

Рева Л.П., доктор технічних наук, професор  
кафедри технології цукру і підготовки води  
Петруша О.О., аспірант кафедри технології цукру і підготовки води  
Степаніщенко Р.В., магістрант кафедри технології цукру і підготовки води  
Національний університет харчових технологій  
petrushao@ukr.net

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ДИФУЗІЙНОГО СОКУ З ПОВЕРНЕННЯМ ОСАДУ $\text{CaCO}_3$ В РІЗНІ ЗОНИ $\text{pH}$ ПРОГРЕСИВНОЇ ПЕРЕДДЕФЕКАЦІЇ

*Сучасна технологічна схема очищення дифузійного соку передбачає повернення осаду  $\text{CaCO}_3$  на попередню дефекацію. У роботі наведені результати експериментальних досліджень ефективності повернення частинок осаду карбонату кальцію у різні зони  $\text{pH}$  прогресивної переддефекації. За отриманими даними раціональною виявилась зона  $\text{pH} \approx 9,0 \dots 9,3$  для введення осаду  $\text{CaCO}_3$  на прогресивну переддефекацію як для дифузійних соків нормальної, так і погіршеної якості.*

**Ключові слова:** прогресивна протитечійна переддефекація, карбонат кальцію, фосфорна кислота.

**Рева Л.П., Петруша О.А.**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ДИФФУЗИОННОГО СОКА С ВОЗВРАТОМ ОСАДКА $\text{CaCO}_3$ В РАЗНЫЕ ЗОНЫ $\text{pH}$ ПРОГРЕССИВНОЙ ПРЕДДЕФЕКАЦИИ

*Современная технологическая схема очистки диффузионного сока предусматривает возврат осадка  $\text{CaCO}_3$  на предварительную дефекацию. В работе приведены результаты экспериментальных исследований эффективности возврата осадка карбоната кальция в различные зоны  $\text{pH}$  прогрессивной преддефекации. По полученным данным рациональной оказалась зона  $\text{pH} \approx 9,0 \dots 9,3$  для введения осадка  $\text{CaCO}_3$  на прогрессивную преддефекацию как для диффузионных соков нормального, так и ухудшенного качества.*

**Ключевые слова:** прогрессивная преддефекация, карбонат кальция, фосфорная кислота.

**Рева Л.П., Петруша О.А.**

## STUDY OF THE EFFICIENCY OF DIFFUSION JUICE TREATMENT WITH CaCO<sub>3</sub> SEDIMENTS REFLUX INTO THE DIFFERENT ZONES OF pH PROGRESSIVE PRELIMING

*Modern technological scheme of the diffusion juice purification envisages CaCO<sub>3</sub> sediments reflux for the preliming. The study provides the results of the experimental research on the efficiency of calcium carbonate sediment reflux to the different areas pH of progressive preliming. Under received data zone pH  $\approx 9,0 \dots 9,3$  for the introduction of sediment CaCO<sub>3</sub> to counterflowr preliming was determined to be efficient for the normal and degraded diffusion juices.*

**Key words:** *progressive counterflowr preliming, calcium carbonate, phosphoric acid.*

**Reva L., Petrusha O.**

У схемі очищення дифузійного соку тепла прогресивна протитечійна переддефекація за принципом А. Брігель-Мюллера [1] (без місцевого перелуження соку, характерного для звичайної прогресивної вапняної переддефекації Й. Дедека і Й. Вашатко) на сьогоднішній день вважається найефективнішою як у горизонтальному коритному апараті, так і вертикальних протитечійних апаратах системи НУХТ [2, 3], хоча і має деякий недолік – підвищену дисперсію часу перебування елементів соку в цих переддефекаторах. А. Брігель-Мюллер на відміну від прогресивної вапняного попередньої дефекації Дедека-Вашатко розділяє прогресивну протитечійну переддефекацію на дві основні зони:

1) зону стабілізації ВМС дифузійного соку при поступовому підлученні його до рН  $\approx 8 \dots 9$ , в якій ВМС змінюють структуру і стають здатними до адсорбції на введеному осаді карбонату кальцію;

2) коагуляційну зону, в якій стабілізовані ВМС починають випадати в осад у формі адсорбційних комплексів з введеним карбонатом кальцію (в зону рН  $\approx 8 \dots 9$  і нарощуються при подальшому підвищенні рН).

