

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ЛОГВІН ВОЛОДИМИР МАТВІЙОВИЧ

УДК 664.126.1.039

НАУКОВІ ОСНОВИ ТА РОЗРОБЛЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ
ДИФУЗІЙНОГО СОКУ

05.18.05 – Технологія цукристих речовин

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ –2006

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті харчових технологій Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор **Рева Леонід Павлович**, Національний університет харчових технологій, професор кафедри технології цукристих речовин.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор **Сидоренко Юрій Ілліч**, Московський державний університет харчових виробництв, проректор з організаційно-кадрових питань, перспективного розвитку і громадських зв'язків, завідувач кафедри товарознавства та основ харчових виробництв

доктор технічних наук, професор **Дегтярьов Леонід Сергійович**, Національний університет харчових технологій, професор кафедри функціональних харчових продуктів

доктор технічних наук, старший науковий співробітник, **Чернявська Людмила Іванівна**, завідувач відділом сировини, контролю та обліку виробництва Українського НДІ цукрової промисловості Міністерства агропромислової політики України

Провідна установа: Інститут харчової хімії та технології Національної академії наук України, м. Київ.

Захист відбудеться “___” _____ о “___” годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.058.04 Національного університету харчових технологій, за адресою: 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 68.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету харчових технологій за адресою: 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 68.

Автореферат розісланий “___” _____ 2006 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, к.т.н.

Воронцова С.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Виробництво цукру з буряків в Україні є традиційно вагомою та значущою галуззю промислового сектора. Цукор досить важливий продукт для забезпечення життя людини.

Однією з основних технологічних стадій виробництва цукру з буряків є очищення дифузійного соку.

Дифузійний сік – складна багатокомпонентна система з розчиненими в екстрагенті (воді) сахарозою та нецукрами, а також завислими різних розмірів частками тканини клітковини.

Зміни в технологіях вирощування, збирання та зберігання цукрових буряків, що відбулися в останні десятиріччя, привели до збільшення вмісту окремих нецукрів у цукрових буряках. Відповідно змінюється і вміст нецукрів у дифузійному соку. Як відомо, саме вони перешкоджають кристалізації сахарози та одержанню цукру піску високої якості.

Ученими постійно ведуться пошуки високоефективних способів очищення дифузійного соку. Запропоновано сотні різних реагентів, використання яких передбачалося замість вапна чи одночасно з вапном. І лише вапно залишається протягом двох сторіч реагентом, який успішно використовується для очищення дифузійного соку.

Значний внесок у розвиток технології очищення дифузійного соку та апаратного оформлення технологічних процесів зробили Архипович М.О., Бобрівник Л.Д., Бугаєнко І.Ф., Вашатко Й., Голибін В.О., Головін П.В., Даїшев М.І., Дедек Й., Добжицький Я., Жура К.Д., Карта шов А.К., Ліпец А.А., Мішук Р.Ц., Полянська С.П., Рева Л.П., Сапронов О.Р., Сілін П.М., Сімахіна Г.О., Хомічак Л.М. та ін.

За умов зниження якості цукросировини актуальними є розроблення високоефективних способів очищення дифузійного соку та окремих технологічних процесів. Це дозволить підвищити ступінь вилучення нецукрів зі дифузійного соку та зменшити витрати вапна на очищення соку. Значний резерв у підвищенні ефективності очищення дифузійного соку мають попереднє вапнування та І сатурація.

Встановлення оптимальних умов проведення попереднього вапнування сприяє підвищенню ступеня вилучення нецукрів зі дифузійного соку та покращенню седиментаційних і фільтраційних властивостей осаду у соку І сатурації.

У практиці виробництва цукру з буряків недостатньо розроблені ефективні, стосовно вилучення нецукрів та одержання осаду з хорошими седиментаційними і фільтраційними властивостями, способи очищення дифузійного соку з одночасним його вапнуванням та карбонізацією. Найбільше ефективні варіанти проведення одночасного вапнування та карбонізації можуть сприяти вирішенню проблем, пов'язаних з відокремленням осаду до основного вапнування.

Проведення І сатурації за умов постійної лужності, величина якої у всьому об'ємі соку в одноступінчатому апараті за умов рівномірного розподілу сатураційного газу по перерізу сатуратора дорівнює лужності соку І сатурації, не забезпечує досягнення високого ефекту очищення соку карбонатом кальцію та ступеня використання діоксиду вуглецю. Ці основні показники ефективності проведення І сатурації в основному залежать від швидкості поглинання діоксиду вуглецю лужним соком.

У літературних джерелах досить мало даних про кінетику поглинання діоксиду вуглецю гідроксидом кальцію і відсутні про кінетику поглинання діоксиду вуглецю цукровими розчинами гідроксиду кальцію. Невідома константа швидкості реакції між гідроксидом кальцію та діоксидом вуглецю. По цій причині неможливо розрахувати фактор прискорення адсорбції під час поглинання діоксиду вуглецю розчинами гідроксиду кальцію.

Принциповий внесок у вивчення кінетики адсорбції зробили Аксельрод Ю.В., Астарта Дж., Данквертс П.В., Кішіневський М.Х., Кафаров В.В., Корнієнко Т.С., Рамм В.М., Стабніков В.М., Позін М.С. та ін. Експериментальні дослідження впливу на швидкість поглинання діоксиду вуглецю цукровими розчинами гідроксиду кальцію температури, концентрації гідроксиду кальцію у розчині, вмісту діоксиду вуглецю у газовій фазі та висоти барботувального шару - шлях до інтенсифікації І сатурації.

Розрахунок сатуратора, як масообмінного апарата з урахуванням кінетики поглинання діоксиду вуглецю лужним соком, можливо виконати лише після розрахунку питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю.

Експериментальні та аналітичні дослідження механізмів та кінетики хімічних реакцій масообмінних процесів, що мають місце під час очищення дифузійного соку, дають можливість науково обґрунтувати нові способи проведення технологічних процесів очищення та їх апаратного оформлення. Підвищення ефективності очищення дифузійного соку, збільшення виходу цукру та покращення його якості за одночасного зменшення матеріальних затрат – важлива науково-практична проблема, вирішення якої забезпечить підвищення ефективності виробництва і має вагомe значення для промисловості держави.

Зв'язок роботи з науковими, програмами, планами, темами. Дослідження виконувалися відповідно до тематики науково-дослідних робіт УДУХТ: "Створити високоефективні апарати попередньої дефекації і першої сатурації великої одиночної потужності для цукрової промисловості"; згідно з розпорядженням Ради Міністрів УРСР № 296-р від 26.05.1980 р. та наказом Мінвузу УРСР № 326 від 9.08.1980 р. "Розробити та освоїти інтенсивну технологію очищення дифузійного соку з буряків різної якості і обладнання, що забезпечують істотне зменшення витрат вапна, підвищення виходу цукру та його якості"; згідно з планом кафедральної держбюджетної теми "Розробка, удосконалення, інтенсифікація, оптимізація технологічних процесів у цукровому виробництві".

Автором особисто розроблені програми проведення лабораторних і промислових досліджень, визначені та розроблені методики їх виконання, проведено промислові випробування розроблених нових способів та обладнання, обраховано, оброблено та узагальнено отримані результати.

Мета і завдання досліджень. Мета роботи – на основі теоретичних і експериментальних досліджень механізму і кінетики осадження нецукрів вапном, поглинання діоксиду вуглецю лужним соком та очищення соку утвореним карбонатом кальцію і формування осаду з хорошими седиментаційними та фільтраційними властивостями під час попереднього вапнування, I сатурації та одночасного вапнування і карбонізації дифузійного соку розробити високоефективні способи проведення технологічних процесів очищення дифузійного соку вапном і карбонатом кальцію, що забезпечують підвищення загального ефекту очищення соку та виходу цукру і його якості.

Для досягнення цієї мети поставлено до вирішення такі завдання:

провести теоретичні та експериментальні дослідження осадження аніонів кислот та високомолекулярних сполук під час проведення попереднього вапнування дифузійного соку;

експериментально встановити оптимальні величини температури та тривалості попереднього вапнування дифузійного соку;

дослідити вплив повернення осаду I сатурації на ефективність очищення дифузійного соку під час проведення попереднього вапнування та встановити оптимальну зону рН прогресивного попереднього вапнування, у яку необхідно вводити повернення;

обґрунтувати проведення попереднього вапнування дифузійного соку частково карбонізованим вапнованим соком та експериментально встановити оптимальні величини ступеня карбонізації вапна;

провести експериментальні дослідження ступеня видалення нецукрів під час одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН соку;

розробити спосіб очищення дифузійного соку з відокремленням осаду до основного вапнування з використанням вапнокарбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН соку, що імітує динаміку підвищення рН в умовах прогресивного попереднього вапнування;

розробити апаратне оформлення прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку на основі теоретичних та експериментальних досліджень осадження нецукрів та формування осаду під час проведення попереднього вапнування;

провести теоретичні та експериментальні дослідження змін у системі "вода - цукроза - гідроксид кальцію + діоксид вуглецю" за умов поступового зниження лужності та низьких температур;

на основі теоретичних досліджень механізму очищення соку карбонатом кальцію розробити шляхи підвищення ефективності очищення соку під час проведення I сатурації;

виконати аналітичні та експериментальні дослідження кінетики поглинання діоксиду вуглецю за умов близьких до проведення I сатурації;

розробити методику розрахунку питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю під час проведення I сатурації;

розробити нове апаратне оформлення I сатурації, що забезпечує підвищення ефекту очищення соку карбонатом кальцію та ступеня використання діоксиду вуглецю.

Об'єкт дослідження – способи очищення дифузійного соку та їх апаратне оформлення, система "вода - цукроза - гідроксид кальцію + діоксид вуглецю"

Предмет дослідження – дифузійний сік, гідроксид кальцію, діоксид вуглецю, карбонат кальцію та осад після попереднього вапнування, вапнокарбонізації та I сатурації.

Наукова новизна одержаних результатів. Теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено підвищення ефективності очищення дифузійного соку внаслідок проведення прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку з використанням встановлених оптимальних параметрів, I сатурації зі ступінчастим зниженням лужності соку і відокремлення осаду до основного вапнування за умов одночасного вапнування і карбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням лужності соку, що підвищує вихід цукру і його якість.

На основі аналізу результатів теоретичних та експериментальних досліджень сформульовані наукові концепції, які виносяться автором на захист:

експериментально досліджено і теоретично обґрунтовано механізм осадження аніонів кислот і білкових та пектинових речовин під час проведення попереднього вапнування дифузійного соку двоохарактерними іонами кальцію;

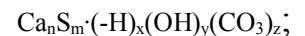
набув подальшого пізнання механізм зворотного переходу у сік білків після досягнення максимуму їх осадження під час проведення прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку чи зменшення кількості осаджених білків після досягнення максимуму осадження під час проведення попереднього вапнування за умов постійної лужності, що пояснюється зменшенням концентрації Ca^{2+} у системі з підвищенням величини рН розчину та утворенням за умов високої лужності більш стійких комплексів кальцію з цукрозою ніж кальцію з білками;

науково обґрунтована та експериментально підтверджена висока ефективність проведення прогресивного попереднього вапнування частково карбонізованим (35...40%) вапнованим соком, механізм дії цього способу близький до механізму дії одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку;

науково обґрунтовано та вперше одержано експериментальне підтвердження високої ефективності одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН соку, щодо осадження нецукрів та одержання осаду з хорошими седиментаційними властивостями, які дозволяють відокремити його до основного вапнування; визначено оптимальну кількість ступенів вапнокарбонізації дифузійного соку та розподіл вапна по ступенях;

вперше з використанням квантовохімічного моделювання показана можливість утворення у вапняно-цукрових розчинах комплексів кальцію з цукрозою складу: $[\text{CaS}]^{2+}$, $[\text{CaS}(\text{OH})]^+$, $[\text{CaS}(\text{OH})_2]$, $[\text{CaS}(\text{H}_2\text{O})]^+$; найбільш міцний зв'язок цукрози з кальцієм встановлений в останньому комплексі, будова якого ґрунтується на дисоціації цукрози з відщепленням H^+ - іонів; розраховано квантовохімічно у напівемпіричному наближенні РМЗ просторову будову комплексів кальцію з цукрозою;

вперше виконані квантовохімічні розрахунки комплексів у системі "вода - цукроза - гідроксид кальцію + діоксид вуглецю" та розрахована їх просторова будова; зростання в'язкості в діапазоні рН=12,0-11,4 пов'язане з утворенням нейтральних різнолігандних цукрозо-карбонатних комплексів кальцію $[\text{CaSCO}_3]$ та від'ємних $[\text{CaS}(\text{H})\text{CO}_3]^{-1}$, зростанням їх молекулярної маси і утворенням олігомерів чи полімерів; склад можливих комплексів у системі "вода - цукроза - гідроксид кальцію + діоксид вуглецю", які є причиною тимчасового підвищення в'язкості системи у межах рН 11,4...12,0, в загальному вигляді необхідно позначати так:



вперше запропонований механізм зменшення в'язкості системи попередньо введеною у вапняно-цукровий розчин твердою фазою карбонату кальцію за умов поступової карбонізації вапняно-цукрового розчину та низьких температур, у відповідності з яким, присутні у системі частки карбонату кальцію подрібнюють цукрозо-карбонатні комплекси кальцію подібно до того, як це має місце у кульовому млині;

запропонований та науково обґрунтований механізм очищення соку карбонатом кальцію під час проведення I сатурації, за яким очищення соку проходить внаслідок адсорбції та співосадження нецукрів; при цьому у очищенні соку приймає участь інтегральна поверхня часток карбонату кальцію за час їх зростання;

обґрунтовано, що фактор прискорення абсорбції наступною хімічною реакцією у рідинному середовищі є відношення швидкості абсорбції з хімічною реакцією до швидкості фізичної абсорбції (абсорбції водою) і не може бути окремо відношенням відповідних коефіцієнтів масовіддачі у рідинному середовищі чи різниці концентрацій діоксиду вуглецю на поверхні рідинного середовища і в його об'ємі, як це показують ряд авторів;

вперше визначена постійна А в формулі розрахунку константи швидкості хімічної реакції під час поглинання діоксиду вуглецю розчинами з певною концентрацією гідроксиду кальцію з використанням експериментальних даних про кінетику поглинання діоксиду вуглецю розчинами гідроксидів натрію (константа швидкості реакції відома) та кальцію за певних умов;

розроблена методика розрахунку сатуратора як масообмінного апарата, що ґрунтується на розрахунку питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю лужним соком у сатуратор, що дозволяє розробити науково обґрунтовані шляхи інтенсифікації I сатурації;

Практичне значення одержаних результатів. Експериментальні та аналітичні дослідження хімічних реакцій та масообмінних процесів, що мають місце під час проведення попереднього вапнування та I сатурації, стали науковою основою встановлення оптимальних параметрів проведення цих технологічних процесів, вибору шляхів їх удосконалення та розроблення нових способів очищення дифузійного соку та апаратного оформлення.

