Биотехнология, бионанотехнология и технология сахаристых продуктов

УДК 664.1.03

Профессор В.А. Голыбин, аспирант К.В. Голова,
студент К.В. Воскобойник,
(Воронеж. гос. универ. инженер. технол.) кафедра технологии бродильных и сахаристых производств. тел. (473) 255-37-32
E-mail: kristinagolova@yandex.ru
преподаватель О.С. Насонова
(ФГОУ СПО «Жердевский колледж сахарной промышленности») тел. (47535) 5-45-08

Professor V.A. Golybin, postgraduate K.V. Golova,
student K.V. Voskobojnik
(Voronezh state university of engineering technologies) Department of Technology of Fermentation and sugar industries",
Tel.: (473) 255-37-32
E-mail: kristinagolova@yandex.ru
teacher O.S. Nasonova
"Zherdevsky College of sugar industry", tel.: (47535) 5-45-08

Влияние отдельных факторов на эффективность **очистки сока в процессе II сатурации**

The influence of individual factors on the effectiveness **of juice purification in the process of II saturation**

Реферат. Изучено влияние редуцирующих веществ на завершающем этапе известково-углекислотной очистки диффузионного сока. Присутствие значительных количеств редуцирующих веществ в соке I сатурации способствует увеличению цветности и кальциевых солей в очищенном продукте. Является актуальным применение дополнительных способов и методов очистки производственных сахарсодержащих растворов на завершающем этапе известково-углекислотной очистки – II сатурации, что позволит увеличить полноту осаждения органических и минеральных несахаров, повысить качество очищенного сока, увеличить выход белого сахара и улучшить его качество. Исследовано влияние фильтроперлита в качестве затравочного материала для формирования структуры частиц осадка карбоната кальция с большей поверхностью адсорбции. Изучено влияние ввода фосфата для дополнительного повышения эффективности адсорбции в процессе очистки сока. Изучено влияние расхода активированного фильтроперлита на скорость фильтрования сока II сатурации. Установлено, что чем больше в соке содержится несахаров, тем меньшим электрокинетическим потенциалом обладает поверхность осадка. Установлены рациональные расходы реагентов в зависимости от качества перерабатываемого сырья. При очистке сока различного технологического качества необходима корректировка расхода используемых реагентов. Установлено, что для очистки сока удовлетворительного технологического качества расход фильтроперлита составляет 0,015 – 0,033% к массе сока и 15% PO_4^{3-}. При очистке сока, полученного из свеклы низкого качества, необходимо увеличивать расход фильтроперлита до 0,050% и фосфата до 20%. Обязательным является постоянный контроль проведения процесса основной дефекации, максимальное разложение редуцирующих веществ с целью получения термоустойчивого сока.

Summary. The effect of reducing substances in the final stage of lime - carbon dioxide purification of raw juice is studied in the article. The presence of significant amounts of reducing substances in the juice of the I saturation increases chroma and calcium salts in the purified product. It is actual to apply additional techniques and methods of cleaning of production sugar-containing solutions at the final stage of lime -carbon dioxide cleaning - II saturation, that will increase the completeness of precipitation of organic and mineral non-sugars, improve the quality of the purified juice, increase the yield of white sugar and improve its quality. The effect filtroperlit as seed material for forming the structure of particles of calcium carbonate precipitate with a larger surface adsorption is studied. The effect of phosphate input for further improvement of the efficiency of adsorption in the juice purification process was also studied. The effect of flow of activated filtroperlit on II saturation filtration speed was studied. It was found out that the more non-sugars are present in the juice, the smaller electrokinetic potential has the surface sediment. Rational consumption of reagents depending on the quality of the feedstock is calculated. In the process of cleaning the juice of various technological quality, it is necessary to control the reagents flow. It was found out that for cleaning juice of satisfactory technological quality the flow of filtroperlit is 0.015 - 0.033% by weight of juice and 15% PO_4^{3-}. When cleaning the juice obtained from sugar beet of poor quality, it is necessary to increase the filtroperlit flow up to 0.050% and phosphate up to 20 %. It is necessary to control permanently the main liming process, the maximum decomposition of reducing substances to obtain thermally stable juice.