Треба підкреслити, що Брігель-Мюллер так і не пояснив теоретично, що являє собою стабілізація ВМС до рН  $\approx 8 \dots 9$ , а також роль так званої метастабільної зони, а гіпотеза про ефект стабілізації не була доказана лабораторними дослідженнями, але увійшла як елемент прогресивної переддефекації у сучасній технології очищення дифузійного соку.

Зробимо спробу в певній мірі оцінити роль метастабільної зони прогресивної протитечійної переддефекації дифузійного соку. Метастабільна зона – це зона відносно малих пересичень без утворення частинок твердої фази в розчинах, а в умовах прогресивної переддефекації дифузійного соку – без наявної коагуляції ВМС в області так званої скритої коагуляції [4] при підвищенні  $pH$  від 6...6,5 до 8...9. Поступове підвищення  $pH$  дифузійного соку обробкою вапном до 8...9 сприятиме тому, що макромолекули білків та пектинів отримають достатню кількість від’ємних зарядів карбоксильних груп амінокислот і галактуранових кислот, при цьому об’єднання у адсорбційні комплекси сформованих агрегатів ВМС та рециркульованого осаду карбонату кальцію буде здійснюватись через позитивно зарядженні кальцієві місточки. Наявність у таких адсорбційних комплексах кристалічних частинок  $CaCO_3$  надасть їм більш жорсткої і щільної структури, в результаті чого частинки утворених адсорбційних комплексів стануть крупнішими до досягнення величини  $pH_{opt}$  переддефекованого соку, а це в свою чергу призведе до підвищення фільтрувальних показників та локальних ефектів очищення соку. Найбільш раціональною формою ефективного повернення на переддефекацію, яке містить осад  $CaCO_3$  є згущена суспензія осаду II сатурації, що не має в своєму складі коагулятів ВМС (як нефільтрований сік та згущена суспензія осаду I сатурації) і містить на своїй поверхні значно менше шкідливих адсорбованих нецукрів, які можуть знову перейти у розчин в умовах попередньої та основної дефекації. Але для того, щоб повністю замінити повернення нефільтрованого соку I сатурації в зону  $pH \approx 8...9$  переддефекації треба, по-перше, забезпечити ефективну роботу II сатурації при витратах вапна на другу дефекацію в кількості приблизно 0,5...0,7 %  $CaO$  до маси буряків (за рахунок зменшення витрат вапна на дефекацію перед I сатурацією) з поверненням всієї згущеної суспензії після відстійника-дозрівача на прогресивну переддефекацію і, по-друге, добитись в системі II сатурації максимального ступеня адсорбційного очищення соку у відповідному апаратурному її оформленні. При послідовному поверненні соку із найбільш лужної останньої секції в менш лужні утворений перед цим осад нецукрів, очевидно, буде частково розчинятись. Зворотний же рух частинок осаду з наступним підвищенням  $pH$  та лужності соку до оптимальних величин, ймовірно, буде сприяти повторному осадженню нецукрів з укрупненням та ущільненням осаду. І все ж проблема розчинення та укрупнення частинок осаду в прогресивному протитечійному переддефекаторі ще не отримала ґрунтового експериментального і теоретичного пояснення. До того ж, поняття метастабільної зони

$pH$  було запропоновано Брігель-Мюллером для умов датської холодної ( $t \approx 30 \dots 40$  °C) прогресивної протитечійної переддефекації дифузійного соку з твердженням, що до  $pH \approx 8 \dots 9$  ВМС „стабілізуються”, але ще не коагулюють до введення в цю зону  $pH$  осаду  $CaCO_3$ . Оскільки сьогодні найбільш ефективною вважається тепла прогресивна переддефекація ( $t = 60$  °C), то думається що на шляху зростання величини  $pH$  соку від 6,0...6,5 до 8...9 ВМС дифузійного соку, мабуть, вже почнуть частково коагулювати в результаті додаткового впливу підвищеного температурного ефекту.

