

THE IMPROVEMENT OF PURIFICATION OF THICK SEMI-PRODUCTS OF SUGAR PRODUCTION WITH THE USE OF DOMESTIC CELLULOSE

E. Molodnitskaya, L. Klimenko

National University of Food Technologies

N. Shtangeeva

Ukrainian Scientific Research Institute of Sugar Industry

Key words:

Purification
Adsorption
Refining
Thick semi-products
Bleaching
Active carbon
Adsorbents
Cellulose
Turbidity

Article history:

Received 1.12.2012
Received in revised form
10.12.2012
Accepted 18.12.2012

Corresponding author:

E. Molodnitskaya
E-mail:
molodn@ukr.net

ABSTRACT

The article deals with the problem of syrup additional purification and the refining of sugar beet production. The results of the comparative studies of syrup purification effectiveness after III evaporating station corp and the refining of yellow sugar with the use of cellulose of various brands are presented. The efficiency of the developed combined method of syrup purification and the refining of sugar beet production with the use of polyelectrolyte polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PGMGH) and sorption-active cellulose of Armotzel brand of home production which affords to increase the effect of bleaching to 44 % syrup purity by 0.9 – 1.8 un., the effect of reducing syrup turbidity and refining to 93 – 96 % is shown.

УДОСКОНАЛЕННЯ ОЧИЩЕННЯ ГУСТИХ НАПІВПРОДУКТІВ ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА З ЗАСТОСУВАННЯМ ВІТЧИЗНЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

О.М. Молодницька, Л.С. Клименко

Національний університет харчових технологій

Н.І. Штангесва

Український науково-дослідний інститут цукрової промисловості

В статті розглянуто проблему додаткового очищення сиропу та клеровки буряко-цукрового виробництва. Наведені результати порівняльних досліджень ефективності очищення сиропу після III корпусу випарної станції та клеровки жовтого цукру целюлозою різних марок. Показано ефективність розробленого комбінованого способу очищення сиропу і клеровки бурякоцукрового виробництва з використанням катіонного поліелектроліту полігексаметиленгуанідину гідрохлориду (ПГМГХ) та сорбційно-активної целюлози марки Армоцель вітчизняного виробництва, який дозволяє підвищити ефект знебарвлення до 44 %, чистоту сиропу на 0,9 – 1,8 од., ефект зниження каламутності сиропу та клеровки до 93 – 96 %.

Ключові слова: адсорбція, забарвлені речовини, знебарвлення, очищення, сироп, клеровка, активне вугілля, адсорбенти, целюлоза, кольоровість, каламутність.

Членство України у Світовій організації торгівлі відкрило можливість експорту вітчизняного цукру в інші країни. Цукор для реалізації за кордоном повинен мати показники якості, що відповідають високим вимогам країн Європейської спільноти. Поряд з цим все більше вітчизняних споживачів цукру (виробники напоїв, продуктів для дитячого харчування, тощо) надають перевагу білому цукру I і II категорій відповідно до ДСТУ 4623:2006 «Цукор білий. Технічні умови», а також підвищують вимоги до критеріїв якості білого цукру, що не входять до чинного державного стандарту, а саме: каламутність, тест на флок-потенціал, піноутворююча здатність, вміст нерозчинних речовин, блиск кристалів та ін.

Цукор, який не відповідає всім вимогам, належить до нижчих категорій, що пов'язано з нижчою ціною та погіршенням можливостей його збуту на вітчизняному та світовому ринках.

Цукровим заводам України часто доводиться переробляти сировину низької якості, що призводить до значного погіршення якості сиропу. Сироп з такої сировини містить підвищену кількість нецукрів, має низьку термостійкість, підвищену кольоровість, вміст солей кальцію. Для одержання цукру стандартної якості, наприклад III категорії (кольоровість до 104 ICUMSA) рекомендується забезпечувати кольоровість сиропу з клеровкою на рівні 400 – 600 ICUMSA, каламутність до 200 ICUMSA. Нерідко кольоровість сиропу з клеровкою є значно вищою — $5 \dots 6 \cdot 10^3$ ICUMSA, а його каламутність — вище 500 ICUMSA. Підвищена кольоровість сиропу не лише призводить до одержання некондиційного цукру, але і суттєво зменшує швидкість кристалізації сахарози, що практично проявляється у збільшенні тривалості уварювання утфелів, і в ще більшому погіршенні якості білого цукру. За даними С.Загородського [6] саме барвні речовини відносяться до тієї групи нецукрів, що значно гальмують процес кристалізації.

