

ВЕРЧЕНКО Л.М., канд. техн. наук, старш. наук. співроб., КОСТ С.С., канд. техн. наук
 Національний університет харчових технологій, м. Київ

ХОМПАК Л.М., д-р техн. наук, професор, МІРОШНИК В.О., канд. техн. наук, доцент
 Національний університет біоресурсів та природокористування, м. Київ

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ ВАПНЯНОГО МОЛОКА НА ПРОЦЕС САТУРАЦІЇ ТА ЯКІСТЬ ОЧИЩЕНИХ СОКІВ

У статті наводяться експериментальні та теоретичні дані про вплив твердої фази вапняного молока з різним ступенем дисперсності на процес очищення дифузійного соку та якість очищених соків.

Ключові слова: вапняк, вапно, вапняне молоко, дисперсність, питома поверхня, дифузійний сік, сатурація.

In the article experimental and theoretical information over is brought about influence of hard phase of limewater with the different degree of dispersion on the process of cleaning of di-fuziynogo juice and quality of the cleared juices.

Keywords: limestone, lime, limewater, dispersalst', specific surface, diffusive juice, saturation.

В цукровому виробництві очищення дифузійного соку здійснюють за допомогою вапна (СаО), яке застосовують у вигляді вапняного молока. Вапняне молоко являє собою водно-вапняну суспензію гідроксиду кальцію (Са(ОН)₂). Дисперсною фазою у водно-вапняній суспензії є гідроксид кальцію, дисперсійним середовищем – повільний водний розчин гідроксиду кальцію. Ефективність очищення дифузійного соку характеризують ступенем видалення нецукрів, який іменується ефектом очищення. За умов очищення дифузійного соку вапном, а точніше, гідроксидом кальцію вапняного молока, всі фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час попереднього та основного вапнувань: коагуляція високомолекулярних сполук (ВМС), комплексотворення, реакції осадження та розкладу, при всій їх складності зводяться до хімічної взаємодії нецукрів з трьома йонами: двовалентним катіоном кальцію, комплексним катіоном гідроксикальцію – СаОН⁺ та аніоном гідроксиду ОН⁻ [1]. Тому збільшення загальної кількості гідроксиду кальцію у розчині – запорука підвищення концентрацій як гідроксид-йону, так і вільного катіону Са²⁺, якого завжди не вистачає для повного осадження органічних кислот, аніони яких утворюють із катіоном Са²⁺ нерозчинні солі, а також білків та пектинів у вигляді стійких до пептизації кальцій-білкового та кальцій-пектинового комплексів [2, 3]. Нашими попередніми дослідженнями було встановлено, що основним чинником збільшення швидкості переходу гідроксиду кальцію у розчин є питома поверхня його твердої фази [4]. З метою виявлен-

ня впливу розвинутості питомої поверхні твердої фази Са(ОН)₂ вапняного молока на ефективність очищення дифузійного соку було проведено серію дослідів по очищенню дифузійного соку вапняним молоком із різним ступенем дисперсності твердої фази Са(ОН)₂. Вапняне молоко одержували гасінням вапна, яке було отримане прожарюванням різнодисперсних вапняків: мармуру, середньозернистого, черепашику, мармуроподібного та крейдopodobного, у лабораторній муфельній печі за температур 1000 - 1150°C та 1150 - 1250°C. За рахунок різної вихідної кристалічної структури вапняків та різної температури прожарювання одержували вапно, а відповідно йому і гідроксид кальцію у вапняному молоці з різною питомою поверхнею [5, 6]. Дифузійний сік одержували із свіжого буряку в один прийом для всіх аналізів, що забезпечило збереження його стабільної чистоти. В пробах соку визначали вміст сухих речовин, вміст цукру та чистоту. Кількість вапна, яку додавали у вигляді вапняного молока у сік, в усіх дослідів складала 2,5% маси дифузійного соку. Водно-вапняну суспензію готували безпосередньо перед подаванням її на очищення соку загашуванням дистильованою водою з температурою 80°C в співвідношенні СаО:Н₂О=1:3,8, що забезпечує густину вапняного молока 1,18г/см³. Дисперсність твердої фази гідроксиду кальцію виражали через його питому поверхню, яку вимірювали за допомогою поверхневимірювача Т-3 [7]. Очищення дифузійного соку проводили за типовою технологічною схемою [8]. Контроль за процесами I та II карбонізації здійснювали згідно значень рН. Виходячи з цього, I карбонізацію проводили до рН₂₀=10,8, II – до рН₂₀=9,5. Для підтримання стабільного кінцевого рН соків процес карбонізації здійснювали за допомогою лабораторного пристрою для карбонізації з блоком автоматичного титрування БАТ-15 [9]. Завдяки пристрою витрата газу в усіх експериментах підтримувалась постійною – 1,173 дм³/хв., температура соків становила 90°C. Аналізи проводили за методиками, які викладені в [10].

