

УДК 664.1.039

Профессор В.А. Голыбин, доцент В.А. Федорук,
аспирант М.А. Копытова

(Воронеж. ун-т инж. технол.) кафедра технологии сахаристых веществ,
тел. (473) 255-07-51

Совершенствование известково- углекислотной очистки клеровки сахара-сырца

Определены оптимальные условия карбонизации гидроксида кальция вне очищаемой среды для обеспечения нормативного эффекта адсорбционной очистки и создания хорошо фильтруемых суспензий сатурационных осадков клеровок тростникового сахара-сырца.

Optimum conditions were determined carbonization of calcium hydroxide outside of the environment, to ensure a normative effect of adsorption purification and create a well of filtered suspension carbonizations precipitation melt liduor sugar-cane.

Ключевые слова: декстран, клеровка тростникового сахара-сырца, известково-углекислотная очистка.

В поступающем в Россию тростниковом сахаре-сырце не исключается присутствие полисахарида декстрана – продукта жизнедеятельности микроорганизмов группы молочно-кислых бактерий *Leuconostoc mesenteroides*. Даже малые его концентрации вызывают значительные затруднения в процессах переработки сахара-сырца – при фильтровании клеровок, при уваривании утфелей и их центрифугировании [1-3]. Проблемы фильтрования клеровок сахара-сырца, содержащего декстран, объясняются изменением структуры частиц карбоната кальция, образующихся в процессе карбонизации известкованных сахарных растворов [4]. На отечественных сахарных заводах основным реагентом физико-химической очистки нечистых сахарных растворов является гидроксид кальция, поэтому представляют интерес исследования по повышению эффективности его применения для очистки клеровок сырцово-сахарного производства.

Для исследования был использован сахар-сырец высокого качества: величина прямой поляризации – 99,05 %, цветность – 9,8 усл. ед., содержание солей кальция – 0,033 %, редуцирующих веществ – 0,23 %, присутствия крахмала не было обнаружено.

Определение в сахаре-сырце содержания сахарозы методом инверсионной поляризации показало меньшую величину в сравнении с прямой поляризацией, что позволило сделать

заключение о наличии в сахаре-сырце полисахарида декстрана, имеющего высокое значение удельной вращательной способности $+(203-233)$ [5]. С использованием методов осаждения декстрана из водных растворов избытком этилового спирта с последующим кислотным гидролизом осадка и вискозиметрии определено содержание полисахарида в сахаре-сырце, которое составило 0,13 % на 100 СВ.

Пробу сахара-сырца растворяли в дистиллированной воде до СВ 55 % и подвергали в лабораторных условиях известково-углекислотной очистке традиционными методами (табл. 1).

Раздельные дефекация и сатурация (табл. 1) показали низкие эффекты обесцвечивания и скорости фильтрования. Величины скорости фильтрования в 3-4 раза ниже нормативных, причем они выдерживались в течение малого промежутка времени 3-5 мин, после чего фильтрование прекращалось. То есть традиционные методы очистки клеровки сахара-сырца, содержащего декстран, не позволяют получить удовлетворительного фильтрования.

Ранее показано, что при наличии декстрана в производственных растворах ухудшались фильтрационные показатели, а размер частиц карбоната кальция уменьшился до 1-3 вместо 5-7 мкм для сока нормального качества [6]. В работе [4] обнаружено снижение ζ -потенциала карбоната кальция в присутствии декстрана, что подтверждает его влияние на дисперсность частиц осадка.

Влияние способа очистки на показатели клеровки сахара-сырца

Показатели клеровки	Способ очистки клеровки		
	Раздельные дефекация и сатурация с вводом CaO, %		Обработка активным углем
	2,0	4,0	
Эффект обесцвечивания клеровки, %	39,2	70,0	45,4
Скорость фильтрования, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$	0,80	1,20	4,90

Это явление можно объяснить действием водородных связей полисахарида и способностью образовывать ассоциаты как с собственными молекулами, так и с другими компонентами системы. Ранее установлено образование комплексных соединений за счет водородных связей между гидроксильными группами молекул полисахарида и активными центрами молекул белка [7].