Виконані у дисертаційній роботі теоретичні та наукові розробки доведені до практичної реалізації, пройшли промислові випробування, окремі рекомендовані до серійного виробництва, впроваджені та успішно працюють на цукрових заводах України:

– спосіб очищення дифузійного соку з відокремленням осаду до основного вапнування (декларційний патент України № 59308А). у відповідності з яким проводиться одночасне вапнування карбонізація дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН соку, у межах від рН дифузійного соку до 11,0...11,4; підвищуються ефект очищення соку і вихід цукру та покращується його якість;

– установлені оптимальні величини температури 60...63 °С, за яких утворюється порівняно з вищими температурами менша кількість барвних речовин, та тривалості прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку 9...12 хв. з відповідним об'ємом апарата;

– для прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку встановлена оптимальна кількість повернення нефільтрованого соку I сатурації та зона рН його введення, що позитивно впливає на седиментаційні та фільтраційні властивості осаду у соку I сатурації та на якісні показники очищеного соку;

– розроблені вертикальні апарати прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку з механічними (авторські свідоцтва № 1158584) та гідродинамічними (авторське свідоцтво № 1214758) пристроями для змішування соку основного потоку з лужними реагентами на переходах із секції у секцію, з незначним місцевим перелугуванням соку, що сприяє підвищенню повноти осадження нецукрів дифузійного соку та покращенню седиментаційних і фільтраційних властивостей осаду; горизонтальний апарат прогресивного попереднього вапнування (авторське свідоцтво №1070168); випробуваний на Борщівському цукрозаводі (зданий заводській комісії) і вертикальний апарат з гідродинамічними змішувачами пристроями випробуваний на Оржицькому цукрозаводі та зданий міжвідомчій комісії з рекомендацією до серійного виробництва;

– розроблений вапнокарбонізатор (дефекосатуратор) (декларацийний патент України № 59311 А), у якому реалізується спосіб проведення одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН чи лужності соку;

– розроблена методика розрахунку сатуратора як масообмінного апарата з визначенням необхідного об'єму сокогазової емульсії у апараті; у розрахунку враховується виробнича потужність заводу, витрати вапна на очищення дифузійного соку, вміст діоксиду вуглецю у сатураційному газі, температура, концентрація гідроксиду кальцію у соку під час проведення сатурації та висота барботувального шару соку у сатураторі;

– розроблені горизонтальний (авторське свідоцтво № 651031) та вертикальний (авторське свідоцтво № 1027210А) секційні прямотечійні сатуратори; горизонтальний апарат I сатурації виготовлений та випробуваний на Кам'янець-Подільському цукрозаводі; на вертикальний секційний прямотечійний сатуратор за рішенням Укрголовицукру була розроблена технічна документація Смілянським спеціальним конструкторським бюро ВНДЦП, який виробничою потужністю 2.5 тис. тон перероблення буряків за добу був виготовлений Південківським машинобудівним заводом і встановлений та випробуваний на Борщівському цукрозаводі; результати випробувань засвідчили підвищення чистоти очищеного соку на 10 % та майже на 20 % ступеня використання діоксиду вуглецю (82 % порівняно з 63 %).

Матеріали дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри технологій цукристих речовин під час читання лекцій, проведення практичних та семінарських занять, виконання курсового та дипломного проєктів, а також включено до підручника (Сапронов А.Р. Технологія сахара). По матеріалах дисертаційної роботи виданий навчальний посібник “Інтенсифікація першої сатурації”, який рекомендований Міністерством освіти та науки України для студентів, науковців та практичних працівників.

Методи дослідження – аналітичні, фізико-хімічні та кінетичні виконані з використанням сучасних приладів, статистичних методів оброблення експериментальних даних. Вірогідність отриманих результатів, наукових положень, висновків та рекомендацій підтверджується адекватністю результатів лабораторних, дослідно-промислових та виробничих досліджень.

Особистий внесок здобувача. У всіх роботах зі співавторами автору належить постановка проблеми, виконання лабораторних, промислових випробувань та аналіз отриманих результатів. Особисто автором визначені завдання та методи досліджень, розроблені та виготовлені лабораторні установки для проведення експериментальних досліджень; проведені дослідження з визначення технологічних параметрів здійснення розроблених способів; розроблені конструкції нових апаратів для впровадження у промисловості запропонованих способів; оброблені та узагальнені результати дослідження кінетики абсорбції CO_2 з наступною хімічною реакцією в лабораторних та виробничих умовах; теоретичне обґрунтування та розроблення методики розрахунку сатураторів як масообмінних апаратів; підготовлені та опубліковані результати досліджень. Систематизував, узагальнив, теоретично обґрунтував зміни у системі “вода-цукроза-вапно+діоксид вуглецю”. Отримав нові дані щодо осадження білково-пектинового комплексу. Сформулював основні вимоги до обладнання для проведення попереднього вапнування та I сатурації. На підставі експериментальних даних визначив константу швидкості хімічної реакції взаємодії діоксиду вуглецю з гідроксидом кальцію, розрахував фактор прискорення абсорбції наступною хімічною реакцією. Розробив методику розрахунку питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю одиницею об'єму сокогазової емульсії у сатураторі.

В окремих розділах дисертації використані результати опублікованих наукових праць, отримані спільно з проф. Ревою Л.П., проф. Симахіною Г.О., проф. Хомічаком Л.М., доц. Виговським В.Ю., к.т.н. Шестаковським В.А., к.т.н. Яковенком В.Ю.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на міжнародних, республіканських, Всеукраїнських науково-технічних конференціях “Розробка та використання прогресивних технологій та обладнання у харчовій та переробній промисловості” (Київ, 1989-1997 р.р.); республіканській науково-практичній конференції “Інтенсифікація технологій і совершенствование оборудования перерабатывающих отраслей АПК” (Київ, 1989), міжнародному семінарі “Підвищення ефективності бурякацукрового виробництва та проблеми екології і відходів” (Київ, 1994р.), міжнародній науково-технічній конференції “Розробка і впровадження ресурсоощадних технологій та обладнання в харчову та переробну промисловість” (Київ, 1997 р.); науково-технічних семінарних головних спеціалістів цукрових заводів, асоціацій та групових лабораторій України “Шляхи підвищення ефективності бурякоцукрового виробництва” (Київ 2000, 2001, 2002, 2005).

Публікації. За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 68 статей у фахових наукових журналах та збірниках наукових праць, 28 тез доповідей на наукових конференціях, отримано 15 авторських свідоцтв та патентів на винаходи України.

Структура роботи. Основний зміст роботи викладено на 318 сторінках друкованого тексту. Вона складається зі вступу, 4 розділів, висновків. Дисертація ілюстрована 20 рисунками та 5 таблицями, містить 30 додатків. Наводиться список використаних літературних джерел 323 найменувань.

Основний зміст роботи

ВСТУП. Визначена актуальність наукового дослідження, сформульовані мета та цілі досліджених наукових проблем, визначені напрямки досліджень та розглянуті питання наукової новизни та практичної цінності отриманих результатів для цукрової галузі України.

Розділ 1. Розвиток та сучасний стан технології очищення дифузійного соку і обладнання у цукровому виробництві.

Виконано аналітичний огляд літературних джерел щодо технологічних і масообмінних процесів на стадії очищення дифузійного соку та устаткування для здійснення процесів очищення. Показано, що під час проведення першої сатурації діоксид вуглецю із сатураційного газу поглинається лужним соком і взаємодіє з вапном, при цьому мають місце ряд хімічних реакцій та масообмінних процесів. Розглянуто теоретичні та практичні аспекти очистки дифузійного соку з урахуванням кінетичних закономірностей, які мають місце на стадії очищення дифузійного соку. Аналіз експериментальних та аналітичних праць по дослідженню кінетики поглинання діоксиду вуглецю лужними розчинами свідчить про можливість підвищення ефективності процесів очищення дифузійного соку.

Експериментальні, теоретичні та аналітичні дослідження процесів, що мають місце під час очищення дифузійного соку, дають можливість науково обґрунтувати та розробити більш ефективні способи проведення очищення дифузійного соку.

На підставі широкого аналітичного огляду механізму і кінетики хімічних реакцій та масообмінних процесів, способів проведення технологічних процесів очищення дифузійного соку та їх апаратного оформлення, доведена необхідність розроблення апаратів нового покоління з урахуванням кінетики процесів, які є визначальними для швидкості технологічних процесів.

Аналітичний огляд з зазначеної проблеми дозволив зробити наукові висновки, сформулювати чіткі завдання дослідження та визначити можливі шляхи їх вирішення.

Розділ 2. Об'єкти і методи дослідження.

У цьому розділі наведено характеристику об'єкта, предмета та методів досліджень. Подано опис лабораторних установок, умов проведення, технологічних, кінетичних, квантохімічних досліджень.

Об'єктами досліджень були дифузійний та клітинний сік цукрових буряків, сік попереднього вапнування, сік основного вапнування, сік I та II сатурації, осад після вапнокарбонізації дифузійного соку та після I сатурації, комплексні сполуки кальцію з цукрозою та карбонат-іонами, гідроксид кальцію.

У процесі досліджень використано як загальноприйняті, так і удосконалені автором спеціальні фізичні, хімічні, квантовохімічні методи досліджень.

В'язкість системи під час поступової карбонізації вапняно-цукрових розчинів визначали з використанням капілярного віскозиметра.

Вміст аніонів кислот визначалися різницею кількості солей кальцію в соку і величиною лужності соку.

Кількість білків визначали за методикою, що ґрунтується на біуретовій реакції, калібрувальний графік будували за нативними білками.

Просторову будову різних комплексів кальцію з цукрозою розраховано у напівемпіричному наближенні РМ-3.

Мікроскопічні дослідження осаду проведені з використанням мікроскопа МБИ-15 у прохідному світлі, зі світлим та темним полем зору і у поляризованому світлі.

Розділ 3. Очищення дифузійного соку під час попереднього вапнування та підвищення його ефективності.

Проаналізований механізм очищення дифузійного соку під час проведення попереднього вапнування та визначено умови, за яких досягається при цьому підвищення ефективності очищення соку.

Запропонована наступна класифікація способів проведення попереднього вапнування дифузійного соку за умов:

- постійної лужності;
- поступового чи ступінчатого підвищення лужності;
- багаторазового підвищення та зниження лужності;

Вона ґрунтується на зміні лужності соку в процесі проведення попереднього вапнування. Способи реалізуються відповідно в одноступінчатих апаратах з миттєвим змішуванням дифузійного соку з лужним реагентом на вході в апарат, секційних з додаванням на кожен ступінь лужного реагенту і без поздовжнього перемішування соку та секційних з внутрішньою циркуляцією соку типу Бригель-Мюллера.

Для підвищення ефективності попереднього вапнування дифузійного соку було експериментально досліджено вплив ряду факторів, які є визначальними в цьому технологічному процесі. Враховуючи те, що основними складовими ефекту очищення дифузійного соку в умовах попереднього вапнування є повнота коагуляції високомолекулярних сполук (білків, пектинів), а також ступінь осадження аніонів кислот, що утворюють малорозчинні солі з катіонами кальцію введеного вапна.

Дослідження повноти осадження аніонів кислот вапном виконані з модельними цукровими розчинами щавлевої, лимонної та винної кислот. До цукрових розчинів (20 °С) з певним вмістом щавлевої, винної чи лимонної

кислоти додавали різні кількості гідроксиду кальцію в межах рН від 1 до 12. Встановлено, що кількість осаджених аніонів щавлевої та лимонної кислот зростає зі збільшенням кількості доданого вапна в межах досліджуваних величин рН. Щавлева кислота осаджується на 87 % і лимонна на 30 %. Ступінь осадження аніонів винної кислоти проходить через максимум в межах рН близько 11, що пов'язане в залежності від умов з утворенням кислих, нейтральних та основних солей кальцію винної кислоти. Ці солі мають різну розчинність. Максимальна величина ступеня осадження винної кислоти досягає 75 %.

Виконано також експериментальні дослідження зміни вмісту загальної суми аніонів кислот при очищенні дифузійного соку в умовах попереднього вапнування різними витратами вапна в діапазоні температур від 20 до 80 °С. В межах температур від 20 до 60 °С вміст аніонів кислот з підвищенням лужності системи зменшується за рахунок осадження тих, які з кальцієм утворюють малорозчинні солі. При більш високих температурах (до 80 °С) ступінь осадження аніонів кислот досягає максимуму за величин рН 10,8...11,4. Подальше ж підвищення рН призводить до зростання вмісту аніонів кислот в результаті, перш за все, інтенсивного лужного розкладання присутнього в дифузійному соку інвертного цукру до органічних кислот, які дають з кальцієм розчинні солі.

Високомолекулярні сполуки клітинного і дифузійного соків та напівпродуктів цукробурякового виробництва не можуть бути віднесені до речовин колоїдної дисперсності. У розбавлених розчинах, яким є і сік відносно високомолекулярних сполук, вони подрібнені до молекул і таким чином ці розчини є гомогенними системами. ВМС, що знаходяться у напівпродуктах цукробурякового виробництва, не можна віднести до колоїдних систем, по-перше, тому, що не виконується основна вимога до речовин колоїдної дисперсності – гетерогенність. Колоїдна система характеризується наявністю поверхні поділу фаз.

По-друге, колоїдні системи одержують методами конденсації, диспергування та пептизації, а способи синтезу білків, пектинових речовин та інших високомолекулярних сполук у рослинах (у тому числі і в цукрових буряках) не мають нічого спільного із методами одержання колоїдних систем. Це також збільшує відстань між речовинами колоїдної дисперсності та високомолекулярними сполуками.

Ще одна значна відмінність між високомолекулярними сполуками і колоїдними системами – природа заряду. Заряд часток колоїдної дисперсності є наслідком утворення подвійного електричного шару. Зовсім інша природа заряду молекул білків та пектинових речовин. Це є іонізовані радикали.

Ефективність очищення дифузійного соку вапном в основному визначається видалення високомолекулярних сполук, значну частину яких складає білково-пектиновий комплекс. Характери залежностей ступеня коагуляції білків та пектинових речовин від лужності (Рис.1) є досить близькими до лужності 0,09 % СаО. З подальшим підвищенням лужності системи осадження пектинових речовин продовжується, а ступінь осадження білків зменшується після 0,15 % СаО, тобто має місце деяке розчинення утвореного перед цим коагулята.

Експериментальні дані засвідчили, що величина зменшення ступеня осадження білків після максимуму на кривій (рис.1) значно більша ніж відповідний приріст ступеня осадження пектанових речовин. Це і стало однією з підстав вважати величини лужності чи рН соку, за яких досягається максимум осадження білків, оптимальними для проведення попереднього вапнування, підтверджуючи таким чином результати попередніх досліджень Й. Вашатко, Л.П. Реви, Г.О. Сімахіної.

Рис. 1 Ступінь осадження білків та пектинових речовин залежно від лужності:

1 – пектинові речовини; 2 – білки.

Білки дифузійного соку та продукти їх гідролізу, що утворюються під час зберігання цукрових буряків та очищення соку вапном, умовно можна поділити на дійсні білки та продукти їх деструкції.

Для відокремлення дійсних білків від низькомолекулярних використані властивості трихлороцтової кислоти осаджувати лише білки з молекулярною масою більше 6000. За умов теплового попереднього вапнування дифузійного соку (60 °С, 10 хв) ступінь осадження дійсних білків досягає 80 %, а продуктів їх деструкції – 54 % від вмісту у дифузійному соку.

