

ВПЛИВ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОЇ ФАЗИ ГІДРОКСИДУ КАЛЬЦІЮ ВАПНЯНОГО МОЛОКА НА ШВИДКІСТЬ ЙОГО ПЕРЕХОДУ У РОЗЧИН

Гусарук Т.С., Верченко Л.М., Хомічак Л.М., Манк В.В. – Національний університет харчових технологій

Для цукрового виробництва потрібно щоб вапняне молоко мало стабільну та високу густину, максимальне очищення від домішок та максимальну активність. Як було досліджено [1, 2], задовольнити першу вимогу – мати високу густину вапняного молока не завжди можливо через погіршення у деяких випадках його реологічних властивостей. Це випадки, коли у разі м'якого випалу вапняків із дрібнозернистою структурою карбонату кальцію утворюється вапно з високою дисперсністю, яке під час гасіння дає гідроксид кальцію з високорозвиненою питомою поверхнею [3]. З іншого боку, високорозвинена питома поверхня твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в подальшому дасть підвищену активність вапна у водно-вапняній суспензії. Пов'язано це з тим, що і вапно, і гідроксид кальцію вапняного молока є слабозрозуміними у воді полідисперсними сполуками. Згідно законам фізичної хімії швидкість переходу у розчин слабозрозумінної дисперсної речовини залежить від дисперсності або ступеня розвиненості її питомої поверхні [4]. Здатність до переходу у розчин слабозрозумінної дисперсної речовини оцінюється швидкістю розчинення або кількістю речовини, що перейшла у розчин за одиницю часу з одиниці маси твердої фази.

Під час очищення дифузійного соку реакції здійснюються за рахунок переходу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчин і взаємодії його з нецукрами та діоксидом вуглецю. Тому знання швидкості переходу у розчин гідроксиду кальцію вапняного молока із різною питомою поверхнею твердої фази дає уяву про справжню кількість реагенту, яка за термін процесу знаходиться у сфері реакції. В вітчизняних та зарубіжних дослідженнях про здат-

Показано, що здатність твердої фази гідроксиду кальцію вапняного молока до переходу у розчин під час вапнування залежить від його питомої поверхні, встановлена кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$, яка в умовах виробництва з часом переходить у водні, цукрові розчини та дифузійний сік, розрахована швидкість переходу у розчин та зменшення питомої поверхні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процесі вапнування.

ність вапна до переходу у водні розчини, у розчині цукрози з різною концентрацією та у дифузійний сік в основному вивчалось хімічно чисте вапно, яке перед дослідом було ще і додатково подрібнене розтиранням в ступці [5]. До того ж вивчалась кількість вапна, яка перейшла у розчин за 5 хв. або 60 хв. В умовах виробництва працюють з технічним вапном, питома поверхня якого дуже різна і, як вже встановлено, залежить від природи випалюваної сировини, режиму випалу та гасіння вапна [1-3]. З метою визначення кількості гідроксиду кальцію, яка переходить у розчин в умовах максимально наближених до виробничих, було проаналізовано п'ять видів водно-вапняних суспензій, отриманих із технічного вапна.

Вапно отримували прожарюванням вапняків у лабораторній муфельній печі за температури 920°C протягом 8 год., що імітувало випал у м'якому режимі. Для експерименту вибрали п'ять видів найбільш часто вживаних у цукровій промисловості вапняків: крейдоподібний, мармуроподібний, ракушняк, середньозернистий металургійний та мармур. Дисперсність випаленого вапна характеризували його питомою поверхнею в m^2/g , яку вимірювали пневматичним поверхневимірювачем для порошкоподібних матеріалів Т-3 [5]. Вапнування проводили у водному розчині, 13% розчині цукрози та дифузійному соку із чистотою 85,3% ($\text{ЦК}=11,8\%$; $\text{СР}=13,83\%$) в термостатованій колбі за температури 80°C вапняним молоком, яке готували безпосередньо перед додаванням у розчин. Кількість розчину у всіх експериментах складала 1 дм^3 . Вапняне молоко отримували гасінням свіжевипаленого вапна дистильованою водою за температури 80°C у співвідношенні вапно:вода = 1:3,8 ($\gamma_{\text{вапн. мол.}} = 1,18 \text{ г/см}^3$). Дані про питому поверхню вапна та гідроксиду кальцію у водно-вапняних суспензіях наведені в табл. 1.

