

Очистка густых полупродуктов сахарного производства

В.О. ШТАНГЕЕВ, д-р техн. наук, проф.,

Украинский НИИ сахарной промышленности

Е.Н. МОЛОДНИЦКАЯ, канд. техн. наук (E-mail: molodn@ukr.net), **Л.С. КЛИМЕНКО**, канд. техн. наук,

Национальный университет пищевых технологий

Членство Украины в ВТО открыло возможность экспорта отечественного сахара в другие страны. Сахар для реализации за рубежом должен иметь показатели качества, которые отвечают требованиям стран Европейского сообщества. Вместе с тем, в последнее время все больше отечественных потребителей сахара (производители напитков, продуктов детского питания и т.п.) предпочитают использовать белый сахар I и II категории в соответствии с ДСТУ 4623:2006 «Сахар белый. Технические условия»; также повышаются требования к критериям качества белого сахара, которые не входят в действующий государственный стандарт, а именно: мутность, тест на флок-потенциал, пенообразующая способность, содержание нерастворимых веществ, блеск кристаллов и др.

Сахар, который не отвечает всем требованиям, относится к низшим категориям, что приводит к пониженным ценам на него и уменьшению возможностей его сбыта на отечественном и мировом рынках.

Сахарным заводам Украины часто приходится перерабатывать сырье низкого качества, что приводит к значительному ухудшению качества сиропа. Сироп из такого сырья содержит повышенное количество несахаров, имеет низкую термоустойчивость, повышенную цветность, содержание солей кальция. Для получения сахара стандартного качества, например III категории (цветность до 104 ед. ICUMSA) рекомендуется обеспечивать цветность сиропа с клеровкой на уровне 400–600 ед. ICUMSA, мутность — до 200 ед. ICUMSA. Нередко цветность сиропа с клеровкой значительно выше — $5,6 \cdot 10^3$ ед. ICUMSA, а его мутность — выше 500 ед. ICUMSA. Повышенная цветность сиропа не только приводит к получению некондиционного сахара, но и к существенному уменьшению скорости кристаллизации сахарозы, которая проявляется в увеличении длительности уваривания utfелей и в еще большем снижении качества белого сахара. По данным С. Загородского [12], именно красящие вещества относятся к несахарам, которые значительно снижают скорость кристаллизации сахарозы.

В связи с этим, проблема повышения качества сиропа как определяющего фактора, который влияет на качество белого сахара, остается чрезвычайно ак-

туальной. Известно много способов дополнительной очистки сиропа и клеровки свеклосахарного производства [2, 9–11, 13, 14]. Для очистки сиропов можно применять адсорбционное удаление красящих веществ с помощью полярных сорбентов (анионообменные смолы); природных сорбентов (например, палыгорскита) и активного угля типа Norit, Carboraffin, марок ОУА и УАМ, которые дают эффект обесцвечивания сиропов 20–29% [2, 3, 6].

Известным способом очистки густых полупродуктов сахарного производства является дефексатурация, которая обеспечивает снижение цветности сиропа и повышение его чистоты за счет адсорбции несахаров осадком карбоната кальция и частично — за счет их осаждения [11]. Недостатком этого способа является значительное пенение сахарных растворов, которое усложняет его практическое использование.

Мы разработали способ очистки густых полупродуктов сахарного производства с использованием нетоксичного реагента — полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГХ) — в сочетании с новой маркой активного угля СКН-3, разработанного в институте сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины [8, 9, 13].

Эффект обесцвечивания сиропа по этому способу составил 23–33%, чистота сиропа повысилась на 0,9–1,8 ед.

Последующие исследования были направлены на повышение эффекта обесцвечивания и снижение мутности сиропа. С этой целью нами вместо активного угля был использован адсорбент смешанного типа — целлюлоза, который содержит на своей поверхности значительное количество функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных и карбонильных) [6, 8, 10, 14].

Целлюлоза (клетчатка) — это полисахарид, который характеризуется высокой степенью полимеризации, из него построены стенки клеток растительных тканей. Химическая стойкость целлюлозы высока. Это соединение не растворяется в воде даже при кипячении.