На осадження білків дифузійного соку впливає ряд чинників. За умов додавання луку до дифузійного соку на білки діє гідроксид-іон та катіон. Гідроксид-іони пригнічують дисоціацію NH_3^+ -груп до утворення NH_2 і з підвищенням рН розчину зростає кількість відємних карбоксильних (COO^-) зарядів, макромолекули білків розпрямляються, відкриваються все нові радикали і таким чином поглиблюється денатурація білків. Присутні у розчині катіони металів утворюють з білками комплексні сполуки. Комплексоутворювальна здатність кальцію (у ряду металів комплексоутворювачів) з білками вища за комплексоутворювальну здатність натрію. Підтвердженням цього є результати експериментальних досліджень (рис.2), де ступінь осадження білків гідроксидом кальцію виявився майже вдвічі вищим ніж для гідроксиду натрію. Присутність в системі твердої фази сорбенту підвищує ступінь осадження білків дифузійного соку (крива 3, рис. 2). Вирішальне значення у цьому має адсорбція. Адсорбція білків твердою фазою солей має ряд особливостей. Будова макромолекул білків та їх властивості є визначальними чинниками механізму їх взаємної адсорбції твердими тілами. Макромолекули білків теж виступають як адсорбент.

Рис. 2. Осадження білкових речовин дифузійного соку за умов дії:

1. NaOH ; 2. Ca(OH)_2 ; 3. Ca(OH)_2 та адсорбент; 4. Ca(OH)_2 , адсорбент та нагрівання.

Ефективність адсорбції білкових речовин під час проведення попереднього вапнування досягається за рахунок позитивного заряду твердої фази солей та від'ємного заряду білків. Порівняно невелика маса твердої фази осаджених

під час проведення попереднього вапнування аніонів кислот у формі малорозчинних солей кальцію (0,1...0,15 % від маси оброблюваного соку) сприяє додатковому осадженню білків у кількості 17...20 % від маси білків дифузійного соку.

Підвищення температури попереднього вапнування сприяє зростанню повноти осадження білкових речовин і зменшенню тривалості процесу (20 °С – 60 хв, 85 °С – 5 хв).

Ступінь осадження білкових речовин під час попереднього вапнування (рис.2) досягає 80 % від усієї маси білків, що є наслідком дії гідроксиду кальцію, твердої фази солей та температури.

Гідроксид кальцію є досить універсальним реагентом для білкових речовин. З метою вивчення окремої дії гідроксид- та кальцій-іонів на осадження білків дифузійного соку була виконана серія дослідів з використанням гідроксиду натрію та хлористого кальцію. Досліди були виконані за температури 20°C, та умов, коли у пробі дифузійного соку спочатку вводиться вся передбачувана дослідом кількість одного реагенту, а другий вводиться у кожному пробі у зростаючих кількостях. Введенням у дифузійний сік гідроксиду натрію до рН = 11,4 та хлористого кальцію 0,4 % досягається осадження білків відповідно 18 та 30 %. Залежності ступеня осадження білків за умов додавання різних кількостей хлористого кальцію та гідроксиду натрію проходять через максимум. Ступінь осадження білків додаванням у пробі одного гідроксиду натрію зростає у межах концентрацій використаних у даній серії дослідів. За умов розширення меж використаних концентрацій гідроксиду натрію до 2 моль/л був установлений максимум осадження білків за концентрації гідроксиду натрію 0,35 моль/л.

Дослідженнями встановлена оптимальна (відносно якісних показників соку) температура проведення попереднього вапнування близько 60 °С. Оптимальна тривалість попереднього вапнування – 10...12 хв. Це дуже важливо для розрахунку конструктивних параметрів апарата попереднього вапнування.

Були проведені також досліди по вивченню впливу тривалості попереднього вапнування на осадження низько- та високомолекулярних фракцій білків та нерозділених білків. За перші чотири хвилини осаджується 58 % низькомолекулярних білків від їх вмісту у дифузійному соку, 81 % – нерозділених білків та 88 % – високомолекулярних білків. Осадження нерозділених білків закінчується після 10 хв., високомолекулярних з незначною швидкістю продовжується до 15 хв., а низькомолекулярних майже завершується після 6 хв. і досягає лише 60 %.

Результати цих досліджень є підтвердженням того, що оптимальна тривалість прогресивного попереднього вапнування за умов температури 60 °С становить близько 10 хв.

Виконані дослідження по встановленню оптимальної кількості повернення осаду I сатурації, величини рН середовища зони, в яку необхідно вводити повернення, та ефективності різних видів повернень на попереднє вапнування.

Частки сатураційного осаду соку I сатурації, що повертаються на попереднє вапнування, є центрами коагуляції для речовин білково-пектинового комплексу. Коагулянт, відкладаючись на поверхні часток осаду, сприяє збільшенню їх розмірів і частки осаду ущільнюються. Цьому також сприяє ефект “зморщування” чи ущільнення білків, коли їх переводити з середовища з високою величиною рН (11) у менш лужне середовище. У цукровому виробництві це є відомий ефект пересатування з його позитивним впливом на седиментаційні та фільтраційні властивості осаду у соку I сатурації. Таким чином повернення сатураційного осаду не лише позитивно впливає на формування осаду під час коагуляції ВМС в умовах попереднього вапнування, а і покращує седиментаційні та фільтраційні властивості осаду, що повертається з I сатурації.

Доведено, що значно вища ефективність попереднього вапнування досягається за умов, коли кристалізація та рекристалізація карбонату кальцію проходить під час проведення самого попереднього вапнування дифузійного соку. Це сприяє підвищенню повноти осадження речовин білково-пектинового комплексу та покращенню седиментаційних і фільтраційних властивостей осаду у соку I сатурації.

Експериментальними дослідженнями встановлено (табл.1), що оптимальна кількість повернення сатураційного осаду I сатурації в умовах прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку становить 75...100 % від маси осаду I сатурації (витрати вапна 2,5 % СаО від маси соку).

Таблиця 1

Вплив кількості поверненого осаду I сатурації на вміст нецукрів у соку попереднього вапнування

№пор.	Вміст нецукрів, %	Кількість поверненого осаду I сатурації, %						
		0	25	50	75	100	125	150
	Аніонів кислот	0,33	0,30	0,28	0,20	0,26	0,28	0,30
	Білків	1,03	0,98	0,9	0,60	0,57	0,59	0,61

Експериментально визначено зону прогресивного попереднього вапнування, у яку необхідно вводити осад I сатурації. Ефективність вилучення аніонів кислот та білків за умов введення повернень у зони з різними величинами рН середовища подані у табл. 2. Як видно, повернення 75 % осаду на прогресивне попереднє вапнування дифузійного соку у зони рН = 8,0...9 сприяє підвищенню ступеня вилучення аніонів кислот та осадження білків.

Таблиця 2

Залежність підвищення ступеня вилучення білків та аніонів кислот від введення осаду I сатурації у різні зони рН прогресивного попереднього вапнування

№ пор.	Підвищення ступеня вилучення, %	рН середовища									
		7,2	8,0	8,5	9,3	10	10,6	11,3	11,5	12,3	
1.	Аніонів кислот	18,5	21,2	20,0	17,0	11,4	11,5	12,3			
2.	Білків	12,5	12,7	16,9	14,1	13,8	16,0	13,3			

Відома висока ефективність одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку стосовно досягнення хороших седиментаційних та фільтраційних властивостей осаду і очищення соку. Це досягається внаслідок високої адсорбційної та об'єднуючої здатності для ВМС зростаючих часток карбонату кальцію. По механізму дії на нецукри досить близьким є спосіб очищення дифузійного соку з поверненням для проведення прогресивного попереднього вапнування карбонізованого на 35...40 % вапнованого соку, до складу якого входять розчинені, а також у стані олігомерів та полімерів різнолігандні цукрово-карбонатні комплекси кальцію. Змішуючи повернення з дифузійним соком величина рН суміші зменшується порівняно з частково карбонізованим вапнованим соком. Комплексні сполуки руйнуються. У розчині появляються вільні іони Ca^{2+} та CO_3^{2-} . Починається кристалізація карбонату кальцію.

На Жовтневому цукрозаводі (м. Карлівка) були виконані лабораторні дослідження впливу ступеня карбонізації вапнованого соку з використанням повернень із ступінчатого сатуратора. Дослідження свідчать, що найкращі якісні показники соку після попереднього вапнування (вміст білків, аніонів кислот, забарвленість та збільшення чистоти соку порівняно з дифузійним) досягаються за ступеня карбонізації вапна близько 35...40 %. Також були проведені дослідження ефективності повернення частково карбонізованого вапнованого соку з використанням напівпромислового апарата прогресивного попереднього вапнування об'ємом 2 м³. Результати цих досліджень підтверджують висновки лабораторних випробувань. Чистота очищеного соку у разі використання частково карбонізованого вапнованого соку вища на 0,74 % порівняно з використанням нефільтрованого соку I сатурації.

Промислові випробування проведення попереднього вапнування частково карбонізованим вапнованим соком проводилися на Борщівському цукровому заводі з використанням частково карбонізованого вапнованого соку з різних секцій секційного прямотечійного сатуратора. Як свідчать результати промислових випробувань (таб. 3) ступінь карбонізації вапнованого соку у секційному сатураторі має значний вплив на очищення дифузійного соку в умовах попереднього вапнування. Найвища ефективність очищення дифузійного соку досягається за умов проведення попереднього вапнування частково карбонізованим вапнованим соком з першого ступеня секційного прямотечійного сатуратора, де ступінь карбонізації становить близько 33 % від вмісту вапна у вапнованому соку.

Розроблений спосіб очищення дифузійного соку, що включає прогресивне попереднє вапнування частково карбонізованим вапнованим соком зі ступенем карбонізації вапна близько 35 %, гаряче основне вапнування, I сатурацію зі ступінчатим зниженням лужності та II сатурацію за умов постійної лужності. На Борщівському цукрозаводі були проведені порівняльні промислові випробування розробленого способу очищення дифузійного соку зі способом, який включав прогресивне попереднє вапнування з поверненням нефільтрованого соку I сатурації, гаряче основне вапнування та I і II сатурацію за умов постійної лужності соку.

Таблиця 3

Результати промислових випробувань проведення попереднього вапнування частково карбонізованим соком

№ пор	Повернення зі секції	Сік після попереднього вапнування		Сік після II сатурації		Дифузійний сік					
		Сік після попереднього вапнування	Сік після II сатурації	Сік після II сатурації	Сік після II сатурації	Загальний					
ефект очищення		Чистот рН ₂₀		Соли							
Са	Забарвленість	Чистот	Чистот	РН ₂₀	Соли						
Са	Забарвленість	Чистот	Чистот	РН ₂₀	Соли						
%	%	%	%	од.	% на						
100 рСР	Умовн.од. на	100 рСР	од.	% на							
100 рСР	Умовн.од. на	100 рСР	Умовн.од. на								
100 рСР	%	%	%								
1	I	32,9	85,12	11,28	0,122	21,2	11,17	0,156	17,4	89,92	35,9
2	II	24,9	85,10	11,38	0,131	21,9	11,12	0,168	19,3	90,66	34,9
3	III	18,2	85,07	11,25	0,168	25,4	11,12	0,184	19,8	90,05	32,9
4	IV	13,6	84,70	11,16	0,182	26,7	11,22	0,204	20,5	88,96	31,3
5	V	10,4	85,32	11,20	0,185	28,6	11,15	0,208	21,8	89,4	31,1

Результати порівняльних випробувань, наведені у табл. 4, свідчать про вищу ефективність запропонованого способу очищення дифузійного соку: забарвленість очищеного соку знизилась на 15,2 %, зменшився вміст солей кальцію на 9,2 %, а чистота соку підвищилась на 1,0 %, загальний ефект очищення дифузійного соку зріс на 7,0 %, при дещо кращих седиментаційно-фільтраційних показниках осаду в соку I сатурації.

Важливим завданням попереднього вапнування одночасно з досягненням високого ступеня осадження нецукрів і хороших седиментаційних та фільтраційних показників осаду у соку I сатурації є одержання стійкого осаду за умов високої лужності та температури під час проведення основного вапнування. Це дозволяє зберегти досягнутий під час проведення попереднього вапнування ефект очищення дифузійного соку.

Спосіб проведення основного вапнування, як свідчать експериментальні дослідження, має значний вплив на кількість білків, що переходять з осаду у сік під час проведення основного вапнування. За умов комбінованого основного вапнування у сік переходить більше білків ніж за умов гарячого основного вапнування, що можна пояснити вищою концентрацією гідроксиду кальцію у розчині під час проведення комбінованого основного вапнування.

Таблиця 4

Результати промислових випробувань запропонованого способу очищення дифузійного соку

№	Показники	Запропонований спосіб	Заводський спосіб
1.	Чистота дифузійного соку, %	84,6	84,6
2.	Сік після попереднього вапнування:		
	-рН ₂₀		
	-лужність, % СаО		
	-забарвленість, умовн.од. на 100г СР		
	-вміст солей Са, % СаО на 100г СР		
	-вміст білків, % на 100г СР		
	10,98		
	0,095		
	28,08		
	0,106		
	0,916		
	10,96		
	0,095		
	30,84		
	0,128		
	1,564		
3.	Сік після основного вапнування:		
	-лужність, % СаО від маси соку		
	-вміст білків, % на 100г СР		
	1,24		
	1,566		
	1,30		
	2,274		
4.	Сік після I сатурації:		
	-лужність, % СаО		
	-швидкість осадження осаду, см/хв		
	-фільтраційний коефіцієнт F _k , с/см ²		
	-вміст солей Са, % СаО на 100г СР		
	-ефект знебарвлення, % від вихідної забарвленості		
	-ступінь використання СО ₂ , %		
	0,093		
	4,54		
	1,58		
	0,736		
	21,4		
	82,2		
	0,097		
	4,1		
	1,88		
	0,928		
	15,94		
64,9			
5.	Сік після II сатурації:		
	-рН ₂₀		
	-лужність, % СаО		
	-забарвленість, умовн.од. на 100г СР		
	-вміст солей Са, % СаО на 100г СР		
	-чистота, %		
	-ефект очищення дифузійного соку, %		
	9,17		
	0,02		
	24,9		
	0,832		
	89,1		
	32,9		

9,22
0,026
29,4
0,916
88,1
25,9

На величину кількості білків, що переходять у сік під час проведення основного вапнування, впливає температура проведення попереднього вапнування дифузійного соку, з підвищенням якої знижується стійкість білків під час проведення основного вапнування. Під час швидкої коагуляції білків в умовах високої температури попереднього вапнування скоагульовані білки мають розгалужену просторову структуру з відносно великою поверхнею контакту з лужним соком і тому швидше руйнуються під час проведення основного вапнування.

Ефективність того чи іншого способу проведення попереднього вапнування у значній мірі залежить від його апаратурного оформлення. Об'єм та габаритні розміри апарата залежать від виробничої потужності цукрового заводу та тривалості проведення попереднього вапнування. Тривалість процесу визначається кінетикою осадження речовин білково-пектинового комплексу.

На підставі аналізу існуючого апаратурного оформлення та результатів експериментальних досліджень попереднього вапнування сформульовані основні вимоги до апарата попереднього вапнування:

- попереднє вапнування здійснюється зі ступінчастим підвищенням лужності та рН соку;
- відсутнє поздовжнє перемішування соку;
- допускається незначне місцеве перелуження соку;
- забезпечення проведення теплового попереднього вапнування за температури 55°...60 °С;
- об'єм апарата забезпечує час перебування соку у ньому протягом 10...12 хв.;
- відносно проста конструкція змішувачів пристроїв з малими витратами електроенергії;
- можливість введення у певні секції лужних реагентів та осаду.

