

ЦУКОР *УКРАЇНИ*

Науково-практичний галузевий журнал



НОСІВСЬКОМУ ЦУКРОВОМУ ЗАВОДУ – 120 РОКІВ

стор. 17

1-2 (40) 2005

**ПАРЛАМЕНТСЬКІ СЛУХАННЯ
"ПРО ЗАКОНОДАВЧЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РОЗВИТКУ
БУРЯКОЦУКРОВОГО КОМПЛЕКСУ В УКРАЇНІ
ТА ЗАХОДИ ЩОДО ЙОГО ПОКРАЩАННЯ"**

стор. 2-12

ВПЛИВ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ВАПНЯКУ НА ДИСПЕРСНІСТЬ ВАПНЯНОГО МОЛОКА

Верченко Л.М., Хомічак Л.М., Гусарук Т.С., Слива Ю.В., Маринін А.І. –
 Національний університет харчових технологій,
 Цихоцька Н.Н. – Інститут геологічних досліджень НАНУ

Вапно в цукровій промисловості отримують із карбонату кальцію, який зустрічається у природі у вигляді вапняку, крейди, мармуру, ракушняка та туфа (в подальшому ці породи будуть іменуватися як "вапняки"). Походження їх переважно органічне: морські осади, які вміщують черепашки, кістяки тварин та рослин, поступово накопичуючись шар за шаром, утворили вапняки. Тепло та тиск зцементували мікроскопічні карбонатні частинки, перетворивши їх в гігантські компактні маси. Прикладом вапняків неорганічного походження можуть бути сталактити та сталагмити в печерах, травертин та вапняковий туф [1]. Кристалічна структура вапняку залежить від розміру та форми вапнякових частинок або зерен в осаді. Звичайно осади забруднені домішками, а саме – карбонатом магнію, оксидами алюмінію, заліза та кремнію, сульфатом кальцію, хлоридами калію, натрію та ін. До складу вапняків часто входять бітумінозні речовини: озокерит, асфальт, нафта.

Вапняк для цукрового виробництва відбирають, керуючись ДСТУ 1451-96 "Камінь вапняковий для цукрової промисловості" [2]. Стандарт регламентує тільки хімічний склад вапняку, опір на стискання та розмір фракцій каміння, яке поступає на випал. Але різна поведінка вапна, отриманого із вапняків з різною кристалічною структурою, під час гасіння та в процесі очищення соку свідчить про необхідність сформулювати більш конкретні вимоги до вапняків. З точки зору технологічного процесу очищення соку для цукрового виробництва потрібне вапно, що має вихідну дисперсність, яка обумовлює швидке гасіння його водою з одержанням гідроксиду кальцію високої швидкості розчинення в дифузійному соку для повного та глибокого осадження і розкладу нецукрів під час всіх стадій вапнування. На жаль, межі цієї дисперсності ще не визначені. Але із практики відомо, що при випалі дрібнозернистих високодисперсних вапняків у м'якому режимі отримане вапно при гасінні гарячою водою утворює суспензію з високою динамічною в'язкістю [3]. Щоб мати можливість таку водно-вапняну суспензію очистити від домішок, транспортувати по трубопроводах, виробничники вимушені розбавляти її водою в 2...2,5 рази. Теоретично це пояснюється тим, що подібне вапно при гасінні гарячою водою утворює високодисперсний гідроксид кальцію, розміри частинок якого наближаються до колоїдного ступеня дисперсності. Високорозвинена поверхня твердої фази гідроксиду

Проведені дослідження показали, що підбором вапняків з відповідною кристалічною будовою можна підвищити активність вапна в вапняному молоці та його здатність до переходу у розчин, збільшити ефект очищення дифузійного соку і зменшити витрати вапна.

кальцію та його значна гідрофільність сприяють утворенню фізико-хімічної системи гідроксид кальцію-вапняна вода, в якій майже не залишається вільної води. Вся вода в такій системі знаходиться в зв'язаному стані, і саме тому так різко знижується текучість вапняного молока. До того ж при очищенні дифузійного соку вапняним молоком з високою дисперсністю твердої фази під час сатурації утворюються осади, які за однакової якості перероблюваної сировини мають гірші седиментаційно-фільтраційні властивості.

Тому на першому етапі дослідження нами поставлена мета відповісти на питання: чи впливає материнська кристалічна структура карбонату кальцію вапняку на дисперсність вапняного молока та його технологічні властивості.