Метою даною роботи є визначення оптимальної зони повернення осаду II сатурації на прогресивну переддефекацію з експериментальним встановленням ступеня видалення основних нецукрів дифузійного соку (білків – як моделі ВМС), аніонів кислот, барвних сполук та зміни чистоти соку, що очищається. При цьому були використані розроблені оперативні методи кількісного визначення в різних зонах  $pH$  прогресивної переддефекації вмісту білків [5], загального вмісту аніонів кислот (солей кальцію) у лужних соках [6], а також величини забарвленості [7].

Що ж стосується визначення дійсного вмісту цукрози у лужних соках, то в діючій «Инструкции по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства» [7] є рекомендація визначати методом прямої поляризації вміст цукрози, з наступним розрахунком чистоти, лише в слабо лужних соках II сатурації з  $pH \approx 9,2$  після нейтралізації лужності нормальних наважок таких соків розбавленою оцтовою кислотою для звільнення цукрози з утворених цукратів кальцію (шляхом їх кислотного гідролізу), оскільки вони мають значно меншу питому обертальну здатність ніж цукроза. Викликає деякий подив рекомендація в роботі [8]: «При поляриметричному аналізі сильно лужних соків (дефекований сік, сік I сатурації) їх слід попередньо нейтралізувати оцтовою кислотою з індикатором фенол-фалеїном». Для пояснення недоцільності такого способу нейтралізації наважки сильно лужного соку оцтовою кислотою перед поляриметричним визначенням вмісту цукрози із розрахунком чистоти, звернемося до звичайної формули чистоти дефекованого соку (в якому концентрація розчиненого вапна для сучасної тепло-гарячої основної дефекації складає, наприклад, 0,5 %  $CaO$ ):

$$Ч = \frac{Цк \cdot 100}{СР} = \frac{Цк \cdot 100}{Цк + Нцк}.$$

При нейтралізації такого сильно лужного дефекованого соку оцтовою кислотою будемо мати: один позитивний ефект – звільнення цукрози шляхом гідролізу цукратів кальцію (із відносно низькою питомою обертальною здатністю) і другий негативний – до

розчинних «рідних» нецукрів дифузійного соку додається відносно велика кількість непередбачених «чужих» нецукрів у формі продуктів нейтралізації – розчинної солі оцтовокислого кальцію, в результаті чого розрахована за формулою чистота дефекованого соку буде значно меншою за дійсну чистоту.

Для підвищення точності визначення вмісту цукрози і сухих речовин в лужних соках (з наступним розрахунком чистоти), запропоновано нейтралізацію розчиненого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в пробах соків виконувати не розбавленою оцтовою кислотою, а розбавленою фосфорною кислотою [9] – утворений при цьому фосфат кальцію досить повно випадає із розчину в осад і таким чином не буде знижувати дійсну чистоту лужного соку (переддефекованого, дефекованого і соку I сатурації). Необхідний об'єм фільтрованого лужного соку треба нейтралізувати розбавленою фосфорною кислотою з індикатором фенолфталеїном, потім фільтрувати і у фільтраті визначати вміст сухих речовин прецизійним рефрактометром, а також відбирати із нього дві нормальні наважки для визначення вмісту цукрози прямою поляризацією з наступним розрахунком чистоти соку.

