

Розкладання редукувальних речовин в залежності від режимів проведення процесу основного вапнування

В. Ю. Виговський, кандидат технічних наук, професор, кафедра технології цукру та підготовки води, Національний університет харчових технологій

І. Б. Петриченко, доцент, кандидат технічних наук, кафедра технології цукру та підготовки води, Національний університет харчових технологій

Ю. М. Резніченко, доцент, кандидат технічних наук, кафедра технології цукру та підготовки води, Національний університет харчових технологій

В. В. Таран, директор Смілянської філії Національного університету харчових технологій

Аналізується вплив температури та тривалості основного вапнування на ступінь розкладу редукувальних речовин та на якісні показники соку після основного вапнування.

Ключові слова: редукувальні речовини, основне вапнування, забарвленість.

The influence of temperature and duration of basic liming on the degree of decomposition of reducing substances and on qualitative parameters of juice after basic liming are analyzed.

Key words: reducing substances, basic liming, coloring.

Одною із задач очищення дифузійного соку в цукровому виробництві є розкладання речовин нестійких в лужному середовищі, основну долю яких, складають редукувальні речовини (моносахариди: глюкоза, фруктоза тощо).

Розкладання моносахаридів в залежності від температури відбувається в двох напрямках. При низьких температурах основного вапнування утворюються органічні кислоти, які дають з кальцієм розчинні солі. При високих температурах частина моносахаридів утворюють з амінокислотами барвні сполуки типу меланоїдинів і їх солі кальцію. Тому для отримання термостійких соків необхідно обирати такий спосіб очищення, при якому досягається найбільш повне розкладання редукувальних речовин. Термостійкість очищених соків залежить від вмісту в них редукувальних речовин.

Загалом основними продуктами розкладу нецукрів є барвні речовини, органічні кислоти і речовини колоїдного ступеня дисперсності. Усі три групи речовин взаємопов'язані і можуть проявляти властивості, що притаманні іншим групам [1, 2].

Співвідношення продуктів лужного розкладу редукувальних речовин залежить від умов проведення основного вапнування [3-7]. Так, у сильнолужному середовищі із одиниці розкладено-

го інверту утворюється менше барвних речовин і органічних кислот, в той же час, при низькій лужності отримують сильно забарвлені розчини з великим вмістом кислот [2, 6]. В умовах високих температур (80–90°C) із одиниці розкладеного інвертного цукру утворюється більше барвних речовин і органічних кислот, ніж за температури 40°C [2, 5, 7-9].

Розклад нецукрів під час основного вапнування залежить від температури, тривалості проведення процесу та лужності середовища. Підвищення температури і концентрації іонів OH^- збільшують швидкість реакції перетворення нецукрів, створюючи можливість інтенсифікувати процес очищення дифузійного соку. Але скорочення тривалості розкладання нецукрів за рахунок підвищення температури призводить до утворення барвних речовин, які мають відновлюючі і кислотні властивості і важко видаляються під час I карбонізації [2, 4, 6, 7].

Розклад нецукрів дифузійного соку при 40–50°C дозволяє отримати низьку забарвленість соку, але за таких умов не завжди вдається досягти необхідного ступеня розкладу редукувальних і азотовмісних речовин і відповідно термостійкості соку [8, 10, 11].

Отримати сік і сироп високої якості вдається при максимальному розкладанні нецукрів при попередній обробці дифузійного соку вапном в умовах холодного вапнування [2, 7] з наступним підвищенням температури. При цьому забарвленість розчинів зменшується у 2 рази, збільшується ефект адсорбції барвних речовин на I карбонізації, сиропи мають високу термостійкість, але кількість солей кальцію органічних кислот збільшується [5, 7, 8, 11]. Але і при цьому способі оброблення якість соку основного вапнування залежить від правильно обраних параметрів технологічного режиму першого і другого ступенів комбінованого основного вапнування [7, 8, 9, 10, 12].

Тривалість і температура першого ступеня основного вапнування повинна забезпечити швидке і максимальне розчинення вапна для отримання висококонцентрованих вапняно-цукрових розчинів і максимально повного розкладу нецукрів на другому гарячому ступеню основного вапнування.

Температура соку першого ступеня вапнування визначається температурою дифузійного соку, використанням теплоти конденсатів і утвельної пари, кількістю та видом повернень на прогресивне попереднє вапнування. Холодний ступінь вапнування проводиться при температурі 40°C протягом 30-60 хв, а тепла – при 55-60°C протягом 15-25 хв [5, 8, 9, 12] в залежності від якості буряків.

