

УДК 664/162.036/.037

Грабовська О.В., Штангеева Н.І., Українець А.І.

Національний університет харчових технологій

АДСОРБЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ ГІДРОЛІЗАТІВ КРОХМАЛЮ У КРОХМАЛЕ-ПАТОКОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ.

Стаття присвячена дослідженням процесу адсорбційного очищення гідролізатів крохмале-патокового виробництва від барвних речовин. Розглянуто питання використання різних марок активного вугілля у крохмале-патоковій галузі та впливу дозування вугілля на технологічні показники напівпродуктів виробництва різного ступеню очищення.

Адсорбційне очищення крохмальних гідролізатів від барвників та інших домішок є досить складним і дорогим технологічним процесом. Рациональне проведення цього процесу дозволяє знизити витрати адсорбенту, зменшити витрати праці та отримати продукцію високої якості. Зазвичай у крохмале-патоковому виробництві для адсорбційного очищення сиропів застосовують активне вугілля. Проблемами очищення крохмальних гідролізатів вчені займаються досить давно [1], проте і на сьогоднішній день виникає багато питань, пов'язаних з виникненням забарвленості напівпродуктів патокового та глюкозного виробництва. Зміни, що відбулись в технології гідролізу крохмалю, проведення процесу оцукрювання гідролізатів за допомогою ферментів, розширення ринку активного вугілля різних способів активації – все це сприяє розробленню нових схем знебарвлення цукристих сиропів.

У виробництві цукристих гідролізатів крохмалю, патоки та глюкози основною задачею станції очищення є видалення барвних речовин різної природи, азотистих речовин (білків, пептидів, амінокислот), жиру, оксиметилфурфуролу, іонів важких металів, органічних кислот та неорганічних солей. Барвні речовини утворюються на всіх стадіях виробництва, а особливо в

жорстких умовах кислотного гідролізу, а також при випарюванні сиропів під дією високих температур. Характерною особливістю є те, що утворюються не тільки видимі барвні речовини, які визначають забарвленість сиропів, але й слабозабарвлені продукти розкладу цукрів та їх сполуки з іншими домішками. В подальшому ці речовини під дією температури відновлюються та посилюють забарвленість сиропів. Вони можуть бути включеними в кристали глюкози при її кристалізації та погіршувати якість готової продукції [2, 3].

Процеси адсорбції та десорбції вугіллям домішок у глюкозних розчинах вивчені недостатньо. Потребує уточнення місце процесу адсорбції в технологічній схемі виробництва патокових і глюкозних сиропів, оптимальний режим адсорбційного очищення, вплив способу активації вугілля на знебарвлення напівпродуктів виробництва, регенерація відпрацьованого вугілля.

Очищення гідролізатів крохмалю активним вугіллям здійснюється за рахунок адсорбції на поверхні адсорбенту. На процес адсорбції впливає зовнішня та внутрішня дифузія. Зовнішня дифузія відбувається через плівку, що оточує поверхню частки вугілля, внутрішня – полягає в переміщенні молекул речовини по порам вглиб вугілля. Саме сорбція відбувається миттєво і тривалість насичення визначається лише швидкістю зовнішньої та внутрішньої дифузії.

Активне вугілля є гідрофобним неполярним адсорбентом і краще за все поглинає речовини із полярних розчинів, особливо з води. Здатність до адсорбції зростає зі збільшенням числа подвійних, потрійних та спряжених зв'язків у молекулі [4].

Активне вугілля відноситься до тонко пористих адсорбентів, розмір яких коливається в основному інтервалі 15-50 А°. В активному вугіллі розрізняють мікропори з отворами діаметром 10-20 А° (поверхня до 1000 м²/г), пори перехідних розмірів – 50-500 А° (поверхня до 100 м²/г), макропори – більше ніж 1000 А° (поверхня до 1 м²/г). Особливо інтенсивно адсорбція відбувається в мікропорах.

В основі отримання активного вугілля є розвиток існуючої пористості вихідної речовини. Ця пористість може бути розвинена термічним обробленням при дуже високих температурах

(фізична активація), або хімічним окисленням з використанням мінеральної кислоти або хлориду цинку при температурі близько 550⁰С (хімічна активація) [5]. Адсорбційні сили при фізичній адсорбції мають характер міжмолекулярних сил взаємодії в рідинах та твердих тілах. Ізотерми адсорбції відображають графічну залежність адсорбції від рівноважної концентрації барвних речовин в розчині. Таку концентрацію в паточних та глюкозних розчинах визначають побічним показником – зміною забарвленості розчину.