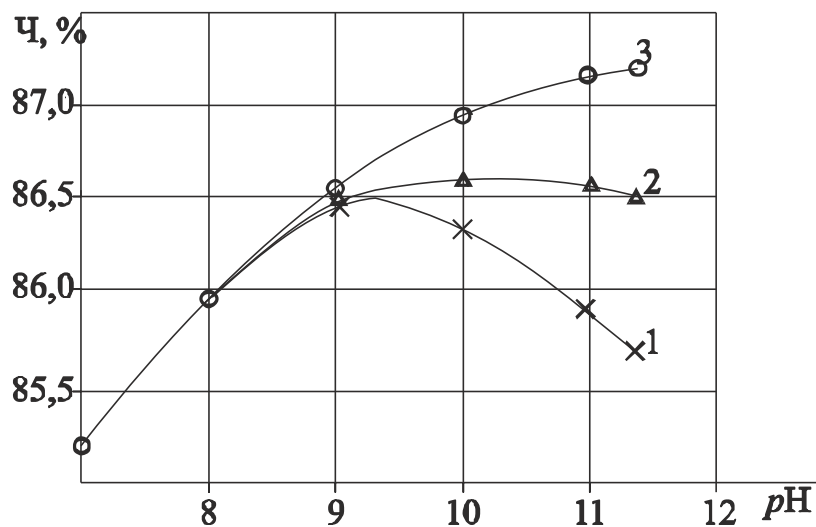


Рис. 1. Результати визначення чистоти прогресивно підлуженого дифузійного соку в точках рН 7, 8, 9, 10, 11 і  $pH_{\text{онт}}$  переддефекації: 1. без нейтралізації нормальної наважки соку перед поляриметриванням; 2. з нейтралізацією – оцтовою кислотою; 3. з нейтралізацією – фосфорною кислотою

Представлені на рис. 1. графічні дані свідчать про те, що крива 3 – динаміки підвищення чистоти прогресивно підлуженого соку з нейтралізацією у фільтрованих пробах розчиненого гідроксиду кальцію фосфорною кислотою (для поляриметричного визначення вмісту цукрози і рефрактометричного визначення вмісту сухих речовин) відпо-

відає дійсному постійному зростанню чистоти соку до  $pH_{\text{опт}}$  переддефекації, оскільки на цьому шляху має місце безперервне видалення розчинних нецукрів у осад. На кривій 2 – після  $pH \approx 9$  зростання чистоти прогресивно підлуженого соку з нейтралізацією проб оцтовою кислотою практично закінчилось: це можна пояснити тим, що позитивний ефект гідролізу цукратів кальцію (із звільненням частини зв'язаної цукрози) урівноважився негативним ефектом підвищення вмісту додаткового розчиненого нецукру – оцтовокислого кальцію. На кривій 1 – зміни чистоти прогресивно підлуженого соку без будь-якої кислотної нейтралізації проб після  $pH \approx 9$  спостерігається різке зниження чистоти соку, що характеризує значне утворення цукратів кальцію в системі із відносно низькою питоною обертальною здатністю.

Таким чином, до величини  $pH \approx 9$  соків на прогресивній переддефекації криві 3, 2 і 1 (рис. 1.) практично співпадають, оскільки в цих соках відсутні цукрати кальцію і відпадає необхідність нейтралізації фільтратів цих соків перед поляриметричним визначенням цукрози. Нейтралізація ж фільтратів лужних соків розбавленою фосфорною кислотою надає можливість отримати реальні величини чистоти цих лужних соків і в, тому числі, дійсну динаміку підвищення чистоти соку на прогресивній переддефекації до  $pH_{\text{опт}}$  і в ступенях секційного сатуратора.

У проблемі підвищення ефективності теплої ( $60^\circ\text{C}$ ) прогресивної переддефекації важливим є встановлення раціональної зони  $pH$  введення осаду II сатурації (1% CaO) при очищенні дифузійних соків різної якості.

Для експериментального визначення раціональної зони  $pH$  повернення осаду  $\text{CaCO}_3$  на теплу переддефекацію, були проведені досліді з дифузійними соками нормальної ( $\text{Ч}_{\text{д.с.}} = 88,6 \%$ ) і низької якості ( $\text{Ч}_{\text{д.с.}} = 82,1 \%$ ), в яких до підлужених проб дифузійного соку з  $pH$  6, 7, 8, 9, 10, 11 і  $pH_{\text{опт. пд}}$  добавляли осад II сатурації (1% CaO), ретельно перемішували суміш на протязі 5 хв і продовжували прогресивно підлужувати проби до  $pH_{\text{опт}}$  попередньої дефекації. В отриманій таким чином серії переддефекованих соків визначали: вміст цукрози і сухих речовин (після нейтралізації фільтратів лужних проб розбавленою фосфорною кислотою) та розраховували чистоту, вміст білків, загальний вміст аніонів кислот (у формі солей кальцію), забарвленість та будували графіки залежності цих технологічних показників прогресивно переддефкованих соків від зони  $pH$  введення осаду  $\text{CaCO}_3$ . Представлені на рис. 2. графічні результати свідчать про те, що раціональними зонами  $pH$  введення осаду карбонату кальцію на прогресивну переддефекацію ви-