Ключевые слова: фильтроперлит, карбонат кальция, редуцирующие вещества, электрокинетический потенциал.

Keywords: filtroperlit, calcium carbonate, reducing substances, electrokinetic potential.

© Голыбин В.А., Голова К.В., Воскобойник К.В., Насонова О.С., 2014

После адсорбционной очистки на первой стадии карбонизации сока – I сатурации – в соке остается заметное количество солей различных кислот: винной, лимонной, яблочной, а также гликолевой, пирролидонкарбоновой, молочной кислоты, ВМС и красящих веществ. На предварительной дефекации коагулирует 70-90 % белковых веществ. Продукты деструкции белка, образующиеся в условиях высокощелочной среды на основной дефекации, удаляются на стадиях очистки диффузионного сока лишь на 50-60 %. Расщепленный до пептидов белок вступает при очистке в реакцию с продуктами щелочного распада редуцирующих веществ, повышает вязкость и цветность продуктов [3]. Поэтому является актуальным применение дополнительных способов и методов очистки производственных сахарсодержащих растворов на завершающем этапе ИУО – II сатурации, что позволит увеличить полноту осаждения органических и минеральных несахаров, повысить качество очищенного сока, увеличить выход белого сахара и улучшить его качество [5]. Однако существует проблема, связанная с неоднородностью по размерам кристаллов $CaCO_3$, инкрустацией поверхности нагревания осадком $CaCO_3$ и, самое главное, невозможностью получить достаточную площадь поверхности кристаллов для более полной адсорбции веществ коллоидной дисперсности, т.е. дефицитом площади поверхности кристаллических зародышей для адсорбции на их поверхности несахаров.

Ранее нами проведены исследования по использованию в качестве кристаллической «затравки» для формирования однородной структуры микрокристаллов карбоната кальция при карбонизации очищаемого сока предварительно подготовленных частиц суспензии фильтроперлита с положительно заряженной поверхностью [1]. При этом достигнуто улучшение фильтрационных показателей карбонизированного сока и повышение адсорбционной способности частиц карбоната кальция по отношению к несахарам свекловичного сока.

Установлено, что рациональный расход активированного фильтроперлита, вводимого в очищаемый сок, составляет 0,033 ± 0,010 % к массе сока, при этом образующиеся частицы осадка карбоната кальция имеют максимальную площадь адсорбционной поверхности, что способствует более полному удалению несахаров и снижению величины оптической плотности растворов, улучшаются фильтрационно-седиментационные свойства сатурационных соков [2].

Задачей данной работы являлось исследование влияния редуцирующих веществ (РВ) в соке I сатурации на показатели сока II сатурации.

При переработке свеклы низкого качества, в которой в наибольшей степени присутствуют РВ, возникают трудности, связанные не только с цветностью сатурационных соков, но и их фильтрованием. РВ являются важнейшими несахаристыми соединениями углеводного комплекса свеклы, а продукты их щелочно-термической конверсии оказывают значительное влияние на эффективность всех технологических операций выработки сахара-песка от процесса диффузионного извлечения сахарозы до ее кристаллизации и мелассообразования. В связи с этим возникает необходимость более глубокого исследования поведения РВ на основных стадиях технологического процесса, особенно в условиях переработки свеклы пониженного качества.

Присутствие значительных количеств РВ в диффузионном соке способствует увеличению концентрации кальциевых солей в очищенном продукте. Решение задачи их снижения в сатурационном соке позволит уменьшить образование накипи, улучшить условия теплообмена при выпаривании, обеспечить удовлетворительную работу варочно-кристаллизационного отделения.