В роботі були використані відомі в крохмале-патоковій промисловості методи аналізу [6]. Вміст сухих речовин визначали рефрактометром УРЛ-2 та методом висушування до сталої маси, оптичну густину, за якою характеризували забарвленість сиропів – фотоелектрокалориметром ФЕК-М, рН – рН-метром рН-340, вміст азотистих речовин – методом Кьельдаля, доброякісність розчинів – методом Лейна та Ейна, знебарвлюючу здатність вугілля за метиленовим голубим.

Технологічна ефективність очищення розчинів глюкози вугіллям залежить від доброякісності та забарвленості розчину, кількості адсорбенту, адсорбційної активності вугілля, рН, температури та тривалості адсорбції.

Дослідження адсорбційної здатності різних марок активного вугілля були проведені в лабораторних умовах з використанням модельних розчинів та напівпродуктів паточного та глюкозного виробництва ВАТ „Дніпровський крохмале-патоковий комбінат”. Дані цих досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Порівняльна характеристика активного вугілля різних марок

№,п/п	Марка вугілля	W, %	рН	Знебарвлююча здатність, мг/г	Зола загальна, %	Зола водо-розчинна, %
1.	PWA GR 40215A (Бельгія)	10.31	5.6	365	5.43	0.27
2.	CXV CECA (Франція)	8.79	3.3	359	2.75	1.88
3.	SMA CECA	7.37	4.4	366	2.36	2.29
4.	CX CECA	9.89	5.4	365	2.99	1.20
5.	3CG CECA	11.08	5.4	343	3.98	1.80
6.	CG-1 NORIT	11.89	4,4	345	4.21	2.8

	(Нідерланди)					
7.	GB-1 NORIT	9.38	4.0	270	5.42	4.19
	(Нідерланди)					
8.	S-4 W10	4.98	2.6	350	7.88	8.30
	(Малайзія)					
9.	ОУ-А Крона ЛТД	3.33	12.5	243	7.05	—
	(Україна)					
10.	ОУ-В Крона ЛТД	9.88	10.2	238	7.25	—

Встановлено, що вугілля хімічно активоване (СХ, СХV) дає гарне знебарвлення сиропів, якщо в них не міститься оксиметилфурфурол. Для поглибленого очищення крохмальних гідролізатів головним фактором стає не абсорбційна здатність активного вугілля, а його здатність утримувати органічні молекули при низькій концентрації. В цьому випадку вугілля активоване парою (фізична активація) (SMA) дає кращі результати. Можливе використання “фізико-хімічного” вугілля, яке є сумішшю вугілля хімічно та фізично активованого (3CG, 4SC). Для більш ефективного видалення оксиметилфурфуролу, який може давати вторинне забарвлення продуктів на верстаті виробництва, використовують вугілля, активоване фізичним методом. Для патокових та глюкозних сиропів можливе використання вугілля фізичної активації на початку технологічної схеми очищення, наприклад, 0,2 – 0,4 % до маси сухих речовин вносити у крохмальний гідролізат, а вугілля хімічної активації в кількості 0,3 – 0,6 % — у сиропи перед випарюванням.

Дослідження вугілля різних марок проводились у відповідності з нормами використання вугілля на технологічний процес: для патоки 6 кг, для глюкози 9 кг на 1 тону товарної продукції. Контакткування сиропів з вугіллям проводилось при температурі 65-80 С, впродовж 20-30 хвилин. Найбільш придатними для знебарвлення сиропів патокового та глюкозного виробництва визнане вугілля фірм СЕСА (Франція), та NORIT (Нідерланди). Воно має гарні фільтраційні та адсорбційні властивості, що задовольняє потребам саме цього виробництва.

Економічно виправдана норма витрати активного вугілля залежить від його знебарвлюючої здатності, доброякісності розчину та умов адсорбції.

На рис. 1 показано залежність ефекту знебарвлення розчинів різної доброякості, виробництва ВАТ „Дніпровський крохмале-патоковий комбінат” з масовою часткою сухих речовин 22 % від кількості доданого вугілля (у % до маси сухих речовин сиропу) марки СG-1 із знебарвлюючою здатністю 345 мг/г за метиленовим голубим. Контактуювання сиропів з вугіллям здійснювалось при температурі 80⁰С впродовж 30 хвилин. Фільтрували сиропи через підвійний паперовий фільтр. З рисунка видно, що для розчинів високої доброякості, таких як розчин двічі перекристалізованої глюкози та сироп першого продукту швидке підвищення ефекту знебарвлення спостерігається при дозуванні адсорбенту 1 % до маси сухих речовин розчину, для розчинів другого продукту та зеленої патоки – у кількості 1,5-2 %.