Зазначені вимоги в значній мірі були виконані у розробленому горизонтальному коритоподібному апараті, конструкція якого захищена авторським свідоцтвом.

Рис. 3. Горизонтальний апарат прогресивного попереднього вапнування.

Горизонтальний апарат (авторське свідоцтво 1070168) для проведення прогресивного попереднього вапнування складається з корпусу 1, вздовж якого проходить вал 4 з лопатями мішалки 5. Корпус поділений на секції перегородками 2 та 10. Апарат працює наступним чином. Дифузійний сік подається в першу секцію через патрубок 6. Після заповнення першої секції сік переходить через простір 11 між перегородками 2 та 10 у наступну секцію. Таким чином сік доходить до останньої секції і через переливну коробку 12 виводиться із апарата. Вапняне молоко через патрубки 7 подається у жолоби 9, розміщені повздовж корпусу з двох боків, переливається через горизонтально виставлений край жолоба у кожну секцію. Це забезпечує ступеневе підвищення лужності соку в апараті від першої секції до останньої. Сік відводиться після попереднього вапнування із заданою величиною лужності чи рН соку. З врахуванням одержаних експериментальних даних визначена оптимальна швидкість обертання вала мішалки – 20 обертів за хвилину. Уникненню місцевого перелуження сприяє спосіб введення вапняного молока у кожну секцію. Пісок, що збирається в нижній частині секцій, періодично виводиться через патрубки 15.

Як свідчать результати порівняльних випробувань на Борщівському заводі (табл.3 та 4) за умов роботи заводу з горизонтальним апаратом прогресивного попереднього вапнування якісні показники соку після попереднього вапнування та очищеного значно кращі, ніж за умов роботи заводу з раніше встановленим апаратом.

З метою уникнення небажаного під час проведення прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку місцевого перелуження соку були розроблені вертикальні апарати прогресивного попереднього вапнування з механічними та гідродинамічними змішувачами пристроями. Запобігання місцевого перелуження соку досягається встановленням змішувачів соку основного потоку та лужного реагенту на переходах соку із секції в секцію. У змішувачах відбувається миттєве змішування соку з лужним реагентом.

Вертикальний циліндричний корпус апарата розділений на секції конічними перегородками, які мають центральний отвір з перехідним патрубком. По осі апарата проходить вал із закріпленими на ньому турбінними мішалками. У перехідних патрубках кожної перегородки встановлений пристрій для підведення та розподілу лужного реагенту, який складається з розміщеного днищем вверх стакана та закріпленого під ним на валу конусного відбивача. У стакан підведений лужний реагент. Під турбінною мішалкою закріплена відбивна тарілка.

В апараті відсутнє поздовжнє перемішування соку, досягається ступінчасте – прогресивне підвищення лужності та до мінімуму приведені небажане місцеве перелуження соку.

Цей апарат став проміжним етапом на шляху розроблення апарата прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку з високоефективними та економічними гідродинамічними змішувачами пристроями.

Експериментально було встановлено погіршення властивостей осаду та зниження якісних показників соку з підвищенням інтенсивності перемішування соку під час проведення попереднього вапнування. Це пов'язано зі збільшенням руйнування агрегатів осаду з підвищенням інтенсивності перемішування. Особливо є небажаною висока інтенсивність перемішування на етапі формування структури осаду. Одержані результати враховувалися під час розроблення апарата попереднього вапнування.

У розробленому апараті прогресивного попереднього вапнування марки А2–ППР використані гідродинамічні методи змішування соку основного потоку з лужними реагентами. На першому етапі попереднього вапнування дифузійного соку, коли мають місце хімічні реакції нейтралізації та обміну використовуються струменеві змішувачі, а на етапі формування осаду – змішуючі пристрої з використанням потенціальної енергії потоку соку.

Конструктивно апарат складається з трьох блоків (рис.4). У першому блоці сік підіймається вгору, у другому опускається донизу і в третьому сік знову підіймається вгору. В апараті сім секцій 1...7. На вході у першу секцію і на переходах із секції у секцію встановлені змішуючі пристрої відповідно I і II.

У першому блоці встановлені струменеві змішуючі пристрої, які працюють наступним чином. Дифузійний сік через сопло 8 у крищі 10 направляється у камеру змішування 9 струменевого апарата. Нефільтрований сік подається у камеру 11 і у камері змішування 9, змішується з дифузійним соком.

У другому блоці величина рН соку зростає від 9,0 до 11,2...11,4. За цих умов проходить формування структури осаду і висока інтенсивність перемішування соку є недопустимою. Змішуючі пристрої у другому блоці складаються із закритої нерухомої турбінки 13 з загнутими лопатями, приймальної лужний реагент кільцевої камери 12 та перехідного патрубку 14. Сік, що направляється у наступну камеру, поділяється на два потоки. Менша частина проходить через внутрішній циліндр кільцевої камери, а більша частина – через нерухому турбінку. На виході з неї сік набуває обертового руху. Лужний реагент із кільцевої камери попадає між двох потоків соку і один із них обертається. Змішування продовжується і в перехідному патрубку.

Апарат А2–ППР–6 встановлений і випробуваний на Оржицькому цукрозаводі виробничою потужністю 6000т перероблення буряків за добу.

Рис. 4. Апарат попереднього вапнування дифузійного соку А2-ППР: а – загальний вигляд; б – вид зверху; в – розгортка; г та д – змішуючі пристрої.

Показав надійну та стійку роботу. Міжвідомча комісія прийняла апарат з присвоєнням йому вищої категорії якості та рекомендувала поставити апарати А2 –ППР – 6; А2 –ППР – 1,5; А2 –ППР –3 та А2 –ППР –4,5 у серійне виробництво.

Апарат попереднього вапнування дифузійного соку А2-ППР-3 знаходився у експлуатації на ЗАО “Кристалл-Бел” (Чернянський цукрозавод) з 1996 р. За час експлуатації він показав надійну та безаварійну роботу і забезпечує постійне дотримання заданих величин рН соку по секціях. Середній річний економічний ефект становив 1350 тис. руб.

Розділ 4. Очищення дифузійного соку з відокремлення осаду до основного вапнування.

Відомо і як свідчать отримані нами результати лабораторних досліджень, що відокремлення осаду до основного вапнування – шлях до підвищення якості очищеного соку і зниження витрат вапна. Перешкодою широкому використанню способів очищення дифузійного соку з відокремлення осаду до основного вапнування є недостатня для забезпечення виробничої потужності заводу швидкість фільтрування соку перед основним вапнуванням. В розроблених останніх способах очищення дифузійного соку з відокремлення осаду до основного вапнування після попереднього вапнування проводять додаткову вапнокарбонізацію з введенням невеликої кількості вапна і наступним одержанням згущеної суспензії у швидкодіючому відстійнику. Фільтрування одержаної суспензії здійснює разом із згущеною суспензією після I сатурації. Це є ще одним підтвердженням високої ефективності одночасного вапнування і карбонізації стосовно фільтраційних властивостей осаду, який відокремлюється до основного вапнування.

Ми вважаємо, що з метою успішного відокремлення осаду до основного вапнування найбільш раціональним варіантом є попереднє оброблення дифузійного соку в режимі одночасного вапнування і карбонізації із ступінчастим підвищенням рН, характерним для прогресивного попереднього вапнування.

Експериментально визначено вплив рН проведення одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку на седиментаційні та фільтраційні показники осаду і на якісні показники соку. Установлено зв'язок між фільтраційними властивостями осаду та вмістом вільних іонів кальцію у розчині в залежності від рН. Найкращі фільтраційні властивості осаду досягаються під час проведення одночасного вапнування та карбонізації за умов рН = 9,0 – 9,5. Цим величинам рН відповідає максимальний вміст іонів Ca^{2+} у розчині. Якісні показники очищеного соку покращуються з підвищенням рН одночасного вапнування та карбонізації.

Виконано порівняльні дослідження одночасного вапнування та карбонізації за умов постійних величин рН та зі ступінчастим підвищенням рН. Досліди були виконані за рівних витрат вапна (1 % від маси соку) на вапнокарбонізацію за умов постійних величин рН = 9 та 11 і зі ступінчастим підвищенням рН. Всі наступні технологічні процеси до одержання очищеного соку проводилися у всіх трьох варіантах за однакових умов типової схеми очищення соку очищення соку. Одержані експериментальні дані (рис. 5, 6) свідчать про значно вищу технологічну ефективність одночасного вапнування і карбонізації зі ступінчастим підвищенням рН. Тому спосіб одночасного вапнування та карбонізації зі ступінчастим підвищенням рН можна розглядати як класичне прогресивне попереднє вапнування дифузійного соку з одночасним вапнуванням та карбонізацією на кожному ступені за відповідних постійних величин рН.

Рис. 5. Діаграми величин фільтраційних коефіцієнтів (а) та швидкості осадження осаду (б) за умов проведення вапнокарбонізації зі ступінчастим підвищенням рН до близько 11 (1), за величини рН = 9 (2) та рН = 11 (3)

Рис. 6. Діаграми величин забарвленості (а) та чистоти (б) очищеного соку за умов проведення вапнокарбонізації зі ступінчастим підвищенням рН до близько 11 (1), за величини рН=9 (2) та рН=11 (3).

Експериментальні дослідження впливу кількості ступенів вапнокарбонізації зі ступінчастим підвищенням рН соку (рис. 7, 8) свідчать про значне покращення седиментаційно фільтраційних властивостей осаду та якісних показників очищеного соку за умов збільшення кількості ступенів до чотирьох. Подальше ж збільшення кількості ступенів вапнокарбонізації мало впливає на показники ефективності, але при цьому з кожним ступенем ускладнюється конструкція апарата.

Рис. 7. Залежність седиментаційних та фільтраційних властивостей осаду від кількості ступенів вапнокарбонізації: 1 – фільтраційний коефіцієнт F_k с/см²; 2 – швидкість осадження осаду, см/хв; 3 – об'єм осаду V_{25} , % від об'єму соку у циліндрі.

Рис. 8. Залежність якісних показників очищеного соку від кількості ступенів вапнокарбонізації: 1 – вміст солей кальцію, % СаО на 100 гСР; 2 – забарвленість соку, умовні одиниці оптичної густини на 100 СР; 3 – чистота.

Чистота дифузійного соку та витрати вапна мають значний вплив на властивості осаду після одночасного вапнування та карбонізації зі ступінчастим підвищенням рН соку. Окрім цього на седиментаційні та фільтраційні властивості осаду значно впливає чистота дифузійного соку (рис. 9). Для одержання осаду з величиною $F_k=3$, що забезпечує хороше фільтрування соку після вапнокарбонізації на вакуумфільтрах витрати вапна за умов чистоти дифузійного соку 88,7; 83,8 та 77,4 % відповідно становлять 0,6; 1,0; та 1,9 % СаО від маси соку. Збільшення витрат вапна на вапнокарбонізацію дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН покращує якісні показники очищеного соку. Особливо значне покращення досягається за умов збільшення витрат вапна до 1,0 % СаО від маси соку.

Рис. 9. Вплив витрат вапна на величину фільтраційного коефіцієнта осаду для дифузійного соку чистотою: 1 – 88,7%; 2 – 83,8% та 3 – 77,4.

За умов чотириступінчатої вапнокарбонізації дифузійного соку можливі різні варіанти розподілу вапна по ступенях вапнокарбонізації. Результати досліджень свідчать, що за умов додавання більшої кількості вапна на останні ступені вапнокарбонізації дифузійного соку досягаються кращі седиментаційні і фільтраційні властивості осаду та якісні показники очищеного соку. За умов, коли 50 % вапна додається на останній ступінь вапнокарбонізації, переважна більшість карбонату кальцію утворюється за сприятливих умов підвищеної лужності. Підвищенню ефективності очищення соку карбонатом кальцію за умов вищої лужності сприяє більша величина позитивного заряду часток карбонату кальцію та більша лінійна швидкість кристалізації карбонату кальцію, що сприяє збільшенню вилучення нецукрів внаслідок адсорбції та співосадження.

Експериментально встановлена оптимальна температура одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН соку – 60...65 °С, якій відповідає раціональна тривалість технологічного процесу 12...15хв.

Запропонований спосіб очищення дифузійного соку з відокремленням осаду після одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН соку з витратами вапна 40...50 % від загальних витрат вапна на очищення дифузійного соку.

Розроблений спосіб вапнокарбонізації дифузійного соку зі ступінчастим підвищенням рН проводиться у каскадному апараті. Сік самопливом переходить з одного ступеня на інший. (рис. 10, деклараційний патент 59311 А). Сатураційний газ підводиться окремо на кожний ступінь. Такий принцип роботи апарата вигідний енергетично, а також забезпечує збереження структури осаду. З метою покращення седиментаційних та фільтраційних властивостей осаду в останній секції здійснюється циркуляція соку.

Рис.10. Схема вапнокарбонізатора.

Розділ 5. Дослідження та підвищення ефективності першої сатурації.

У цьому розділі викладені результати експериментальних та аналітичних досліджень карбонізації вапняно-цукрових розчинів за умов поступового зниження лужності та різних температур, установлений склад та просторова будова різнолігандних цукрозо-карбонатних комплексів кальцію, що обумовлюють тимчасове підвищення в'язкості системи. Виконані дослідження кінетики поглинання абсорбції вуглецю лужними розчинами, встановлені шляхи підвищення швидкості поглинання діоксиду вуглецю лужними розчинами та ступеня використання діоксиду вуглецю, розроблена методика кінетичного розрахунку сатуратора як масообмінного апарата, сформульовані технологічні вимоги до апаратурного оформлення I сатурації та запропоновані варіанти апаратурного оформлення I сатурації, що забезпечують підвищення ефекту очищення соку карбонатом кальцію та ступеня використання діоксиду вуглецю.

Здійснено аналіз технологічного процесу I сатурації – карбонізації вапна у вапнованому соку діоксиду вуглецю за умов трифазної системи "рідина (розчин цукрози, нецукрів та гідроксиду кальцію) – тверда фаза (гідроксид кальцію та карбонат кальцію) – газ (сатураційний газ)". Під час карбонізації гідроксиду кальцію мають місце хімічні реакції та масообмінні процеси. Швидкість хімічних реакцій значно переважає швидкість масообмінних процесів. Аналіз свідчить, що із масообмінних процесів (поглинання соком діоксиду вуглецю, розчинення гідроксиду кальцію та кристалізація карбонату кальцію) лімітуючим швидкість карбонізації гідроксиду кальцію є перехід діоксиду вуглецю з сатураційного газу у рідинне середовище з наступною хімічною реакцією $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$.

Головною метою I сатурації є досягнення максимального ступеня очищення соку карбонатом кальцію. Ступінь вилучення нецукрів значно залежить від лінійної швидкості кристалізації карбонату кальцію. Одним із визначальних чинників для якої є кінетика поглинання діоксиду вуглецю лужним соком. Тому для підвищення ефективності I сатурації головна увага була сконцентрована на дослідженнях кінетики, абсорбції діоксиду вуглецю вапняно-цукровими розчинами за різних умов проведення цього технологічного процесу.