Таблиця 1

Якість соку II сатурації після очищення вапняним молоком з різною питомою поверхнею Са(ОН)₂

Тип вапняку	Режим вигалу, °С	Пит. пов. Са(ОН) ₂ , м ² /г	Дифузійний сік			Сік II карбонізації				Е, %
			СР, %	Цк, %	Ч, %	Ч, %	СР, %	Зб., од. опт. густ.	Солі Са ²⁺ , % СаО маси СР	
Крейдopodobний	1000...1150	5,825	13,66	11,72	85,77	90,0	13,2	205	0,157	33,2
	1150...1250	4,421	13,15	11,21	85,25	89,7	13,61	228	0,165	33,05
Мармурopodobний	1000...1150	5,225	13,75	11,85	86,18	90,2	14,21	240	0,165	32,1
	1150...1250	4,350	13,25	11,32	85,43	89,6	13,78	270	0,172	32,0
Ракушняк	1000...1150	4,906	13,72	11,79	85,93	90,0	13,32	268	0,170	32,05
	1150...1250	4,251	13,26	11,31	85,29	89,5	13,18	298	0,180	31,8
Середньозернистий	1000...1150	4,101	13,45	11,51	85,58	89,7	13,74	271	0,185	31,9
	1150...1250	3,800	13,78	11,88	86,21	89,6	13,45	351	0,195	27,15
Мармур	1000...1150	3,560	13,72	11,80	86,00	89,8	13,27	333	0,226	30,5
	1150...1250	2,985	13,56	11,63	85,77	89,2	13,22	371	0,250	26,75

Таблиця 2

Вплив питомої поверхні твердої фази вапняного молока на тривалість карбонізації вапняного дифузійного соку

Питома поверхня твердої фази вапняного молока, м ² /г	Тривалість карбонізації, хв., сек
5,825	7,56
5,225	8,25
4,906	9,15
4,421	9,25
4,350	9,35
4,251	9,55
4,101	10,0
3,800	11,05
3,560	12,18
2,985	14,05

Результати впливу різної питомої поверхні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вапняного молока на якість очищеного соку наведені в таблиці 1. Як свідчать дані таблиці 1, збільшення питомої поверхні твердої фази реагенту (в наших дослідженнях в 1,95 разів) позитивно впливає на якість очищених соків: загальний ефект очищення підвищується в середньому на 6,4%, зменшується на 37,2% вміст солей Ca^{2+} та на 44% знижується забарвленість. Це пояснюється тим, що в разі проведення процесу очищення дифузійного соку більш дисперсним вапняним молоком збільшується кількість гідроксиду кальцію, який знаходиться в сфері реакції під час попереднього та основного вапнувань [4]. До того ж збільшена питома поверхня твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сприяє зменшенню тривалості процесу карбонізації та одержанню карбонату кальцію з більш розвинутою питомою поверхнею. Дослідження впливу питомої поверхні гідроксиду кальцію вапняного молока на перебіг процесу карбонізації було проведено на дифузійних соках з чистотою 85,2...86,2%, які були оброблені водно-вапняною суспензією з різною питомою поверхнею $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл.2). Карбонізацію проводили за допомогою лабораторного пристрою [9]. Тривалістю карбонізації вважали термін падіння рН₂₀ від 12,45...12,5 до 10,8. Одержані результати свідчать, що збільшення питомої поверхні гідроксиду кальцію вапняного молока в 1,95 разів сприяє скороченню тривалості процесу карбонізації дефектованого соку майже в 1,9 разів. А, як відомо, скорочення процесу карбонізації позитивно впливає на якість очищених соків: чим швидше відбувається сатурація, тим чистіші будуть одержані соки, в них менше залишається золи, азотистих та забарвлених речовин [11]. Це також є однією із причин підвищення ефекту очищення соку в разі використання вапняного молока із більш розвинутою питомою поверхнею твердої фази гідроксиду кальцію. Одночасно з вивченням впливу питомої поверхні гідроксиду кальцію водно-вапняної суспензії на тривалість процесу карбонізації було вивчено вплив дисперсності вапняного молока на дисперсність одержаного під час сатурації карбонату кальцію, бо саме від дисперсності CaCO_3 залежать адсорбційні властивості осаду, які на сьогоднішній день використані далеко не повно [12]. Щоб запобігти дезорієнтуючого впливу шару нецукрів на розмір частинок карбонату кальцію дослідження проводили на модельних цукро-вапняних розчинах із вмістом 13% цукру та 2,5% вапна. Після завершення процесу сатурації суспензію відфільтровували, одержані осадки піддавали дезагрегації кип'ятінням в етанолі із зворотним холодильником, знову відфільтровували, висушували та вимірювали їх питому поверхню на поверхневимірювачі Т-3. Результати одержаних даних представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Вплив питомої поверхні твердої фази вапняного молока на питому поверхню CaCO_3 та тривалість карбонізації модельного цукро-вапняного розчину