Так як на першому ступеню основного вапнування при 40°C утворюються високолузні вапняні розчини, які негативно діють на преддефекаційний осад, то в схемах очищення без його видалення доцільно температуру на першого ступеня комбінованого вапнування підтримувати в межах 55-60°C. В схемах з видаленням преддефекаційного осаду, що виключають розчинення коагуляту, температура першого ступеня вапнування може бути знижена до 40°C. Гарячий ступінь основного вапнування здійснюється при температурі 85-90°C протягом 5-10 хв, що забезпечує максимальне повне розкладання нецукрів [9, 10, 12].

Для створення високої лужності і максимального розкладання редукувальних речовин достатньо 0,7-0,9 % CaO при очищенні соку із буряків доброї якості і 1,5-2,0 % CaO – погіршеної якості. Решта вапна (1,5-2,0 % до маси буряків) призначена для утворення карбонату кальцію, що необхідний для проведення адсорбційного очищення соку в процесі I карбонізації і утворення структури осаду нецукрів з седиментаційно-фільтраційними властивостями, що задовольняють виробництво.

Згідно [4], якщо у вапнованому соку все вапно, що поступає з соком на I карбонізацію знаходиться в розчиненому стані, процеси в карбонізаторі можна значно інтенсифікувати, а загальні витрати вапна дещо скоротити. За умови, коли розклад редукувальних і азотовмісних речовин проходить за низької лужності, то послідовними добавками Ca(OH)₂ не вдається знебарвити сильнозабарвлені розчини.

Використання високих температур дозволяє прискорити реакції розкладу нецукрів під час основного вапнування, але при цьому утворюються барвні речовини і солі органічних кислот, що гірше адсорбуються карбонатом кальцію і погіршується якість очищеного соку. Жорсткі умови проведення основного вапнування впливають і на стійкість преддефекованого осаду. Перехід у розчин деякої частини раніше зкоагульованих нецукрів погіршує якість отриманих соків і зменшує швидкість фільтрування.

В умовах холодного основного вапнування отримують менш забарвлені розчини з барвними речовинами, які добре адсорбуються на I карбонізації, але соки мають значну кількість нерозкладених нецукрів, що в подальшому розкладаються на випарній станції. При цьому знижується рН розчинів, що призводить до розкладу сахарози, солі кальцію відкладаються на поверхні нагріву, збільшується забарвленість.

При переробленні цукрових буряків низької якості, що мають підвищений вміст редукувальних речовин, їх не розкладають під час основного вапнування через утворення надлишку продуктів розкладу, внаслідок чого погіршуються седиментаційно-фільтраційні властивості соку I карбонізації і якість отриманих продуктів. Основне вапнування в таких випадках виключають із технологічної схеми і заміняють дефекацією.

Виходячи з вище викладеного матеріалу нами проведено дослідження впливу температури, часу і кількості вапна на розкладання редукувальних речовин.

Лужно-термічне розкладання редукувальних речовин вивчалось на модельних розчинах, що містять 15% цукрози, 1,1% інвертного цукру, 3% вапна. Нагрівали при температурі 40, 60, 80 та 90°C, що близько до реальних умов проведення основного вапнування в заводських умовах.

Методика проведення експериментів наступна. До нагрітого до заданої температури розчину цукрози додавали нейтралізований вапняною во-

дою до $pH_{20}=7,0$ і нагрітий до тієї ж температури 10 %-ний розчин інверту, а потім гідроксид кальцію у вигляді вапняної суспензії. Початком відліку часу розкладу редукувальних речовин приймає момент введення гідроксиду кальцію в систему. Через деякий проміжок часу відбирали проби, фільтрували їх при температурі проведення дослідження, щоб запобігти додатковому розчиненню гідроксиду кальцію і охолоджували до $20^{\circ}C$. У фільтрах визначали pH_{20} , вміст органічних кислот, що утворилися при розкладанні редукувальних речовин, оптичну густину розчинів і кількість не розкладених редукувальних речовин.

