

УДК 664.1.03

Профессор Н. Г. Кульнева, аспирант А. И. Шматова,
студент М. В. Журавлев,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии сахаристых веществ,
тел. (473) 255-07-51
доцент Л. П. Бондарева
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Влияние комплекса несахаров свеклосахарного производства на свойства карбонатных суспензий

Исследовано влияние комплекса несахаров свеклосахарного производства на суммарную растворимость гидроксида и карбоната кальция, дисперсность и фильтрационно-седиментационные свойства известково-карбонатных суспензий.

Ключевые слова: свеклосахарное производство, известково-карбонатные суспензии, комплекс несахаров, дисперсность, суммарная растворимость, фильтрационно-седиментационные свойства.

Получаемый из свекловичной стружки диффузионный сок содержит помимо сахарозы различные несахара, которые затрудняют проведение процессов свеклосахарного производства и препятствуют получению продуктов высокого качества. Наиболее технологически важными несахарами являются органические кислоты, редуцирующие сахара, минеральные и высокомолекулярные соединения – белковые, пектиновые, красящие вещества, полисахариды.

Цель исследования – изучить влияние несахаров: молочной, глютаминовой кислот, хлорида калия, глюкозы, на свойства известково-карбонатных суспензий при различных значениях pH среды. Опыты проводили на модельных известково-карбонатно-сахарозных растворах массовой долей сахарозы 15 %. В известково-сахарозный раствор вводили добавки несахаров с молярной концентрацией, соответствующей содержанию данных несахаров в диффузионном соке:

- молочная кислота - $23,76 \text{ моль}/1000 \text{ г} \cdot 10^{-5}$;
- глютаминовая кислота $7,35 \text{ моль}/1000 \text{ г} \cdot 10^{-5}$;
- хлорид калия $3,78 \text{ моль}/1000 \text{ г} \cdot 10^{-5}$;
- глюкоза $2,38 \text{ моль}/1000 \text{ г} \cdot 10^{-5}$.

Далее проводили насыщение раствора в присутствии избытка карбоната кальция.

Несахара, присутствующие в производственных сахарных растворах, влияют на равновесную концентрацию кальция [1] (табл. 1).

Полученные результаты свидетельствуют, что несахара увеличивают суммарную растворимость CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это может быть объяснено «солевым эффектом».

Величина произведения растворимости карбоната кальция выражается уравнением

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \bar{I} \bar{D}_{\text{Na}\bar{N}_3} / f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Величина $\bar{I} \bar{D}_{\text{Na}\bar{N}_3}$ в данном уравнении постоянна, коэффициенты активности $f_{\text{Ca}^{2+}}$ и $f_{\text{CO}_3^{2-}}$ при введении в раствор посторонних ионов обычно уменьшаются вследствие возрастания ионной силы раствора, поэтому произведение $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$, а следовательно, и содержание растворимого кальция увеличивается [2].

Физическая причина повышения растворимости следующая: стесненные в своих движениях межйонными силами ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} реже сталкиваются с поверхностью кристаллов CaCO_3 при введении в раствор KCl, глюкозы, органических кислот. В результате процесс перехода Ca^{2+} и CO_3^{2-} в раствор оказывается более интенсивным, чем процесс их осаждения. Затем равновесие устанавливается при новой большей концентрации ионов в растворе – растворимость CaCO_3 увеличивается.

При введении в известково-карбонатно-сахарозный раствор глюкозы растворимость кальция может увеличиваться за счет образования глюкозатов кальция.

Т а б л и ц а 1

Равновесная концентрация кальция в присутствии несахаров свеклосахарного производства

Температура, °С	Мольная доля кальция, 10 ⁻³ моль/1000 г, при рН				
	7	8	9	10	11
Хлорид калия					
20	0,605	0,393	0,393	0,536	1,115
30	0,750	0,643	0,588	0,505	1,178
40	0,657	0,536	0,404	0,705	0,841
60	0,505	0,269	0,504	0,571	1,313
80	0,304	0,250	0,750	0,841	0,857
Глюкоза					
20	0,621	0,393	0,286	0,411	0,504
30	0,893	0,607	0,505	0,454	0,841
40	0,589	0,421	0,404	0,673	0,736
60	0,336	0,253	0,404	0,446	0,960
80	0,321	0,589	0,732	0,770	1,027
Глютаминовая кислота					
20	6,732	5,357	6,786	7,161	8,536
30	5,536	4,107	3,366	2,945	2,420
40	6,821	6,393	4,196	5,036	6,786
60	5,821	4,875	4,536	3,929	4,036
80	3,786	3,696	4,286	4,550	5,179
Молочная кислота					
20	6,053	5,179	7,679	7,161	6,818
30	7,070	6,902	8,911	9,286	7,357
40	7,571	6,964	6,607	6,732	6,250
60	7,571	6,964	6,607	6,732	6,250
80	6,786	6,071	7,500	6,818	6,818