Приведенные факты свидетельствуют о существенном влиянии макромолекул декстрана на образование и формирование кристаллической фазы в производственных растворах (процессы карбонизации и кристаллизации сахарозы), что отражается на эффективности фильтрования клеровок и центрифугирования утфелей [8].

Вследствие наличия водородных связей и обусловленного этим взаимодействия молекул полисахарида с частицами гидроксида кальция предлагалось исключить образование комплексных соединений путем проведения одновременной дефекосатурации или осуществления преддефекации только возвратом нефильтрованного сока I сатурации, не содержащего избытка оксида кальция [4].

В лабораторных условиях проведены опыты по очистке клеровки сахара-сырца способом одновременной дефекосатурации при 80 °С, расход CaO 1 % к массе клеровки (1,85 % к массе сырца), продолжительность 9 мин, величина pH_{20} 8,2-8,4, а конечное ее значение 7,8. Фильтрование сатурированной клеровки было неудовлетворительным, скорость выхода первых порций фильтрата составляла около 0,4 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$, затем фильтрование прекратилось. При добавлении к клеровке после дефекосатурации кизельгура (1 % к массе раствора) фильтрование не улучшилось. Увеличение расхода CaO в два раза и аналогичная обработка несколько улучшили фильтрование клеровки, но не в эквивалентном соотношении.

Отсутствие положительного эффекта в приведенном способе обработки клеровки можно объяснить следующим. Известно, что в процессе сатурирования в отдельных зонах

обрабатываемого сока наблюдаются значительные отклонения величин щелочности, например, в аппарате I сатурации от 0,24 до 0,04 % CaO. В лабораторных условиях невозможно обеспечить однородность щелочности во всем объеме клеровки, учитывая ее высокую вязкость (3,8 МПа·с для СВ 55 % при 80 °С). В зонах с высокой щелочностью клеровки образуются ассоциаты – мелкодисперсные продукты взаимодействия макромолекул декстрана и частиц свободного гидроксида кальция.

Для получения положительного эффекта одновременной дефекосатурации при низких значениях pH необходимо обеспечить однородность концентрационных полей щелочности и исключить зоны с высокими ее величинами. Для этого целесообразно включение в схему внешних и внутренних контуров рециркуляции, раздельные способы обработки клеровки сахара-сырца и оттека утфеля I, усовершенствования, направленные на улучшение распределения сатурационного газа и исключения в аппаратах застойные зоны [9].

В ранее выполненных исследованиях и производственных испытаниях при вводе частиц карбоната кальция в нечистые сахарные растворы установлено заметное удаление красящих веществ, что является подтверждением остаточной адсорбционной активности суспензий сатурационных соков [10].

С целью получения дополнительных данных по адсорбционной способности карбоната кальция, полученного вне обрабатываемой рабочей среды, применительно к очистке клеровки сахара-сырца с декстраном нами проведены лабораторные исследования. Частицы карбоната кальция получали путем карбонизации суспензии известкового молока с последующей седиментацией и вводом суспензии в клеровку сахара-сырца с СВ 55 %. Оптическая плотность (D) неочищенной клеровки составляла 0,79 ед. на 100 СВ. Скорость фильтрования определяли на лабораторной установке при избыточном давлении 0,1 МПа и температуре 80 °С.

В первой серии суспензию карбоната кальция получали при 20 °С и рН₂₀ 7,7 в течение 10 мин. Суспензию вводили в нагретую до 80 °С пробу клеровки, перемешивали в течение 5 мин, фильтровали. В фильтрате определяли рН₂₀, СВ, оптическую плотность D (табл. 2).

Добавление суспензии повысило качество клеровки – D снизилась почти в 4 раза, при увеличении расхода СаО от 0,5 до 1,0 % фильтрование улучшилось, при дальнейшем его росте наблюдалось некоторое снижение. Ввод в обрабатываемые растворы кизельгура не повлиял на фильтрационные показатели.

Т а б л и ц а 2

Изменение показателей клеровки при обработке карбонатом кальция

Показатели клеровки	Расход оксида кальция (СаСО ₃) на очистку, % к массе клеровки				
	0,5 (0,893)	0,5* (0,893)	1,0 (1,786)	1,5 (2,679)	2,0 (3,572)
D, ед./100 СВ	0,407	0,412	0,270	0,244	0,214
Эффект обесцвечивания, %	48,5	47,8	65,8	69,1	72,9
рН ₂₀	7,3	7,4	7,4	7,4	7,5
Скорость фильтрования, дм ³ /(м ² ·мин)	28,5	27,0	36,0	35,2	32,0

* - в опыте добавляли кизельгур – 0,5 % к массе клеровки.

