

Ответы на некоторые вопросы участников «Клуба технологов — 2022»

Ю.И. ЗЕЛЕПУКИН, канд. техн. наук, доц. каф. технологии бродильных и сахаристых производств (e-mail: yura.zelepukin.57@mail.ru)
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
С.Ю. ЗЕЛЕПУКИН, инженер-технолог
ООО «Вестерос»

Введение

В начале июня 2022 г. в Воронеже состоялся очередной семинар «Клуба технологов» работников сахарной промышленности под эгидой Союза сахаропроизводителей России и его официального печатного органа — журнала «Сахар». На мероприятии присутствовали представители сахарных заводов из Российской Федерации и стран ЕАЭС. В ходе семинара ими были заданы вопросы, на которые ответили сотрудники научных и учебных заведений, НИИ.

Многих участников интересовали проблемы совершенствования технологической схемы очистки диффузионного сока. Они заслуживают внимания, так как не всегда технологические службы в должной мере оценивают важность некоторых этапов сокоочистки для получения высоких технико-экономических показателей работы завода в целом.

Основная дефекация

Один из вопросов касался комбинированной основной дефекации. Он был сформулирован следующим образом: какими технологическими параметрами на дефекосатурации можно компенсировать недостаточное время проведения холодной дефекации в связи с недостаточным объёмом холодного дефекатора? Например, объём холодного дефекатора 90 м³ при производительности завода 12 тыс. т свёклы в сутки.

Для исчерпывающего ответа необходимо вспомнить изначальную информацию. Технологическая схема переработки свёклы разработана достаточно давно и до сих пор активно применяется на современных сахарных заводах. Конечно же, имеются существенные особенности, которые связаны с внедрением нового высокоэффективного оборудования, широким применением автоматизации и компьютеризации многих процессов [1].

Типовая технологическая схема была принята в СССР ещё в 1978 г. и предусматривала проведе-

ние основной дефекации (ОД) в два этапа: холодная 50 °С длительностью 20–30 мин или тёплая 50–60 °С длительностью 15 мин. После чего сок нагревался до 88–90 °С и выполнялась горячая ступень ОД в течение 10 мин. Схема включала в себя проведение дефекации перед второй сатурацией при температуре 85–92 °С длительностью около 5 мин. Длительность ОД необходимо регулировать в зависимости от содержания несахаров диффузионного сока [2].

На дефекации добавляют известь (примерно около 100 % к массе несахаров диффузионного сока). В настоящее время расход извести на очистку диффузионного сока пытаются постоянно снижать. Необходимо отметить, что в соке растворяется только незначительная её часть. В 14%-ном сахарном растворе растворяется около 0,3 % СаО к массе свёклы (в воде ещё меньше — около 0,07 %). Повышенная растворимость извести в сахарном растворе объясняется образованием сахаратов кальция (на один атом кальция приходится два остатка молекулы сахарозы) $\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11})_2$. Образовавшийся сахарат кальция легко гидролизуется и вновь создаёт $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и сахарозу. Следовательно, в системе существует подвижное равновесие между известью в осадке и известью в растворе и между сахаратом кальция и продуктами его гидролиза: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и сахарозой. С повышением температуры гидролиз сахарата ускоряется, образуется известь (избыток которой выпадает в осадок, тем более что растворимость извести при повышении температуры снижается). Аналогичный процесс протекает и при уменьшении концентрации сахарозы в растворе.

На дефекации активно работает только свободная, не связанная в сахарах известь. Активная щёлочность характеризуется только свободной известью, растворённой в чистой воде (активная щёлочность), а суммарная щёлочность складывается из активной щёлочности и извести в виде сахаратов. Содержание

СаО в 13%-ном сахарном растворе при 50 °С составляет 0,829 (в воде 0,097); при 70 °С – 0,405 (в воде – 0,076); при 90 °С – 0,254 (в воде – 0,007) в % к массе раствора.

Основную дефекацию проводят после предварительной без фильтрования. В зависимости от температуры различают холодную (50 °С), тёплую (50–60 °С) и горячую (85–90 °С) дефекации. Очистка в целом должна строиться с учётом технологического качества свёклы, способа её уборки, обрезки, транспортировки, условия хранения, гидротранспортировки, мойки, условий сокодобывания, качества питательной воды, микробиологических процессов, содержания в диффузионном соке мезги и многого другого. Часть извести в диффузионном соке расходуется на нейтрализацию кислот.