Вміст органічних кислот, виражений у відсотках CaO , визначали по різниці між загальною кількістю Ca^{2+} (у % CaO) і вільною лужністю (у % CaO) у розчині. Загальний вміст кальцію визначали комплексометричним методом зі зворотнім титруванням, а вільну лужність в розчині – титруванням проб 1/28-нормальною кислотою до $pH_{20}=8,0$.

Так як на точність визначення вмісту редукувальних речовин впливає кількість присутніх іонів Ca^{2+} , то із проб видаляли іони Ca^{2+} карбонізацією до $pH_{20}=9,2$ і послідовним фільтруванням.

при температурі $60^{\circ}C$ – за 15 хвилин (96,0%) і при $40^{\circ}C$ за 60 хвилин розкладається лише 93,5% від введеної кількості редукувальних цукрів.

Подальше нагрівання розчинів призводить до незначного розкладання редукувальних цукрів. Так за кожні наступні 5 хвилин нагріву при $40^{\circ}C$ розкладається по 0,25% редукувальних цукрів, при $60^{\circ}C$ – по 0,5%, при $80^{\circ}C$ – по 0,75%. При проведенні основного вапнування за температури $90^{\circ}C$ і тривалістю більше 8 хвилин спостерігається збільшення вмісту речовин з відновлюючими властивостями – редуктонів.

Той факт, що в досліджах не вдалося досягти 100%-го розкладання редукувальних цукрів пояснюється накопиченням в розчині речовин з відновлюючими властивостями. І процес цей проходить паралельно процесу розкладання інверту з перших секунд часу.

На рис. 2 графічно зображені залежності забарвленості розчинів і вміст органічних кислот в них від температури і тривалості розкладання редукувальних цукрів в умовах основного вапнування. Дані свідчать про те, що забарвленість і вміст органічних кислот збільшуються при підвищенні температури до 80 і $90^{\circ}C$.

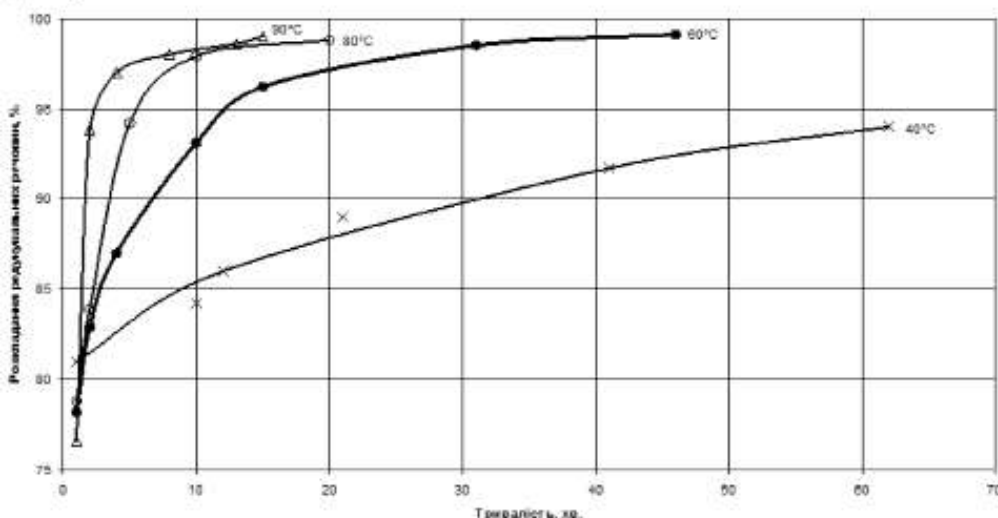


Рис. 1. Розкладання редукувальних речовин в залежності від температури і тривалості основного вапнування (початковий вміст інверту 1,1%)

На рис. 1 представлені криві розкладання редукувальних речовин в умовах основного вапнування при початковому їх вмісту в розчині 1,1%. Як видно з рисунка, кількість розкладених редукувальних речовин залежить від температури і тривалості процесу.

Так при температурі $90^{\circ}C$ практично всі редукувальні речовини розкладаються за 4 хвилини (96% від введених), при $80^{\circ}C$ – за 8 хвилин (96,0%),

Так, розкладаючи однаково кількість редукувальних цукрів ($\approx 93\%$) при різних температурах, отримуємо розчини з наступними показниками (табл. 1):

Отримані результати свідчать про те, що забарвленість при температурі $60, 80$ і $90^{\circ}C$ вища у 1,80, 3,95 і 4,65 рази порівняно із забарвленістю розчинів при температурі $40^{\circ}C$, а вміст органічних кислот відповідно у 1,31, 1,59 і 1,75 рази вищий.

