

Профессор Н.Г. Кульнева, инженер А.И. Шматова
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии сахаристых веществ,
тел. (473) 255-07-51

Исследование известково-карбонатной системы сахарного производства

Изучено влияние pH среды и температуры на активность известково-карбонатной суспензии в условиях сахарного производства. Установлена возможность снижения расхода реагентов на процесс очистки производственных сахарных растворов.

Influence of pH and temperature on activity of suspension of lime and carbonate in sugar production is investigated. Possibility of decrease in a consumption of reagents on purification of production sugar solutions is established.

Ключевые слова: гидроксид кальция, карбонат кальция, известково-карбонатно-сахарозные растворы, суммарная растворимость.

Основной задачей, стоящей на современном этапе развития свеклосахарного производства, является разработка ресурсосберегающей технологии известково-углекислотной очистки (ИУО), обеспечивающей высокий эффект удаления несахаров из диффузионного сока при минимальных затратах реагентов на ее реализацию.

Для теоретического обоснования процессов ИУО важное значение имеют физико-химические свойства основных реагентов – гидроксида кальция и карбоната кальция, в частности, их растворимость, определяющая эффективность протекания химических и адсорбционных процессов очистки сахаросодержащих растворов.

Наиболее важное место в очистке диффузионного сока занимает предварительная дефекация, на которой удаляется более половины несахаров за счет химических реакций и адсорбции на поверхности кристаллического карбоната кальция. На преддефекацию можно возвращать сгущенную суспензию или нефилтрованный сок I сатурации, сгущенную суспензию сока II сатурации, активированную различными методами.

Основное удаление несахаров из раствора осуществляется адсорбцией на осадке карбоната кальция, образующемся в процессе карбонизации гидроксида кальция. Совместное присутствие гидроксида и карбоната кальция наблюдается на всех этапах известково-углекислотной очистки диффузионного сока.

Карбонат кальция в кристаллическом виде присутствует уже на начальной стадии очистки, куда он вводится с суспензией сатурированных соков для формирования устойчивой структуры преддефекованного осадка и более полной коагуляции коллоидных веществ [2]. В условиях сахарного производства карбонат кальция подвергается воздействию температуры от 40 °С на преддефекации до 95 °С на II сатурации и pH среды от 7,2 на предварительной дефекации до 12,5 на основной дефекации. Зная влияние pH, температуры и состава среды, других факторов на состояние известково-карбонатно-сахарозной системы можно оптимизировать режимы ИУО диффузионного сока.

Содержание ионов кальция в растворе определяет интенсивность химических реакций осаждения и коагуляции, имеет большое значение при выборе оптимального режима II сатурации, влияет на процессы сгущения и уваривания утфелей. Зная суммарную растворимость гидроксида и карбоната кальция в зависимости от условий процесса и присутствующих несахаров, можно выбрать оптимальные условия для введения или формирования кристаллического карбоната кальция в процессе ИУО.

Изучено влияние различных факторов на суммарную растворимость гидроксида и карбоната кальция, характеризующую полноту протекания химических и физико-химических процессов, а также дисперсность образующихся осадков. Критерием для оценки влияния различных факторов на растворимость приняли массовую долю солей кальция в известко-

во-карбонатных и известково-карбонатно-сахарозных растворах.

Для определения суммарной растворимости гидроксида и карбоната кальция термостатированную ячейку заполняли бидистиллированной водой либо раствором химически чистой сахарозы с различной массовой долей сахарозы, приготовленным на бидистиллированной воде. Значение pH регулировали введением раствора гидроксида кальция. Вводили химически чистый карбонат кальция при массовой долей 0,6 %. Ячейку герметично закрывали и выдерживали суспензию при постоянном перемешивании до достижения состояния насыщения (время выбиралось эмпирически). Надосадочную жидкость фильтровали через обеззоленный фильтр, в фильтрате определяли массовую долю кальция комплексометрическим или фотоколориметрическим методами [1]. Результаты эксперимента по влиянию pH на растворимость приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

