

Анализ применения алюминий- и кальцийсодержащих реагентов в технологическом процессе свеклосахарного производства

В.В. ОЛИШЕВСКИЙ, канд. техн. наук, доц. каф. технологического оборудования и компьютерных технологий проектирования (e-mail: valinter@ukr.net)

Национальный университет пищевых технологий

Л.М. ХОМИЧАК, д-р техн. наук, проф., чл.-корр. НААН Украины, зав. отд. технологии сахара, сахаросодержащих продуктов и ингредиентов (e-mail: Lhomichak@ukr.net)

Институт продовольственных ресурсов НААН Украины

Е.Н. БАБКО, канд. техн. наук, доц. каф. технологического оборудования и компьютерных технологий проектирования (e-mail: babkoe@ukr.net) Национальный университет пищевых технологий

К.Г. ЛОПАТЬКО, д-р техн. наук, проф. каф. технологии конструкционных материалов и материаловедения (e-mail: lopatko_konst@hotmail.com) Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины

Д.Е. БАБКО, магистр каф. биотехнологии продуктов брожения и виноделия
Национальный университет пищевых технологий

Введение

Эффективность свеклосахарного производства в значительной степени зависит от качества сырья и технологии получения диффузионного сока, а также определяется степенью очистки его на всех этапах [1]. Современное аппаратно-технологическое состояние сахарного производства не обеспечивает достаточной полноты извлечения сахарозы из свёклы и высокоэффективной известково-углекислотной очистки. Решению этих проблем способствует совершенствование существующих и создание инновационных технологий переработки сахарной свёклы.

На скорость и качество массообменных процессов при экстрагировании сахарозы из свекловичной стружки наиболее существенно влияют структурно-механические свойства свекловичной ткани, а именно её прочность, упругость и устойчивость, в результате чего происходит уплотнение стружечного слоя и ухудшение качества сокоотружечной смеси.

Известно, что диффузионный сок свеклосахарного производства представляет собой поликомпонентную систему, в состав которой входит сахароза и сопутствующие вещества (несахара), представленные растворимыми высокомолекулярными соединениями (ВМС) и коллоидными веществами различной дисперсности (как с положительным, так и с отрицательным электрокинетическим зарядом), гидрофильные и гидрофобные. При обессахаривании свекловичной стружки по типовой (диффузионной) технологии из неё в диффузионный сок переходит 95–98 % сахарозы и около 80 % растворимых несахаров. Все несахара в большей или меньшей мере препятствуют получению кристаллической сахарозы и увеличивают выход мелассы, поэтому одной из основных задач свеклосахарного производства является максимальное удаление несахаров из производственных сахаросодержащих растворов (полупродуктов), начиная с процесса получения диффузионного сока.

Традиционный диффузионно-прессовый способ извлечения сахарозы из свекловичной стружки с возвращением жомпрессовой воды на экстрагирование не всегда обеспечивает необходимую степень её извлечения. Известно, что химические реагенты на основе поливалентных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и др.) обладают комплексообразующими свойствами и способны связывать полисахариды клеточных стенок свекловичной стружки в нерастворимые комплексы, снижая тем самым переход несахаров в диффузионный сок [2, 3].

Одним из современных направлений повышения структурно-механических характеристик свекловичной ткани является применение алюминий- и кальцийсодержащих химических реагентов (гипса, сульфата алюминия) в процессе экстрагирования [3–5]. Однако при их использовании наблюдаются определённые недостатки, обусловленные структурообразующими свойствами указанных реагентов, ко-