Увеличение растворимости CaCO₃ в присутствии глютаминовой и молочной кислот можно объяснить также тем, что H⁺- ионы связывают анионы CO₃²⁻ в неионизированные молекулы слабой кислоты:



Здесь анионы CO₃²⁻, отдаваемые в раствор осадком CaCO₃, соединяются с H⁺, образуя молекулы H₂CO₃, ионизирующей в незначительной степени. По мере уменьшения концентрации этих анионов в растворе концентрация Ca²⁺ возрастает вследствие растворения осадка CaCO₃.

Увеличение содержания растворимых солей кальция в присутствии солей минеральных и органических кислот отмечено в работах

Н.М. Подгорновой [3]. Уменьшить это содержание можно варьированием рН и температуры растворов в процессе очистки диффузионного сока.

При рассмотрении вопросов, связанных с седиментационными и фильтрационными свойствами осадков сахарного производства, необходимо учитывать влияние несахаров на структуру и размер частиц осадка.

При большом содержании в свекле и диффузионном соке полисахаридов (декстрана и левана) наблюдаются затруднения при фильтровании соков I и II сатурации. Характерно, что в присутствии высокомолекулярных соединений, в том числе полисахаридов, скорость образования зародышей CaCO₃ значительно превышает скорость их роста, в результате чего карбонат кальция выпадает в виде мелкозернистого осадка, затрудняющего фильтрование. Затруднения при фильтровании соков I и II сатурации увеличиваются с удлинением продолжительности хранения свеклы в размороженном состоянии до ее переработки. Так, если после размораживания свекла хранилась в течение 7 сут, то полученный из нее сок II сатурации содержал кристаллы осадка CaCO₃ размером 1...3 мкм, в то время как нормальный размер частиц CaCO₃ осадка II сатурации составляет 5...7 мкм.

Большое влияние на процессы свеклосахарного производства оказывают белковые и пектиновые вещества. Их присутствие ухудшает фильтрационно-седиментационные свойства осадка. Осадок несахаров (коагулят) имеет рыхлую гелеобразную структуру, обладает значительной сжимаемостью, отделить и промыть его в процессе фильтрования трудно, так как при сжатии резко уменьшается объем пор и возрастает сопротивление фильтрованию.

В известково-карбонатных суспензиях в присутствии различных несахаров определяли скорость отстаивания суспензий, объем осадка, фильтрационный коэффициент, массовую долю солей кальция в растворе (табл. 2, рис. 1).

Установили, что различные группы несахаров по-разному влияют на фильтрационно-седиментационные свойства: глюкоза и хлорид калия улучшают свойства суспензий, молочная и глютаминовая кислоты снижают показатели, причем в большей степени молочная кислота. В ее присутствии в суспензии наблюдается минимальная фильтрационная способность, максимальное содержание солей кальция в растворе, невысокая скорость отстаивания.

Т а б л и ц а 2

Влияние несахаров на фильтрационно-седиментационные свойства суспензий при различных значениях pH среды

Вводимые несахара	pH среды			
	7	8	9	10
Скорость отстаивания S₅, см/мин				
Глюкоза	3,10	2,96	2,70	2,40
Хлорид калия	3,04	3,02	2,94	2,84
Молочная кислота	2,88	2,66	1,94	2,22
Глютаминовая кислота	2,90	2,80	2,46	2,24
Без добавок	2,84	2,68	2,42	2,26
Объем осадка V₂₅, см³				
Глюкоза	3,6	4,0	5,0	5,2
Хлорид калия	3,0	3,7	4,0	4,0
Молочная кислота	4,3	3,9	5,2	5,4
Глютаминовая кислота	3,9	4,4	5,2	5,8
Без добавок	4,4	5,1	5,8	6,0
Фильтрационный коэффициент F_к, с/см²				
Глюкоза	1,5	2,5	3,5	3,5
Хлорид калия	3,0	3,5	4,0	6,5
Молочная кислота	10,0	13,0	14,0	15,1
Глютаминовая кислота	9,4	12,5	14,0	14,5
Без добавок	2,8	4,5	5,0	6,0