явилися:  $pH \approx 9,0$  – для дифузійного соку з чистотою 88,6 %;  $pH \approx 9,3$  – з  $\text{Ч}_{\text{д.с.}} = 82,1$  %, тобто майже однаковими.

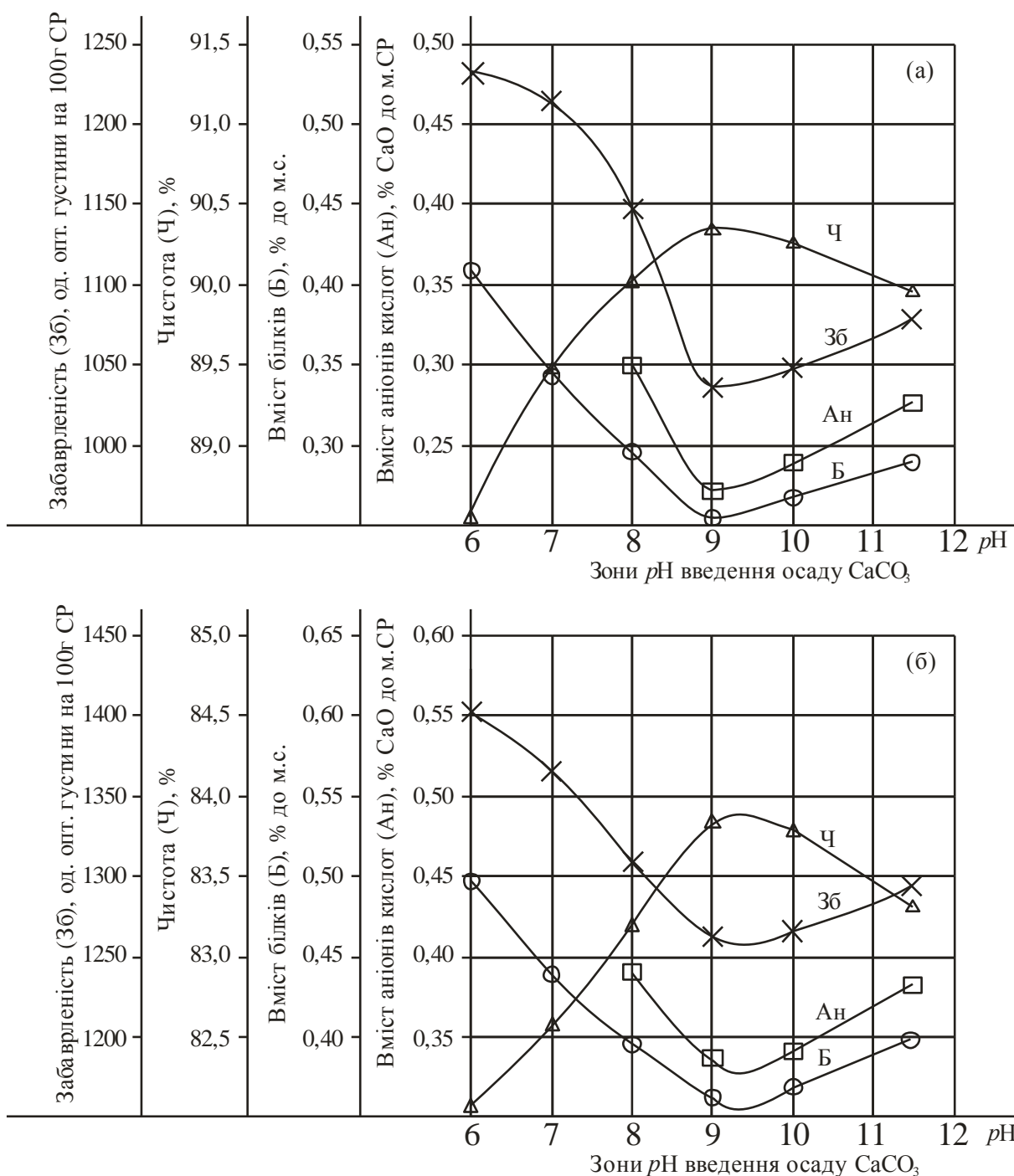


Рис. 2. Залежність технологічних показників прогресивно переддефектованих дифузійних соків з чистотою: (а) –  $\text{Ч}_{\text{д.с.}} = 88,6$  %; (б) –  $\text{Ч}_{\text{д.с.}} = 82,1$  %, від зони  $pH$  введення осаду  $\text{CaCO}_3$

Цікавим фактом є те, що ці раціональні зони  $pH$  введення осаду  $\text{CaCO}_3$  на прогресивну переддефектацію характеризують для переддефектованих соків як максимальне видалення білків, аніонів кислот, барвних сполук, так і максимальний приріст чистоти, як-

кий визначали запропонованим методом нейтралізації фільтратів лужних соків для визначення вмісту цукрози і сухих речовин.

Пояснення явищу максимального ступеня видалення розчинних нецукрів при поверненні осаду карбонату кальцію в зону  $pH \approx 9,0 \dots 9,3$  прогресивної переддефекації дифузійного соку мабуть треба пов'язати з тим, що при поступовому підвищенні  $pH$  соку від 6 до 9 буде мати місце укрупнення макромолекул білків і пектинів у агрегати, які при введенні частинок  $CaCO_3$  в зону  $pH \approx 9$  будуть інтенсивно адсорбуватись на них (оскільки здатність до адсорбції зростає із збільшенням розмірів макроіонів) з продовженням процесу адсорбції і ефектом гетерокоагуляції до досягнення оптимальної величини  $pH_{opt}$  переддефекованого соку.

На основі одержаних експериментальних даних можна стверджувати, що не підтвердилась існуюча в літературі точка зору про те, що осад II сатурації однаково ефективно можна вводити як і у дифузійний сік, так і в метастабільну зону прогресивної переддефекації [10, 11].

