

Вплив нанокompозиту алюмінію на дифузійні властивості бурякової стружки

В.В. Олішевський, кандидат технічних наук, доцент кафедри технологічного обладнання та комп'ютерних технологій проектування, Національний університет харчових технологій

А.І. Українець, ректор, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій

Є.М. Бабко, кандидат технічних наук, доцент кафедри технологічного обладнання та комп'ютерних технологій проектування, Національний університет харчових технологій

Н.М. Пушанко, кандидат технічних наук, доцент кафедри технології цукру та підготовки води, Національний університет харчових технологій

Т.В. Никитюк, аспірант Проблемної науково-дослідної лабораторії, Національний університет харчових технологій

Д.І. Загородонець, магістрант кафедри технологічного обладнання та комп'ютерних технологій проектування, Національний університет харчових технологій

І.В. Бартошак, магістрант кафедри технологічного обладнання та комп'ютерних технологій проектування, Національний університет харчових технологій.

У статті розглянуто можливість застосування нанокompозиту алюмінію в процесі екстрагування сахарози з бурякової стружки. Визначені електрокінетичні властивості розчинів сульфату алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ та гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$, та їх вплив на зміну коефіцієнту дифузії сахарози в буряку. Встановлено, що $Al(OH)_3$ в кількості 0,005% до маси води покращує проникність бурякової тканини, підвищує значення коефіцієнта дифузії на 22% порівняно з використанням сульфату алюмінію в кількості 0,05 % до маси води, а також, що $Al(OH)_3$ не впливає на рН дифузійного соку.

Ключові слова: бурякова стружка, екстрагування, нанокompозит алюмінію, коефіцієнт дифузії.

The possibility of aluminium nanocomposite application during sugar extraction process from sugar-beet was seen. It was compared the electrokinetic properties of alum $Al_2(SO_4)_3$ and aluminum hydroxide $Al(OH)_3$ and their influence at the sucrose diffusion coefficient was studied. It was established, that dosage of $Al(OH)_3$ in amount of 0.005% by waight of water can improves the permeability of beet tissue and increases the diffusion coefficient by 22% compared with alum in amount of 0.05% by weight of water, and also that $Al(OH)_3$ does not decrease the pH value of the diffusion juice.

Keywords: beet, extraction, aluminum nanocomposite, diffusion coefficient.

Сучасні тенденції розвитку цукрової галузі базуються на використанні наукових підходів, які б забезпечували зниження матеріальних та енергетичних складових виробництва при високій якості кінцевого продукту. Існуюча технологія екстрагування сахарози з бурякової стружки передбачає протитечійну обробку сировини спеціально підготовленим екстрагентом при температурі процесу в межах 72...75 °C [1-3]. Таке значення температури необхідно для денатурації білків і руйнування протоплазми клітинної оболонки бурякової тканини, завдяки чому відбувається дифузія молекул розчинних

речовин в екстрагент. При цьому змінюється природа колоїдів, з яких складається клітинна оболонка, що супроводжується переведенням в розчин ряду гідрофільних речовин (пектинів, низькомолекулярних фракцій целюлози, пептозанів) [2]. Тому, актуальним залишається питання попередження процесу утворення та переходу розчинних нецукрів в дифузійний сік.

Використання традиційних методів екстрагування сахарози з бурякової стружки не завжди забезпечує необхідну ступінь та чистоту її вилучення. Тому доцільно застосовувати додаткові методи підготовки стружки та

екстрагенту, які б забезпечували підвищення основних технологічних показників дифузійного соку та інших напівпродуктів [4, 5]. Від ефективності роботи дифузійного відділення залежить вибір варіанту вапняково-вуглецевої очистки цукровмісних розчинів, і як результат - якість і кількість товарного цукру.

Одним із інноваційних технологічних напрямків, що сприяє підвищенню ефективності процесу екстрагування є використання додаткових реагентів (електролітів). Особливістю їх застосування є висока хімічна активність іонів, що характеризується величиною поверхневого заряду (дзета-потенціалом), а саме знаком, який протилежний знаку заряду високомолекулярних з'єднань та речовин колоїдної дисперсності [3]. Відомо, що іони полівалентних металів (Ca^{2+} , Al^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} та ін.) здатні зв'язувати полісахариди клітинних стінок в нерозчинні з'єднання, знижуючи при цьому їх перехід в дифузійний сік. Тому, використання таких реагентів, в основу яких входять речовини з комплексоутворюючими властивостями, дозволить підвищити структурно-механічні характеристики бурякової стружки, і як наслідок, покращити технологічні показники процесу екстрагування.