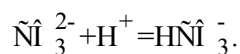
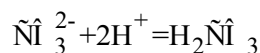
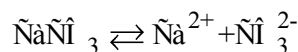
Равновесная концентрация Ca^{2+} в водном растворе

pH раствора	Молярная концентрация, 10^{-3} моль/кг H_2O при температуре, °C					
	20	30	40	50	60	80
8,0	0,286	0,518	0,696	0,696	1,036	0,642
9,0	0,143	0,357	0,564	0,518	0,625	0,572
10,0	0,214	1,000	0,642	1,089	0,642	0,607
11,0	0,357	1,689	1,447	1,661	1,357	0,607

В гетерогенных системах, к которым относят производственные сахарные растворы, протекают два противоположных процесса: растворение и формирование нерастворимых комплексов из гидроксида и карбоната кальция. Величина pH, требуемая для достижения практически полного осаждения какой-либо малорастворимой соли слабой кислоты, зависит от произведения растворимости этой соли. Кроме произведения растворимости, большое значение имеет также константа ионизации слабой кислоты, входящей в состав соли.

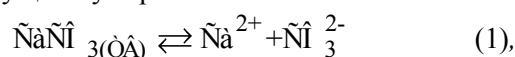
Данные эксперимента подтверждают, что растворимость карбоната кальция в водных растворах минимальна при pH 9. При снижении pH до 8 растворимость повышается, т.к. в растворе увеличивается концентрация ионов H^+ , которые связывают анионы CO_3^{2-} в неионизированные молекулы H_2CO_3 и

анионы HCO_3^- , что вызывает растворение осадка:



Следовательно, концентрация в растворе анионов CO_3^{2-} зависит от концентрации ионов H^+ , убывая с их увеличением, т.е. при понижении pH.

В насыщенном растворе карбоната кальция существует равновесие



характеризующееся величиной произведения растворимости

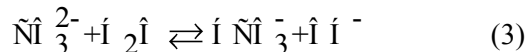
$$\text{IP} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПА}/\gamma^2 \quad (2)$$

где $\text{ПА} = 3,7 \cdot 10^{-9}$ – произведение активности; γ – средний ионный коэффициент активности, рассчитываемый по уравнению Дэвиса:

$$\lg \gamma = -0,509 [Z_+ Z_-] \sqrt{J} / (1 + \sqrt{J}) + 0,1 [Z_+ Z_-] J,$$

где Z_+ , Z_- – заряд ионов; J – ионная сила раствора.

Анионы CO_3^{2-} в нейтральной и кислой средах взаимодействуют с молекулами воды, образуя гидрокарбонат-ионы:



Равновесие реакции (3) характеризуется константой

$$\hat{E}_1 = \frac{[\text{H}\hat{\text{N}}\hat{\text{I}}_3^-][\text{OH}^-]}{[\hat{\text{N}}\hat{\text{I}}_3^{2-}]}, \quad (4)$$

связанной с константой диссоциации H_2CO_3 по второй ступени

$$K_{II} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

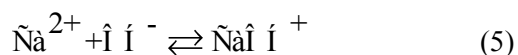
соотношением

$$K_I = K_{II} / K_W,$$

где $K_W = 10^{-14}$ – константа ионизации воды.

Так как $K_{II} = 4,7 \cdot 10^{-11}$, отсюда $K_I = 4,7 \cdot 10^3$. С уменьшением pH равновесие реакции (3) смещается в сторону связывания карбонат-иона, что вызывает увеличение растворимости CaCO_3 .

В щелочной среде ионы Ca^{2+} могут частично связываться с OH^- -ионами по уравнению



Значение константы диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по второй ступени составляет $4 \cdot 10^{-2}$.

$$K_2 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{CaOH}^+] \quad (6)$$

С увеличением концентрации OH^- -ионов равновесие (5) смещается в сторону связывания ионов Ca^{2+} , что приводит к увеличению растворимости CaCO_3 .