Целлюлоза является экологически безопасным продуктом, изготавливается из возобновляемых ресурсов и используется для фильтрования продуктов пи-

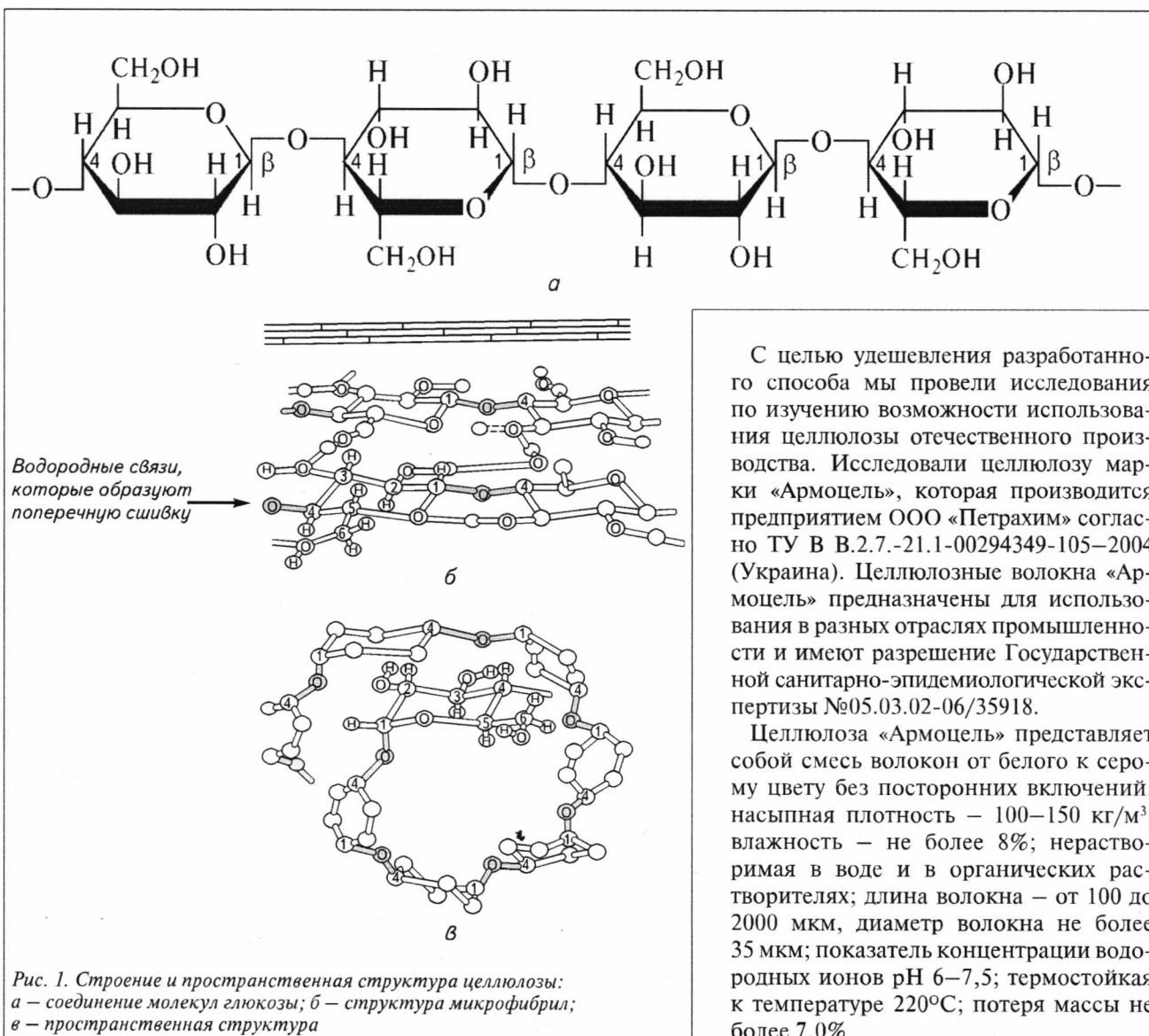
щевой, химико-фармацевтической промышленностей и других отраслей.

Исследования [1, 4, 6] показали сорбционную эффективность целлюлозы по отношению к молекулярно-растворимым примесям — взвесям и красящим веществам. Целлюлоза при обработке ею сиропа удаляет из него как полярные, так и неполярные примеси, которые более всего вклиниваются в кристаллическую решетку сахарозы во время ее кристаллизации [1, 6]. Характерным для целлюлозы является высокое сродство меланоидинам, что обеспечивает повышение эффекта удаления этой группы красящих веществ [1, 5]. Волокна целлюлозы набухают в воде, образуя высокопористый осадок с разветвленной структурой, которая увеличивает площадь активной

адсорбции и в целом адсорбционную активность целлюлозы по сравнению с активным углем. Строение и пространственная структура целлюлозы представлены на рис. 1.