В останні десятиліття досить інтенсивно розвивається науковий напрям, пов'язаний з розробкою та використанням матеріалів нанорозмірного діапазону (титану, заліза, алюмінію та ін.), які мають високу хімічну активність, зокрема, високу коагулюючу та комплексоутворюючу здатність [6-8]. Встановлено, що такі матеріали в незначних кількостях сприяють одержанню частинок коагулятів більших розмірів порівняно з традиційними.

Метою даної роботи було дослідження впливу нанокompозиту алюмінію на процес екстрагування сахарози з бурякової стружки, а саме на значення коефіцієнта дифузії.

Теорія процесу вилучення сахарози з клітин бурякової тканини вивчена і описана у працях вчених П. В. Головіна, П.М. Сіліна, С.Ф. Дронова, В. М. Лисянського, М.І. Даїшева, F. Schneider, G. Oplatka, Н. Bruniche-Olsen, D. Schliephake та ін. Спільним підходом науковців є поділ процесу екстрагування речовин з клітин цукрового буряку на наступні етапи:

- вимивання клітинного соку з пошкоджених під час різання поверхневих клітин;

- дифузія розчинених речовин з клітин у екстрагент або в клітинний сік меншої концентрації.

При цьому розрізняють два кінетичних коефіцієнти: коефіцієнт дифузії сахарози у буряковій стружці та коефіцієнт масовіддачі від поверхні стружки до екстракційної рідини. Коефіцієнт дифузії сахарози залежить від будови та фізичного стану рослинної сировини. Рух розчинних речовин (частинок) відбувається під впливом градієнта концентрацій і закінчується при вирівнюванні концентрацій в екстрагенті та стружці (рис.1).

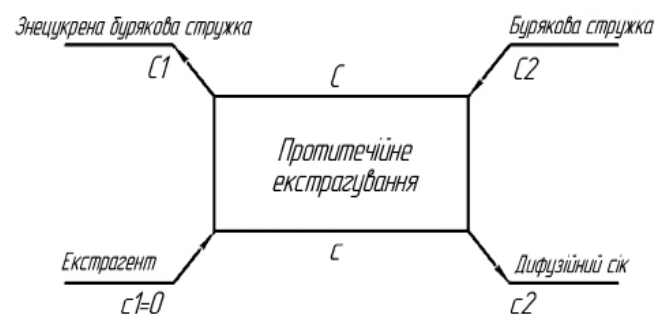


Рис.1. Схема протікання процесу екстрагування

З підвищенням температури їх енергія збільшується ($\frac{m v^2}{2}$). Оскільки маса частинок залишається без змін, то збільшується їх швидкість, а з нею і швидкість дифузії. Так як при даній температурі середня кінетична енергія всіх частинок однакова, то для двох речовин з різною масою буде справедливо рівність [1];

$$\left(\frac{m_1 v_1^2}{2}\right) = \left(\frac{m_2 v_2^2}{2}\right) \text{ звідки } \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (1)$$

Аналіз рівняння (1) показує, що швидкості дифузії речовин з різною молекулярною масою будуть обернено пропорційні кореню квадратному з їх молекулярних мас. Таким чином, при дифузії речовин через пористу перегородку ряд розчинених речовин, що містяться в клітинному соку, мають великі молекули, для яких клітинна стінка навіть після денатурації протоплазми є непроникною, тобто розміри пор можуть бути достатні для дифузії частинок одного виду і недостатні для іншого. Крім того речовини, що мають молекулярну масу меншу за сахарозу згідно мембранної рівноваги Доннана не дифундують у розчин, що пов'язано з їх електрокінетичними властивостями [9]. Так як в клітинному соку «малі» іони пов'язані з органічними макроаніонами, то

при переході через напівпроникну мембрану між ними виникає електричний потенціал, за рахунок якого вони дифундують в зворотньому напрямку. Внаслідок вищеописаних явищ якісний і кількісний склад дифузійного соку відрізняються від нормального клітинного соку, він стає чистішим і відносний вміст сахарози в ньому вищий.

Дифузія, як фізико-хімічний процес описується законом Фіка [1]:

$$M = -\frac{DF(C-c) \cdot \tau}{n}, \quad (2)$$

де: M – кількість речовини, що дифундує через деяку поверхню F ; C – початкова концентрація дифундуючої речовини; c – концентрація дифундуючої речовини в кінці шару (див **рис.1**); τ – тривалість; D – коефіцієнт дифузії; n – довжина шляху дифундування (товщина шару).