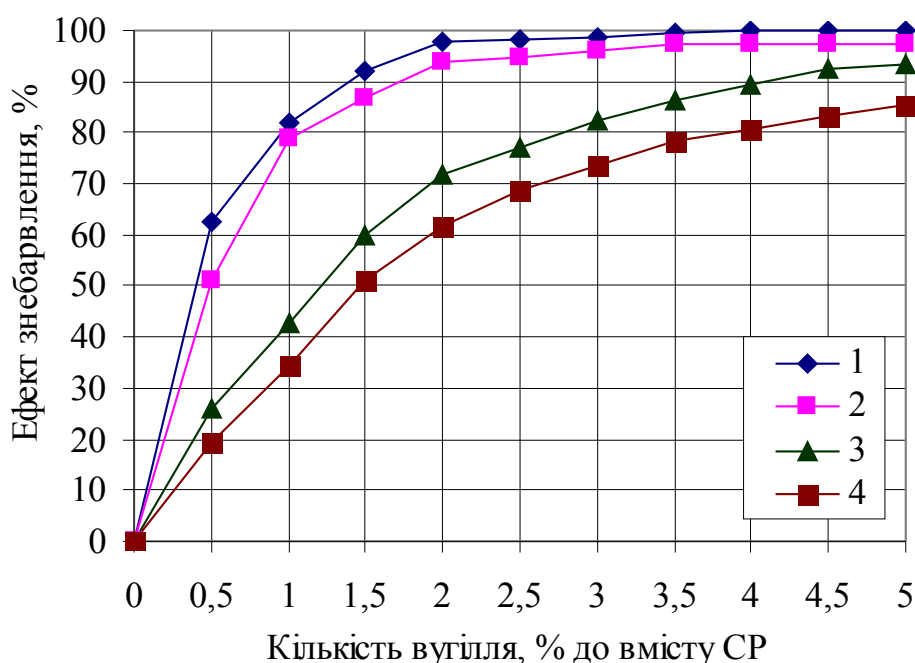


Рис.1. Залежність ефекту знебарвлення розчинів глюкозного виробництва різної доброякості від кількості активного вугілля: 1 — розчин двічі перекристалізованої глюкози; 2 — розбавлений сироп першого продукту; 3 — розбавлений сироп другого продукту; 4 — розчин зеленої патоки другого продукту.

При введенні безводного вугілля в кількості 1 % до маси сухих речовин ефект знебарвлення для розчину двічі перекристалізованої глюкози складає 82,1 %, для розчину першого продукту, що має доброякість 96,6 %, ефект знебарвлення становить 78,8 %, для розчину другого продукту

(Дб = 91,6 %) — 42,9 %, та для розчину зеленої патоки (Дб = 83 %) — 34,3 %. Таким чином, ефект знебарвлення розчину зменшується з пониженням його доброякісності.

Вміст азотистих речовин в розчині із збільшенням дозування даного активного вугілля зменшується (рис. 2).