В процессе проведения эксперимента в фильтрованный производственный сок I сатурации вводили разное количество РВ с целью моделирования различного качества исходного очищаемого сока. При наличии в соке большего количества РВ при их последующем щелочно-термическом разложении образуется больше красящих веществ, органических кислот, которые в свою очередь образуют соли с катионом кальция. Эти две группы несахаров в значительной степени влияют на качество очищенного сока. Установлено, что чем больше в соке содержится несахаров, тем меньшим электрокинетическим потенциалом (ЭКП) обладает поверхность осадка. Чем больше несахаров, несущих отрицательный заряд на своей поверхности, адсорбируется на поверхности осадка карбоната кальция, тем сильнее снижается его собственный положительный потенциал.

Фильтрованный сок I сатурации нагревали до температуры 85 °С, добавляли РВ в количестве 0,03-0,10 % к массе раствора, проводили дефекацию перед II сатурацией в течение 5 минут (расход CaO составлял 0,5 % к массе свеклы). Далее вносили суспензию активированного фильтроперлита в количестве 0,033 % к массе сока, проводили II сатурацию до pH 9,3-9,5, после чего сок охлаждали, фильтровали,

определяли значение оптической плотности и величины ЭКП карбонатных суспензий, содержание солей кальция.

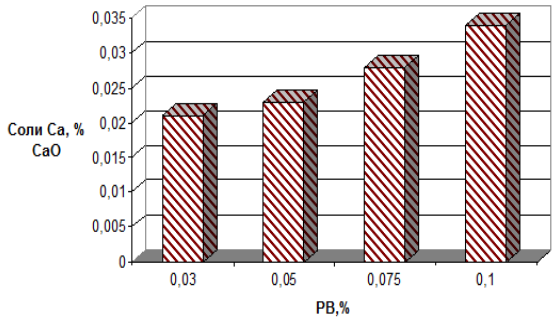

Рисунок 1. Влияние содержания РВ в соке I сатурации на эффективность удаления кальциевых солей в соке II сатурации

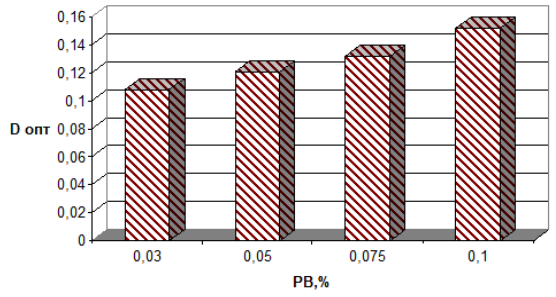

Рисунок 2. Зависимость оптической плотности сока II сатурации от содержания РВ в соке I сатурации

После очистки наблюдается минимальное содержание солей кальция и оптическая плотность в соке II сатурации при минимальном остаточном содержании РВ в соке I сатурации 0,03 % (рисунки 1, 2). С увеличением содержания остатка РВ в соке I сатурации пропорционально возрастает содержание солей кальция и оптическая плотность очищенного сока вследствие образования большего количества красящих веществ. Наблюдается увеличение ЭКП карбонатных суспензий после очистки сока. Вероятно, в процессе ухудшения качества сока количество вводимого «затравочного» материала является недостаточным для формирования необходимой поверхности адсорбции.

Известно, что при добавлении в сок II сатурации тринатрийфосфата происходит более полное удаление несахаров в результате осаждения солей кальция и их адсорбции образующимися осадками $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$. В производственных условиях необходимо обеспечивать режим, при котором эффективно используется адсорбционная способность образующегося карбоната кальция.

Условия эффективной адсорбции создаются при изоионном состоянии поверхности осадка, т.е. в условиях равной адсорбции Н- и ОН-ионов, которая при этом ничтожна мала. Тогда насыщение противоионами фиксированных зарядов поверхности осадков как гетерополярных адсорбентов может быть достигнуто другими ионами и поляризованными молекулами несахаров, содержащихся в соке. При проведении II сатурации при низкой натуральной щелочности в сок добавляют Na_3PO_4, вследствие чего можно ожидать отличия адсорбционно-обменных свойств карбонатно-фосфатного осадка от осадка карбоната кальция [4].