Количественную оценку влияния pH на растворимость проводили на модельной системе [2], в которой протекают равновесные процессы (1), (3), (5), характеризуемые константами (2), (4), (6). Поскольку концентрации компонентов системы $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CaOH}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ связаны между собой тремя константами, однозначное решение невозможно. Систему моделировали численно с использованием математического аппарата. Задавали начальные значения $[\text{OH}^-]$, $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{PA}$, $[\text{CaOH}^+] = 0$, $[\text{HCO}_3^-] = 0$. Из уравнений (3), (4), (5), (6) находили равновесные концентрации первого приближения.

Поскольку произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}] \cdot p[\text{CO}_3^{2-}]$ становилось меньше P , до равновесных значений их доводили с помощью уравнений (1)–(2). После этого расчетный цикл повторялся.

Через несколько итерационных шагов в системе достигалось равновесие, концентрации всех ионов стабилизировались. В табл. 2 приведены результаты расчетов равновесных концентраций OH^- , Ca^{2+} , CaOH^+ , а также суммы $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+]$ в зависимости от начального pH.

Т а б л и ц а 2

Зависимость равновесных концентраций Ca^{2+} , CaOH^+ и их суммы от pH водного раствора (расчетные данные)

Начальное pH_{20}	Равновесные pH и концентрации ионов, 10^{-3} моль/дм ³			
	pH_{20}	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{CaOH}^+]$	Σ
8,0	7,97	12,05	0,03	12,08
9,0	9,20	10,24	0,04	10,28
10,0	10,00	7,77	0,20	7,97
11,0	11,00	8,40	2,10	10,50

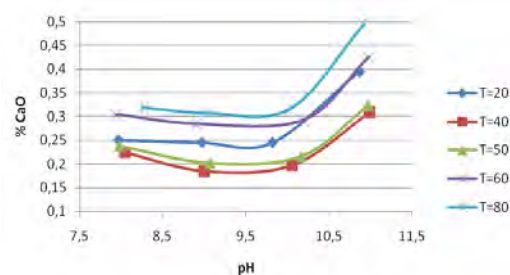
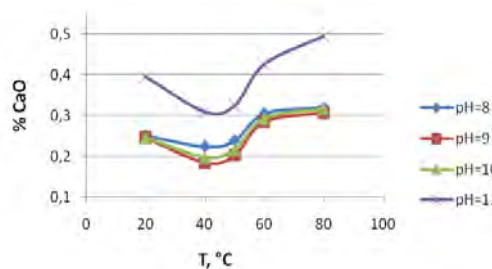
Как видно из табл. 2, суммарное содержание растворимых форм кальция в виде Ca^{2+} и CaOH^+ достигает минимума в интервале pH 9–10, что согласуется с опытными данными, приведенными выше. Некоторое расхождение может быть объяснено влиянием неучтенных побочных реакций.

В водно-сахарных растворах равновесие в системе карбонат кальция – гидроксид кальция отличается от равновесия в воде, что обусловлено образованием сахаратов (рис. 1–2).

После обработки экспериментальных данных получено уравнение для равновесной концентрации ионов Ca^{2+} при совместном присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 в сахарном растворе массовой долей 15 %:

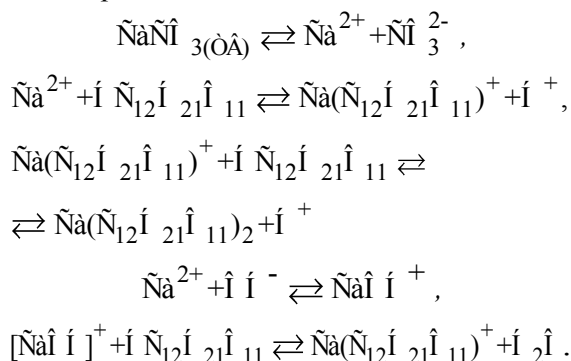
$$C = 0,087 e^{-18,0 \cdot 10^9 \cdot [H^+]} \cdot e^{10700/RT} + 130 e^{9,25 \cdot 10^6 \cdot [H^+]} \cdot e^{-24080/RT}$$

Анализ зависимостей показывает, что процесс растворения в полученном диапазоне параметров состоит из двух накладывающихся друг на друга процессов. Первый процесс усиливается с понижением кислотности, т. е. с повышением pH раствора и, как показывает знак показателя второй экспоненты, экзотермичен. Экзотермический процесс, вероятнее всего, является результатом образования комплексов с участием сахарозы. Напротив, конкурирующий процесс ослабевает с повышением pH и эндотермичен.