У зв'язку з цим проблема підвищення якості сиропу як визначального чинника, що впливає на якість білого цукру, залишається надзвичайно актуальною.

Відомо багато способів додаткового очищення сиропу та клеровки бурякоцукрового виробництва [1, 7, 8, 12 – 14]. Для очищення сиропів можна застосовувати адсорбційне видалення барвних речовин за допомогою полярних сорбентів (аніонообмінні смоли); природних сорбентів (наприклад, палигорскіту) та активного вугілля типу Norit, Carboraffin, марок ОУА та УАМ, які дають ефект знебарвлення сиропів 20 – 29 % [1, 2, 9].

Відомим способом очищення густих напівпродуктів цукрового виробництва є дефекосатурація, яка забезпечує зниження кольоровості сиропу і підвищення його чистоти за рахунок адсорбції нецукрів осадом карбонату кальцію і частково за рахунок їх осадження [14]. Недоліком цього способу є значне пінення цукрових розчинів, що ускладнює його практичне використання.

Нами розроблено спосіб очищення густих напівпродуктів цукрового виробництва з використанням нетоксичного реагенту — полігексаметилenguанідину гідрохлориду (ПГМГХ) в поєднанні з новою маркою активного вугілля СКН-3, розробленого в інституті сорбції і проблем ендоекології НАН України [7, 11, 12]. Ефект знебарвлення сиропу за цим способом склав 23 – 33 %, чистота сиропу підвищилася на 0,9 – 1,8 од.

Подальші дослідження були спрямовані на підвищення ефекту знебарвлення сиропу та покращення його фільтраційної здатності. З цією метою нами замість активного вугілля був використаний адсорбент змішаного типу, що містить на своїй поверхні значну кількість функціональних груп (гідроксильних, карбоксильних та карбонільних) — целюлоза [8, 9, 11, 13].

Целюлоза (клітковина) — це полісахарид, який характеризується високим ступенем полімеризації, з нього побудовані стінки клітин рослинних тканин. Хімічна стійкість целюлози висока. Ця сполука не розчиняється у воді навіть при кип'ятінні.

Целюлоза є екологічно безпечним продуктом, виготовляється з відновлювальних ресурсів і використовується для фільтрування продуктів, харчової, хіміко-фармацевтичної промисловостей та інших галузях.

Дослідження показали [3, 5, 9] сорбційну ефективність целюлози по відношенню до молекулярно-розчинних домішок — завислих та барвних речовин. Целюлоза при обробленні сиропу видаляє з нього як полярні так і неполярні домішки, які найбільше вклинюються в

кристалічну ґратку сахарози під час її кристалізації [5, 9]. Характерною для целюлози є висока спорідненість до меланоїдинів, що забезпечує підвищення ефекту видалення цієї групи барвних речовин [4, 5]. Волокна целюлози набувають у воді, утворюючи високопористий осад з розгалуженою структурою, що збільшує площу активної адсорбції, і загалом адсорбційну активність целюлози порівняно з активним вугіллям.

До переваг целюлози, порівняно з активним вугіллям, відноситься також високий ступінь її дренажності, що значно покращує фільтрування сиропу й не потребує додаткових фільтрувальних порошків.

В результаті проведених досліджень нами розроблений спосіб очищення сиропу бурякоцукрового виробництва ПГМГХ і целюлозою марки Diacel 150-1 (Бельгія), що забезпечує ефект знебарвлення сиропу до 47 %, зменшення його каламутності на 82 – 93 %, підвищення чистоти сиропу на 0,9 – 1,8 % [8, 11, 13].

З метою здешевлення розробленого способу нами проведені подальші дослідження по вивченню можливості використання целюлози вітчизняного виробництва.

Досліджували целюлозу марки Армоцель, що виробляється виробничим підприємством ООО «Петрахім» згідно ТУ У В.2.7.-21.1-00294349-105-2004. Целюлозні волокна Армоцель призначені для використання у різних галузях промисловості і мають висновок Державної санітарно-епідеміологічної експертизи № 05.03.02-06/35918.

Целюлоза Армоцель являє собою суміш волокон від білого до сірого кольору без сторонніх включень. Насипна щільність 100 – 150 кг/м³, вологість не більше 8 %, нерозчинна у воді та у органічних розчинниках. Довжина волокна від 100 до 2000 мкм, діаметр волокна не більше 35 мкм. Показник концентрації водневих іонів рН — 6 – 7,5. Термостійка до температури 220 °С, втрата маси не більше 7,0 %.

