

Биотехнология, бионанотехнология и технология сахаристых продуктов

УДК 664.1

Профессор В.А. Голыбин, доцент В.А. Федорук,
студент А.Н. Горохов

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра технологии бродильных и сахаристых производств
тел. (473) 255-37-32

профессор Г.К. Подпоринова

(ОАО «Добринский сахарный завод»)

тел. (847462) 2-55-00

E-mail: yzas2006@yandex.ru

Professor V.A. Golybin, associate Professor V.A. Fedoruk,
student A.N. Gorokhov

(Voronezh state university of engineering technology) Department of fermentation technology
and sugar industries

phone (473) 255-37-32

professor G.K. Podporinova

(JSC «Dobrinskii sugar factory»)

phone (847462) 2-55-00

E-mail: yzas2006@yandex.ru

Влияние различных факторов на щелочно-термическое разложение редуцирующих веществ

Influence of various factors on the thermal decomposition of alkaline-reducing substances

Реферат. По современной технологии сахарного производства нормативное разложение редуцирующих веществ, находящийся в очищаемом диффузионном соке, должно быть проведено в процессе основной дефекации с регулируемым температурным режимом в условиях избытка известковой щелочности с последующим удалением появившихся продуктов распада за счет адсорбции карбонатом кальция при обработке сока диоксидом углерода. Экспериментальные данные показывают рост величин скорости термохимического распада сахарозы с повышением температуры, причем в наибольшей степени в опытах с малой долей редуцирующих веществ в растворах. С повышением доли редуцирующих веществ до 0,3 % скорость снижается примерно в два раза, при 80 °С и более обнаружено уменьшение темпа ее прироста. Процессу основной дефекации предшествовала прогрессивная преддефекация, где проходит не только более быстрая эпимеризация, но и разложение менее устойчивой фруктозы в составе редуцирующих веществ с образованием реакционноспособных продуктов, влияющих на щелочность в растворе и состояние поверхности микрочастиц гидроксида кальция. Наличие на этой поверхности ОН-групп и появление в рабочей среде новообразований, имеющих в своих структурах группы (= CO), (= O), (- COH), способствует появлению наведенных водородных связей и частичному уменьшению удельной поверхности массообмена между частицами твердой фазы и компонентами раствора. Карбоксильные группы снижают уровень активной щелочности, который вследствие блокирования ограничен, что уменьшает pH среды и константу распада редуцирующих веществ. При нагревании до 85 °С разложилось около 20 % редуцирующих веществ, а цветность увеличилась на 83,1 %; с учетом нагревания и горячей основной дефекации цветность возросла на 116,9 %. То есть, чем больше редуцирующих веществ остается в растворе после первой ступени основной дефекации, тем сильнее возрастает цветность при последующем нагревании и горячей обработке.

Summary. According to the modern technology of sugar production normative expansion reducing substances in the cleaning diffusion juice, should be held in the main liming controlled temperature with an excess of lime alkalinity, followed by removal of the decay products have appeared due to the adsorption of calcium carbonate in the processing of juice carbon dioxide. Test data show the growth rate of thermochemical quantities of sucrose decay with increasing temperature, with the greatest degree in the experiments with a small share of reducing substances in solutions. With increase in the proportion of reducing substances to 0,3 %, the rate is reduced to about twice, with a 80 °C and found to decrease its rate of growth. Main liming process preceded progressive preliming, not only where the epimerization faster but less stable, and the decomposition of fructose in the composition of the reducing substances to produce reactive products influencing the alkalinity of the solution and the surface state of microparticles of calcium hydroxide. The presence on the surface OH-groups and the appearance of tumors in the working environment, having in their structures group (= CO), (= O), (- COH) contributes to the appearance of induced hydrogen bonds and partial reduction of the specific surface of the mass transfer between the solid particles and the components of the solution. Carboxyl group reduce the level of active alkalinity, which as a result of blocking is limited, which reduces the pH of the environment and the decay constant reducing substances. When heated to about 85 °C decomposed 20% of the reducing substances, and chromaticity increased by 83,1 %, taking into account the heating and hot main liming chromaticity increased by 116,9 %. That is, the more reducing substances remain in solution after the first stage of the main liming, the stronger chroma increases upon subsequent heating and hot workability.