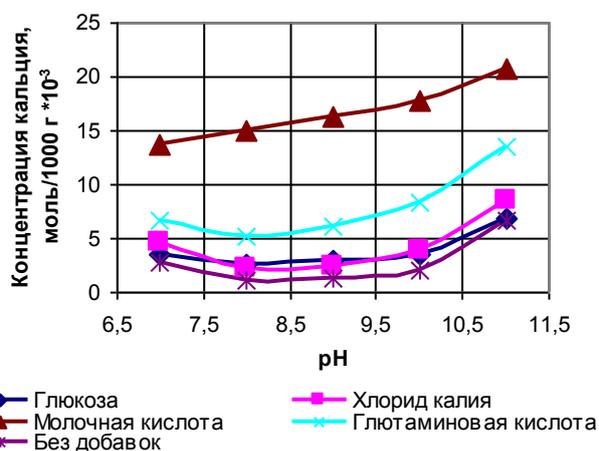


Рис. 1. Влияние несахаров на моляльную концентрацию солей кальция в суспензии

Добавление молочной и глютаминовой кислот повышает растворимость кальция, вязкость и плотность растворов, что затрудняет образование и рост кристаллов карбоната кальция, а это ухудшает процесс отделения

частиц. Частицы образуются более мелкие по сравнению с чистым сахарозным раствором.

Результаты эксперимента показывают, что лучшие фильтрационно-седиментационные показатели наблюдаются при глубокой карбонизации до pH 7-8. При более высоких значениях pH показатели суспензий ухудшаются. Это объясняется тем, что при снижении pH частицы осадка приобретают положительный заряд, обусловленный появлением в растворе гидрокарбоната кальция, что улучшает фильтрационно-седиментационные свойства. Приемы глубокого пересатурирования используются в некоторых схемах очистки диффузионного сока, но не получили широкого применения на практике [4].

К важнейшим технологическим характеристикам суспензий относятся дисперсность и характер распределения частиц по размерам. Определение дисперсности дефекосатурационных осадков – эффективный прием, позволяющий оценить целесообразность предлагаемых способов очистки диффузионного сока или нового технологического оборудования.

Оценку дисперсности суспензий проводили с помощью специальной программы, использующей результаты исследования седиментационных свойств суспензий [5].

Система известь-сахароза (несахар)-вода чувствительна к внешним воздействиям. Ее фракционный состав во многом зависит от температуры среды, с понижением которой доля свободной сахарозы уменьшается, снижается диапазон дисперсности фракций в растворе, и равновесие в целом сдвигается в сторону увеличения концентрации истинно растворенных сахаратов и гидроксида кальция (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
Изменение массовой доли солей кальция при карбонизации насыщенных известкованных растворов

Массовая доля сахарозы, %	Температура, °C	Концентрация Ca ²⁺ , 10 ⁻⁴ г/100 г воды, при pH раствора				
		7	8	9	10	11
0	20	3,30	3,00	2,00	2,05	2,40
15	20	3,30	3,10	2,40	2,90	3,60
15	40	1,80	1,60	1,40	1,90	2,40
15	80	4,14	3,75	3,30	3,55	3,94

Кривые распределения частиц в известково-карбонатных и известково-карбонатно-сахарозных суспензиях в присутствии различ-

ных несахаров в зависимости от pH среды представлены на рис. 2-4.