Основною відмінністю волокон Армоцель від целюлозних волокон закордонного виробництва є те, що вони на порядок дешевші і мають в своєму складі певну кількість модифікованих добавок, приєднаних до волокна, зокрема, каолін в кількості 2 – 4 %, які покращують диспергованість волокон й значно спрощують їх введення в розчини і подальше фільтрування. Використання волокон Армоцель дозволяє значно поліпшити однорідність системи при перемішуванні, підвищити водоутримуючу здатність, збільшити адсорбційну поверхню, що сприяє видаленню високомолекулярних, барвних та завислих речовин.

В лабораторних умовах проведені дослідження дії ПГМГХ та різних марок целюлози для очищення сиропу та клеровки бурякоцукрового виробництва. Для досліджень використовували сироп після III корпусу випарної установки з вмістом сухих речовин 40 % і рН 8,2 та клеровку жовтого цукру II і III продукту з вмістом сухих речовин 60 % та рН 7,8. Проби напівпродуктів попередньо нагрівали на водяній бані до температури 75 – 80 °С, потім обробляли ПГМГХ в кількості $7,5 \cdot 10^{-3}$ % до маси продукту, витримували 15 хв при перемішуванні, центрифугували на лабораторній центрифугі. У фільтрат додавали целюлозу різних марок, витрати якої склали 0,5 – 1,5 % до маси продукту. За температури 75 – 80 °С проби витримували протягом 15 – 20 хв. при постійному перемішуванні, фільтрували. Витрати ПГМГХ в кількості $7,5 \cdot 10^{-3}$ % до маси продукту для очищення сиропу і клеровки є оптимальними, що встановлено результатами попередніх досліджень [12, 13]. В профільтрованих пробах сиропу та клеровки визначали кольоровість, каламутність, чистоту, розраховували ефект знебарвлення та зниження каламутності.

На рисунку 1 представлені ефекти знебарвлення та зниження каламутності сиропу з

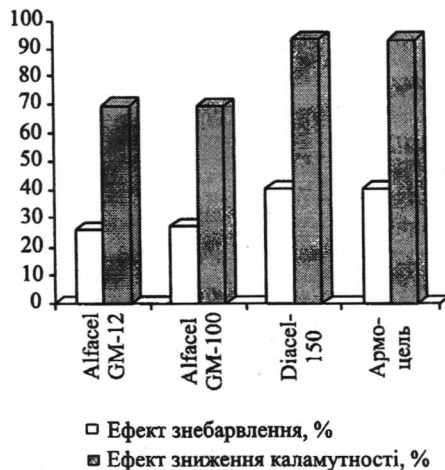
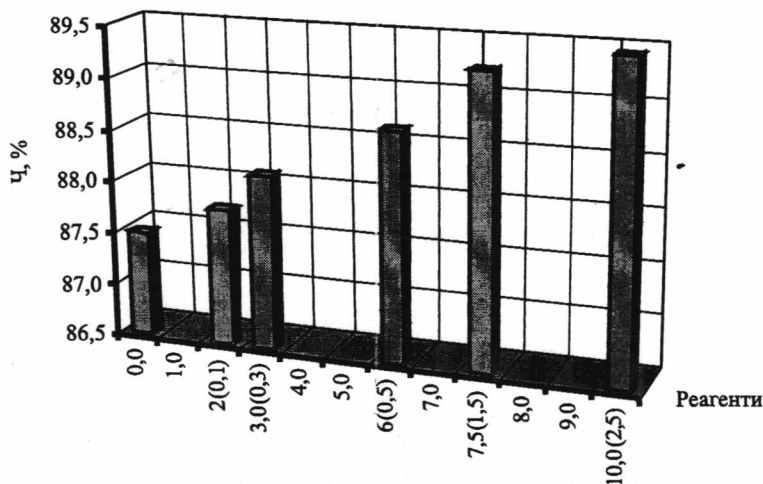


Рис. 1 Оброблення сиропу бурякоцукрового виробництва ПГМГХ та целюлозою різних марок

випарної установки, обробленому ПГМГХ в кількості $7,5 \cdot 10^{-3}$ % до маси сиропу і целюлозою різних марок. Одержані результати показали практично однакові ефекти знебарвлення сиропу та зниження його каламутності при застосуванні целюлози марок Diacel 150-1 (Бельгія) та вітчизняної целюлози Армоцель.