Під час поглинання діоксиду вуглецю вапняно-цукровими розчинами величина рН розчину з самого початку процесу плавно зменшується і лише після нейтралізації 75...80 % вапна темп зниження зростає і це триває до ступеня карбонізації вапна 93...95 %, після чого має місце короткочасне підвищення рН розчину на 0,25...0,3 одиниці. За одних і тих же величин ступеня карбонізації вапна, більшим величинам концентрації вапна у вихідних розчинах відповідають вищі величини рН.

Карбонізація вапняно-цукрових розчинів за умов температури 20 °С та поступового зниження лужності супроводжується значними змінами в'язкості системи (рис. 11). З підвищенням вмісту вапна у 15% цукровому розчині зростає величина максимальної в'язкості системи. Подібний характер залежностей в'язкості системи від рН має місце за умов зміни концентрації цукрози. З підвищенням концентрації цукрози зростає величина максимальної в'язкості системи під час поступової карбонізації вапняно-цукрових розчинів. Ці дані є свідченням того, що необхідною умовою зростання величини максимальної в'язкості системи під час карбонізації вапняно-цукрових розчинів є підвищення концентрації обох компонентів.

Був розглянутий механізм підвищення в'язкості системи, що ґрунтується на утворенні гідрофільних колоїдної дисперсності часток карбонату кальцію і на об'єднанні їх у агрегати та ланцюги. Таким чином створюється просторова сітка, у петлях якої буде знаходитися дисперсне середовище – розчин. Зі зменшенням кількості вільного розчину буде зростати в'язкість системи. Цукрози віддана роль стабілізатора, що перешкоджає подальшому зростанню часток карбонату кальцію. Але цей механізм тимчасового підвищення в'язкості системи не може бути прийнятним.

Це можна пояснити, по-перше, відсутністю у цукровому розчині за умов високої лужності вільних іонів Ca^{2+} . По-друге, за умов вмісту вапна у вихідному вапняно-цукровому розчині 2,5 % CaO та ступеня його карбонізації 30 %, розчин залишається прозорим і без видимих змін. Коефіцієнт перенасичення карбонату кальцію за цих умов сягав би 900, що є неймовірним. По-третє, зовні введена тверда фаза карбонату кальцію – “затравка” не приводить до утворення центрів кристалізації карбонату кальцію. Все це є свідченням того, що у системі відсутній карбонат кальцію.

Дослідами встановлено, що у період досягнення максимальної величини в'язкості, лужність фільтрату не відповідає лужності, яка повинна бути у відповідності з кількістю поглиненого діоксиду вуглецю. Лужність фільтрату є значно меншою, що засвідчує входження лугу до складу драглистого осаду. Мікроскопічні дослідження системи також засвідчили, що осад у цей час немає кристалічної структури. Драглистий осад може бути високомолекулярними сполуками невідомого складу.

В утворенні сполук, що зумовлюють тимчасове підвищення в'язкості під час карбонізації вапняно-цукрових розчинів, велике значення мають сполуки вапна і цукрози у вапняно-цукровому розчині за різних умов.

Вперше зроблена спроба квантохімічного моделювання комплексів кальцію з цукрозою. Кальцій може утворювати з цукрозою комплекси різного складу Ca_xS_y^q чи $(\text{M}_x\text{L}_y)^q$, де М – метал і L – ліганд. Просторову будову різних комплексів кальцію з цукрозою розраховано квантохімічно у напівемпіричному наближенні.

Найпростішим комплексом у системі цукроза – Ca^{2+} , який може утворитися під час додавання гідроксиду кальцію до цукрового розчину і коли рН системи ще менше 12, є двозарядний комплекс $[\text{CaS}]^{2+}$.

Рис. 11. Зміна в'язкості системи під час поступової карбонізації вапна в залежності від рН. Температура 20°С.

Співвідношення Са: Ц = 1 : 1 Розрахована просторова будова і відстані Са–О наведені на рисинку 12. Рисунки 12а і 12б різняться способом зображення атомів та зв'язків.

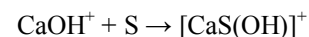
Будова комплексів кальцію з цукрозою нагадує будову кристалів, коли глюкозний та фруктозний фрагменти цукрози охоплюють кальцій з усіх боків. У комплексі кальцій зв'язаний з шістьма киснями цукрози донорно-акцепторними зв'язками.

Рис. 12. Просторова будова комплексу кальцій – цукроза. Числа біля атомів кисню показують їх відстань (Å) від кальцію. Атоми водню для спрощення не показані.

Рис. 13. Просторова будова комплексу кальцій - цукроза-гідроксид $[\text{CaS}(\text{OH})]^+$.

За умови $\text{pH} < 12,0$ найбільш ймовірно утворення позитивно заряджених комплексів. Через наявність заряду такі комплекси повинні мати добру розчинність.

Під час подальшого додавання гідроксиду кальцію та зростання величини рН відбуваються два процеси. По-перше, як свідчить значення рК дисоціації CaOH^+ (12,85), гідроксид-іон може координуватися з кальцієм, витіснивши з внутрішньої сфери один з киснів цукрози (Рис.13).



По-друге, гідроксильна (спиртова) група цукрози може дисоціювати, утворюючи з кальцієм більш міцний зв'язок.



Розраховані просторові будови комплексів кальцій-цукроза $[\text{CaS}(\text{H}_1)]^+$, кальцій-цукроза-гідроксид $[\text{CaS}(\text{OH})_2]$, кальцій-цукроза $[\text{CaS}_2]^{2+}$. Квантовохімічні розрахунки показали, що утворення більш складних комплексів-олігомерів, принципово не змінює енергії зв'язків кальцію з цукрозою. Всі довжини зв'язків Ca–O мають такі ж значення, як в мономерних комплексах.

Склад та будова комплексних сполук, що утворюються під час карбонізації вапняно-цукрових розчинів, залежить від складу та будови комплексу кальцій-цукроза. Вирішальний вплив на склад та будову комплексів кальцій-цукроза має співвідношення компонентів у системі і як його наслідок рН середовища.

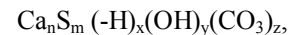
У разі, коли у системі знаходиться дво зарядний комплекс $[\text{CaS}]^{2+}$ під час карбонізації розчину може утворитися різнолігандний комплекс $[\text{CaS}(\text{CO}_3)]$. Розрахована оптимальна просторова будова цього комплексу наведена на рис. 14.

Як видно з наведених даних, приєднання карбонат-іону руйнує два зв'язки кальцію з цукрозою. По цих зв'язках до кальцію двома атомами кисню приєднується карбонат-іон. У даному комплексі він є бідентатний ліганд. Координаційне число кальцію у цій сполуці дорівнює шести.

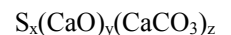
Рис. 14. Просторова будова комплексу кальцій – цукроза-карбонат $[\text{CaS}(\text{CO}_3)]$

Квантовохімічні розрахунки у наближенні PM-3 показують можливість утворення за умов високої лужності під час карбонізації вапняно-цукрового розчину комплексної сполуки такого складу $[\text{CaS}(-\text{H})\text{CO}_3]^{-1}$. Кальцій у цьому комплексі має координаційне число шість (рис.15).

Наші розрахунки показали, що склад можливих комплексів у системі [вода – цукроза – гідроксид кальцію + карбонат] в загальному вигляді слід позначати так:



де S – цукроза; $(-\text{H})_x$ – кількість дисоційованих гідроксильних груп у молекулі координованої цукрози. Ця формула загального складу комплексів, що утворюються під час карбонізації вапняно-цукрових розчинів за умов низької температури та поступового зниження лужності чи рН системи набагато точніша ніж, наприклад, формула М.Д. Зуєва та П.М. Сіліна,



яка не відображає складу комплексів у розчині, а показує лише співвідношення компонентів, з яких, на думку авторів, утворився комплекс.

Зростанню в'язкості системи, можна вважати, сприяють два чинники: зростання молекулярної маси розчинених комплексів і при цьому утворення олігомерів чи полімерів та зменшення розчинності комплексних сполук внаслідок зниження їх заряду за умов приєднання другого ліганда – CO_3^{2-} . За умов $11,6 < \text{pH} < 12,0$ карбонат іони є основними комплексоутворюючими аніонами, які утворюють нейтральні комплекси $[\text{CaSCO}_3]$. Нейтралізація комплексів значно зменшує їх гідратацію і відповідно розчинність.

У вапняно-цукровому розчині, як показує квантохімічне моделювання комплексів кальцію з цукрозою, можуть утворюватися комплекси $[\text{CaSOH}]^+$ та $[\text{CaS}(\text{OH})_2]$, до складу яких входять гідроксид-іони. Ці комплекси із-за міцних водневих зв'язків з водою мають добру розчинність. Крім того, координація гідроксид-іонів у комплексах унеможлиблює координацію карбонат-іонів.

У драглистому осаді, що обумовлює в'язкість системи, як свідчать наші експериментальні дані, знаходиться біля 70 % не карбонізованого на цей момент луку. Це є підтвердженням того, що до складу драглистого осаду крім цукрози входять і гідроксид-іони. Можливим варіантом залучення гідроксид-іонів у драглистий осад у складі розчинних комплексів $[\text{CaS}(\text{OH})]^+$ та $[\text{CaS}(\text{OH})_2]$ чи вільних OH-іонів є адсорбція та співосадження відповідно на нерозчинених чи з нерозчинними за даних умов олігомерами чи полімерами.

Зменшення концентрації гідроксид-іонів у розчині внаслідок взаємодії їх з діоксидом вуглецю приводить до порушення рівноваги у системі розчин – осад і до руйнування відповідної кількості осаджених комплексних сполук.

Попередньо введена до початку карбонізації вапняно-цукрового розчину тверда фаза карбонату кальцію зменшує величину максимальної в'язкості системи. Запропонований механізм впливу твердої фази карбонату кальцію на величину максимальної в'язкості системи. Експериментально встановлено, що з підвищенням інтенсивності перемішування системи величина максимальної в'язкості системи зменшується. Частки карбонату кальцію подрібнюють полімери, що обумовлюють в'язкість системи, подібно тому, як кулі подрібнюють матеріал у кульовому млині.

З підвищенням температури вапняно-цукрового розчину зменшується величина максимальної в'язкості системи. Це є наслідком зменшення в'язкості розчинника – води та гідролізу комплексних сполук.

Виконані експериментальні дослідження кінетики поглинання діоксиду вуглецю лужними розчинами в умовах барботування газової фази. Проведена серія дослідів за постійної тривалості пропускання газу через абсорбент – 10хв. та за умов, коли температура – 80 °C і 100 % вмісту діоксиду вуглецю у газовій фазі.

Абсорбент – 15 %-вий цукровий розчин зі вмістом 0,35 моля/л гідроксиду кальцію. Висота барботувального шару змінювалася у межах 0,1–1,9 м. Режим барботування – поодинокі бульбашки з постійними витратами CO_2 .

За даних умов абсорбції залежності кількості поглиненого CO_2 і швидкості його поглинання повним об'ємом абсорбенту від висоти барботувального шару мають один і той же характер. Залежність швидкості поглинання діоксиду вуглецю повним об'ємом абсорбенту від висоти барботувального шару характеризується наявністю максимуму за висоти барботувального шару 0,2-0,3 м та мінімуму – близько 0,6 м (рис.16). Під час підймання газової бульбашки діоксиду вуглецю у вапняно-цукровому розчині, температура якого 80 °C, мають місце поглинання

абсорбентом CO_2 і нагрівання та насичення газової фази водяною парою. Спочатку газова фаза нагрівається і після цього починається насичення парою. Процеси абсорбції CO_2 і виділення пари проходять одночасно через одну і ту поверхню поділу фаз. Частина поверхні, через яку виділяється пара, є недосяжною для діоксиду вуглецю. Ефективна для поглинання CO_2 поверхня поділу фаз зменшується. Наслідок – зменшення швидкості поглинання CO_2 . Зустрічний потік діоксиду вуглецю, потік водяної пари створює додатковий опір. Це також спричинює зменшення швидкості поглинання CO_2 .

Рис. 15. Просторова будова комплексу $[\text{CaS}(-\text{H})\text{CO}_3]$

Рис. 16. Залежність швидкості поглинання CO_2 повним об'ємом вапняно-цукрового розчину від висоти барботувального шару. Тривалість барботування 10 хв. Температура – 80°C та вміст CO_2 в газовій фазі – 100 %.

Рис. 17. Залежність швидкості поглинання діоксиду вуглецю повним об'ємом абсорбенту від висоти барботувального шару за температури 80°C та вмісту CO_2 в газовій фазі 20 %.

Попереднє насичення газової фази водяною парою за температури 80°C – температури вапняно-цукрового розчину, як свідчать експериментальні дані (Рис.17) значно змінює характер залежності кількості поглиненого CO_2 повним об'ємом вапняно-цукрового розчину від висоти барботувального шару. Кількість поглиненого CO_2 зі збільшенням висоти барботувального шару зростає. У разі попереднього насичення газової фази водяною парою збільшення кількості поглиненого CO_2 є наслідком:

- збільшення ефективної поверхні поділу фаз;
- усунення зустрічного діоксиду вуглецю парового потоку;
- досягнення насичених CO_2 краплин конденсату поверхні рідинного середовища, конденсація пари є наслідком поглинання CO_2 і досягнення величини парціального тиску водяної пари більшої за рівноважну. Ці дані у повній мірі стосуються умов, коли барботування газової фази здійснюється окремими бульбашками.

Додаткове перемішування рідинного середовища шляхом введення через окремий патрубок повітря змінює характер залежності кількості CO_2 поглиненого повним об'ємом абсорбенту без попереднього насичення газової фази водяною парою, на близький одержаному з попереднім насиченням газової фази парою. Кількість поглиненого CO_2 зростає з підвищенням висоти барботувального шару до 1,9 м. Зміни характеру залежності за умов додаткового перемішування рідинного середовища пояснюються різним впливом на його швидкість поглинання CO_2 з наступною хімічною реакцією у рідинному середовищі і на швидкість пароутворення з вільної поверхні.

На швидкість поглинання CO_2 вапняно-цукровими розчинами додаткове перемішування рідинного середовища впливає через зменшення часу перебування елементів рідини на поверхні поділу фаз. Це сприяє підвищенню швидкості поглинання діоксиду вуглецю через зростання рушійної сили абсорбції та величини коефіцієнта масовіддачі у рідинному середовищі.

На насичення газової фази водяною парою під час підймання газових бульбашок додаткове перемішування рідинного середовища впливає незначно. Швидкість випаровування вологи з вільної поверхні рідини залежить від коефіцієнта масовіддачі і рушійної сили процесу випаровування – різниці парціальних тисків пари біля поверхні рідинного середовища і в газовій бульбашці. Парціальний тиск водяної пари біля поверхні рідинного середовища дорівнює парціальному тиску водяної пари у стані насичення за температури рідини. Це з урахуванням перемішування рідинного середовища. Коефіцієнт вологовіддачі залежить від швидкості руху газу в напрямку, паралельному поверхні випаровування. Додаткове перемішування рідинного середовища може незначно впливати на перемішування газу у бульбашках та на швидкість паровиділення з поверхні рідини у бульбашки.

Результатом значного впливу додаткового перемішування рідинного середовища на швидкість поглинання CO_2 вапняно-цукровими розчинами порівняно зі впливом на швидкість насичення газової фази водяною парою є зміна характеру залежності, коли швидкість поглинання CO_2 зростає зі збільшенням висоти барботувального шару.