Установлено незначительное повышение эффекта обесцвечивания клеровки при увеличении расхода адсорбента от 0,5 до 2,0 %. По выражению $C = D/kl$ определили доли крася-

щих веществ в пробах (100 см³) клеровки (табл. 3). Их масса в неочищенной клеровке 0,123 г.

Т а б л и ц а 3

Влияние расхода карбоната кальция на степень удаления красящих веществ

Показатели	Расход СаСО ₃ , % к массе клеровки			
	0,893	1,786	2,679	3,572
Масса красящих веществ после очистки, г	0,061	0,039	0,035	0,030
Удалено красящих веществ, г	0,062	0,084	0,088	0,093
Удельная адсорбция, г красящих веществ/г СаСО ₃	0,069	0,047	0,033	0,026

При увеличении расхода адсорбента с 0,893 до 3,572 % к массе клеровки удаляется красящих веществ всего в 1,5 раза больше. По приведенным данным рациональным расходом адсорбента для очистки клеровки можно считать 1,786 % СаСО₃ к ее массе, который обеспечивает высокую эффективность удаления красящих веществ и максимальную скорость фильтрования.

Исследовали влияние условий формирования карбоната кальция, в частности присутствие сахарозы в водной суспензии гидроксида кальция. В 1-й серии получали карбонат кальция в режиме пересатурирования до рН₂₀ 7,0 при 20 °С, во 2-й – сатурировали до рН₂₀ 11,2 при 80 °С (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Влияние условий получения карбоната кальция на показатели клеровки

Показатели клеровки	Расход карбоната кальция, % к массе клеровки							
	1 серия					2 серия		
	0,893	1,786	1,786*	2,679	3,572	1,786	2,679	3,572
D, ед./100 СВ	0,423	0,381	0,394	0,386	0,371	0,242	0,226	0,214
Эффект обесцвечивания, %	46,5	51,8	50,1	51,1	53,0	69,6	71,4	72,9
рН ₂₀	7,15	7,10	7,10	7,05	7,00	9,95	10,00	10,10
Относительная вязкость, ед.	1,065	1,068	1,070	1,070	1,072	1,048	1,052	1,050
Скорость фильтрования, дм ³ /(м ² ·мин)	8,3	6,5	6,1	5,7	5,2	21,4	14,6	14,0

* - контакт клеровки и суспензии увеличен с 5 до 15 мин.

Из данных табл. 4 видим отличия в эффекте адсорбции – при пересатурировании он заметно ниже, чем при обработке суспензией с высоким значением pH_{20} (2-я серия). Это объяснимо с позиций механизма адсорбционной очистки. При повышенной величине pH среды достигается большая степень диссоциации карбоксильных групп красящих веществ, что способствует интенсификации ионообменной реакции в адсорбционном процессе. Образование частиц карбоната кальция при наличии избытка Ca^{2+} (pH_{20} 11,0) обеспечивает их положительный заряд, а за счет гетерополярности поверхности адсорбируются и катионы, и анионы. Вследствие увеличения степени удаления несахаров - красящих веществ и агрегатов с участием водородных связей полисахарида, снижается вязкость и улучшается фильтрование. При высоком значении pH_{20} суспензии скорость фильтрования клеровки в среднем в три раза выше в сравнении с обработкой при pH_{20} среды 7,00-7,15, причем, как и

в предыдущей серии, лучший результат получен при малом расходе адсорбента. Длительность перемешивания клеровки с суспензией карбоната кальция в диапазоне 5-15 мин не влияет на эффективность адсорбционной очистки, поэтому в дальнейших опытах время контакта выдерживалось 5 мин.