Залежність чистоти сиропу від витрат на очищення ПГМГХ і целюлози Армоцель представлені на рисунку 2.



Витрати реагентів ПГМГХ $1 \cdot 10^{-3}$ (целюлози), % до маси сиропу

Рис. 2. Залежність чистоти сиропу від витрат на очищення ПГМГХ і целюлози марки Армоцель

З графіка видно, що чистота сиропу збільшується на 1,7 од. за витрат ПГМГХ і целюлози, % до маси сиропу — $7,5 \cdot 10^{-3}$ і 1,5, відповідно. При цьому покращуються якісні показники очищеного сиропу. Сироп виглядає прозорим, іскристим, краще фільтрується.

Результати комбінованої дії ПГМГХ та целюлози різних марок на клеровку бурякоцукрового виробництва наведені в таблиці.

Таблиця. Порівняльні результати досліджень ефективності комбінованої дії ПГМГХ та целюлози різних марок для очищення клеровки

№ поз	Клеровка до очищення		Витрати ПГМГХ, % до маси клеровки, $\times 10^{-3}$	Витрати целюлози, % до маси клеровки	Клеровка після очищення		Ефект знебарвлення, %	Ефект зниження каламутності, %
	Кольоровість, ICUMSA	Кала-мутність, ICUMSA			Кольоровість, ICUMSA	Кала-мутність, ICUMSA		
Целюлоза марки Alphcel GM 12(Бельгія)								
1	1095,97	808,64	7,5	0,5	778,2	234,42	28,99	71,01
2				1,5	800,33	204,40	26,97	75,21
Целюлоза марки Alphcel GM 100(Бельгія)								
1	957,47	751,65	7,5	0,5	713,2	250,13	25,51	66,72
2	957,47	751,65	7,5	1,5	686,2	220,5	28,33	70,66
Целюлоза марки Diacel 150-1(Бельгія)								
1	973,52	791,87	7,5	0,5	600,89	101,6	38,28	87,16
2				1,5	553,92	45,4	43,09	95,33
Целюлоза марки Армоцель(Україна)								
1	987,32	673,5	7,5	0,5	605,40	83,3	38,68	87,63
2				1,5	550,30	26,9	44,26	96,01

З таблиці видно, що при комбінованій дії ПГМГХ та целюлози на клеровку найкращі результати спостерігаються при застосуванні целюлози Diacel 150-1 та вітчизняної целюлози Армоцель.

Механізм адсорбції різних груп барвних речовин на розвиненій поверхні целюлози можна пояснити наступним чином.

Барвні речовини, що містяться в цукровмісних розчинах — такі, як солі органічних основ, солі карбонових та сульфокислот, аніонні комплекси деяких барвників з металами (Fe, Na, K, Ca, Mg) у водних цукрових розчинах дисоціюють з утворенням аніонів барвних речовин, а солі органічних основ — їх катіонів. Вони споріднені до целюлози, яка має амфотерні властивості та адсорбуються основними та кислотними групами і утримуються на целюлозі іонними зв'язками. Барвні речовини, які здатні утворювати стійкі комплекси з металами не мають достатньої спорідненості з целюлозою, але утримуються на ній солями металів, наприклад Fe^{2+} , при цьому утворюються нерозчинні внутрішньокмплесні сполуки [10]. Солі сульфокислот у водних розчинах дисоціюють з утворенням забарвлених аніонів, які мають сильновиражену здатність до асоціації. Вони мають спорідненість до целюлози, адсорбуються з розчину на її поверхні і утримуються за целюлозних волоконх силами Ван-дер-Ваальса і водневими зв'язками [10].

Інша група барвних речовини, які містять в молекулах групи OH- та NH_2- і здатні в процесі адсорбції реагувати з вільними групами високомолекулярних речовин та целюлозі утворюють з ними стійкі ковалентні зв'язки.

Барвні речовини, які мають в молекулі дві поряд розташовані карбонільні групи, в слаблужному середовищі відновлюються з утворенням розчинних солей, які споріднені до целюлозних волокон. Після адсорбування на целюлозі ці лейкосполуки під дією повітря ($\text{O}_2 + \text{CO}_2$) переходять у вихідну нерозчинну барвну речовину, яка закріплюється на мікрОВОлокнах целюлози. Утворюються забарвлені нерозчинні солі, оксиди або сульфідн, які виводяться з розчину разом з целюлозою.