За Ейнштейном, значення коефіцієнта дифузії залежить від абсолютної температури T , від η в'язкості екстрагенту та коефіцієнта D_0 , що залежить від молекулярної маси та розміру частинок:

$$D = \frac{D_0 T}{\eta}, \quad (3)$$

Аналітичне вивчення процесу екстрагування

дозволяє отримати рівняння, що зв'язує часові та просторові зміни концентрації будь-якого дифузійного процесу. Подібне рівняння може бути отримано на підставі матеріального балансу процесу екстрагування, що протікає в елементарному паралелепіпеді розглянутого тіла (бурякова стружка), і буде мати вигляд:

$$\frac{dC}{d\tau} + W_x \frac{dC}{dx} + W_y \frac{dC}{dy} + W_z \frac{dC}{dz} = D \left(\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{d^2 C}{dy^2} + \frac{d^2 C}{dz^2} \right) = D \nabla^2 C, \quad (4)$$

де величини в лівій частині – так звана субстанціональна похідна, а в правій частині – коефіцієнт молекулярної дифузії D ; $D \nabla^2 C$ – оператор Лапласа.

В результаті рішення рівнянь (1) та (3) отримуємо рівняння (5)

$$M = \frac{D_0 T}{\eta} \cdot \frac{F(C-c)\tau}{n}, \quad (5)$$

Аналіз рівнянь (1) та (5) дозволяє встановити, що на значення коефіцієнта дифузії впливає ряд факторів, а саме:

- ступінь денатурації бурякової тканини: з її збільшенням пропорційно зростає значення D і

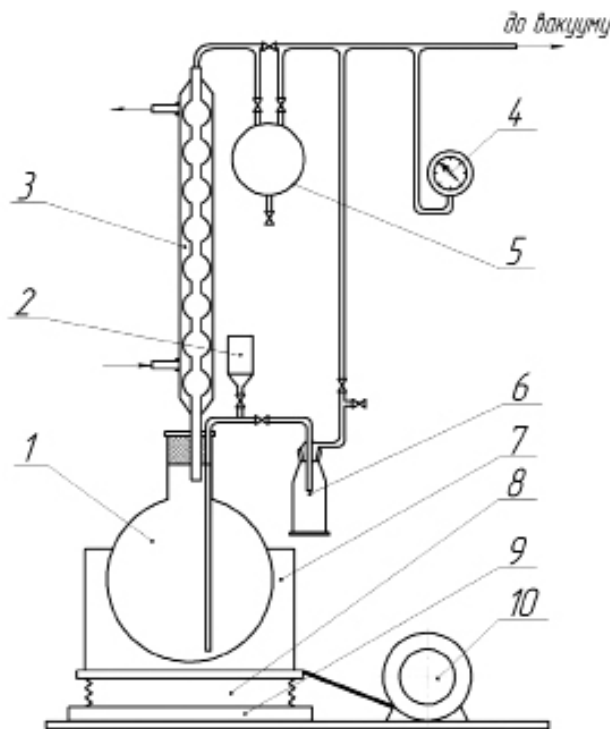


Рис. 2. Лабораторна установка для визначення коефіцієнта дифузії сахарози в буряку:

1 – екстракційна ємкість; 2 – мірна лійка; 3 – зворотній холодильник; 4 – манометр; 5 – вловлювач; 6 – мірна ємкість; 7 – термостат; 8 – вібротрясун; 9 – базова плита; 10 – електродвигун вібротрясуна.

Характеристики розчинів додаткових реагентів

Додатковий реагент	Концентрація в розчині г/см ³	pH	Середній гідродинамічний радіус, нм	Електрокінетичний потенціал, мВ	Електропровідність, мкСм/см
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,05	4,5	225	- 3,66	1,91
Al(OH) ₃	0,250	6,8	129	+19,1	35,2

процес екстрагування протікає ефективніше;

- зі збільшенням молекулярних мас дифундуючих частинок значення коефіцієнта D пропорційно зменшується, і навпаки;

- фізико-хімічні властивості екстрагента.