Ключевые слова: сахарная промышленность, редуцирующие вещества, очистка диффузионного сока.

Keywords: sugar industry, reducing agents, cleaning diffusion juice.

© Голыбин В.А., Федорук В.А., Горохов А.Н., 2014

Разложение редуцирующих веществ (РВ) диффузионного сока, должно быть проведено в процессе основной дефекации (ОД) с регулируемым температурным режимом в условиях избытка известковой щелочности с последующим удалением появившихся продуктов распада за счет адсорбции карбонатом кальция при обработке сока диоксидом углерода (сатурация) [1].

Данные таблицы 1 показывают рост величин скорости термохимического распада сахарозы (К) с повышением температуры, причем в наибольшей степени в опытах с малой долей РВ в растворах. С повышением доли РВ до 0,3 % К снижается примерно в два раза; при 80 °С и более обнаружено уменьшение темпа ее прироста.

Т а б л и ц а 1

Влияние различных факторов на скорость термохимического разложения редуцирующих веществ

Температура, °С	Скорость распада РВ ($K \cdot 10^2$, мин ⁻¹) при расходе СаО, %				
	0,5			1,0	
	0,1 % РВ	0,3 % РВ	0,5 % РВ	0,3 % РВ	0,5 % РВ
50	13,4	5,3	4,5	8,9	7,7
60	19,7	8,7	7,5	14,8	11,8
70	25,3	12,4	11,2	20,0	18,2
80	37,6	19,5	15,7	26,8	24,0
90	49,8	23,0	18,5	32,8	29,4

Аналогичный характер влияния РВ на величину К установлен при увеличении их доли до 0,5 % (таблица 1). Расход гидроксида кальция составлял 0,5 %, т.е. полученные результаты являются следствием изменяющихся масс РВ в исходных растворах. Кроме того, процессу ОД предшествовала прогрессивная преддефекация, где проходит не только более быстрая эпимеризация, но и разложение менее устойчивой фруктозы в составе РВ с образованием реакционноспособных продуктов, влияющих на щелочность в растворе и состояние поверхности микрочастиц гидроксида кальция. Наличие на этой поверхности ОН-групп и появление в рабочей среде новообразований, имеющих в своих структурах группы (= СО), (= О), (- СОН), способствует появлению наведенных водородных связей и частичному уменьшению удельной поверхности массообмена между частицами твердой фазы и компонентами раствора. Карбоксильные группы снижают уровень активной щелочности, который вследствие блокирования ограничен, что уменьшает рН среды и константу распада РВ.

Для проверки предложенного механизма автоингибирования проведены опыты по разложению РВ (0,1 %) с минимальным расходом реагента, обеспечивающим начальную щелочность 0,1 % СаО и рН₂₀ 12,25. Установлено, что при температуре 50 °С в процессе распада величина рН₂₀ не изменилась, однако щелочность снизилась за 60 мин до 0,06 % СаО. При 70 °С РВ за 60 мин разрушились практически полностью, величина рН₂₀ снизилась до 11,50, щелочность – до 0,035 %. При 90 °С РВ полностью разложились за 25 мин, величина рН₂₀ снизилась до 8,1, щелочность - до 0,012 % СаО. Причем, уже за первые 10 мин разрушилось более 80 % РВ, а величина рН составила 8,8.

Появившиеся в растворе карбоксильные группы быстро снизили активную щелочность почти до нейтральной величины по фенолфталеину. При разрушении оставшихся 14 % РВ обнаружено более заметное снижение щелочности с 0,023 до 0,012 % СаО.

Разложение РВ при пониженной температуре (до 70 °С), как и в ранее проведенном исследовании [1], позволяет получать растворы с меньшей цветностью. При 90 °С за 10 мин разложилось 86 % РВ, при дальнейшем протекании процесса с минимальным снижением их остатка интенсивно увеличивалась цветность. После полного разложения РВ цветность раствора возросла еще на 50 %, что свидетельствует о протекании вторичных процессов [2]. В исследовании А.Р. Сапронова получено увеличение цветности в 1,5 раза при длительном нагревании (25 ч) смеси глюкозы и фруктозы при рН 8 на кипящей водяной бане. В условиях наших опытов такой же рост цветности получен всего за 30 мин при 90 °С и начальной величине рН₂₀ 12,25. Т.е., увеличение активной щелочности в 40 раз явилось главным фактором, повлиявшим на резкое ускорение термохимической конверсии РВ и формирование красящих веществ с относительно постоянным химическим составом. При этом образуются продукты конверсии РВ с молекулярной массой более 5 тыс., что свидетельствует об интенсивном протекании реакции полимеризации молекул красящих веществ уже в ходе горячей ОД [2].