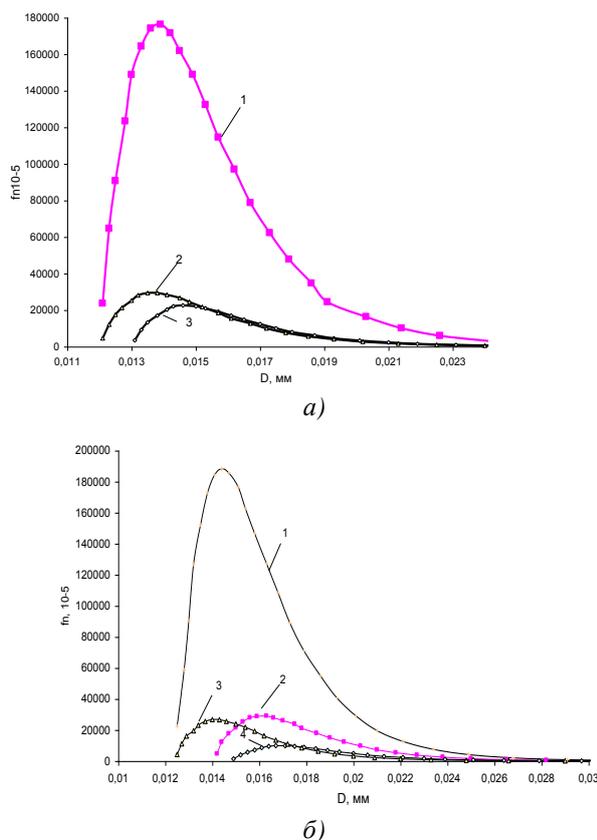


Рис. 2. Числовая функция распределения частиц по размерам в водной суспензии карбоната кальция при добавлении несахаров: 1 – глюкоза; 2 - глютаминовая кислота; 3 - без добавки; 4 – молочная кислота в зависимости от pH среды: а – 7; б – 9

В водных суспензиях высокая дисперсность частиц наблюдается в присутствии глюкозы и глютаминовой кислоты, при этом размер частиц в суспензиях с глюкозой несколько выше (0,015 мм), чем при добавлении глютаминовой кислоты (0,014 мм).

В чистых водных суспензиях и с добавлением молочной кислоты осадок формируется неоднородный, с малым количеством частиц разного размера, что является причиной низких адсорбционных свойств и неудовлетворительного фильтрования. Самые крупные частицы формируются в присутствии молочной, глютаминовой кислот при pH 9, 11, глюкозы – при pH 10; самые мелкие - в чистом водном растворе.

В водно-сахарных суспензиях при всех значениях pH среды вводимые сахара уменьшают диаметр частиц. Высокая дисперсность суспензии наблюдается при добавлении глюкозы. Самый высокодисперсный осадок

формируется при pH 10, менее однородный – при pH 7.

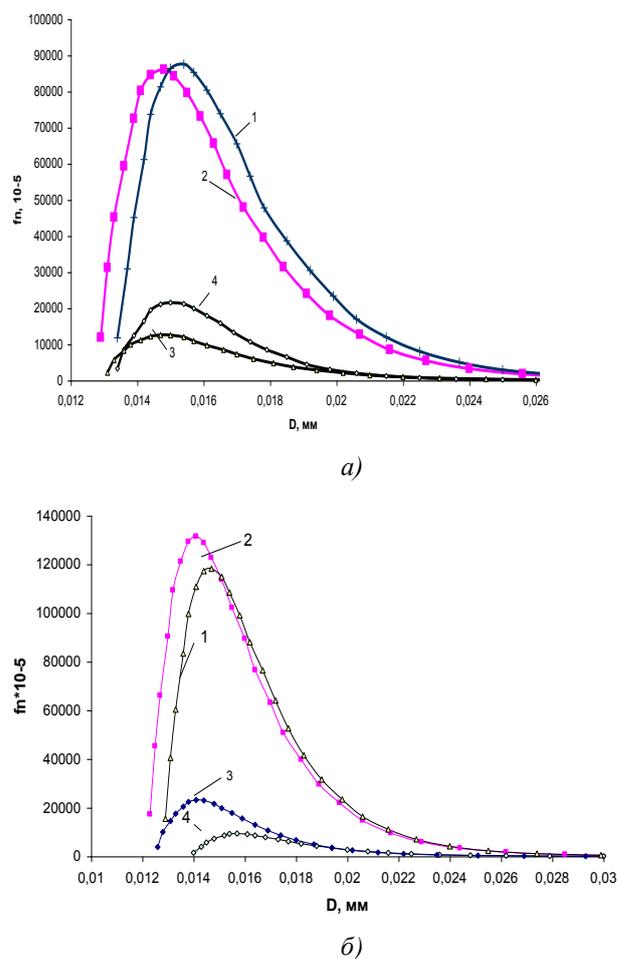


Рис. 3. Числовая функция распределения частиц по размерам в водной суспензии карбоната кальция при добавлении несахаров: 1 – глюкоза; 2 - глютаминовая кислота; 3 - без добавки; 4 – молочная кислота

Это подтверждает высокие фильтрационные и седиментационные показатели соков при пересатурировании: частицы начинают оседать с большей скоростью, осадок получается с более компактной структурой.