Таблица 1. Влияние дополнительных реагентов на технологический процесс

Наименование реагента	Результат применения	Технологические свойства. Дополнительные меры в целях усовершенствования процесса
Сульфат алюминия [Al ₂ (SO ₄) ₃]	Повышаются: – чистота диффузионного и сульфитированного соков; – общий эффект очистки; – упругость свекловичной стружки и содержание сухих веществ в прессованном жоме	Невысокое содержание действующего вещества в пересчёте на Al ₂ O ₃ (15–18 %) Химический подкислитель диффузионного сока Снижает коррозионную стойкость оборудования и трубопроводов (в 7–8 раз) Вызывает нейтрализацию известкового молока (1 т непрореагировавшего на диффузии реагента нейтрализует в дальнейшем 6 м ³ известкового молока) Необходимость чёткого соблюдения мер безопасности и установки дополнительного оборудования для подготовки и подачи его раствора
Гипс [CaSO ₄ ×2H ₂ O]		Низкая растворимость твёрдой фазы и низкое (8–16 %) содержание действующего вещества в пересчёте на CaO Увеличение солей Ca ²⁺ в сатурационных соках и накипеобразования на выпарной станции Необходимость установки дополнительного оборудования для подготовки и подачи его суспензии

торые в конечном счёте снижают эффективность их применения (табл. 1).

Следовательно, для снижения ресурсоёмкости свеклосахарного производства необходимо на стадии извлечения сахарозы проводить процесс таким образом, чтобы получать диффузионный сок с чистотой выше чистоты клеточного сока, препятствуя переходу в него несхаров при минимально возможной величине его отбора. Поэтому актуальным является применение дополнительных экономически и технологически целесообразных химических реагентов, которые позволяют увеличить эффект очистки на диффузии и снизить потребности топливно-энергетических ресурсов.

Цель работы – разработка комплексного метода оценки эффективности реагентов структурообразования при диффузионном извлечении сахарозы.

Задачи исследования – изучение комплексобразующих свойств ряда алюминий- и кальцийсодержащих реагентов разными методами: общепринятыми и предложенными в данной работе; сравнение полученных результатов.

Условия и методы исследований

При определении технологических показателей полупродуктов в процессе диффузионного извлечения сахарозы были применены методики, описанные в [6–9].

Метод диффузионного извлечения сахарозы

С помощью лабораторной установки [10] получали свекловичную стружку прямоугольного сечения. Масса свекловичной стружки для одного опыта составляла 500 г. В 8 колб ёмкостью 250 см³ помещали по 62,5 г свекловичной стружки и добавляли в первую колбу 100 см³ питательной воды. Первую колбу ставили на водяную баню, выдерживали 10 мин при температуре диффузии (70–73 °С), затем жидкость переливали в другую колбу и выдерживали 10 мин при той же температуре. С остальными шестью колбами операции проводились в такой же последовательности. Таким образом, первая порция питательной воды должна была пройти через все 8 колб, после чего сливали диффузионный сок. Продолжительность полного цикла процесса диффузии составляла 80 мин.

Электронная микроскопия

Микрофотографии образцов получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-200A (ТЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Динамическое светорассеяние (DLS)

Исследование распределения по размерам наночастиц металлов в коллоидных системах осуществляли на анализаторе Zetasizer Nano ZS и Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Англия) методом динамического светорассеяния. Измерения ξ -потенциалов проводили путём наложения электрического поля на кювету с дисперсией наночастиц металлов с использованием методики, основанной на лазерной доплеровской анемометрии.

Результаты и обсуждение

В данном исследовании проведён сравнительный анализ эффективности традиционных реагентов (гипс, сульфат алюминия) разных производителей и реагента нового поколения – наноразмерного коагулянта ГОАЭС, полученного в НУПТ электроискровым мето-

дом [6]. Характеристики реагентов представлены в табл. 2.

Все изучаемые реагенты по своей химической природе имеют ионы поливалентных металлов Ca^{2+} и Al^{3+} и разные знаки электрокинетического потенциала, а размеры их твёрдой фазы находятся в микронанодисперсном диапазоне (см. табл. 2, рис. 1, 2).

Развитая капиллярная система свекловичной ткани создаёт большую поверхность соприкосновения между стружкой и экстрагентом, что может стать причиной перехода в раствор пектиновых веществ и различных групп ВМС, которые под воздействием высоких температур экстрагирования частично гидролизуются и становятся растворимыми.