Снижение рН среды внесло существенный вклад в кинетику распада РВ – усредненная скорость распада снизилась до $19,3 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ или более чем в два раза в сравнении с расходом щелочи 0,5 % СаО. Отрицательно сказалось на стабильности рН и ак-

тивной щелочности раствора отсутствие в нем нерастворившихся частиц гидроксида кальция - поставщиков ионов OH^- . Результаты опытов с 0,1 % РВ и 0,5 % СаО при 50,70 и 90 °С подтвердили определяющее влияние частиц гидроксида кальция. Скорость распада РВ (90 °С) возросла до $49,8 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Цветность после разложения моносахаров увеличилась лишь на 10 %, а конечная ее величина снизилась в сравнении с расходом 0,1 % СаО в два раза (0,066 и 0,135 ед.).

Присутствие в растворах частиц нерастворившегося гидроксида кальция особенно заметно влияет на стабилизацию величин рН при повышенных температурах. При расходе 0,1 % СаО pH_{20} 12,25; pH_{90} – 11,00; при вводе 0,5 % СаО соответственно 12,60 и 12,10. Т.е., разница pH_{90} составляла 1,10, что существенно сказалось на постоянстве величины скорости распада РВ и снижении цветности растворов.

Вполне закономерным явилось постоянство величин pH_t реакционных сред после завершения разложения РВ при вводе 0,5 % СаО – отклонения в пределах погрешности рН-метра. Однако снижение титруемой щелочности фильтратов было нами обнаружено - при 50 °С – 0,004 % СаО (1,45 % отн.); при 70 °С – 0,032 % СаО (13,9 % отн.); при 90 °С – 0,050 % СаО (28,9 % отн.). Это говорит об определенном «запаздывании» перехода в раствор Ca^{2+} и OH^- с поверхности частиц гидроксида кальция, что и повлияло на заметное снижение щелочности растворов – при 90 °С почти на 30 %.

Таким образом, присутствие в реакционных средах нерастворившихся частиц гидроксида кальция влияет не только на цветность, но и на стабильность уровня активной щелочности растворов, кинетику распада РВ и состав образующихся продуктов. Полученные результаты позволяют обоснованно устанавливать пропорции распределения гидрок-

сида кальция по отдельным операциям очистки и режимы проведения дефекации перед II сатурацией. Например, при соотношении РВ:СаО, равном 1:1, в жестких условиях оптимальной преддефекации и горячей ОД возможны существенные изменения щелочности растворов, pH_{20} и цветности. Указанная величина соотношения имеет место в реальных условиях в случае осуществления «мягких» режимов обработки на первой дефеко-сатурации при сохранении РВ до завершающей стадии очистки сока – до II сатурации.

При увеличении расхода СаО в 5 раз (РВ : СаО = 1 : 5) и высокой температуре ОД щелочность снижается на 28,9 % при стабильных величинах рН среды. Соотношение 1 : 5 является обычным при переработке свеклы среднего и ухудшенного качества - доли РВ в исходном диффузионном соке более 0,25-0,40 %.

Ввод 1,0 % СаО позволяет обеспечить стабильность щелочности, в отличие от разложения РВ при малом вводе гидроксида кальция, даже в присутствии повышенных долей РВ (до 0,5 %). В производственных условиях не следует увеличивать объемы возврата сока I сатурации на преддефекацию – это снижает щелочность сока ОД и увеличивает присутствие в реакционной среде функциональных групп с двойными связями, частично изолирующих группы OH^- от участия в реакциях распада РВ [3].

Особенно заметны эти отрицательные последствия при высокой температуре ОД, когда восстановление баланса щелочности отстает от поступления в реакционную среду кислых продуктов распада РВ. Разложение 0,1 % РВ при 90 °С вызывало появление в растворе более 3,1 мг-экв кислот - продуктов их распада.