Для дослідження впливу нанокompозиту алюмінію як додаткового реагенту в процесі екстрагування сахарози з бурякової стружки використовували вдосконалену лабораторну установку В.М. Лисянського (рис.2) [2]. Вона складається з екстракційної ємкості 1, яка встановлена в рідинний термостат 2, в якому підтримується і контролюється необхідна температура. Термостат 2 жорстко закріплений з вібротрясуном 8, який призначений для постійного перемішування вмісту дослідної суміші в екстракційній ємкості 1 і приводиться в рух від електродвигуна 10. Вся система закріплена на базовій плиті 9. Екстракційна ємкість містить зворотній холодильник 3 для підтримання постійного співвідношення мас взаємодіючих фаз. Для відбирання проб використовується мірна ємкість 6, а для введення екстрагента – мірна лійка 2. На вакуумній комінікації встановлено уловлювач 5.

Для визначення модельного коефіцієнта дифузії сахарози в буряковій тканині з загальної маси стружки відбирали наважку вагою в 100 г, яку поміщали в екстракційну ємкість 1 і додавали екстрагент (дистильовану воду) в кількості 200 см³ температурою 72 °С [2]. В якості додаткових реагентів до екстрагенту використовували сіль Al₂(SO₄)₃ та колоїдний розчин алюмінію, одержаний методом підводного електроіскрового синтезу [11], характеристики яких представлено в табл.1. Базуючись на рентгеноструктурних дослідженнях дисперсної фази алюмінію, одержаного електроіскровим методом, одержаний колоїдний розчин можна вважати гідроксидом алюмінію Al(OH)₃, так як його частка становить 93,75 % [11]. Крім того, виходячи з загальноприйнятої класифікації розмірностей приставку «нано» застосовують до об'єктів, в

яких хоча б один з характерних розмірів має значення в межах від 1 до 100 нм [12]. Тому ми можемо віднести гідроксид алюмінію Al(OH)₃, одержаний електроіскровим методом до нанорозмірних об'єктів (рис. 3).

Екстракційну ємкість з буряковою стружкою та підготовленим екстрагентом величини витрат мас $q = 2$ встановлювали в термостат 2, попередньо нагрітий до температури 75 °С та включали вібротрясун. Екстрагування здійснювали протягом 60 хв. Через кожні 12 хв проводили відбирання проб екстракту через мірну ємкість 6 з екстрагування визначали за допомогою методик, рекомендованих в [13, 14].

Всі дослідження проводили в п'ять інтервалів часу: 12, 24, 36, 48 та 60 хв. За рівнянням матеріального балансу визначали вміст сахарози в стружці в кінці кожного інтервалу [2]:

$$q_i = \frac{\overline{C}_{i-1} - \overline{C}_i}{\overline{C}_i - \overline{C}_{i-1}^*}, \quad (3)$$

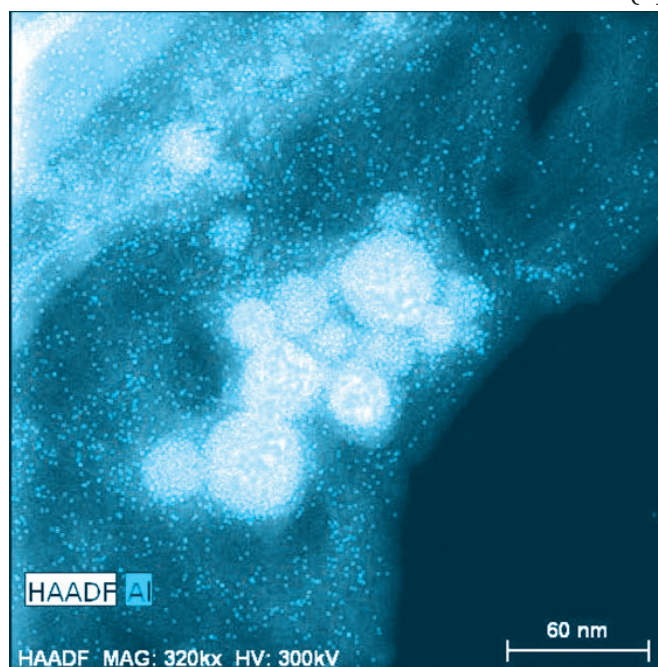


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення (STEM-EDS) гідроксиду алюмінію Al(OH)₃, одержаного електроіскровим способом

$\overline{C}_{i-1}, C_{i-1}^*$ – вміст сахарози в стружці і в екстрагенті на початку дослід, % \overline{C}_i, C_i^* – вміст сахарози в стружці і в екстрагенті в кінці інтервалу, %;

q_i – співвідношення витрат мас стружки та екстрагенту.