Рис. 1. Влияние pH на равновесную концентрацию ионов Ca^{2+} в водно-сахарном раствореРис. 2. Зависимость равновесной концентрации ионов Ca^{2+} в водно-сахарном растворе от температуры

Из экспериментальных данных видно, что в водно-сахарных растворах суммарная растворимость гидроксида и карбоната кальция зависит от pH и температуры. Растворимость кальция в сахарных растворах выше, чем в водных. Сахароза в щелочной среде проявляет себя как многоосновная кислота, по-

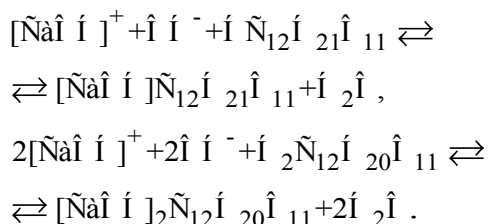
этому повышенная растворимость в сахарном растворе обусловлена образованием соединений сахарозы с кальцием:



В сахарном растворе, содержащем карбонат кальция, сахаразы связывается с ионом кальция в моносахарат или дисахарат кальция с соответствующим повышением концентрации ионов водорода.

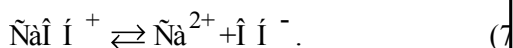
Связывание и снижение в связи с этим концентрации ионов кальция ведет к дополнительному растворению карбоната кальция до достижения равновесия. Растворимость карбоната кальция определяется концентрацией ионов водорода, т.е. pH раствора. В насыщенных известью растворах сохраняется постоянство значений pH даже при варьировании концентрации сахаразы.

По данным Дайшевой Н.М. [4], при растворении извести в сахарном растворе сахаразы связывается с ионом гидроксикальция в моносахарат или дисахарат гидроксокальция с соответствующим снижением концентрации ионов гидроксила, препятствуя тем самым диссоциации гидроксида кальция по второй ступени:



Снижение концентрации ионов гидроксикальция и гидроксила ведет к дополнительному растворению гидроксида кальция.

Для равновесия (5) константа диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по второй ступени при температуре 25 °C составляет $4,0 \cdot 10^{-2}$. Для расчета константы при других температурах запишем уравнение диссоциации CaOH^+ :



Рассчитаем стандартное изменение энергии Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= [(-553,04) + (-157,2)] - [(-718,4)] = \\ &= 8,2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Уравнение изотермы химической реакции: $K_T = \exp(-\Delta G_{298}^0/RT)$.

$$\begin{aligned} \text{При температуре } 298 \text{ К } K_{298} &= \\ &= \exp(-8200/8,314 \cdot 298) = 3,65 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Аналогично рассчитаем значения для других температур:

Температура, °C	K_T	$K_1=1/K_T$
20	$3,45 \cdot 10^{-2}$	29,0
30	$3,86 \cdot 10^{-2}$	25,9
40	$4,28 \cdot 10^{-2}$	23,4
50	$4,72 \cdot 10^{-2}$	21,2
60	$5,17 \cdot 10^{-2}$	19,3
80	$6,12 \cdot 10^{-2}$	16,3

Константа диссоциации для (7) имеет

$$\text{вид: } \hat{E}_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CaOH}^+]},$$

$$\text{отсюда } [\tilde{\text{Na}}^{2+}][\tilde{\text{I}}\tilde{\text{I}}^-] = \hat{E}_1 [\tilde{\text{Na}}\tilde{\text{I}}\tilde{\text{I}}^+].$$

Это отношение в исследуемом диапазоне значений температуры и pH лежит в интервале от $1,63 \cdot 10^{-6}$ (температура 80 °C, pH 7) до $2,90 \cdot 10^{-2}$ (температура 20 °C, pH 11). Таким образом, равновесие (7) практически полностью смещено вправо, и его можно не принимать во внимание при последующем анализе.