Збільшення витрати газової суміші змінює характер залежності швидкості абсорбції CO_2 вапняно-цукровими розчинами від висоти барботувального шару.

Максимум швидкості абсорбції зміщується у бік більших величин висоти барботувального шару. Відношення максимальної швидкості абсорбції до мінімальної за витрат газової суміші $0,286 \text{ см}^3/\text{с}$ становить 2,7, а за витрат $1,96 \text{ см}^3/\text{с}$ – 1,07. Зміни характеру залежностей (рис. 18) можна пояснити додатковим перемішуванням рідинного середовища, що має місце зі збільшенням витрати газової фази.

Рис. 18. Залежність швидкості поглинання CO_2 повним об'ємом адсорбенту від висоти барботувального шару за температури 80°C вмісту CO_2 в газовій фазі 30% та різних витрат газової суміші ($\text{см}^3/\text{с}$).

Розроблена методика розрахунку сатуратора як масообмінного апарата, що ґрунтується на визначенні питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю лужним соком у сатураторі.

Після цього визначається необхідна для забезпечення заданої виробничої потужності цукрового заводу величина об'єму сокогазової емульсії у апараті. Об'єм сокогазової емульсії в сатураторі визначається із рівняння

$$V_{c,z,e} = W_c / W_n$$

де $V_{c,z,e}$ – необхідна величина об'єму сокогазової емульсії в сатураторі, м^3 ; W_c – необхідна швидкість поглинання діоксиду вуглецю в сатураторі, $\text{кмоль}/\text{с}$; W_n – питома швидкість поглинання діоксиду вуглецю в сатураторі одиницею

об'єму сокогазової емульсії, кмоль/с·м³. Необхідна величина швидкості поглинання діоксиду вуглецю для заводу заданої виробничої потужності залежить від кількості гідроксиду кальцію, що надходить в апарат I сатурації за одиницю часу.

Питома швидкість поглинання діоксиду вуглецю у сатураторі (кмоль/с·м³) визначається з рівняння

$$m = F^n K^p Y(A_n - A),$$

де

$$K^p \cdot F^n = 363 \ddot{A}_\delta^{0,5} V_p^{-0,12} \left(\frac{\sigma}{\rho_p} \right)^{-0,62} \ddot{A}_n^{0,17} \varphi^{1,1},$$

де K^p – коефіцієнт масовіддачі в рідинному середовищі; F^n – питома поверхня поділу фаз, м²/м³; D_p – коефіцієнт дифузії діоксиду вуглецю у соку, м²/с; V_p – кінематична в'язкість соку, м²/м; σ – поверхневий натяг на поверхні поділу фаз, н/м; ρ – густина соку, кг/м³; D_c – діаметр сатуратора, м; φ – газовміст барботувального шару.

$$Y = 1 + \frac{M^{0,5}}{\frac{M^{0,5}}{q} + 1 - 0,35 \frac{M^{0,5}}{q}} \left[1 - \varphi \left(0,85 \frac{\sqrt{M}}{q} + M^{0,5} \right) \right],$$

де M та q – безрозмірні комплекси:

$$M = \frac{B \cdot K \cdot Da}{K_p^2},$$

$$q = B/2A_n$$

$$\varphi_{(z)} = \frac{\exp(-z^2)^z}{\int_0^z \exp(y^2) dy}$$

де, B – концентрація гідроксиду кальцію у соку, кмоль/м³; K – константа швидкості реакції



A_n – концентрація діоксиду вуглецю на поверхні поділу фаз і вона дорівнює його розчинності у соку, кмоль/м³

A – концентрація діоксиду вуглецю у соку за умов сатурації дорівнює нулю.

Для розрахунку константи швидкості реакції за умов поглинання діоксиду вуглецю розчинами з певною концентрацією гідроксиду кальцію у рівнянні

$$lqK = lqK^{0p} + A_l$$

невідома постійна A , але вона відома для розчину гідроксиду натрію. Постійна A була визначена з експериментальних даних поглинання діоксиду вуглецю за рівних умов розчинами гідроксидів натрію та кальцію.

Методика розрахунку сатуратора як масообмінного апарата дозволяє зробити аналіз впливу цілого ряду чинників на величину питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю.

Під час проведення I сатурації має місце очищення соку карбонатом кальцію внаслідок адсорбції та співосадження нецукрів. Очищення соку здійснюється під час зростання часток карбонату кальцію, коли вони мають позитивний заряд. Нецукри-аніони кислот та барвні речовини адсорбуються поверхнею зростаючих часток карбонату кальцію. Частина нецукрів покидає поверхню зростаючих часток, а частина залишається на поверхні і покривається новим шаром карбонату кальцію. Таким чином в очищенні соку приймає участь сумарна поверхня часток карбонату кальцію за час їх зростання. Зі збільшенням лінійної швидкості кристалізації карбонату кальцію більше нецукрів буде залишатися в середині часток карбонату кальцію і буде підвищуватися ефективність очищення соку карбонатом кальцію під час проведення I сатурації. Процес, внаслідок якого нецукри соку знаходяться в середині кристалів карбонату кальцію, називається свівосадженням.

Для досягнення високої ефективності очищення соку під час проведення I сатурації необхідно забезпечити наступні умови:

– кристалізація значної кількості карбонату кальцію повинна проходити за умов високої концентрації гідроксиду кальцію у соку;

– висока лінійна швидкість кристалізації карбонату кальцію, що досягається за умов високої швидкості поглинання діоксиду вуглецю соком та зменшення загальної поверхні карбонату кальцію у сатураторі шляхом зменшення часу перебування соку в апараті;

– мінімальне розбавлення поверненнями нецукрів соку під час його очищення.

Важливим заходом покращення седиментаційних і фільтраційних властивостей осаду у соку I сатурації є циркуляція. У соку, що тимчасово виводиться за межі карбонізатора під час внутрішньої чи зовнішньої циркуляції, зменшується коефіцієнт перенасичення карбонату кальцію. Це є наслідком кристалізації карбонату кальцію у циркуляційному контурі. За таких умов будуть розчинятися найменші частки і зростати більші – рекристалізація. Досягається вирівнювання часток карбонату кальцію за розмірами та покращення седиментаційних та фільтраційних властивостей осаду.

На підставі експериментальних досліджень та аналізу впливу основних чинників на ефективність очищення соку карбонатом кальцію і на величину питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю у сатураторі сформовані наступні основні вимоги до апаратного оформлення першої сатурації:

- поверхня поділу фаз між лужним соком і сатураційним газом створюється шляхом барботування газу;
- ступінчате зниження лужності соку, що забезпечує поглинання більшої частини діоксиду вуглецю та кристалізацію карбонату кальцію за умов високої концентрації гідроксиду кальцію у соку;
- відсутнє змішування вапнованого соку зі соком, лужність якого дорівнює лужності соку I сатурації;
- об'єм соку у сатураторі має мінімально необхідну величину, за якої досягається без ускладнень постійне дотримання лужності соку I сатурації у межах 0,08-0,12% СаО;
- величина ступеня використання діоксиду вуглецю вище 70%;
- можливість варіантів циркуляції соку в сатураторі.

Розроблений секційний прямотечійний сатуратор (авторське свідоцтво №1027210), який виготовлений Південківським машинобудівельним заводом для цукрового заводу виробничою потужністю 3,0 тис.т перероблення буряків за добу і встановлений та випробуваний на Борцівському цукровому заводі Тернопільського ВАО.

Секційний прямотечійний сатуратор (рис. 19) складається із вертикального циліндричного корпусу 1, поділеного конічними перегородками на п'ять секцій 2. У кожній секції розміщений барботер 3, у який сатураційний газ трубопроводом 5 підводиться із надсокового простору попередньої секції. У першу секцію, яка розміщена першою зверху, сатураційний газ підводиться трубою 4. Відпрацьований сатураційний газ відводиться через патрубок 6. Біля кожної секції сатуратора встановлена переливна коробка 9. Верхня частина кожної переливної коробки з'єднана трубою 11 з надсоковим простором своєї секції. Вапнований сік насосом подається через патрубок 7 в першу секцію сатуратора. У барботер 3 першої секції подається сатураційний газ. Частково карбонізований вапнований сік відводиться знизу конічної перегородки трубопроводом 8, підіймається до переливної коробки і переходить по трубі 12 у наступну секцію. Послідовно після часткової карбонізації гідроксиду кальцію в кожній секції сік і газ переходять у наступну і так до останньої. У секційному прямотечійному сатураторі одержані наступні величини лужності нефільтрованого та фільтрованого соків по секціях: I – 0,96/0,283; II – 0,62/0,262; III – 0,53/0,229; IV – 0,35/0,189; V – 0,2/0,099. Результати паралельних випробувань сатураторів свідчать про вищу ефективність проведення першої сатурації у вертикальному секційному прямотечійному сатураторі порівняно з одноступінчатим безбарботерним. Ефект очищення дифузійного соку за роботи вертикального секційного прямотечійного сатуратора вищий на 5,83 %, чистота очищеного соку вища на 0,8 %. Крайшми за роботи секційного прямотечійного сатуратора є показники забарвленості очищеного соку та вміст солей кальцію. Ступінь використання CO₂ становить 82,2 %.

Запропонована також конструкція горизонтального секційного прямотечійного апарату I сатурації. (авторське свідоцтво №3305917). Результати промислових випробувань на Кам'янець-Подільському цукровому заводі підтвердили його високу ефективність. Так, забарвленість соку II сатурації нижча на 38 %, вміст солей кальцію нижчий на 33 %, а ефект очищення соку вищий на 5,7 % у порівняно з показниками, одержаними за умов використання безбарботерного сатуратора.

Рис. 19. Схема секційного прямотечійного сатуратора.

Рис.20. Двоступінчатий прямотечійний сатуратор.

Розроблена конструкція двоступінчатого прямотечійного сатуратора (авторське свідоцтво №1321749). Сатуратор (Рис.20) складається з циліндричного корпусу 1 з конічним днищем 2, в середину корпусу 1 через верхню конічну кришку заходить циліндрична посудина 3. У корпусі 1 та посудині 3 встановлені барботери 4 та 5. Сатуратор має патрубки для підведення вапнованого соку 8, сатураційного газу 9, підведення сокогазової емульсії до другого ступеня 10, відведення соку із першого ступеня 11 та відведення відпрацьованого сатураційного газу із другого ступеня 12. Сатуратор має переливний ящик – змішувача 13, з патрубками для підведення до нього соку з першого ступеня 14, частково відпрацьованого сатураційного газу 15 та відведення сокогазової суміші 16.

Під час роботи сатуратора частково карбонізований вапнований сік постійно надходить у переливний ящик – змішувач і переливається в трубопровід 10. До переливного ящика–змішувача надходить і відпрацьований сатураційний газ із першого ступеня сатуратора. Трубопроводом 10 сокогазова суміш надходить у приймальну камеру, у якій від сокогазової суміші відділяється сік і виходить через отвори 16, а сатураційний газ через вікна 17 проходить у барботери 4 і рівномірно розподіляється по перерізу сатуратора. Сатураційний сік трубопроводом 22 відводиться в контрольний ящик 7, звідки трубопроводом 23 подається на відокремлення осаду. Відпрацьований сатураційний газ виводиться із сатуратора через патрубок 12. Для попередження винесення з відпрацьованим сатураційним газом крапель соку встановлений відбійний зонт 21.

Виробничі випробування проведені на Селищанському цукрозаводі підтвердили високу ефективність такої конструкції сатуратора.

Запропонований принцип роботи сатуратора дає можливість модернізувати діючі на цукрових заводах одноступінчаті сатуратори з метою підвищення ефекту очищення соку та ступеня використання діоксиду вуглецю.

ВИСНОВКИ

На основі узагальнення теоретичних і експериментальних досліджень, виконаних розрахунків, наукового аналізу промислових випробувань технологічних процесів очищення дифузійного соку та їх апаратурного оформлення з використанням ефектів вапнування, одночасної вапнокарбонізації, карбонізації, вапна соку основного

вапнування, циркуляції, секціонування та встановлення механізму очищення соку карбонатом кальцію і дослідження кінетики поглинання діоксиду вуглецю вапняно-цукровими розчинами обґрунтовані, розроблені і реалізовані нові хіміко-технологічні та технічні рішення інтенсифікації технологічних процесів очищення дифузійного соку, які в результаті забезпечують підвищення виходу цукру і його якості та зменшення витрат вапна і палива.

1. На основі аналізу зміни лужності в елементах соку в процесі проведення попереднього вапнування дифузійного соку обґрунтована класифікація способів проведення попереднього вапнування:

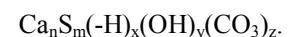
- за умов постійної лужності соку;
- за умов поступового чи ступінчатого підвищення лужності соку;
- за умов багаторазового підвищення та зниження лужності в елементах соку.

Ці способи проведення попереднього вапнування дифузійного соку відповідно реалізуються в одноступінчатих апаратах із швидким змішуванням дифузійного соку з соком в апараті, секційних апаратах без поздовжнього перемішування соку та у апаратах з внутрішньою циркуляцією соку у апаратах типу Бригель-Мюллера.

2. Експериментально встановлено та теоретично обґрунтовано: вплив основних технологічних факторів (концентрації іонів Ca^{2+} та OH^- , температури і повернень) на осадження білків в умовах прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку; ступінь осадження продуктів деструкції білків досягає 49 % і це на 40 % нижче ніж ступінь осадження білків, що є однією з основних причин зниження ефекту очищення дифузійного соку за умов перероблення буряків тривалого зберігання з підвищеним вмістом продуктів деструкції білків; оптимальні величини температури – 63...65 °С, тривалості – 9...12 хв. і повернення осаду і сатурації в кількості 75...100 %; високу ефективність проведення прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку частково карбонізованим (35...40 %) вапнованим соком, що виключає повернення нефільтрованого соку і сатурації.

3. Розроблений спосіб проведення одночасного вапнування та карбонізації дифузійного соку зі ступінчатим підвищенням рН соку до 11,2...11,5, що зберігає переваги прогресивного попереднього вапнування та вапнокарбонізації за постійних величин рН у межах 9,0...9,5 і 11,0...11,3 та забезпечує досягнення хороших седиментаційних і фільтраційних властивостей осаду після ступінчатої вапнокарбонізації і високу якість очищеного соку. Визначені оптимальні величини кількості ступенів вапнокарбонізації дифузійного соку (чотири), витрат вапна (0,8...0,9 % CaO від маси буряків), розподілу вапна по ступенях вапнокарбонізації (11,5; 12,5; 25 та 50 % від витрат вапна на вапнокарбонізацію), температури (60...65 °С) та тривалості процесу (10 хв.). Напівпромисловими випробуваннями способу очищення дифузійного соку з відокремленням осаду до основного вапнування з використанням вапнокарбонізації зі ступінчатим підвищенням рН встановлено підвищення чистоти очищеного соку на 0,6...0,8 %, зниження його забарвленості на 10,0...16,0 % та вмісту солей кальцію на 16,0...20,0 % порівняно із звичайною типовою схемою.

