

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 664.162:362

Н.А.Архипович, Т.Я.Чернякова, С.И.Усатюк, Н.И.Одородько
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА И ЕГО ПОЛИМЕРОВ
АКТИВНЫМ УГЛЕМ ИЗ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ

1134 Укр. 84 Яен.

Киевский институт
технологической
пищевой промышленности

Киев - 1984

В процессе производства фруктозы из сахарозы после отделения осадка фруктозата кальция остается раствор, содержащий глюкозу, который в дальнейшем используется для выделения глюкозы.

При получении кристаллической глюкозы высокого качества эти растворы должны быть очищены от продуктов распада моносахаридов и других примесей.

Гидролиз 20% раствора сахара проводили в присутствии 0,1н H_2SO_4 при температуре $100^\circ C$ в течение 10 мин. Затем из раствора инвертного сахара фруктозатным методом выделяли фруктозу в виде осадка фруктозата кальция [1]. При этом глюкоза находилась в растворе. Далее раствор глюкозы подвергали сатурации при температуре $20^\circ C$ до pH 9,1-9,2. Для более полного удаления ионов кальция отфильтрованный после сатурации раствор пропускали через катионообменную смолу КУ-2-8 в водородной форме. После очистки pH раствора составляет 1,8-2,0 при содержании СВ 9-10%.

Спектральные характеристики очищенного раствора глюкозы в ультрафиолетовой области спектра позволили установить, что максимум светопоглощения находится при λ 284-286 нм, что соответствует максимуму светопоглощения оксиметилфурфурола (ОМФ) и продуктов его полимеризации [2].

Так как глюкозный раствор более подвержен во времени действию высоких концентраций гидроксильных ионов он более окрашен, чем фруктозный. Это объясняется тем, что во время разделения и в процессе сатурации глюкоза находится в растворенном состоянии в щелочном растворе гидроксида кальция. Концентрация ОМФ и продуктов его полимеризации в таком раст-

воре в 5 раз выше, чем во фруктозном. Об этом свидетельствует также и то, что в УФ-области спектра величина максимального поглощения наблюдается даже при λ 286-288 нм.

Следует отметить, что в спектральных характеристиках исходного раствора отсутствует максимум светопоглощения при λ 265 нм, что характерно для продуктов щелочного распада глюкозы [2]. Это свидетельствует о том, что при низких температурах $-1+0^\circ\text{C}$, а также в процессе сатурации продукты щелочного разложения глюкозы не образуются. При этом, вероятно происходит только полимеризация оксиметилфурфурола с образованием высокомолекулярных окрашенных соединений.

Величина максимального светопоглощения не изменяет своего абсолютного значения в интервале 2-3 единиц длины волны, образуя при этом площадку. Спектры растворов глюкозы характеризуются также появлением максимума светопоглощения при λ 228 нм, что свидетельствует о высокой концентрации ОМФ и его полимеров.

Таким образом, объектом очистки раствора глюкозы является ОМФ и его полимеры.

В данной работе изучена сорбция ОМФ и его производных активным углем.

Для выполнения поставленной задачи раствор глюкозы троекратно обрабатывали активным порошкообразным углем марки Б, добавляя соответствующее количество его в отфильтрованный после каждой обработки раствор. Содержание угля увеличивали от 0,1% до 1,5% к массе сухих веществ раствора.

Длительность адсорбции при температуре 20°C и перемешивании составляла 15-20 минут. Оптическую плотность очищенных растворов определяли на спектрофотометре СФ-16. Концентрацию

ОМФ и его полимеров рассчитывали по формуле:

$$C = 0,003237 \cdot D \quad \text{г/100мл;}$$

где D — оптическая плотность растворов при максимальной длине волны (λ_{\max}) и толщине кюветы 10 мм.

По полученным значениям величин оптической плотности при максимальном светопоглощении рассчитаны равновесные концентрации (рис. 1, кривые 1', 2', 3') и эффекты адсорбции (кривые 1, 2, 3) при различных количествах активного угля.