Цель основной дефекации – разложение редуцирующих веществ (РВ) в условиях высокой щёлочности, что позволяет получать менее окрашенные соки, разложение амидов кислот и солей аммония, омыление жиров, доосаждение анионов кислот, способных образовывать нерастворимые соединения с ионом Са²⁺. На данной стадии кроме разложения РВ, амидов кислот, солей аммония, аллантаина, пектиновых веществ, омыляются жиры. Если этого не сделать на ОД, то процессы разложения несахаров произойдут, например, на выпарной станции, что существенно снизит качество сока, сиропа, сахара. На ОД выпадают в осадок труднорастворимые соли кальция таких кислот, как сульфатная, фосфорная, винная, лимонная, оксалимонная. Соли аммония, амидов (хотя и относятся, по Андрику, к безвредному азоту свёклы), разлагаясь, выделяют аммиак, а в растворе накапливаются растворимые соли кальция, которые увеличивают потери сахарозы в мелассе и затрудняют варку и кристаллизацию. Разложение аллантаина и оксаминовой кислоты лишь начинаются на ОД, а продолжаются на выпарке, выпадая в виде накипи щавелевокальциевой соли.

РВ под действием гидроксил-иона разлагаются до ряда кислот: молочной, глюциновой, апоглюциновой, сахариновой, сахарумовой, меляссиновой, причём лишь сахарумовая с СаО даёт осадок, а все прочие растворимы в соке. При разложении РВ сок приобретает оранжево-жёлтую окраску за счёт апоглюциновой и меляссиновой кислот. На ОД полное других удаляется щавелевая кислота. Коагулируют белки, сапонины и красящие вещества д. с., поэтому сок приобретает желтоватый оттенок и уже не пенится [3].

Глубина реакций на ОД зависит от активной щёлочности, температуры и длительности процесса. Если длительность холодной ОД нельзя увеличить,

то необходимо проводить тёплую. Длительность процесса можно уменьшить с 30 до 15 мин. Проведение холодной ОД способствует улучшению фильтрационных свойств сока I сатурации и повышению его термоустойчивости.

При составлении ответа на заданный заводчанами вопрос была использована формула, которая связывает длительность проведения ОД и объём аппарата V :

$$V = (10 \cdot G \cdot P \cdot Z) / (24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot g \cdot p),$$

где G – производительность по свёкле (т/сут); P – количество продуктов из продуктового расчёта (% к массе свёклы); Z – продолжительность обработки (сек); g – коэффициент заполнения аппарата (для дефекаторов – 0,7); p – плотность (кг/м³).

По данным завода, аппарат объёмом 90 м³ позволит проводить холодную ступень ОД в течение 5,6 мин (338 с). Этого времени недостаточно для полного осуществления всех реакций на ОД. Для проведения холодной ступени ОД в течение 30 мин необходим аппарат объёмом 479,5 м³. Полный объём аппарата должен быть на 30 % больше, т. е. 623 м³.

Был задан вопрос, который также можно отнести к очистке сока. Он касался предпосылок образования красящих веществ по станциям техпроцесса, их влияния на показатели поляризации и доброкачественности, методов контроля и определения.

Красящие вещества

Сок свёклы бесцветен. На воздухе он быстро темнеет, образуя под влиянием ферментов красящие вещества – меланины (полимеры с высокой молекулярной массой, состоящей из отдельных звеньев типа хинонов). Источники меланинов – фенольные соединения свёклы (тирозин и пирокатехин). Их в свёкле примерно 0,005 и 0,02 % соответственно. При соприкосновении с воздухом они подвергаются биохимическому окислению ферментами тирозиназой и полифенолоксидазой до меланинов. При щелочном расщеплении меланины образуют пирокатехин, диоксиндол и др. Реактивы, связывающие медь, лишают тирозиназу активности и предотвращают потемнение сока. Меланины почти полностью удаляются при очистке диффузионного сока и лишь небольшая часть попадает в сироп [4]. Почти все аминокислоты активно участвуют в реакциях меланоидинообразования. Поэтому при выращивании и хранении свёклы нужно стремиться к уменьшению в ней аминокислот, а при очистке диффузионного сока необходимо по максимуму их удалить. В реакциях сахарозы с аммиаком красящие вещества

образуются в несколько раз больше, чем при разложении чистой сахарозы.