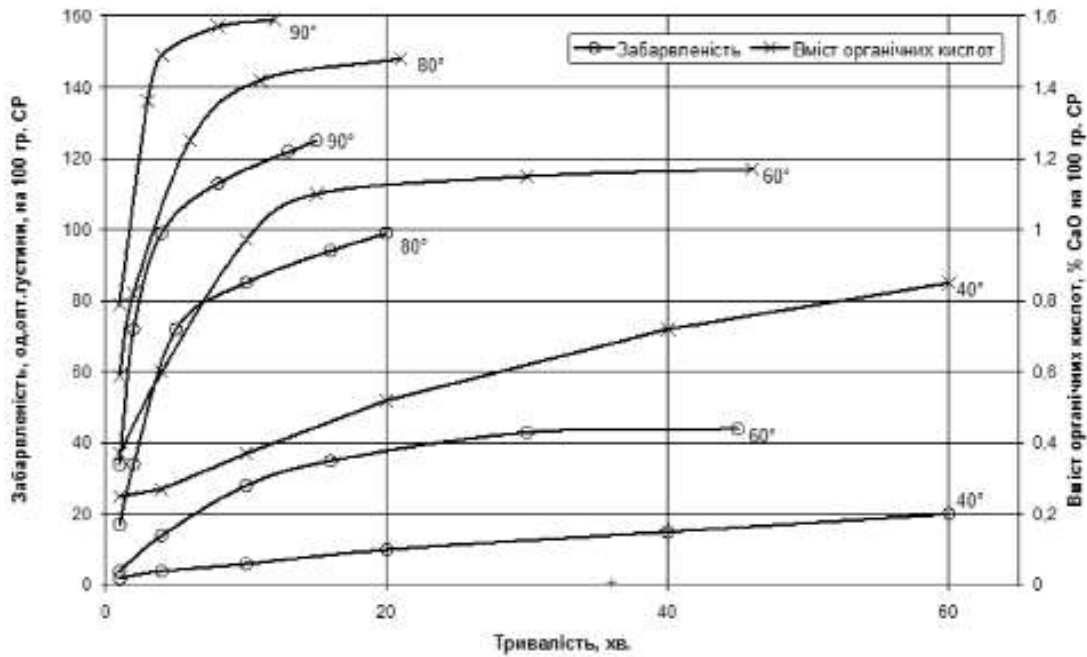


Рис. 2. Залежність забарвленості розчинів і вмісту в них органічних кислот від умов проведення основного вапнування (початковий вміст інверту 1,1%)

Таблиця 1

Температура проведення основного вапнування, °С	Забарвленість розчинів, од.опт.густини на 100 гр. СР	Вміст органічних кислот, % СаО	Вміст колоїдних речовин, гр. на 100 гр. СР
40	20	0,841	1,097
60	36	1,100	0,873
80	79	1,340	0,790
90	93	1,470	0,193

Вміст речовин колоїдного ступеня дисперсності в розчинах, навпаки, зменшився з підвищенням температури розкладання редукувальних цукрів.

Прирости забарвленості і органічних кислот із одиниці розкладених редукувальних цукрів також залежать від температури проведення процесу вапнування і від його тривалості.

Так, розкладаючи редукувальні речовини на 93%, маємо наступні прирости барвних речовин і органічних кислот із одиниці розкладених редукувальних цукрів (табл. 2):

Аналіз приведених вище даних показує, що при проведенні процесу за температури 40°C, у

1,53, 3,58 і 4,53 рази барвних речовин і у 1,22, 1,58 і 1,92 органічних кислот більше утворюється з кожною одиницею розкладених редукувальних цукрів при підвищенні температури нагрівання розчинів до 60, 80 і 90°C.