На скорость и качество протекания массообменных процессов при экстрагировании сахарозы наиболее существенно влияют структурно-механические свойства свекловичной ткани, а именно её прочность и упругость. Снижение упруго-прочностных характеристик стружки в процессе экстрагирования в результате гидролиза пектина ухудшает качество диффузионного сока вследствие интенсивного перехода в него несахаров.

Пектин состоит из остатков *D*-галактуроновой кислоты, соединённых через α -1,4-гликозидную связь в полимерную цепочку (рис. 3).

Пектин как полимерная кислота обладает повышенной комплексообразующей способностью к многозарядным ионам поливалентных металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . При этом кислород пектинового звена вытесняет молекулу воды и координируется вокруг ионов данных металлов с образованием устойчивых пектиновых комплексов, например пектата кальция. Следует отметить, что скорость химических реакций поливалентных металлов

Таблица 2. Характеристики реагентов

№	Наименование реагента	Доза реагента, мг/дм ³	Характеристики растворов реагентов			Информация о реагенте
			ξ -потенциал, мВ	Размерность частиц, мкм	pH	
1	Гипс $[\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}]$	400	+2,5	130	9,6	Марка Г-5, ДСТУ Б.В.2.7-82:2010, ПАО «Гипсовик»
2	Сульфат алюминия $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$	200	-3,7	0,45	3,8	Очищенный, безводный CAS № 10043-01-3, ПАО «Сумыхимпром»
3	ГОАЭС $[\text{Al}(\text{OH})_3]$	20	+32,2	0,03	5,8	Национальный университет пищевых технологий

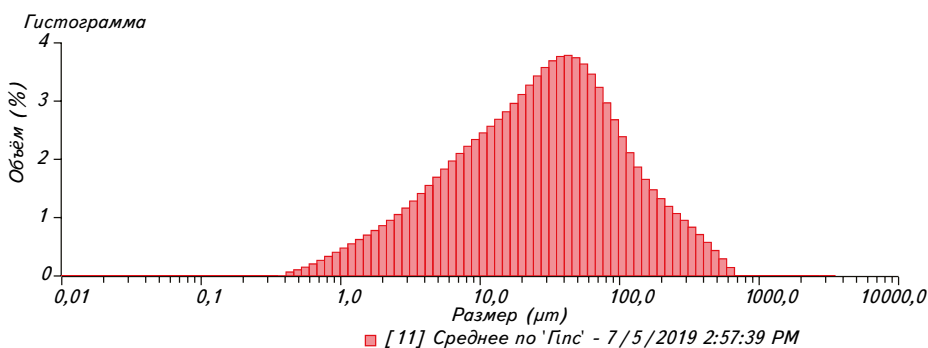


Рис. 1. Дисперсный состав гипса марки Г-5

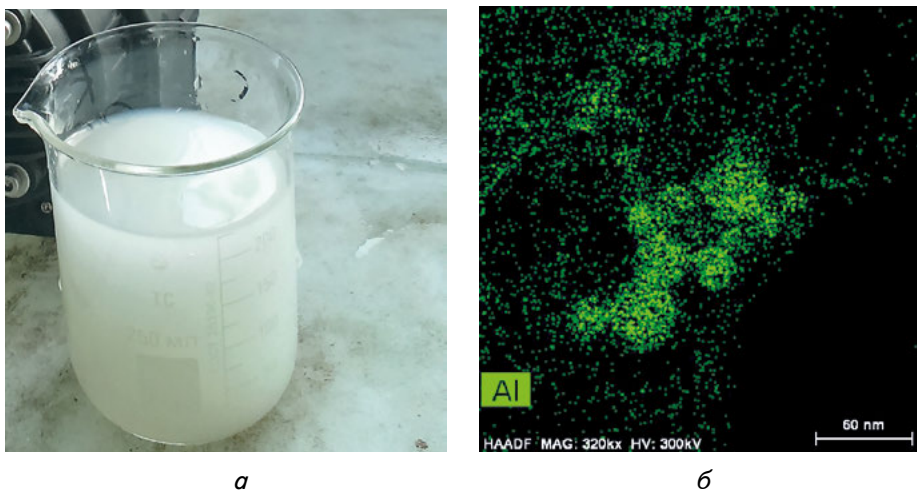


Рис. 2. Водный раствор ГОАЭС, полученный электроискровым способом: а – внешний вид; б – ТЕМ изображения