Для дослідження було вибрано п'ять типів вапняків, які найчастіше застосовуються в цукровій промисловості: середньозернистий, мармуроподібний, крейдоподібний мармур та ракушняк. За нашим проханням Інститут геологічних досліджень НАНУ із кожного типу вапняку виготовив по два тонких шліфи, які були обстежені під мікроскопом МБІ-15 при збільшенні в 92 рази (рис. 1).

Мінералогічна характеристика свідчить, що всі обстежені вапняки мають органігенне походження. Мармур (рис. 1а) характеризується наявністю найбільш великих кристалів кальциту ромбовидної форми розміром 2...3 мм. Середньозернистий металургійний вапняк Комсомольського рудоуправління (рис. 1б) має різнозернисту кристалічну структуру з розміром ромбовидних зерен кальциту від 20 мкм до 50 мкм. Ракушняк (рис. 1в) складений із уламків черепашок молюсків, які зцементовані мікрозернистим кальцитом. Більша частина породи мармуроподібного вапняку (рис. 1г) – із криптозернистого кальциту, зерна якого роздільно слабо простежуються, з наявністю численних уламків черепашок молюсків та залишок кістяків губок. Деякі порожнини кістяків заповнені дрібнозернистими агрегатами кальциту розміром 30...80 мкм. Крейдоподібний вапняк (рис. 1д)

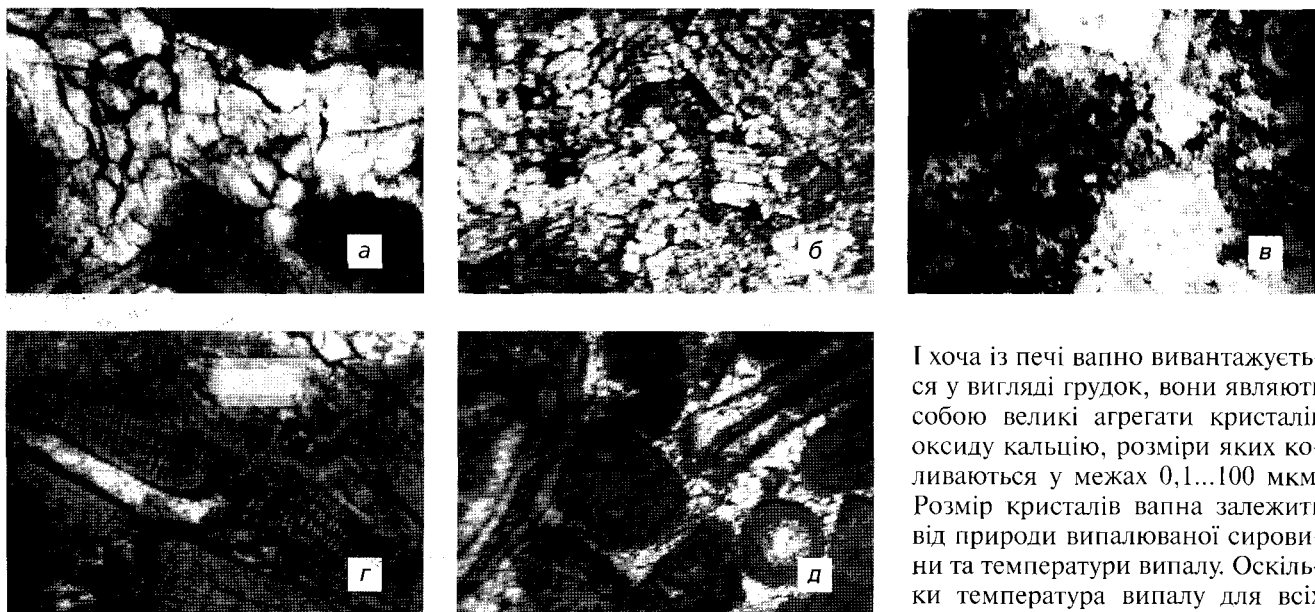


Рис. 1. Мікрофотознімки шліфів вапняку.

на 60...70% складається із капролітів – скам'янілих продуктів життєдіяльності живих організмів розміром 80...250 мкм. Форма їх овальна, неправильно ізометрична, округла. В породі, яка відноситься до високодисперсних вапняків, спостерігаються округлі черепашки одноклітинних молюсків, голки їжаків, поодинокі великі уламки водоростей, складені криптозернистим кальцитом та зцементовані дрібнозернистим кальцитом.