Речовини колоїдної дисперсності (РКД) адсорбуються на целюлозних волоконх з водних розчинів сахарози і можуть бути видалені при фільтруванні. Утримуються РКД силами Ван-дер-Ваальса та водневими зв'язками.

Можна припустити наступні стадії адсорбції барвних речовин на целюлозних волоконх: 1. Дифузія барвної речовини в цукровому розчині до поверхні волокна, яка прискорюється перемішуванням, а також утворенням на поверхні волокна заряду, протилежного заряду барвника, або зниженням величини одноіменного заряду, що досягається зміною рН розчину після введення поліелектроліту ПГМГХ; 2. Сорбція барвної речовини активними центрами поверхні волокна, яка залежить від діаметра та довжини волокна. Чим вище спорідненість барвника до целюлози, тим швидше і в більший кількості він сорбується волокном. Сорбції сприяє також більша концентрація барвних речовин на межі розподілу фаз волокно-розчин; 3. Дифузія сорбованих барвних речовин всередині волокна зумовлена вирівнюванням концентрацій на поверхні та всередині волокна. Чим вища спорідненість, тим менше швидкість дифузії і адсорбції, але за рахунок високої температури процесу адсорбція барвних речовин на целюлозі проходить досить ефективно; 4. Закріплення барвних речовин на волоконх проходить швидко, практично миттєво. Барвники утримуються в результаті утворення стійкого ковалентного, іонного та водневих зв'язків. Солі карбонових та сульфокислот а також аніонні комплекси з залізом в суміші з ВМС утворюють водневі та зв'язки Ван-дер-Ваальсових сил, при наявності в молекулі іона заліза, кальцію або магнію. При наявності в розчині ВМС утворюються координаційні зв'язки (енергія зв'язку до 100 кДж/моль). Речовини колоїдної дисперсності утримуються завдяки водневим зв'язкам та за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил [10].

Целюлоза змінює колір із практично білого до світло-коричневого кольору після адсорбції барвних речовин на своїх волоконх, тобто вона ними забарвлюється.

Висновки

Результати проведених досліджень показали, що в способі комплексного очищення ПГМГХ і целюлозою, як сиропу з випарної станції так і клеровки жовтого цукру, доцільно використовувати вітчизняну целюлозу марки Армоцель замість целюлози закордонного виробництва Diacel 150-1. За аналогічних витрат целюлози Армоцель в кількості 0,5 – 1,5 % до маси продукту ефект знебарвлення сиропу збільшується від 38 до 41 %, клеровки від 38,7 до 44,3 %. Каламутність цих продуктів зменшується: сиропу на 85 – 93 %, клеровки — на 88 – 96 %. Причому ефект знебарвлення та зниження каламутності клеровки за використання целюлози Армоцель (Україна) навіть дещо вищий ніж целюлози марки Diacel 150-1 (Бельгія) — 44,3 % і 96 % проти 43,1 і 95,3 %, відповідно.

На першій стадії очищення згідно розробленого способу ПГМГХ як катіонний поліелектроліт здійснює попередню коагуляційну і флокуляційну дію щодо високомолекулярних сполук сиропу і клеровки. Відбувається зв'язування, осадження та видалення високомолекулярних сполук, що забезпечує зменшення кольоровості, каламутності продуктів, підвищення їх чистоти, в результаті чого значно покращуються умови для подальшого адсорбційного очищення продуктів целюлозою. На другій стадії очищення продуктів целюлозою Армоцель відбувається їх додаткове очищення шляхом виведення дрібнодисперсного осаду за рахунок функціональних груп, розміщених на поверхні целюлози та взаємодії з зарядженими завислими частинками. Завдяки підвищеній адсорбційній активності, значним диспергованості та ступеню дренажності волокон, целюлоза Армоцель ефективно видаляє високомолекулярні, барвні та завислі речовини, забезпечуючи при цьому високі фільтраційні показники продуктів.

Таким чином, переваги розробленого способу полягають в його здешевленні, завдяки використанню вітчизняної целюлози Армоцель, а також у підвищенні якісних показників сиропу і клеровки, які надходять на уварювання утфелю, а значить, у підвищенні якості білого цукру до світових стандартів.