Исследовано влияние температуры, длительности теплой ОД, продолжительности нагревания рабочих растворов (таблица 2). Установлено более полное разложение РВ и значительное снижение оптической плотности (Д) в сравнении с горячей ОД (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Влияние параметров ОД на разложение РВ и оптическую плотность соков

Время, мин	Варианты комбинированной ОД (0,3 % РВ, 0,5 % СаО)					
	Холодная (40 °С) ОД 5 мин, нагревание до 80 °С 9 мин		Теплая ОД (50 °С) 10 мин, нагревание до 80 °С			
	остаток РВ, %	Д, ед./ 100 СВ	3 мин		9 мин	
остаток РВ, %			Д, ед./ 100 СВ	остаток РВ, %	Д, ед./ 100 СВ	
1	2	3	4	5	6	7
Холодные ПД и ОД Холодные ПД и ОД (5 + 10 мин)						
5+5	89,6	0,09	73,8	0,26	74,7	0,25
Нагревание раствора после ОД						
1	-	-	65,2	0,61	68,1	0,33
2	77,2	0,17	56,3	1,31	60,6	0,48
3	69,1	0,32	40,0	2,07	52,0	0,79
4	60,3	0,44	-	-	43,8	1,12
6	40,0	1,29	-	-	29,9	1,91
9	18,8	2,70	-	-	12,0	2,87

1	2	3	4	5	6	7
Горячая ОД						
2	11,0	3,38	12,2	3,19	7,2	3,31
4	7,4	3,71	7,5	3,78	6,0	3,59
6	5,9	3,83	6,0	4,06	5,2	3,73
8	4,5	3,91	5,0	4,26	4,5	3,78
10	3,8	3,98	4,1	4,39	3,9	3,83

Высокая степень разложения РВ в условиях холодно-горячей дефекации объясняется повышенной растворимостью гидроксида кальция в сахарных (10 %) растворах с понижением температуры - при 90 °С 0,110 %; при 50 °С 0,528 %. При последующем нагревании вследствие снижения растворимости образуются лабильные системы с достижением состояния временного пересыщения гидроксида кальция, что способствует увеличению активной щелочности и скорости разложения моносахаров. Повышение рН смеси позволяет при этом получать менее окрашенные продукты распада. Ранее показано, что при рОН около 1,0 оптическая плотность раствора была бы равна нулю, если экспериментально удалось бы достичь такой активности ионов гидроксида.

При быстром нагревании рабочего раствора за 3 мин в благоприятных условиях (высокая щелочность) разлагается 33,8 % РВ, удельная оптическая плотность 3,88 ед./г РВ; при медленном нагревании в состоянии пересыщения гидроксида кальция разлагается 62,7 % РВ, удельная оптическая плотность 2,68 ед./г РВ, что намного ниже величин, полученных при горячей ОД (таблица 2) и соизмеримых со значениями при 70 °С. Разложение РВ при медленном нагревании рабочих растворов положительно сказывается на снижении темпа повышения оптической плотности при последующей горячей ОД - на 0,52 ед. и на 1,20 ед. при быстром (3 мин) нагревании.

Скорость распада РВ при быстром нагревании $18,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, при медленном - $15,8 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Для сравнения К распада РВ около $19 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ получена для аналогичного соотношения РВ:СаО, но при 80 °С. Следовательно, в процессе нагревания, наряду с повышением температуры, ускорителем реакции является пролонгированный фактор повышенной щелочности в пересыщенном гидроксидом кальция растворе - после нагревания до 80 °С скорость К (отсчет времени 3 мин) превышает K_{80} примерно на 30 %. Это объясняет большую полноту распада РВ после комбинированной ОД (остаток РВ 3,9 %) в сравнении с жесткими условиями: 90 °С, 20 мин - остаток РВ 5,6 %; после ОД при 80 °С остаток РВ 8,2 %.

О целесообразности длительной первой ступени (холодной или теплой) ОД существуют различные мнения [2]. В частности указывается, что ее продолжительность должна составлять 4-6 мин и ее цель - только растворение гидроксида кальция в очищенном соке.