Всі досліджені породи вапняків, характеристика яких наведена у табл. 1, мають високий вміст CaCO_3 .

Зразки вапняків були випалені в лабораторній муфельній печі за температури 920°C протягом 8 год., після чого визначали швидкість їх реакції з водою та максимальну температуру (табл. 2) [4].

Одержані дані свідчать, що найбільш активно реагує з водою та розвиває високу температуру при гасінні вапно із крейдоподібного вапняку, найменш активним виявляється вапно, яке отримане із крупнокристалічного мармуру.

Відомо, що швидкість реакції вапна з водою під час гасіння залежить від дисперсності частинок CaO [5].

Характеристики вапняків

Табл. 1

№ п/п	Кристалічна структура вапняку	Родовище	Вміст CaCO_3 , % до маси вапняку
1	Крупнокристалічний мармур	Гора Киргизташ Республіка Киргизстан.	96,0
2	Середньозернистий	Комсомольське рудоуправління, Донбас	96,5
3	Ракушняк	Вигнанське, Житомирської обл.	95,0
4	Мармуроподібний	Кричевське, Тячівського р-ну Закарпатської обл.	97,8
5	Крейдоподібний	Баранівське Рівненської обл.	98,0

І хоча із печі вапно вивантажується у вигляді грудок, вони являють собою великі агрегати кристалів оксиду кальцію, розміри яких коливаються у межах 0,1...100 мкм. Розмір кристалів вапна залежить від природи випалюваної сировини та температури випалу. Оскільки температура випалу для всіх п'яти типів вапняку була однаковою (920°C), різна швидкість гасіння вапна водою та максимальна

температура, яка при цьому досягається, пояснюються різною дисперсністю вапна, отриманого із сировини з різною кристалічною структурою.

Для з'ясування впливу цієї структури на дисперсність вапняного молока, кілька зразків, отриманих із вапна (№1, №2, №5) проаналізовані за допомогою інтенсивності розсіювання монохроматичного випромінювання лазера на приладі "Mastersizer μ " (Німеччина). Криві розподілу твердих частинок Ca(OH)_2 за фракціями наведені на рис. 2.

Розподіл твердих частинок за фракціями свідчить, що водно-вапняні суспензії, одержані із вапняків з різною кристалічною структурою, характеризуються полідисперсним складом твердої фази Ca(OH)_2 : розмір частинок гідроксиду кальцію у суспензіях коливається від 0,35 мкм до 100 мкм. Але при гасінні вапна, одержаного із крупнокристалічного мармуру, найбільший відсоток (52%) складає фракція розміром 8 мкм, а вапно із високодисперсного крейдоподібного вапняку – 64% фракції розміром 7,5 мкм. Проміжне положення між ними займає вапняне молоко, одержане випалом середньозернистого вапняку – частинки Ca(OH)_2 розміром 8 мкм складають 60%.

Ці дані підтверджуються значеннями величин питомої поверхні вапна та висушеного до постійної ма-

Залежність тривалості та максимальної температури гасіння вапна від кристалічної структури вапняку

Табл. 2

№ п/п	Кристалічна структура вапняку	Максимальна температура при гасінні, $^\circ\text{C}$	Тривалість гасіння, хв.
1	Крупнокристалічний мармур	85	15,0
2	Середньозернистий	92	12,0
3	Ракушняк	93	10,0
4	Мармуроподібний	93	8,0
5	Крейдоподібний	98	6,0

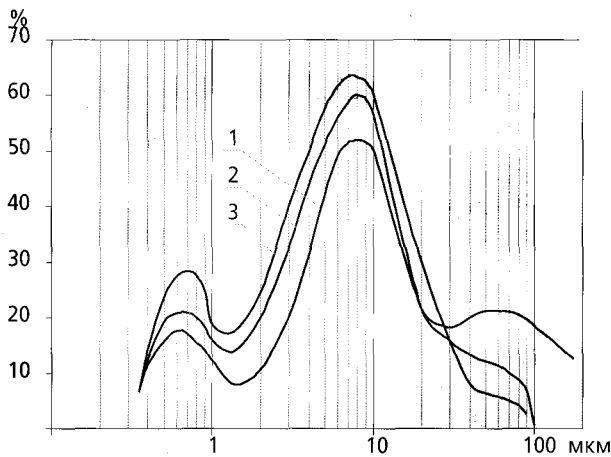


Рис. 2. Вплив кристалічної структури вапняку на ступінь дисперсності твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у вапняному молоці:

1 – для крупнокристалічного мармуру; 2 – для середньозернистого вапняку; 3 – для високодисперсного крейдоподібного вапняку.

