

ЦУКОР УКРАЇНИ

№8 (116) 2015

ТЕПЛОКОМ
ENERGY SAVING SOLUTIONS BY PREMIUM QUALITY

Компанія «Теплоком» щиро вітає з прийдешніми святами Покровою Пресвятої Богородиці, Днем захисника України та з Днем працівників харчової промисловості!

*Бажаємо щастя, здоров'я,
добробуту та злагоди!*



Новий механізм очищення соку карбонатом кальцію

В.М. Логвін, доктор технічних наук, професор кафедри технології цукру і підготовки води, Національний університет харчових технологій

А.С. Мартинюк, аспірант кафедри технології цукру і підготовки води, Національний університет харчових технологій

На основі проведених досліджень встановлено, що в процесі карбонізації має важливе місце процес співосадження. Вилучення несахарозних речовин відбувалося зростаючою поверхнею карбонату кальцію, яка постійно оновлюється, тому значна кількість несахарозних речовин знаходиться в середині кристалів карбонату кальцію. На основі процесу співосадження пояснено механізм очищення соку під час росту частинок карбонату кальцію.

Ключові слова: співосадження, кристалізація, карбонат кальцію, механізм очищення, адсорбція.

На основе проведенных исследований установлено, что в процессе карбонизации имеет место процесс соосаждения. Изъятие несахаристых веществ происходило растущей поверхностью карбоната кальция, которая постоянно обновляется, поэтому значительное количество несахаристых веществ находится внутри кристаллов карбоната кальция. На основе процесса соосаждения объяснено механизм очистки сока во время роста частиц карбоната кальция.

Ключевые слова: соосаждения, кристаллизация, карбонат кальция, механизм очистки, адсорбция.

On the basis of undertaken studies it is set that the process of coprecipitation takes place in the process of carbonating. Taking unsacchariferous substances are growing surface of calcium carbonate, which is constantly updated, so a considerable amount of unsacchariferous substances is within the calcium carbonate crystals. On the basis of the coprecipitation process to explain the mechanism of juice cleaning during the growth of the particles of calcium carbonate.

Key words: coprecipitation, crystallization, calcium carbonate, cleaning mechanism, adsorption.

Одним із шляхів підвищення виходу та якості білого цукру є підвищення ефекту очищення дифузійного соку. Основна маса несахарозних речовин вилучається з дифузійного соку під час попереднього вапнування та I карбонізації. Під час попереднього вапнування очищення дифузійного соку здійснюється шляхом осадження аніонів кислот, що з кальцієм утворюють малорозчинні сполуки, та високомолекулярних сполук (білки та пектинові речовини). Очищення соку під час I карбонізації здійснюється за участі карбонату кальцію, що утворюється під час карбонізації вапнованого соку.

У відповідності з прийнятим [1–3] механізмом очищення соку карбонатом кальцію здійснюється внаслідок адсорбції несахарозних речовин на поверхні твердої фази карбонату кальцію. У відповідності з даним механізмом, велике значення в ефективності очищення соку надається дисперсності частинок карбонату кальцію. З підвищенням дисперсності зменшуються розміри часток CaCO_3 та збільшується величина площі поверхні карбонату кальцію – адсорбенту.

Загальновідомий факт, що з підвищенням швидкості карбонізації зростає ефект адсорбційного очищення [3] соку, теж пояснюється підвищенням дисперсності твердої фази карбонату кальцію. За умов високої швидкості карбонізації вапна та малої роз-

чинності карбонату кальцію збільшується величина коефіцієнта перенасичення карбонату кальцію в розчині. Це приводить до утворення нових центрів кристалізації. При цьому карбонат кальцію буде кристалізуватися на більшій кількості кристалів за постійної маси карбонату кальцію, що призведе до одержання менших розмірів частинок CaCO_3 та їх більшої площі поверхні адсорбції, внаслідок чого матиме місце підвищення ефекту адсорбційного очищення соку. Так, підвищення ефекту очищення соку може досягатися за рахунок підвищення дисперсності карбонату кальцію, але значна частина ефекту очищення соку карбонатом кальцію досягається внаслідок інших ефектів, які будуть мати місце під час співосадження несахарозних речовин з карбонатом кальцію. При цьому несахарозні речовини повинні бути в розчині під час карбонізації вапнованого соку, тому що з закінченням кристалізації CaCO_3 закінчується і очищення соку.