В работе Л.Д. Бобровника и др. показано, что значение изоионной точки карбонатно-фосфатного осадка выше, чем у чистых карбонатного и фосфатного осадков. Объясняется это явление природой осадка, образующегося при соосаждении анионов CO_3^{2-} и PO_4^{3-}. При этом возможно включение PO_4^{3-} в осадок $CaCO_3$ с образованием активных центров адсорбции [4]. Важным является исследование влияние ввода фосфата для дополнительного повышения эффективности адсорбции в процессе очистки сока.

В процессе изучения влияния фосфата исследования проводили следующим образом. Фильтрованный сок I сатурации нагревали до температуры 85 °С, добавляли разное количество РВ, проводили дефекацию перед II сатурацией в течение 5 минут (расход СаО составлял 0,5 % к массе свеклы). Далее вносили суспензию активированного фильтроперлита в количестве 0,033 % к массе сока и фосфат PO_4^{3-} в % к массе осадка (рассчитанный в эквиваленте CO_3^{2-}), проводили II сатурацию до pH 9,3-9,5, далее сок охлаждали, фильтровали, определяли значение оптической плотности, содержание солей Са, величины ЭКП карбонатных суспензий.

Таблица 1

Исследование влияния PO_4^{3-} на качество сока II сатурации

Показатели	Количество РВ, % к массе сока			
	0,030	0,050	0,075	0,100
Ввод 5% PO_4^{3-}				
ЭКП, мВ	5	4	4	3
Оптическая плотность (D)	0,105	0,118	0,128	0,145
Соли Са,% СаО	0,019	0,022	0,026	0,029
Ввод 10% PO_4^{3-}				
ЭКП, мВ	4	4	3	2
Оптическая плотность (D)	0,101	0,114	0,123	0,140
Соли Са,% СаО	0,018	0,021	0,024	0,027

Из результатов экспериментов, представленных в таблице 1, установлено, что введение в процессе очистки 5 % PO_4^{3-} не оказывает влияние на повышение эффективности очистки. Увеличение расхода фосфата до 10 % приводит к снижению содержания солей Са при малом содержании редуцирующих веществ в исходном соке I сатурации (0,03 % РВ). При увеличении содержания РВ в соке наблюдается дефицит осаждающего реагента.

Исследовано влияние точки ввода аниона PO_4^{3-} на эффективность очистки сока (рисунок 3).

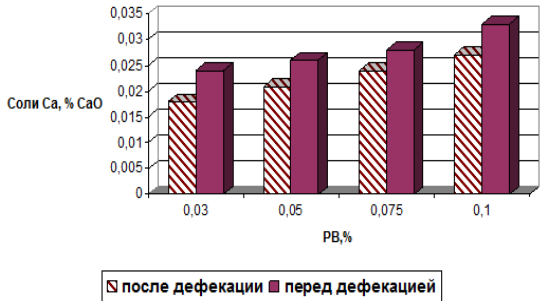

Рисунок 3. Влияние 10% фосфата, введенного перед и после дефекации, на эффективность удаления солей кальция в соке II сатурации

Введение аниона PO_4^{3-} в процессе очистки после дефекации позволяет удалить из очищенного сока большее количество кальциевых солей. Эффект удаления кальциевых солей наблюдается только при малом содержании РВ в соке перед II сатурацией, что еще раз подтверждает недостаточное количество осаждающего реагента. Важным является изучение влияние различных расходов фосфата на полноту удаления продуктов распада РВ.

В первую очередь было исследовано влияние ввода активированного фильтроперлита на эффективность очистки сока от несахаров (таблица 2).

Таблица 2

Показатели очищенного сока в зависимости от расхода фильтроперлита

Показатели	Количество фильтроперлита, % к массе сока			
	0,015	0,033	0,050	Контроль (без фильтроперлита)
ЭКП, мВ	8	7	6	10
Оптическая плотность (D)	0,130	0,127	0,123	0,146
Соли Са, % СаО	0,029	0,028	0,027	0,034
Скорость фильтрования,$см^3/с$	0,51	0,46	0,42	0,36

С увеличением расхода активированного фильтроперлита наблюдается снижение солей кальция и оптической плотности очищаемого сока, следовательно, больше отрицательно заряженных красящих веществ адсорбируется на положительной поверхности частиц карбоната кальция. При ухудшении качества очищаемого сока на эффективность удаления красящих веществ и солей Са оказывают влияние не только РВ, но и другие несахара (пектиновые вещества, фрагменты ВМС, коллоиды, амиды).