си гідроксиду кальцію вапняного молока, отриманих на пневматичному поверхневимірювачі Т-3, який використовують для порошкоподібних матеріалів (табл. 3).

Дані табл. 3 свідчать, що з вапняку із великими зернами кристалів CaCO_3 (крупнокристалічний мармур) одержують вапно та тверду фазу гідроксиду кальцію вапняного молока із найменш розвиненою питомою поверхнею. Найбільшу питому поверхню мають вапно та гідроксид кальцію вапняного молока при використанні високодисперсного крейдоподібного вапняку. Проміжне місце між ними займають середньозернистий вапняк, ракушняк та мармуроподібний вапняк.

Висока дисперсність гідроксиду кальцію вапняного молока та відповідна їй висока питома поверхня твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сприяють переходу у розчин більшої кількості гідроксиду кальцію під час гасіння вапна. Дані про кількість гідроксиду кальцію, розчиненого у насиченому водному розчині вапняного молока – вапняній воді, відповідна йому питома електропровідність вапняної води та активність вапна у вапняному молоці в залежності від типу вапняку, із якого було отримане вапно, представлені в табл. 4.

Активність вапна у вапняному молоці визначалась за методикою [6], титрована лужність вапняної води – титруванням наважки вапняної води 0,01н. розчином

Табл. 3

Вплив структури вапняку на питому поверхню гідроксиду кальцію

№ п/п	Сировина, з якої одержане вапно	Питома поверхня, $\text{см}^2/\text{г}$	
		вапна	гідроксиду кальцію вапняного молока
1	Крупнокристалічний мармур	15311	40800
2	Середньозернистий вапняк	16549	41000
3	Ракушняк	22951	49050
4	Мармуроподібний вапняк	25254	52260
5	Крейдоподібний високодисперсний вапняк	28765	58300

Табл. 4

Вплив структури вапняку на основні характеристики вапняного молока

№ п/п	Тип вапняку, з якого одержане вапно	Вапняне молоко		
		Активність вапна у вапняному молоці, % CaO до маси CaO та Zn	Титрована лужність вапняної води, % CaO до маси розчину	Питома електропровідність вапняної води, См^{-1}
1	Крупнокристалічний мармур	89,5	0,080	0,520
2	Середньозернистий вапняк	90,1	0,083	0,527
3	Ракушняк	92,0	0,086	0,555
4	Мармуроподібний вапняк	92,5	0,090	0,579
5	Крейдоподібний високодисперсний вапняк	94,0	0,113	0,640

НСІ при індикаторі фенолфталеїні, питома електропровідність – прецизійним кондуктометром ОК 402/1 фірми Radelkis (Угорщина).

Як свідчать отримані дані, підвищена дисперсність вапна, одержаного випалом дрібнозернистих вапняків (крейдоподібний та дрібнозернистий мармуроподібний) сприяє одержанню вапняного молока з підвищеною активністю вапна у ньому та підвищеною здатністю переходу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у розчин. Це дає можливість сподіватись на перехід більшої кількості гідроксиду кальцію у розчин під час вапнування дифузійного соку. Для того, щоб впевнитись в цьому, була проведена дефекація дифузійного соку за температури 90°C протягом 10 хв. вапняним молоком, одержаним гасінням вапна, отриманого із різного типу вапняків. Вміст цукру у дифузійному соку склав 11,8%, кількість вапна, доданого до соку, складала у всіх випадках 1% CaO до маси соку. Отримані результати представлені в табл. 5.

Таким чином, підтверджується наше припущення, що вапно, отримане випалом високодисперсних вапняків, утворює вапняне молоко з підвищеною здатністю переходу гідроксиду кальцію у розчин під час вапнування дифузійного соку.