4. Вперше з використанням квантохімічного моделювання сполук кальцію з цукрозою встановлено утворення комплексів, у яких глюкозні та фруктозні фрагменти цукрози охоплюють кальцій з всіх боків. Кальцій зв'язаний з шістьма киснями цукрози донорно-акцепторними зв'язками. Найпростішим є двозарядний комплекс $[\text{CaS}]^{2+}$. За величин $\text{pH} > 12$ можуть утворюватися комплекси складу $[\text{CaS}(\text{OH})]^+$, $[\text{CaS}(\text{OH})_2]$, $[\text{CaS}(\text{H}_1)]^+$. В умовах низьких температур з поступовою карбонізацією вапняно-цукрових розчинів утворюються різнолігандні цукрозо-карбонатні комплекси кальцію $[\text{CaSCO}_3]$ і $[\text{CaS}(-\text{H})\text{CO}_3]^{-1}$. Значне тимчасове підвищення в'язкості системи за величин pH 12,0...11,2 є наслідком утворення олігомерів та полімерів різнолігандних цукрозо-карбонатних комплексів кальцію з адсорбцією та співосадженням розчинних гідрокомплексів $[\text{CaS}(\text{OH})]^{+1}$ та $[\text{CaS}(\text{OH})_2]$. Склад можливих комплексів у загальному вигляді слід позначати так:



5. Експериментальними дослідженнями поступової карбонізації вапняно-цукрових розчинів за температури 20 °С встановлено зростання величини максимальної в'язкості системи, внаслідок утворення більшої маси різнолігандних цукрозо-карбонатних комплексів кальцію з підвищенням концентрації цукрози у вихідному розчині від 0,0 до 15,0 % та вапна від 1,0 до 2,5 % Ca , відповідно за постійних концентрацій вапна 2,5 % CaO та цукрози 15,0 %.

6. Експериментальними дослідженнями встановлено, що під час поступової карбонізації вапняно-цукрових розчинів величина максимальної в'язкості системи зменшується з підвищенням температури та інтенсивності перемішування системи, а також за умов попереднього введення в систему осаду карбонату кальцію. Максимальна в'язкість системи зменшується з підвищенням температури внаслідок утворення меншої маси комплексів кальцію та цукрози, вихідних компонентів для утворення різнолігандних цукрозо-карбонатних комплексів кальцію, з підвищенням інтенсивності перемішування системи внаслідок руйнування комплексів і з попереднім внесенням у систему осаду карбонату кальцію внаслідок руйнування комплексів твердою фазою, як це має місце у кульовому млині.

7. Запропоновано та науково обґрунтовано механізм очищення соку карбонатом кальцію, що утворюється під час проведення і сатурації. Очищення соку здійснюється внаслідок адсорбції розчинних нецукрів на поверхні зростаючих часток карбонату кальцію та їх співосадження з ними. В очищенні соку бере участь інтегральна поверхня часток карбонату кальцію за час їх зростання. Підвищенню ефективності очищення соку карбонатом кальцію сприяє висока концентрація іонів Ca^{2+} та OH^- у соку та висока лінійна швидкість кристалізації карбонату кальцію в режимі ступінчатого зниження лужності вапнованого соку в секційному сатураторі, що підтверджується результатами випробувань вертикального та горизонтального секційних прямотечійних апаратів і сатурації.

8. Дослідження кінетики абсорбції діоксиду вуглецю вапняно-цукровими розчинами у вертикальному абсорбері в межах висоти барботувального шару 0,1...1,9 м та температури 20...90 °С засвідчили значне підвищення швидкості

поглинання та ступеня використання діоксиду вуглецю за умов підвищення інтенсивності перемішування рідинного середовища та усунення зустрічного парового потоку за умов високих температур.

9. Експериментально встановлено підвищення питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю вапняно-цукровими розчинами за умов поділу барботувального шару на декілька ступенів зі зниженням лужності на кожному. Результати цих досліджень реалізуються у вертикальному та горизонтальному секційних прямотечійних апаратах I сатурації.

10. Розроблена методика розрахунку сатуратора як масообмінного апарата, що ґрунтується на розрахунках необхідної швидкості поглинання діоксиду вуглецю для забезпечення нейтралізації вапна, витраченого для очищення дифузійного соку без врахування витрат на II сатурацію, для заводу певної виробничої потужності та питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю (одиноцею об'єму соко-газової емульсії) з визначенням необхідного об'єму сокогазової емульсії у сатураторі. Вихідними даними для розрахунку є: виробнича потужність заводу, т. буряків/за добу; витрати вапна, % СаО від маси буряків; лужність соку I сатурації, % СаО; температура, °С; вміст діоксиду вуглецю у сатураційному газі, % об'ємні. Формула розрахунку питомої швидкості абсорбції діоксиду вуглецю у сатураторі відкриває шляхи інтенсифікації I сатурації.

11. Розроблені апарати прогресивного попереднього вапнування дифузійного соку (А.с. 1558584, А.с. 1070168, А.с. 1214758). Апарат А2 – ППР – 6 встановлений та випробуваний на Оржицькому цукрозаводі і зданий Міжвідомчій комісії, яка прийняла рішення поставити апарат прогресивного попереднього вапнування марки А2 – ППР – 6 у серійне виробництво з присвоєнням вищої категорії якості. На Чернянському цукрозаводі 9 років експлуатується апарат А2-ППР-6, річний економічний ефект становить 1350 тис. рублів.

Розроблені апарати I сатурації (А.с.651031, А.с.1027210, А.с.17318116, Д.п. України №31181). Секційний прямотечійний сатуратор (А.с.1027210) встановлений і випробуваний на Борщівському цукровому заводі з економічним ефектом 127399 крб.

ПЕРЕЛІК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Навчальний посібник

1. Логвін В.М. Інтенсифікація першої сатурації. – Київ, 1998. – 221с.

Статті у фахових журналах і збірниках наукових праць:

1. Исследования кинетики поглощения CO_2 щелочными растворами при температурах, характерных I сатурации/ Логвин В.М., Федоткин И.М., Рева Л.П., А.А. Корзун //Изв.вузов СССР Пищевая промышленность.– 1976. – №22.– С.102-106.

Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.

2. Абсорбция углекислого газа, щелочными сахарными растворами/ Рева Л.П., Логвин В.М., Логвин З.И. // Известия вузов СССР. Пищевая промышленность. –1976.– №5.– С. 115-118.

Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, планування та проведення досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.

3. Секционный прямоточный сатуратор/ Рева Л.П., Логвин В.М., Тихий В.В.// Сахарная промышленность.– 1977.– №7– С.8-11.

Особистий внесок: постановка задачі, керування та проведення досліджень, підготовка матеріалів до друку.

4. О применимости уравнений кинетики абсорбции CO_2 щелочными растворами для высоких температур/ Логвин В.М., Федоткин И.М., Рева Л.П., Корзун А.А. // Сахарная промышленность.– 1977.– №7.– С. 21-28.

Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.

5. Расчет фактора ускорения абсорбции CO_2 в известково-сахарном растворе / Рева Л.П., Логвин В.М., Логвин З.И.// Реферативная информация о закрытых НИР в вузах Украины. Пищевая промышленность.– К.: Вища школа, 1978.– вып. 13.– С.5-6.

Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.

6. Способы и устройства для проведения I сатурации/Л.П. Рева, В.М. Логвин, В.А. Шестаковский, З.И. Логвин// Серия: Сахарная промышленность.– М. 1978.– С.47.

Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, планування та проведення досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.

7. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Исследование полноты осаждения свекловичных белков на предфекации.// Сахарная промышленность.– 1978. – Вып. 12. – С.13-17.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

8. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Влияние различных факторов на полноту осаждения свекловичных белков// Известия ВУЗов СССР. Пищевая технология. – 1979. - №3.– С. 78-81.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

9. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Влияние ионов кальция на ренатурацию белкового осадка// Сахарная промышленность. – 1979. - №11. – С.20-22.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

10. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Осаждение анионов органических кислот в условиях преддефекации// Сахарная промышленность. – 1979. – Вып. 7. – С. 17-20.

Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.

11. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Осаждение свекловичного пектина в щелочной среде// Сахарная промышленность. – 1979. - №3. – С. 14-15.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

12. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Об устойчивости преддефекционного осадка// Известия ВУЗов СССР. Пищевая технология. – 1980. – №3. – С. 49-52.

Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, планування та проведення досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.

13. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. О целесообразности отделения осадка преддефекованного сока перед основной дефекацией// Из вестия ВУЗов СССР. Пищевая технология. – 1980. – №5. – С. 122–125.

Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, планування та проведення досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.

14. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Преддефекация возвратом частично отсатурированного дефекованного сока// Сахарная промышленность. – 1980. – №7. – С. 13–15.

Особистий внесок: участь у проведенні досліджень, узагальненні отриманих результатів та оформленні матеріалів.

15. Влияние возврата осадка сока I сатурации на эффект удаления несахаров в условиях преддефекации /Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М.// Сахарная промышленность.–1981.–№9.–С. 25-28.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

16. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Влияние возврата осадка сатурации на эффект удаления несахаров в условиях преддефекации// Сахарная промышленность.– 1981.– №9. – С. 25-28.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

17. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Определение оптимальной температуры прогрессивной преддефекации. // Сахарная промышленность. – 1982. - №6. – С. 26-29.

Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.

18. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Об оптимальной длительности тепловой преддефекации// Сахарная промышленность. – 1982. - №6. – С. 26-29.

Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.

19. Эффективность активации сатурационного осадка гидроксидом кальция/ Л.П. Рева, Г.А. Симахина, В.М. Логвин// Пищевая промышленность. – 1982. – №8. – С. 4-7.

Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, планування та проведення досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.

20. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Адсорбция несахаров диффузионного сока на преддефекации. // Сахарная промышленность. – 1983. - №1. – С. 23-26.

Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.

21. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Денатурационные преобразования белковых веществ при известковой очистке диффузионного сока// Сахарная промышленность. – 1983. - №5. – С. 40-43.

Особистий внесок: участь у проведенні досліджень, узагальненні отриманих результатів та оформленні матеріалів.

22. Оптимизация предварительной дефекации./ Л.П. Рева, В.Е.Яковенко, В.М.Логвин, Г.А.Симахина // Известия ВУЗов СССР. Пищевая технология. – 1983. - №6. – С. 96-100.

Особистий внесок: участь у проведенні досліджень, узагальненні отриманих результатів та оформленні матеріалів.

23. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Растворение белкового когулята на основной дефекации// Сахарная промышленность. – 1983. - №9. – С. 4-8.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

24. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Поведение белковых веществ при известковой очистке диффузионного сока// Сахарная промышленность. – 1983. -- №11. – С. 24-25.

Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

25. Очистка диффузионного соку от белков. / Л.П. Рева, Г.А. Симахина, В.М. Логвин // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1983. – №5. – С. 50-55.
Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.
26. Поведение белковых веществ при известковой очистке диффузионного сока/ Л.П.Рева, Г.А.Симахина, В.М. Логвин // Сахарная промышленность. – 1983. – №11. – С. 21-25.
Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.
27. Меделирование коагуляции белка в условиях преддефекации диффузионного сока./ Л.П. Рева, В.Е. Яковенко, В.М. Логвин, Г.А. Симахина// Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1984. – №1. – С. 62-65.
Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, планування та проведення досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.
28. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Коагуляция белков и продуктов их деструкции на преддефекации.// Сахарная промышленность. – 1985. - №3. – С. 25-27.
Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, планування та проведення досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка матеріалів до друку.
29. Новый аппарат прогрессивной преддефекации марки А2-ППР/ Логвин В.М., Симахина Г.А., Рева Л.П., Баракаев А.М., Жарик Б.Н., Щербаков А.М.// Сахарная промышленность. – 1987. - №3. – С. 38-41.
Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.
30. Измельченный известняк для очистки диффузионного сока./ Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М., Рээмет О.Г., Шагарова Б.У.// Сахарная свекла. – 1988. – №6. – С.26-29.
Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.
31. Вертикальный аппарат прогрессивной преддефекации/ Баракаев А.М., Жарик Б.Н., Щербаков А.М., Логвин В.М., Симахина Г.А., Бойко Т.Н., Чмутов Л.М., Худолой В.П., Галушко Л.Г.// Сахарная свекла. – 1989. - №3. – С. 55-58.
Особистий внесок: проведення патентного пошуку, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальнення їх результатів, підготовка матеріалів.
32. Вертикальный аппарат прогрессивной преддефекации./ Симахина Г.А., Баракаев А.М., Логвин В.М.// Сахарная свекла. – 1989. - № – С. 55-58.
Особистий внесок: проведення патентного пошуку, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальнення їх результатів, підготовка матеріалів.
33. Логвин В.М. Очищення соку карбонатом кальцію під час проведення I сатурації// Наукові праці УДУХТ. – 2000. - №7. С. 74-77.
34. Логвин В.М., Виговський В.Ю. Зміни в системі “вода – цукроза – гідроксид кальцію – діоксид вуглецю” під час проведення сатурації з поступовим зниженням лужності.// Наукові праці УДУХТ. – 2000. - №7. – С. 77-81.
Особистий внесок: постановка задачі, участь у розробці експериментальної установки, обрахування та аналіз отриманих результатів.
35. Симахина Г.О., Рева Л.П., Логвин В.М. Технологічні аспекти механохімічних методів у цукробуряковому виробництві.// Наукові праці УДУХТ. – 2000. - №7. – С. 48-50.
Особистий внесок: участь у теоретичному аналізі літературних джерел, плануванні і проведенні досліджень, обробці результатів, підготовці матеріалів до друку.

Авторські свідоцтва та патенти.

36. А.с. 487942 СССР, МКИ С 13d 3/06. Сатуратор / И.М. Федаткин, Л.П. Рева, В.М. Логвин – опубл. 15.10.75. Бюл. №38. – С. 1-4.
Особистий внесок: проведення патентного пошуку, участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні їх результатів, підготовці та оформленні заявки.
37. А.с. 511349 СССР, МКИ С 13 Д 3/06. Способ очистки сахаросодержащих растворов./ И.М. Федоткин, Л.П. Рева, В.М. Логвин – опубл. 25.04.76. Бюл. №15. – С. 1-4.
Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.
38. А.с. 651031 СССР, МКИ С 13 Д 3/06. Сатуратор для растворов сахарного производства./ Л.П. Рева, В.М.Логвин, З.И.Логвин и С.Д.Собко. – опубл. 5.03.79. Бюл. №9. – С. 2-4.
Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент
39. А.с. 1027210 СССР, МКИ С 13 Д 3/06. Сатуратор для сахаросодержащих растворов/ Рева Л.П., Логвин В.М., Виговський В.Ю., Зозуля С.А., Усатый Ю.Б., Бобровник Г.Д., Гурский Б.А., Сичев В.Д. и Куличенко В.Я. – Опубл. 07.07.83. Бюл. №25. – С. 1-5.

Особистий внесок: проведення патентного пошуку, участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні їх результатів, підготовці та оформленні заявки.

40. А.с. 1070168 СССР, МКИ С 13 Д 3/02. Аппарат для прогрессивной предварительной дефекации./ Логвин В.М., Рева Л.П., Виговський В.Ю., Симахина Г.А., Караг З.М. и Лебидь Б.Х. – Оpubл. 30.01.84. Бюл. №4. – С. 1-4.

Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.

41. А.с. 1158584 СССР, МКИ С 13 Д 3/02. Аппарат для предварительной дефекации диффузионного сока. / Рева Л.П., Логвин В.М., Симахина Г.А., Баракаев А.М., Зозуля С.А., Бобровник Г.Д. (СССР). - №3646775/28-13; Оpubл. 30.05.85, Бюл. № 20. – 2 с.

Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.