Для оценки влияния теплой ступени ОД исследовали варианты при 50 и 60 °С продолжительностью до 30 мин с последующим нагреванием до 85 °С в течение 9 мин. После теплой ОД (50 °С) достигается меньшая цветность в сравнении с режимом при 60 °С. Конечная степень распада РВ составила 94,8 %. Величина оптической плотности после 30 минут теплой ОД и нагревании до 85 °С составила 4,7 ед.; после горячей (90 °С) - 16,5 ед. при степени распада РВ 94,2 %. Значительная разница по оптической плотности обусловлена в первом случае разложением более 90 % РВ в благоприятных условиях при пониженной температуре и высокой щелочности.

Таким образом, увеличение продолжительности теплой ОД с 10 до 20-30 мин позволяет разложить большую часть РВ с минимальным образованием красящих веществ, а медленное нагревание рабочих растворов до 80-85 °С обеспечивает достаточную конечную глубину конверсии моносахаров. Исследованные варианты ОД явились основой для разработки способа очистки с исключением горячей ступени перед I сатурацией [2].

В производственных условиях сок после теплой ОД быстро нагревается до 85-88 °С и поступает на горячую ОД. После 5-минутной теплой ОД и быстрого (3 мин) нагревания в условиях горячей ОД будет разлагаться 40 % РВ, цветность увеличивается с 2,79 до 8,27 ед., или в 2,96 раза. Если будет осуществляться 10-минутная теплая ОД с медленным нагреванием (9 мин), то в жестких условиях будет подвергаться распаду лишь 12 % РВ, а оптическая плотность возрастет с 2,87 до 3,83, или в 1,33 раза.

Нами исследовано влияние нагревания и последующей горячей 10-минутной ОД на цветность сока. Диффузионный сок (Ч 86,2 %, РВ 0,135 %) обрабатывали 1,0 % СаО при 60 °С в течение 20 мин, затем нагревали 3 мин до 85 °С и выдерживали 10 мин (таблица 3). В пробах сока определяли цветность и массовые доли РВ.

Изменение показателей сока при проведении комбинированной дефекации

Время, мин	Температура, °С	Оптическая плотность, усл.ед	Оптическая плотность, %	Остаток РВ, %
20	60	8,3	100	28,1
21	69	10,3	124,1	20,6
22	78	12,4	149,4	13,9
23	85	15,2	183,1	9,5
25	85	16,3	196,4	7,4
30	85	17,1	206,0	5,2
33	85	18,0	216,9	4,1

Из таблицы 3 видно, что при нагревании до 85 °С разложилось около 20 % РВ, а цветность увеличилась на 83,1 %; с учетом нагревания и горячей ОД цветность возросла на 116,9 %. То есть, подтверждается наш

вывод: чем больше РВ остается в растворе после первой ступени ОД, тем сильнее возрастает цветность при последующем его нагревании и горячей обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1 Голыбин В.А., Федорук В.А. Лавренова М.А., Волошина М.П. Щелочно-термическое разложение редуцирующих веществ диффузионного сока // Вестник ВГУИТ. 2013. № 4. С. 205-209.

2 Голыбин В.А. Совершенствование физико-химической очистки сахарных растворов: монография. Воронеж: ВГТА, 1999. 128 с.

3 Голыбин В.А., Федорук В.А., Лавренова М.А. Факторы эффективности операций первого этапа известково-углекислотной очистки диффузионного сока // Вестник ВГУИТ. 2013. № 2. С. 182-186.

REFERENCES

1 Golybin V.A., Fedoruk V.A., Lavrenova M.A., Voloshina M.P. Thermal decomposition of alkaline-reducing substances raw juice. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2013, no. 4, pp. 205-209. (In Russ.).

2 Golybin V.A. Sovershenstvovanie fiziko-khimicheskoi ochistki sakharnykh rastvorov [Improvement of physico-chemical treatment of sugar solutions]. Voronezh, VGTA, 1999. 128 p. (In Russ.).

3 Golybin V.A., Fedoruk V.A., Lavrenova M.A. Factors efficiency of operations of the first phase of lime-carbon dioxide purification raw juice. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2013, no 2, pp. 182-186. (In Russ.).