В процессе трехкратной последовательной адсорбции соответствующими свежими порциями угля получены изотермы адсорбции ОМФ и его полимеров (рис. 2).

Для анализа адсорбции красящих веществ применено уравнение изотермы Фрейндлиха [3]:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

где $\frac{x}{m}$ — количество ОМФ и его полимеров адсорбированных 1г активированного угля;

C — равновесная, установившаяся после адсорбции концентрация ОМФ и его производных;

$\frac{1}{n}$ α — константы.

Используя для обработки экспериментальных данных представленных в таблицах 1, 2 и 3, метод наименьших квадратов [4], вычислили значения констант $\frac{1}{n}$ и $\lg \alpha$:

$$\frac{1}{n} = \frac{n \sum \lg c \cdot \lg \frac{x}{m} - \sum \lg c \cdot \sum \lg \frac{x}{m}}{n \sum (\lg c)^2 - (\sum \lg c)^2}$$

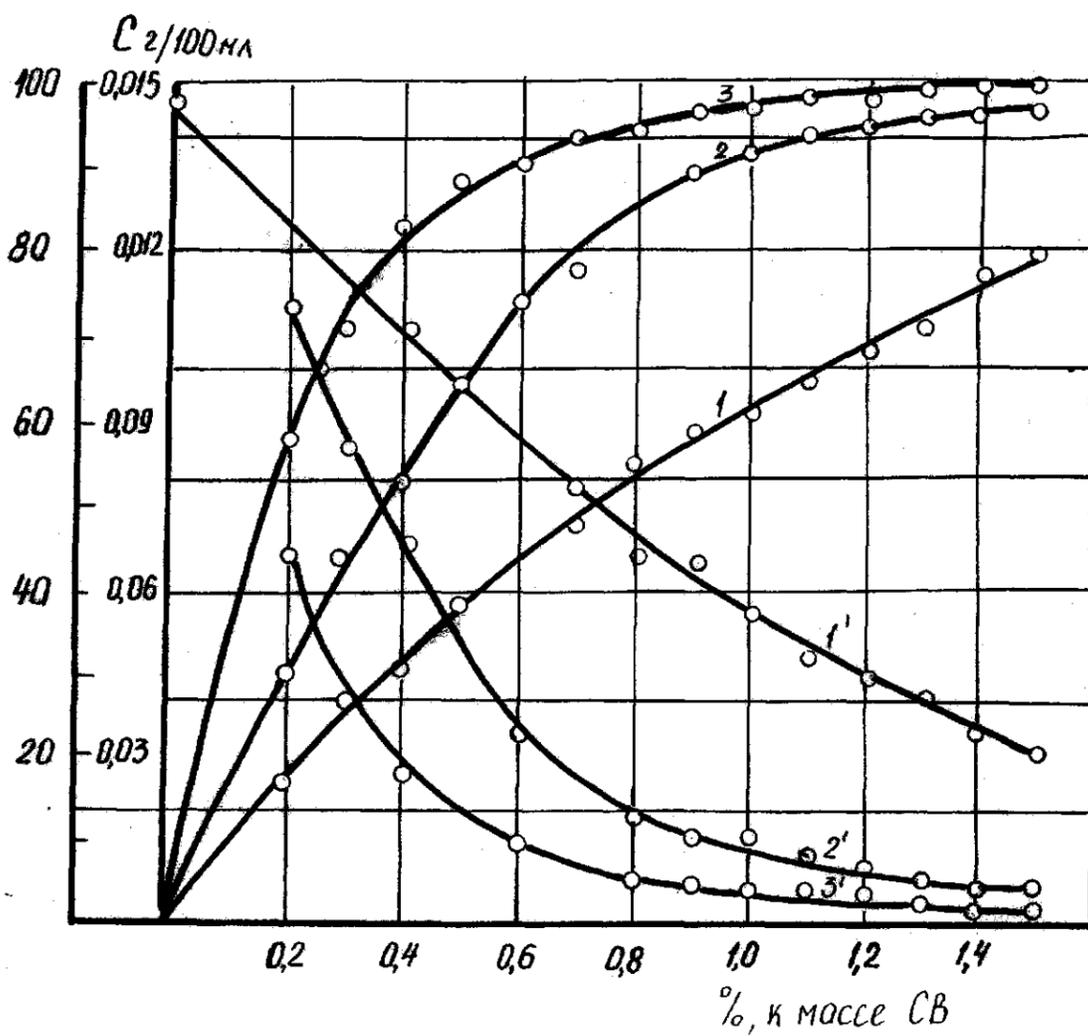
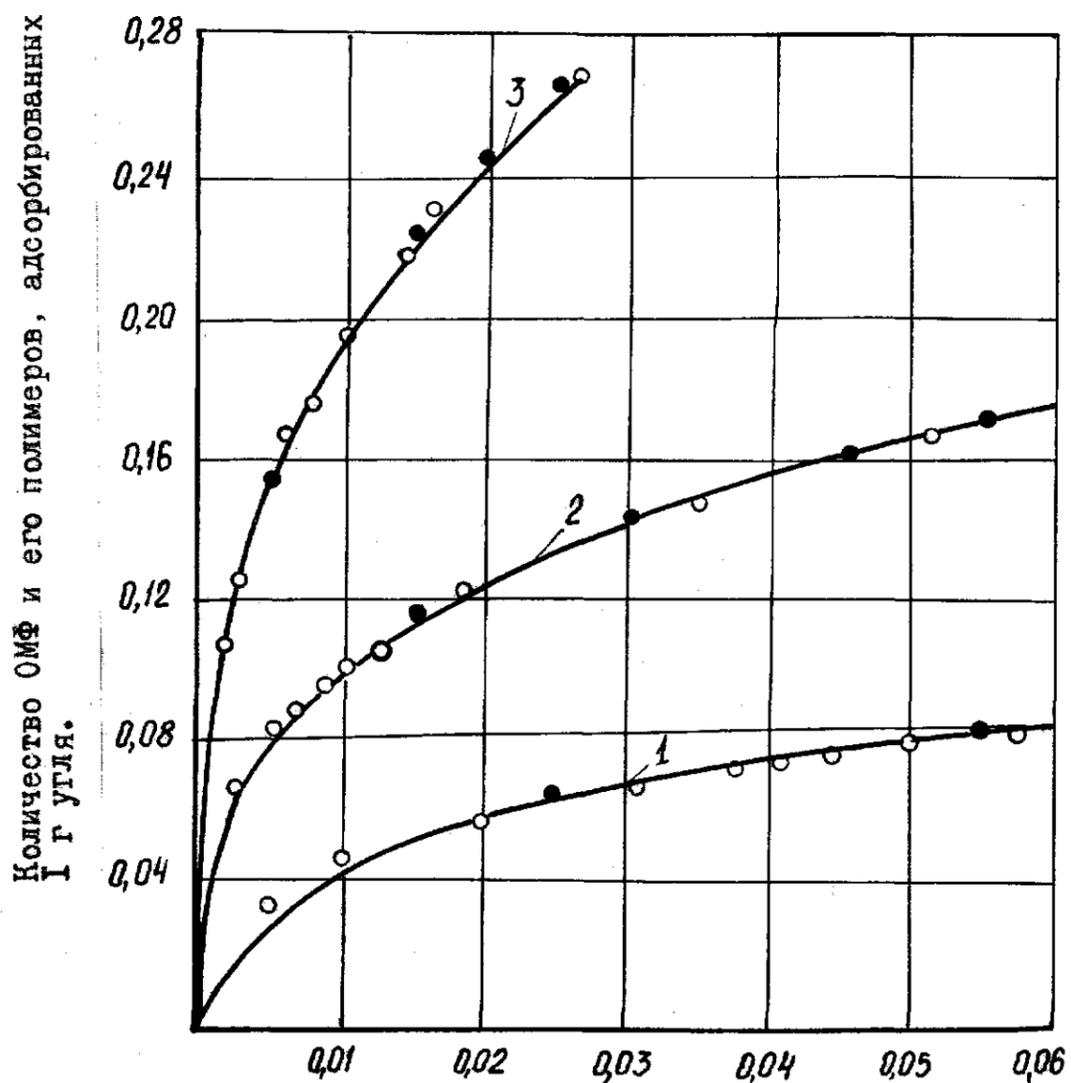