За отриманими експериментальними та розрахунковими даними будували екстракційні криві (рис.4) та визначали відношення надлишкових концентрацій z [2]:

$$z = \frac{\zeta_i}{\zeta_o}, \quad (4)$$

де $\zeta_o = \overline{C}_i - C_i^*$ – різниця концентрацій на початку дослід;

$\zeta_i = \overline{C}_{i-1} - C_{i-1}^*$ – різниця концентрацій на інтервалі.

За допомогою номограми при величині витрат мас встановлювали критерій Фур'є F_{oD} та визначали значення коефіцієнта дифузії [15]:

$$D = \frac{F'_{oD} \cdot R_{екв}^2}{\tau}, \quad (5)$$

де F_{oD} – дифузійний критерій Фур'є;

$R_{екв}$ – еквівалентний радіус;

τ – тривалість процесу.

Усередненні дані величини коефіцієнту дифузії представлено на рис.5 та рис.6. Отримані результати свідчать про те, що на проникність бурякової тканини при екстрагуванні впливає природа екстрагента. Так, гідроксид алюмінію $Al(OH)_3$, одержаний методом електроіскрового синтезу, більш хімічно активніший за рахунок меншої дисперсності твердої фази (гідродинамічний радіус 129 нм у порівнянні з 225 нм у $Al_2(SO_4)_3$), позитивного дзета-потенціалу (+19,1 мВ у порівнянні з - 3,66 мВ у $Al_2(SO_4)_3$) та електропровідності

(35,2 мкСм/см у порівнянні з 1,91 у $Al_2(SO_4)_3$). Встановлено, що $Al(OH)_3$ в кількості 0,005 % до маси води підвищує значення коефіцієнта дифузії на 22 % порівняно з використанням сульфату алюмінію в кількості 0,05 % до маси води, а також, що $Al(OH)_3$ не впливає на рН дифузійного соку.

Також встановлено, що концентрація в екстрагенті гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ в межах 0,001...0,01% до маси води підвищує значення коефіцієнта дифузії, що можливо пояснюється законом розведення Оствальда, згідно якого зі зменшенням концентрації електроліту ступінь його електролітичної дисоціації підвищується. При цьому можливо відбувається електрохімічне насичення колоїдно-пектинового комплексу бурякової тканини за рахунок взаємодії з іонами алюмінію, знижуючи при цьому їх перехід в дифузійний сік, що в кінцевому рахунку покращує дифузю сахарози з клітин в екстрагент. ■

Список використаних джерел

1. Mosen Asady (2007), Beet Sugar Handbook. Wiley and Sons. Inc. - P. 884.
2. Лысянский В.М. Процесс экстракции сахара из свеклы. Теория и расчет. – М. : Пищ. пром-сть, 1973. – 224 с.
3. Сапронов А. Р. Технология сахарного производства. / А.Р. Сапронов. // 2-е изд., исправл. и доп. – М. : Колос, 1999. – 495 с.
4. Гусятинська Н.А. Наукове обґрунтування та розроблення фізико-хімічних методів інтенсифікації вилучення сахарози з цукрових буряків: дис. д -ра техн. наук: 05.18.05 / Наталія Альфредівна Гусятинська // – К., 2008. – 627 с.
5. Семенихин С.О. Совершенствование тех-