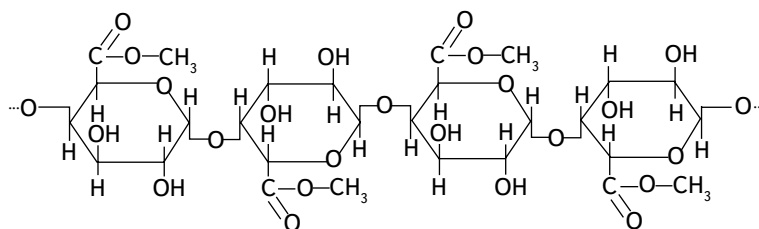


Рис. 3. Структурная формула пектина [2]

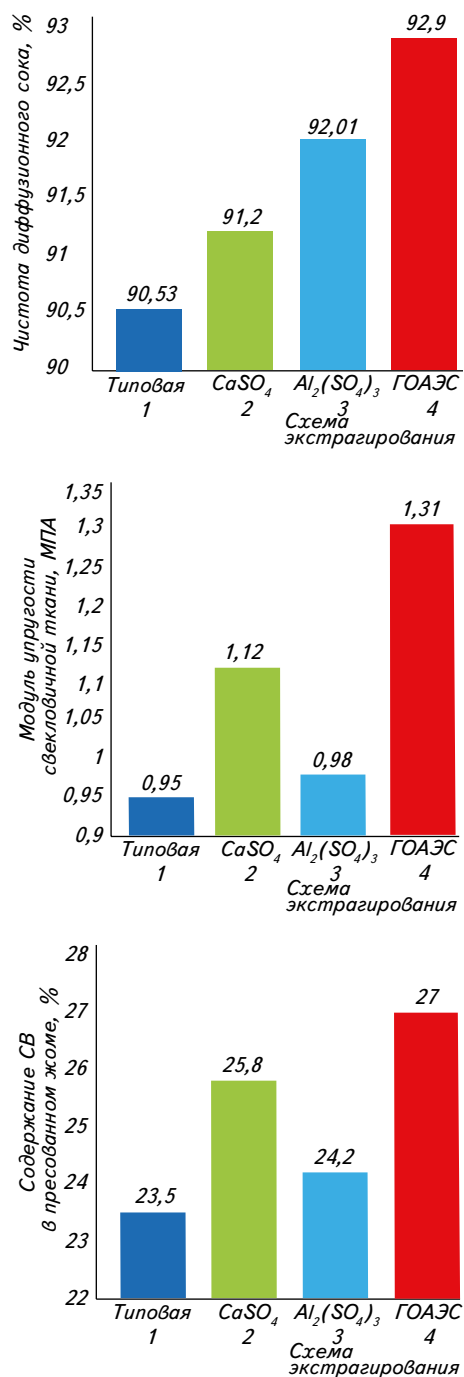


Рис. 4. Влияние схем экстрагирования на качественные показатели диффузионного сока и жома

зависит от заряда иона; чем больше заряд, тем быстрее протекает реакция и устойчивее образующиеся комплексы. Литературные данные свидетельствуют о способности алюминий- и кальций-содержащих реагентов в процессе

извлечения сахарозы по каналам повреждённых во время резки поверхностных клеток свекловичной стружки проникать в их строение, укреплять клеточные стенки (упруго-прочностный каркас) за счёт образования комплексов с пектинами, и как следствие, снижать содержание в диффузионном соке несахаров.