№	Питома поверхня, м ² /г			Середньозважений діаметр CaCO_3 , мкм	Тривалість карбонізації, хв., сек
	вапна	гідроксиду кальцію вапн. мол.	карб. кальцію		
1	0,153	3,560	0,341	6,49	11,05
2	0,165	4,100	0,357	6,20	9,50
3	0,229	4,905	0,363	6,09	9,00
4	0,252	5,226	0,394	5,60	8,15
5	0,288	5,830	0,458	4,83	7,56

Як свідчать одержані дані, оброблення цукрового розчину вапняним молоком з більш розвинутою питомою поверхнею $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сприяє одержанню більш дисперсного CaCO_3 . Це підтверджують дані гранулометричного складу соків, що визначався методом лазерної гранулометрії, який заснований на вимірюванні інтенсивності розсіювання монохроматичного випромінювання лазера на приладі "Mastersizer μ " (Німеччина). Криві розподілу твердих частинок CaCO_3 за фракціями наведені на рис. 1.

Дані, які представлені в таблиці 3 та на рисунку 1, свідчать: чим більш була розвинута питома поверхня твердої фази гідроксиду кальцію вапняного молока, тим дрібнішим буде карбонат кальцію, що утворений за одних і тих же умов під час сатурації. Підвищення загального ефекту очищення дифузійного соку в разі використання більш дисперсного вапняного молока є також наслідком одержання більш дисперсного карбонату кальцію, який, як відомо, виконує функцію адсорбенту високомолекулярних сполук, таких, як забарвлені речовини, кальцієві солі амінокислот та ін. Але поряд із безперечним позитивним впливом вискодисперсного вапняного молока на ефект очищення та якість очищених соків, на виробництві трапляються випадки нібито нічим не мотивованого погіршення седиментаційно-фільтраційних властивостей соків I сатурації. Це викликає подив тому, що пояснити таке погіршення ніяк не можна традиційними причинами: переробленням буряку тривалого зберігання та порушенням технологічного режиму очищення дифузійного соку. Ці випадки трапляються, як за умов суворого дотримання технологічного режиму очищення, зокрема чіткого підтримання кінцевого рН I сатурації, так і на початку сезону цукроваріння, коли у виробництво поступає свіжий буряк. Раніше було встановлено негативний вплив вискодисперсного вапна на седиментаційно-фільтраційні властивості соків I карбонізації [13]. Для детального вивчення впливу питомої поверхні твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вапняного молока на седиментаційно-фільтраційні властивості соків I сатурації був також використаний дифузійний сік з чистотою 85,2-86,2%, оброблений вапняним молоком з різною питомою поверхнею $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл. 4). Аналіз одержаних даних свідчить, що найкращі седиментаційно-фільтраційні показники мають ті соки, які були оброблені вапняним молоком із менш розвинутою питомою поверхнею гідроксиду кальцію. З підвищенням дисперсності твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в 1,95 разів фільтраційний коефіцієнт збільшується майже в 5 разів, швидкість осідання сповільнюється в 2,7 разів, об'єм осаду збільшується в 1,4 рази.