Кількість вапна, яку піддавали гасінню для отримання водно-вапняної суспензії, у всіх випадках скла-

Табл. 1.
Питома поверхня м'яковипаленого вапна та гідроксиду кальцію вапняного молока в залежності від виду вапняку

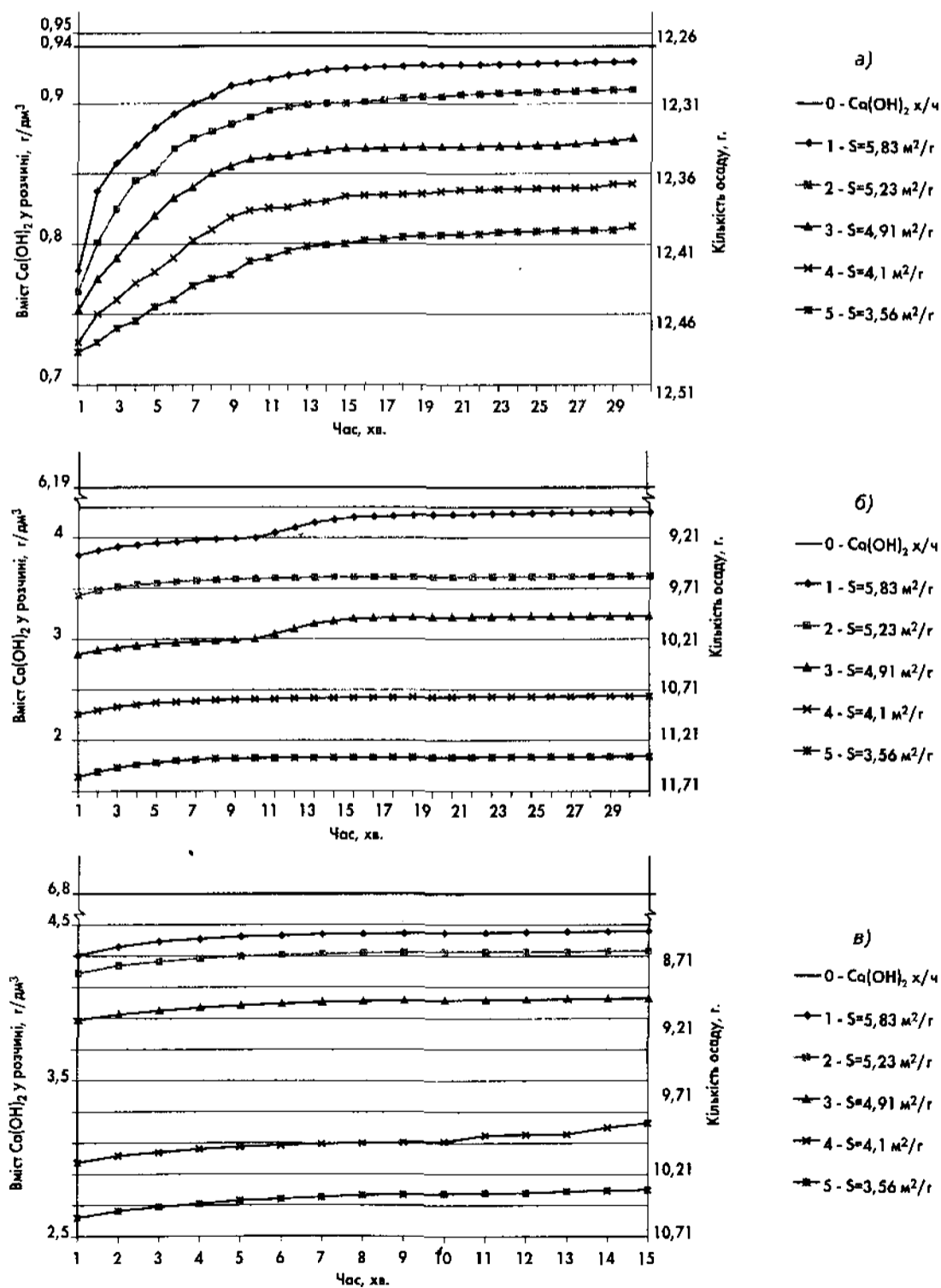
	Сировина, з якої одержане вапно	Питома поверхня, m^2/g	
		вапна	гідроксиду кальцію вапняного молока
1	Мармур	1,531	3,560
2	Вапняк середньозернистий металургійний	1,655	4,100
3	Ракушняк	2,295	4,910
4	Вапняк мармуроподібний	2,525	5,226
5	Вапняк крейдоподібний	2,876	5,830