Рис. I. Адсорбция оксиметилфурфура и его полимеров различными количествами активированного угля при фракционной даче адсорбента (глюкозный раствор). I - первая, 2 - вторая, 3 - третья стадия сорбции.



Равновесная установившаяся после адсорбции
концентрация ОМФ и его полимеров

Рис.2 Изотермы последовательной сорбции ОМФ и его полимеров (глюкозный раствор)

I - первая; 2 - вторая; 3 - третья стадии сорбции (o и • - опытные и расчетные точки).

Таблица I

Данные для определения констант адсорбции в уравнении Фрейндлиха
из глюкозных растворов
I стадия

№ п/п	c	lg c	(lg c) ²	$\frac{x}{m}$	lg $\frac{x}{m}$	lg $\frac{x}{m} \cdot \lg c$
1	0,0002623	-2,5812	6,6626	0,2680	-0,5718	1,4759
2	0,001650	-2,7825	7,7423	0,2300	-0,6382	1,7758
3	0,001424	-2,8465	8,1025	0,2191	-0,6593	1,8768
4	0,001152	-2,9385	8,6347	0,2043	-0,6897	2,0267
5	0,001021	-2,9909	8,9459	0,1963	-0,7070	2,1146
6	0,000865	-3,0629	9,3813	0,1858	-0,7308	2,2383
7	0,000723	-3,1408	9,8646	0,1752	-0,7565	2,3760
8	0,000647	-3,1891	10,1704	0,1688	-0,7724	2,4632
9	0,000275	-3,5607	12,6785	0,1273	-0,8950	3,1868
10	0,000161	-3,7931	14,3970	0,1067	-0,9717	4,0472

Таблица 2

II стадия

№ п/п	c	lg c	(lg c) ²	$\frac{x}{m}$	lg $\frac{x}{m}$	lg $\frac{x}{m} \cdot \lg c$
1	0,00683	-2,1655	4,6893	0,1817	-0,7405	1,6036
2	0,00513	-2,2898	5,2432	0,1667	-0,7780	1,7816
3	0,00343	-2,4646	5,3274	0,1476	-0,8308	2,0475
4.	0,001894	-2,7226	7,4125	0,1234	-0,9087	2,4739
5	0,001784	-2,7486	7,5548	0,1212	-0,9165	2,5194
6	0,001375	-2,8617	8,1893	0,112	-0,9506	2,7204
7	0,001278	-2,8934	8,3717	0,1096	-0,96023	2,7783
8	0,001084	-2,9649	8,7906	0,1043	-0,9818	2,9109
9	0,0008416	-3,0749	9,4550	0,09660	-1,0149	3,1209
10	0,0006797	-3,1677	10,034	0,09057	-1,043	3,3039

∞

III стадия

№ п/п	C	lgc	(lgc) ²
1	0,01066	-1,9722	3,8895
2	0,00943	-2,0255	4,1026
3	0,009387	-2,0275	4,1107
4	0,007801	-2,1078	4,4428
5	0,00683	-2,1656	4,6898
6	0,005745	-2,2407	5,0207
7	0,005098	-2,2926	5,2560
8	0,004510	-2,3458	5,5027
9	0,004110	-2,3862	5,6939
10	0,003104	-2,5080	6,2900