Для исследований использовали свекловичную стружку, полученную при переработке свёклы высокого качества (свекловичный сок: Ч_{с.с.} = 88,9 %; Сх = 17,2 %; СВ = 19,35 %; рН = 6,2). Стружку разделяли на четыре пробы, которые были экстрагированы по следующим схемам:

- проба № 1: экстрагирование сахарозы по типовой схеме (без добавления реагентов);
- проба № 2: в экстрагент (дистиллированная вода) добавляли раствор CaSO₄ в количестве 0,04 % к м. с.;
- проба № 3: в экстрагент (дистиллированная вода) добавляли раствор Al₂(SO₄)₃ в количестве 0,02 % к м. с.;

– проба № 4: в экстрагент (дистиллированная вода) добавляли раствор ГОАЭС в количестве 0,002 % к м. с.

Эффективность различных вариантов экстрагирования сахарозы оценивали путём сравнения качественных показателей получаемых диффузионного и сульфитированного соков, жома. Результаты представлены на рис. 4 и в табл. 3.

Результаты свидетельствуют о том, что все дополнительные реагенты улучшают показатели соков и прессованного жома, при этом коагулянт ГОАЭС продемонстрировал лучшие коагулирующие и комплексообразующие свойства.

Установлено, что использование ГОАЭС способствует повышению чистоты диффузионного и сульфитированного соков соответственно на 2,6 и 1,2 %, модуля упругости свекловичной ткани на 37,9 %, содержания сухих веществ в прессованном жоме на 14,9 %, чистоты жомопрессовой воды на 1,9 %, а также снижению цветно-

Таблица 3. Влияние реагентов на качественные показатели полупродуктов свеклосахарного производства

Показатели	Схема экстрагирования сахарозы из свекловичной стружки с добавлением растворов, % к м. с.						
	типовая	CaSO ₄		Al ₂ (SO ₄) ₃		ГОАЭС	
	1	2		3		4	
	Значение	Значение	% к типовой	Значение	% к типовой	Значение	% к типовой
Содержание в экстрагенте, % к м. с.	–	0,04	–	0,02	–	0,002	–
Очищенный (сульфитированный) сок							
Сахаристость (Сх), %	15,19	15,40	+1,4	16,06	+5,7	16,10	+6,0
Сухие вещества (СВ), %	16,47	16,60	+0,8	17,30	+5,0	17,25	+4,7
Чистота (Чс), %	92,23	92,77	+0,6	92,83	+0,7	93,30	+1,2
Эффект очистки, %	20,60	21,77	+5,7	21,71	+5,4	25,76	+25,0
Цветность, ед. ICUMSA	1006,20	984,70	–2,1	946,7	–5,9	907,0	–9,9
Мутность, ед. ICUMSA	108,30	92,40	–14,7	84,17	–22,3	68,50	–36,7
Чистота ЖПВ, %	85,20	85,90	+0,8	86,20	+1,2	86,80	+1,9

сти и мутности сульфитированного сока соответственно на 9,9 и 36,7 ед. ICUMSA. Достигнутый эффект можно объяснить тем, что коагулянт ГОАЭС имеет высокую селективную способность к отрицательно заряженным частицам (несахарам). Кроме того, за счёт наноразмерности частиц алюминия (10–30 нм) и высоко положительного электрокинетического потенциала (+32,2 мВ) он выступает в роли активатора повышения коагулирующей способности ионов Ca^{2+} известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в результате чего происходит физико-химическая очистка сока путём коагуляции, адсорбции, агрегирования несахаров с отделением осадка фильтрованием.

Заключение

Для продуктивного обессахаривания свекловичной стружки высокоэффективный реагент должен содержать ионы поливалентных металлов Ca^{2+} и Al^{3+} , которые обладают комплексообразующими свойствами и способны связывать полисахариды клеточных стенок свекловичной стружки в нерастворимые комплексы, снижая тем самым переход несахаров в диффузионный сок.