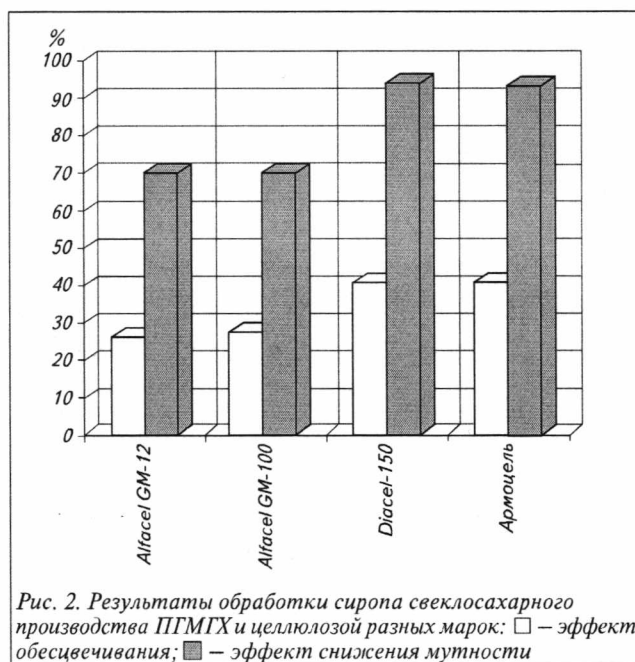
К преимуществам целлюлозы, по сравнению с активным углем, относится также высокая степень ее дренажности, что значительно улучшает фильтрование сиропа, и отсутствие необходимости использовать дополнительные фильтрующие порошки.

В результате проведенных исследований мы разработали способ очистки сиропа свеклосахарного производства с использованием ПГМГХ и целлюлозы марки Diacel 150-1 (Бельгия), который обесцвечивает сироп на 47%, уменьшает его мутность на 82–93%, повышает чистоту сиропа на 0,9–1,8% [8, 10, 14].



Основным отличием волокон «Армоцель» от целлюлозных волокон заграничного производства является то, что они на порядок дешевле и имеют в своем составе определенное количество модифицированных добавок, присоединенных к волокну, в частности каолин в количестве 2–4%, которые улучшают диспергируемость волокон и значительно упрощают их дозирование в сахаросодержащие растворы и последующее фильтрование. Использование волокон «Армоцель» позволяет увеличить адсорбционную поверхность, которая способствует удалению высокомолекулярных, красящих и коллоидных веществ.

В лабораторных условиях проведены исследования действия ПГМГХ и разных марок целлюлозы для очистки сиропа и клеровки свеклосахарного производства. Для исследований использовали сироп после III корпуса выпарной установки с содержанием сухих веществ 40% и pH 8,2, а также клеровку желтого сахара второго и третьего продукта с содержанием сухих веществ 60% и pH 7,8. Пробы полупродуктов предварительно нагревали на водяной бане до температуры 75–80°C, потом обрабатывали ПГМГХ в количестве $7,5 \cdot 10^{-3}\%$ к массе продукта, выдерживали 15 мин при перемешивании, центрифугировали на лабораторной центрифуге, в фильтрат добавляли целлюлозу разных марок, расходы которой составляли 0,5–1,5% к массе продукта. При температуре 75–80°C пробы выдерживали в течение 15–20 мин при постоянном перемешивании, фильтровали. Расход ПГМГХ в количестве $7,5 \cdot 10^{-3}\%$ к массе продукта



для очистки сиропа и клеровки является оптимальным, что установлено результатами предыдущих исследований [9, 10]. В профильтрованных пробах сиропа и клеровки определяли цветность и мутность, чистоту, рассчитывали эффект обесцвечивания и снижения мутности.