Фенольные соединения диффузионного сока в присутствии кислорода образуют с ионами железа сильно окрашенные комплексные соединения, и главная роль отводится пирокатехину. Таким образом, в диффузионном соке при $\text{pH} = 6$ образуются в основном меланины.

Моносахара присутствуют в соке и образуются при гидролизе сахара. Продукты разложения моносахаров, имея свободную карбонильную группу, способны конденсироваться с образованием красящих веществ. Красящие вещества представляют собой смесь компонентов различной степени конденсации и полимеризации. Низкомолекулярные соединения бесцветны. Высокомолекулярные являются наиболее вредными. Основной способ снижения цветности сахара – предупреждение образования красящих веществ, а для этого надо снизить до минимума скорость гидролиза сахарозы и направить реакции разложения моносахаридов по пути образования бесцветных продуктов распада, используя для этого сернистый ангидрид, сульфиты и другие ингибиторы. Целесообразно снижать температуру процессов и продолжительность нагревания сахарных растворов.

Основная причина общих неучтённых потерь сахарозы – её гидролиз (интенсивен в кислой и слабокислой среде). Моносахариды легко подвергаются окислению и через енольную форму распадаются до триоз, а в дальнейшем до образования метилглиоксаля, молочной и других кислот, а также продуктов осмоления – красящих веществ. Распад моносахаридов происходит через енольную форму по двум направлениям: с образованием органических кислот или красящих веществ, причём при повышенных температурах и недостаточном контакте с воздухом образуются красящие вещества. Однако кальциевых солей в соке будет больше. При вдувании воздуха на ОД очищенный сок будет более термоустойчив и менее окрашен, но содержание солей кальция в нём будет выше.

При повышенных температурах (около $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) в трубках на вакуумной установке (ВУ) может происходить карамелизация сахарозы. Карамелями называют продукты термического разложения сахарозы. Цветность в соке нарастает в результате разложения РВ, их взаимодействия с аминсоединениями и карамелизации сахарозы. Интенсивность образования красящих веществ зависит от pH , температуры, концентрации реагентов, продолжительности процесса, наличия ионов железа и др. При $\text{pH} = 8$ отмечается максимальный выход красящих веществ из раз-

ложившихся моносахаридов. Увеличение концентрации исходных веществ (РВ и аминсоединений) в n раз приводит к увеличению цветности в n^2 . Ионы железа ускоряют образование красящих веществ в два-три раза. Затормозить цветность можно путём максимального разложения РВ на сокоочистке и сведения к минимуму разложения сахарозы при выпаривании.

На интенсивность реакций образования красящих веществ влияет концентрация реагентов. При $\text{pH} = 7,5\text{--}8,0$ они образуются наиболее интенсивно. Соединения железа усиливают эти реакции. Рекомендуется не оголять трубки на вакуумной установке и равномерно распределять пар по камере (несколько точек ввода и т. п.). В вакуумных аппаратах РВ разлагаются с образованием красящих веществ – меланоидиновая реакция (второго порядка), поэтому и цветность утфеля быстро растёт. Неконденсирующиеся газы нельзя возвращать в надсоковое пространство выпарных аппаратов, так как часть аммиака может растворяться в каплях сока и образовывать в конечном итоге красящие вещества [5].

Как говорилось выше, в вакуум-аппаратах происходит разложение РВ и образование красящих веществ. Наиболее благоприятные условия создаются для меланоидиновых реакций второго порядка. Поэтому цветность утфелей I и II кристаллизаций возрастает в 1,5–2 раза по абсолютной величине в сравнении с цветностью исходных продуктов, а цветность утфеля III кристаллизации – соответственно в несколько раз. Сернистая кислота и её соли (примерно 0,5 моль SO_2 на 1 моль РВ) способны блокировать карбонильные группы РВ, препятствуя образованию красящих веществ.

Красящие вещества хорошо адсорбируются на активных углях и ионитах. До 29 % красящих веществ включены в кристалл, а остальные располагаются на его поверхности. Поэтому чем больше мелких кристаллов, тем выше цветность.

Определение цветности сахаросодержащих растворов

Определение цветности сахаросодержащих растворов осуществляется фотометрическими методами анализа, которые основаны на законе светопогашения, разработанном в 1729 г. учёным П. Бугером. Закон состоит из двух частей.