Характер кривих на рис. 3 свідчить про рівномірне збільшення приростів забарвленості і вмісту органічних кислот у початковий період розкладання редукувальних цукрів. Слід зазначити велику крутизну кривої приросту солей кальцію в розчинах при температурі 40°C. Але після розкладання редукувальних речовин на 96% прирости забарвленості і вмісту органічних кислот різко

Таблиця 2

Температура проведення основного вапнування, °С	Приріст забарвленості на одиницю розкладених РР	Приріст органічних кислот на одиницю розкладених РР
40	1,9	0,060
60	2,9	0,073
80	6,8	0,095
90	8,6	0,115

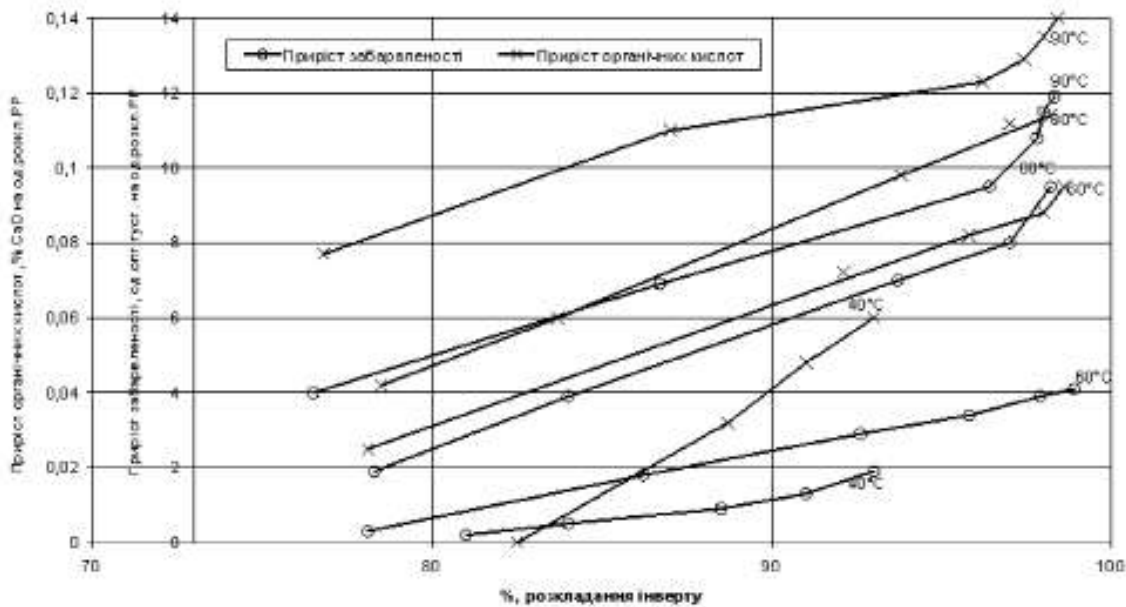


Рис. 3. Прирости забарвленості і органічних кислот від кількості редуковувальних цукрів (початковий вміст інверту 1,1%)

збільшуються. Тобто в розчинах продовжується інтенсивне накопичення барвних речовин і кислот, не зважаючи на те, що процес розкладання редуковувальних речовин практично закінчено.

Аналізуючи криві розкладання редуковувальних цукрів, представлених на рис. 1 та рис. 2, спостерігаємо, що за 1 хвилину кількість розкладеного інвертного цукру складає 76-80% від введеного. Отримані результати свідчать про те, що чим нижча температура нагрівання розчину, тим менший ступінь розкладу редуковувальних речовин і відповідно вміст барвних речовин і органічних кислот менший (табл. 3).

Припустимо, що частина введених в розчин редуковувальних цукрів зв'язуються з нерозчинними частинками гідроксиду кальцію, тобто зникають без утворення продуктів розкладу.

Щоб перевірити правильність даного твердження, був проведений наступний дослід. Як встановлено раніше, для розкладання редуку-

вальних цукрів на 93-94% при 40°C необхідно 60 хв, а при 90°C – 3 хв. Для проведення дослідження відбирали проби розчинів нагріваючи до температури 40 і 90°C через 1 хвилину після введення в систему редуковувальних речовин і після їх повного розкладення (через 3 хв при температурі 90°C і через 60 хв при температурі 40°C). Відібрані проби розділяли на 2 частини. Одну із них фільтрували при температурі досліду і охолоджували до 20°C, а іншу охолоджували не фільтрованою і нерозчинну частину гідроксиду кальцію розчиняли соляною кислотою, титруючи розчин до $pH_{20}=8,0$. Таким чином в одній пробі надлишок нерозчинного гідроксиду кальцію видалявся разом зі зв'язаним з ним речовинами, а в другій частині проби зв'язані речовини вивільнялися і повинні бути перейти в розчин.