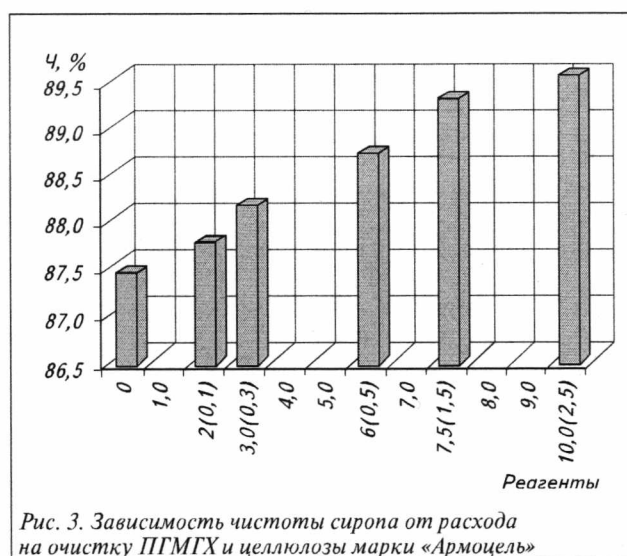
На рис. 2 представлены эффект обесцвечивания и снижения мутности сиропа из выпарной установки, обработанного ПГМГХ в количестве $7,5 \cdot 10^{-3}\%$ к массе сиропа и целлюлозой разных марок. Полученные результаты показали практически одинаковые эффекты обесцвечивания сиропа и снижения его мутности при применении целлюлозы марок Diacel 150-1 (Бельгия) и отечественной целлюлозы «Армоцель».

Зависимость чистоты сиропа от расхода на очистку ПГМГХ и целлюлозы «Армоцель» представлены на рис. 3.

Из представленного графика видно, что чистота сиропа увеличивается на 1,7 ед. при расходе ПГМГХ и целлюлозы — $7,5 \cdot 10^{-3}\%$ к массе сиропа и 1,5% к массе СВ сиропа соответственно. При этом улучшаются качественные показатели очищенного сиропа. Сироп выглядит прозрачным, искристым, лучше фильтруется.

Результаты комбинированного действия ПГМГХ и целлюлозы разных марок на клеровку свеклосахарного производства приведены в таблице, из которой видно, что при комбинированном действии ПГМГХ и целлюлозы на клеровку наилучшие результаты наблюдаются при применении целлюлозы Diacel 150-1 и отечественной целлюлозы «Армоцель».

Механизм адсорбции разных групп красящих веществ на развитой поверхности целлюлозы можно объяснить следующим образом.



Сравнительные результаты исследований эффективности комбинированного действия ПГМГХ и целлюлозы разных марок для очистки клеровки

Клеровка до фильтрования		Расход ПГМГХ, % к мас-се клеровки, 10 ⁻³	Расход целлюлозы, % к массе СВ клеровки	Клеровка после фильтрования		Эффект обесцвечивания, %	Эффект снижения мутности, %
Цветность, ед. ICUMSA	Мутность, ед. ICUMSA			Цветность, ед. ICUMSA	Мутность, ед. ICUMSA		
Alphacel GM 12 (Бельгия)							
1095,97	808,64	7,5	0,5	778,2	234,42	28,99	71,01
			1,5	800,33	204,40	26,97	75,21
Alphacel GM 100 (Бельгия)							
957,47	751,65	7,5	0,5	713,2	250,13	25,51	66,72
957,47	751,65	7,5	1,5	686,2	220,5	28,33	70,66
Diacel 150-1 (Бельгия)							
973,52	791,87	7,5	0,5	600,89	101,6	38,28	87,16
			1,5	553,92	45,4	43,09	95,33
«Армоцель» (Украина)							
987,32	673,5	7,5	0,5	605,40	83,3	38,68	87,63
			1,5	550,30	26,9	44,26	96,01

Красящие вещества, которые содержатся в сахаросодержащих растворах, такие как соли органических оснований, соли углеродных и сульфокислот, анионные комплексы некоторых красителей с металлами (Fe, Na, K, Ca, Mg) в водных сахаросодержащих растворах диссоциируют с образованием анионов красящих веществ, а соли органических оснований — их катионов. Они сродны целлюлозе, которая имеет амфотерные свойства, адсорбируются основными и кислотными группами и удерживаются на целлюлозе ионными связями. Красящие вещества, которые способны образовывать стойкие комплексы с металлами не имеют достаточного сродства с целлюлозой, но удерживаются на ней солями металлов, например Fe²⁺, при этом образуются нерастворимые внутрикомплексные соединения [7]. Соли сульфокислот в водных растворах диссоциируют с образованием окрашенных анионов, которые имеют сильно выраженную способность к ассоциации. Они имеют сродство целлюлозе, адсорбируются из раствора на ее поверхности и удерживаются на целлюлозных волокнах силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями [7]. Другая группа красящих веществ, которые содержат в молекулах группы OH⁻ и NH₂⁻ и способны в процессе адсорбции взаимодействовать со свободными группами высокомолекулярных веществ и целлюлозы, образуют с ними стойкие ковалентные связи.