Результаты в табл. 4 по скорости фильтрования несколько хуже в сравнении с данными табл. 2, где формирование карбоната кальция проходило при отсутствии в среде сахарозы. Наиболее низкие результаты по фильтрованию получены в условиях образования карбоната кальция при 20 °С. То есть увеличение растворимости оксида кальция в присутствии сахарозы, последующее медленное сатурирование приводит к формированию неоднородных частиц суспензии с преобладанием более крупной фракции, о чем свидетельствуют низкие результаты адсорбционной очистки (серия 1, табл. 4), что подтверждают данные по удельной адсорбции красящих веществ (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Влияние расхода адсорбента на эффективность очистки клеровки

Показатели	Расход карбоната кальция, % к массе клеровки						
	1 серия				2 серия		
	0,893	1,786	2,679	3,572	1,786	2,679	3,572
Масса красящих веществ в клеровке после очистки, г	0,068	0,062	0,062	0,060	0,040	0,036	0,033
Удалено красящих веществ, г	0,055	0,061	0,061	0,063	0,083	0,087	0,090
Удельная адсорбция, г красящих веществ/г адсорбента	0,062	0,034	0,023	0,018	0,046	0,032	0,025

Удельная адсорбция во 2-й серии при расходе реагента 1,786 % на 35 % выше в сравнении с результатами 1-й серии. Величина удельной адсорбции, которая в сравнении со степенью обесцвечивания более полно характеризует эффективность удаления несахаров, также значительно выше при малых расходах реагента.

Присутствие сахарозы в суспензиях гидроксида кальция перед их карбонизацией при 20 °С приводит к формированию частиц карбоната кальция с пониженной адсорбционной активностью. Карбонизация при высокой температуре позволяет получать достаточно

высокую эффективность адсорбции; фильтрационные показатели суспензии несколько снижаются в сравнении с ее получением в водной известковой среде.

Таким образом, подтверждены данные о влиянии среды на формирование высоких адсорбционных свойств суспензии карбоната кальция, загрязненного макромолекулами нативного декстрана – сатурирование водно-известковых суспензий до pH 11,0 при 80 °С и быстрый ввод частиц карбоната кальция в очищаемый раствор в рациональной дозировке (в интервале 1,00-1,78 % $CaCO_3$ к массе клеровки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чопик, О. В. Декстран в сырье и продуктах сахарного производства [Текст] // Пищ. пром-сть. Серия 11. Сахарная пром-сть: Обзор информ. Вып. 12. – М.: ЦНИИТЭИпищепром. 1982, – 24 с.
2. Тростниковый сахар-сырец: особенности переработки [Текст] / М. И. Егорова, Л. И. Беляева, Л. С. Чугунова // Сахар. -2002. - № 1. – С. 43-44.
3. О качестве сахара-сырца [Текст] / В. А. Голыбин, В. В. Смольянинов, В. В. Наволокин, А. Ф. Губенко // Сахарная пром-сть. - 1995. -№ 1. – С. 14-16.
4. Влияние полисахаридов на фильтрационную способность соков I и II сатурации [Текст] / Р. Г. Жижина, В. З. Семененко, Н. И. Жаринов [и др]. // Сахарная пром-сть. -1987. -№ 2. – С. 20-22.
5. Бугаенко, И. Ф. Технохимический контроль сахарного производства [Текст]. -М.: Агропромиздат, 1989. – 216 с.
6. Влияние слизистого бактериоза на технологические качества сахарной свеклы и ее переработку [Текст] / Ю. Д. Головняк, В. А. Князев, Л. Г. Белостоцкий [и др]. // Сахарная пром-сть. -1986. -№ 11. – С. 37-42.
7. Преображенская, М. Е. Декстраны и декстраназы [Текст] // Успехи биологической химии. -1975. – Т. 16. – С. 214-235.
8. Козьявкин, А. П. Влияние декстрана на растворимость и рост кристаллов сахарозы [Текст] / А. П. Козьявкин, Л. Р. Каррасана // Пищ. пром-сть: Респ. межвед. науч. техн. сб, 1987. Вып. 33. – С. 52-54.
9. Распределение концентраций щелочи в объеме сока в типовом аппарате I сатурации [Текст] / И. М. Федоткин, Л. П. Рева, В. А. Шестаковский [и др]. // Сахарная пром-сть. - 1972. -№ 9. – С. 29-33.
10. Polak, F. O adsorpcji na weglanie wapniowym [Текст]. -Warszawa, Wydawnictwa naukowo-techniczne, 1969. – 90 s.