Было исследовано влияние активированного фильтроперлита совместно с разным количеством фосфата (таблица 3).

Изучено влияние расхода активированного фильтроперлита на скорость фильтрования сока II сатурации. В процессе исследования использовался сок I сатурации низкого технологического качества: Ч 87,41%, соли Са 0,134% СаО; D 0,305; $Щ_{нат}$ 0,04 % СаО; ЭКП 2 мВ, РВ 0,0975%, белок 0,24%.

Фильтрованный сок I сатурации нагревали до температуры 85 °С, проводили дефекацию перед II сатурацией в течение 5 минут (расход СаО 0,5 % к массе свеклы), вносили суспензию активированного фильтроперлита и проводили II сатурацию до pH 9,3-9,5, после чего сок охлаждали, фильтровали, определяли величины ЭКП карбонатных суспензий и скорость фильтрования сока.

Скорость фильтрования на соке низкого качества улучшается при увеличении ввода активированного фильтроперлита от 0,015 до 0,050 % к массе сока (рисунок 4). Это можно объяснить необходимостью увеличения поверхности адсорбции для агрегатирования несахаров – фрагментов деструкции низкомолекулярных белковых веществ и коллоидов.

Таблица 3

Исследование влияния PO_4^{3-} на эффективность очистки сока II дефекации

Показатели	Количество фильтроперлита, % к массе сока			
	0,015	0,033	0,050	Контроль (без фильтроперлита)
1	2	3	4	5
Ввод 5% PO_4^{3-}				
ЭКП, мВ	5	5	4	9
Оптическая плотность (D)	0,130	0,120	0,114	0,141
Соли Са, % СаО	0,027	0,025	0,025	0,030

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5
Скорость фильтрования, $см^3/с$	0,54	0,45	0,41	0,36
Ввод 10% PO_4^{3-}				
ЭКП, мВ	5	4	4	10
Оптическая плотность (D)	0,130	0,118	0,112	0,142
Соли Са, % СаО	0,023	0,021	0,020	0,030
Ввод 15% PO_4^{3-}				
ЭКП, мВ	4	4	3	10
Оптическая плотность (D)	0,125	0,117	0,110	0,141
Соли Са, % СаО	0,015	0,014	0,014	0,031
Ввод 20% PO_4^{3-}				
ЭКП, мВ	4	4	3	9
Оптическая плотность (D)	0,124	0,115	0,110	0,140
Соли Са, % СаО	0,014	0,014	0,013	0,031

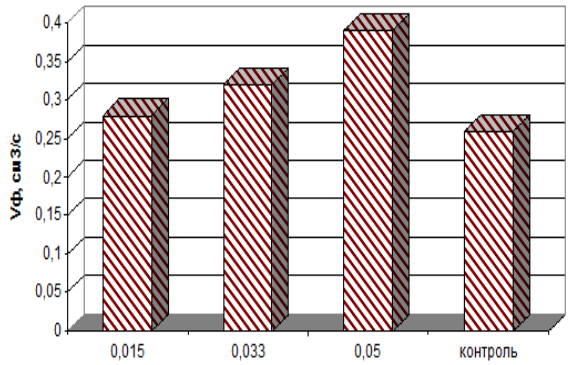

Рисунок 4. Влияние расхода фильтроперлита на скорость фильтрования сока II сатурации

Сравнивая результаты по скорости фильтрования (таблица 2), полученные при очистке сока более высокого качества, наблюдается обратная зависимость. Для очистки сока удовлетворительного качества рациональный расход фильтроперлита 0,015 – 0,033 %, его увеличение расхода приводит к образованию полидисперсного осадка, что в свою очередь ухудшает фильтрование. В процессе очистки сока более низкого качества вероятно это количество фильтроперлита является недостаточным для образования необходимой поверхности адсорбции для более полного удаления несахаров, что подтверждается результатами, представленными на рисунке 4. С увеличением расхода фильтроперлита до 0,050 % наблюдается снижение ЭКП осадка, что подтверждает наиболее полное осаждение несахаров на поверхности осадка. Следовательно, для очистки сока низкого технологического качества необходимо увеличивать расход фильтроперлита в исследованном интервале.