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. *Брігель-Мюллер А.* Методи очищення бурякового соку // *Zeitschrift für die Zuckerindustrie* . – 1959 . – № 11 . – S. 557-564.
2. *Рева Л.П., Пышняк В.В., Малюк В.Ф.* Устройство для предварительной прогрессивной дефекации диффузионного сока. А.с. № 536229. – 1976. – БИ № 43.
3. *Рева Л.П., Мірошник В.О., Петруша О.О.*, Апарат для попередньої прогресивної протитечійної обробки дифузійного соку вапняним реагентом, ПУ №50226. – 2010. – Бюл. № 10.
4. *Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобоев Н.И.* Основы физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1975. — 398 с.
5. *Рева Л.П., Симахина Г.А.* Быстрый метод количественного определения белков в соках сахарного производства // *Сахарная промышленность. ЦНИИТЭИПП* . – 1978 . – № 1 . – с. 12-16.
6. *Рева Л.П., Шостаковский В.А., и др.* Технологические показатели работы промышленного секционного сатуратора // *Сахарная промышленность*. – 1976 . – № 4 . – с. 26-31.
7. *Инструкция по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства.* — Киев: Изд. ВНИИСП, 1983. — 476 с.

8. *Герасименко О.А., Хвалковський Т.П.* Методи аналізу і контролю у виробництві цукру . – К.: Вища школа, 1992 . – 388 с.
9. *Рева Л.П.* Про раціональні витрати вапна в технології бурякоцукрового виробництва // Цукор України. — 2005. — № 3. — С.16-21.
10. *Konh R., Tibensky V., Vasatko J.* Listy Cukrovarnicke. – 1960— № 6. — S.121-125.
11. *Кон Р.* О коагуляции коллоидных веществ свекловичного сока // Zucker. – 1965— № 2. — S.39-45.