Первая часть гласит, что «относительное количество погашенного пропускающей средой света не зависит от интенсивности падающего излучения. Каждый слой равной толщины погашает равную долю проходящего монохроматического потока лучистой энергии». Вторая часть закона выражает связь между

интенсивностью монохроматического потока лучистой энергии и концентрацией вещества в растворе. Было составлено уравнение, согласно которому оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации погашающего вещества, толщине слоя раствора и коэффициенту погашения.

До сих пор применяют визуальный метод определения цветности сахара на колориметре КСМ, созданном ещё в 1853 г. Метод прост, но точность его невысока, т. е. почти в два раза ниже объективных методов. Широко используют также фотоэлектроколориметрические приборы.

В 1970 г. А.Я. Загорулько было предложено определять цветность сахара в кристаллическом виде с использованием шаровых фотоэлектрических фотометров или фотоэлектрических колориметров, снабжённых сферой Ульбрихта и приспособлением для непосредственного замера коэффициента отражения света абсолютным методом.

В качестве эталонного прибора по определению цветности сахарных растворов рекомендуется прецизионный спектрофотометр СФ-4 с кварцевой призмой. В промышленности широко используются фотоэлектроколориметры типа ФЭК-56, ФЭК-Н-57, ФЭК-М, ФМ-56, ФМ-58, КОЛ-52, КСМ. Применяется также анализатор цветности сахара ЦУ ТЭП-С (ЦУ ТЭП-П-3,5).

Фотометрический (арбитражный) метод заключается в измерении величины оптической плотности исследуемого раствора относительно эталонного, оптическая плотность которого принимается за 0 (нуль) [6]. Суть колориметрического метода – в установлении высоты столба исследуемого раствора, при котором его светопоглощение совпадает со светопоглощением цветного стекла сравнения.

Выводы

Длительность холодной основной дефекации можно уменьшить, но при этом желательно повысить температуру и проводить уже тёплую дефекацию. Это позволит осуществить полноценную основную дефекацию.

Красящие вещества образуются по всему верстату производства сахара, но в зависимости от параметров технологических процессов они будут разными по составу. Методы снижения цветности продуктов сахарного производства на каждом этапе могут отличаться друг от друга, но между ними много общего.

Список литературы

1. *Нагорная, В.А.* Оптимальные условия проведения очистки соков в свеклосахарном производстве / В.А. Нагорная. – Киев, 1981. – 71 с.
2. *Бугаенко, И.Ф.* Анализ сахара в сахарном производстве и пути их снижения / И.Ф. Бугаенко. – АП «Курск», 1994. – 128 с.
3. *Сапронов, А.Р.* Технология сахарного производства. – М.: Колос, 1998. – 495 с.
4. *Сапронов, А.Р.* Красящие вещества и их влияние на качество сахара / А.Р. Сапронов, Р.А. Колчева. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 346 с.
5. *Бугаенко, И.Ф.* Качество белого сахара и его контроль // Сахар. – 2008. – № 5. – С. 67–69.
6. ГОСТ 12572-93. Группа Н49. МКС 67.180.10. ОКСТУ 9109. Сахар-песок и сахар-рафинад. Методы определения цветности. Дата актуальности текста 06.04.2015. Дата регистрации 18.02.1993. Дата издания 04.05.2012. Взамен ГОСТ 12572-67. Заменяющий ГОСТ 12572-2015.

Аннотация. Длительность холодной основной дефекации можно уменьшить, но при этом следует повысить температуру процесса, что позволит в полной мере достичь цели основной дефекации.

Красящие вещества образуются по всему верстату сахарного завода. В зависимости от параметров технологических процессов их состав будет разным. Определение цветности сахаросодержащих растворов осуществляется фотометрическими методами анализа. Красящие вещества хорошо адсорбируются на активных углях и ионитах. До 29 % красящих веществ включены в кристалл, а остальные располагаются на его поверхности.

Ключевые слова: холодная основная дефекация, красящие вещества, фотометрия.

Summary. The duration of the cold main defecation can be reduced, but at the same time the temperature of the process should be increased, which will fully fulfill the purpose of the main defecation.

Coloring substances are formed throughout the workbench of the sugar factory. Depending on the parameters of the technological processes, the coloring substances will be different in their composition. Determination of the chromaticity of sugar-containing solutions is carried out by photometric methods of analysis. Coloring substances are well adsorbed on active coals and ionites. Up to 29 % of coloring substances are included in the crystal, and the rest are located on the crystal surface.

Keywords: cold basic defecation, coloring substances, photometry.