Дані таблиці 4 відображають отримані результати дослідження. Так, протягом 1 хв з нерозчинними частинками гідроксиду кальцію зв'язано

Таблиця 3

Розкладання редуковувальних цукрів в залежності від температури при тривалості процесу 1 хвилину і вихідному вмісті редуковувальних речовин 1,0%

Температура проведення основного вапнування, °C	90	80	60	40
Розкладання редуковувальних речовин, %	80,6	78,4	78,3	76,6
Забарвленість, од.опт.густ. на 100% СР	31,0	17,2	4,4	2,8
Вміст органічних кислот, % СаО на 100% СР	0,843	0,4302	0,416	0,250
Приріст барвних речовин на од. розкладених РР	3,61	1,85	0,306	0,094
Приріст органічних кислот на од. розкладених РР	0,075	0,023	0,012	0

Таблиця 4

Вміст барвних речовин і редукувальних цукрів, що зв'язані з нерозчинним гідроксидом кальцію, в залежності від температури і тривалості процесу основного вапнування

Температура основного вапнування													
40°C							90°C						
Час відбору проб	Проби з видаленням надлишку Ca(OH) ₂		Проби з розчиненням Ca(OH) ₂		Зв'язано з твердими частинками Ca(OH) ₂		Час відбору проб	Проби з видаленням надлишку Ca(OH) ₂		Проби з розчиненням Ca(OH) ₂		Зв'язано з твердими частинками Ca(OH) ₂	
	t, хв	Забарвленість, од.опт.густ.	% розкладання РР	Забарвленість, од.опт.густ.	% розкладання РР	Барвні речовини, од.опт.густ.		% розкладання РР	t, хв	Забарвленість, од.опт.густ.	% розкладання РР	Забарвленість, од.опт.густ.	% розкладання РР
1	1,6	85,8	2,0	66,8	0,37	19	1	22	87,5	27,3	85,7	5,2	1,8
60	11,5	95,0	13	94,4	1,8	0,53	3	54	95,2	55,0	95,0	1,1	0,2

19% від введеної кількості редукувальних цукрів в розчин, який нагрівали при 40°C, і лише 1,8% в розчині, який нагрівали до 90°C. Барвних речовин зв'язаних з твердою фазою Ca(OH)₂ приблизно однакова кількість, тобто біля 19% від утвореної їх кількості, незалежно від температури нагрівання розчинів.

Усе вище викладене справедливо для початкового періоду розкладання редукувальних цукрів,

так як по мірі розкладання внаслідок порушення рівноваги системи розриваються неміцні зв'язки між ними і нерозчинним гідроксидом кальцію і раніше зв'язані речовини переходять у розчин. До кінця процесу розкладання їх майже не залишається зв'язаних з твердими частинками Ca(OH)₂ незалежно від температури нагрівання розчинів (0,20-0,53% від введеної кількості).

Як видно із приведених даних, в умовах про-

Таблиця 5

Динаміка видалення барвних речовин, солей Ca²⁺ і редукувальних речовин під час I карбонізації

Температура основного вапнування, °C	40	60	80	90
Забарвленість дефекованого розчину, од.опт.густ. на 100 гр. СР	19,97	43,77	97,36	122,74
Забарвленість сатурованого розчину, од.опт.густ. на 100 гр. СР	3,64	9,17	21,37	29,17
Видалено барвних речовин у % до утворених під час основного вапнування	81,2	79,1	78,1	76,2
Вміст солей кальцію в дефекованому розчині, % CaO на 100% СР	0,841	1,139	1,450	1,672
Вміст солей кальцію в сатурованому розчині, % CaO на 100% СР	0,828	1,051	1,231	1,433
Видалено солей кальцію у % до утворених під час основного вапнування	1,5	7,8	15,1	14,3
Кількість редукувальних речовин, які залишилися після основного вапнування, г на 100 г розчину	0,697	0,179	0,225	0,219
Кількість редукувальних речовин, які залишилися після I карбонізації, г на 100 г розчину	0,857	0,152	0,188	0,208
Видалено редукувальних речовин у % до кількості редукувальних речовин після основного вапнування	18,5	14,5	16,4	5,0

ведення основного вапнування при 40°C кількість редукувальних цукрів протягом 1 хв термічної і хімічної дії складає: $85,78 - 18,95 = 66,83\%$, а при 90°C – $87,54 - 1,81 = 85,73\%$.