Красящие вещества, которые имеют в молекуле 2 рядом расположенные карбонильные группы, в сла-

бошелочной среде восстанавливаются с образованием растворимых солей, которые сродны целлюлозным волокнам. После адсорбирования на целлюлозе эти лейкосоединения под действием воздуха (O₂ + CO₂) переходят в исходное нерастворимое красящее вещество, которое закрепляется на микроволокнах целлюлозы. Образуются окрашенные нерастворимые соли, оксиды или сульфиды, которые выводятся из раствора вместе с целлюлозой.

Вещества коллоидной дисперсности (ВКД) адсорбируются на целлюлозных волокнах из водных растворов сахарозы и могут быть удалены при фильтровании. Удерживаются ВКД силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями.

Адсорбция красящих веществ на целлюлозных волокнах происходит в несколько стадий:

— диффузия красящих веществ в сахаросодержащем растворе к поверхности волокна, которая ускоряется пере-

мешиванием, а также образованием на поверхности волокна заряда, противоположного заряду красящих веществ, или снижением величины одноименного заряда, который достигается изменением pH раствора после введения полиэлектролита ПГМГХ;

— сорбция красящих веществ активными центрами поверхности волокна, которая зависит от диаметра и длины волокна. Чем больше сродство красящих веществ целлюлозе, тем быстрее и в большем количестве они сорбируются волокном. Сорбции способствует также большая концентрация красящих веществ на границе распределения фаз «волокно — раствор»;

— диффузия сорбированных красящих веществ внутри волокна связана с выравниванием концентраций их на поверхности и в середине волокна. Чем больше их сродство, тем меньше скорость диффузии и адсорбции, но за счет высокой температуры процесса адсорбция красящих веществ на целлюлозе проходит достаточно эффективно;

— закрепление красящих веществ на волокнах происходит быстро, практически мгновенно. Красящие вещества держатся в результате образования стойкого ковалентного, ионного и водородных связей. Соли углеродных и сульфокислот, а также анионные комплексы с железом в смеси из ВМС образуют водородные связи и связи Ван-дер-Ваальсовых сил, при наличии в молекуле иона железа, кальция или магния. При наличии в растворе ВМС образуются координационные связи (энергия связи до 100 кДж/моль). Вещества коллоидной дисперсности удерживаются

благодаря водородным связям и за счет Ван-дер-Ваальсовых сил [7].

Целлюлоза изменяет цвет от практически белого до светло-коричневого цвета после адсорбции красящих веществ на своих волокнах, т.е. она ими окрашивается.

Для определения оптимальных доз реагентов была проведена математическая обработка результатов исследований с помощью пакета прикладных программ Mathcad Professional 2000, 2014. Была разработана математическая модель зависимости повышения эффекта обесцвечивания, снижения мутности и повышения чистоты сиропа от количества добавляемых реагентов, которая включила расчет среднеквадратического отклонения путем сравнения расчетных значений с экспериментальными.

Для оптимизации очистки сиропа после III корпуса выпарной установки при использовании данных реагентов был выбран общий критерий, который позволяет единственным количественным показателем обобщить выбранные локальные критерии оптимальности:

$$F = \prod_{i=1}^n f_i(x)^{\lambda_i} \rightarrow \max,$$

где $f_i(x)$ — локальный критерий оптимальности в безразмерной форме;

λ_i — массовые коэффициенты.

В результате, в зависимости от количества добавляемых реагентов были получены следующие уравнения локальных критериев оптимизации (в натуральных значениях факторов):

→ эффект обесцвечивания сиропа:

$$f_1(x_1, x_2) = 9,319x_1 - 4,75x_1x_2 - 0,1705x_1^2 + 25,11875x_2^2 - 13,8825x_2 + 4,41875;$$

→ эффект чистоты сиропа:

$$f_2(x_1, x_2) = 0,125x_1x_2 - 0,0805x_1^2 + 0,913x_1 - 0,63125x_2^2 + 1,2425x_2 + 84,98175;$$

→ эффект снижения мутности сиропа:

$$f_3(x_1, x_2) = 13,097x_1 - 3,3125x_1x_2 - 0,55625x_1^2 + 33,50625x_2^2 - 33,368x_2 + 38,564,$$

где x_1 — количество, % ПГМГХ, (10^{-3}), которое используется для очистки сиропа;

x_2 — общее количество использованной целлюлозы, %.