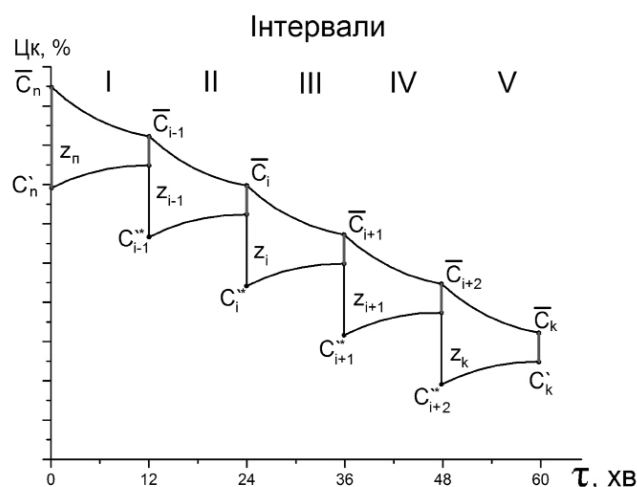


Рис. 4. Екстракційні криві ступінчатого процесу екстрагування

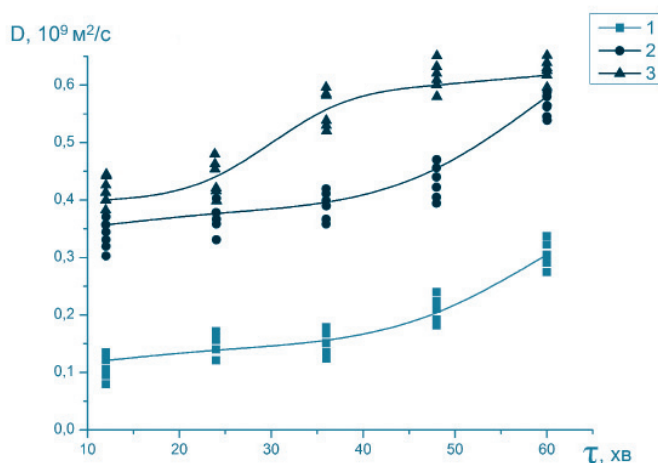


Рис. 5. Залежність коефіцієнта дифузії від тривалості екстрагування:

1 – типова схема екстрагування; 2, 3 – відповідно з додаванням до екстрагенту 0,05 % сульфату алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ та 0,005 % гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$

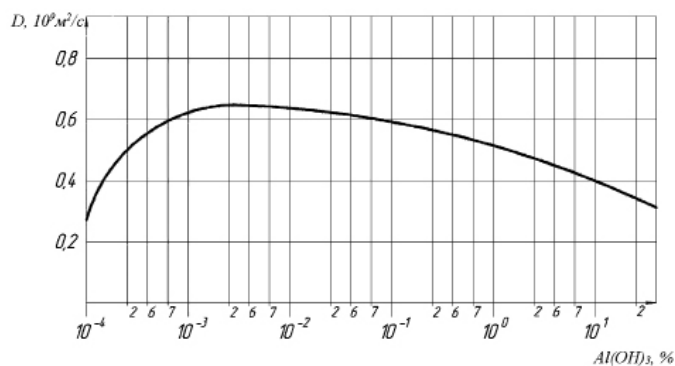


Рис. 6. Залежність коефіцієнта дифузії від вмісту гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ в екстрагенті

нологии извлечения сахарозы из свекловичной стружки: дис. к-та техн. наук: 05.18.05 / Семен Олегович Семенихин // – Краснодар, 2015. – 126 с.

6. Анищук В.М. Наноматериалы и Нанотехнологии / В.М. Анищук, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок., Н.К. Толочко, В.М. Федосюк // Мн. : БГУ, 2008. – 375 с.

7. Influence of shear force on floc properties and residual aluminum in humic acid treatment by nano- Al_{13} / W. Xu, B. Gao, B. Du and other // Journal of hazardous materials. – 2014. – №271. – P.p. 1 – 9.

8. Liapina K. Effect of Aluminum-Based Colloid Solutions on Purification of Products of Sugar Production /Kira Liapina, Andrii Marynin, Peter Dulnev, Valentyn Olishevskyy, Natalia Pushanko // Book Springer Proceedings in Physics, Volume 183, 2016. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications Selected Proceedings of the 3-rd International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2015), August 26-30, 2015, Lviv, Ukraine. P.p. 343-354.

9. Блументаль Г. Аноганикум / Блументаль Г., Энгельс З., Фиц И., Хабердитцль В., Хекнер К.Х., Хенрион Г., Ландсберг Р., Шмидт В., Шольц Г., Штарке П., Вильке И., Вильке К.-Т. В 2-х т. Т. 2. Пер. с нем. Под. ред. А.Л. Кольдица // - М. : Мир, 1984. 632 с.

10. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] : учеб. пособие / А.Г. Касаткин. – М. : ООО ИД Альянс, 2006. – 753 с.

11. Лопатько К.Г. Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул / К.Г. Лопатько, В.В. Олишевский, А.И. Маринин, Е.Г. Афтандиянц // Электронная обработка материалов. – 2013. – № 49 (6). – С. 80-85.

12. Анищук, В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищук, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк; под. ред. В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко // Минск : Изд. центр БГУ, 2008. 375с.

13. Инструкция по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства. – К : ВНИИСП, 1983. 476 с.

14. Правила ведення технологічного процесу виробництва цукру з цукрових буряків. Правила усталеної практики (ПУП) 15.83 37 106:2007 / М.М. Ярчук, М.Ф. Калініченко, В.П. Чупахіна та ін. // Видавництво ТОВ «Інформаційно-аналітичний центр «Цукор України». - К. : 2007. - 420 с.

15. Стабников В.Н. Проектирование процессов и аппаратов пищевых производств / Под. ред. В.Н. Стабникова // К. : Высшая школа, 1982. - 199 с.