Для оценки реакционной способности сахаразы построены диаграммы равновесия различных ионных форм сахаразы в зависимости от pH среды при условии, что константы диссоциации сахаразы как слабой кислоты при температуре 25 °C составляют: по первой ступени $K_1=4,15 \cdot 10^{-13}$, $pK_1=12,38$; по второй ступени $K_1=9,6 \cdot 10^{-14}$, $pK_2=13,02$ (рис. 3).

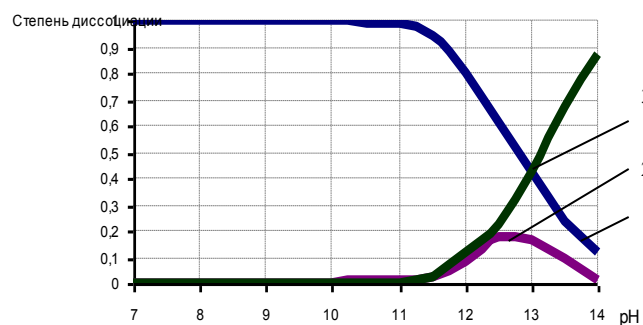


Рис. 3. Ионные формы сахарозы при массовой доле сахарозы в растворе 15 % : 1 - $C_{12}H_{22}O_{11}$ 2 - $C_{12}H_{21}O_{11}^-$ 3 - $C_{12}H_{20}O_{11}^{2-}$

Представленные результаты свидетельствуют, что образование сахаратов возможно только при pH среды 11 и более. При массовой доле сахарозы 15 %, соответствующей концентрации диффузионного сока, в насыщенных известью сахарных растворах образуются преимущественно двухкальциевый сахарат с константой нестойкости $1,79 \cdot 10^{-3}$ и комплекс $[Ca(OH)_2]CaСах_2$ с константой нестойкости $2,4 \cdot 10^{-5}$.

Уравнение для равновесной концентрации ионов Ca^{2+} при совместном присутствии $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ в сахарозном растворе массовой долей 50 %:

$$C=0,005e^{-1,5 \cdot 10^9 \cdot [H^+]} \cdot e^{6160/RT} + 1,72e^{18,3 \cdot 10^6 \cdot [H^+]} \cdot e^{-9440/RT}$$

Анализ зависимости показывает, что молярный тепловой эффект при концентрации сахарозы 15 % значительно ниже, чем при 50 %. Можно полагать, что в концентрированном растворе сахарозы образуется устойчивая форма комплексов кальция с сахарозой с более прочной координационной связью (рис. 4-5).

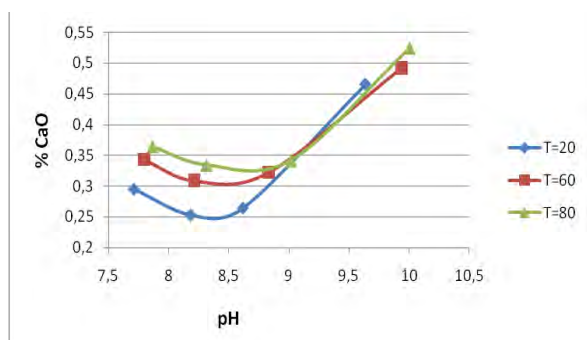


Рис. 4. Влияние pH на равновесную концентрацию иона кальция при массовой доле сахарозы 50 %

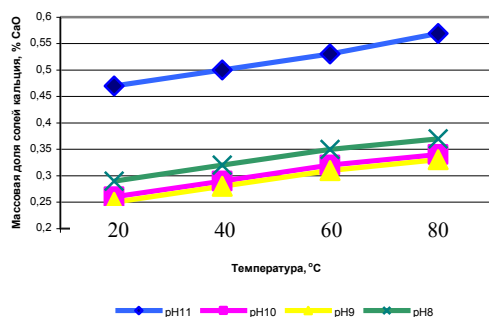


Рис. 5. Зависимость равновесной концентрации иона Ca^{2+} от температуры при массовой доле сахарозы 50 %

Анализ результатов подтверждает, что в рассматриваемых условиях при pH более 10 и массовой доле сахарозы 50 % сахароза проявляет свойства одноосновной кислоты, что способствует образованию преимущественно монокальциевых сахаратов.