Той факт, що в нагрітих до 90°C розчинах менше редукувальних речовин пов'язаних з нерозчинними частинками $\text{Ca}(\text{OH})_2$, пояснюється слабкими зв'язками між цими речовинами при даній температурі. А так як при нагріванні розчинів до 40°C швидкість розкладання редукувальних цукрів невелика, то рівновага між редукувальними цукрами, які знаходяться в розчині і зв'язаними з нерозчинним $\text{Ca}(\text{OH})_2$ порушується повільно і тому більша кількість їх має можливість утворювати зв'язки з гідроксидом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ніж у досліді при 90°C.

Наступною нашою метою було дослідити поведінку продуктів розкладу редукувальних речовин, які утворилися під час основного вапнування, в процесі подальшого очищення продуктів бурякоцукрового виробництва. А саме як вони видаляються під час I карбонізації при адсорбції на осаді CaCO_3 .

Після максимального розкладання редукувальних речовин під час основного вапнування, яке проводилося при різних температурах, розчини сатурували до $\text{pH}_{20} = 11,0 - 10,8$, фільтрували і визначали вміст солей кальцію, забарвленість, кількість редукувальних цукрів.

Як видно із таблиці 5 на I карбонізації видаляється 76-81% барвних речовин, утворених під час основного вапнування. Причому барвні речовини, що утворені при розкладанні редукувальних речовин при температурі 40°C, видаляються під час карбонізації краще, ніж утворені при більш високих температурах.

На карбонаті кальцію адсорбується 14-15% утворених під час основного вапнування органічних кислот (температура 80 і 90°C). При проведенні холодного або теплого основного вапнування видалення солей кальцію під час I карбонізації незначне.

З вище викладеного видно, що проведення основного вапнування при температурах 80 і 90°C забезпечує повне розкладання редукувальних речовин за більш короткий час, ніж при теплому і холодному вапнуванні, але якісні показники отриманих при цьому розчинів поступаються і по величині забарвленості і по вмісту солей кальцію, причому, при подальшому очищенні, наприклад під час I карбонізації показники не покращуються. ■

Список використаних джерел

1. Сапронов А.Р., Колчева Р. А. Красящие вещества и их влияние на качество сахара. М.Пищевая промышленность, 1975, - 346.
2. Добжицкий Я. Очистка оков в сахарном производстве. М. : Пищевая промышленность, 1964, - 205.
3. Голыбин В.А., Иванов С.З., Серобулов Ю.С. Влияние условий разложения редуцирующих веществ на фильтруемость сахарных растворов. Известия вузов. Пищевая технология, 1974, № 1.
4. Бугаенко И. Ф., Мухамед М. Влияние гидроксиды кальция на образование и удаление красящих веществ при известковой очистке. Сахарная промышленность, 1972, № 5.
5. Архипович Н.А., Сторчеус М.П. Влияние температуры холодно-горячей дефекации на качество очищенного сока. Сахарная промышленность, 1977, № 1.
6. Бугаенко И.Ф., Гусева О.А. Влияние температуры на образование красящих веществ при известковой очистке. – Реферативный сборник. Сахарная промышленность, М., ЦНИИТЭИПищепром, 1972, вып. 8.
7. Голыбин В. А. Исследование щелочного разложения редуцирующих веществ и его влияния на технологические процессы сахарного производства. Автореферат канд.диссертации, Воронеж, 1974, - 29.
8. Колесников В. А., Максюттов В. А., Добровольская Л.Н. Влияние способов очистки на термостойкость сатурационных соков. Сахарная промышленность, 1970, № 1.
9. Архипович Н. А., Сторчеус М.П. Влияние длительности комбинированной дефекации на качество очищенного сока. Сахарная промышленность, 1976, № 9.
10. Захаров К. П., Жижина Р. Г., Семененко В. З., Жаринов Н. И., Артюхова И. В. Влияние основной дефекации на содержание азотистых веществ в сиропе. Сахарная промышленность, 1983, № 10.
11. Колесников В. А., Лейбович Д. М. Об увеличении выхода и повышении качества сахара. Сахарная промышленность, 1973, № 1.
12. Захаров К. П., Семененко В. З., Жижина Р. Г., Жаринов Н. И., Доценко Л. О разложении редуцирующих веществ на основной дефекации. Сахарная промышленность, 1984, № 1.