На наш погляд пояснити це явище можна загальними положеннями теорії кристалізації [14].

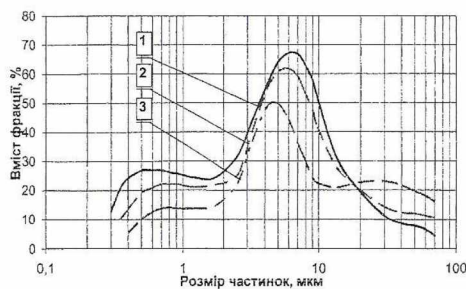


Рис. 1. Розподіл частинок осаду CaCO_3 , який утворився під час карбонізації модельного цукро-вапняного розчину (13%): 1 – цукро-вапняний розчин, який оброблений водно-вапняною суспензією із питомою поверхнею Ca(OH)_2 5,83 $\text{м}^2/\text{г}$; 2 – цукро-вапняний розчин, який оброблений водно-вапняною суспензією із питомою поверхнею Ca(OH)_2 4,1 $\text{м}^2/\text{г}$; 3 – цукро-вапняний розчин, який оброблений водно-вапняною суспензією із питомою поверхнею Ca(OH)_2 3,56 $\text{м}^2/\text{г}$

Таблиця 4
Седиментаційно-фільтраційні властивості соку I карбонізації в залежності від питомої поверхні Ca(OH)_2 вапняного молока

Пит. пов. Ca(OH)_2 , $\text{м}^2/\text{г}$	Сік I карбонізації		
	S_s , $\text{см}^2/\text{хв}$	V_{25} , %	F_k , $\text{с}/\text{см}^2$
5,825	1,2	41,1	16,9
5,225	1,6	40,6	13,65
4,906	2,0	37,9	11,75
4,421	2,3	33,3	7,3
4,350	2,4	32,9	6,65
4,251	2,6	31,1	5,8
4,101	2,3	32,8	5,7
3,800	2,9	30,8	4,65
3,560	2,8	30,6	4,25
2,985	3,2	29,0	3,2

Із теорії кристалізації відомо, що укрупнення утворених в системі міцел CaCO_3 може здійснюватись за рахунок мокул в розчині, які є результатом взаємодії Ca^{2+} -йонів з йонами CO_3^{2-} . Якщо за всіх рівних інших умов вихідна дисперсність Ca(OH)_2 водно-вапняної суспензії обумовлена в новному крупною фракцією, то швидкість її переходу у розчин під час карбонізації сповільнюється, і процес насичення розчину вільним катіоном Ca^{2+} теж сповільнюється. В результаті утворюється менша кількість центрів кристалізації міцел CaCO_3 . Тому частинки, які викристалізовані за таких умов, будуть тим більшими, чим тривалішим буде перехід Ca(OH)_2 із твердої фази у розчин. Отже, дисперсність реагенту впливає на тривалість процесу сатурації, дисперсність осаду карбонату кальцію, седиментаційно-фільтраційні властивості соків I сатурації та якість очищених соків. Той факт, що використання водно-вапняної суспензії із підвищеною дисперсністю твердої фази покращує якість очищеного соку, але погіршує його седиментаційно-фільтраційні властивості, вимагає шукати оптимальні межі питомої поверхні реагенту, за яких сік буде мати високий

ефект очищення із прийнятною фільтраційною здатністю.

Пошук оптимальних меж питомої поверхні Ca(OH)_2 вапняного молока, за яких бажано використовувати вапно для подальшого очищення дифузійного соку, здійснили на основі експериментальних даних, середні значення яких зведені в табл. 1 та 4. Для оцінки ефективності вибору оптимальних значень питомої поверхні гідроксиду кальцію для очищення дифузійного соку в якості локальних критеріїв були використані наступні технологічні параметри очищення дифузійного соку:

- E – ефект очищення дифузійного соку, % (f_1);
- K – фільтраційний коефіцієнт соку I карбонізації, $\text{с}/\text{см}^2$ (f_2);
- Z – забарвленість очищеного соку II карбонізації, од. опт. густ. (f_3);
- C – вміст солей Ca^{2+} в очищеному соку, % CaO маси CP (f_4).