Относительное отклонение полученных уравнений находится в пределах допустимых значений.

На рис. 4 изображены линии уровня обобщенного критерия оптимизации, по которым видно области оптимальных доз реагентов.

Таким образом, в результате решения оптимизационной задачи установлено оптимальное соотношение доз реагентов ПГМГХ и целлюлозы при очистке сиропа после III корпуса выпарной установки. Так, количество ПГМГХ составляет $7,5-7,7 \cdot 10^{-3}$ % к массе сиропа, а целлюлозы — 1,4% к массе СВ сиропа.

Результаты проведенных исследований показали эффективность использования комплексной очистки ПГМГХ и целлюлозы для сиропа из выпарной станции и клеровки желтого сахара, при этом предпочтительно использование отечественной целлюлозы марки «Армоцель» (Украина). При расходе целлюлозы «Армоцель» в количестве 0,5–1,5% к массе СВ продукта эффект обесцвечивания сиропа увеличивается от 38 до 41%, клеровки — от 38,7 до 44,3%. Мутность этих продуктов уменьшается: сиропа — на 85–93%, клеровки — на 88–96%, причем эффект обесцвечивания и снижения мутности клеровки при использовании целлюлозы «Армоцель» (Украина) даже несколько выше, чем целлюлозы марки Diacel 150-1 (Бельгия) — 44,3 и 96% против 43,1 и 95,3% соответственно.

На первой стадии очистки, согласно разработанному способу, ПГМГХ как катионный полиэлектролит осуществляет предварительное коагуляционное и флокуляционное действие относительно высокомолекулярных соединений сиропа и клеровки. Происходит связывание, осаждение и удаление высокомолекулярных соединений, которое обеспечивает уменьшение цветности, мутности продуктов, повышение их чистоты, в результате чего значительно улучшаются условия для последующей адсорбционной очистки продуктов целлюлозой.

На второй стадии очистки продуктов целлюлозой «Армоцель» происходит их дополнительная очистка

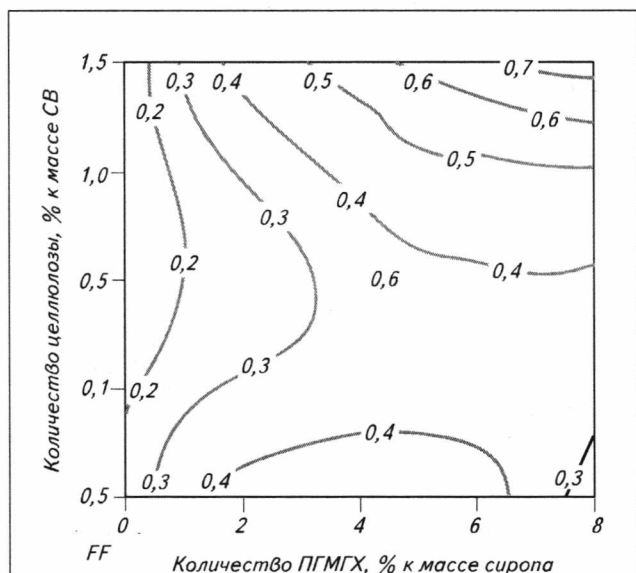


Рис. 4. Линии уровня обобщенного критерия оптимизации от количества ПГМГХ и целлюлозы при очистке сиропа

путем выведения мелкодисперсного осадка за счет функциональных групп, имеющих на поверхности целлюлозы, и взаимодействия их с заряженными взвешенными частицами. Благодаря повышенной адсорбционной активности, значительной диспергируемости и степени дренажности волокон, целлюлоза «Армоцель» эффективно удаляет высокомолекулярные и красящие вещества, обеспечивая при этом высокие фильтрационные показатели продуктов.