дала 1% до маси оброблюваного розчину. Максимальна кількість вапна, яка може перейти у дифузійний сік із чистотою 85,8%, складає 0,808% до маси соку [7]. Великий надлишок вапна порівняно із максимально розчинним може сприяти штучному зниженню концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчині [6]. Тому, щоб штучно не знижувати концентрацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчині, зупинились на 1%, який забезпечує незначний надлишок вапна у осаді. Проби вапнованих розчинів відбирали

кожну хвилину протягом 30 хв., фільтрували у термостатованих умовах, фільтрати охолоджували та визначали в них вміст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потенціометричним титруванням наважки розчину 0,1М розчином HCl .

Зміна концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у водному і цукровому розчинах та дифузійному соку в залежності від часу вапнування за різних значень питомої поверхні твердої фази гідроксиду кальцію наведені на рис. 1 (а-в), на яких зверху паралельно осі абсцис проведені пря-

Рис. 1. Кінетика зміни вмісту вапна залежно від питомої поверхні $\text{Ca}(\text{OH})_2$:
а – у водному розчині, б – модельному цукро-вапняному розчині, в – дифузійному соку



мі, які вказують на стабільну (рівноважну) розчинність або коефіцієнт насичення, тобто на максимальну кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$, яка може перейти у водний [8], 13% цукровий розчин та дифузійний сік за температури 80°C по досягненню рівноваги.

Як свідчать отримані дані, кількість гідроксиду кальцію, яка перейшла у розчин за один і той же час значно залежить від питомої поверхні твердої фази. Із зростанням останньої в 1,6 раз кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що перейшла за один і той же час (15 хв.) у водний розчин, зростає в 1,2 рази, у цукровий – в 2,3 рази, у дифузійний сік – в 1,6 раз. Збільшення загальної кількості гідроксиду кальцію у розчині – запорука підвищення концентрації як гідроксил-іону, так і вільного катіону Ca^{2+} , якого завжди не вистачає для повного осадження органічних кислот, аніони яких дають із катіоном Ca^{2+} нерозчинні солі, а також білків та пектинів у вигляді стійких до пептизації кальцій-білкового та кальцій-пектинового комплексів [9, 10]. Розрахунком встановлено, що збільшення питомої поверхні гідроксиду кальцію вапняного молока в 1,6 рази сприяє збільшенню вмісту у водному розчині вільного катіону кальцію на 15%.

Слід зауважити, що стабільна (рівноважна) розчинність або коефіцієнт насичення є сталою величиною, яка досягається тільки у врівноваженій системі, тобто, коли швидкості переходу гідроксиду кальцію із твердої фази у розчин і навпаки зрівнюються. Стосовно технічного вапняку було встановлено, що в залежності від умов його випалу, у водно-вапняних системах хімічна рівновага досягається за 48...80 год. [8].

Виходячи з цього, в умовах виробництва ми працюємо із неуврівноваженими системами, які мають резерв підвищення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчині. Досягнути коефіцієнта насичення можна і в більш короткий термін, надавши водно-вапняну систему активації, механізм якої полягає в подрібненні твердої фази з наданням їй більшої здатності до хімічної взаємодії [8].