Таблица 4

Показатели очищенного сока в зависимости от расхода PO_4^{3-} (0,050% фильтроперлита)

Показатели	Количество PO_4^{3-}, %			
	5%	10%	20%	Контроль (без фильтро-перлита)
ЭКП, мВ	4	4	3	10
Соли Са, % СаО	0,029	0,025	0,019	0,038
Оптическая плотность (D)	0,145	0,136	0,132	0,170

В результате исследований подтверждается зависимость, установленная ранее. Увеличение расхода добавляемого фосфата приводит к снижению ЭКП осадка, что объясняется ростом адсорбционной активности осадка и более полным удалением отрицательно заряженных несахаров, снижается содержание солей кальция, уменьшается оптическая плотность очищенного сока. Однако наблюдается некоторое ухудшение в процессе фильтрования сока. Это явление объясняется повышенной адсорбционной активностью осадка карбоната кальция. В процессе очистки образуется рыхлая структура осадка, который содержит ВМС и ВКД. Несмотря на некоторое ухудшение фильтрационных показателей сока, они остаются в пределах нормы для промышленных фильтров.

В ходе проведенных исследований установлено, что для очистки сока удовлетворительного технологического качества расход фильтроперлита составляет 0,015-0,033 % к массе сока и 15 % PO_4^{3-}. При очистке сока, полученного из свеклы низкого качества, необходима корректировка расхода используемых реагентов – увеличение фильтроперлита до 0,050 % и фосфата до 20 %. Обязательным является постоянный контроль проведения процесса основной дефекации, максимальное разложение РВ с целью получения термоустойчивого сока.

ЛИТЕРАТУРА

1 Голыбин В.А., Голова К.В., Денисова Е.А. Повышение эффективности адсорбционной очистки в процессе II сатурации // Вестник ВГУИТ. 2013. №4. С. 194 – 196.

2 Голыбин В.А., Голова К.В. Использование фильтроперлита при проведении карбонизации сока в сахарном производстве // Вестник ВГУИТ. 2013. №4. С. 216 – 218.

3 Олянская С.П., Цырульникова В.В. Химические реагенты на завершающей стадии очистки диффузионного сока // Сахар. 2010. № 4. С. 54 – 59.

4 Бобровник Л.Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве. Киев: Высшая школа, 1994. 256 с.

5 Голыбин В.А., Федорук В.А., Зелепукин Ю.И., Ткачева А.А. Эффективность завершающей стадии очистки диффузионного сока // Сахар. 2012. № 9. С. 30-33.

REFERENCES

1 Golybin V.A., Golova K.V., Denisova E.A. Improving the efficiency of adsorption treatment during carbonation II. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2013, no. 4, pp. 194 - 196. (In Russ.).

2 Golybin V.A., Golova K.V. Using filtroperlit during carbonation juice in sugar production. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2013, no. 4, pp. 216 - 218. (In Russ.).

3 Olianskaia S.P., Tsyrul'nikova V.V. Chemicals in the final purification step of the diffusion juice. *Sakhar*. [Sugar], 2010, no. 4, pp. 54 - 59. (In Russ.).

4 Bobrovnik L.D. Fiziko-khimicheskie osnovy ochistki v sakharnom proizvodstve [Physico-chemical basis purification in sugar production]. Kiev, Vysshaia shkola, 1994. 256 p. (In Russ.).

5 Golybin V.A., Fedoruk V.A., Zelepukin Iu.I., Tkachev A.A. The effectiveness of the final stages of juice purification. *Sakhar*. [Sugar], 2012, no. 9, pp. 30-33. (In Russ.).