Переважна більшість експериментальних досліджень, спрямованих на очищення модельних розчинів за умов I карбонізації, виконані з використанням одержаних по відомій методиці [4] меланоїдинів – забарвлених речовин. До складу одержуваних меланоїдинів входять забарвлені речовини, що у своїй більшості є аніонами кислот (молочна кислота). Таким чином не буде значною помилкою,

коли одержувані меланоїдини у вапнованому вихідному розчині та в карбонізованих розчинах будемо називати несахарозними речовинами.

Існуючий механізм очищення соку карбонатом кальцію не пояснює причин, чому очищення соку має місце лише під час карбонізації.

У відповідності з наведеним механізмом очищення соку карбонатом кальцію несахарозні речовини повинні знаходитися на поверхні частинок карбонату кальцію. Даний механізм підтверджується на думку авторів [5], десорбцією несахарозних речовин з поверхні твердої фази CaCO_3 за умов перекарбонізації соку під час I карбонізації.

Зі зменшенням внаслідок перекарбонізації рН соку від рН 10,8 – 11,2 у розчин переходять білки та їх продукти деструкції, що були осаджені під час попереднього вапнування. Це є наслідком зменшення в соку концентрації осаджуваних білків та пектинових речовин іонів Ca^{2+} . Зі зменшенням рН соку під час I карбонізації від 11 у бік менших величин – перекарбонізація має місце корисний в очищенні дифузійного соку ефект – покращення седиментаційних і фільтраційних властивостей твердої фази в соку після I карбонізації. Це є наслідком «зморщування» білків, що приводить до збільшення величини густини та більшої стисливості коагуляту, він стає компактнішим та має меншу площу поверхні, що сприяє підвищенню стійкості за умов високих величин лужності та температури, за умов основного вапнування.

Зі зменшенням величини рН соку внаслідок перекарбонізації від 9,25 в присутності CO_2 має місце розчинення карбонату кальцію і в розчин починають переходити несахарозні речовини, що були адсорбовані на поверхні частинок CaCO_3 перед досягненням системою рН=9,25.

Існуючий [1–3] механізм адсорбційного очищення соку карбонатом кальцію частково пояснює підвищення ефекту очищення соку карбонатом кальцію, за умов зростання швидкості карбонізації, підвищення дисперсності твердої фази карбонату кальцію та збільшення площі його поверхні і зовсім не пояснює відомого факту – очищення має місце лише під час росту його частинок.

У відповідності з процесом співосадження в кристали основної речовини, що кристалізуються, можуть включатися добре розчинені за даних умов інші речовини. Це є перешкодою в одержанні чистих хімічних речовин. У виробництві цукру співосадження є перешкодою в одержанні високоякісної готової продукції – цукру білого.

Очищення соку карбонатом кальцію лише під час його кристалізації може свідчити про співосадження несахарозних речовин з карбонатом кальцію. У даному разі несахарозні речовини повинні знаходитися в кристалах карбонату кальцію. Розміщення несахарозних речовин у кристалах карбонату кальцію, одержаних під час карбонізації модельних розчинів, досліджували шляхом їх розчинення [6].

Є два способи проведення I карбонізації: за умов постійних величин лужності і рН соку за час прове-

дення технологічного процесу – безперервна карбонізація та за умов зниження лужності і рН соку за час проведення технологічного процесу – періодична карбонізація. За умов безперервної карбонізації вапнований сік змішується із соком, що знаходиться в карбонізаторі, і при цьому досягаються задані величини рН та лужності. Під час проведення технологічного процесу задані параметри постійно підтримуються введенням в апарат карбонізаційного газу.