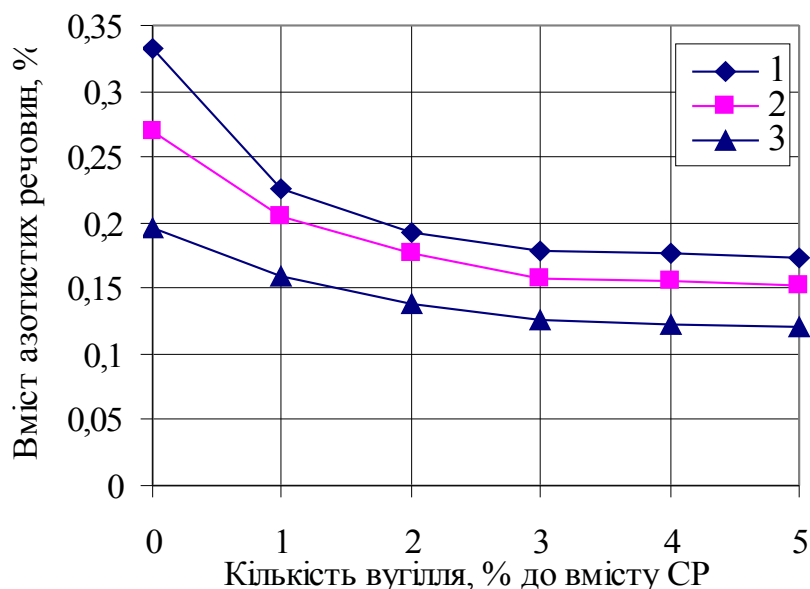


Рис. 2. Залежність вмісту азотистих речовин у розчинах в залежності від витрат вугілля: 1 — розчин зеленої патоки другого продукту; 2 — розчин другого продукту; 3 — розчин першого продукту.

Як видно з рис.2 найбільш інтенсивно видалення азотистих речовин відбувається при додаванні активного вугілля в кількості 1 % до маси сухих речовин сиропу.

Нами проводились дослідження впливу термооброблення сиропів, очищених активним вугіллям марки CG-1 (NORIT) у кількості 1% до маси сухих речовин, на протязі години при 100°C на забарвленість продуктів крохмале-патокового виробництва. Результати дослідів наведені у таблиці 2.

Таблиця 2. Дослідження термостабільності сиропів патокового та глюкозного виробництва, знебарвлених активним вугіллям CG-1

Місце відбору проб	Кольоровість без термооброблення, од. опт. густ.	Кольоровість після термооброблення (t=100°C), од. опт. густ.

	Вихід- на	після контакту з вугіллям	ефект знебар- влення, %	вихідна	після термостату- вання	зростання забарвлен- ності, %
Рідкий сироп після механічної фільтрації	0,114	0,028	75,4	0,028	0,035	25
Патоковий сироп після випарюваль- ної станції	0,071	0,021	70,4	0,021	0,023	9,5
Глюкозний сироп після випарюваль- ної станції- продукт	0,183	0,026	85,8	0,026	0,028	7,7

З даних таблиці 2 видно, що більш високий ефект знебарвлення за однакових умов спостерігається для рідких сиропів та розчинів більш високої доброякісності. Адсорбційне оброблення густих сиропів після випарювання сприяє підвищенню їх термостабільності, за рахунок видалення частини барвних речовин, що утворились протягом перебування сиропу на випарній установці.

Висновки.

Найбільш придатними для знебарвлення сиропів патокового та глюкозного виробництва визнане вугілля фірм СЕСА (Франція), та NORIT (Нідерланди). Воно має високі фільтраційні та адсорбційні властивості, що задовольняє потребам саме цього виробництва.

Встановлено, що для розчинів високої доброякісності процес знебарвлення відбувається найбільш ефективно при дозуванні адсорбенту 1 % до маси сухих речовин розчину, для розчинів пониженої доброякісності — у кількості 1,5-2 %.

1. Галкина Г.В., Ладур Т.А., Сидорова Е.К. Современные методы гидролиза крахмала, фильтрации и очистки гидролизатов.— М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1966.— 56 с.
2. Крахмал и крахмалопродукты/[Гулюк Н.Г., Жушман А.И., Ладур Т.А., Штыркова Е.А.]; под ред. Н.Г. Гулюка.— М.: Агропромиздат, 1985.— 240 с.
3. Технология крахмала и крахмалопродуктов/[Трегубов Н.Н., Жарова Е.А., Жушман А.И., Сидорова Е.К.]; под ред. Н.Н. Трегубова.— М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981.— 472 с.
4. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел/под ред. Г. Парфита и К. Рочестера.— М.: Мир, 1986.— 485 с.
5. Н.В. Кельцев Основы адсорбционной техники.— М.: Химия, 1984.— 565 с.
6. Бурман М.Е., Бычков Б.К., Векслер Б.А. и др. Технология, технологический контроль и учет крахмало-паточного производства.— М.: Пищевая промышленность, 1972.— 410 с.

Grabovska O.V, Shtangeeva N.I., Ukrainets A.I.

THE ADSORPTIONS CLEARING OF STARCHES HYDROLYSATIONS IN THE STARCH-TREACLE PRODUCTS

This article is devoted to the researches of process of adsorptions clearing of starches hydrolyses from painting substances. The questions of use of the different marks of active carbons in starch-treacle of branch are considered. An influence of quality of carbons on technological parameters of manufactures syrups of different cleanliness is investigated.