов / С.П. Олянская, В.А. Цехмистренко, Л.М. Хомичак // Сахарная промышленность. – 1985. – № 7. – С. 24–26.
14. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства / А.Р. Сапронов. – М. : Колос, 1998. – 495 с.
15. Dobrzycki I. / Chemiczne podstawy technologii Cukru / I. Dobrzycki: Wydawnictwo naukowo-techniczne, 1984. – 395 s.
16. Organické Kyseliny v cukrovarnických stavách v castnici / A. Stechova, I. Copikova, P. Kadlec, F. Strejcek // Listy Cukrovarnicke, – 1987. – Vol. 103. – S. 78 – 84.
17. Змінювання електрокінетичного потенціалу сатураційних осадків при різних технологічних схемах очищення соку / [Науменко Л.П., Усенко С.О., Олянская С.П. та інш.] // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті: 70-а наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів, 20–21 квітня 2004 р., тези доповідей. – К. : НУХТ, 2004. – С. 7.
18. Староверова И.Н. Антистатические свойства сополимеров N,N-диметил-N,N-диаллил-аммоний хлорида и метилметакрилата / И.Н. Староверова, Н.Н. Глаголева, О.Ю. Оськина и др. // Химия и химическая технология. – 2009. – Том 52, вып. 1. – С. 36–44.
19. Патент № 45866 Україна (2009) С 13D 3/00 Спосіб очищення дифузійного соку / Олянская С.П., Цирульнікова В.В., Ровинський А.Д.; замовник і патентовласник Націон. ун-т харч. техн. – № 200906935; заявл. 02.07.09; опубл. 25.11.2009. Бюл. № 22.
20. Каталог продукції 2015 – 2016 «Техінсервіс». Гребенковський машинобудівний завод. – К. : Техінсервіс, 2016. – 189 с.
21. Даишев М.И. Адсорбционная очистка карбонатом кальция в сахарном производстве / М.И. Даишев // Изв. вузов. Пищ. технология. – 1972. – № 6. – С. 61–66.
22. Олянская С.П. Підвищення ефективності технологічних процесів очищення дифузійного соку з використанням додаткових реагентів / С.П. Олянская, В.В. Цирульнікова // Цукор України. – 2016. – № 2. – С. 21–28.
23. Впровадження схеми очищення дифузійного соку ГК «Техінсервіс» на Погребищенському цукровому заводі / А.Д. Ровинський, С.П. Олянская, В.І. Равський та інш. // Цукор України. – 2007. – № 2. – С. 24–27.
24. Энерго- и ресурсосберегающая технология очистки диффузионного сока / А.Д. Ровинский, С.П. Олянская, В.И. Равский и др. // Сахар. – 2008. – № 4. – С. 67–71.