Спосіб близький до періодичного реалізується шляхом секціонування об'єму апарата. За умов періодичного карбонізації має місце утворення та руйнування твердої фази комплексних сполук. Це приводить до значних змін в'язкості системи за час проведення технологічного процесу, що значно ускладнює механізм очищення соку карбонатом кальцію та кінетичні розрахунки.

Дослідження розміщення несахарозних речовин у твердій фазі карбонату кальцію були виконані в лабораторних умовах за умов періодичної карбонізації з використанням модельних розчинів. Вихідний модельний розчин містив 15% сахарози, 2,5% CaO та одержані меланоїдинові речовини.

Розчин карбонізували до рН=9,25. Від одержаної суспензії фільтруванням відокремлювали міжкристальний розчин, а тверду фазу промивали водою з метою відмивання сахарози та утворення забарвлених речовин. Тверду фазу карбонату кальцію розчиняли додаванням розрахованої кількості соляної кислоти.

Розчинення твердої фази здійснювали в один етап та в три етапи. Результати розчинення твердої фази карбонату кальцію в один етап беззаперечно свідчать, що переважна більшість несахарозних речовин знаходяться в твердій фазі. Розчинення твердої фази карбонату кальцію в три етапи здійснене з метою встановлення розміщення несахарозних речовин у кристалах карбонату кальцію. Перешкодою визначення реального розміщення несахарозних речовин у кристалах карбонату кальцію є агрегування частинок твердої фази. Це понижує чіткість визначення розподілу несахарозних речовин в кристалах CaCO_3 . Результати досліджень свідчать, що найбільша кількість несахарозних речовин знаходиться в розчині третього етапу розмиву. Ці несахарозні речовини перейшли із розчину в тверду фазу на початку карбонізації, коли в розчині був найвищий вміст несахарозних речовин. Найменша кількість несахарозних речовин у розчині першого етапу розмиву частинок твердої фази. На цьому етапі кристалізації CaCO_3 в умовах періодичної карбонізації в розчині є мінімальний вміст несахарозних речовин.

Установивши розміщення несахарозних речовин у твердій фазі CaCO_3 , одержаного карбонізацією вапнованого розчину з додаванням у нього меланоїдинів, стало необхідним переглянути механізм очищення соку карбонатом кальцію. Відомий [1 – 3] механізм передбачає, що адсорбовані несахарозні речовини знаходяться на поверхні частинок карбонату кальцію. Єдиним способом підвищення ефективнос-

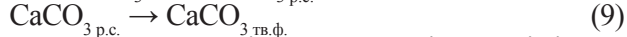
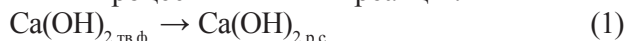
ті очищення соку під час I карбонізації вапнованого соку у відповідності з існуючим механізмом очищення соку є підвищення дисперсності частинок карбонату кальцію. Це приведе до збільшення величини площі поверхні карбонату кальцію та підвищення його адсорбційної здатності. Окрім того в існуючий механізм не були внесені відповідні зміни після цього, як стало відомо, що очищення соку має місце лише під час росту кристалів карбонату кальцію.

Запропонований механізм очищення соку карбонатом кальцію під час карбонізації вапнованого соку ґрунтується на тому, що частинки CaCO_3 зростають пошарово [6] і в адсорбції приймає участь кожна знову утворена поверхня, частинки карбонату кальцію в середині розчину гідроксиду кальцію мають позитивний заряд, несахарозні речовини знаходяться в кристалах чи частинках CaCO_3 і це є наслідком співсаджень несахарозних речовин з карбонатом кальцію.

Механізми очищення соку карбонатом кальцію під час карбонізації вапнованого соку будуть значно відрізнятися для періодичного та безперервного способів проведення технологічного процесу. Навіть будуть відрізнятися між собою механізми очищення соку за умов безперервної роботи одноступінчатого та багаступінчатого карбонізаторів.