Таблица 3

$\frac{x}{m}$	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg \frac{x}{m} \cdot \lg c$
0,1033	-0,9850	1,9426
0,09912	-1,0038	2,0332
0,09897	-1,0044	2,0364
0,09298	-1,0316	2,1744
0,08889	-1,0510	2,2760
0,08385	-1,0764	2,4119
0,08054	-1,0939	2,5081
0,07727	-1,1119	2,6083
0,07489	-1,1255	2,6856
0,068119	-1,1667	2,9262

6

$$\lg d = \frac{\sum \lg \frac{x}{m} - \frac{1}{n} \sum \lg c}{n}$$

где n - число опытов, Для I стадии: $\frac{1}{n} = 0,337, d = 0,478$;
для II-ой $\frac{1}{n} = 0,301, d = 0,818$; для III $\frac{1}{n} = 0,330$ и
 $d = 1,905$.

Подставляя значения расчетных величин $\lg d$ и $\frac{1}{n}$ в уравнения Фрейндлиха, находим величины $\frac{x}{m}$ для заданной равновесной концентрации ОМФ и его полимеров, которые наносим на изотермы адсорбции (рис. 2). Расчетные и опытные точки на кривых адсорбции совпадают, что свидетельствует о применимости уравнения Фрейндлиха для данного конкретного случая.

Известно, что содержание ОМФ в пищевых продуктах не должно превышать 0,025 г/100мл [5].

Для определения количества активного порошкообразного угля, необходимого для достижения нормативного содержания ОМФ в растворе глюкозы нами предложена номограмма (рис. 3).

При построении номограммы максимально допустимую равновесную концентрацию ОМФ (C_N) в растворах рассчитывали по формуле:

$$C_N = \frac{0,025 \cdot CB \cdot \gamma}{100}$$

где γ - плотность растворов глюкозы в зависимости от СВ;
СВ - содержание сухих веществ, %.

Количество ОМФ, которое нужно удалить из растворов для снижения концентрации до допустимого значения определяется по формуле:

$$x = C_{исх} - C_N$$

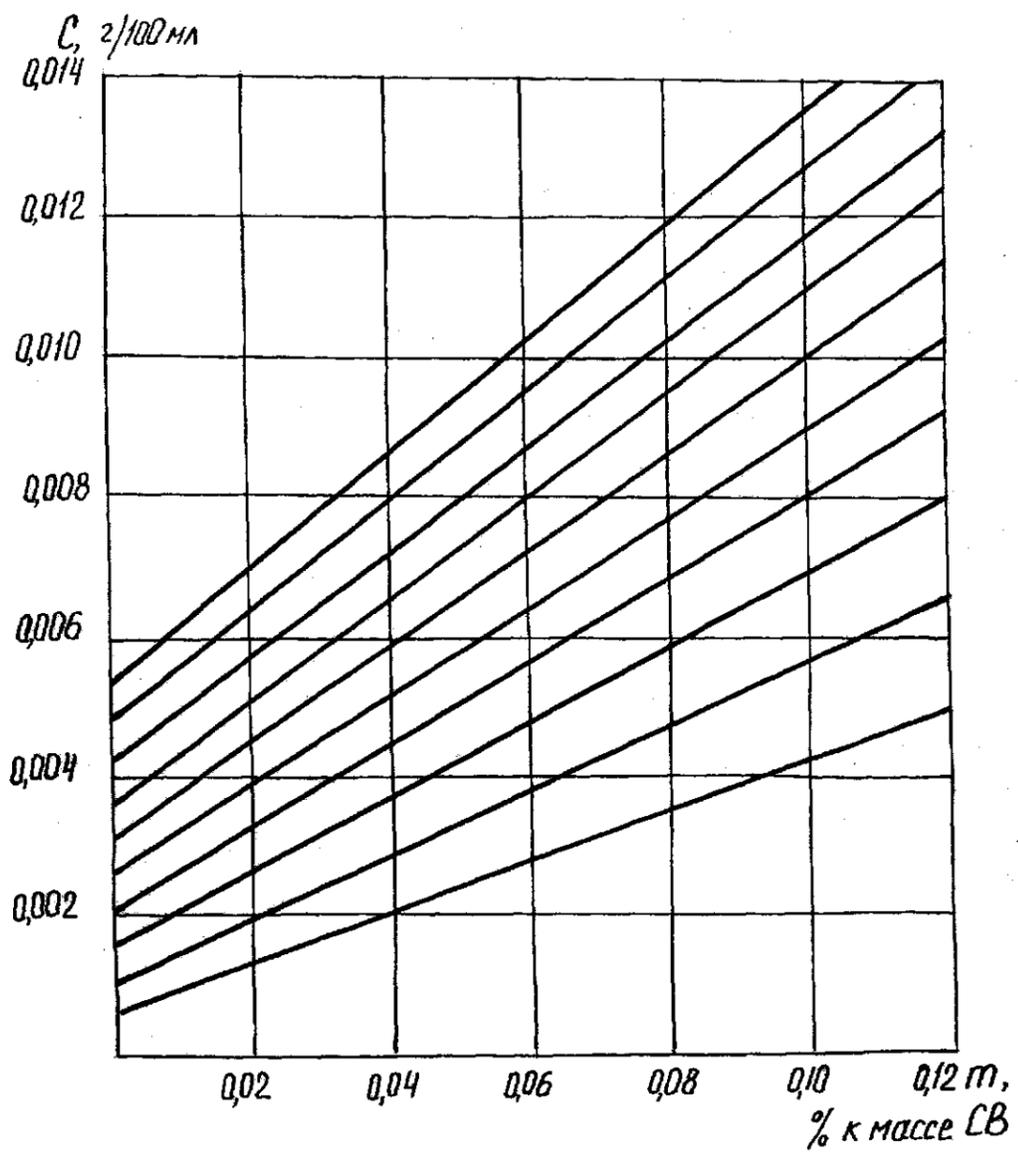


Рис. 3 Номограмма для определения количества активированного угля в зависимости от исходной концентрации и содержания СВ глюкозного раствора.

После преобразования уравнение Фрейндлиха имеет следующий вид:

$$m = \frac{C_{исх} \cdot C_N}{\alpha \cdot n \cdot \lg C_N}$$

Номограмма построена в координатах исходной концентрации ($C_{исх}$) и количества активного угля (m), которым необходимо обрабатывать раствор для снижения концентрации ОМФ до нормативного значения в зависимости от содержания СВ.

Применение номограммы позволит определить количество активного угля, необходимого для снижения концентрации ОМФ и его полимеров в растворах глюкозы в зависимости от исходного ее содержания и сухих веществ.

Полученные результаты исследования могут быть использованы при очистке растворов глюкозы в крахмало-паточном производстве, а также производствах сахаристых веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Роминський І.Р. Фруктоза та Інсулін. К.:Видавництво Академії наук Української РСР, 1959 - 149с.
2. Производство кристаллической глюкозы из крахмала.
Жарова Е.Н., Ладур Т.А., Малышев А.А., Шамборант Г.Г.-
М.: Пищевая промышленность, 1967 - 237 с.
3. Технология крахмало-паточного производства. Лейкин Е.Р.,
Ралль С.Ф., Сергеев И.И., проф. Щербаков И.М. - М., Л.:
Пищепромиздат, 1940. - 543с.
4. Сапронов А.Р., Колчева Р.А. Красящие вещества и их влияние
на качество сахара. - М.:Пищевая промышленность, 1975.-346с.
5. Зайцев А.Н., Симонян Т.А., Поздняков А.Л. О гигиеническом
нормировании ОМФ в пищевых продуктах. - Вопросы питания,
1975, №1, с.52-55.