Мищуком Р.Ц. [3] доказан состав комплексов сахарозы и кальция, образующихся за счет координационной связи и записывающихся в виде $[Ca_m Cx_m]^{1\pm}$, что подтверждает существование в системе сахароза – известь – вода строгого соответствия между количеством сахарозы и кальция. Образование комплексных соединений приводит к изменению pH известково-сахарного раствора.

В соответствии с исследованиями Даишевой Н.М. ионный состав известково-карбонатно-сахарозных суспензий определяет концентрация ионов гидроксила, т.е. pH, в зависимости от которого концентрация двухзарядного иона кальция может меняться от максимума при низких значениях pH (ниже оптимального для II сатурации) до почти полного исчезновения в насыщенных гидроксидом кальция растворах (pH выше 12,5). Соответственно с повышением pH возрастает доля однозарядного комплексного иона гидроксикальция.

Анализ явлений, происходящих при ИУО производственных растворов, показывает, что из двух видов ионов кальция осаждающим в виде малорастворимых кальциевых соединений является двухзарядный ион. Однозарядный ион гидроксикальция, подобно ионам щелочных металлов, образует лишь растворимые соли.

В соответствии с исследованиями Подгорновой Н.М. [5] в насыщенных известково-карбонатных растворах степень диссоциации комплексного иона $[CaOH^+]$ в зависимости от температуры и pH составляет от 90,7 % при температуре 40 °C до 96,1 % при температуре 80 °C и от 98,6 % при pH 11,2 до 99,4 % при pH 9,8. Таким образом, в рассматриваемой модельной известково-карбонатно-сахарозной системе преобладающим является ион Ca^{2+} .

При проведении ИУО диффузионного сока на преддефекацию вводятся 0,2-0,3 % CaO в виде известкового молока и щелочные возвраты суспензии сока I или II сатурации, содержащие кристаллический карбонат каль-

ция. Из присутствующего карбоната кальция в раствор в зависимости от pH и температуры переходит 0,2-0,5 % СаО, что полностью обеспечивает необходимое содержание ионов кальция для протекания реакций осаждения и коагуляции несахаров.

Добавление гидроксида кальция необходимо лишь для нейтрализации кислот диффузионного сока и создания значения pH среды, при котором эффективно осаждаются отдельные группы несахаров. Это количество составляет от 0,15 до 0,25 % СаО и должно вводиться в диффузионный сок постепенно в процессе прогрессивной предварительной дефекации.

Таким образом, установлена возможность снижения расхода гидроксида кальция на ИУО при введении суспензии карбоната кальция на стадии предварительной дефекации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голыбин, В. А. Растворимость карбоната кальция [Текст] / В. А. Голыбин, Н. Г.

Кульнева, В. А. Федорук // Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. «Разработка новых и совершенствование существующих технологий, оборудования и методов контроля сахарного производства». - Воронеж, 2005. - С. 37 - 40.

2. Крыльский, Д.В. Растворимость карбоната кальция в водных и водно-сахарных растворах [Текст] / Д. В. Крыльский, Н. Г. Кульнева // Сах. пром-сть. - 1997. - № 6. - С. 24-25.

3. Мищук, Р. Ц. Некоторые вопросы химии сахарного производства [Текст] / Р.Ц. Мищук // Сахар. - 2006. - № 9. - С.33-35.

4. О структуре известково-сахарных растворов [Текст] / Н. М. Даишева, Ю. И. Молотилин, З. Н. Хатко, М. И. Даишев // Сах. пром-сть. - 1993. - № 5-6. - С. 19-21.

5. 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.