Пропонується новий механізм очищення соку карбонатом кальцію під час карбонізації вапнованого соку в одноступінчатому апараті за умов постійних величин лужності і рН соку в усьому об'ємі карбонізатора. Головною умовою очищення соку карбонатом кальцію під час карбонізації вапнованого соку є кристалізація карбонату кальцію, а головною умовою кристалізації карбонату кальцію є наявність його перенасиченого розчину.

Перенасичений розчин карбонату кальцію створюється у відповідності із наступним рядом масообмінних процесів і хімічних реакцій:



Система масообмінних процесів та хімічних реакцій (1) – (9) має місце за умов проведення I карбонізації при постійних величинах лужності та рН соку, що дорівнюють лужності та рН соку після I карбонізації. Внаслідок проходження реакції (8) у розчині підвищується концентрація карбонату і підвищується величина коефіцієнта перенасичення. За певної величини коефіцієнта перенасичення починається утворення центрів кристалізації. Після утворення стабільних центрів кристалізації починається ріст кристалів, що проходить пошарово.

З утворенням поверхні поділу фаз між твердою фазою карбонату кальцію та рідинним середовищем починається адсорбція несахарозних речовин.

Адсорбції іонів кислот та забарвлених речовин, що у своїй більшості теж є аніонами кислот сприяє наявність позитивних зарядів на поверхні частинок карбонату кальцію [7]. Кристалізація продовжується і адсорбовані несахарозні речовини покриваються шаром карбонату кальцію. При цьому створюється нова поверхня адсорбції. Кожна наступна поверхня зростаючих частинок карбонату кальцію є повноцінною поверхнею адсорбції. Таким чином, площа поверхні адсорбції окремої частинки карбонату кальцію, що приймає участь в адсорбції несахарозних речовин, є сумарна площа всіх шарів за час росту частинки. Площа адсорбційної поверхні певної маси частинок карбонату кальцію, одержаного під час карбонізації вапнованого соку, не залежить від дисперсності твердої фази CaCO_3 .

Ступінь заповнення кожної утвореної поверхні зростаючих частинок карбонату кальцію несахарозними речовинами залежить від частоти оновлення їх поверхні. З підвищенням частоти оновлення їх поверхні буде зменшуватися ступінь наповненості несахарозними речовинами та збільшуватися величина рушійної сили – різниця концентрацій несахарозних речовин у рідинному середовищі та біля поверхні частинок карбонату кальцію. Збільшення частоти оновлення поверхні зростаючих частинок карбонату кальцію буде мати місце при підвищенні лінійної швидкості кристалізації карбонату кальцію.

Список використаних джерел:

1. Силин П.М. Вопросы технологии сахаристых веществ / П. М. Силин. – М. : Пищепромиздат, 1950. – 302 с.
2. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства / А.Р. Сапронов. – М. : Колос, 1998. – 495 с. – (Учебники и учеб. пособия для студентов высших учебных заведений).
3. Логинов Н.Е. Пути усовершенствования очистки диффузионного сока / Логинов Н.Е. – Москва, 1940. – 117 с.
4. Барабанов М.И. Красящие вещества продуктов сахарного производства (их выделение, исследование физико-химических свойств и адсорбируемости): дис. канд. техн. наук: 05.18.05 / М.И. Барабанов. – К. : 1952. – 195 с.
5. Олянская С.П. О переходе кальциевых солей и красящих веществ из насыщенного осадка в сок при пересатурировании / С.П. Олянская, К.Д. Жура, Н.Н. Покрас // Сахарная промышленность. – 1972. – №8. – С. 21 – 25.
6. Логвин В.М. Барвні речовини в очистці соку карбонатом кальцію / В.М. Логвин, А.С. Мартинюк, В.Ю. Виговський, Ю.М. Резніченко // Цукор України. – 2014. – № 11. – С. 27 – 31.
7. Олянская С.П. Зависимость ζ -потенциала CaCO_3 от присутствующих в растворе органических кислот и электролитов / С.П. Олянская, В. . Цехмистренко, Л.М. Хомичак // Сахарная промышленность. – 1985. – №7. – С. 24 – 26.