Процеси попереднього та основного вапнування, I та II карбонізації тривають в середньому по 10 хв за сучасною типовою технологічною схемою. Тому необхідно було вивчити швидкість переходу у розчин гідроксиду кальцію вапняного молока із різною питомою поверхнею твердої фази, встановити значення питомої поверхні $\text{Ca}(\text{OH})_2$, з якою поступає після вапнування на карбонізацію, та визначити зміну середньозваженого діаметру частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процесі розчинення. Використавши перелічені вище експериментальні дані, розраховували швидкість переходу у розчини гідроксиду кальцію в залежності від його питомої поверхні за методикою [11]. Також були проведені розрахунки зміни питомої поверхні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та середньозваженого діаметру частинки в процесі розчинення [11]. Отримані дані представлені на рис. 2 (а-в). Для якісного порівняння на рис. 2 (а-в) додатково наведені немасштабовані дані про значення середньозваженого діаметру та швидкості переходу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчин, які відповідають питомій поверхні, що вказана на осі ординат.

Графічні дані свідчать, що дисперсний склад суттєво впливає на швидкість переходу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчин, а саме: чим більша питома поверхня твердої фази, тим

більша швидкість переходу її у розчин. Проте, за будь-яких значень питомої поверхні в перші хвилини вапнування в розчин переходять найдрібніші частинки твердої фази, тому швидкість розчинення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в перші 5 хв. процесу найбільша. Перехід гідроксиду кальцію у 13% цукровий розчин значно інтенсивніший ніж у водний: його швидкість в 3,6 разів більша. Це пов'язано з утворенням у цукровому розчині добре розчинних комплексних сполук моно- та дисахаратів кальцію [6]. Тому на початковому етапі розчинення в цукровому розчині спостерігається більш значний стрибок швидкості розчинення, ніж у водному, з подальшим її спадом. До того ж цукор виявляє диспергуючу дію на тверду фазу гідроксиду кальцію [8], яка в 13% цукровому розчині та у дифузійному соку в перші хвилини контакту зростає в середньому в 1,5 рази порівняно із вихідною.

Швидкість переходу гідроксиду кальцію у дифузійний сік в середньому у 4,6 рази вища порівняно з водним розчином та в 1,3 рази вища за швидкість переходу в 13% цукровий розчин. Слід зауважити, що в експерименті використовувався дифузійний сік із вмістом цукру 11,8%. Той факт, що середня швидкість переходу гідроксиду кальцію в менш концентрований технічний розчин в 1,3 рази вища ніж в 13% модельний, свідчить, що деякі нецукри дифузійного соку прискорюють процес розчинення гідроксиду кальцію [7].

В процесі розчинення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ під час вапнування модельного водного, цукро-вапняного розчину та дифузійного соку, відбувається "розмивання" твердої фази із зміною її питомої поверхні. Отримані дані свідчать, що за рахунок розчинення питома поверхня гідроксиду кальцію зменшується і на карбонізацію він приходить із питомою поверхнею, яка менша за вихідну. Це означає, що тверда фаза гідроксиду кальцію, який буде приймати участь у карбонізації, представлена в основному великими частинками.

Таким чином, питома поверхня твердої фази гідроксиду кальцію вапняного молока є основним чинником збільшення швидкості його переходу в розчин, причому швидкість переходу буде тим більша, чим більшою була вихідна питома поверхня твердої фази. Крім цього, процес переходу гідроксиду кальцію у розчин за будь-якої питомої поверхні значно прискорюється наявністю в розчині цукру.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусарук Т.С., Верченко Л.М., Хомічак Л.М. Оптиміальний режим випалу вапняку – запорука економії енергоресурсів // Цукор України. – № 5. – 2006. – С. 20–21.
2. Гусарук Т.С., Верченко Л.М., Хомічак Л.М., Мірошник В.О. Вплив дисперсності гідроксиду кальцію вапняного молока на його реологічні властивості // Цукор України. – 2007. – № 1. – С. 24–27.
3. Верченко Л.М., Хомічак Л.М., Гусарук Т.С. та ін. Вплив кристалічної структури вапняку на дисперсність вапняного молока // Цукор України. – № 1-2. – 2005. – С. 31–34.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – С. 290–293.
5. Ромашов Г.И. Основные принципы и методы определения дисперсного состава промышленных пылей. ЛИОТ, 1935, 196 с.