Таким образом, преимущества разработанного способа заключаются в его удешевлении, благодаря использованию отечественной целлюлозы «Армоцель», а также в повышении качественных показателей сиропа и клеровки, которые поступают на уваривание utfеля, а значит, в повышении качества белого сахара до мировых стандартов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Адсорбенты на основе целлюлозы для переработки тростникового сахара-сырца в сахар-рафинад* / Ю.И. Сидоренко, Н.В. Межевикина, А.Н. Савич, Е.А. Безлюдько // Сахар. — №8. — 2009. — С. 56–59.
2. *Дмитренко А.У.* Применение активных порошкообразных углей в свеклосахарном производстве / А.У. Дмитренко, С.А. Бренман, Я.О. Кравец // Сахарная промышленность. — 1987. — №2. — С. 28–30.
3. *Комаров В.С.* Адсорбенты и их свойства. — Минск: Наука и техника, 1977. — 245 с.
4. *Романовская Т.И.* Исследование сорбционных свойств целлюлозы / Т.И. Романовская, И.Я. Романовский, О.М. Левчук // Научные работы НУПТ. — 2007. — №20. — С. 60–61.
5. *Сапронов А.Р.* Красящие вещества и их влияние на качество сахара / А.Р. Сапронов, Р.А. Колчева. — М.: Пищевая промышленность. — 1975. — 347 с.
6. *Тарасова И.А.* Изучение степени специфической адсорбции различных групп красящих веществ сахарного производства на полярных и неполярных адсорбентах / И.А. Тарасова, Ю.И. Сидоренко, И.С. Шуб // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2004. — №6. — С. 66–69.
7. *Тимохин Б.В.* Химический ускоритель: электронная справочно-информационная система (СИС). [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.chem.isu.ru>. — 2013.
8. *Хомутецкая Н.И.* Разработка состава и способа применения нетоксического осветлителя для поляриметрического определения массовой доли сахарозы в продуктах сахарного производства: дисс. канд. техн. наук. — Киев, 1994. — 175 с.
9. *Очищення густих напівпродуктів цукрового виробництва з застосуванням нетоксичних реагентів* / В.О. Штангеев, О.М. Молодницька, Н.А. Гусятинська, Л.С. Клименко, Л.А. Купчик // Цукор України. — 2011. — №3. — С. 30–33.
10. *Очищення сиропу бурякоцукрового виробництва з застосуванням катіонного поліелектроліту та целюлози* / Н.І. Штангеева, А.Н. Савич, О.М. Молодницька, Л.С. Клименко, Н.А. Гусятинська // Цукор України. — 2011. — №8. — С. 21–24.
11. *Проблеми підвищення якості цукру і розширення асортименту продукції цукрових заводів* / Н.І. Штангеева, Л.С. Клименко, О.В. Ничик, В.Є. Носенко // Наукові праці НУХТ. — 2005. — №16. — С. 59–61.
12. *Скорик К.Д.* Якість цукру: вимоги, контроль, менеджмент: навч. посібник. — Киев: Сталь, 2009. — 99 с.
13. *Спосіб очищення сиропу бурякоцукрового виробництва: патент на корисну модель №55119* / В.О. Штангеев, Н.А. Гусятинська, А.А. Ліпец, Л.А. Купчик, Л.С. Клименко, О.М. Молодницька. — Киев: НУХТ. — Від 10.12.2010, Бюл. №23.
14. *Спосіб очищення сиропу бурякоцукрового виробництва: патент на корисну модель №65439* / В.О. Штангеев, О.М. Молодницька, Н.А. Гусятинська, Н.І. Штангеева, Л.С. Клименко, А.Н. Савич // Киев: НУХТ. — Від 12.12.2011, Бюл. №23.

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

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

Summary. There is considered the problem of further purification of syrup and melt liquor in sugar-beet production. The results of comparative studies of the effectiveness of purification of syrup after III frame of evaporating station and melt liquor of yellow sugar cellulose of various types are shown. There is discussed the efficiency of the developed combined method of purification of syrup and melt liquor of sugar-beet production with using of cationic polyelectrolyte of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride and sorption-active cellulose «Armotsel» of domestic production which can increase the effect of bleaching to 44%, purity of syrup — by 0,9–1,8 un., the effect of reducing of syrup and melt liquor turbidity — to 93–96%.

Keywords: adsorption, colored substances, bleaching, purification, syrup, melt liquor, active carbon, adsorbents, cellulose, colority, turbidity.