42. А.с. 1214758 СССР, МКИ С 13 Д 3/02. Аппарат для прогрессивной преддефекации диффузионного сока. / Баракаев А.М., Бобровник Г.Д., Щербаков А.М., Логвин В.М., Рева Л.П., Симахина Г.А., Скрипчук А.Л. (СССР). - №3722946/28-13; Оpubл. 28.02.86, Бюл. №8. – 4с.

Особистий внесок: проведення патентного пошуку, участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні їх результатів, підготовці та оформленні заявки.

43. А.с. 1306958 СССР, МКИ С 13 Д 3/00. Способ очистки сахаросодержащего раствора /Рева Л.П., Логвин В.М., Симахина Г.А., Демченко А.И., Рээмет О.Г., Шагарова Б.У., Антонов А.В. (СССР). - №3921159/31-13; Оpubл. 30.04.87, Бюл.№16. – 6с.

Особистий внесок: проведення патентного пошуку, участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні їх результатів, підготовці та оформленні заявки.

44. А.с. 1321749 СССР, МКИ С 13 Д 3/06. Сатуратор/ Рева Л.П., Логвин В.М., Демченко А.И., Симахина Г.А. и Зинако О.В. – Оpubл. 07.07.87. – Бюл. №25. – С. 1-5.

Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.

45. А.с. 1731816 СССР, МКИ С 13 Д 3/02. Дефекатор/ А.М. Баракаев, Л.П. Рева, В.М. Логвин, Л.К. Горский и М.Н. Дзюбенко. – Оpubл. 07.05.92. Бюл. №17. – С. 1-10.

Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.

46. Деклараційний Патент України №31181 А МПК 6 С 13 Д 3/02. Сатуратор/ Л.М.Хомічак, П.П. Загородній, К.Д. Скорик, І.Б. Петриченко, М.М. Жеплінська, М.Є. Козіцька, В.М. Логвін. – Оpubл. 15.12.00 р. Бюл. № 7-П.

Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.

47. Деклараційний Патент України №59311 А МПК 7 С 13 Д 3/00. Дефекосатуратор/ Хомічак Л.М., Логвін В.М., Петриченко І.Б., Калініченко О.М., Ященко О.А., Матіяшук О.В. – Оpubл. 15.08.2003. Бюл. №8.

Особистий внесок: проведення патентного пошуку, участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні їх результатів, підготовці та оформленні заявки.

48. Деклараційний Патент України №59308 А МПК 7 С 13 Д 3/02. Спосіб очищення дифузійного соку/ Хомічак Л.М., Логвін В.М., Матіяшук О.В., Петриченко І.Б., Калініченко О.М. – Оpubл. 15.08.2003. Бюл. №8.

Особистий внесок: патентний пошук, керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.

49. Деклараційний Патент України №64410 А МПК 7 С 13 Д 3/02. Спосіб проведення попереднього вапнування дифузійного соку / Логвін В.М., Матіяшук О.В., Хомічак Л.М., Резніченко Ю.М., Авдієнко С.О. – Оpubл. 16.02.2004. Бюл. № 2.

Особистий внесок: керування та участь у експериментальних дослідженнях, узагальненні результатів, підготовці заявки на патент.

Депоновані статті

50. Исследование полноты осаждения свежловочных белков на предварительной дефекации/ Рева Л.П., Логвин В.М., Симахина Г.А.// ЦНТИИТЭИ пищепром.–1978.– № 12.– С. 13-17.

Особистий внесок: участь у проведенні досліджень, аналізі результатів експерименту та підготовка матеріалів до публікації.

51. Расчет фактора ускорения абсорбции CO₂ в известковосахарном растворе/ Логвин В.М., Рева Л.П., Логвин З.И.// Рефератив. информ. Пищевая промышленность.– 1978.– вып. 13.– С.5-6.

Особистий внесок: постановка задачі, підбір і теоретичний аналіз літературних джерел, узагальнення результатів досліджень, підготовка матеріалів до друку.

52. О влиянии интенсивности перемешивания на качественные показатели преддефекованного сока/ Рева Л.П., Симахина Г.М., Логвин В.М.; УДУХТ.– Киев, 1985.– С.8.– Рус.– Деп. В ГНТБ Украины 12.06.85, № 1651 – Ук85.

Особистий внесок: участь в експериментальних дослідженнях, оброблення результатів експерименту та підготовка матеріалів до публікації.

53. Об улуштении седиментационно-фильтрационных свойств осадков/ Рева Л.П., Симахина Г.М., Логвин В.М.; УДУХТ.– Киев, 1985.–С.7.–Рус.–Деп. В ГНТБ Украины 12.06.85, №1651 – Ук85.

Особистий внесок: організація і проведення досліджень, теоретичний аналіз літературних джерел, підготовка матеріалів до друку.

54. Об аппаратурном оформлении преддефекации/ Рева Л.П., Симахина Г.М., Логвин В.М.; УДУХТ.– Киев, 1985.– С.9.– Рус.– Деп. В ГНТБ Украины 12.06.85, №1651 – Ук85.

Особистий внесок: підбір та теоретичний аналіз літературних джерел, класифікація апаратів преддифікації, підготовка матеріалів до друку.

Матеріали та тези доповідей на наукових конференціях.

55. Etude de la cinetique du processus de la premiere carbonatation et des conditions de son oprimalization/ L.P. Reva, I.M. Fedotkine, V.M. Logvine, V.A. Chesticovsky, V.E. Yakovenko// La Sucrierie Belge and Sugar Industry Abstracts.– 1974. – vol.93, –p. 249-261.

56. Повышение технико-экономических показателей работы сахарного завода путем технического перевооружения известкового отделения/ Г.А. Симахина, Л.П. Рева, В.М. Логвин, В.Ю. Виговский// Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Технический уровень предприятий перерабатывающей промышленности Госагропрома УССР и качество выпускаемой продукции» - Кировоград: Укррыбхоз. – 1989. – С. 18-20.

57. Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М. Совершенствование технологии очистки диффузионного сока// Тезисы докладов научно-технической конференции «Интенсификация технологий и совершенствования оборудования перерабатывающих отраслей АПК». – Киев: Киевский технологический институт пищевой промышленности. – 1989. – С. 4-5.

58. Очистка диффузионного сока с использованием измельченного известняка / Г.А. Симахина, В.М. Логвин, Л.П. Рева, В.Ю. Виговский // Тезисы докладов научно-технической конференции «Научное обеспечение хранения и переработки растительного сырья в пищевой промышленности». – Москва: Московский технологический институт пищевой промышленности. – 1991. – С. 10.

59. Измельчение и механоактивация известняка для использования в качестве адсорбента при очистке сока в свеклосахарном производстве/ Логвин В.М., Рева Л.П., Симахина Г.А., Рээмет О.Г., Шарова Б.У.// Тезисы докладом УШ Всесоюзного семинара «Дезинтеграторная технология» - Киев: Киевский технологический институт пищевой промышленности. – 1991. – С. 99-100.

60. Повышение эффективности одсорбционной очистки диффузионного сока / Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М.// Тезисы докладов Всесоюзной конференции – С. 19

61. Совершенствование технологии процессов и аппаратурное оформление очистки сока / Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М., Бойко Т.Н.// Тезисы докладов Всесоюзной конференции. – 19

62. Совершенствование технологии очистки диффузионного сока/ Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М.// Тез. докл. науч.-техн. конф. Интенсификация технологий и совершенствование оборудование перерабатывающих отраслей АПК». – Киев, 1989. – С. 4-5.

63. Очистка диффузионного сока с использованием измельченного известняка / Симахина Г.А., Логвин В.М., Рева Л.П., Виговский В.Ю. // Тез. докл. научн. конф. «Научное обеспечение хранения и переработки растительного сырья в пищевой промышленности». Москва, 1991. – С. 10.

64. Исследование адсорбционной очистки известняков, измельченный в УДА/ Симахина Г.А., Логвин В.М., Рева Л.П., Виговский В.Ю. // Тез. докл. Республиканской конференции по разработке новых технологий пищевых продуктов. – Киев, 1991. – С.

65. Удосконалення прогресивного попереднього вапнування/ Логвін В.М.// Матеріали наук.-техн. семінару цукровиків України – К.: НАЦУ “Укрцукор”. – 2005. – С.

Особистий внесок: постановка задачі, організація і проведення досліджень, узагальнення та оброблення отриманих результатів, оформлення тез доповіді.

Логвін В.М. Наукові основи та розроблення високоефективних технологічних процесів очищення дифузійного. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.18.05 – технологія цукристих речовин. – Національний університет харчових технологій, Київ, 2006.

В дисертації вирішена науково-прикладна проблема бурякопереробної галузі – підвищення ефективності технологічних процесів очищення дифузійного соку та їх апаратурного оформлення з використанням ефектів одночасної вапнокарбонізації, секціювання, масообмінних характеристик прискорення абсорбції хімічною реакцією. Науково обґрунтовано механізм осадження білків під час попереднього вапнування, розроблено нову методику розрахунку питомої швидкості поглинання діоксиду вуглецю лужним соком, розрахована просторова будова цукрозо-карбонатних комплексів кальцію, виконано розрахунок сатуратора як масообмінного апарата.

Науково обґрунтовані та розроблені способи очищення дифузійного соку: прогресивне попереднє вапнування; з відокремленням осаду до основного вапнування за умов одночасної вапнокарбонізації зі ступінчастим підвищенням рН соку; спосіб проведення I сатурації за умов прямотечійного руху вапнованого соку і сатураційного газу. Розроблено

нові конструкції секційних сатураторів і апарат прогресивного попереднього вапнування, який рекомендовано до серійного виробництва. Наведено результати промислових випробувань розроблених способів та апаратів, обґрунтовано їх технологічну та економічну ефективність.

Ключові слова: очищення, дифузійний сік, білки, вапнокарбонізація, секціонування, абсорбція, фактор прискорення, механізм, кінетика, цукрозо-карбонатні комплекси кальцію.

Логвин В.М. Научные основы и разработка высокоэффективных технологических процессов очистки диффузионного сока. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.18.05 – Технология сахаристых веществ. – Национальный университет пищевых технологий, Киев, 2006.

В диссертации решена научно-практическая проблема свеклоперерабатывающей отрасли – повышение эффективности технологических процессов очистки диффузионного сока и их аппаратного оформления с использованием эффектов одновременного известкования и карбонизации, секционирования, массообменных характеристик ускорения абсорбции последующей химической реакцией.

Научно обоснован и экспериментально подтвержден механизм осаждения белков, пектиновых веществ, анионов кислот во время предварительного известкования диффузионного сока. Установлены условия получения осадка с хорошими седиментационными и фильтрационными свойствами, научно обосновано и определено оптимальное количество возвратов нефiltrованого сока I сатурации на прогрессивное предварительное известкование и определена оптимальная зона pH его введения, экспериментально подтверждена высокая эффективность прогрессивного предварительного известкования частично карбонизованным известковым соком, также экспериментально доказана целесообразность одновременного известкования и карбонизации диффузионного сока со ступенчатым повышением pH сока.

Выполнены теоретические исследования изменений в системе “ вода –сахароза – гидроксид кальция + диоксид углерода”. На основании теоретических и экспериментальных данных обоснован механизм очистки сока карбонатом кальция во время проведения I сатурации, где очистка сока происходит за счет адсорбции и соосаждения несхаров, а также в процессе очистки принимает участие интегральная поверхность частичек карбоната кальция во время их роста.

Изучено влияние фактора ускорения абсорбции с последующей химической реакцией, константы скорости химической реакции взаимодействия CO_2 с гидроксидными натрия и кальция в равных условиях и при их равных концентрациях. Эти экспериментальные данные позволили определить величину константы скорости взаимодействия CO_2 с гидроксид-ионами, рассчитать удельную скорость поглощения диоксида углерода сокогазовой эмульсией в сатураторе и сатуратор как массообменный аппарат. Экспериментальные исследования системы “ вода –сахароза – гидроксид кальция + диоксид углерода” в условиях постепенной карбонизации известково-сахарных растворов и квантохимическое моделирование комплексов кальция, сахарозы и карбонат-ионов показывают образование разнолигандных сахаро-карбонатных комплексов кальция $[\text{CaS}(\text{CO}_3)]$ и $[\text{CaS}(\text{H})\text{CO}_3]^{-1}$. Впервые, с помощью квантохимических расчетов, выполнен расчет пространственной структуры сахаро-карбонатных комплексов кальция. Наши расчеты показали, что состав возможных комплексов в указанной системе в общем виде можно представить следующим образом: $\text{Ca}_n\text{S}_m(\text{H})_x(\text{CO}_3)_z$.

Разработаны и научно обоснованы новые эффективные способы очистки диффузионного сока: предварительное прогрессивное известкование; одновременная известкекарбонизация диффузионного сока со ступенчатым повышением pH сока (определено оптимальное количество ступеней известкекарбонизации –4); с отделением осадка до основного известкования при условии одновременной известкекарбонизации со ступенчатым повышением pH сока (чистота сока возрастает на 0,8 %, уменьшаются цветность на 10-16 %, содержание солей кальция на 16-20 % в очищенном соке); способ проведения I сатурации в условиях проточного движения известкованного сока и сатурационного газа. Экспериментально определены оптимальные параметры одновременного известкования и карбонизации диффузионного сока – расход извести до 1,0 % от массы свеклы, распределение извести по степеням 12,5; 12,5; 25,0; 50,0 % от общего расхода извести на карбонизацию; температура 60-65°C, продолжительность 8-10 мин.

Разработаны новые конструкции секционных сатураторов и аппарат прогрессивного предварительного известкования, который рекомендован в серийное производство.

Приведены результаты промышленных испытаний и внедрения разработанных способов, а также их аппаратного оформления, обоснована и показана их технологическая и экономическая эффективность.

Ключевые слова: очистка, диффузионный сок, белки, известкекарбонизация, секционирование, абсорбция, фактор ускорения, механізм, кінетика, сахаро-карбонатний комплекс кальція.

Lohvin V.M. Scientific Fundamental and Working Out the High-Efficient Technological Processes of Diffusion Juice Purification. – Manuscript.

The Thesis is presented to acquire the scientific degree of Doctor of Technical Sciences on the specialty of 05.18.05 – Technology of Sugary Substances. National University of Food Technologies, Kiev, 2006.

The thesis present the ways to solve scientific and application problems of sugar beet procession, including the increase of efficiency of technological processes of diffusion juice purification and their apparatus equipment with use of effects of simultaneous lime carbonization, sectioning, mass-exchanging characteristics of speeding the absorption by the chemical reaction. There is also given the scientific base of proteins sedimentation mechanism during the preliminary lime procession;

presented the new methods of calculating the specific speed of absorption of carbon dioxide by alkali juice; confirmed the spatial construction of sucrose – and – carbonate complexes, and calculated the saturator as a mass exchanging device.

There are scientifically based and worked out the ways to purify the diffusion juice: with preliminary progressive lime procession in conditions of simultaneous lime carbonization with gradual increase of pH of juice; 1st saturation in conditions of direct stream of lime-processed juice and saturation gas. We worked out the new constructions of sectional saturators and the device for preliminary progressive lime procession, which are recommended to industrial output. There are presented the results of industrial trials of obtained ways and devices, and proved their technological and economical efficiency.

Keywords: purification, diffusion juice, proteins, lime carbonization, circulation, sectioning, absorption, speeding factor, mechanism, cinetics, sucrose – and – carbonate complex.