Параметром оптимізації, або величиною, якою можна керувати при проведенні даного процесу, обрали S – питому поверхню твердої фази Ca(OH)_2 вапняного молока, $\text{м}^2/\text{г}$ (z). В результаті сортування одержаних експериментальних даних та апроксимації їх в пакеті MathCAD Professional 2000 за допомогою регресійного аналізу тими третього порядку від питомої поверхні Ca(OH)_2 отримали рівняння локальних критеріїв оптимізації (в натуральній формі значень критеріїв) та знайшли середньоквадратичні відносні похибки для кожного з рівнянь. Слід мати на увазі, що для кожного локального критерію існують свої оптимальні межі параметру оптимізації, які забезпечують найкращі характеристики локального критерію. Тому локальні критерії необхідно звести до узагальненого критерію, за яким можна буде об'єктивно судити про тимчасовість питомої поверхні гідроксиду кальцію вапняного молока. А оскільки локальні критерії оптимізації є величинами різного порядку, то для знаходження узагальненого критерію їх перевели із натуральних значень в безрозмірну форму [15]. В результаті узагальнений критерій оптимізації отримав вигляд:

$$F(x) = f_1(x)^{\lambda_1} \cdot f_2(x)^{\lambda_2} \cdot f_3(x)^{\lambda_3} \cdot f_4(x)^{\lambda_4} \rightarrow \max;$$

де, F(x) – узагальнений критерій оптимізації;

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ – вагові коефіцієнти відповідних локальних критеріїв, для яких $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 = 1$. Вирішивши рівняння узагальненого критерію оптимізації за різних варіантів значення вагових коефіцієнтів, встановили, що оптимальні межі питомої поверхні Ca(OH)_2 вапняного молока знаходяться в діапазоні 4,1...4,43 $\text{м}^2/\text{г}$, чому відповідає вапно із питомою поверхнею 0,165...0,185 $\text{м}^2/\text{г}$. Нами експериментально встановлено, що досягнути оптимальних значень питомої поверхні Ca(OH)_2 вапняного молока можна, випалюючи дрібнозернисті вапняки (крейдоподібний, мармуроподібний, черепашний) за температур не нижче 1150 - 1250°C, а крупнокристалічні (мармур та середньозернистий металургійний) – за температур, які не перевищують 1150°C. Використання вапняного молока із оптимальною дисперсністю твердої фази для очищення дифузійного соку сприятиме максимально можливому видаленню нецукрів із збереженням задовільних седиментаційно-фільтраційних властивостей осадів соків I сатурації.

Поступила 11. 2009

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Р.С. Решетова. Ионы кальция – осаждающие и растворяющие. // Сахар. – 2004. – № 1. – С. 16-19.
2. Рева Л.П., Симяхина Г.А., Логвин В.М. Осаждение анионов органических кислот в условиях предварительной дефекации. // Научно-технический реф. сб. "Са-

харна промисленість". – 1979. – № 7. – С. 17-20.

3. Рева Л.П., Симахива Г.А., Логвин В.М. Вплив іонів кальція на денатурацію білкового осадка // Сахарна промисленість. – 1979. – № 11. – с. 20-22.

4. Гусарук Т.С., Верченко Л.М., Хомічак Л.М., Манк В.В. Вплив питомої поверхні твердої фази гідроксиду кальцію вапняного молока на швидкість переходу його у розчин // Цукор України. – 2007. – № 2. – С. 28-30.

5. Вплив кристалічної структури вапняку на дисперсність вапняного молока / Л.М. Верченко, Л.М. Хомічак, Т.С. Гусарук, Ю.В. Слива, А.І. Мариніт, Н.Н. Цихолька // Цукор України. – 2005. – № 1-2. – С. 31-34.

6. Табундіков Н.П. К вопросу о физико-химическом механизме процесса обжарки CaCO_3 // Труды ВИСТП – 1952. – т. 6. – С. 3 - 26.