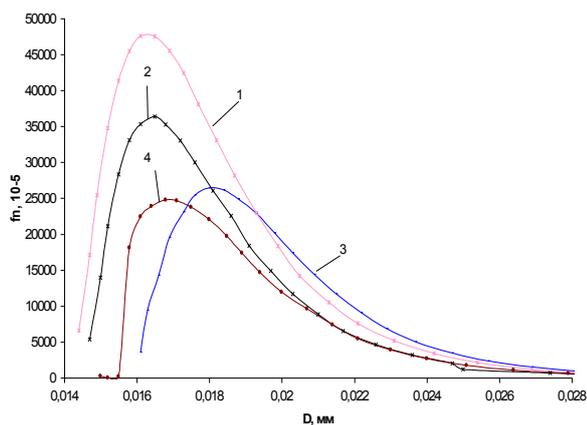
В процессе известково-углекислотной очистки должно удаляться максимальное количество растворимых сахаров (анионов кислот и красящих веществ) адсорбцией их на поверхности частиц осадка карбоната кальция при достаточно высоких седиментационно-фильтрационных показателях и коэффициентах использования диоксида углерода. Идеальный режим проведения карбонизации – постепенное снижение щелочности сока, когда в первых секциях сатуратора в зонах высокой щелочности образуется высокодисперсный осадок карбоната кальция с максимальным адсорбционным эффектом очистки сока и обеспечивается высокий коэффициент использования CO_2 .

В составе диффузионного сока значительную часть составляют несахара, и именно от их содержания зависит количество оксида кальция, расходуемое на его очистку и количество получаемого CaCO_3 , являющегося адсорбентом. Присутствующие несахара повышают дисперсность осадков, при этом более полно используется адсорбционная способность CaCO_3 , что обеспечивает снижение расхода реагентов на очистку и получение осадка с лучшими фильтрационными свойствами [6].

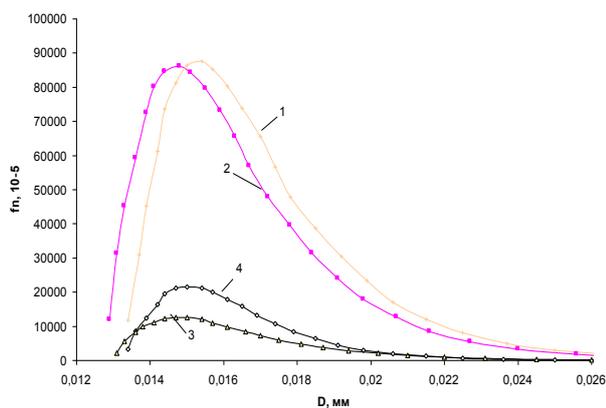
Информация о влиянии комплекса несахаров на суммарную растворимость гидроксида и карбоната кальция, структуру осадков и их фильтрационно-седиментационные свойства может быть использована для уточнения режимов обработки производственных сахарных растворов, экономии материальных и энергетических ресурсов, повышения эффекта очистки соков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голыбин, В. А. Растворимость карбоната кальция [Текст] / В. А. Голыбин, Н. Г. Кульнева, В. А. Федорук // Разработка новых и совершенствование существующих технологий, оборудования и методов контроля сахарного производства: сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. - Воронеж, 2005. - С. 37 - 40.
2. Кульнева, Н.Г. Исследование известково-карбонатной системы сахарного производства [Текст] / Н.Г. Кульнева, А.И. Шматова // Вестник ВГУИТ. – 2012. - № 3. –С. 157-160.
3. Подгорнова, Н. М. О растворимости карбоната кальция в водных растворах электролитов [Текст] / Н. М. Подгорнова // Хранение и перераб. с.-х. - 2000. - № 10. – С. 23-24.
4. Рева, Л. П. Очистка диффузионного сока: пути совершенствования [Текст] / Л. П. Рева, Е. В. Ковдий // Сахар. - 2005. - № 5. - С. 30-36.
5. Голыбин, В. А. Влияние некоторых факторов на формирование суспензий карбоната кальция в сахарном производстве [Текст] / В. А. Голыбин, Н. Г. Кульнева, В. А. Федорук. – М., 2002. – 10 с. - Деп. в ВИНТИ. - № 284-В2002.
6. Кульнева, Н. Г. О рациональном использовании реагентов для очистки диффузионного сока [Текст] / Н. Г. Кульнева // Инновации в технологии сахара как основа снижения ресурсозатрат в производстве: материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Курск: РНИ-ИСП, 2009. – С. 72-78.



a)



b)
в)