Табл. 5

Вплив структури вапняку на процес дефекації дифузійного соку

№ п/п	Тип вапняку, з якого одержане вапно	Фільтрований дефекований сік	
		pH_{20}	Титрована лужність, % CaO до маси соку
1	Крупнокристалічний мармур	11,68	0,171
2	Середньозернистий вапняк	12,13	0,313
3	Ракушняк	12,21	0,420
4	Мармуроподібний вапняк	12,23	0,431
5	Крейдоподібний високодисперсний вапняк	12,45	0,442

Табл. 6

Вплив структури вапняку на текучість вапняного молока

№ п/п	Кристалічна структура вапняку	Текучість вапняного молока, мм
1	Крупнокристалічний мармур	123,7
2	Середньозернистий вапняк	115,00
3	Ракушняк	104,00
4	Мармуроподібний вапняк	101,2
5	Крейдоподібний вапняк	72,5

Як згадувалося вище, висока дисперсність твердої фази вапняного молока може викликати погіршення його реологічних властивостей. Для визначення впливу кристалічної структури зазначених вапняків на текучість вапняного молока, його готували гасінням вапна дистильованою водою з температурою 80°C за співвідношенням вапно:вода – 1:3,8. Отриману водно-вапняну суспензію із густиною 1,18 г/см³ аналізували текучеміром МХТІ ім. Менделєєва. Принцип роботи цього приладу полягає у вимірюванні діаметру площини, на яку розтікається 35 см³ вапняного молока. Оскільки об'єм вапняного молока у всіх аналізах береться однаковий, дані по текучості його різних проб свідчать про зміну їх реологічних властивостей (табл. 6).

Як свідчать дані табл. 6, здатність до текучості вапняного молока, отриманого із вапняків різної кристалічної структури, зростає зі збільшенням в них розмірів кристалів СаСО₃.

Таким чином, проведені дослідження встановили вплив кристалічної структури вапняку на дисперсність вапняного молока та його технологічні властивості. Отримані дані свідчать про те, що підбором вапняків з відповідною кристалічною будовою можна значно поліпшити технологічні властивості вапняного молока, а саме: підвищити активність вапна в ньому та здатність гідроксиду кальцію до переходу у розчин під час вапнування дифузійного соку.

Підвищені технологічні властивості вапняного молока повинні призвести до збільшення ефекту очищення дифузійного соку, зменшення витрат вапна, вапняку та палива на його випал.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бойнтон Р. С. Химия и технология извести. Изд-во лит-ры по строительству. –М. –1972. –239с.
2. ДСТУ 1451-96. Камінь вапняковий для цукрової промисловості. Технічні умови –Київ. –15с.
3. Деякі фізико-хімічні властивості вапняного молока /Л. М. Верченко, Л. Д. Шевцов, Л. С. Грабова, Р. П. Мішук // Цукор України. 1996 №1. С.17–19.
4. Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства. –Киев. –ВНИИСП. –1983. –С. 247.
5. Табунщиков Н. П. К вопросу о физико-химическом механизме процесса обжига СаСО₃ // Труды ВИСП. 1952. Т. 6. с.3–26.
6. Експрес метод визначення активності вапняного молока /Верченко Л. М., Хомічак Л. М., Джоган О. І., Гусарук Т. С. // Цукор України, 2004. –№3-4. С.27–29.

УКРАЇНСЬКИЙ НДІ ЦУКРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

О Т О Л О Ш У Є

прийм в аспірантуру на 2005 р.

з відривом і без відриву від виробництва за спеціальностями:



- технологія цукристих речовин;**
- процеси та обладнання харчових, мікробіологічних і фармацевтичних виробництв;**
- економіка промисловості.**

В аспірантуру приймаються громадяни України, які мають вищу освіту. Громадяни інших держав можуть бути прийняті в аспірантуру на підставі договорів.

Заява про прийом в аспірантуру подається на ім'я директора інституту з доданням:

- копії диплому про закінчення вищого навчального закладу;**
- характеристики;**
- особового листка по обліку кадрів;**
- списку опублікованих наукових праць і винаходів.**

Особи, які не мають опублікованих наукових праць і винаходів, подають наукові доповіді (реферати) з обраної наукової спеціальності.

Вступники в аспірантуру складають конкурсні іспити із спеціальності, філософії, однієї з іноземних мов (в обсязі діючої програми для вищих навчальних закладів).

Особам, які допущені до складання вступних іспитів в аспірантуру, надається додаткова відпустка із збереженням заробітної плати за місцем роботи для підготовки і складання іспитів із розрахунку 10 днів на кожний іспит.

Аспірантам з відривом від виробництва виплачується стипендія.

Адреса інституту: 01024. Київ, вул. Лютеранська 20, УкрНДЦП.

Рішення Атестаційної колегії Міністерства освіти України від 27 квітня 1995 р., протокол №210-3/2