Достоверные способы оценки эффективности дополнительных реагентов необходимы не только при их выборе, но и при их разработке. В Национальном университете пищевых технологий электроискровым методом создана новая марка коагулянта ГОАЭС, который по сравнению с гипсом и сульфатом алюминия имеет более высокие показатели положительного электрокинетического потенциала и наноразмерности частиц алюминия. Это обеспечивает их высокую реакционную селективную способность к отрицательно заряженным частицам (несахарам) диффузионного сока, в результате

чего улучшаются показатели экстрагирования сахарозы из свекловичной стружки и качество прессованного жома.

Список литературы

1. Бугаенко, И.Ф. Повышение эффективности свеклосахарного производства. Ч. 2. Извлечение сахара из стружки / И.Ф. Бугаенко. – М. : МГУПП, 2000. – 70 с.
2. Гусятинська, Н.А. Наукове обґрунтування та розроблення фізико-хімічних методів інтенсифікації вилучення сахарози з цукрових буряків : дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.05 / Наталія Альфредівна Гусятинська. – Київ, 2008. – 627 с.
3. Asadi, M. Beet-sugar handbook / Includes bibliographical references and index // Published by John Wiley & Sons, Inc. – Hoboken, New Jersey, 2007. – 868 p.
4. Осадчий, Л.М. Использование гипса в диффузном процессе свеклосахарного производства / Л.М. Осадчий // Вісник цукровиків України. – 2013. – № 6 (85). – С. 13–17.
5. Семенихин, С.О. Совершенствование технологии извлечения сахарозы из свекловичной

стружки : дис. ... канд. техн. наук: 05.18.05 / Семён Олегович Семенихин. – Краснодар, 2015. – 126 с.

6. Олішевський, В.В. Вплив нанокompозиту алюмінію на дифузійні властивості бурякової стружки / В.В. Олішевський [та ін] // Цукор України. – № 5 (137). – 2017. – С. 17–23.

7. Impact of nanosized aluminum hydroxide on the structural and mechanical properties of sugar beet tissue / T. Nykytiuk, V. Olishevskiy, E. Babko, O. Prokopiuk // Ukrainian Food Journal. – 2018. – Vol. 7. – Iss. 3. – Pp. 488–498.

8. Инструкция по химико-технологическому контролю и учёту сахарного производства. – Київ : ВНИИСП, 1983. – 476 с.

9. Правила ведення технологічного процесу виробництва цукру з цукрових буряків. Правила усталеної практики (ПУП) 15.83-37-106:2007 / М.М. Ярчук [та ін.] //

10. Люлька, О.М. Удосконалення робочих органів бурякорізальних машин цукрового виробництва: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12 / Олександр Миколайович Люлька. – Київ : НУХТ, 2015. – 140 с.

Аннотация. В статье проанализировано применение химических реагентов (гипса, сульфата алюминия, наноразмерного гидроксида алюминия) в процессе извлечения сахарозы из свекловичной стружки. Установлено, что все дополнительные реагенты улучшают структурно-механические свойства свекловичной ткани, в результате чего наблюдается повышение чистоты диффузионного и сульфитированного соков, жомопрессовой воды и содержания сухих веществ в прессованном жоме. При этом наноразмерный гидроксид алюминия обладает лучшими комплексообразующими свойствами и является перспективным реагентом для использования в диффузионно-прессовом способе извлечения сахарозы из свекловичной стружки.

Ключевые слова: свекловичная стружка, реагенты, экстрагирования, эффект очистки.

Summary. The article analyzes the use of chemical reagents (gypsum, aluminum sulfate, nanosized aluminum hydroxide) in the process of sucrose extraction from beet shavings. All investigated reagents have been found to improve the structural and mechanical properties of beet tissue, resulting in an increase in the purity of diffusive and sulphitized juices, pulp water and dry matter content of pressed beet. In this case, the coagulant of the nanosized aluminum hydroxide has the best complexing properties, and is a promising reagent for use in the diffusion-press method of extracting sucrose from beet chips.

Keywords: beet shavings, reagents, extraction, cleaning effect.