Література

1. Дмитренко А.У. Применение активных порошкообразных углей в свеклосахарном производстве. / А.У. Дмитренко, С.А. Бренман, Я.О. Кравец // Сахарная пром-сть. — 1987. — № 2. — С. 28 – 30.
2. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. // Минск: Наука и техника, 1977. — 245 с.
3. Романовская Т.И. Исследование сорбционных свойств целюлозы / Т.И. Романовская, И.Я. Романовский, О.М. Левчук // Научные работы НУПТ — 2007. — № 20. — С. 60 – 61.
4. Сапронов А.Р., Красящие вещества и их влияние на качество сахара. / А.Р. Сапронов, Р.А. Колчева // М.: Пищевая промышленность. — 1975. — 347 с.
5. Сидоренко Ю.И. Адсорбенты на основе целлюлозы для переработки тростникового сахара-сырца в сахар-рафинад / Ю.И. Сидоренко, Н.В. Межевикина, А.Н. Савич, Е.А. Безлюдько//М.: Сахар. — № 8. — 2009. — С. 56 – 59.
6. Скорик К.Д. Якість цукру: вимоги, контроль, менеджмент: Навч. посібник. — К.: Сталь. — 2009. — 99 с.
7. Спосіб очищення сиропу бурякоцукрового виробництва.: Патент на корисну модель № 55119 Бюл. № 23 від 10.12.2010 / В.О. Штангеев, Н.А. Гусятинська, А.А. Ліпец, Л.А. Купчик, Л.С. Клименко, О.М. Молодницька // К.:НУХТ. — 2010.
8. Спосіб очищення сиропу бурякоцукрового виробництва.: Патент на корисну модель № 65439 Бюл. № 23 від 12.12.2011 р. / В.О. Штангеев, О.М. Молодницька, Н.А. Гусятинська, Н.І. Штангеева, Л.С. Клименко, А.Н. Савич//К.: НУХТ. — 2011.
9. Тарасова И.А. Изучение степени специфической адсорбции различных групп красящих веществ сахарного производства на полярных и неполярных адсорбентах / И.А.Тарасова, Ю.И. Сидоренко, И.С. Шуб // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2004. — № 6. — С. 66 – 69.
10. Тимохин Б.В. Электронная справочно-информационная система (СИС) «Химический ускоритель». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chem.isu.ru>. — 2013.

11. Хомутецкая Н.И. Разработка состава и способа применения нетоксического осветлителя для поляриметрического определения массовой доли сахарозы в продуктах сахарного производства: дис...канд. техн. наук./ Хомутецкая Н.И. — Киев, 1994. — 175 с.
12. Штангеев В.О. Очищення густих напівпродуктів цукрового виробництва з застосуванням нетоксичних реагентів/ В.О. Штангеев, О.М. Молодницька, Н.А. Гусятинська, Л.С. Клименко, Л.А. Купчик//К.: Цукор України. — № 3. — 2011. — С. 30 – 33.
13. Штангеева Н.І. Очищення сиропу бурякоцукрового виробництва з застосуванням катіонного поліелектроліту та целюлози/Н.І. Штангеева, А.Н. Савич, О.М. Молодницька, Л.С. Клименко, Н.А. Гусятинська// К.: Цукор України, — № 8, — 2011, — С. 21 – 24.
14. Штангеева Н.І. Проблеми підвищення якості цукру і розширення асортименту продукції цукрових заводів/ Н.І. Штангеева, Л.С. Клименко, О.В. Ничик, В.Є. Носенко// Наукові праці НУХТ. — 2005. — № 16. — с. 59 – 61.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОЧИСТКИ ГУСТЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Е.Н. Молодницкая, Л.С. Клименко

Национальный университет пищевых технологий

Н.И. Штангеева

Украинский научно-исследовательский институт сахарной промышленности

В статье рассмотрена проблема дополнительной очистки сиропа и клеровки свеклосахарного производства. Приведены результаты сравнительных исследований эффективности очистки сиропа после III корпуса выпарной станции и клеровки желтого сахара целлюлозой различных марок. Показана эффективность разработанного комбинированного способа очистки сиропа и клеровки свеклосахарного производства с использованием катионного полиэлектролита полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГХ) и сорбционно-активной целлюлозы марки Армоцель отечественного производства, который позволяет повысить эффект обесцвечивания до 44%, чистоту сиропа на 0,9 – 1,8 ед., эффект снижения мутности сиропа и клеровки до 93 – 96%.

Ключевые слова: адсорбция, окрашенные вещества, обесцвечивание, очистка, сироп, клеровка, активный уголь, адсорбенты, целлюлоза, цветность, мутность.